

# 催化水解法低温脱除煤气中羰基硫的研究

王冠, 孙同华\*, 张宏波, 贾金平, 李侃, 姚尚安  
(上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240)

**摘要:**采用等体积浸渍法制备了负载钼酸铵、碳酸钾、氢氧化钠 3 种活性组分的氧化铝基水解催化剂, 考察了氧含量、温度、湿度对羰基硫水解转化率的影响。实验结果表明, 随着氧含量的增加, 催化剂反应活性降低; 随着温度的升高, 催化剂反应活性提高。水蒸气在低含量时可促进水解反应进行, 但含量过高则会造成催化剂反应活性的下降。该催化剂在 80 ~ 100℃, 湿度 25% 条件下具有优异的水解活性和稳定性。

**关键词:**羰基硫; 低温; 催化水解; 活性氧化铝

**中图分类号:** X701.3; TQ426.94

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2014)01-0060-04

## Carbonyl sulfide gas removal by catalytic hydrolysis in low temperature

WANG Guan, SUN Tong-hua\*, ZHANG Hong-bo, JIA Jin-ping, LI Kan, YAO Shang-an  
(School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract:** The alumina-based catalyst is prepared with ammonium molybdate, potassium carbonate and sodium hydroxide as active ingredient by using equivalent-volume impregnation. The effects of oxygen content, temperature and humidity on the hydrolysis conversion of carbonyl sulfides are studied. The results show that the activity of catalyst will increase by decreasing the oxygen content and increasing temperature. Low content of water can promote the hydrolysis reaction, but high content of water will result in a decline in catalyst activity. This kind of catalyst performs excellent hydrolytic activity and stability at 80 - 100℃ with 25% of humidity.

**Key words:** carbonyl sulfides; low temperature; catalytic hydrolysis; reactive alumina

在以煤、石油、天然气等为原料制取的化工原料气中, 羰基硫(COS)作为有机硫化物的主要形式与硫化氢(H<sub>2</sub>S)和二硫化碳(CS<sub>2</sub>)共同存在<sup>[1]</sup>。羰基硫不仅污染环境、腐蚀管道设备, 同时还造成催化剂硫中毒。微量羰基硫的存在就会严重影响产品质量或使化工生产中的催化剂中毒失活。羰基硫的化学活性小, 化学性质稳定, 用常规方法很难脱除, 目前主要脱除技术是先将羰基硫催化转化成硫化氢, 再用传统方法去除硫化氢达到间接脱除的目的<sup>[2-7]</sup>。羰基硫的催化转化主要包括加氢转化法、水解转化法和氧化转化法等<sup>[8]</sup>。其中水解转化法具有温度低、不消耗原料气和副反应少等优点, 在现代化工生产中被广泛应用。现已成功开发的水解催化剂应用最多的是铝基催化剂, 其载体活性氧化铝是一种多孔性物质, 具有很大的表面积和优异的吸附性, 其本身就具有一定的水解活性<sup>[9]</sup>。在其上负载其他活性组分或助剂可以改善其催化活性, 以提高 COS 的水解转化率。可负载的活性组分包括碱金属、碱土金属、过渡金属氧化物等, 这些物质有的以碱形式负载, 有的以盐形式负载, 负载形式不同, 催化剂的活性也有差别。其中应用较多的活性组分有 NaOH、

KOH、Pt-K<sub>2</sub>O、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O 等<sup>[10-13]</sup>。目前所研制的大部分水解催化剂均需在 100 ~ 400℃ 条件下才能发挥其最佳催化活性, 这给实际工业生产应用造成了极大的不便及能量的浪费。因此, 开发一种高效且低温的水解催化剂是目前研究的热点。

李春虎等<sup>[14]</sup>以低密度球形  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体, 添加钼酸铵和碳酸钾作为活性组分浸渍, 开发了 TGH-4 型低温水解催化剂且取得了较好的催化效果。但研究中发现, 该催化剂仅对极低质量浓度的 COS(60 mg/m<sup>3</sup>) 有较好的水解效果。当 COS 质量浓度升高, 水解效果降低。笔者以 1 200 mg/m<sup>3</sup> COS 为处理对象, 通过增加碱性基团的方法来改性上述低温水解催化剂, 从而提高该催化剂对较高质量浓度 COS 的水解效率。同时, 考查了温度、氧含量以及水气浓度对该催化剂的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备及表征

#### 1.1.1 催化剂的制备

将干燥的球状活性氧化铝(国药集团化学试剂有限公司生产, 相对分子质量为 101.96)进行预处

收稿日期: 2013-08-05

基金项目: “863”重点课题(2009AA062603)

作者简介: 王冠(1990-), 女, 硕士生, 研究方向为工业生产中的精脱硫的研究, rebecca0504@163.com; 孙同华(1961-), 男, 博士, 研究员, 研究方向为工业脱硫除氮和固体废弃物处理处置, 通讯联系人, sunth@sjtu.edu.cn.

