

文章编号: 0253-2409(2005)03-0278-05

钛酸锌脱硫剂硫化过程的动力学分析

卫小芳^{1,2}, 黄戒介¹, 赵建涛¹, 王洋¹, 郭亮³, 步学朋⁴

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西太原 030001; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039;
3. 华北工学院分院, 山西太原 030024; 4. 煤炭科学研究总院, 北京 100013)

摘要: 利用固定床反应器对钛酸锌高温煤气脱硫剂硫化过程的动力学进行了研究, 考察了硫化反应温度、 H_2S 体积分数对脱硫反应过程的影响。结果表明, 脱硫剂具有良好的脱硫反应活性, 在 $400\text{ }^\circ\text{C} \sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 脱硫剂的硫化反应速率随着硫化反应温度的升高、反应器入口 H_2S 体积分数的增大而增大。在实验数据的基础上, 利用等效粒子模型对其反应动力学进行了分析, 发现该脱硫剂的硫化反应主要受固体内扩散控制, 固体内扩散活化能为 61.4 kJ/mol , 相应的频率因子为 $4.4 \times 10^5\text{ m}^2/\text{min}$ 。硫化反应后脱硫剂比表面积、孔体积显著减小, 脱硫剂表面有颗粒聚集物存在, 进一步验证了该脱硫剂的硫化反应主要是通过产物层的体相扩散控制的。

关键词: 高温煤气净化; 钛酸锌脱硫剂; 动力学; 等效离子模型

中图分类号: O 643 **文献标识码:** A

整体煤气化联合循环发电(IGCC)技术具有发电效率高、环境效益好等优点, 是新一代先进的煤基发电技术之一。为提高系统的热效率, 煤气须在高温下进行净化, 因此高温煤气脱硫是该技术的一个关键环节^[1,2]。高温煤气脱硫技术的关键又在于脱硫剂的研制, 国内外的学者做了大量的工作^[3,4], 用作高温煤气脱硫剂的主要组分是金属氧化物, 可分为单一金属氧化物脱硫剂, 主要有氧化铁、氧化锌、氧化钙、氧化铜、氧化锰和氧化锡等; 复合金属氧化物脱硫剂, 主要有钛酸锌和铁酸锌。钛酸锌脱硫剂的脱硫精度高并可有效防止高温还原造成的锌损失, 经历多次硫化-再生循环, 是高温煤气脱硫剂开发的重点。

关于钛酸锌高温煤气脱硫剂的反应特性、动力学分析、工艺应用已有深入的分析 and 报道^[5]。煤炭科学研究总院北京煤化所在 $ZnO\text{-}TiO_2$ 体系的基础上, 加入了多种助剂, 有效提高了脱硫剂的脱硫活性、再生性能和抗粉化性能。目前, 该脱硫剂已进行了 2 500 h 的硫化-再生循环实验。本文主要是对该脱硫剂的硫化动力学进行研究, 为高温煤气脱硫工艺的开发提供理论基础。

1 实验部分

1.1 钛酸锌脱硫剂 实验所用的钛酸锌脱硫剂由煤炭科学研究总院北京煤炭化学研究所研制, 其物性参数见表 1。

表 1 脱硫剂的组成和结构分析

Table 1 Chemical and physical properties of sorbent

ZnO_x $w/\%$	48.1
Specific surface area $A/(m^2 \cdot g^{-1})$	2.10
Pore volume $v/(mL \cdot g^{-1})$	0.48
Bulk density $\rho/(g \cdot mL^{-1})$	1.01
Diameter d/mm	1.50

1.2 检测方法 固定床反应器入口的 H_2S 体积分数采用碘量法检测, 硫化反应后脱硫剂硫的质量分数用 LOCO-444 定碳定硫仪测定, 并计算脱硫剂转化率; 脱硫剂样品的比表面积和孔容测定使用 ASAP2000 型自动物理吸附仪, 在 77 K 采用静态法测定样品 N_2 的吸附、脱附等温曲线, 并由 BET 方程计算样品的比表面积。脱硫剂的表面形貌使用 LEO-438VP 型扫描电镜(SEM)进行分析。

