# 专论与综述

# 煤气中羰基硫脱除研究现状与展望\*

郝昌清,张德祥,吴亭亭

(华东理工大学 能源化工系和教育部煤气化重点实验室,上海 200237)

摘 要:概述了脱除煤气中羰基硫的方法,总结比较了一些脱除羰基硫较好的加氢或水解催化剂和吸附剂的研究现状及其存在的问题,并对未来发展趋势作了分析预测。指出多元复合金属氧化物吸附剂是今后发展的趋势,它集加氢、水解催化转化和吸附煤气中各种硫化物为一体,可实现工业应用。

关键词:羰基硫;煤气;脱硫剂;吸附剂;现状与展望

中图分类号:TO546.5

文献标识码:A

文章编号:1004-4620(2009)01-0001-04

# 1 概 述

近年来世界范围的石油供需矛盾加剧,中国国内"多煤少油"的能源结构特点使煤炭及其加工转化受到了更多关注,同时也为其提供了良好的发展前景。当以煤炭为原料部分氧化法制取煤气生产聚氨酯、甲醇、二甲醚和其他精细化工产品时,常会遇到羰基硫的脱除问题。羰基硫又名氧硫化碳或羰酰硫,分子简式为COS或OCS,其分子结构较为简单,属线性分子结构,氧碳、碳硫原子之间以双键彼此相连,分子结构紧凑近似呈一头大一头小的椭球型,如图1所示,故而物理化学性质比较特殊且稳定。羰基硫呈弱酸性,与H<sub>2</sub>S和CS<sub>2</sub>相比,既不易离解,也不易液化,将其脱除有难度。

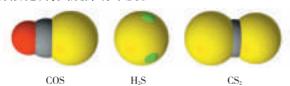


图 1 羰基硫、硫化氢和二硫化碳分子结构

在煤气中羰基硫作为一种有机硫毒素,常常与硫化氢和二硫化碳共存,其质量浓度变化幅度很大,低至1~2 mg/m³,高到1000~3000 mg/m³,其高低主要取决于所用煤种及煤气化工艺的不同,同时还与采用的变换、脱碳(含碳化)工艺及条件有关。

目前,专门用于只脱除羰基硫的商品脱硫剂还未见报道,能脱除羰基硫的脱硫剂,其机理仍没有最终定论,但大都认为是经氢解或水解反应使其转化成为硫化氢后再予以脱除的[1],其反应过程为:

 $COS + H_2 = CO + H_2S; COS + H_2O = CO_2 + H_2S_{\circ}$ 

作者简介:郝昌清,男,1968年生,1991年毕业于淮南矿业学院煤化工专业。2006级华东理工大学硕士研究生,工程师,从事煤气中有机硫的干法脱硫研究。

一般情况下,羰基硫若与硫醇、硫醚及噻吩共存时就必须用氢解方法脱除,而以煤或重油部分氧化法制得的煤气主要所含有机硫是 COS及 CS<sub>2</sub>等就可用水解方法。现已有多种以脱除硫化氢为主的脱硫剂可有效地同时脱除羰基硫,也有用活性炭或改性活性炭对羰基硫进行吸附或氧化的方式来脱除<sup>[2]</sup>。

