

转化吸收型氧化锌基脱硫剂脱除 H₂S 和 COS 性能

王泽鑫, 上官炬*, 刘艳霞, 徐壹堃, 杨 颂, 樊惠玲

(太原理工大学 煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要: 以前驱物工业活性 ZnO 和碱式碳酸锌分解的 ZnO 为脱硫剂活性组分, 在引入结构助剂 γ -Al₂O₃、碱性助剂 K₂CO₃ 改性的基础上, 制备出转化吸收型氧化锌基脱硫剂。在 300 °C、空速 2000 h⁻¹ 及常压下, 考察了活性组分 ZnO 前驱物种类及不同前驱物制备的助剂 γ -Al₂O₃ 对氧化锌基脱硫剂脱除硫化物性能的影响。结果表明: 改性氧化锌基脱硫剂的孔隙结构和碱性显著影响其脱硫性能。与工业活性 ZnO 制备的氧化锌脱硫剂相比, 以碱式碳酸锌分解的 ZnO 制备的脱硫剂对硫化氢的脱除效率和穿透硫容更高, 穿透硫容约增加 10 倍。不同前驱物制备的 γ -Al₂O₃ 对氧化锌基脱硫剂脱硫性能有较大影响。其中, 拟薄水铝石分解的 γ -Al₂O₃ 显著提高了氧化锌基脱硫剂脱硫性能, 穿透硫容达 12.18%。以碱式碳酸锌分解 ZnO 为活性组分, 添加拟薄水铝石分解的 γ -Al₂O₃ 和碱性助剂 K₂CO₃ 制备的改性氧化锌基脱硫剂对 COS 的脱除起到转化与吸收作用, COS 转化率达 99.98%, 穿透硫容为 4.03%。

关键词: 转化吸收; 氧化锌; 助剂; 改性; 脱硫; 功能材料

中图分类号: TQ 546.5 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2018) 12-2024-08

Performances of Conversion-absorption Zinc Oxide Based Desulfurizers for the Removal of H₂S and COS

WANG Ze-xin, SHANGGUAN Ju*, LIU Yan-xia, XU Yi-kun, YANG Song, FAN Hui-ling

(Key Laboratory of Coal Science and Technology of Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China)

Abstract: A series of conversion-absorption ZnO based desulfurizers were prepared by using industrial ZnO and ZnO obtained by basic zinc carbonate decomposition as active component respectively, γ -Al₂O₃ as structure additive and K₂CO₃ as basic additive. The effects of ZnO precursors and γ -Al₂O₃ precursors on the desulfuration properties of prepared ZnO based desulfurizers were investigated at 300 °C and atmospheric pressure with a gas space velocity of 2000 h⁻¹. The results showed that the pore structure and basicity of ZnO based desulfurizers could significantly affect their desulfuration properties. The desulfurizer using ZnO obtained by basic zinc carbonate decomposition as the active component had high removal efficiency and good breakthrough sulfur capacity, and the breakthrough sulfur capacity was increases about 10 times comparing with that of the desulfurizer using industrial ZnO as the active component. In addition, the γ -Al₂O₃ prepared by different precursors had influences on the desulfuration properties of the prepared ZnO based desulfurizers. The γ -Al₂O₃ decomposed from pseudo boehmite obviously improved desulfuration properties of the desulfurizers, the breakthrough sulfur capacity was 12.18%. Among these desulfurizers, the desulfurizer using ZnO decomposed from basic zinc carbonate as the active component, γ -Al₂O₃ decomposed from pseudo boehmite as the structure additive and K₂CO₃ as the alkaline additive, could convert and absorb COS with a COS conversion of 99.98% and a breakthrough sulfur capacity of 4.03%.

Key words: conversion-absorption; zinc oxide; additives; modification; desulfurization; functional materials

收稿日期: 2017-12-15; 定用日期: 2018-05-21; DOI: 10.13550/j.jxhg.20171015

基金项目: 国家自然科学基金 (20976116); 2016 年度山西省科技重大专项 (MJH2016-03)

作者简介: 王泽鑫 (1991—), 男, 硕士生, E-mail: wangzf9102@163.com。联系人: 上官炬 (1962—), 男, 教授, 电话: 0351-6010530, E-mail: shanggj62@163.com。

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (20976116); 2016 Major Science and Technology Project of Shanxi Province (MJH2016-03)

煤制气中存在的含硫气体 (主要有 H₂S、COS) 会致使后续合成中催化剂中毒、仪器设备腐蚀、产品质量下降及生态环境破坏, 最终妨碍煤制气绿色、清洁、高效地开发与利用。因此, 煤制气的脱硫净化非常必要^[1-2]。煤制气脱硫净化方法中的干法脱硫技术因脱硫温度区域宽、精度高、效率高、可脱除多种形态硫化物等优点而被应用于精细脱除煤制气中硫化物。金属氧化物脱硫剂有 Fe、Zn、Mn 等氧化物^[3-6]、Zn-Al、Zn-Si、Zn-Mn 等复合氧化物^[7-10]。其中, 氧化锌基脱硫剂与 H₂S 反应热力学性能最佳, 脱硫精度高, 已成为常用精细脱硫剂。但氧化锌基脱硫剂存在明显不足: 在煤制气含 CO、CO₂ 气氛中, 氧化锌脱除 H₂S 过程中产生 COS, 并难以精细脱除煤制气中已存在和脱硫过程中产生的 COS, 而 COS 比 H₂S 的负面影响更显著^[11-13]。Li^[14]等在考察 300 °C 下燃料电池燃料气脱硫时发现了 COS 的生成, COS 的产生降低了氧化锌的脱硫性能。

