

KOH 改性活性炭吸附羰基硫及再生性能的研究

王海沛, 陈绍云, 张永春*

(大连理工大学化工与环境生命学部化工学院, 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116023)

摘要: 制备了 KOH 改性活性炭吸附剂并用于脱除低浓度羰基硫 (COS), 利用氮气物理吸附、X 射线光电子能谱、CO₂ 程序升温脱附、傅里叶变换红外光谱对吸附剂进行表征。考察了浸渍液质量分数及吸附条件对改性活性炭脱除 COS 性能的影响, 并进行了再生性能测试。实验结果表明, 浸渍液质量分数为 10% 时吸附剂的穿透吸附量最大, 为 40.64 mg/g; 在一定范围内, 吸附效果与原料气流速成反比, 与吸附温度成正比; COS 在吸附剂表面反应主要生成了硫酸盐和硫单质; 经过 4 次再生后, 100H/AC 吸附剂的穿透吸附量仍达 34.32 mg/g, 表明 100H/AC 吸附剂具备一定工业应用潜力。

关键词: 活性炭; 羰基硫; 吸附; 再生

中图分类号: X701.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)01-0128-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.01.027

Study on adsorption of carbonyl sulfide by KOH modified activated carbon and regeneration performance

WANG Hai-pei, CHEN Shao-yun, ZHANG Yong-chun*

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Faculty of Chemical, Environmental and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

Abstract: KOH modified activated carbon adsorbent is prepared and used to remove low concentration of carbonyl sulfide (COS). This adsorbent is characterized by N₂ physical adsorption, XPS, CO₂-TPD and FT-IR. Influences of the concentration of KOH solution and the adsorption conditions on the adsorbent's adsorption performance to COS are studied. The regeneration property of the adsorbent is also investigated. Experimental results show that the breakthrough adsorption capacity of the adsorbent reaches the maximum value 40.64 mg·g⁻¹ when the concentration of impregnation solution is 10wt% (100H/AC). In a certain range, the adsorption effect is inversely proportional to the flow rate and positively proportional to adsorption temperature. After reaction, COS forms into sulfate and sulfur on adsorbent surface. The breakthrough adsorption capacity of 100H/AC adsorbent can still reach 34.32 mg·g⁻¹ after four times of regeneration, showing a good industrial application prospect.

Key words: activated carbon; carbonyl sulfide; adsorption; regeneration

羰基硫 (COS) 是一种常见的杂质气体, 不仅会腐蚀装置, 还会造成催化剂中毒^[1-3]。羰基硫还是一种大气污染物, 在紫外线的辐照下会转化为二氧化硫及硫酸盐气溶胶, 引起酸雨及臭氧层空洞^[4]。目前大气中超过三分之一的羰基硫来源于人类的生产活动^[5], 因此羰基硫的脱除技术受到研究人员的广泛关注。

COS 的极性和酸性较弱, 且物理和化学性质比较稳定, 要将其脱除至 0.1 μg/g 以下有一定难度。目前实际应用较多的羰基硫脱除方法有水解法、吸收法和吸附法。水解法是通过 COS 与水发生催化

反应转化为 H₂S 及 CO₂, 但后续需要处理 H₂S, 工艺上也略为繁琐。吸收法常利用烷基醇胺类溶剂的碱性实现对 COS 气体的脱除, 但此法难以实现 COS 的精脱, 吸收后的废液也较难处理。吸附法在常低温下即可脱除 COS, 主要优点是设备简单、低能耗, 在精脱 COS 方面具有一定优势。

改性活性炭、分子筛等常被用于吸附 COS, Ag 负载的分子筛及一些金属离子交换分子筛具有良好的 COS 选择性吸附作用^[6], 但价格昂贵且吸附量不高。活性炭比表面积大且价格便宜, 在吸附分离领域被广泛应用。Kinya 等^[7]将 Fe 负载在活性炭上,

收稿日期: 2018-05-09; 修回日期: 2018-11-07

基金项目: 中央高校基本科研业务费资助 (DUT17GJ204)

作者简介: 王海沛 (1994-), 女, 硕士研究生, 研究方向为气体吸附分离, 657054822@qq.com; 张永春 (1956-), 男, 学士, 教授, 研究方向为气体吸附分离, 通讯联系人, zalidy5518@vip.sina.com。