### 2 煤气中羰基硫脱除方法

#### 2.1 催化加氢转化法

羰基硫加氢转化催化剂主要以钴钼、镍钼、铁钼 系为代表。钴钼催化剂是CoO·MoO。负载于 y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上,使用前需硫化成Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>·MoS<sub>2</sub>形式,适用 于油田气、炼厂气、石脑油等原料中羰基硫等有机硫 的加氢转化;镍钼催化剂是NiO·MoO3负载于 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上,使用前需硫化成NiS·MoS<sub>2</sub>活化态,适用 于含氮化合物石脑油中的羰基硫等有机硫加氢转 化;铁钼催化剂是 $Fe_2O_3 \cdot MoO_3$ 负载于 $\gamma - Al_2O_3$ 上,硫 化后呈 FeS·MoS<sub>2</sub>形态,适用于烯烃<5%,CO<8% 的焦炉气中羰基硫等有机硫加氢转化。近年来,人 们发现在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体中添加TiO<sub>2</sub>有利于活性组分 MoO<sub>3</sub>的分散,使活性更高,低温活性更好,亦可减少 MoO3的添加量。国内推出的T205完全用TiO2取代 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 而 JT-4 和 T201-2 则采用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合载 体。若用TiO2-ZrO2复合载体虽耐热性能好,初活性 高,但稳定性欠佳,会因析炭而失活。添加少量ZnO 则可防止CoO向载体转移生成Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>尖晶石。为提 高活性并降低阻力,国外推出空心条(Topsoe公司)、 三叶草(波兰)、四瓣形或轮辐形(Davison公司)[2]。

#### 2.2 催化水解转化法

水解催化剂一般用A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>或其混合物为主要组分,并浸渍一定量的碱金属、碱土金属或过渡金属。弱碱性中心是COS水解反应的活性中心,水解反应速率会随催化剂碱性增强而加快,而SO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>及水蒸汽则会与COS在催化剂活性中心上产生竞争吸附而影响COS水解活性;SO<sub>2</sub>和O<sub>3</sub>还会促使催

<sup>\*</sup>国家重点基础研究发展规划973课题(2005CB221203)

上海市重点学科建设资助项目,项目编号 B506

长江学者和创新团队发展计划资助项目,项目编号IRT0620 收稿日期·2008-11-24

化剂产生不可逆的硫酸盐化而使催化剂中毒[2-6]。

#### 2.3 固体吸附剂吸附法

国内外的研究表明,目前研究开发的脱硫剂种 类较多,可供研究选择的脱硫剂法上千种,但大都集 中在以锌、铁、钙、铜、锰和铈等金属氧化物为基本活 性组分的脱硫剂,大体可分为单金属氧化物、复合金 属氧化物和活性炭基几类脱硫剂。但是也没有绝对 严格的区分,如锌系脱硫剂以氧化锌为主要组分,有 时还添加有少量CuO、MnO2、MgO或Al2O3为促进剂, 以改善低温脱硫活性并增加抗破碎强度,添加矾土 水泥或纤维素为黏结剂,有时还添加造孔剂以改变 脱硫剂的孔结构。ZnO是世界上公认的脱硫精度最 高的脱硫剂, HS或COS不仅可进入ZnO固体颗粒 的孔穴并在内表面上被吸附,而且还可渗透到ZnO 晶粒内部进行反应。每一种纯的金属氧化物脱硫剂 均具有各自的优点和不足,如Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的硫化速率快, 易再生:ZnO 脱硫精度高:CaO 脱硫性能良好,价廉 易得; CeO2吸附硫化物后产生的 Ce2O2S 与 SO2反应 可直接生成单质硫等。为提高金属氧化物的脱硫性 能,研究重点已从单一金属氧化物转向复合金属氧 化物。活性炭系脱硫剂近年来发展很快,通过在活 性炭制造过程中改变活化温度、活化剂和物理处理 以及各种化学改性,可有效地改变活性炭的脱硫选 择性,其在使用过程中常常工作硫容与脱硫精度相 矛盾,价格一般也较高[7]。

# 3 煤气中羰基硫脱除研究现状

### 3.1 加氢转化催化剂

据报道<sup>[2]</sup>,在7家国内公司生产的10种型号有机硫加氢转化催化剂中,依据所能达到的出口羰基硫浓度和人口原料气中羰基硫浓度数据,除西北化工研究院的JT-4、JT-1和JT-1G和海顺德钛催化剂公司的T205加氢转化催化剂稍差外,其他的催化剂(如西北化工研究院的T201、昆山市迪昆精细化工的ST201、中石化南化催化剂厂的NCT201-2、靖江催化剂总厂的JT201、盘锦南方化学辽河催化剂公司的T203和T204)是比较好的加氢转化钴钼系催化剂,均能达到出口羰基硫浓度为0.1×10<sup>-6</sup>。