为了减少氧化锌基脱硫剂脱硫过程中 COS 的生成, 本课题组前期研究提出改善脱硫剂微观结构、添加改性助剂制备改性氧化锌脱硫剂, 将有机硫的水解转换与无机硫的脱除相结合, 降低了脱硫过程中出口 COS 的浓度^[15-17]。但并未进一步系统探讨活性组分 ZnO 前驱物和助剂 γ -Al₂O₃ 前驱物对氧化锌基脱硫剂脱除 H₂S 性能的影响。为了减少氧化锌基脱硫剂脱硫过程中 COS 的生成, 并实现一步脱硫过程中同时脱除 H₂S 和 COS, 本文主要考察了氧化锌基脱硫剂活性组分 ZnO 前驱物类型、 γ -Al₂O₃ 前驱物类型对制备的氧化锌基脱硫剂脱除 H₂S 性能的影响, 并探讨了改性氧化锌基脱硫剂转化吸收脱除 COS 的机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

工业活性 ZnO, 工业品, 石家庄荣胜化工有限责任公司; 碱式碳酸锌分解的活性 ZnO, 碱式碳酸锌在 500 °C, 恒温焙烧 4~6 h 分解所得^[16]。碱式碳酸锌, 工业品, 常州市武进康佳化工有限公司; 氢氧化铝、拟薄水铝石, 工业品, 山东淄博诺达有限公司; γ -Al₂O₃ 分别由氢氧化铝和拟薄水铝石在 550 °C, 恒温焙烧 4~6 h 分解所得。碱性助剂 K₂CO₃, 工业品, 文水县振兴化肥有限公司。H₂S 体积分数为 99.9%、COS 体积分数为 99.9%、N₂ 体积分数为 99.95%, 太原钢铁集团有限公司提供。

D/max-2500 型 X 射线衍射仪, 日本 Rigaku 公司; JW-BK122W 型氮吸附分析仪, 北京精密高博科学技术有限公司; F-前挤式双螺杆挤条机, 天津北洋励兴科技有限公司; TXS-II 微量硫分析仪, 山西天新分析仪器厂。

1.2 制备

首先, 分别准确称取一定量 ZnO、K₂CO₃、 γ -Al₂O₃ (ZnO 质量分数为 85%~100%, K₂CO₃ 质量分数为 0~5%; γ -Al₂O₃ 质量分数为 0~10%), 研磨均匀混合。接着, 将适量蒸馏水缓慢加入粉体使其充分混合均匀, 直至成团, 挤条成型。然后, 将条形样品置于坩埚内, 放入烘箱中干燥, 干燥温度从室温升至 120 °C, 恒温 2~4 h; 最后, 将干燥后的样品置于马弗炉中焙烧, 焙烧温度从室温升至 550 °C, 恒温 4~6 h, 制备出系列改性氧化锌基脱硫剂。

以工业活性 ZnO 为脱硫剂活性组分, 依据没有添加助剂、添加质量分数为 5%K₂CO₃、添加质量分数为 5%K₂CO₃ 和质量分数为 10%氢氧化铝分解的 γ -Al₂O₃、添加质量分数为 5%K₂CO₃ 和质量分数为 10%拟薄水铝石分解的 γ -Al₂O₃, 制备的系列氧化锌基脱硫剂分别命名为 Z1、Z2、Z3、Z4; 以碱式碳酸锌分解的活性 ZnO 为脱硫剂活性组分, 配方同上, 制备的系列氧化锌基脱硫剂分别命名为 Z5、Z6、Z7、Z8。

1.3 脱硫剂表征

XRD 表征: 采用 Cu K α 射线, 电压 40 kV, 电流 20 mA, 扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim 85^\circ$, 扫描速率 $8^\circ/\text{min}$ 。

脱硫剂的孔隙结构用氮吸附 (BET) 方法来测定。采用 BET 多点法和 BJH 公式分别计算脱硫剂的比表面积及孔容、孔径。

1.4 脱硫剂活性评价

制备的氧化锌基脱硫剂脱硫活性采用固定床反应器测试, 反应器内径 20 mm, 长度为 590 mm。

脱除 H₂S 的实验在 300 °C、空速 2000 h⁻¹、常压下, 氧化锌脱硫剂与质量浓度为 $(3.0\sim 3.5)\times 10^{-3}$ g/L 的 H₂S 进行反应。脱除 COS 的实验在 300 °C、空速 2000 h⁻¹、常压下, 氧化锌脱硫剂与质量浓度为 $(3.0\sim 3.5)\times 10^{-3}$ g/L 的 COS 进行反应。

首先, 将适量的粒径为 $\Phi 3$ mm、L3 mm 的脱硫剂装入石英管中, 装填体积 15 mL, 装填高度 6 cm; 接着, 将反应管装入由程序控温的高温管式反应炉中, 反应温度由室温按程序升到指定温度。由 H₂S 或 COS 气体和平衡气 N₂ 组成的混合气通过脱硫剂床层, 气体流量通过流量计控制与计量。反应进出

口气体中 H₂S、COS 的质量浓度采用 TXS-II 微量硫分析仪测定。当出口硫化氢质量浓度 ≥ 1.5 × 10⁻⁷ g/L (出口羰基硫质量浓度 ≥ 2.7 × 10⁻⁷ g/L) 时, 脱硫剂被定义为穿透, 所对应的时间即为穿透时间 (h), 所对应吸收 H₂S (COS) 的容量为穿透硫容 (%)。穿透硫容以及羰基硫转化吸收率按下式计算。

$$W_{sc} / \% = \frac{m_s}{m} \times 100 \quad (1)$$

式中: W_{sc}—脱硫剂的穿透硫容, %; m_s—脱硫剂吸收硫的质量, g; m—脱硫剂的质量, g。

$$X / \% = \frac{\rho_{in} - \rho_{out}}{\rho_{in}} \times 100 \quad (2)$$

式中: X—羰基硫转化吸收率, %; ρ_{in}—进口羰基硫质量浓度, g/L; ρ_{out}—出口羰基硫质量浓度, g/L。

2 结果与讨论

2.1 不同 ZnO 前驱物所制脱硫剂的物相组成对比

由工业活性 ZnO 和碱式碳酸锌分解活性 ZnO 制备的氧化锌基脱硫剂 (Z1 和 Z5) 以及添加助剂 K₂CO₃ 制备的氧化锌基脱硫剂 (Z2 和 Z6) 的 XRD 谱图见图 1。