在 400℃ 下能同时吸附脱除 COS 与 H₂S, Li 等^[8] 制备的载 Cu 活性炭吸附剂在铜负载量 5% 时吸附量最大达 14.8 mg/g。

由于 COS 化学性质不够活泼,所以在无水、无氧、低温条件下实现 COS 的精脱比较困难,与此相关的研究结果较少,且大多存在吸附量不大、再生效果不好的问题。因此,笔者用 KOH 改性活性炭作为低温 COS 吸附剂,探究了吸附剂在不同试验条件的吸附效果及再生性能,并对吸附剂进行了表征。

1 实验部分

1.1 原料

椰壳活性炭,鞍山活性炭有限公司生产;氢氧化钾(KOH),分析纯,天津博迪化工股份有限公司生产;去离子水;COS(0.1%)/N₂ 标准气,大连中昊光明化工设计院生产;模拟空气、高纯氮,大连光明特种气体有限公司生产。

1.2 表征仪器

AUTOSORB-1-MP 物理吸附仪,Quantachrome 公司生产;ESCALAB MK II 型电子能谱仪,射线源为 Al K α ;Finesorb-3010 化学吸附仪;EQUINOX-55 型傅里叶红外光谱仪,Burker 公司生产。

1.3 吸附剂的制备

用去离子水多次洗涤颗粒状活性炭直至洗涤液澄清,在 120℃ 下烘干过夜,再将活性炭装袋,置于干燥环境中保存。

用适量去离子水配制一定质量浓度的 KOH 溶液,称取适量活性炭浸渍于 KOH 溶液中,均匀搅拌后置于摇床中震荡 12 h,过滤后在 120℃ 下烘干过夜。制得的吸附剂记为 XOH/AC,硫化后的吸附剂记为 XOH/AC-S, X 代表 KOH 浸渍液的质量浓度。

1.4 吸附剂性能评价及再生

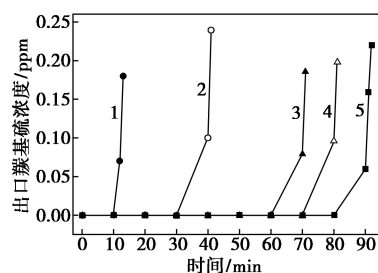
吸附剂性能评价实验在固定床动态吸附装置上进行,吸附柱使用内径 4 mm 的 U 型石英管,吸附前先加热至 100℃ 用 N₂ 吹扫吸附剂 1 h,待吸附柱降至实验温度时切换为 COS 原料气,气体流速用质量流量计控制,出口气体浓度用气相色谱仪(FPD)在线检测,出口 COS 质量分数达 0.1 $\mu\text{g/g}$ 时认为吸附剂被穿透,停止通入原料气。本实验中 COS 的穿透吸附量计算方法参考文献[9]。

硫化后的样品进行再生时,先在一定温度下用空气吹扫,使孔道内的硫组分被氧化,接着将样品浸渍于 KOH 溶液,在 120℃ 下完全干燥后重复吸附测试。

2 结果与讨论

2.1 浸渍液质量浓度的影响

不同浸渍液质量浓度下制备的吸附剂的吸附穿透曲线如图 1 所示。吸附剂的比表面积、孔容及穿透吸附量如表 1 所示。



1—AC;2—200H/AC;3—50H/AC;4—150H/AC;5—100H/AC

图 1 不同浸渍液质量浓度下吸附剂的吸附穿透曲线

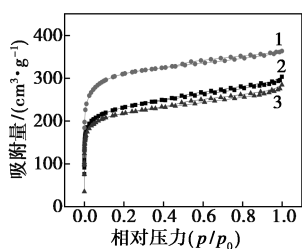
表 1 吸附剂的比表面积、孔容及穿透吸附量

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	穿透吸附量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
AC	1261.0	0.6624	5.81
50H/AC	1160.0	0.5940	31.71
100H/AC	858.0	0.4690	40.64
150H/AC	729.0	0.4070	35.73
200H/AC	665.2	0.3820	17.86
100H/AC-S	815.0	0.4400	—