#### 3.2 水解转化催化剂

由于我国大量采用煤作为制取合成气的原料,煤气中有机硫主要是羰基硫与二硫化碳,故对羰基硫水解催化剂研究得比较多,大都在低温使用,最高也只有150℃,而国外专利报道了使用温度范围200~400℃的中温型羰基硫水解催化剂。近年来,有人研究了10种稀土氧化物经水合处理和硫化后在100~300℃下的COS水解活性,发现各种样品的

催化性能存在明显的差异,活化后的La、Pr、Nd、Sm 和Eu显示出较好的COS水解活性,所有样品的活性 都随反应温度(t)的升高而增加,当t=200 ℃,La、Pr、 Nd、Sm和Eu的COS转化率均大于90%; 当t=300 ℃, 大多数样品的COS转化率都大于98%,其余的也在 90%以上。由此将催化剂分为3大类:高活性的La、 Pr、Nd和Sm;中等活性的Eu以及低活性的Ce、Gd、 Dy、Ho和Er。对各种样品经水合、硫化、反应之后的 XRD物相进行分析,列出了不同催化剂硫化后的氧 硫化物(Me<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S)含量与活性的关系,认为催化剂的 COS水解活性与其氧硫化物的形成有着密切关系, 即随着所形成的氧硫化物的相对含量逐渐减少,催 化剂的水解活性也逐渐降低,氧硫化物是COS水解 的活性物质[6,8-9]。经资料对比,美国UCI公司的 C53-2-01型号羰基硫水解催化剂和昆山市精细化 工研究所的转化吸收型852羰基硫水解催化剂最 好,出口COS浓度达到0.05×10<sup>-6</sup>:另外北京三聚环 保新材料公司的转化型JX-6B羰基硫水解催化剂对 高浓度羰基硫的水解转化率很高,湖北省化学研究 院1992年开发的水解催化剂T504,以及近年研制的 丙烯专用COS水解催化剂EH-4,COS水解转化率也 高达99.9%[2,10-12]。

在未商业化的实验室研究中,利用均相沉淀法、 氨水滴定法制备纳米 α-FeOOH 粒子,以该粒子为 活性组分制备催化剂,利用微反一色谱联用活性评 价技术,在常压、空速 10 000 h<sup>-1</sup>、25~60 ℃温度范 围内,考察纳米 α-FeOOH 催化剂对 COS 催化水解 的活性。结果表明:纳米α-FeOOH催化剂对COS 水解在低温、大空速下,具有高的活性,系列1和系 列 II 催化剂分别在60 ℃和40~45 ℃时 COS 转化率 达到100%[3]。也有人对低温条件下羰基硫催化水 解反应的本征动力学,低温条件下二氧化碳存在时 羰基硫催化水解本征动力学,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上羰基硫常温催 化水解的氧中毒机理,羰基硫水解催化剂的失活行 为等进行了研究[4,5,13-14],其中认为催化剂失活是由 于硫沉积所致,硫在中毒催化剂颗粒内的分布既不 是集中于孔口,也不是均匀分布,而是由表及里出现 2个高峰值[4]。

#### 3.3 固体吸附脱硫剂

根据文献资料<sup>[2]</sup>,国内产品从进出口羰基硫浓度及穿透硫容看,唯有西北化工研究院的T308锌系脱硫剂脱除羰基硫最好。其他资料显示<sup>[15]</sup>,EZ-2氧化锌脱硫剂在工业应用中,其出口羰基硫浓度可达0.02×10<sup>-6</sup>,但其人口COS最高只有0.81×10<sup>-6</sup>。