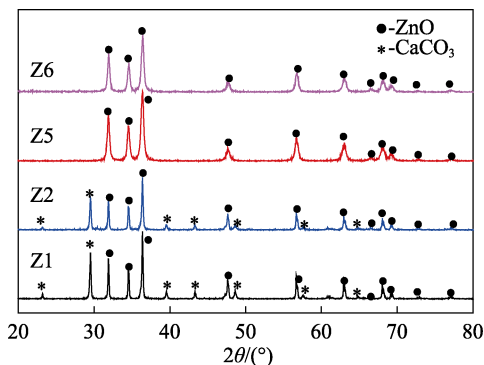


图 1 氧化锌基脱硫剂 Z1、Z2、Z5 和 Z6 的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of zinc oxide based desulfurizers Z1, Z2, Z5 and Z6

从图 1 可以看出, Z5 的 XRD 谱图上只有一类 ZnO 晶体衍射峰, 其衍射峰分别处于 2θ=31.7°、34.4°、36.2°、47.5°、56.6°、62.8°、66.3°、67.9°、69.1°、72.5°、76.9°等处, 依次归属于 ZnO 晶体 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)、(201)、(004)、(202) 晶面。由此推断, Z5 主要成分为 ZnO。与此对比发现, Z1 的 XRD 谱图却有两类衍射峰。除了 ZnO 晶体的衍射峰外, 还有 CaCO₃ 晶体衍射峰。Z1 的 CaCO₃ 晶体衍射峰分别处于 2θ=23.0°、29.4°、39.4°、43.1°、48.5°、57.4°、64.6°处, 依次归属于 CaCO₃ 晶体的 (012)、(104)、(113)、(202)、(116)、(122)、(300) 晶面。由此推断, Z1

除了主要成分 ZnO 外, 还含有少量的 CaCO₃ 成分。

由图 1 还可知, 添加碱性助剂 K₂CO₃ 后, Z2、Z6 脱硫剂中主要成分仍为 ZnO, 未出现明显的 K₂CO₃ 峰, 说明脱硫剂中 K₂CO₃ 含量较少。由此可知, 添加助剂 K₂CO₃ 不会改变氧化锌脱硫剂主体结构。

对比两种 ZnO 基脱硫剂的 ZnO 晶体衍射峰形发现, 虽然两种 ZnO 基脱硫剂衍射峰形都属于明锐尖峰, 均为 ZnO 晶体结构。但相比碱式碳酸锌分解的活性 ZnO, 工业活性 ZnO 基脱硫剂衍射峰形长且尖, 峰宽相对较窄, 结晶程度更好。

2.2 ZnO 前驱物及 γ-Al₂O₃ 前驱物对氧化锌基脱硫剂孔隙结构影响

制备的系列氧化锌基脱硫剂的比表面积、孔体积、孔径等孔隙结构参数测定结果见表 1。

表 1 系列氧化锌脱硫剂孔隙结构参数

Table 1 Pore structure of zinc oxide based desulfurizers

	BET 比表面积 / (m ² /g)	BJH 孔体积 / (cm ³ /g)	平均孔径 / nm
Z1	4.12	0.027	22.63
Z2	2.73	0.031	45.51
Z3	4.75	0.030	22.09
Z4	6.72	0.022	11.14
Z5	21.33	0.205	37.27
Z6	8.84	0.170	72.98
Z7	22.21	0.118	20.27
Z8	23.20	0.129	20.96

由表 1 可以看出, 由工业活性 ZnO 制备的氧化锌基脱硫剂 Z1 的比表面积、孔体积、孔径比碱式碳酸锌分解活性 ZnO 制备的氧化锌基脱硫剂 Z5 小。而添加助剂对制备的氧化锌基脱硫剂的孔隙结构产生不同的影响。对比 ZnO 基脱硫剂 Z1、Z2 及 Z5、Z6 发现, 添加碱性助剂 K₂CO₃ 后, 无论哪一种活性 ZnO 制备的氧化锌基脱硫剂的比表面积均减小, 而孔径变大。结合图 1 中 Z2、Z6 的 XRD 谱图, 添加碱性助剂 K₂CO₃ 后, 使 ZnO 基脱硫剂衍射峰高降低, 半峰宽变宽, 结晶程度下降, 影响到脱硫剂孔隙结构。对比 ZnO 基脱硫剂 Z1、Z4 及 Z5、Z8 发现, 添加结构助剂 γ-Al₂O₃ 之后, 无论哪一种活性 ZnO 制备的氧化锌基脱硫剂的比表面积均增大, 而孔径变小。其原因在于: 添加的 γ-Al₂O₃ 拥有大的比表面积, 通常作为脱硫剂和催化剂的载体去改善脱硫剂或催化剂的孔隙结构性质。对比 ZnO 基脱硫剂 Z3、Z4 及 Z7、Z8 发现, 添加拟薄水铝石分解的 γ-Al₂O₃ 比添加氢氧化铝分解的 γ-Al₂O₃ 对氧化锌基脱硫剂比表面积的改善更为明显。拟薄水铝石和氢

