

铁锰系脱硫剂对煤气中羰基硫的脱硫机理初探

王芳芳, 赵海, 张德祥, 高晋生

(华东理工大学 资源与环境工程学院, 上海 200237)

摘要: 采用气相质谱、XRD, SEM, EDS 等多种分析方法对脱硫剂、气氛及出口气成分等进行分析, 在 240 ~ 400 °C、常压及空速为 500 ~ 2 000 h⁻¹ 的条件下, 制备的脱硫剂对羰基硫脱除效果较好。从脱硫剂还原-吸附-脱硫过程的分析, 推断脱硫剂的反应历程是羰基硫在还原性气氛下首先被加氢转化成硫化氢气体, 之后硫化氢分子吸附在脱硫剂表面, 并与脱硫剂中活性组分发生反应, 转化为金属硫化物和水的过程。在无含碳氧化物气氛中, 脱硫剂的脱硫净化度高, 优于添加含碳氧化物气氛。碳氧化物的存在抑制了羰基硫加氢和水解两反应向正方向进行, 导致 COS 出口浓度的增加, 表明羰基硫在反应体系中以化学转化为主, 即羰基硫优先在脱硫剂的活性中心作用下, 进行加氢反应生成 H₂S, 进而被吸收。

关键词: 脱硫剂; 煤气; 羰基硫; 脱硫机理

中图分类号: TQ546.5

文献标识码: A

The desulfurization mechanism of iron-manganese compound oxide desulfurizer for removal of COS from coal gas

WANG Fang-fang, ZHAO Hai, ZHANG De-xiang, GAO Jin-sheng

(School of Resource & Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The sorbent, atmosphere and components of outlet gas were analyzed by mass spectra, XRD, SEM, EDS etc. Desulfurization performance of sorbents is commendable at 240 ~ 400 °C, atmospheric pressure and space speed of 500 ~ 2 000 h⁻¹. The possible mechanism of desulfurization reactions was obtained by analyzing the reduction-adsorption-sulfidation process. COS was converted to H₂S by hydrogen in strongly reducing atmosphere firstly. Then H₂S was adsorbed on the surface of desulfurizers, reacted with active components, and transformed metal sulfides and water. At the atmosphere without carbonaceous oxide, efficiency of removal of carbonyl sulfur is better than that of the atmosphere with carbonaceous oxide in test conditions. The existence of carbonaceous oxide restrains hydrogenation and hydrolytic process of COS, which leads to a higher concentration of COS in outlet. It shows that chemical conversion is the main partway in reaction system of COS. It indicates that hydrogenation conversion is the main reaction of COS removal from syngas. COS is preferentially catalyzed with active components in desulfurization sorbents, and generates H₂S which is absorbed whereafter.

Key words: desulfurization sorbent; coal gas; COS; desulfurization mechanism

当前, 以煤等为原料生产醇醚和其他化工产品的市场非常活跃, 但它们气化生产的合成气含有的硫化物, 其中主要为硫化氢和羰基硫, 使催化剂中毒, 缩短催化剂使用寿命进而增加产品生产成本; 此外硫化

收稿日期: 2007-04-27 责任编辑: 柳玉柏

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)基金资助项目(2005CB221203)

作者简介: 王芳芳(1982—), 女, 吉林四平人, 硕士研究生。Tel: 021-64247863, E-mail: w2flfl@163.com; 联系人: 张德祥, 男, 安徽六安人, 教授, 博士生导师。Tel: 021-64253236, E-mail: zdx@ecust.edu.cn

物会腐蚀设备和污染环境, 因此必须脱除^[1~4]. 本文通过质谱、XRD, SEM, EDS 等分析检测手段, 分析推测脱硫剂的可能脱硫反应机理, 对制备铁锰复合脱硫剂有理论指导意义.

1 实验方法

1.1 脱硫剂的制备

实验采用共沉淀法制取铁锰系脱硫剂的前驱体. 将一定比例的金属盐混合液与沉淀剂并流滴定生成沉淀, 制得脱硫剂的前驱体, 经过煅烧后将脱硫剂前驱体和一定比例的载体混合研磨, 加入黏结剂、扩孔剂和水混捏, 然后挤条成型, 干燥, 焙烧制得铁锰系脱硫剂.

