

# 惰性气氛中活性氧化铝催化 剂上羰基硫水解动力学研究\*

李建伟 张永战 方文骥

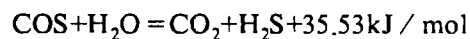
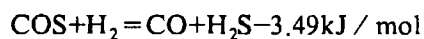
(郑州工学院化工系)

**摘 要:** 本文在85~170℃、常压及高纯氮气气氛下,采用微型积分反应器研究了活性氧化铝催化剂上羰基硫水解反应本征动力学,实验数据以改进的 Marquardt 法进行搜索、选优。确定了 COS 和 H<sub>2</sub>O 的反应级数分别为 1 和 0; 并提出了符合水解反应规律的 Rideal-Eley 机理模型。

**关键词:** 羰基硫,动力学,水解。

**中图分类号:** O643

以煤、焦等为原料所制取的碳-合成原料气中, COS (羰基硫) 是作为有机硫的主要形态与 H<sub>2</sub>S 并存的<sup>[1,2]</sup>。由于 COS 化学性能比较稳定, 很难以常规湿法脱除, 工业上多以氢解技术将其脱除。近几年来, 在氢解技术的基础上, 又开发了 COS 水解技术。两者的化学反应方程式如下:



比较氢解和水解反应, 无论从反应本身还是从技术经济而言, COS 水解脱除具有更多的优越性。所以, 国外学者十分热衷于 COS 水解技术的开发和研究, 而我国还刚刚起步研究。不过, 国内外大部分都偏重于水解催化剂的开发, 对动力学的理论研究却很少, 且研究温区大多集中在 200℃ 以上<sup>[3-6]</sup>, 有一定的局限性。本文针对国内新开发的活性氧化铝 COS 水解催化剂的低温活性问题进行一些较为系统的研究和探索工作。

## 1 实验方法

1.1 实验所用的催化剂主要物性数据见表 1。

表 1 活性氧化铝催化剂的主要物性数据

外 观	主 体	晶 相	粒 度 mm	破碎强度 MPa / 粒	堆密度 g / ml	比表面 m <sup>2</sup> / g	孔容积 m <sup>3</sup> / g
白色小球	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	γ = Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	φ3~φ5	1.02	0.65	101	0.1998

\* 收稿日期: 1993-08-03

1.2 实验装置 采用微型积分反应器(φ6 不锈钢管)与气相色谱仪联用装置(流程见图 1)。反应前、后干气中的 COS 浓度用 102G 型气相色谱仪的热导检测器检测; 色谱分析以外标法定量。反应器由 PID 温控系统自动控温, 恒温时, 床层温度波动在± 0.5℃ 以内。

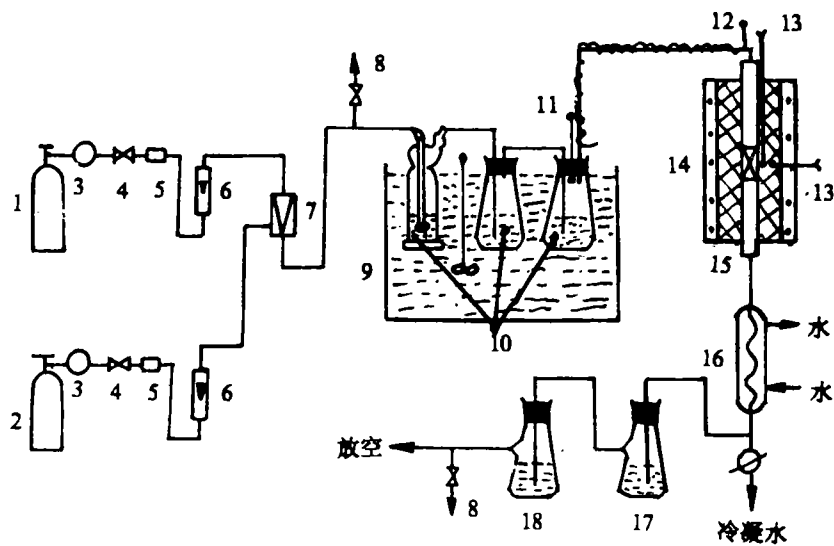


图 1 羰基硫水解动力学实验流程示意图

1-高纯 N<sub>2</sub> 钢瓶 2-COS 钢瓶(高纯 N<sub>2</sub>+CO) 3-减压阀 4-稳压阀 5-稳流阀 6-转子流量计  
7-喷射混合器 8-气体取样口 9-恒温水浴 10-饱和器 11-水银温度计 12-保温炉丝  
13-热电偶 14-电炉 15-反应器 16-水冷却器 17-H<sub>2</sub>S 吸收瓶 18-干燥瓶