氧化铝在相同温度下分解产物均为 γ -Al₂O₃, 拟薄水铝石和氢氧化铝形态不同, 热分解所得 γ -Al₂O₃ 晶体形态、颗粒大小均有所差异^[18]。这种差异影响到氧化锌基脱硫剂的孔隙结构。

2.3 系列氧化锌基脱硫剂脱除 H₂S 和 COS 性能

2.3.1 ZnO 先驱物对氧化锌基脱硫剂脱除 H₂S 性能的影响

工业活性 ZnO 和碱式碳酸锌分解活性 ZnO 为原料制备的氧化锌基脱硫剂 (Z1 和 Z5) 脱除 H₂S 的穿透曲线如图 2 所示。

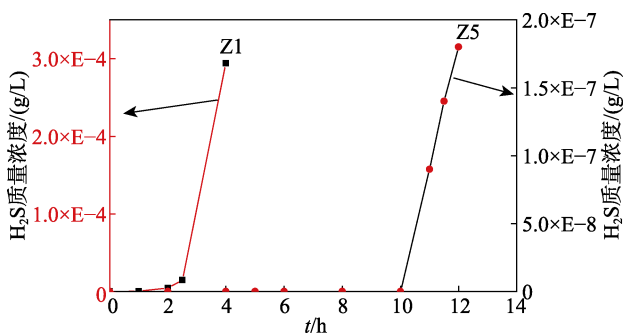


图 2 Z1 和 Z5 的 H₂S 穿透曲线

Fig. 2 Breakthrough curves of H₂S for Z1 and Z5

从图 2 可以看出, 由工业活性 ZnO 制得的氧化锌基脱硫剂 Z1 脱除 H₂S 的穿透曲线较陡, 脱硫过程中短时间内出口 H₂S 质量浓度快速增长。当反应到 1 h 时, 出口 H₂S 质量浓度达到 1.5×10^{-7} g/L; 当反应到 2 h 时, 出口 H₂S 质量浓度为 4.44×10^{-6} g/L, 当反应到 4 h 时, 出口 H₂S 质量浓度近 3.0×10^{-4} g/L。以出口 H₂S 质量浓度为 1.5×10^{-7} g/L 为穿透点, Z1 的 H₂S 穿透硫容仅为 0.60%。

从图 2 可以看出, 由碱式碳酸锌分解活性 ZnO 制得的氧化锌基脱硫剂 Z5 脱除 H₂S 的穿透曲线较平缓, 脱硫过程中穿透时间较长, 脱硫剂出口 H₂S 质量浓度前期非常低且后期增长缓慢。当反应时间达 12 h 时, 出口 H₂S 质量浓度仅为 1.8×10^{-7} g/L, 当出口 H₂S 质量浓度达到穿透点时, Z5 的 H₂S 穿透硫容达 7.13%。与 Z1 脱除 H₂S 的穿透硫容相比, Z5 脱除 H₂S 的穿透硫容约增加 10 倍。

为进一步探讨不同类型 ZnO 对制备的氧化锌基脱硫剂脱除 H₂S 性能的影响, 对两种氧化锌基脱硫剂 (Z1 和 Z5) 脱硫前、后的物相进行了 XRD 表征, 结果见图 3、4。

从图 3 可知, 由工业活性 ZnO 制备的氧化锌基脱硫剂 Z1 脱硫后的衍射峰主要有 CaCO₃、ZnO、ZnS, 并且 ZnS 的衍射峰数量较少。杂质 CaCO₃ 在脱硫前后并未发生变化, 说明杂质 CaCO₃ 不参与脱硫反应, 但杂质的存在会占据脱硫剂表面脱硫活性

位点。结合孔隙结构 BET 参数可知, Z1 的比表面积和孔体积较小, 反应物 H₂S 分子难以进入脱硫剂内部, 致使 H₂S 分子只与脱硫剂外表面 ZnO 反应, 脱硫剂硫容利用率低、脱硫性能差。

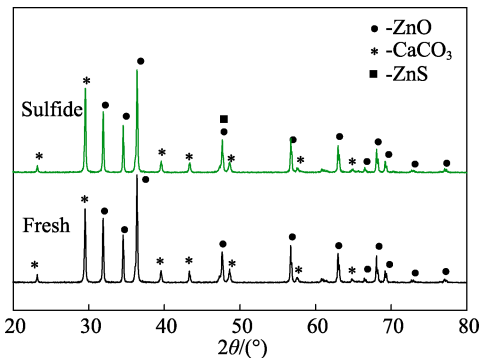


图 3 Z1 脱硫前、后 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of Z1 before and after desulfurization

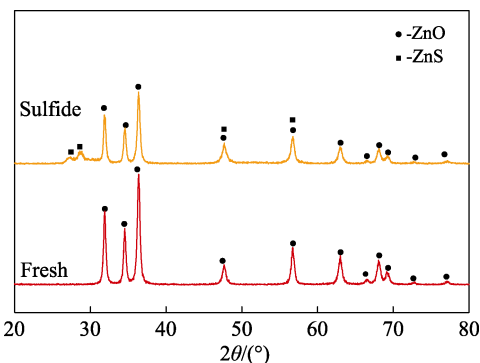


图 4 Z5 脱硫前、后 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of Z5 before and after desulfurization

由图 4 可知, 由碱式碳酸锌分解活性 ZnO 制备的氧化锌基脱硫剂 Z5 脱硫后的衍射峰主要是 ZnO 和 ZnS。Z5 脱硫后在 $2\theta=27.2^\circ$ 、 28.6° 、 47.6° 、 56.5° 处有 ZnS 的衍射峰, 依次归属于 ZnS 的 (100)、(111)、(220)、(311) 晶面。结合前面孔隙结构 BET 参数可知, Z5 的比表面积较大, 为脱硫反应提供了较多表面活性位点, 致使脱硫效率高, 活性组分利用率较高, 脱硫性能较好。