另据报道,ICI86-1和ICI86-2脱硫剂专门用于CO<sub>2</sub>脱硫,兼具转化COS能力,在2.5 MPa压力及

11 ℃条件下,可将含(0.1~30)×10<sup>-6</sup>H₂S、(6~8)×10<sup>-6</sup>COS的CO₂脱到总硫<0.1×10<sup>-6</sup>,室温下体积硫容为180~200 kg/m³。卢森堡的Labofina 开发的含5% Al₂O₃、3% CaO的 ZnO 脱硫剂可将含2.7×10<sup>-6</sup>COS的富丙烯气脱除到0.025×10<sup>-6</sup>。另有对纳米颗粒ZnO脱硫剂(10~30 nm)的研究表明,脱COS的硫容为0.56 g S/100 g 吸附剂,最大的脱除COS速率为15.6 mg S/(min·100 g 吸附剂) [16];氧化铁脱硫剂SN-2可将人口COS浓度为(1~30)×10<sup>-6</sup>的煤气脱至含COS为3×10<sup>-6</sup>; KT312 改性活性炭可将人口COS浓度为(1~5)×10<sup>-6</sup>的煤气脱至含COS为 为10<sup>-6</sup>,虽然T104和TZX-1改性活性炭在使用时,出口煤气羰基硫浓度可达0.03×10<sup>-6</sup>,但其穿透硫容较低。

还有采用 y -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>浸渍铁锰来脱除硫化氢和羰 基硫的[17],有采用配比为Ni/Mg/Al=0.32/0.48/0.20的 镍镁铝复合金属氧化物吸附剂,能有效脱除羰基硫 且能用氢气再生[18-19];也有用共沉淀法制备铁锰复 合金属氧化物脱硫剂,从温度、空速和羰基硫浓度几 个方面考察对脱硫剂脱硫性能的影响,该脱硫剂在 250~350 ℃,强还原性气氛下,具有较高的有机硫 脱除精度和较大硫容。脱硫剂中添加氧化镍和氧化 铈后,脱硫精度有较大提高,出口羰基硫浓度低于 0.1×10<sup>-6</sup>,添加氧化铜和氧化锌的脱硫精度为0.2× 10-6;此外,添加氧化锌脱硫剂硫容较大,穿透硫容 为0.25 g S/g 吸附剂<sup>[20]</sup>。对掺杂氧化铈的铁锰复合 金属氧化物脱硫剂,进行XRD、SEM、TG、XPS分析 和脱硫实验表明,脱硫剂微粒的晶粒尺寸、分散度和 表面元素形态随氧化铈的添加有所改变。和未添加 氧化铈脱硫剂相比,添加氧化铈脱硫剂晶粒变小,各 元素结合能有所增加,氧化物分散性增强,表面吸附 氧量增加,脱硫剂在还原气氛中易被还原,增强了脱 硫剂脱除羰基硫的活性,羰基硫脱除精度有较大提高。另外可以延长脱硫剂的穿透时间<sup>[21-22]</sup>。

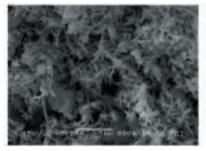
考虑到用共沉淀法制备复合金属氧化物脱硫剂的工艺复杂,为简化工艺,作者选用了商品纳米级氧化铁粉末为基体,加以少量的氧化铜和微量的硝酸铈以及活性氧化铝、膨润土等填充剂,再配以适量的有机黏结剂和造孔剂,制备出可多次重复再生的高硫容精脱硫吸附剂。制备的铁铜铈复合金属氧化物脱硫吸附剂,在固定床反应器中进行了脱除模拟真实煤气中羰基硫的实验,一系列的实验结果表明,吸附剂中铁、铜、铈原子摩尔比以Fe/Cu/Ce=1/0.15/0.03为最佳值;在327~527℃温度范围内,以空速1000h<sup>-1</sup>的条件,可将含1%羰基硫的煤气净化到0.2×10<sup>-6</sup>以下的程度;在427℃的操作温度下,以羰基硫浓度大于1×10<sup>-6</sup>作为穿透点,其最大硫容值可达到0.25g S/g吸附剂;经10次连续吸附一再生实验证实,平均每次再生效率可达94%。