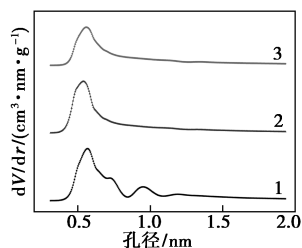
从图 1 中可以看出,对比空白活性炭,负载 KOH 后的活性炭穿透时间显著延长。从表 1 中可以看出,浸渍液质量浓度的增大使吸附剂的穿透吸附量呈现出先增大后减小的趋势,其中 100H/AC 的吸附量最大,而吸附剂的比表面积与孔容在浸渍液质量浓度增大时不断降低,说明吸附剂对 COS 的吸附过程不是简单的物理吸附,负载在吸附剂上的 KOH 对 COS 的化学吸附起到重要的作用。KOH 浸渍液在活性炭表面负载了碱性活性位,这有利于其对弱酸性 COS 的吸附,但当 KOH 负载量过高时,一方面对活性炭的孔道有堵塞作用,增加 COS 气体在吸附剂内部的扩散阻力;另一方面活性炭表面碱强度过大,不利于 COS 与 OH⁻ 活性位的反应^[10],降低了活性中心的利用率^[11],使吸附量减小。

2.2 氮气物理吸附分析

空白活性炭以及 100H/AC 吸附前后的氮气吸附-脱附等温线及微孔孔径分布如图 2 所示。



(a) 吸附剂的氮气吸附-脱附等温线



(b) 吸附剂的微孔孔径分布曲线

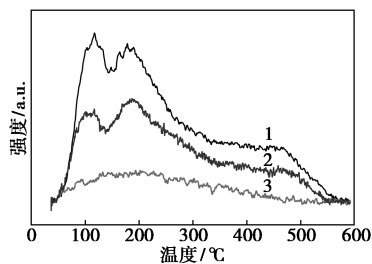
1—AC; 2—100H/AC; 3—100H/AC-S

图 2 吸附剂的氮气吸附-脱附等温线及微孔孔径分布曲线

由图 2(a) 可以看出, 3 个样品的吸附量均在 p/p_0 小于 0.1 时迅速增加, 随后曲线趋于平缓, 参考 IUPAC 分类其均属于 I 型等温线, 样品的等温线还在 p/p_0 大于 0.4 的区域出现 H4 型滞后环, 但面积较小, 上述现象说明 100H/AC 内部孔道以微孔为主。由图 2(b) 可以看出, 3 个样品的孔以 1 nm 以下的微孔为主, 且孔径为 0.5~0.7 nm 的数量较多, 略大于 COS 分子的直径 0.46 nm^[12], 这样的孔结构有利于 COS 的吸附。与 AC 相比, 100H/AC 在 1 nm 左右的孔变少, 结合表 1 中样品的比表面积和孔容随着 KOH 浸渍液质量浓度的增大而减小的现象, 说明浸渍 KOH 后碱性基团占据了孔道内的空间。另外 100H/AC-S 的比表面积和孔容较其吸附前有一定程度的减小, 推测该现象是硫化过程的产物沉积在孔道当中造成的。

2.3 CO₂ 程序升温脱附分析

AC、100H/AC 吸附前后的 CO₂-TPD 曲线如图 3 所示。



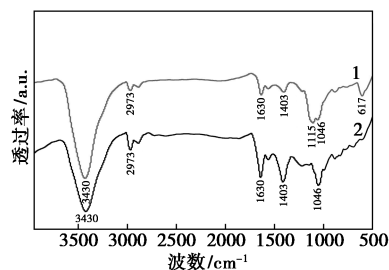
1—100H/AC; 2—100H/AC-S; 3—AC

图 3 吸附剂的 CO₂-TPD 曲线

从图 3 中可以看出, 与 AC 相比, 100H/AC 的 CO₂ 脱附峰面积明显增加, 并在 120、180、480°C 左右出现 3 个脱附峰, 证明经 KOH 改性后, 吸附剂表面的碱强度明显增大, 且主要表现为弱碱性位的增多。100H/AC-S 的 CO₂ 脱附曲线形状与 100H/AC 基本一致, 但脱附峰面积整体减小, 说明在硫化反应过程中, 碱性基团被不断消耗, 脱硫剂表面碱强度降低, 表明负载在 AC 表面的 OH⁻ 是反应的活性位^[13]。