1.2 实验装置及反应条件

脱硫实验装置见文献 5. 试验条件: 温度为 240 ~ 400 °C, 空速为 500 ~ 2 000 h⁻¹, 压力为常压. 脱硫气氛 I: COS 为 0.5% ~ 1.5%; H₂ 为 45% ~ 65%; 余 N₂; 脱硫气氛 II: COS 为 0.5% ~ 1.5%; H₂ 为 60%; CO 为 24%; CO₂ 为 4%; 余 N₂.

2 反应机理预测

由于硫化前脱硫剂主要活性成分为 Fe₂O₃, Mn₂O₃, MnO₂, CeO₂, 根据与羰基硫化学反应相关的化学键键长^[6,7] (表 1), 可以推测部分可能发生的反应.

从表 1 看出, COS 中 C = S 比 C = O 键的键长长, 而 S 原子又比较容易吸附在金属氧化物脱硫剂的表面^[8,9], 所以 C = S 比 C = O 更容易断键; 在强还原性气氛下, CO 又不稳定, 可以被还原成 CH₄; CO₂ 在强还原性气氛下也可被还原成 CO; 根据氧化还原反应规律 COS 还可能与反应生成的 H₂S 发生氧化还原反应, 生成 CS₂. 根据以上分析结果, 反应体系中可能发生的反应为

还原反应: $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, (1)

$\text{MnO}_2 + \text{H}_2 = \text{MnO} + \text{H}_2\text{O}$, (2)

$3\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 = 2\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, (3)

$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, (4)

$\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. (5)

羰基硫转化: $\text{COS} + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{S}$, (6)

$\text{COS} + 4\text{H}_2 = \text{H}_2\text{S} + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, (7)

$\text{COS} + \text{H}_2\text{S} = \text{CS}_2 + \text{H}_2\text{O}$. (8)

无机硫脱除: $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2 = 3\text{FeS} + 4\text{H}_2\text{O}$, (9)

$\text{FeS} + \text{H}_2\text{S} = \text{FeS}_2 + \text{H}_2$, (10)

$\text{MnO} + \text{H}_2\text{S} = \text{MnS} + \text{H}_2\text{O}$, (11)

$\text{Mn}_3\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2 = 3\text{MnS} + 4\text{H}_2\text{O}$, (12)

$2\text{CeO}_{2-x}(\text{s}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + (1 - 2x)\text{H}_2(\text{g}) = \text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}(\text{s}) + 2(1 - x)\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, (13)

若有水存在则发生水解反应: $\text{COS} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$. (14)

为了考察反应体系中所发生的化学反应, 利用质谱对脱硫反应气体 I 的出口气体成分进行在线检验 (图 1). 从图 1 可看出, 反应出口的气体主要组分是 H₂O, CO₂, CO, H₂S, COS 和 CS₂, 没有 CH₄ 生成, 说明在反应体系中主要的反应是式 (1) ~ (3), 式 (6) 反应发生, 式 (4), (7) 反应没有发生.

从图 1 (a) 可以看出, H₂O 和 CO₂ 的百分含量开始时比较高, 后来逐渐降低, 其原因是开始金属氧

表 1 常见化学键的键长与键能

Table 1 Bond lengths and bond energies of commonly chemical bonds

化学键	C = O	C = S	C = O (CO)	C = O (CO ₂)	C = S (CS ₂)
键长/10 ⁻¹² m	120	156	113	115	
键能/(kJ · mol ⁻¹)	728	536	1 072	803	577

化物被氢气还原, 生成了水, 而 COS 与生成的水发生了水解反应产生 CO_2 , 见式(14); 随着金属氧化物被氢气还原生成水的不断进行, 未被还原的金属氧化物量减少, 生成的水也逐渐减少. 由式(14)可知, 反应物中 H_2O 量减少, 生成物 CO_2 的量也会随之减少, 所以 CO_2 和 H_2O 的百分含量变化是逐渐降低的. 而图中 CO 的百分含量变化趋势则是逐渐升高的, 是由于反应体系中有水存在时, COS 的水解反应和氢解反应同时发生, 所以开始 CO 的含量较少, 随着 H_2O 量的不断减少, COS 逐渐转变为以氢解反应为主, 生成了 CO 和 H_2S , 由图 1 实验数据分析可知, 反应体系中存在式(6)的反应. 同时从图 1(b)中还可以看到反应有少量的 CS_2 产生, 说明 COS 与反应生成的 H_2S 发生了式(8)的反应, 生成了少量的 CS_2 .

