

CO₂ 气氛中 T-2-4 催化剂上 羰基硫水解动力学研究

李建伟

刘金盾

张永战

黄强

付海洋

(北京化工大学化工系)

(郑州工业大学化工系)

(禹州市化工总厂)

摘要 本文使用内循环无梯度反应器,在 55~160℃,常压和二氧化碳气氛条件下,研究了 T-2-4 催化剂上羰基硫(COS)水解反应动力学。建立了如下的动力学方程。

$$\text{本征动力学 } r_{\text{cos}} = 2.33 \times 10^4 \exp\left(-\frac{24109}{RT}\right) y_{\text{cos}}^{0.7} y_{\text{CO}_2}^{-1.0}$$

$$\text{宏观动力学 } r_{\text{cos}} = 1.103 \times 10^2 \exp\left(-\frac{16112}{RT}\right) y_{\text{cos}}^{0.7} y_{\text{CO}_2}^{-1.0}$$

确定了 COS、CO₂ 的反应级数分别为 0.7 和 -1.0。

关键词 羰基硫、水解、动力学

中图分类号: TQ 203.9

1 前言

以煤、焦等为原料所制取的碳一合成原料气中, COS 总是作为有机硫的主要形态与 H₂S 并存的^[1-3]; 因其化学性质比较稳定, 很难以常规方法进行严格脱除。这就给一些化工生产造成了困难; 特别是针对我国独特的合成氨联产甲醇体系来说, 绝大多数厂家采用 C₂₀₇ 高效铜基甲醇合成催化剂, 但因有机硫(主要是 COS)脱除不十分过关, 严重缩短了催化剂的使用寿命(一般仅为 2~4 个月)^[2], 造成了很大的人力、物力浪费。因而, 开发一种高效的 COS 精脱除技术是十分必要的。自 80 年代中期, 我国开始研究 COS 水解脱除技术, 并取得了一些成绩。但对该项新技术的研究, 国内外主要集中在催化剂的开发上, 可见的理论研究报导很少, 且大多集中在 200℃ 以上温区^[4-7]; 而对高浓 CO₂ 介质中的 COS 水解过程的研究至今尚未见报导, 这就为反应器的优化设计造成了一定困难。鉴于此, 本文于高浓 CO₂ 介质中, 对国内开发的 T-2-4COS 水解催化剂工业意义温度范围(50~150℃)^[8]内的活性问题进行研究, 旨在为反应器设计和催化剂的进一步开发提供基础数据。

2 实验装置及实验条件

2.1 实验装置

采用 CD-2 型内循环无梯度反应器(催化剂筐尺寸为: 直径 25mm、高 25mm)进行动力学实验, 流程如图 1 所示。CO₂ 和 COS 钢瓶气经三级水饱和器饱和后, 进入反应器, 籍催化

剂作用发生 COS 气—固非均相催化水解反应($\text{COS} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$);尾气经脱水、脱 H_2S 和 COS 成分分析后放空。反应器进、出口的 COS 干基杯浓度采用异丙醇氨水转化——汞量法分析,结果以 mg/NM^3 表示。

干气流量以皂沫流量计测定。
床层温度由 PID 温控系统自动控制,恒温时,床层温度波动在 $\pm 0.5\text{ }^\circ\text{C}$ 以内。

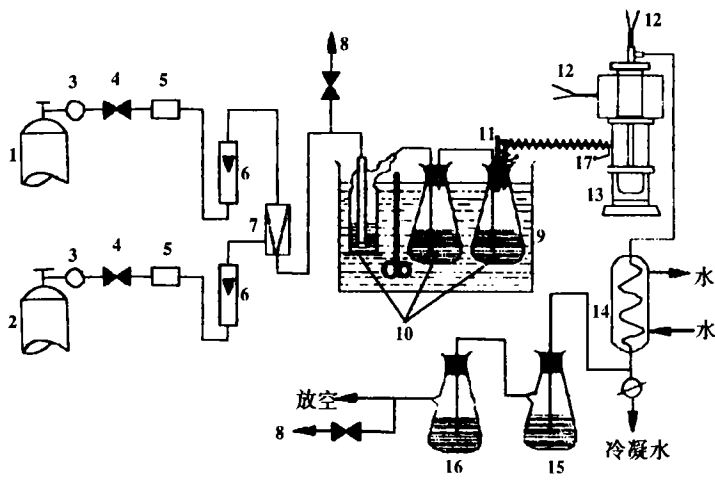


图 1 本征及宏观动力学实验流程

1. CO_2 钢瓶
2. COS 钢瓶(高纯 $\text{N}_2 + \text{COS}$)
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. 取样点;
9. 恒温水浴;
10. 水饱和器;
11. 水银温度计;
12. 热电偶;
13. 反应器
14. 水冷却器;
15. H_2S 吸收瓶;
16. 干燥器;
17. 保温炉丝