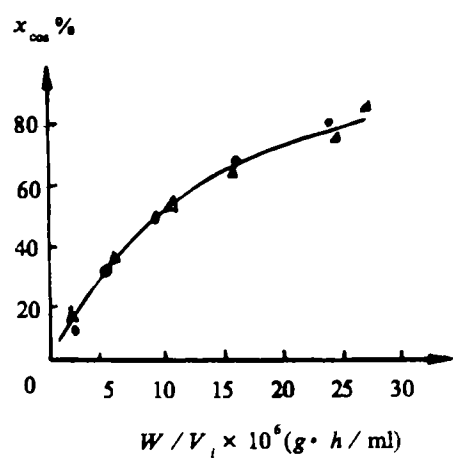


图 2 外扩散检验

Δ 0.2002g-Catalyst  
0-0.0756g-Catalyst  
实验条件: COS 0.15%(干基)  
m 17.621

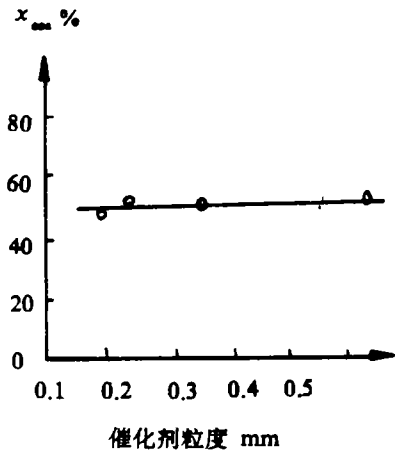


图 3 内扩散检验

实验条件: W / Vi× 10<sup>6</sup> 10.8g· h / ml  
COS 0.1397%(干基)  
T 425K  
m 21.624

1.3 实验条件 本文选用的实验条件为：催化剂粒度 0.28~0.45mm、空速 18.61~18.89S<sup>-1</sup>、H<sub>2</sub>O / COSmol 比 11~51、催化剂装填量为 0.0959 克。检验结果表明（见图 2、3），在此条件下可完全消除内、外扩散的影响，使反应处于动力学控制区内。

## 2 实验结果与讨论

2.1 参数估值结果 热力学分析表明，在 300℃ 以下，COS 水解反应可视为不可逆反应，选用幂函数型动力学方程：

$$r_{\text{COS}} = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} y_{\text{COS}}^a y_{\text{H}_2\text{O}}^b \tag{1}$$

以改进的Marquardt法对表2实验数据进行最优化参数估值得到

$$r_{\text{COS}} = 2.718 \times 10^2 e^{-\frac{21390}{RT}} y_{\text{COS}}^{0.9774} y_{\text{H}_2\text{O}}^{5.33 \times 10^{-4}} \tag{2}$$

考虑到参数  $a$  接近于 1,  $b$  接近于 0, 故圆整参数  $a = 1$ 、 $b = 0$ , 重新计算得

$$r_{\text{COS}} = 1.898 \times 10^2 e^{-\frac{20810}{RT}} y_{\text{COS}} \tag{3}$$

2.2 参数估值模型(3)的检验

复相关指数  $R^2 = 0.972 > 0.9$

$F$ 统计检验  $F(4,19) = 236.6 > 10F_{0.01}(4,19) = 45$

$R^2$  值和  $F$  统计检验结果均说明估值模型 (3) 总体上是高度显著的<sup>〔7〕</sup>；由表 2 中的残差  $\varepsilon$  值可见，每个实验点上的模型计算值都能较好地吻合实测值。所以，模型 (3) 无论从总体上还是局部上都是高度显著的。