理,在550℃下焙烧3 h。再将含有载体质量分数为2%的 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液用等体积浸渍法浸渍到球状活性 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 上,放置24 h后于50~80℃下干燥4 h,在350℃下焙烧活化3 h;然后用等体积浸渍法浸渍含有载体质量分数为4%的 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 的水溶液,放置4 h后于50~80℃下干燥4 h,350℃下焙烧活化3 h;最后用等体积浸渍法浸渍不同质量分数的 $\text{NaOH}$ 水溶液,放置2 h后于50~80℃下干燥4 h,350℃下焙烧活化3 h,即制得成品催化剂。

### 1.1.2 催化剂的表征

采用NOVA 2200e型比表面积及孔径分析仪(美国康塔公司生产)测量空白活性氧化铝球和经过预处理的空白活性氧化铝球的比表面积、平均孔径及空隙容积,结果见表1。

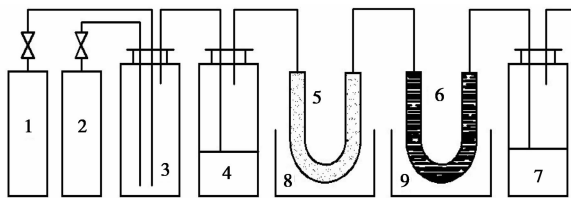
表1 预处理前后氧化铝的物性参数

	未预处理	预处理
比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	236.75	146.13
平均孔径/nm	3.77	6.33
空隙容积/ $(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	0.40	0.49

## 1.2 催化剂活性评价

### 1.2.1 活性评价装置

活性评价装置由钢瓶、水饱和器、反应器等组成,如图1所示。



1—COS气体钢瓶;2—氮气钢瓶;3—混气瓶;4—水饱和器;  
5—水解反应器;6—脱硫化氢反应器;7—尾气吸收瓶;  
8—恒温水浴;9—冷却器

图1 活性评价实验装置

### 1.2.2 实验条件

将制备好的水解催化剂颗粒填充于内径 $\Phi 15\text{ mm}$ 的硬质玻璃U型管中,将玻璃U型管置于电子不锈钢恒温水浴锅(XMTD-8000型,余姚市上通温控仪表厂)中。进口气体由氮气和COS原料气按一定比例配制成质量浓度为 $1\ 200\text{ mg}/\text{m}^3$ 的混合气,混合气体经水饱和器进入反应器,在恒温条件下进行反应。混合气体流速为 $1\text{ L}/\text{min}$ ,反应温度为 $20\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ ,压力为常压。用GC-14B气相色谱仪(岛津日本有限公司生产, $\beta,\beta'$ -氧二丙腈填充色谱

柱,火焰光度检测器)测定反应器进、出口气体中的COS质量浓度。色谱条件:载气为高纯氮气,流速为 $50\text{ mL}/\text{min}$ ;燃气为高纯氢气,流速为 $120\text{ mL}/\text{min}$ ;助燃气为净化空气,流速为 $80\text{ mL}/\text{min}$ ;色谱柱箱温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$ ,恒温;进样口温度为 $100\text{ }^\circ\text{C}$ ;检测器温度为 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 。

催化剂活性以COS转化率表示,计算式如下:

$$X = [(\rho_0 - \rho) / \rho_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: $X$ 为催化剂活性; $\rho_0$ 为反应器入口气体中COS质量浓度, $\text{mg}/\text{m}^3$ ; $\rho$ 为反应器出口气体中COS质量浓度, $\text{mg}/\text{m}^3$ 。

