

负载型煤气脱硫剂用载体的研究现状

刘洪星,王颖莉,张莹,常丽萍

(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:煤气净化用脱硫剂的载体在脱硫剂硫化再生过程中具有重要的作用,好的载体不仅可以均匀分散活性组分、增大表面积,而且能够提高其耐热性和机械强度。在分析 γ - Al_2O_3 、活性炭和 TiO_2 3 种常用载体在脱硫剂应用中存在的优势和不足的基础上,进行了载体改性的探讨,指出经过改性的载体以及复合型载体在脱硫领域将具有更为广泛的应用前景。

关键词:脱硫剂;载体; γ - Al_2O_3 ;活性炭; TiO_2

中图分类号:X701.3

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2010)03-0052-04

整体煤气化联合循环发电技术,由于其环境友好性、经济性及高效性,在世界范围内被广泛采用。煤气净化是 IGCC 工艺中的关键技术之一,尤其是热煤气中含硫气体组分的脱除。干法脱硫技术与湿法脱硫技术相比,除具有投资少、占地面积小、运行费用低、设备简单、维修方便等优点外,还可在较高温度下操作,避免了生产工艺中“冷热病”的出现和热量的损失。但脱硫剂循环稳定性差、再生困难、气氛效应严重等是目前中高温煤气脱硫剂工业化应用中必须解决的难点。被广泛关注的干法煤气脱硫用活性组分主要是单一或复合的金属氧化物^[1-2],为了改善金属氧化物的稳定性和利用效率,常常将其均匀分散于具有高比表面的各类载体上。尽管担载活性组分的载体本身一般不具有脱硫活性,但作为脱硫剂的重要组成部分,能够改善脱硫剂的物理性状,起到增大表面积、提高耐热性和机械强度的作用。载体的优化和预处理,对脱硫剂的性能达到符合工业化操作的要求具有一定的促进作用。负载型脱硫剂的载体一般选用内表面较大的孔材料,以保证对金属活性组分有分散的能力。笔者针对氧化铝、活性炭、氧化钛等常用脱硫剂载体的特性及其在脱硫剂硫化/再生过程中的作用和应用前景进行了归纳和总结。

1 氧化铝载体

已有研究认为氧化铝存在 10 种以上不同形态的结构变体,其中低温过渡态 γ - Al_2O_3 ^[3] 是一种多孔性物质,每克内表面积高达数百平方米。在氧化铝上负载 1 种或 2 种以上的金属或金属氧化物制备脱硫剂的研究较为广泛。Ko 等^[4] 研究了 6 种金属分别负载于 3 类不同载体的脱硫剂的硫化活性,认为在 Al_2O_3 上负载 Mn 和 Cu 的脱硫剂利用率最高(接近 100%),负载 Mn 脱硫剂的硫容也较高; $\omega(\text{Mn})$ 为 5% 负载于 γ - Al_2O_3 载体的脱硫剂硫化前后的比表面积为 $224.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $186.3 \text{ m}^2/\text{g}$, 远远高于以 TiO_2 、 SiO_2 作为载体的脱硫剂。Bae^[5] 研究了在氧化铝上负载氧化铜的脱硫行为,指出当 $n(\text{Al}):n(\text{Cu})$ 为 0.15 时,脱硫剂具有较高的还原性和较大的硫容,这是由于氧化铝对活性组分提供了良好的分散作用。Li 等^[6] 研究了在氧化铝上负载铁的脱硫能力,认为 $m(\text{Fe}):m(\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 2 或 3 时,铁和铝有着很好的协同作用。Jung^[7] 研究了在锌基氧化铝脱硫剂上添加过渡金属钴的金属氧化物的脱硫行为,发现其脱硫能力有很大的提高,这同样归结于氧化钴在氧化铝上良好的分散,并指出共沉淀法制备脱硫剂增大了载体的孔容,减小了孔径,进