2.2 催化剂物性参数(见表 1)

表 1 T-2-4 催化剂主要物性数据

外 观	主要组成	晶 相	粒 度 <i>mm</i>	堆密度 <i>kg/L</i>	强度 <i>N/粒</i>	比表面 <i>m²/g</i>	孔容积 <i>m³/g</i>
白色小球	Al_2O_3	<i>r</i> 型	$\Phi 3 \sim \Phi 5$	0.85	102	101	0.1998

2.3 本征动力学实验

本实验主要研究 T-2-4 催化剂相对活性稳定期内的本征活性问题。为此,本文采取了如下措施:①本征动力学实验前对催化剂进行了老化处理(处理条件为:128~130℃、 CO_2 + 少量 COS 为介质、老化时间 60 小时);②实验采用高空速(CD-2 型反应器搅拌叶转速为 2800 转/分,循环比大于 25);③使用细颗粒催化剂(40~60 目);④实验过程中对同一实验点进行定期检测。检验结果表明,在此条件下,可完全消除内、外扩散的影响,并保证整个测试工作是在催化剂相对活性稳定期内进行的。选定的本征动力学实验条件如表 2 所示。

2.4 宏观动力学实验

流程如图 1。实验取用 48 粒、总重 2.9834 克的工业粒度催化剂(粒径 $\Phi 3 \sim \Phi 5\text{mm}$),采

用乱堆装填方式。为保证宏观活性测试在催化剂相对活性稳定期内进行,同样在动力学实验前对催化剂进行了老化处理(老化条件同本征动力学)。

表 2 本征动力学实验条件

催化剂粒度 目	催化剂重量 g	反应气入口干 基 COS 浓度 mg/Nm ³	mol 汽/气此	反应温度 C	干气流量 Nml/min
40~160	0.2792	5~27	0.01~0.08	55~160	137~148

3 实验结果与讨论

3.1 本征动力学研究

3.1.1 数据处理方法

选用幂函数型动力学方程

$$r_{cos} = k_i y_{cos}^a y_{H_2O}^b y_{CO_2}^c y_{H_2S}^d (1 - \beta)$$
 (1)

考虑到实验温度不很高,且 COS 水解平衡常数很大^[6,7],可认为 $\beta \approx 0$ (经笔者计算结果表明这一假定是合理的),则式(1)变为

$$r_{cos} = k_i y_{cos}^a y_{H_2O}^b y_{CO_2}^c y_{H_2S}^d$$
 (2)

式中

$$k_i = k_o \exp(-\frac{E}{RT})$$
 (3)

又因主反应物 COS 浓度很低,且反应体系为等体积反应过程,所以, COS、H₂O、H₂S 和 CO₂ 的瞬时摩尔浓度(摩尔分率)可表示为

$$y_{cos} = \frac{y'_{cos,0}}{1+m} \cdot \frac{22.4}{M_{cos}} \cdot 10^{-6}$$
 (4)

$$y_{H_2O} = \frac{m}{1+m}$$
 (5)

$$y_{CO_2} = \frac{y'_{cos,2,2}}{1+m}$$
 (6)

$$y_{H_2S} = \frac{(y'_{cos,i} - y'_{cos,0})}{1+m} \cdot \frac{22.4}{M_{cos}} \cdot 10^{-6}$$
 (7)

反应速率计算式如下

$$r_{cos} = \frac{Fo(y_{cos,i}^m - y_{cos,o}^m)}{W}$$
 (8)

而

$$Fo = \frac{v_o(1+m)}{22.4} \cdot 60 \cdot 10^{-3}$$
 (9)

$$y_{cos,i}^m = \frac{y'_{cos,i}}{1+m} \cdot \frac{22.4}{M_{cos}} \cdot 10^{-6}$$
 (10)

$$y_{cos,o}^m = \frac{y'_{cos,o}}{1+m} \cdot \frac{22.4}{M_{cos}} \cdot 10^{-6}$$
 (11)

将式(9)、(10)和(11)代入式(8)得

$$r_{cos} = \frac{v_o(y'_{cos,i} - y'_{cos,o})}{w} \cdot 10^{-9}$$

(12)