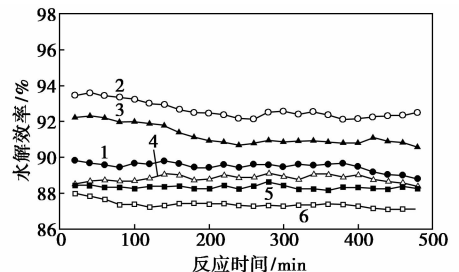
## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的水解反应性能

#### 2.1.1 NaOH质量分数对水解率的影响

取2份干燥的球状活性氧化铝,分别标明A组、B组。

A组活性氧化铝不进行任何前处理,将负载过钼酸铵和 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 的催化剂再分别负载0、0.5%、1%、2%、3%、4%的 $\text{NaOH}$ ,在温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$ ,湿度为95%,COS质量浓度为 $1\ 200\text{ mg}/\text{m}^3$ ,普氮气氛条件下进行反应,考察 $\text{NaOH}$ 质量分数对催化剂活性的影响,结果见图2。



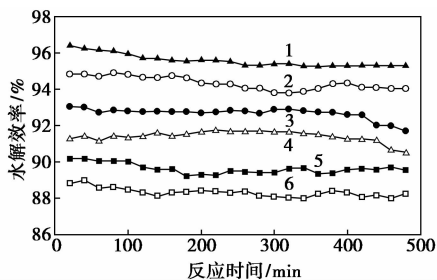
1—0;2—0.5%;3—1%;4—2%;5—3%;6—4%

图2 NaOH质量分数对催化活性的影响

由图2可知, $\text{NaOH}$ 质量分数在1%以内时,催化剂活性因 $\text{NaOH}$ 的负载而显著提高,且 $\text{NaOH}$ 质量分数为0.5%时,催化剂活性最高。但当 $\text{NaOH}$ 质量分数高于1%时,催化剂活性反而呈降低趋势。产生这种现象的原因可解释为,负载少量的 $\text{NaOH}$ 可增加催化剂表面碱性活性中心,提高COS水解转化率。但催化剂表面碱性中心的类型、强度是不同的,只有弱、次弱2类碱性中心才能作为活性中心参与COS催化水解反应<sup>[15]</sup>。研究表明,只有当碱性中心强度在 $4.8 \leq H_0 \leq 9.8$ 范围内,才对COS水解反应贡献最大,因此当 $\text{NaOH}$ 质量分数过大,碱性中

心强度超过 9.8 时,反而会对水解反应产生抑制作用<sup>[16]</sup>。

将 B 组球状活性氧化铝进行前处理,550℃ 下焙烧 3 h,将负载过钨酸铵和  $K_2CO_3$  的催化剂再分别负载质量分数为 0、0.5%、1%、2%、3%、4% 的 NaOH,在温度为 80℃,湿度为 95%,COS 质量浓度为 1 200 mg/m<sup>3</sup>,普氮气氛条件下进行反应,考察 NaOH 质量分数对催化剂活性的影响,结果见图 3。



1—0;2—0.5%;3—1%;4—2%;5—3%;6—4%

图 3 NaOH 质量分数对催化活性的影响

由图 3 可知,NaOH 质量分数在 1% 以内时,催化剂活性因 NaOH 的负载而显著提高,且 NaOH 质量分数为 1% 时,催化剂活性最高,且随时间变化稳定性较好。但当 NaOH 质量分数高于 1% 时,催化剂活性呈降低趋势。

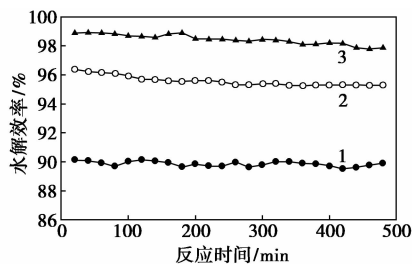
由图 2 和图 3 可知,负载之前对活性氧化铝进行前处理(550℃ 焙烧 3 h),可以有效提高其负载效果,原因是焙烧后的氧化铝虽然比表面积有所下降,但载体的孔径和空隙容量都有增加,这有利于活性物质的吸附和分散,从而增强催化活性。由以上实验结果可知,最佳的催化剂制备方法为在负载了钨酸钠和碳酸钾的催化剂的基础上再负载质量分数为 1% 的 NaOH。之后的条件实验均采用此种催化剂。