收稿日期:2010-03-08

基金项目:国家重点基础研究发展计划“973”项目(2005CB221203);太原市科技局资助项目

作者简介:刘洪星(1982—),男,山西大同人,太原理工大学在读硕士研究生,从事煤气净化研究。E-mail:liu258072030@126.com

而对脱硫有很好的促进作用。Shaheen 等^[8]对氧化锌和氧化锰负载于氧化铝的脱硫剂在 400 ~ 1000 °C 温区的结构特性变化发现, 400 °C 时脱硫剂的比表面积最大, 达到了 218 m²/g。

γ -Al₂O₃ 载体具有许多优点, 但实际操作床层温度较高的体系中, γ -Al₂O₃ 的表面烧结和 α 相变会引起表面积剧减并导致催化剂失活, 因此必须改善 γ -Al₂O₃ 载体的结构热稳定性。在 Al₂O₃ 结构(表面)中引入阳离子结构稳定添加剂对 γ -Al₂O₃ 的烧结和相变具有显著影响, 添加剂的引入是改善氧化铝热稳定性的重要手段之一; 改进制备方法、控制氧化铝颗粒的结构和形态也是减少表面积损失和提高氧化铝热稳定性的一个重要方面。一方面可以通过添加表面活性剂等对其表面结构改性; 另一方面利用水热处理技术对其进行化学修饰。Liu 等^[9]利用羧酸非表面活性剂作为模板引导中孔 γ -Al₂O₃ 的形成, 其比表面积高达 389 m²/g。李俊诚等^[10]以 γ -Al₂O₃ 为原料, 进行水热处理条件对 γ -Al₂O₃ 的表面结构影响的研究发现, 中性温和的水热环境(140 °C)下处理氧化铝载体扩孔效果最好, 并且能阻止 γ -Al₂O₃ 载体表面生成的薄水铝石过度生长和深度扩孔, 从而避免了比表面积和孔容的大幅下降。水热改性后, 还使 γ -Al₂O₃ 表面羟基浓度提高, 表面酸性增强, 有利于增大反应活性中心数目, 提高其活性。Al₂O₃ 系载体在高压高水蒸汽分压的工业应用场合, 极易发生水合反应。添加物镁对 Al₂O₃ 进行改性, 能有效提高 Al₂O₃ 的水热稳定性, 尤其是直接制备镁铝尖晶石载体, 可保证良好的水热稳定性。李军等^[11]认为, 镁铝尖晶石的抗水合性远高于氧化铝系载体, 是一种好的载体。

2 炭载体

活性炭是一种无定形多孔碳, 有较大的比表面积(500 ~ 1000 m²/g), 具有选择性吸附的特性, 可以作为非极性吸附剂, 吸附容量大, 化学性质稳定, 经过多次吸附和解吸仍可保持原有的吸附性能。活性炭用于脱硫剂的性能由其比表面积、孔容、孔径分布等结构特性和表面化学特性决定^[12]。吴博等^[13]研究得出活性炭的脱硫能力与其表面酸碱性有着密切的关系。活性炭表面 pH 值也是影响 H₂S 脱除的一个重要因素, Foad 等^[14]认为活性炭表面 pH 值显著影响 H₂S 氧化的产物分布, 当酸性基团数或官能团超过某域值时, 对 H₂S 的穿透能力有很大影响。无水情况下, 活性炭对 H₂S 分子主要进行

物理吸附, 吸附性能很差; 有水气氛下, 即使很少量的水对 H₂S 分子吸附也有促进^[15]。对于活性炭表面发生的 H₂S 氧化反应, 增加气体湿度可提高气体吸附相的浓度、活性炭的脱硫速度和硫容量。因此, 活性炭类脱硫剂常用于有氧、高湿度气氛中 H₂S 的脱除。谭晓耀^[16]认为孔径在 1 ~ 5 nm 微孔的活性炭制作的脱硫剂, 在原料气体湿度为 0.9 左右的条件下具有最高的脱硫活性。但 Huang^[17]对有水气氛下铜基活性炭吸附 H₂S 研究结果表明, 系统中存在物理和化学吸附, 且随气体湿度的增加硫容变小, 水对硫容呈现抑制作用。