通过对出口气体的检测和对脱硫剂的分析, 可初步认定本脱硫剂催化反应机理^[10,11]如图 2 所示, 主要反应为式(1)~(3), (6), (8)~(14).

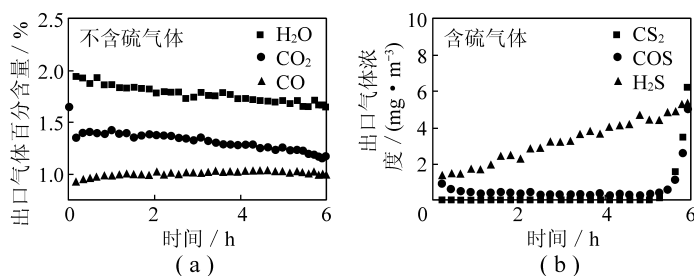


图 1 出口气组分含量随时间的变化

Fig. 1 The changes of component contents with time in outlet gases

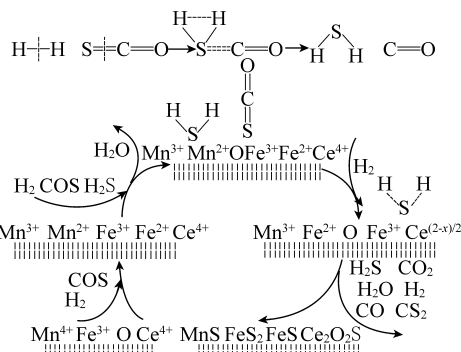


图 2 脱硫剂催化反应机理

Fig. 2 The mechanism of reaction over the desulfurizer

3 反应机理验证

3.1 添加 CO 和 CO_2 气氛下对脱硫剂的影响

由反应式(6), (14)可知, 在氢气气氛下 COS 反应产物有 CO 和 CO_2 , 为了考察 CO 和 CO_2 对脱硫反应的影响. 在脱硫气氛 I 中添加了 CO 和 CO_2 , 并考察了脱硫剂在气氛 II 中的脱硫行为(图 3).

从图 3(a)可看出, 2 种气氛下脱硫剂的脱硫率相差较大, 在含碳氧化物气氛下 COS 的出口浓度达到 1.96 mg/m^3 , 而未添加含碳氧化物气氛下只有 0.98 mg/m^3 , 脱硫剂在气氛 I 中的脱硫净化度优于气氛 II. 由反应式(6)可知, CO 浓度的增加不利于 COS 加氢转化反应向进行, 可能使其出口浓度增加, 这与试验结果一致. 从图 3(b)可见, 2 种气氛下脱硫剂的穿透硫容相差并不大, 简单气氛下(含硫) 23.84 g/100 g , 含碳氧化物气氛下(含硫) 23.32 g/100 g .

3.2 脱硫前后的脱硫剂检验

X 射线衍射技术是揭示物质内部原子空间排列状况的有效手段, 脱硫剂脱硫前后的 XRD 衍射角与峰强度的关系如图 4 所示. 由图 4 的 XRD 谱图可见, 原脱硫剂的主要成分为 Fe_2O_3 , MnO_2 , Mn_2O_3 , CeO_2 , 与制备脱硫剂的活性组分基本吻合; 脱硫后的其主要含有 FeS , FeS_2 , MnS , $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$,

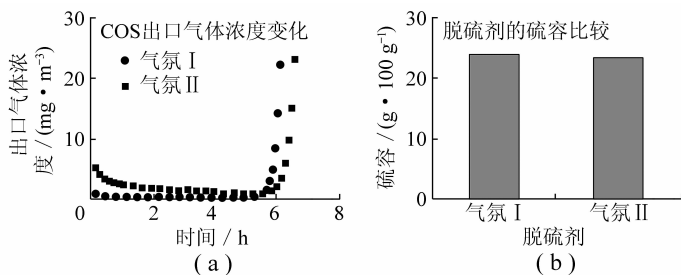


图 3 气氛对脱硫剂的脱硫效果的影响

Fig. 3 The effect of atmosphere on the desulfurization

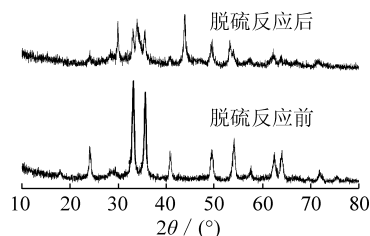


图 4 脱硫剂脱硫反应前后 XRD 分析

Fig. 4 XRD analysis of desulfurizer

Fe_3O_4 , 部分 MnO_2 , Mn_3O_4 以及 Na_2CO_3 和 Al_2O_3 , 几种硫化物的出现与前述的预测脱硫反应机理一致.