2.3 H<sub>2</sub>O 浓度对  $r_{\text{COS}}$  的影响 作为对估值模型(3)另一个侧面的检验，本文还进行了 H<sub>2</sub>O 浓度对  $r_{\text{COS}}$  影响的单因素实验，实验结果见图 4。由图可见，当 H<sub>2</sub>O 浓度较高时 ( $m > 15$ )，其对反应速率 ( $r_{\text{COS}}$ ) 的影响很小，可忽略不计。当 H<sub>2</sub>O 浓度比较小时( $m < 15$ ),其对反应速率的影响不可忽略。这与文献<sup>〔3-6〕</sup>结果相吻合。这表明，在本文实验条件下，将 H<sub>2</sub>O 的反应级数  $b$  按 0 圆速是合适的，因而，估值模型 (3) 是可信的。实验条件:  $W / V \times 10^6 \quad 10.66 \cdot \text{h} / \text{ml}$

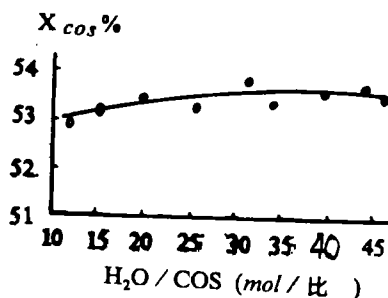


图 4 H<sub>2</sub>O 浓度对反应速率的影响

表 2 本片动力学实验数据与计算结果

序号	反应温度 /℃	m	$V_i$	$y'_{\text{COS},i} \times 10^2$	$y'_{\text{COS},o} \times 10^2$	$y'_{\text{COS},c} \times 10^2$	模型 (3) 残差 $\varepsilon \times 10^2$	$f_y \%$
1	85.0	30.22	147.0	0.1413	0.1087	0.1029	-0.0058	-5.3
2	85.0	32.90	146.5	0.2293	0.1748	0.1667	-0.0081	-4.6
3	85.3	15.57	147.6	0.1796	0.1349	0.1308	-0.0041	-3.0
4	110.0	41.28	147.7	0.1773	0.1078	0.1102	0.0024	2.2
5	110.3	17.73	151.7	0.2433	0.1467	0.1527	0.0060	4.1
6	110.4	18.89	147.0	0.1435	0.0837	0.0887	0.0050	5.9
7	110.8	22.23	147.9	0.1357	0.0791	0.0838	0.0047	5.9
8	139.5	11.91	148.7	0.2260	0.1125	0.1103	-0.0022	-2.0
9	140.0	50.85	145.6	0.1463	0.0735	0.0699	-0.0036	-4.9
10	140.0	51.06	145.3	0.1425	0.0705	0.0681	-0.0024	-3.4
11	140.0	24.09	150.0	0.1810	0.0922	0.0884	-0.0038	-4.1
12	155.0	15.30	150.0	0.1770	0.0816	0.0744	-0.0072	-8.8
13	155.0	34.04	148.2	0.2410	0.1088	0.1002	-0.0086	-7.9
14	155.3	30.87	148.2	0.1413	0.0661	0.0589	-0.0072	-10.9
15	155.0	29.05	148.3	0.1440	0.0655	0.0599	-0.0056	-8.5
16	166.0	28.88	150.6	0.1470	0.0536	0.0549	0.0013	2.4
17	166.0	31.13	149.4	0.2300	0.0892	0.0853	-0.0039	-4.4
18	166.0	15.22	149.4	0.1763	0.0648	0.0654	0.0006	0.9
19	166.2	30.87	148.6	0.1413	0.0504	0.0519	0.0015	3.0
20	165.8	12.95	148.1	0.1970	0.0713	0.0726	0.0013	1.8
21	170.0	17.22	152.2	0.2383	0.0947	0.0859	-0.0088	-9.3
22	170.0	16.85	153.4	0.1498	0.0584	0.0545	-0.0039	-6.7
23	170.0	35.73	148.4	0.1955	0.0750	0.0687	-0.0063	-8.4
24	170.0	19.21	149.2	0.1392	0.0532	0.0492	-0.0040	-7.5