2.3.2 碱性助剂 K₂CO₃ 对氧化锌基脱硫剂脱除 H₂S 性能的影响

H₂S 是酸性气体, 用 ZnO 脱除时, 表面吸附是重要过程。脱硫表面吸附速率与脱硫剂表面电子浓度 (价电子数与原子数之比) 有关。脱硫剂碱性越强, 氧化锌脱硫剂表面的电子越多, 越有利于 H₂S 的吸附和脱除^[19]。K₂CO₃ 作为碱性物质, 将 K₂CO₃ 引入氧化锌基脱硫剂中, 可增强氧化锌基脱硫剂表面碱性。

两种不同类型活性 ZnO 添加碱性助剂 K₂CO₃ 制备的氧化锌基脱硫剂 (Z2 和 Z6) 脱除 H₂S 的穿透曲线如图 5 所示。

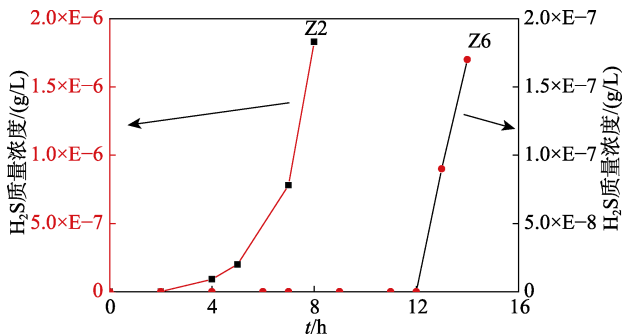


图 5 Z2 和 Z6 的 H₂S 穿透曲线
Fig. 5 Breakthrough curves of H₂S for Z2 and Z6

对比图 5 与图 2 可以看出,添加碱性助剂 K₂CO₃ 改性的工业活性 ZnO 基脱硫剂 Z2 出口 H₂S 质量浓度与 Z1 相比明显降低,脱除 H₂S 穿透时间由原来 1 h 延长到 5 h,脱除 H₂S 穿透硫容由 0.60 % 大幅增加到 2.91%。

对比图 5 与图 2 还可以看出,与 Z5 相比,添加碱性助剂 K₂CO₃ 改性的碱式碳酸锌分解活性 ZnO 基脱硫剂 Z6 出口 H₂S 质量浓度基本不变,脱除 H₂S 穿透时间由原来的 12 h 延长到 14 h,脱除 H₂S 穿透硫容由 7.13% 增加到 7.74%。

尽管将碱性助剂 K₂CO₃ 引入氧化锌基脱硫剂中可增加脱硫剂表面碱性位,有利于脱硫剂对 H₂S 的吸附脱除,提高了脱硫效率,但对不同氧化锌基脱硫剂脱除 H₂S 性能的影响还是存在差异。结合 XRD 谱图以及孔隙结构参数结果, K₂CO₃ 加入脱硫剂中不会改变脱硫剂中活性组分的晶相结构,可影响氧化锌基脱硫剂孔隙结构及表面碱性。脱硫剂的表面碱性改善了氧化锌基脱硫剂脱除 H₂S 的性能。

对比 Z1、Z2、Z5、Z6 对硫化氢脱除情况发现,活性组分 ZnO 前驱物对脱硫剂脱硫活性有较大影响。这种影响与脱硫剂的表面积和孔结构有关^[19]。工业活性 ZnO 以菱锌矿为原料,而分解的活性 ZnO 以碱式碳酸锌为原料。结合 XRD 谱图及孔隙结构参数结果可知,活性组分 ZnO 原料组分和孔隙结构的差异,造成脱硫剂吸硫能力和穿透硫容的差异。

2.3.3 结构助剂 γ -Al₂O₃ 前驱物对氧化锌基脱硫剂脱除 H₂S 性能的影响

活性 γ -Al₂O₃ 是一种多孔、具有高分散度的固体物质,有很大的比表面积,其微孔结构具有催化作用所要求的特性,如:吸附性能、表面酸性及热稳定性等,主要用作干燥剂、吸附剂、催化剂以及催化剂载体^[20]。氧化锌基脱硫剂脱除 H₂S 是气固相非催化反应, H₂S 在脱硫剂孔隙中的内扩散传质对脱硫剂脱除 H₂S 非常重要。本文采用氢氧化铝和拟薄水铝石两种物质作为 γ -Al₂O₃ 前驱物,考察了制备的氧化锌基脱硫剂脱除 H₂S 性能。由前驱物氢氧化铝

分解的 γ -Al₂O₃ 改性工业活性 ZnO 和碱式碳酸锌分解活性 ZnO 制备的氧化锌基脱硫剂 (Z3 和 Z7) 脱除 H₂S 的穿透曲线如图 6 所示。

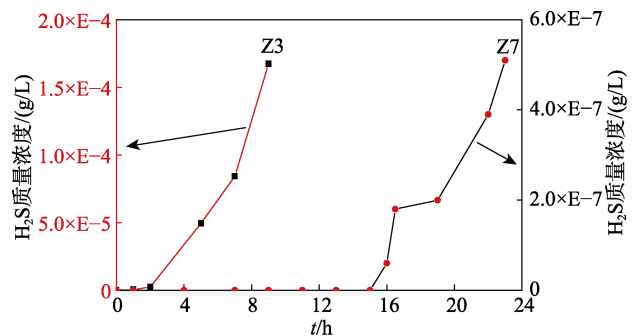


图 6 Z3 和 Z7 的 H₂S 穿透曲线
Fig. 6 Breakthrough curves of H₂S for Z3 and Z7

比较图 6 与图 2 中 Z1 可以看出,引入氢氧化铝分解的 γ -Al₂O₃ 后,工业活性 ZnO 制备的氧化锌基脱硫剂 Z3 脱除 H₂S 穿透曲线没有明显的变化,但与图 5 中 Z2 相比脱除 H₂S 穿透曲线有较大变化。当反应到 1 h 时,出口 H₂S 质量浓度为 4.8×10^{-7} g/L,当出口 H₂S 质量浓度超过穿透点时,Z3 脱除 H₂S 穿透硫容仅为 0.56%。