脱硫前后脱硫剂的 EDS 分析检测结果 (表 2) 也可以推断式 (9) ~ (13) 反应发生. XRD, EDS 的检测结果基本可以证明前面脱硫机理的推论.

表 2 EDS 检测元素
Table 2 The elements detected by EDS

元 素	$w(\text{C})$	$w(\text{O})$	$w(\text{Na})$	$w(\text{Al})$	$w(\text{S})$	$w(\text{Ce})$	$w(\text{Mn})$	$w(\text{Fe})$
原脱硫剂	3.47	46.53	9.91	11.43		3.58	6.97	24.11
反应后脱硫剂	3.96	36.24	3.29	11.22	19.60	2.44	5.24	18.00

铁锰系脱硫剂脱除羰基硫的反应是不断地还原 - 吸附 - 硫化的反应过程, 与文献 [12, 13] 报道相吻合.

4 结 论

本试验制备的脱硫剂脱除羰基硫的机理为: 羰基硫在还原性气氛 (氢气) 下首先被转化成硫化氢气体, 部分羰基硫分子吸附在脱硫剂表面; 脱硫剂中的 Fe, Mn 金属氧化物等活性组分与氢气发生反应, 转化为金属硫化物和水. 铁锰系脱硫剂脱除羰基硫的反应过程是不断地还原 - 吸附 - 硫化的过程. 在未添加含碳氧化物气氛中, 脱硫剂的脱硫净化度优于添加含碳氧化物气氛下的脱硫净化度, 碳氧化物的存在抑制了羰基硫加氢和水解两反应向正方向进行, 导致 COS 出口浓度的增加, 表明羰基硫在反应体系中以化学转化为主, 物理吸附为辅, 即羰基硫优先在脱硫剂中活性组分催化下进行转化反应生成 H_2S , 进而被吸收.

参考文献:

- [1] 许世森, 李春虎, 郜时旺. 煤气净化技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006. 109 ~ 149.
- [2] J Peter Wakker, Albert W Gerritsen, Jacob A Moulijn. High temperature H_2S and COS removal with MnO and FeO on $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ acceptors [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1993, 32: 139 ~ 149.
- [3] No Kuk Park, Dong Hwal Lee, Jong Dae Lee, et al. Effects of reduction of metal oxide sorbents on reactivity and physical properties during hot gas desulphurization in IGCC [J]. Fuel, 2005, 84: 2 158 ~ 2 164.
- [4] Mitri S Najjar, Dick Y Jung. High temperature desulfurization of synthesis gas with iron compounds [J]. Fuel Processing Technology, 1995, 44: 173 ~ 180.
- [5] 赵 海, 王芳芳, 伍星亮, 等. 复合金属氧化物脱除羰基硫的研究 [J]. 煤炭转化, 2007, 30 (2): 31 ~ 35.
- [6] 张德聪. 结构化学 [M]. 广州: 华南理工大学出版社, 2000.
- [7] 周公度. 结构化学基础 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1989.
- [8] Eiji Sasaoka, Kazuo Taniguchi, Md. Azhar Uddin, et al. Characterization of reaction between ZnO and COS [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1996, 35: 2 389 ~ 2 394.
- [9] Jinchang Zhang, Yanhui Wang, Diyong Wu. Effect investigation of ZnO additive on Mn - Fe/ $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ sorbents for hot gas desulfurization [J]. Energy Conversion and Management, 2003, 44: 357 ~ 367.
- [10] 韩维屏. 催化化学导论 [M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [11] 何 艳. 催化剂作用下的催化反应机理 [J]. 长春师范学院学报 (自然科学版), 2005, 24 (1): 39 ~ 40.
- [12] Xiwen Huang, David L King. Gas-phase hydrodesulfurization of JP - 8 light fraction using steam raformate [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2006, 45: 7 050 ~ 7 056.
- [13] Colin Rhodes, Stewart A Riddell, John West, et al. The low-temperature hydrolysis of carbonyl sulfide and carbon disulfide: a review [J]. Catalysis Today, 2000, 59: 443 ~ 464.