注:  $\varepsilon = y'_{\text{COS},c} - y'_{\text{COS},o}$ ;  $f_y = \varepsilon / y'_{\text{COS},o} \times 100\%$

3 COS 水解机理模型的建立

关于 COS 水解催化剂中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的活性中心问题, Vicent Chan 和郭汉竖等人曾作过研究; 特别是 Fiedorow R. 等的研究较多。他们认为, 只有碱性中心能起催化作用, 而酸

性中心则无催化作用, 并且各组分的吸附顺序为:  $\text{H}_2\text{O} \gg \text{H}_2\text{S} > \text{COS} > \text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  的竞争吸附能力要比其它三组分大得多。本文实验采用高空速、高  $\text{H}_2\text{O} / \text{COS}$  比, 且反应器入口仅含  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{COS}$  两组分(其余为高纯  $\text{N}_2$ ); 在反应过程中, 存在  $\text{COS}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{CO}_2$  竞争吸附, 相比之下,  $\text{H}_2\text{O}$  的吸附量最大, 其它组分为弱吸附或不吸附, 其吸附量可略而不计。

根据上述分析和笔者对  $\text{COS}$  水解反应过程的热力学分析, 以及  $\text{H}_2\text{O}$  浓度对水解速率影响的单因素实验结果, 可作如下假定:

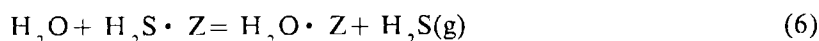
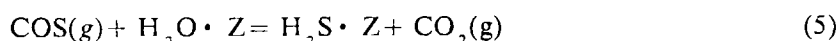
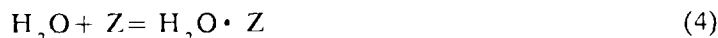
①催化剂表面仅有  $\text{H}_2\text{O}$  吸附, 其吸附常数很大, 且为理想吸附。其它组分不吸附或弱吸附。

② $\text{COS}$  水解反应因平衡常数很大, 可视为不可逆反应。

③气相  $\text{COS}$  直接与吸附态  $\text{H}_2\text{O}$  反应。

④反应组分为理想气体, 系统为常压。

据此, 可提出如下反应历程:



由假定①得, 式(5)为控制步骤, 则

$$r_{\text{COS}} = k_i P_{\text{COS}} \theta_{\text{H}_2\text{O}} \quad (7)$$

根据Langmuir吸附等温式得

$$\theta_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{K_a P_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + K_a P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (8)$$

$$\text{代入(7)式得 } r_{\text{COS}} = \frac{K_i + K_a P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{COS}}}{1 + K_a P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (9)$$

结合本文实验和假定(1)知  $K_a P_{\text{H}_2\text{O}} \gg 1$ , 故式(9)变为

$$r_{\text{COS}} \approx \frac{K_i K_a P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{COS}}}{K_a P_{\text{H}_2\text{O}}} = k_i P_{\text{COS}} \quad (10)$$

在常压条件下,  $P_{\text{COS}} = y_{\text{COS}} P_{\text{总}} = 0.1013 y_{\text{COS}}$ , 代入(10)式得

$$r_{\text{COS}} \approx 0.1013 K_i y_{\text{COS}} = K'_i y_{\text{COS}}$$

即:

$$r_{\text{COS}} = K'_i y_{\text{COS}} = K_o e^{-\frac{E}{RT}} y_{\text{COS}} \quad (11)$$

式中  $K_i = 0.1013 K_i$

\* Q 式(11)即为由  $\text{COS}$  水解反应机理推出的机理模型, 与估值模型(3)相符合, 说明机理假定前提是正确的, 所得的机理模型反映了  $\text{COS}$  水解反应过程。这种机理模型即 Rideal-Eley 机理模型<sup>(8)</sup>。