2.4 傅里叶红外光谱分析

100H/AC 吸附 COS 前后的红外谱图如图 4 所示。



1—100H/AC-S; 2—100H/AC

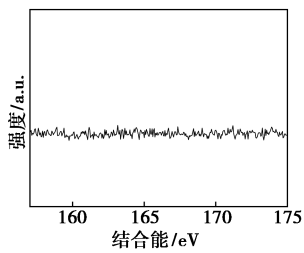
图 4 100H/AC 吸附前后的红外谱图

由图 4 可以看出, 100H/AC 硫化前后的红外谱图变化不大, 3 430 cm⁻¹ 左右的峰归属于羟基、羧基等基团中 O—H 键的伸缩振动峰^[14]; 2 973 cm⁻¹ 处吸收峰为 C—H 键的伸缩振动; 1 630 cm⁻¹ 附近的峰是由 C=O 的伸缩振动引起的; 1 403 cm⁻¹ 附近的吸收峰是 COO⁻ 的对称伸缩振动峰; 1 046 cm⁻¹ 的峰归属于 C—O 的伸缩振动; 说明吸附剂表面存在多种含氧官能团。值得注意的是, 硫化后的吸附剂在 1 115 cm⁻¹ 及 617 cm⁻¹ 处出现 2 个明显的吸收峰, 这对应着硫酸盐的吸收峰^[15-16], 证明 COS 在吸附剂表面发生反应生成了硫酸盐。

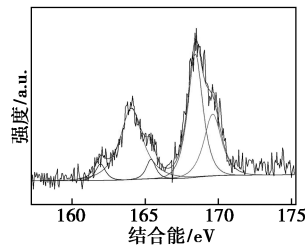
2.5 X 射线光电子能谱分析

100H/AC 吸附前后 S 2p 的 XPS 谱图如图 5 所示。

由图 5(a) 可以看出, 100H/AC 吸附剂的 S 2p 信号很弱, 说明新鲜的吸附剂中 S 的质量分数很少, 而在 100H/AC-S 的谱图中出现明显的电子峰。此外, 由 XPS 测得 100H/AC 表面的 S 原子的质量分数为 0.14%, 100H/AC-S 表面的 S 原子的质量分数为 2.33%, 证实 COS 有效地被吸附在了吸附剂表面。由图 5(b) 可以看出, 结合能为 161.9、164.0、165.5 eV 的峰分别归属于硫化物、硫单质、亚硫酸



(a) 100H/AC 的 S 2p XPS 谱图



(b) 100H/AC-S 的 S 2p XPS 谱图

图 5 100H/AC 及 100H/AC-S 的 S 2p XPS 谱图
 盐中的 S^[17], 168.5 eV 以及 169.2 eV 处的峰归属于硫酸盐中的 S^[18]。由此推测 COS 在吸附剂表面发生的反应过程如图 6 所示^[19]。COS 与 OH⁻ 活性位反应生成 H₂S, H₂S 被活性炭孔道内的氧化性基团氧化生成硫单质及硫酸盐^[20], 小部分 H₂S 与碱性基团反应生成硫化物, 随着反应的进行, 反应产物不断沉积在吸附剂孔道内, 使吸附剂逐渐失去吸附能力。

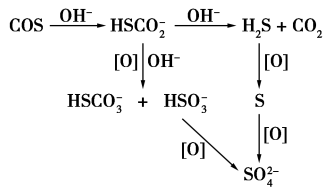


图 6 COS 在吸附剂上的反应过程

2.6 原料气流速的影响

原料气流速对 100H/AC 吸附性能的影响如图 7 所示。

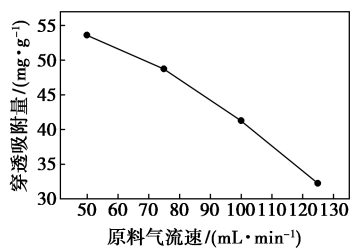


图 7 不同原料气流速下 100H/AC 的穿透吸附量

由图 7 可以看出, 原料气流速从 50 mL/min 增大至 125 mL/min 时, 吸附剂的穿透吸附量从

53.59 mg/g 降低至 32.26 mg/g。这是因为较低的气体流速能够使 COS 与吸附剂的接触更加充分, 说明在吸附剂脱除 COS 的过程中, 气固相之间的充分接触有利于 COS 的吸附。