1.3 实验装置及流程 固定床反应器装置及流程见图 1, 反应管由内径为 20 mm 的石英管制成, 中央有内置的热电偶套管, 以准确控制并监测床层温度。实验选用粒径为 1.0 mm ~ 2.0 mm 的钛酸锌脱硫剂, 硫化反应气体由 H_2S 、 H_2 、 H_2O 、 N_2 组成。实验称取 0.5 g 钛酸锌脱硫剂, 装入石英管中, 置于加热炉的恒温区, 在氮气气氛中加热升温至反应温度后, 切换成含一定体积分数的 H_2S 反应气, 反应一定时间, 再切换成氮气, 冷却至室温。测量脱硫剂硫的

收稿日期: 2004-11-27; 修回日期: 2005-03-09

基金项目: 国家高技术研究发展计划(2002AA529080)。

作者简介: 卫小芳(1977-)女, 山西运城人, 博士研究生, E-mail: weixf@sxicc.ac.cn.

质量分数,并计算 ZnO 转化率。脱硫剂转化率定义为脱硫反应后脱硫剂中 ZnO 转化为 ZnS 的质量分数。

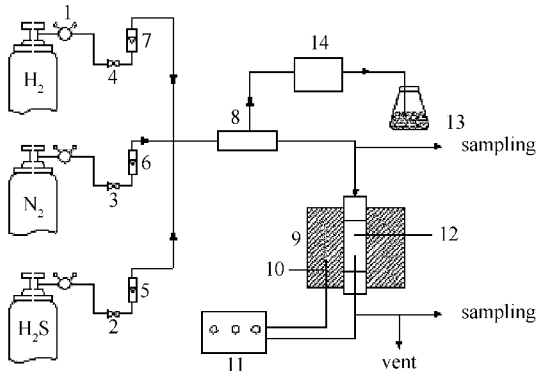


图1 固定床反应装置及流程示意图

Figure 1 Fixed-bed desulfurization apparatus

1, 2, 3, 4—valve; 5, 6, 7—flowmeter; 8—gas mixer;
9—furnace; 10—thermocouple; 11—temperature control;
12—fixed-bed reactor; 13—water vessel; 14—water pump

2 结果与讨论

在氧化锌与二氧化钛高温焙烧过程中, Zn-Ti-O 形成 $ZnTiO_3$ 、 $Zn_2Ti_3O_8$ 和 Zn_2TiO_4 三种不同结构的钛酸锌盐,从硫容的角度讲, Zn_2TiO_4 是最理想的结晶化合物,也是脱硫剂的主要成分。在高温煤气的强还原气氛($H_2 + CO$)中,脱硫反应的化学方程式如下:



2.1 外扩散影响的消除 金属氧化物脱硫剂与 H_2S 的反应是典型的非催化气-固反应,整个反应过程包括气体反应物分子的外扩散、内扩散,在固体反应物表面的吸附、反应、产物分子的解吸、内扩散和外扩散等几个步骤。在动力学研究时,应考虑消除外扩散的影响。气相反应物通过气膜的外扩散阻力与气体的体积流量有关,增大气体的体积流量对消除外扩散影响有利。当气体的体积流量增大到一定时,再增大气体的体积流量,脱硫剂的转化率基本不变,外扩散影响消除。反应时间、反应温度、反应气体体积分数相同,气体的体积流量不同时,脱硫剂转化率的比较见图2。由图2可以看出,气体的体积流量为 400 mL/min、600 mL/min、800 mL/min 时,脱硫剂的转化率基本相同,可以认为在此实验条件下外扩散的影响基本消除。实验选用气体的体积流量为 600 mL/min 进行硫化动力学研究。