普通活性炭的脱硫精度和活性较低, 一般在使用前需要活性改性以改善其脱硫能力。活性炭的改性分为载体本身改性和负载金属化合物改性 2 种。载体本身改性方法大致分物理改性和化学改性。物理改性法是利用高温下活性气体(如水蒸气、空气等)对碳的弱氧化作用疏通和扩大活性炭的孔径; 化学改性法是将一些化学药品引入活性炭, 然后在一定温度下活化, 对活性炭表面改性。化学活性改性剂主要有碱性改性剂和酸性改性剂 2 大类, 其中碱性改性应用较为广泛。Shim 等^[18]分别用 HNO₃ 和 NaOH 对沥青基活性炭纤维进行处理的实验结果显示, 活性炭纤维对 HNO₃ 活化极为敏感, 活化后的孔体积由 0.7 m²/g 降低到 0.48 m²/g, 比表面积由 1462 m²/g 降低到 976 m²/g; 而 NaOH 处理后的孔体积降低到 0.57 m²/g, 比表面积降低到 1226 m²/g。但碱改性后的活性炭, 吸附硫容可达改性前的 4 ~ 5 倍^[19]。

负载金属化合物改性一般称为浸渍活性炭改性, 浸渍活性炭改性是指在一定溶液中浸渍活性炭, 负载的金属化合物或引入杂原子而改变炭的表面性质^[20]。文献[21]报道, 活性炭被铁、锌和铜盐浸渍改性, 由于质量稀释和小孔内吸附/二次吸附金属减小了其孔隙度, 特别是微孔体积, 但铜的引入明显改善了活性炭脱除 H₂S 的能力。Carabineiro^[22]在活性炭上负载 9 种不同的金属进行 SO₂ 的吸附脱除研究, 得出负载铜和钒对 SO₂ 的吸附效果最好, 并且发现这 2 种金属具有协同作用。Macías-Pérez^[23]对活性炭上负载 CaO 脱除 SO₂ 研究认为, SO₂ 的吸附量与氧化钙的负载量和分散度有关, 而这又受活性炭载体的尺寸、组织结构、表面化学性质影响, 用醋酸钙作为原料、浸渍法获得的分散度最高, 负载量最大; 实验还得出, 有氧气氛下脱硫剂对 SO₂ 的吸附起促进作用, 且这种吸附与环境温

度密切相关,低于 300 ℃时有良好的表现。

3 TiO₂载体

TiO₂作为载体具有活性高、热稳定性好、抗中毒性强等特点,它与传统载体最重要的区别是其在高温下的可还原性,更能促进负载其表面的金属氧化物的还原与硫化。尤其对非均相体系催化剂而言,TiO₂是一种十分理想的载体。侯相林^[24]等对氧化铜负载在 4 种载体上的脱硫剂的研究认为,氧化钛载体上的氧化铜硫化温度最低,脱硫性能好。Al₂O₃与 TiO₂复合型载体也有较多研究,但 TiO₂载体的比表面积较小,热稳定性和机械强度差,这些缺陷制约了 TiO₂载体的进一步发展,TiO₂复合载体对其性能的影响成为研究重点。复合载体主要有 TiO₂-Al₂O₃系复合载体、TiO₂-SiO₂系复合载体、TiO₂-ZrO₂系复合载体。其中 TiO₂-Al₂O₃系复合载体的应用最为广泛,Yoshinaka^[25]等采用含 20% TiO₂的 TiO₂-Al₂O₃作为载体的研究表明,TiO₂的加入大大提高了活性金属组分的还原能力,从而增强了催化剂的总体活性。孙晶等^[26]详细研究了 TiO₂调变的 Al₂O₃载体性能影响,认为比表面积增加的同时,还能提高其热稳定性及机械性能。TiO₂与活性组分之间的强作用改变了活性组分与 γ-Al₂O₃之间的作用,明显改善了活性组分在载体表面的分散,促进了活性组分的还原,从而有利于提高其表面活性组分的数量。