2.7 吸附温度的影响

吸附温度对 100H/AC 穿透吸附量的影响如图 8 所示。

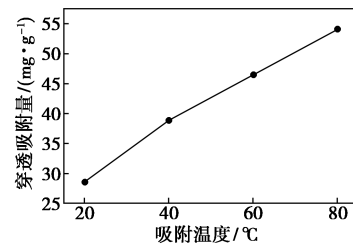


图 8 温度对 100H/AC 吸附量的影响

从图 8 中可以看出, 随着吸附温度从 20°C 升高至 80°C, 吸附剂的穿透吸附量增加, 80°C 时 100H/AC 的穿透吸附量最高, 为 54.04 mg/g, 约为 20°C 时的 2 倍。说明温度升高有利于 COS 的化学吸附以及 COS 与活性位的反应。

2.8 吸附剂再生

100H/AC 多次再生后的脱硫性能如表 2 所示。

表 2 100H/AC 吸附剂 4 次再生过程的穿透吸附量

再生次数	新鲜吸附剂	1	2	3	4
穿透吸附量/(mg·g ⁻¹)	39.75	39.43	39.30	34.79	34.32

由表 2 可以看出, 经过前 2 次再生后, 吸附剂的穿透吸附量降低的很少, 而经过 4 次再生后吸附剂的穿透吸附量仍达 34.32 mg/g, 是新鲜脱硫剂的 86.3%, 说明该吸附剂再生性能较为稳定。

3 结论

(1) KOH 改性的活性炭在 40°C 能有效地将 COS 的质量分数降至 0.1 μg/g 以下, 100H/AC 吸附剂具有最大的穿透吸附量。

(2) 吸附剂上的碱性位为吸附活性位, COS 在吸附剂上的反应产物主要是硫单质及硫酸根。

(3) 提高吸附温度及气固相接触充分程度有利于提升吸附效果。

(4) 100H/AC 吸附剂再生性能稳定, 经 4 次再生后吸附剂的穿透吸附量仍达 34.32 mg/g。

参考文献

[1] Steiger A K, Zhao Y, Pluth M D. Emerging roles of carbonyl sulfide

- in chemical biology: Sulfide transporter or gasotransmitter? [J]. *Antioxidants & Redox Signaling*, 2017, 28(16): 1516-1532.
- [2] 黄伟, 王文年, 李飞, 等. Claus 尾气加氢催化剂载体研究进展 [J]. *工业催化*, 2014, 22(7): 489-492.
- [3] Pendyala V R R, Jacobs G, Ma W, *et al.* Fischer-Tropsch synthesis: Effect of carbonyl sulfide poison over a Pt promoted Co/alumina catalyst [J]. *Catalysis Today*, 2017, 299(1): 14-19.
- [4] Bruhl C, Lelieveld J, Crutzen P J, *et al.* The role of carbonyl sulphide as a source of stratospheric sulphate aerosol and its impact on climate [J]. *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions*, 2011, 11(7): 20823-20854.
- [5] Lee C L, Brimblecombe P. Anthropogenic contributions to global carbonyl sulfide, carbon disulfide and organosulfides fluxes [J]. *Earth-Science Reviews*, 2016, 160: 1-18.
- [6] Wang Y, Chen S, Chen H, *et al.* Removal of carbonyl sulfide from CO₂ stream using AgNO₃-modified NaZSM-5 [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2013, 22(6): 902-906.
- [7] Sakanishi K, Wu Z, Matsumura A, *et al.* Simultaneous removal of H₂S and COS using activated carbons and their supported catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2005, 104(1): 94-100.
- [8] Min L I, Zhang Z H, Wei Y. Adsorption of low concentration of carbonyl sulfide by Cu, Ag modified activated carbon at ambient temperature [J]. *Fine Chemicals*, 2016, 33(4): 390-395.
- [9] Liu D, Chen S, Fei X, *et al.* Regenerable CuO-based adsorbents for low temperature desulfurization application [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(14): 3556-3562.
- [10] George Z M. Effect of catalyst basicity for COS-SO₂ and COS hydrolysis reactions [J]. *Journal of Catalysis*, 1974, 35(2): 218-224.
- [11] 李春虎, 郭汉贤, 谈世韶. 碱性 γ-Al₂O₃ 催化剂表面碱强度分布与 COS 水解活性的研究 [J]. *分子催化*, 1994, (4): 305-312.
- [12] Wynnyk K G, Hojjati B, Pirzadeh P, *et al.* High-pressure sour gas adsorption on zeolite 4A [J]. *Adsorption-journal of the International Adsorption Society*, 2016, 23(1): 1-14.
- [13] Shangguan J, Chunhu L I, Guo H. Hydrolysis of carbonyl sulfide and carbon disulfide over alumina based catalysts II. Study on CO₂ TPD of catalysts [J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 1998, (1): 24-30.
- [14] 杜嫒, 王成扬, 时志强, 等. 表面含氧官能团对活性炭电化学性能的影响 [J]. *天津大学学报: 自然科学与工程技术版*, 2006, 39(12): 1479-1484.
- [15] He D, Yi H, Tang X, *et al.* The catalytic hydrolysis of carbon disulfide on Fe-Cu-Ni/AC catalyst at low temperature [J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2012, 357: 44-49.
- [16] 魏秀丽, 高润光, 刘建国, 等. 气溶胶中硫酸根离子的 FT-IR 定量分析 [C]. 十一届全国气溶胶会议暨海峡两岸气溶胶技术研讨会, 2013.
- [17] Yu M S, Rubtsov V I, Vasilets V N, *et al.* EELS, XPS and IR study of C 60·2S 8 compound [J]. *Synthetic Metals*, 1995, 70(1): 1381-1382.
- [18] Yu X R, Liu F, Wang Z Y, *et al.* Auger parameters for sulfur-containing compounds using a mixed aluminum-silver excitation source [J]. *Journal of Electron Spectroscopy & Related Phenomena*, 1990, 50(2): 159-166.
- [19] Yi H, Zhao S, Tang X, *et al.* Deactivation and reactivation of the KOH impregnated Fe-Cu-Ni/AC catalyst for hydrolysis of carbon disulfide [J]. *Catalysis Communications*, 2014, 56(41): 106-109.
- [20] Qiu J, Ning P, Wang X, *et al.* Removing carbonyl sulfide with metal-modified activated carbon [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2016, 10(1): 11-18. ■