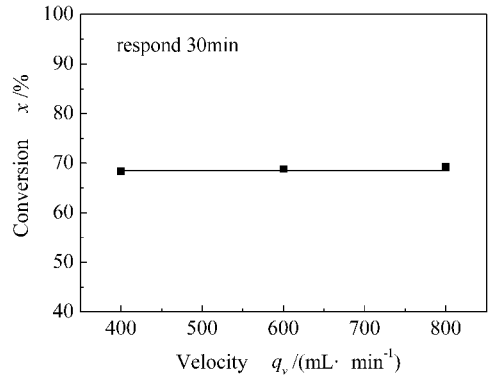


图2 不同气体的体积流量下脱硫剂的转化率

Figure 2 Relationship of conversion under different velocity

2.2 H_2S 体积分数对脱硫剂转化率的影响 反应温度、气体的体积流量和反应时间相同时,脱硫剂转化率与反应气中 H_2S 体积分数的关系见图3。由图3可以看出,随着 H_2S 体积分数的增大,转化率也随之增大。据文献[6]报道,反应主要受扩散控制,所以在气体的体积流量不变的情况下, H_2S 体积分数增加,反应速率也越快,反之 H_2S 体积分数降低,反应速率减小。

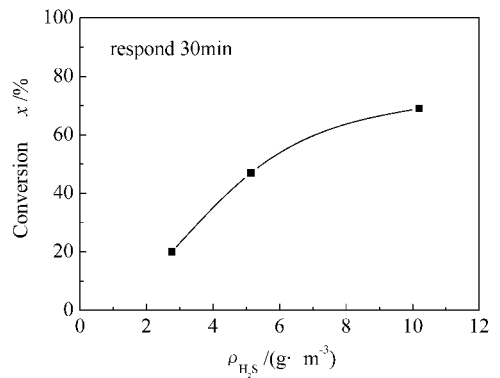


图3 脱硫剂转化率与反应气中 H_2S 体积分数的关系

Figure 3 Relationship of sorbent conversion with different H_2S concentrations

2.3 硫化温度对脱硫剂转化率的影响 开发高温煤气脱硫剂是为了使脱硫剂在高温状态下脱硫,使热煤气中的显热得到充分利用,但温度过高会造成脱硫剂烧结,影响脱硫剂的反应活性,缩短脱硫剂的使用寿命。文献[7]表明,尽管硫化反应主要受扩散速率的控制,但硫化温度仍起很大作用,温度较低时,脱硫剂的硫容小,脱硫效率较低。不同硫化反应温度下,脱硫剂转化率的比较见图4。由图4可见,在 400 °C ~ 600 °C,随着温度的升高,脱硫剂转化率相应提高,温度较低时,转化率随反应时间增加的

幅度较小。这说明脱硫剂的硫化速率与反应温度成正比。硫化温度的升高有利于气体的扩散和反应,有利于硫化反应的发生,脱硫速率提高。

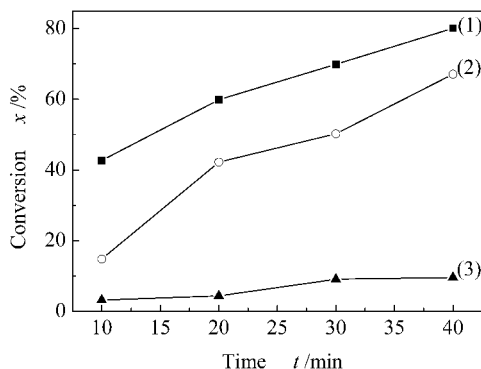


图4 温度对转化率的影响

Figure 4 Effect of temperature on the conversion

(1) 600 °C ;(2) 500 °C ;(3) 400 °C

2.4 动力学模型分析 高温煤气脱硫反应的动力学可用粒子模型和收缩核模型^[8,9]描述。收缩核模型把反应固体看作无孔的颗粒,气固之间的反应在未反应颗粒的界面进行。收缩核模型数学处理比较简单,适合处理固体颗粒较致密、孔隙较小,或者气体分子在孔道内的扩散速率明显小于化学反应速率的过程。粒子模型认为固体颗粒由无数个微小粒子组成,每个粒子反应按收缩核模型进行。根据粒子模型,反应不仅在固体颗粒未反应的内核表面进行,而且可以进入颗粒内部,更适合描述多孔固体的反应过程,但粒子模型需要详细的固体颗粒的孔结构参数,且对于内扩散控制的过程粒子模型和收缩核模型的区别不大^[4]。李彦旭等^[10]提出了等效粒子模型用于处理固体脱硫剂的硫化反应,并得到了较好的结果。该模型的特点在于引入了一项时间校正因子,提高了数据处理准确性。本文采用等效离子模型处理实验数据。