4 展 望

综上所述,在 Al₂O₃载体上负载不同金属氧化物,增加了脱硫剂的比表面积,增强了脱硫剂的机械强度,提高了脱硫剂的热稳定性,调节了脱硫剂的酸强度和酸密度,改善了脱硫剂的脱硫活性、稳定性、寿命等;针对表面烧结和 α 相变,添加表面活性剂或水热处理进行改性的 Al₂O₃载体可广泛用于催化和脱硫领域,必将成为化工领域中极具发展前景的新型载体。活性炭作为载体的脱硫剂可以有效脱除 H₂S,尤其适用于原料气、燃料气这类含 H₂S 浓度比较低的气体,但活性炭成本高、硬度低,长期运行难以维持,不适于大规模推广;活性炭的表面改性是强化其脱硫能力的有效途径,但迄今为止,国内外在该领域的相关工作还不够系统和完善。TiO₂作为载体,有其独特的优良特性,常用于催化领域,但其使用范围较窄;与其它载体的复合使用,可使载体性能得到显著提高,在脱硫领域也有良好的

应用前景。

参考文献:

- [1] 任秀蓉,张宗友,常丽萍,等. 气体净化中的硫化氢脱除技术研究[J]. 洁净煤技术,2007,13(6):70-73.
- [2] 葛晓华,郭波,常丽萍. 高温煤气脱硫剂的研究进展[J]. 工业催化,2005,13(10):6-11.
- [3] I. Levin, L. A. Bendersky, D. G. Brandon, et al. Cubic to monoclinic phase transformations in alumina [J]. Pergamon,1997,45(9):3659-3669.
- [4] Ko T-H, Chu H, Chaung L-K. The sorption of hydrogen sulfide from hot syngas by metal oxides over supports[J]. Chemosphere,2005,58(4):467-474.
- [5] Bae J W, Kang S-H, Murali D G, et al. Effect of Al₂O₃ content on the adsorptive properties of Cu/ZnO/Al₂O₃ for removal of odorant sulfur compounds [J]. International Journal of Hydrogen Energy,2009,34(20):8733-8740.
- [6] Li K-T, Hung Y-C. Hydrogenation of sulfur dioxide to hydrogen sulfide over Fe/γ-Al₂O₃ catalysts[J]. Applied Catalysis B:Environmental,2003,40:13-20.
- [7] Jung S Y, Lee S J, Park J J, et al. The simultaneous removal of hydrogen sulfur de and ammonia over zinc-based dry sorbent supported on alumina [J]. Separation and Purification Technology,2008,63:297-302.
- [8] Shaheen W M, Deraz N-A M, Selim M M. Effect of ZnO doping on surface and catalytic properties of manganese oxides supported on alumina [J]. Materials Letters,2002,52:130-139.
- [9] Liu Q, Wang A, Wang X D, et al. Mesoporous c-alumina synthesized by hydro-carboxylic acid as structure-directing agent [J]. Microp Mesop Mater, 2006, 92: 10-21.
- [10] 李俊诚,向兰,冯旭,等. 水热改性对氧化铝载体结构和表面性质的影响[J]. 无机化学学报,2005,21(2):212.
- [11] 李军,张秀成,姚铁军,等. 抗水合氧化铝载体研究进展[J]. 工业催化,2003,11(8):48-52.
- [12] Bandosz T J. On the Adsorption/oxidation of Hydrogen Sulfide on Activated Carbons at Ambient Temperatures [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 246:1-20.
- [13] 吴博,黄戒介,张荣俊,等. 活性炭(焦)低温吸附催化脱除 H₂S 的基础研究[J]. 燃料化学学报,2009,37(3):55-59.
- [14] Foad A, Bagreev A, Bandosz T J. Effect of pH and surface chemistry on the mechanism of H₂S removal by activated carbons [J]. Journal of Colloid and Interface Sci-