# 4 问题与探讨

一般脱硫剂的脱硫效率和硫容基本都可满足工业需要,但在脱硫剂使用过程中存在着严重的粉化问题。一旦脱硫剂发生粉化,就可导致脱硫剂寿命大大缩短、脱硫效率下降、煤气含尘量增加,是制约煤气脱硫实现稳定运行和工程化的最大障碍之一。粉化是个复杂的工程现象,由多方面因素造成,主要为晶变粉化、机械粉化、热粉化、化学粉化等[23]。

经多次实验发现,在脱硫剂的制备上如采用非加压挤条成型工艺(只靠重力自然成型),可有效降低粉化现象,且使密度减小,硫容相对提高,有望在脱硫塔内减少因自重引起的压碎现象。图2为运用该法制备的低密度铁铜铈复合金属氧化物吸附剂的扫描电子显微镜放大2000、5000和1万倍的照片。





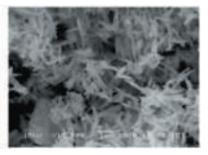


图2 铁铜铈复合金属氧化物吸附剂的SEM图像

### 5 结束语

从热效率和设备材料等多方面因素考虑,煤气脱硫温度以350~550℃为宜<sup>[24]</sup>,而在此温度区间不利于羰基硫的加氢或水解。如只脱除硫化氢等无机硫,根本不能满足煤基多联产、煤气合成化工产品或

燃料等对低硫含量煤气的要求,因此羰基硫的同时 脱除应该引起足够的重视。由目前的研究和工业实 践看,羰基硫的脱除应该以兼具催化转化和吸附功 能,可同时脱除各种硫化物为一体的多元复合金属 氧化物固体吸附剂为发展方向,并有望尽快实现工 业化。

#### 参考文献:

- [1] 王芳芳, 赵海, 张德祥, 等. 铁锰系脱硫剂对煤气中羰基硫的脱硫机理初探[J]. 煤炭学报, 2008, 33(2):197-200.
- [2] 赵骧.脱毒催化剂现状及其进展[J].工业催化,2005,12(z1): 185-214.
- [3] 高志华,阴丽华,李春虎,等.纳米 α-FeOOH催化剂—段法脱除 COS 和 H·S 性能的研究[J].燃料化学学报,2003,31(3): 249-253.
- [4] 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):192-194.
- [5] 刘俊锋,刘永春,薛莉,等.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上羰基硫常温催化水解的氧中毒机理[J].物理化学学报,2007,23(7):997-1002.
- [6] 张益群,肖忠斌,马建新,等.0<sub>2</sub>和SO<sub>2</sub>对稀土氧硫化物上羰基 硫水解反应的影响[J].复旦学报(自然科学版),2003,42(3): 379-381.
- [7] 许世森,李春虎,郜时旺.煤气净化技术[M].北京:化学工业出版社工业装备与信息工程出版中心,2006:127-128.
- [8] 肖忠斌,张益群,马建新,等.硫化稀土氧化物上羰基硫水解反应的研究[J].复旦学报(自然科学版),2003,42(3);372-375.
- [9] 张益群,肖忠斌,马建新,等,稀土氧硫化物上的羰基硫水解反应[J].高等学校化学学报,2004,25(4):721-724.
- [10] 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].化工催化剂及甲醇技术, 2003(5):4-9.
- [11] 湖北省化学研究院气体净化中心.COS, CS:低、常温水解脱除技术进展[J].气体净化,2004,4(1):2-5.
- [12] 湖北省化学研究院.新型精脱硫剂及脱硫新技术[J].气体净化,2003,3(1):14-20.
- [13] 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的研究[J].催化学报,2002,23(4):357-362.
- [14] 梁美生,李春虎,郭汉贤,等.低温条件下二氧化碳存在时羰基硫催化水解本征动力学[J].燃料化学学报,2003,31(2):149-155.