等效粒子模型的具体表达式为:

表面反应控制区

$$t = A\alpha(x), \quad (2)$$

产物层扩散控制

$$t = B_1 + B_2 P(x). \quad (3)$$

式中: $A = \rho_{fm} R_0 / k_s C_{A0}$, (4)

$$B_1 = B_{10} \exp(-E_a/RT), \quad (5)$$

$$B_2 = \rho_{fm} r_0^2 (1-\varepsilon) / (6D_e C_{A0}), \quad (6)$$

$$\alpha(x) = 1 - (1-x)^{1/3}, \quad (7)$$

$$P(x) = [3-2x-3(1-x)^{2/3}], \quad (8)$$

$$D_e = D_{e0} \exp(-E/RT). \quad (9)$$

对于高温煤气脱硫剂的硫化反应过程,起始阶段为化学反应控制过程,而后迅速转变为内扩散控制过程。Enrique等^[11]对多种锌钛基脱硫剂进行了研究,认为化学反应控制时,脱硫剂的硫化反应速率为金属氧化物活性组分与H₂S之间的反应速率,并不受脱硫剂结构性质的影响,而内扩散控制时,硫化反应速率与脱硫剂的结构性质密切相关。图5是根据式(3)作出的在400 °C ~ 600 °C的钛酸锌脱硫剂的P(x)-t的曲线。可见,P(x)与t呈较好的线性关系,这说明实验的硫化反应过程主要受内扩散控制。

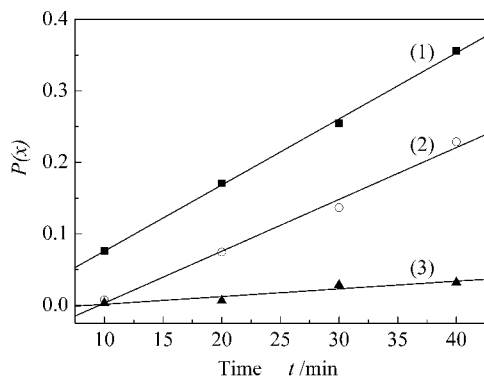


图5 P(x)与时间的关系

Figure 5 Plots of P(x) vs. t

(1) 600 °C ;(2) 500 °C ;(3) 400 °C

由式(3)可知,P(x)与t是不通过原点的直线,其斜率为:

$$1/B_2 = 6D_e C_{A0} / \rho_{fm} r_0^2 (1-\varepsilon), \quad (10)$$

式(9)两边取对数得

$$\ln D_e = \ln D_{e0} - E_p/RT. \quad (11)$$

将数据代入上面的式子中,并由图5拟合出直线的斜率,线性回归可得脱硫剂硫化反应的扩散活化能E_p为61.4 kJ/mol及相应的频率因子D_{e0}为4.4 × 10⁻⁵ m²/min。该结果明显大于努森扩散的扩散活化能,可以说明该过程不是在固体颗粒内部的孔扩散,而有可能是通过固体体相的扩散,这与樊惠玲等^[12]得到氧化锌固体颗粒脱硫过程的动力学结果一致,由于固体颗粒的致密性等结构性质的不同,得到的活化能与文献[12]得到的平均活化能52.1 kJ/mol有点差异,由此可以说明该反应属于固体扩散控制。

$$D_e = 4.4 \times 10^{-5} \exp(-61.4 \times 10^3/RT) \quad (r = 0.9916) \quad (12)$$

