

过渡金属硫化物对 Claus 尾气催化加氢制备硫化氢的影响

雷家珩¹, 方伟¹, 郭丽萍¹, 钱菁¹, 张安富²

(1. 武汉理工大学理学院应用化学系, 湖北 武汉 430070;
2. 武汉理工大学材料学院, 湖北 武汉 430070)

摘要:以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体, 考察了第一过渡金属亲硫元素和 Cr 系元素及其负载量对 Claus 尾气加氢生成 H_2S 的催化活性。结果表明, 经预硫化后上述负载量为 10% 质量分数的各元素, 其催化活性按大小可以划分为 4 组: $\text{Ni, Co, Fe} > \text{Mo, W, Cu} > \text{Cr} > \text{Zn, Mn}$ 。针对第一组的 3 种元素进行物相分析表明, 在反应气体积比为 $\text{SO}_2/\text{H}_2/\text{N}_2 = 0.5/3/96.5$, 重量时间空速 (WHSV) = 6 000 $\text{mL}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 的强还原气氛下, Ni 的催化活性相为稳定的 NiS_2 , 但 Co 和 Fe 除主晶相 CoS_2 和 FeS_2 外, 还分别具有 Co_3S_4 和 Co_9S_8 或 FeS 和 Fe_7S_8 的贫硫相。

关键词: 二氧化硫; 硫化氢; 过渡金属硫化物; 催化剂

中图分类号: TQ426.95

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)06-0039-03

Influence of transition-metal sulfide for hydrogenation of Claus tail gas on hydrogen sulfide

LEI Jia-heng¹, FANG Wei¹, GUO Li-ping¹, QIAN Jing¹, ZHANG An-fu²

(1. Department of Applied Chemistry, School of Science, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;
2. School of Material Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The catalytic activity of a series of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ supported first row transition-metal sulfides for hydrogenating Claus tail gas to H_2S was studied. The results showed that when the metal content was 10 wt. %, after presulfiding, the catalysts can be divided into four groups as the following order according to the activity: $\text{Ni, Co and Fe} > \text{Mo, W and Cu} > \text{Cr} > \text{Zn and Mn}$. Research on metal phase of the first group showed that under the condition of a molar feed ratio of $\text{SO}_2/\text{H}_2/\text{N}_2 = 0.5/3/96.5$, the gas hourly space velocity per g (WHSV) of 6 000 $\text{mL}/(\text{h}\cdot\text{g})$, the metal phase of Ni catalyst was stable NiS_2 . However, for Co and Fe, besides the main phase CoS_2 and FeS_2 , there are some sulfur-deficient phase, Co_3S_4 and Co_9S_8 phase existing in Co catalysts, and FeS and Fe_7S_8 in Fe catalysts.

Key words: sulfur dioxide; hydrogen sulfide; transition-metal sulfide; catalyst

利用 Claus 工艺从石油炼制、天然气净化及焦化等工业的废气中回收硫磺的方法已得到广泛的应用。Claus 反应 ($2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \xrightarrow{(3/n)\text{S}_n} 2\text{H}_2\text{O}$) 受热力学及工艺条件的限制, 硫磺回收率一般不超过 97%^[1], 其尾气需要经过处理才能排放。处理方法之一是将残余的 SO_2 经过催化加氢还原为 H_2S 后再通至 Claus 装置循环利用^[2]。目前其采用的加氢催化剂一般为 $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 这种催化剂的使用温度较高 (260 ~ 320 $^\circ\text{C}$)^[1], 价格也较贵, 故近年来的 Claus 尾气加氢催化剂的改进和研究受到重视^[3-4]。在寻找新的催化剂方面, Li 等^[5]报道的 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 FeCr/SiO_2 2 种催化剂具有较低的成本和良好的低温活性, 从而说明了在第一过渡金属和 Cr 系元素中除

Co、Mo 外还存在其他具有较高催化活性的元素及其复合体系。为了进一步比较和探讨不同过渡金属对 Claus 尾气加氢生成 H_2S 反应的催化作用, 笔者选择第一过渡金属亲 S 元素和 Cr 系元素, 以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体, 制备了一系列单金属催化剂, 考察了其催化活性及其规律性, 为寻找新型适用的低温廉价 Claus 尾气加氢催化剂提供了理论依据。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