- [15] 张清建,孔渝华,王先厚,等.EZ-2宽温氧化锌精脱硫剂的工业应用[J].天然气化工,2006,3l(5):41-43.
- [16] You Jin Lee, No-Kuk Park, Gi Bo Han, etal. The preparation and desulfurization of nano-size ZnO by a matrix-assisted method for the removal of low concentration of sulfur compounds [J].Current Applied Physics, 2008(8):746-751.
- [17] J.Peter Wakker, Albert W. Gerritsen, Jacob A. Moulijn. High Temperature  $H_2S$  and COS Removal with MnO and FeO on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Acceptors [J].Ind. Eng. Chem. Res., 1993 (32): 139–149
- [18] Dennis E. Sparks, Tonya Morgan, Patricia M. Patterson, etal. New sulfur adsorbents derived from layered double hydroxides I: Synthesis and COS adsorption[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008(82):190–198.
- [19] Todd J. Toops, Mark Crocker. New sulfur adsorbents derived from layered double hydroxides II. DRIFTS study of COS and H<sub>2</sub>S adsorption [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008 (82):199-207.
- [20] 赵海,王芳芳,伍星亮,等.复合金属氧化物脱除羰基硫的研究[J].煤炭转化,2007,30(2):31-35.
- [21] Zhao Hai, Zhang Dexiang, Wang Fangfang, etal. Modification of ferrite-manganese oxide sorbent by doping with cerium oxide [J].Process Safety and Environment Protection, 2008 (86): 448-454.
- [22] 赵海,张德祥,王芳芳,等.添加氧化铈对铁锰复合氧化物脱除羰基硫的影响[J].燃料化学学报,2008,36(2):217-222.
- [23] 梁美生,李春虎,谢克昌.高温煤气脱硫剂的研究进展[J].煤炭转化,2002,25(1):13-17.
- [24] Rachid B. Slimane, Javad Abbasian. Regenerable mixed metal oxide sorbents for coal gas desulfurization at moderate temperatures [J]. Advances in Environmental Research, 2000 (4): 147–162.

#### Status and Prospect of Research on Removal of COS from Gas

HAO Chang-qing, ZHANG De-xiang, WU Ting-ting

(Department of Chemical Engineering for Energy Resources and Key Laboratory of Coal Gasification of Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** The removal technique of carbonyl sulfide from gas was summarized. Some good sorbents and catalyzers of hydrolysis and hydrogenolysis for the removal of carbonyl sulfide were compared between them. Their present technical status and existing problems were analyzed, and their development trend was predicted. It was pointed out that the development trend had focused on the mixed multiplex metal oxides sorbents which will be feasible in applying to industry because it has the function of removal of various sulfides from gas by hydrolysis, hydrogenation and adsorption simultaneously.

Key words: COS; gas; desulfurizer; sorbent; status and prospect

# 信息因地人

# 济钢谋求"危"中之"机"

面对严峻的钢铁市场形势,济钢集团有限责任公司 董事长王军及济钢领导班子坚信,危机就是"危"和"机" 并存。善于发现危机中潜藏的机遇,创造机遇、抓住机 遇、延伸机遇,企业才能在危机中赢得先机。

1)提升客户关系管理,全力开拓国内外市场。一是推行驻厂员制度,上门为客户提供全方位服务;二是大力发展直供客户,谋求与直供企业的长期战略合作;三是强化新产品研发,开拓重点领域;四是科学优化内外贸资源,坚持国内市场与国际市场并举,最大限度地争取有效订单。2)提升资金管理,确保资金链安全。为了减少资

金占用,有效防范财务风险,确保资金链安全,济钢努力降低原燃料和产成品库存;加强费用控制,停止非生产性设备及高档办公用品的采购,全面加强现金管理,积极创新融资方式;在广大干部职工中树立"过紧日子"的思想,降低成本。3)提升生产组织管理,增畅限滞。济钢坚持以效益为中心,密切关注市场动态,建立以市场为导向的生产组织保障体系。4)以人为本,情系职工凝心聚力。济钢始终坚持一个原则,就是尽最大努力确保职工收入,有条件还要增加职工收入。

(扈冬生,王峰)