### 2.1.2 氧体积分数对转化率的影响

化工原料气及尾气中不可避免地存在一定量的氧气,在温度为 80℃,湿度为 95%,COS 质量浓度为 1 200 mg/m<sup>3</sup> 的条件下,分别用空气(氧气体积分数为 20%)、普氮(氧气体积分数 < 0.1%)、高纯氮(氧气体积分数 < 0.01%) 为背景气体,考察氧体积分数对催化剂活性的影响,结果见图 4。

由图 4 可知,随着配料气中氧体积分数的增加,COS 转化率呈显著下降趋势。这说明氧的存在会对催化剂水解活性造成影响<sup>[17-20]</sup>。研究表明,氧是造成催化剂中毒的重要原因,水解催化剂失活是催化剂表面硫沉积和硫酸盐化所致,硫和硫酸盐的形成一方面减少了催化剂表面的碱性活性中心,另一

方面堵塞催化剂的微孔,减小催化剂的反应面积,从而降低水解催化剂的转化率<sup>[21]</sup>。在本实验中可以发现,使用后的催化剂表面被黄色硫化物所覆盖,且随氧体积分数的降低附着物逐渐变少。

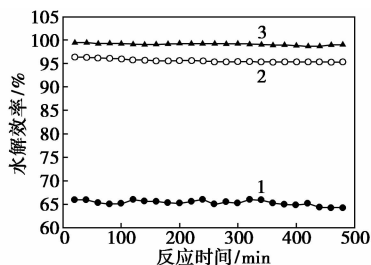


1—空气;2—普氮;3—高纯氮

图 4 不同气氛下催化剂的活性

### 2.1.3 温度对转化率的影响

在湿度为 95%,COS 质量浓度为 1 200 mg/m<sup>3</sup>,普氮气氛条件下,分别在 60、80、100℃ 下反应,考察反应温度对催化剂活性的影响,结果见图 5。



1—60℃;2—80℃;3—100℃

图 5 不同温度下催化剂活性变化

由图 5 可知,在 60 ~ 100℃ 范围内,温度升高,COS 转化率增加。由阿伦尼乌斯方程可知,温度升高,反应速率加快,转化率增大。当温度由 60℃ 升高到 80℃ 时,COS 转化率增加约 30%;当温度由 80℃ 升高到 100℃ 时,COS 转化率增加约 5%,且长时间内没有明显下降,保持稳定;若温度继续升高,则可能导致气氛中的残氧与生成的单质硫反应,单质硫继续氧化生成硫酸盐,沉积在催化剂表面,增加催化剂上的酸性点,降低水解反应活性<sup>[22]</sup>。而本研究中的催化剂从温度 80℃ 起就有很高的反应活性和稳定性,反应无需在高温下进行,避免了这种情况的发生。

### 2.1.4 湿度对转化率的影响

水蒸气在实际工程中不可避免地存在,在温度为 80℃,COS 质量浓度为 1 200 mg/m<sup>3</sup>,普氮气氛条件下,分别在湿度 25%、60%、90% 时反应,考察反应湿度对催化剂活性的影响,结果见图 6。

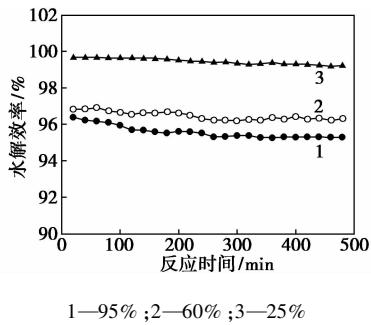


图6 不同湿度下催化剂活性变化

如图6可知,随着水蒸气含量的增加,COS转化率呈显著下降趋势。理论上水蒸气的增加会促进COS在催化剂表面的水解,但过量的水蒸气会在催化剂表面形成水膜,覆盖反应活性中心,降低反应面积,导致催化剂对COS的吸附量减少,使COS转化率下降。另外,水蒸气中含有大量的氧也会使催化剂中毒失活,影响COS的转化率。因此,在实际工程应用中,如果进气中水蒸气含量过大,应采取措施降低其水气含量,以使催化剂达到最佳催化效果同时避免催化剂中毒。

### 3 结论

(1) 将活性氧化铝进行前处理(550℃,焙烧3 h),有利于活性组分的附着和分散,提高催化效果。

(2) 氧体积分数会对COS催化水解转化率产生影响。氧体积分数的增加促进催化剂表面硫沉积,使催化剂活性中心减少,导致催化剂中毒COS水解转化率下降。

(3) 水解催化剂在低温(80℃)条件下就可以达到较佳的催化效果,从而降低了治理成本以及避免了能源的浪费。

(4) 少量的水蒸气是COS催化水解反应的必需条件,但过量的水蒸气会阻碍COS水解反应,降低催化剂活性。适当的减少水气含量,可以有效的提高水解效果。

### 参考文献

[1] 李建伟,刘金盾,张永战,等. CO<sub>2</sub> 气氛中 T-2-4 催化剂上羰基硫水解动力学研究[J]. 郑州工业大学学报,1996,17(4):19-27.