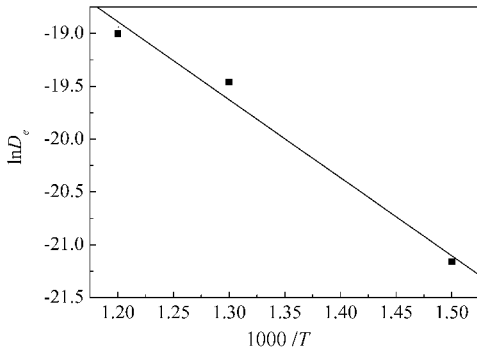


图6 $\ln D_e$ 与 $1/T$ 的关系

Figure 6 Relationship of $\ln D_e$ and $1/T$

2.5 硫化反应前后脱硫剂结构性质的变化 脱硫剂的硫化反应过程伴随着脱硫剂的物相组成和孔径变化。图7为硫化反应前后的脱硫剂的SEM表面形貌照片(硫化反应温度600℃),由图7可见,由于硫化反应前后物相组成的变化,两者的表面形貌有很大的不同。图7b的表面存在一些规则的颗粒物,这是由于脱硫反应后形成新的物相,使固体内部颗粒聚集态变化,导致了脱硫剂的结构性质变化。表2列出了硫化反应前后脱硫剂的比表面积和孔结构分析。脱硫反应后脱硫剂的比表面积和孔容明显变小。这也旁证了前面提到的该脱硫剂硫化反应主要受通过产物层的内扩散控制的机理。

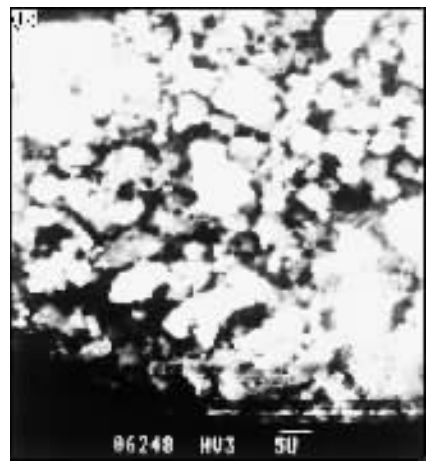


图7 硫化反应前后脱硫剂的SEM照片

Figure 7 SEM photographs of sorbents

(a) before sulfidation ;(b) after sulfidation ($t = 600\text{ }^\circ\text{C}$)

表2 脱硫前后脱硫剂的比表面积和孔容分析

Table 2 BET surface area and pore volume of samples

Sorbent	BET surface area	Pore volume
	$A / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$v / (\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$
Before sulfidation	2.10	0.4835
After sulfidation	0.11	0.0019

E_p — 扩散控制活化能 kJ/mol

ρ_m — 脱硫剂的浓度, mol/m^3

$\alpha(x)$ — 表面反应控制时转化率对应的数

$F(x)$ — 扩散控制时转化率对应的函数

R — 气体常数, $8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$

R_0 — 颗粒半径, mm

t — 反应温度, $^\circ\text{C}$

t — 反应时间, min

r — 相关系数

ϵ — 脱硫剂孔隙率

符号说明：

C_{A0} — 反应气中 H_2S 的体积质量, g/m^3

D_e — 有效扩散系数 m^2/min

D_{e0} — 有效扩散系数指前因子 m^2/min

E_a — 反应活化能 kJ/mol

参考文献：

[1] AKYURTLU J F, AKYURTLU A. Hot gas desulfurization with vanadium-promoted zinc ferrite sorbents[J]. Gas Sep Purif ,1995 ,9(1) :17-25.

[2] AYALA R E , MAUSH D W. Characterization and long-range reactivity of zinc ferrite on high-temperature desulfurization processes[J]. Ind Eng Chem Res ,1991 ,30(1) :55-60.

[3] WAKKER J P , WERRISTEN A W , MOOULIJN J A. High temperature H_2S and COS removal with MnO and FeO on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ acceptors[J]. Ind Eng Chem Res ,1993 ,32 :139-149.