对比图 6 与图 2、图 5 还可以看出,引入氢氧化铝分解的 γ -Al₂O₃ 后,碱式碳酸锌分解活性 ZnO 制备的氧化锌基脱硫剂 Z7 脱除 H₂S 穿透曲线出现明显的变化。Z7 出口 H₂S 质量浓度明显降低,脱除 H₂S 穿透时间由 Z6 的 14.0 h 延长到 16.5 h,穿透硫容由 Z6 的 7.74% 大幅增加到 9.12%。

以工业氢氧化铝分解的 γ -Al₂O₃ 作为结构助剂可以改善脱硫剂孔隙结构,同时 γ -Al₂O₃ 具有独特的表面酸性性质^[21],可减弱脱硫剂表面碱性。工业氢氧化铝分解的 γ -Al₂O₃ 对不同类型的活性 ZnO 制备的氧化锌基脱硫剂综合影响效果不同。

由前驱物拟薄水铝石分解的 γ -Al₂O₃ 改性工业活性 ZnO 和碱式碳酸锌分解活性 ZnO 制备的氧化锌基脱硫剂 (Z4 和 Z8) 脱除 H₂S 的穿透曲线如图 7 所示。

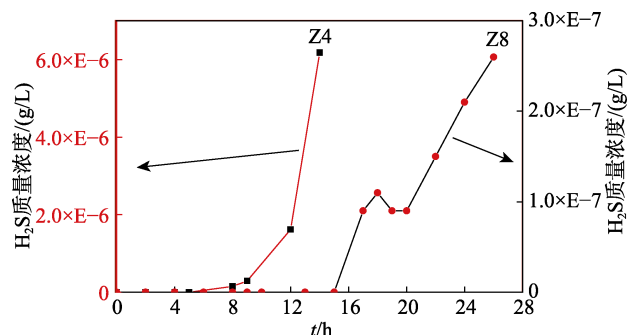


图 7 Z4 和 Z8 的 H₂S 穿透曲线
Fig. 7 Breakthrough curves of H₂S for Z4 and Z8

比较图 7 与图 6 可以看出, 引入拟薄水铝石分解的结构助剂 γ -Al₂O₃ 后, 由工业活性 ZnO 制备的氧化锌基脱硫剂 Z4 与 Z3 相比脱除 H₂S 穿透曲线出现明显变化, 出口 H₂S 质量浓度显著降低。当反应到 8 h 时, 出口 H₂S 质量浓度为 1.5×10^{-7} g/L, 当出口 H₂S 质量浓度超过穿透点时, Z4 脱除 H₂S 穿透硫容为 4.99%。

对比图 7 与图 6 还可以看出, 引入拟薄水铝石分解的结构助剂 γ -Al₂O₃ 后, 由碱式碳酸锌分解活性 ZnO 制备的氧化锌基脱硫剂 Z8 脱除 H₂S 穿透曲线与 Z7 相比出现明显的变化, 出口 H₂S 质量浓度明显降低。脱除 H₂S 穿透时间由原来的 16.5 h 延长到 22.0 h, 脱除 H₂S 穿透硫容由 Z7 的 9.12% 大幅增加到 12.18 %。

拟薄水铝石作为一种纳米晶相的含水氢氧化物, 是制备高活性 γ -Al₂O₃ 的最佳原料^[22]。 γ -Al₂O₃ 具备多孔性、高分散度、高比表面积、良好的吸附性、热稳定性以及表面酸性性质^[20], 对酸性气体有一定的吸附作用^[23]。拟薄水铝石分解制备的 γ -Al₂O₃ 对氧化锌基脱硫剂的颗粒分散作用更好, 能有效改善脱硫剂的孔隙结构, 有利于 H₂S 进入氧化锌基脱硫剂内部发生反应, 提高脱硫剂脱除 H₂S 性能。

对比 Z3、Z4 和 Z7、Z8 氧化锌基脱硫剂脱除 H₂S 情况可知, 不论工业活性 ZnO, 还是碱式碳酸锌分解活性 ZnO, 在添加助剂 K₂CO₃ 和 γ -Al₂O₃ 后, 制备的氧化锌脱硫剂脱除 H₂S 的性能均有改变。其中, 拟薄水铝石分解的 γ -Al₂O₃ 较氢氧化铝分解的 γ -Al₂O₃ 对氧化锌基脱硫剂脱除 H₂S 活性改善效果更明显。拟薄水铝石分解的活性 γ -Al₂O₃ 比一般的 γ -Al₂O₃ 活性高, 适宜做催化剂载体^[18]。 γ -Al₂O₃ 的活性、晶体形态、颗粒大小的差异可影响氧化锌基脱硫剂脱除 H₂S 的活性。

2.3.4 改性氧化锌基脱硫剂对脱除 COS 性能的影响

传统氧化锌脱硫剂难以脱除 COS, COS 的存在会降低脱硫剂脱硫效率及活性组分利用率。作者认为, 可通过改进氧化锌基脱硫剂性能, 来增加脱硫剂转化吸收 COS 能力^[15]。