[2] 郭汉贤,苗茂谦,张允强,等. TGH-3Q 型羰基硫常低温水解催化剂及其应用[J]. 化工催化剂及其甲醇技术,2003,(5):44-49.

[3] Williams B P, Young N C, West J, *et al.* Carbonyl sulphide hydrolysis using alumina catalyst [J]. *Catal Today*, 1999, 49 (1/2/3): 99-104.

[4] Rhodes C, Riddel S A, John W, *et al.* The low-temperature hydrolysis of carbonyl sulfide and carbon disulfide: A review [J]. *Catal Today*, 2000, 59(3/4):433-464.

[5] 高志华,李春虎,戴新忠,等. 纳米铁基催化活性组分制备条件对COS催化活性的影响[J]. 煤炭转化,1997,20(3):91-94.

[6] 肖建华,彭勇,肖安陆,等. COS、CS<sub>2</sub> 低、常温水解脱除技术进展[J]. 湖北化工,2003,(3):7-9.

[7] 梁美生,李春虎,郭汉贤,等. 低温条件下羰基硫催化水解反应本征动力学研究[J]. 催化学报,2002,(4):358.

[8] 范健,雷军. COS脱除技术[J]. 安徽化工,2007,33(4):3-5.

[9] 柯明,许赛威,刘成翠,等. 常温羰基硫水解催化剂的研究进展[J]. 石油与天然气化工,2007,36(4):271-274.

[10] John West, B Peter Williams, Nicola Young, *et al.* Ni and Zn-promotion of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the hydrolysis of COS under mild conditions [J]. *Catal Commun*, 2001, (2):135-138.

[11] TAN Shi-zhao, LI Chun-hu, LIANG Zhao-sheng, *et al.* Compensation effect in catalytic hydrolysis of carbonyl sulfide at lower temperature [J]. *Catal Lett*, 1991, (8):155.

[12] Shanguan Ju, LI Chun-hu, GUO Han-xian. Hydrolysis of carbonyl sulfide and carbon disulfide over alumina based catalysts I. Study on activities of COS and CS<sub>2</sub> hydrolysis [J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 1998, 7(1):24-30.

[13] 李新学,刘迎新,魏雄辉. 羰基硫脱除技术[J]. 现代化工,2004,24(8):19-22.

[14] 李春虎,上官炬,李彦旭,等. 常低温有机硫水解催化剂及制备: 中国,97125340. 4[P]. 1998-08-05.

[15] 上官炬,郭汉贤. 氧化铝基COS、CS<sub>2</sub>水解催化剂表面碱性和催化作用[J]. 分子催化,1997,11(5):337-342.

[16] 李春虎,郭汉贤,谭世韶. 碱改性 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂表面碱强度分布与COS水解活性的研究[J]. 分子催化,1994,8(4):305-311.

[17] 上官炬. COS、CS<sub>2</sub>催化水解基础和工艺开发的研究[D]. 太原: 太原理工大学,1995.

[18] 王国兴,孔渝华,王俊士,等. 常温有机硫水解催化剂及其制备: 中国,1069673[P]. 1993-03-10.

[19] Louis D, Edgarm. Process for removing carbonyl sulphide from liquid propylene; EP,0195534[P]. 1986-02-24.

[20] Saur O, Bensitel M, Saad A B M, *et al.* The structure and stability of sulfated alumina and titania [J]. *Catalysis Today*, 1986, 99:104-110.

[21] 林建英,郭汉贤,谢克昌. 羰基硫水解催化剂的失活行为研究[J]. 宁夏大学学报:自然科学版,2001,22(2):192.

[22] 沈芳,上官炬,樊惠玲. 工艺条件对中温羰基硫水解催化转化率的影响[J]. 太原理工大学学报,2009,40(1):32-34. ■