## 4 结论

4.1 低温(85~170℃)及常压条件下, COS 在活性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂上的水解反应本征动力学可表示为:

$$r_{\text{COS}} = 1.898 \times 10^2 e^{-\frac{20810}{RT}} y_{\text{COS}}$$

4.2 在 300℃ 以下, COS 水解反应可视为不可逆反应。COS 反应数为 1,  $\text{H}_2\text{O}$  的反应级数则视其浓度而定, 当浓度较低时, 其反应级数不为 0 ( $>0$ ); 当浓度较大时 ( $\text{H}_2\text{O}/\text{COS}$  mol 比  $>15$ ), 其反应级数为 0。

4.3  $\text{H}_2\text{O}$  在活性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂上有比 COS 更强的吸附。

4.4 所建立的 Rideal-Eley 机理模型能很好地符合反应体系, 从而说明气相 COS 与吸附态  $\text{H}_2\text{O}$  之间的反应是控制步骤。

### 符号说明

- a、b——分别为 COS 和  $\text{H}_2\text{O}$  的反应级数
- E——活化能, J/mol
- $P_{\text{COS}}$ 、 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ ——分别为 COS 和  $\text{H}_2\text{O}$  的分压, MPa
- $K_0$ 、 $K'_i$ ——分别为前指因子和速度常数, mol/(kg·s)
- $K_i$ ——速度常数, mol/(kg·s·MPa)
- m——反应器入口  $\text{H}_2\text{O}/\text{COS}$  mol 比
- R——通用气体常数, 8.314J/(mol·K)
- $r_{\text{COS}}$ ——反应速度, mol/(kg·s)
- $f_y$ ——相对误差
- T——反应温度, K
- $V_i$ ——气体流量, 标准 ml/h
- W——催化剂重量, g
- $y_{\text{COS}}$ 、 $y_{\text{H}_2\text{O}}$ ——分别为 COS、 $\text{H}_2\text{O}$  的瞬时 mol 分率
- Z——表示催化剂活性中心
- $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Z}$ 、 $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{Z}$ ——分别表示吸附态的  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{H}_2\text{S}$
- $\varepsilon$ ——残差
- $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ ——催化剂表面上  $\text{H}_2\text{O}$  的覆盖度
- 上角标 '——表示干基量
- 下角标 i——表示反应器入口
- O——表示反应器出口
- C——表示计算值

## 参 考 文 献

- 1 方文骥等.硫化物对合成氨催化剂的毒害作用.化肥工业, 1980, [6]:30
- 2 景汝励等.T82-2-4型COS水解催化剂的耐硫抗氧性能及其侧流试验考核.化肥与催化, 1989, [1]:13
- 3 张青林等. $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上羰基硫的水解动力学.催化学报, 1988, 9[1]:14
- 4 George Z M., Kinetics of Cobalt-Molybdate-Catalyzed Reactions of  $\text{SO}_2$  with  $\text{H}_2\text{S}$  and COS and the Hydrolysis of COS, J.Catal., 1974,32:261
- 5 Giedorow R., et al., A study of the kinetics and Mechanism of COS Hydrolysis over Alumina, J. Catal., 1984,85:339
- 6 Chan A.Y.Vicent, et al., On the Catalytic Hydrolysis of Carbonyl Sulfide over gamma—alumina, Can. Symp. Catal., 5th 1977,503-12
- 7 朱炳辰.中温度换B110,C121催化剂本征动力学研究.化肥工业,1980,[5]:2
- 8 黄开辉等.催化原理.科学出版社,1983:235

## Study of the Kinetics of COS Hysrolysis over Activated Alumina Catalyst

Li Jianwei Zhang Yongzhan Fang wenji  
(Zhengzhou Institute of Technology)

**Abstract:** The intrinsic kinetic model of hydrolysis of carbonyl sulfide over actiivated alumina catalyst was investigated using a miniature integral flow reactor, under atmospheric pressure and temperature range 85-170℃. Modified non——linear Marquardt method was used to get optimum values for calculations. The established kinetic model is as follows:

$$r_{\text{COS}} = 1.898 \times 10^2 \exp\left(-\frac{20810}{RT}\right) y_{\text{COS}}$$

Zero-order and first-order behavior were observed for  $\text{H}_2\text{O}$  and COS, respectively. A Rideal-Eley surface reaction mechanism was put forward which seemed most compatible with the experimental data.

**Keywords:** kinetics, hydrolysis, carbonyl sulfide