采用等量浸渍法制备催化剂。载体采用 40 ~ 60 目的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 浸渍前经过 120 $^\circ\text{C}$ 干燥处理。过渡金属元素采用 Fe、Co、Ni、Cr、Mo、W、Cu、Mn 和 Zn, 其

中 Mo、W 盐分别采用 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$, 其余过渡金属均为硝酸盐。所有的试剂都为分析纯。将一定量的过渡金属的盐溶液浸渍 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体 2 h 后在 120°C 空气干燥 5 h, 然后在空气中 450°C 煅烧 6 h。试样编号以 M_{xx} (M 为活性金属, xx = 氧化物负载质量分数 $\times 100$) 表示。

1.2 催化剂活性评价

在直径 8 mm 的常压固定床反应器中进行催化反应。0.5 g (40 ~ 60 目) 的催化剂置于反应器中部恒温区。反应开始时首先用 N_2 在 220°C 下清洗反应器 2 h, 然后在 400°C 下用体积分数为 6.5% H_2S 、60% H_2 和 33.5% N_2 的混合气体对催化剂预硫化 2 h。硫化完后在氮气流下冷却至 220°C , 通入 SO_2 、 H_2 、 N_2 的混合气。其中 SO_2 体积分数固定为 0.5%。反应稳定后, 分析入口和出口的气体成分。 H_2S 和 SO_2 含量通过岛津 GC-14B 气相色谱分析, 聚四氟乙烯填充柱, GDX301 高分子微球固定相, 热导检测器 (TCD)。 SO_2 的转化率和 H_2S 的选择性分别用 X_M 和 X_N 表示。

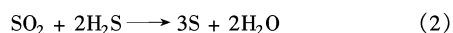
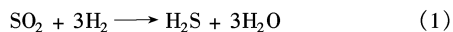
1.3 催化剂表征

催化剂的物相表征通过日本理学公司 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪进行, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 功率 3 kW, 2θ 从 $10^\circ \sim 70^\circ$, 步宽 0.020° 。

2 结果与讨论

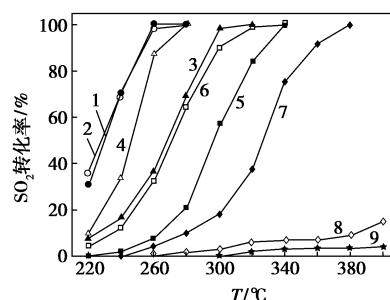
2.1 过渡金属催化剂的催化活性

在反应气体 $\text{SO}_2/\text{H}_2/\text{N}_2$ 体积比为 0.5 : 5.0 : 96.5, 重量时空速 (WHSV) 为 $6\ 000\ \text{mL}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 的条件下, 负载量为 10% 质量分数的各种过渡金属硫化物催化剂的反应活性如图 1 所示。不同催化剂的 X_M 和 X_N 均随温度的提高而增加。根据 Paik 等的研究, SO_2 加氢过程主要发生 2 个反应^[6]:

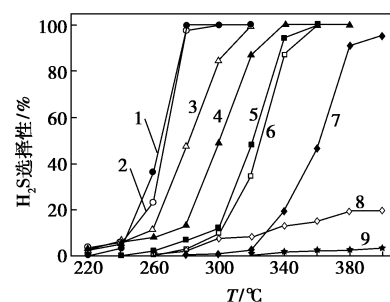


反应(1)不可逆, 反应(2)是可逆的 Claus 反应, 速率大而且放热。温度较低时, 反应(1)的速率很小, 一旦有 H_2S 生成便迅速转化为单质 S。表现在图 1 中, 各种单金属硫化物催化剂在 220°C 时 X_N 都很低, 而 X_M 稍高。随着温度的提高, 反应(1)的速率明显增大, 而反应(2)的平衡向左移动, 因此各种单组分催化剂的 X_M 和 X_N 都有不同程度的增加, 但 X_N 的增加幅度明显大于 X_M 。当温度增大到某一值 (以 T_M 表示) 时, 催化剂的 X_M 将达到 100% (此时