2019 年 1 月 1 日起我国调整部分进出口关税

从财政部获悉,经国务院关税税则委员会审议通过,并报国务院批准,自 2019 年 1 月 1 日起,调整部分商品的进出口关税。

为积极扩大进口,削减进口环节制度性成本,助力供给侧结构性改革,我国将对 700 余项商品实施进口暂定税率,包括新增对杂粕和部分药品生产原料实施零关税,适当降低棉花滑准税和部分毛皮进口暂定税率,取消有关锰渣等 4 种固体废物的进口暂定税率,取消氯化亚砷、新能源汽车用锂离子电池单体的进口暂定税率,恢复执行最惠国税率。继续对国内发展亟需的航空发动机、汽车生产线焊接机器人等先进设备、天然饲草、天然铀等资源性产品实施较低的进口暂定税率。

为适应出口管理制度的改革需要,促进能源资源产业的结构调整,提质增效,自 2019 年 1 月 1 日起,对化肥、磷灰石、铁矿砂、矿渣、煤焦油、木浆等 94 项商品不再征收出口关税。

为支持“一带一路”和自由贸易区建设,加快推进我国与相关国家的经济贸易合作,营造有利于经济长期健康稳定发展的外部条件,2019 年我国对原产于 23 个国家或地区的部分商品实施协定税率,其中进一步降税的有中国与新西兰、秘鲁、哥斯达黎加、瑞士、冰岛、澳大利亚、韩国、格鲁吉亚自贸协定以及亚太贸易协定。根据内地与香港、澳门签署的货物贸易协议,对原产于香港、澳门的进口货物将全面实施零关税。随着最惠国税率的降低,相应调整亚太贸易协定项下的孟加拉和老挝两国特惠税率。

2019 年 7 月 1 日起,我国还将对 298 项信息技术产品的最惠国税率实施第四步降税,同时对部分信息技术产品的暂定税率作相应调整。

上述调整有利于发挥好关税统筹利用国内国际两个市场、两种资源的重要职能,有利于统筹协调国内相关产业均衡发展,有利于推动开放合作,共享发展成果,促进我国对外贸易稳定增长。(中化新网)