本文考察了未添加助剂与添加结构助剂拟薄水铝石分解的 γ -Al₂O₃ 和碱性助剂 K₂CO₃ 制备的氧化锌基脱硫剂 (Z5 和 Z8) 对 COS 的脱除性能。在氧化锌基脱硫剂脱除 COS 的实验中, N₂ 作为反应平衡气, 反应前期气体组分为 COS/N₂ (COS 与 N₂ 体积比为 0.12 : 99.88) 的混合气体, 在反应后期气体中夹带一定量水。COS 质量浓度维持在 $(3.0 \sim 3.5) \times 10^{-3}$ g/L。氧化锌基脱硫剂 Z5 脱除 COS 时, 出口 H₂S 质量浓度、COS 质量浓度随时间变化曲线如图 8 所示。

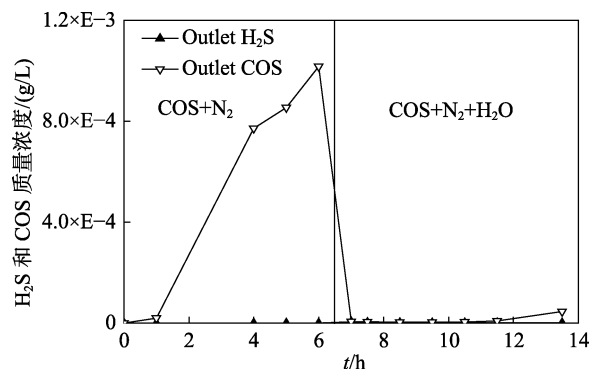


图 8 Z5 脱除 COS 曲线

Fig. 8 Curve of COS removal for Z5

从图 8 可以看出, Z5 脱除 COS 的过程中, 反应前 6 h, 出口 COS 质量浓度呈递增趋势, 反应初期出口 COS 质量浓度变化较快, 增长幅度较大。在反应 1 h 时, 出口 COS 质量浓度为 1.9×10^{-5} g/L, COS 转化吸收率为 99.37%。当反应进行到 6 h 时, 出口 COS 质量浓度达到 1.0×10^{-3} g/L, COS 转化吸收率为 69.57%。在反应过程中出口 H₂S 浓度未检出。以出口 COS 质量浓度 2.7×10^{-7} g/L 为脱除 COS 穿透指标, Z5 脱除 COS 的穿透硫容仅为 0.31%。氧化锌脱硫剂对 COS 只有物理吸附脱除过程, 随着反应进行, 氧化锌物理吸附 COS 的能力下降, 致使出口 COS 浓度急剧增大。

当反应进行到 7 h 时, 在反应气体中通入一定量的水, 发现脱硫剂出口 COS 质量浓度大幅降低, 从 6 h 的 1.0×10^{-3} g/L 降低到 7 h 的 6.1×10^{-6} g/L。脱硫剂出口 COS 质量浓度呈先减小后增大趋势, 反应进行到 13.5 h 时, 出口 COS 质量浓度达到了 4.6×10^{-5} g/L, 远低于无水气氛下的出口 COS 质量浓度。在反应 7 h 时, 出口检测到 H₂S, 且质量浓度为 5.5×10^{-6} g/L。随着反应进行, H₂S 质量浓度有所降低。反应气氛中夹带水时, 氧化锌基脱硫剂对 COS 脱除为化学吸附脱除过程, 并且有微弱的转化作用。Sasaoka^[24] 等研究 ZnO 与 COS 的反应特征时认为, H₂S 更易与 ZnO 反应, 受煤气中水分的影响, COS 首先发生水解转化为 H₂S, 而后转化的 H₂S 与 ZnO 进行脱除反应。

氧化锌基脱硫剂 Z8 脱除 COS 时, 出口 H₂S 质量浓度、COS 质量浓度随时间变化曲线如图 9 所示。

从图 9 可以看出, Z8 脱除 COS 的过程中, 脱硫剂出口 COS 质量浓度、H₂S 质量浓度变化较为平缓。反应前期, 脱硫剂出口 COS 质量浓度缓慢增长, 反应进行到 7 h 时, 出口 COS 质量浓度仅为 8.0×10^{-8} g/L。在反应进行到 13 h 时, 出口 COS 质量浓度达到了 2.7×10^{-7} g/L, COS 转化吸收率为 99.98%。脱硫剂出口 H₂S 质量浓度波动相对较大, 呈快速增长

趋势, 在反应 13 h 时, 出口 H_2S 质量浓度达到 $1.1 \times 10^{-7} \text{ g/L}$ 。Z8 脱除 COS 过程中, 当脱硫剂出口 COS 质量浓度突破 $2.7 \times 10^{-7} \text{ g/L}$ 时, 对应的穿透硫容为 4.03 %。

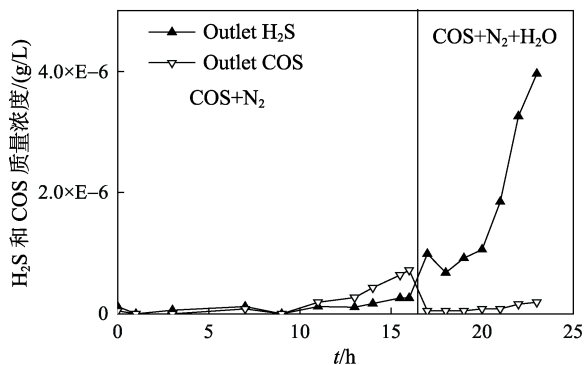


图 9 Z8 脱除 COS 曲线

Fig. 9 Curve of COS removal for Z8

当反应进行到 17 h 时, 在反应气体中通入一定量的水, 在含水的反应气氛中脱除 COS。结果发现, 氧化锌基脱硫剂出口 COS 和 H_2S 质量浓度呈现不同变化趋势。脱硫剂出口 COS 质量浓度为下降趋势, 从 16 h 的 $7.2 \times 10^{-7} \text{ g/L}$ 减小到 17 h 时的 $2.0 \times 10^{-8} \text{ g/L}$, COS 转化吸收率为 99.99%。反应时间达到 23 h 时, 出口 COS 质量浓度仅为 $1.9 \times 10^{-7} \text{ g/L}$, 低于 $2.7 \times 10^{-7} \text{ g/L}$ 的穿透指标。而脱硫剂出口 H_2S 质量浓度则为上升趋势, 反应进行到 17 h, 出口 H_2S 质量浓度为 $9.9 \times 10^{-7} \text{ g/L}$, 高于 16 h 时的 $2.6 \times 10^{-7} \text{ g/L}$ 。随着反应进行, 出口 H_2S 质量浓度逐渐增大, 在反应到 23 h 时达到 $4.0 \times 10^{-6} \text{ g/L}$ 。