SO_2 浓度低于仪器检测限); 继续提高温度, SO_2 将完全还原生成 H_2S , X_N 达到 100% (定义此时临界温度为 T_N)。除 Zn、Cr、Mn 外, 大多数催化剂 X_M 和 X_N 在 400°C 都能达到 100%。综合考虑不同元素的 X_M 和 X_N , 可以将这些元素按催化活性大小分为 4 组: $\text{Ni}、\text{Co}、\text{Fe} > \text{Mo}、\text{W}、\text{Cu} > \text{Cr} > \text{Zn}、\text{Mn}$ 。其规律与已研究的 SO_2 催化加氢还原为单质 S 的反应具有相似性^[7-8], 但在文献[7]中活性最佳的元素是 Co 而不是 Ni。



(a) SO_2 的转化率



(b) H_2S 的选择性

1—Ni; 2—Co; 3—Fe; 4—Mo; 5—W; 6—Cu; 7—Cr; 8—Zn; 9—Mn

反应条件: H_2/SO_2 体积比为 10, $\text{WHSV} = 6\ 000\ \text{mL}/(\text{h}\cdot\text{g})$

图 1 负载量为 10% 质量分数的不同金属硫化物催化活性

为了进一步考察和印证上述几种主要元素的催化活性, 选取活性较高的 Ni、Co、Fe 3 种元素, 减少原料气中 H_2 的含量, 研究了金属的负载量对 T_M 和 T_N 的影响 (见表 1)。结果表明, 随着上述过渡金属负载量的增加, 3 种催化剂的活性先增加后减小。这是因为随着负载量的增大, 催化剂的活性中心越来越多, 但负载量增大到一定程度, 活性组分在载体上难以分散均匀, 导致活性中心减少, 因而催化活性降低。对负载量进行优化后, 可分别得到比 Ni10、Co10、Fe10 活性略高的催化剂, 其 T_M 可分别降低 $20 \sim 40^\circ\text{C}$, T_N 可降低 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ 。

2.2 催化剂活性相

反应(1)、(2)的催化活性中心分别位于金属

表1 不同负载量的催化剂活性

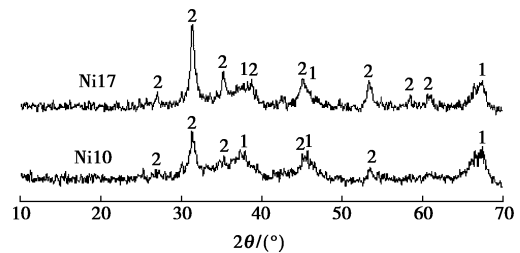
催化剂	负载量(质量分数)/%	$T_M/^\circ\text{C}$	$T_N/^\circ\text{C}$
Ni	6	300	320
	10	280	300
	15	260	280
	17	250	260
	18	270	280
Co	6	300	330
	10	280	300
	15	260	280
	17	270	290
Fe	6	380	400
	10	310	330
	15	270	300
	17	290	320

注: H_2/SO_2 体积比为 6, WHSV = 6 000 mL/(h·g)。

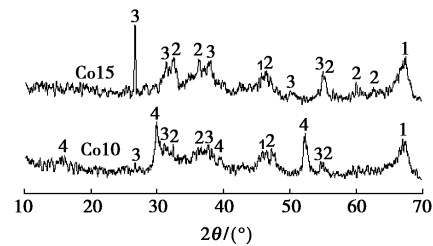
硫化物上的 S 空位和氧化铝载体上的酸性位^[6]。据此可以推测,具有相同 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的不同过渡金属硫化物催化剂对于反应(2)的活性是相近的,其活性差异主要来源于各种金属硫化物对反应(1)的不同催化活性。催化反应后的 Ni、Co、Fe 催化剂的 XRD 分析表明(见图 2), Ni10 和 Ni17 都为 NiS_2 相,说明 Ni 催化剂中的活性相为 NiS_2 , 2 种催化剂的活性差异是因为 Ni17 比 Ni10 具有更多的活性中心。Co15 与 Co10 物相有所不同, Co15 主要为 CoS_2 和 Co_3S_4 的混合相,而 Co10 除含有 CoS_2 和 Co_3S_4 外,还有部分的 Co_9S_8 ,可以看出随着负载量的增加,Co 催化剂的活性相由贫硫态向富硫态变化,但要判断哪一种物相是主要的催化活性相较困难。Fe10 催化剂中主要存在 FeS,仅有少量的 FeS_2 ,而 Fe15 中主要是 FeS_2 和 Fe_7S_8 (Fe_7S_8 被认为是 FeS 和 FeS_2 的混合体^[5]),这说明 FeS_2 的活性远高于 FeS。另外催化反应后的 Fe17 催化剂虽然以 FeS_2 为主,但由于 17% 质量分数的高浸渍量使得 FeS_2 结晶完好(Ni17 与 Ni10 相比区别不大),活性位反而减小,同时大晶粒的 FeS_2 还会堵塞载体部分孔道,从而降低催化剂的比表面积,因此 Fe17 与 Fe15 相比,其催化活性明显降低。