- ence, 1999, 216(2): 360 - 369.
- [15] Y Elsayed, M Seredych, A Dallas, et al. Desulfurization of air at high and low H_2S concentrations[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 1 - 9.
- [16] 谭小耀, 吴迪镛, 袁泉. 浸渍活性炭脱硫过程中孔结构及气体湿度的影响[J]. 化工学报, 1997, 48(2): 237 - 240.
- [17] Huang C - C, Chen C - H, Chu S - M. Effect of moisture on H_2S adsorption by copper impregnated activated carbon [J]. Journal of Hazardous Materials B, 2006, 136: 866 - 873.
- [18] Shim J W, Park S J, Ryu S K. Effect of Modification with HNO_3 and NaOH on Metal Adsorption by Pitch Based Activated Carbon Fibers [J]. Carbon, 2001, 39 (11): 1635 - 1642.
- [19] Bagreev A, Bandoz T J. A role of sodium hydroxide in the process of hydrogen sulfide adsorption/oxidation on caustic - impregnated, Activated carbons[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2002, 41(4): 672 - 679.
- [20] Brazhnyk D V, Zaitsev Y P, Bacherikova I V, et al. Oxidation of H_2S on activated carbon KAU and influence of the surface state[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 70(1 - 4): 557 - 566.
- [21] Danh N - T, Teresa J B. Activated carbons with metal containing bentonite binders as adsorbents of hydrogen sulfide[J]. Carbon, 2005, 43(2): 359 - 367.
- [22] Carabineiro S A C, Ramos A M, Vital J, et al. Adsorption of SO_2 using vanadium and vanadium - copper supported on activated carbon[J]. Catalysis Today, 2003, 78: 203 - 210.
- [23] Macías - Pérez M C, Lillo - Ródenas M A, Bueno - López A, et al. SO_2 retention on CaO/activated carbon sorbents. Part II: Effect of the activated carbon support[J]. Fuel, 2008, 87: 2544 - 2550.
- [24] 侯相林, 高荫本, 陈诵英. 载体对氧化铜高温脱硫过程影响的研究[J]. 燃料化学学报, 1998, 26(5): 452 - 456.
- [25] Yoshinaka S, Segawa K. Hydrodesulfurization of dibenzothio - phenes over molybdenum catalyst supported on $TiO_2 - Al_2O_3$ [J]. Catalysis Today, 1998, 45: 293 - 298.
- [26] 孙晶, 王鼎聪, 赵杉林, 等. TiO_2 复合氧化物的制备及其在加氢脱硫中的应用[J]. 工业催化, 2005, 13(8): 6 - 14.

Study on the support of supported gas desulfurizer

LIU Hong-xing, WANG Ying-li, ZHANG Ying, CHANG Li-ping

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

Abstract: The supports of sorbents for removing compounds containing - S from hot coal based gases is very important. The metal oxides can be uniformly distributed on the good support and the specific surface area, thermostability and mechanical strength of sorbent can be improved. The modification of supports of $\gamma - Al_2O_3$, active carbon and TiO_2 is analyzed and based on their advantages and disadvantages in desulfurization. The $\gamma - Al_2O_3$ and active carbon modified and mixed TiO_2 will be regarded as prospective sorbent supports in the industrial applications for gas cleaning.

Key words: desulfurizer; support; $\gamma - Al_2O_3$; active carbon; TiO_2

煤炭科技“十二五”规划编制工作启动

中煤协牵头组织的“十二五”科技规划的编制工作已启动。中煤协副会长兼秘书长姜智敏在近日召开的煤炭科技“十二五”发展研究启动会上指出,中国能源资源禀赋条件决定了煤炭为主要能源的一次性能源结构,决定了一方面必须重视解决煤炭安全稳定供应问题,另一方面必须解决煤炭开发和消费的环境问题,这使得中国以煤炭能源为主的能源结构面临巨大的挑战,必须下大力解决煤炭科学开发与消费中的问题。

业界普遍认为,煤炭科技“十二五”发展须把解决构建高效、经济、清洁且符合低碳经济要求的可持续煤炭供应体系的科技问题放在首位。煤炭科学研究总院副院长申宝宏表示,高碳能源低炭利用问题,就必须重视提高煤炭质量,并开展煤炭洁净燃烧途径研究和拓宽煤炭产品使用范围,构建洁净煤技术标准化体系。