- [4] 卢朝阳,沙兴中,鲁军,等. 高温煤气脱硫-铁锌基脱硫剂脱硫工艺条件及硫化动力学[J]. 燃料化学学报,1996,24(6):492-497.
(LU Chao-yang, SHA Xing-zhong, LU Jun, *et al.* Coal gas desulfurization at high temperature-sulfidation and kinetics of Fe/Zn based sorbents[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1996, 24(6):492-497.)
- [5] KARLEGARED A, BJERLE I. Kinetic studies on high temperature desulphurization of synthesis gas with zinc ferrite[J]. Chem Eng Technol, 1994, 17(3):21-29.
- [6] MARK C, WOODS, SANTOSH K G. Kinetics of the reactions of a zinc ferrite sorbent in high-temperature coal gas[J]. Ind Eng Chem Res, 1991, 30(1):100-107.
- [7] ZENG Y, KAYTAKOGLU S, HARRISON D P. Reduced cerium oxide as an efficient and durable high temperature desulfurization sorbent[J]. Chem Eng Sci, 2000, 55(21):4893-4900.
- [8] FAN H, LI Y, LI C, *et al.* The apparent kinetic of H₂S removal by zinc oxide in the presence of hydrogen[J]. Fuel, 2002, 81(1):91-96.
- [9] MIGUEL P, JOSE M P, ENRIQUE G, *et al.* Modeling of performance of zinc ferrites as high temperature desulfurizing sorbents in a fixed-bed reactor[J]. Fuel, 1997, 76(7):567-573.
- [10] 李彦旭. 铁钙氧化物高温脱硫及动力学的研究[D]. 太原:中国科学院山西煤炭化学研究所, 1998.
(LI Yan-xu. Characterization and kinetics studies of iron-calcium oxides in high temperature desulfurization process[D]. Taiyuan: Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 1998.)
- [11] ENRIQUE G, CRISTINA C, JOSE V I, *et al.* Kinetic study of high-temperature removal of H₂S by novel metal oxide sorbent[J]. Ind Eng Chem Res, 1997, 36(3):846-853.
- [12] 樊惠玲,郭汉贤,上官炬,等. 氧化锌颗粒脱硫中固体扩散的动力学分析[J]. 燃料化学学报, 2000, 8(4):368-371.
(FAN Hui-ling, GUO Han-xian, SHANGGUAN Ju, *et al.* Kinetic analysis of solid grain diffusion in ZnO desulfurizer[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2000, 8(4):368-371.)

Kinetics of zinc titanate desulfurization at high temperature

WEI Xiao-fang^{1,2}, HUANG Jie-jie¹, ZHAO Jian-tao¹, WANG Yang¹, GUO Liang³, BU-Xue-peng⁴

(1. Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China ;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China ;

3. Division North China University of Technology, Taiyuan 030024, China ;

4. China Coal Research Institute, Beijing 100013, China)

Abstract : Sulfur compounds in coal gas must be removed before gas processing or burning to meet the chemical synthesis and environmental law. The developments of desulfurization sorbent and technologies at high temperature have been attracting world wide attention because of its importance to the advanced coal based power generation (e. g. IGCC). The existing problems for coal gas desulfurization technology at high temperature are the loss of effective component and the powdering of desulfurizer which considerably hinder the industrial application. Zinc titanate desulfurizer is regarded as a promising sorbent for its good chemical and mechanical performance. The effect of the concentration of H₂S and desulfurization temperature on the desulfurization behavior of zinc titanate (Zn₂TiO₄)sorbent and the kinetic model validation were investigated in a fixed bed reactor under atmospheric pressure. The results show that the sorbent has a very good desulfurization performance. The desulfurization rate of the sorbent increases with raising the sulfidation temperature in the range of 400 °C ~ 600 °C and the H₂S concentration of inlet gas in the range of 3 g/m³ ~ 10 g/m³. Model tests show that the desulfurization process can be fitted by the equivalent grain model with the diffusion controlling in the product layer. The calculated values of diffusion activation energy and corresponding frequency factor are 61.4 kJ/mol and 4.4 × 10⁻⁵ m²/min, respectively. It suggests that the desulfurization process is controlled by solid grain diffusion instead of pore diffusion. It is found that specific surface area and pore volume of the sulfided sample decrease considerably and there are many congregating grains formed on the surface of sulfided sorbent by means of N₂ adsorption analysis and SEM photos of surface morphology, which further validates that the desulfurization of Zn₂TiO₄ sorbent is controlled by the solid grain diffusion.

Key words : gas cleanup at high temperature ; zinc titanate ; kinetics ; equivalent grain model

Foundation item : National High-Tech Research and Development Program of China (863 Program, 2002AA529080).

Author introduction : WEI Xiao-fang (1977-), female, Ph. D. student, majoring in chemical technology.

E-mail: weixf@sxicc.ac.cn.