在 SO_2 还原为单质 S 的反应中,黄铁矿型的 MS_2 是 Fe 系(Fe、Co、Ni)催化剂反应后唯一存在的硫化物^[7],而该催化反应体系中只有 Ni 催化剂反应后全为 NiS_2 。这与 2 种反应体系的 H_2/SO_2 比(该反

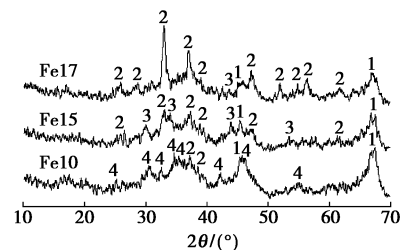
应中为 6~10,文献[7]中为 2~3)和 SO_2 体积分数(该反应为 0.5%,文献[7]中为 5%)不同有关。最新的研究结果表明, CoS_2 、 FeS_2 中的晶格硫较易与 H_2 结合,以 H_2S 的形式逸出^[9-10]。因此在本文的反应条件下,Co、Fe 催化剂出现了贫硫相,降低了其催化活性,从而相比之下 Ni17 具有较佳的催化效果。



(a) Ni 催化剂

1— $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2— NiS_2 

(b) Co 催化剂

1— $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2— CoS_2 ; 3— Co_3S_4 ; 4— Co_9S_8 

(c) Fe 催化剂

1— $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2— FeS_2 ; 3— Fe_7S_8 ; 4—FeS反应条件: $\text{H}_2/\text{SO}_2 = 6$, WHSV = 6 000 mL/(h·g)

图2 Fe、Co、Ni 催化剂反应后 XRD 谱图

3 结语

在将 Claus 尾气中的 SO_2 加氢还原为 H_2S 的反应中,一系列负载型过渡金属硫化物的催化活性按大小可以分为 4 组: Ni、Co、Fe > Mo、W、Cu > Cr > Zn、Mn。针对第一组 3 种元素进行物相分析表明, Ni 催化剂的活性相为 NiS_2 , 而 Co、Fe 催化剂的活性相除 CoS_2 和 FeS_2 外,还含有其他贫硫相。上述结果有助于寻找和筛选具有工业用途的新型廉价的低温 Claus 尾气加氢催化剂。

(下转第 43 页)

质量分数为8.4%,粒径为2~5 μm;膜管为陶瓷氧化铝外膜,由南京九思高科技公司提供,膜孔径为0.2 μm,膜管外径为10 mm,有效膜管长度为2.5 cm。采用 Philips-Quanta 200 型扫描电镜观察膜管表面形貌。

1.2 实验及分析条件

间歇操作作为反应在带有回流装置的150 mL玻璃三口瓶中进行,反应条件为:*N,N*-二甲基甲酰胺为溶剂,苯乙烯18 mL, $m(\text{CoX}):m(\text{苯乙烯})=0.16$, $V(\text{溶剂}):V(\text{苯乙烯})=3$,反应温度100℃,搅拌速度为400 r/min。催化剂、苯乙烯和溶剂一次性加入三口瓶中,于磁力搅拌下升温至指定温度,氧气经鼓泡通入反应液,反应于氧气通入时开始计时。

反应的连续操作过程为:将一定量的催化剂加入反应器中,反应混合液(苯乙烯和 *N,N*-二甲基甲酰胺)由泵输入至反应器内,反应液依靠一定的跨膜压差被吸入膜管内并排出,催化剂则被截留在反应器中。在所设条件下稳定运转1 min后测膜通量。反应为连续操作过程,进出液流量相等,且确保反应液于反应器内保持一定的停留时间。

膜清洗研究中反冲为实验过程中迅速将膜管内通入一定压力空气以吹掉堵塞及吸附于膜管外的催化剂颗粒,反冲压力为0.4 MPa,反冲时间3 s,反冲周期3 h。洗涤为将膜通量下降后的膜管取出用溶剂冲洗,每次冲洗耗溶剂量为30 mL,冲洗速度为15 mL/min;超声为将膜通量下降后的膜管取出浸入装有溶剂的烧杯中,将烧杯放入超声振荡器中超声5 min,超声频率为40 kHz。膜清洗研究中的操作膜指在实验中已运行的膜管。