改性氧化锌基脱硫剂脱除 COS 与传统氧化锌基脱硫剂不同, COS 首先化学吸附在脱硫剂碱性表面, 与表面吸附态的水发生反应转化成 H_2S , 生成的 H_2S 与 ZnO 反应生成 ZnS , 达到脱除 COS 的目的。改性氧化锌基脱硫剂上的碱性助剂 K_2CO_3 、结构助剂 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为 COS 水解催化活性中心, 对 COS 的水解有较强的催化作用^[16]。这从图 9 脱硫过程中出口 COS 和 H_2S 质量浓度变化可得到证实。在脱硫后期反应气氛中夹带水后, 随着 COS 水解反应物中水的增加, COS 水解反应速率进一步加快, 气体中 COS 大部分水解转化为 H_2S , 出口 COS 质量浓度明显下降。同时, 随着脱硫反应的进行, 氧化锌基脱硫剂吸收脱除 H_2S 效率逐渐下降, 出口 H_2S 质量浓度逐渐上升。对比 Z5 和 Z8 对 COS 的脱除性能发现, Z8 脱硫剂对 COS 的脱除起转化吸收的作用。

3 结论

(1) 不同前驱物获得的活性组分 ZnO 制备的氧

化锌基脱硫剂脱硫性能差别较大。工业活性 ZnO 因含杂质, 孔隙结构小, 难以高效脱除 H_2S , 不适合做转化吸收型吸附剂活性组分。碱式碳酸锌分解活性 ZnO 制备的氧化锌基脱硫剂脱除 H_2S 活性高, 穿透硫容约增加 10 倍。

(2) 碱性助剂 K_2CO_3 引入氧化锌基脱硫剂中, 虽然对脱硫剂孔隙结构没有改善, 但碱性助剂改善了脱硫剂的表面碱性, 有利于脱硫剂脱除 H_2S 。

(3) 结构助剂 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 引入氧化锌基脱硫剂中, 明显改善了氧化锌基脱硫剂孔隙结构, 有利于脱硫剂脱除 H_2S 。但结构助剂 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 前驱物不同, 所改性的氧化锌基脱硫剂脱除 H_2S 性能存在差异。以拟薄水铝石分解的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 改性的氧化锌基脱硫剂脱除 H_2S 能力更高, 穿透硫容达到 12.18%。

(4) 以碱式碳酸锌分解活性 ZnO 为活性组分, 添加拟薄水铝石分解的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、碱性助剂 K_2CO_3 制备的改性氧化锌基脱硫剂对脱除 COS 起转化与吸收作用。

参考文献:

- [1] Zhang Jilong (张继龙), Li Qing (李晴), Tie Cheng (帖呈), *et al.* Status and development trends of coke oven gas utilization [J]. Coal Chemical Industry (煤化工), 2013, 41(3): 203-207.
- [2] Li Yulong (李玉龙), Guo Shuqiang (郭曙强), Wu Juan (吴娟), *et al.* Performance improvement of the supported $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sorbent [J]. Coal Conversion (煤炭转化), 2012, 35(2): 81-84.
- [3] Fan H L, Xie K C, Shangguan J, *et al.* Effect of calcium oxide additive on the performance of iron oxide sorbent for high-temperature coal gas desulfurization [J]. Journal of Energy Chemistry, 2007, 16(4): 404-408.
- [4] Yang H, Tatarchuk B. Novel-doped zinc oxide sorbents for low temperature regenerable desulfurization applications [J]. Aiche Journal, 2010, 56(11): 2898-2904.
- [5] Siriwardane R, James I, Simonyi T. Regenerable multifunctional sorbent development for sulfur and chloride removal from coal-derived synthesis gas [J]. Energy & Fuels, 2010, 24(8): 4226-4230.
- [6] Karvan O, Sirkecioğlu A, Atakül H. Investigation of nano-CuO/mesoporous SiO_2 materials as hot gas desulphurization sorbents [J]. Fuel Processing Technology, 2009, 90(12): 1452-1458.
- [7] Tajizadegan H, Rashidzadeh M, Jafari M, *et al.* Novel $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ composite particles as sorbent for low temperature H_2S removal [J]. Chinese Chemical Letters, 2013, 24(2): 167-169.
- [8] Liu G, Huang Z H, Kang F. Preparation of ZnO/SiO_2 gel composites and their performance of H_2S removal at room temperature [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, (215/216) (10): 166-172.
- [9] Li F G, Pan K L, Lee H M, *et al.* High-temperature gaseous H_2S removal by Zn-Mn-based sorbent [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54: 11040-11047.
- [10] Liu D, Zhou W, Jiang W. $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x/\text{ZSM-5}$ sorbents for H_2S removal at high temperature [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 284: 862-871.
- [11] Sasaoka E, Hirano S, Kasaoka S, *et al.* Characterization of reaction between zinc oxide and hydrogen sulfide [J]. Energy Fuels, 1994, 8(5): 1100-1105.

(下转第 2038 页)