反应输出液由气相色谱分析,分析条件:石英毛

(上接第41页)

参考文献

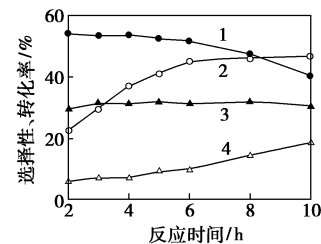
- [1] Wieckowska J. Catalytic and adsorptive desulphurization of gases[J]. Catal Today, 1995, 24: 405 - 465.
- [2] Li K T, Hung Y C. Hydrogenation of sulfur dioxide to hydrogen sulfide over Fe/ γ -Al₂O₃ catalysts[J]. Appl Catal B, 2003, 40: 13 - 20.
- [3] 张孔远,刘爱华,郝国阳,等.湿混捏 CoMo/Al₂O₃ 催化剂用于 Claus 反应尾气加氢转化反应[J]. 石油化工, 2005, 34(11), 1095 - 1098.
- [4] Luciano S. Cool catalyst benefits[J]. Hydrocarbon Engineering, 2006, 11(5): 38 - 40.
- [5] Li K T, Hung Y C, Ko T T. Hydrogenation of sulfur dioxide to hydrogen sulfide catalysts on chromium promoted Fe/SiO₂ catalysts[J]. Appl Catal B, 2003, 46: 541 - 549.

细管色谱柱(PEG-20M型,0.25 mm×30 m),柱温110℃,氮气为载气,氢火焰检测器,用校正面积归一化计算产物组成。

2 结果与讨论

2.1 间歇操作反应结果

间歇操作反应结果随反应时间的变化如图1所示,在反应2~6 h内苯乙烯的转化率随时间延长上升很快;当反应时间>6 h后,苯乙烯的转化率曲线趋于平缓,已基本接近平衡。在此反应体系中,主要反应产物为环氧苯乙烷、苯甲醛和苯甲酸,三者的选择性占总产物的90%以上。其中在反应时间2~6 h内,环氧苯乙烷、苯甲醛和苯甲酸选择性随反应的时间变化不大;当反应时间>6 h后,随着反应时间的进一步延长,环氧苯乙烷选择性随反应时间的延长而降低,苯甲醛选择性随反应时间变化不明显,而苯甲酸选择性随反应时间的延长而迅速增加,其原因是反应时间延长使苯乙烯深度氧化生成苯甲酸及其他杂质所致,这与前期工作结果^[6]一致。可以认为6 h是最佳的反应时间。



1—环氧苯乙烷选择性;2—苯乙烯转化率;
3—苯甲醛选择性;4—苯甲酸选择性

反应条件:苯乙烯18 mL,100℃, $m(\text{CoX}):m(\text{苯乙烯})=0.16$;
 $V(\text{溶剂}):V(\text{苯乙烯})=3$;搅拌速度400 r/min

图1 间歇操作反应时间对反应结果的影响

- [6] Sang Cheol Paik, Jong Shik Chung. Selective catalytic reduction of sulfur dioxide with Hydrogen to elemental sulfur over Co-Mo/Al₂O₃[J]. Appl Catal B, 1995, 5: 233 - 243.
- [7] Sang Cheol Paik, Jong Shik Chung. Selective hydrogenation of SO₂ to elemental sulfur over transition metal sulfides supported on Al₂O₃[J]. Appl Catal B, 1996, 8: 267 - 279.
- [8] Chun Liang Chen, Ching Huei Wang, Hung Shan Weng. Supported transition-metal oxide catalysts for reduction of sulfur dioxide with hydrogen to elemental sulfur[J]. Chemosphere, 2004, 56: 425 - 431.
- [9] Jae Bin Chung, Zhi Dong Ziang, Jong Shik Chung. Removal of sulfur fumes by metal sulfide sorbents[J]. Environ Sci Technol, 2002, 36: 3025 - 3029.
- [10] Afanasiev P. On the interpretation of temperature programmed reduction patterns of transition metals sulphides[J]. Appl catal A, 2006, 303: 110 - 115. ■