结合式(2)和式(12)得

$$k_t = \frac{v_o(y'_{cos,i} - y'_{cos,o})}{wy_{cos}^a y_{H_2O}^b y_{CO_2}^c y_{H_2S}^d} \cdot 10^{-9}$$

(13)

改变实验条件,可由式(13)求得一族 $k_t \sim T$ 对应数据,再由式(3)进行一元拟线性回归(方程(3)两边取对数)可求得 $T-2-4$ 催化剂的本征活化能和前指因子。

3.1.2 恒温实验结果

本实验用于确定 COS 、 H_2O 、 CO_2 和 H_2S 的反应级数。恒温时, k_t 为一常数,由式(2)对恒温实验数据(示于表 3 中)进行四元拟线性回归得到 $a=0.6949$ 、 $b=0.008$ 、 $c=-1.002$ 和 $d=-0.009$ 。考虑到 a 接近于 0.7, C 接近于 -1.0 , b 和 d 接近于 0,圆整 $a=0.7$ 、 $c=-1.0$, $b=d=0$,重新计算得到 128.4℃ 时的 COS 水解本征动力学方程为

表 3 本征动力学恒温实验数据与计算结果

No.	t/℃	v_o	m	$y'_{cos,i}$	$y'_{cos,o}$	y'_{co_2}	$r_o \times 10^3$	$r_s \times 10^3$	$\frac{r_s-r_o}{r_o} \times 100\%$
1	128.0	140.3	0.027	7.46	3.41	0.9321	2.035	2.037	13.37%
2	128.0	141.0	0.040	10.01	4.40	0.9102	2.833	2.683	-5.29%
3	129.0	144.1	0.020	5.26	2.12	0.9525	1.621	1.692	4.38%
4	129.0	144.0	0.027	7.74	3.35	0.9461	2.246	2.245	-0.84%
5	130.0	144.1	0.019	8.66	3.53	0.9395	2.648	2.450	-7.47%
6	128.0	141.7	0.010	10/55	4.58	0.9531	3.030	3.140	3.63%
7	129.	140.8	0.028	18.34	8.68	0.8793	4.872	4.625	-5.07%
8	129.0	143.8	0.033	123.54	6.15	0.9339	3.291	3.368	2.34%
9	128.0	143.4	0.051	9.43	4.58	0.9385	2.491	2.607	4.66%
10	128.0	138.8	0.032	21.63	10.73	0.8415	5.419	5.500	1.49%
11	128.0	142.8	0.051	17.55	8.09	0.7896	4.838	4.570	-5.54%
12	128.0	137.4	0.021	20.01	8.48	0.8184	5.789	5.073	-10.88%
13	128.0	143.4	0.077	23.265	12.89	0.7911	5.345	6.002	12.29%
14	128.0	140.9	0.031	27.07	13.89	0.7764	6.651	71.48	7.47%
15	128.0	139.0	0.059	7.64	3.30	0.9514	2.071	2.014	-2.075%
16	128.0	136.6	0.082	16.59	8.02	0.8832	4.139	3,855	-8.06%

$$r_{cos} = 14.46 y_{cos}^a y_{CO_2}^{-1.0}$$

(14)

3.1.3 变温实验结果

以恒温实验结果为依据,改变反应温度,由式(13)求得一族 $k_t \sim T$ 对应数据,再由式(3)对变温实验数据(示表 4 中)进行拟线性回归得到 $T-2-4$ 催化剂的本征活化能

$E=2419\text{ J/mol}$, 前指因子 $k_0=2.33\times10^4\text{ mol}/(\text{kg}\cdot\text{h})$ 。即反应速率常数 k_t 与温度 T 的关系式为

$$k_t=2.33\times10^4\exp(-\frac{24109}{RT})$$

(15)

以 $\text{Ln}k_t$ 为纵坐标, $\frac{1}{T}$ 为横坐标可得图 2, 其线性回归系数 $R=0.9975>R0.001(13)=0.7603$, 说明回归结果有效。

结合恒温 and 变温实验结果得到 $T-2-4$ 催化剂上 COS 水解反应本征动力学方程为

$$r_{\text{cos}}=2.33\times10^4\exp(-\frac{24109}{RT})y_{\text{cos}}^{0.7}y_{\text{co}_2}^{-1.0}$$

(16)

3.1.4 模型反算与结果检验

一般来讲, 对动力学实验数据进行拟线性回归时, 回归效果显著并不能完全保证整体效果显著, 必须对回归模型的适定性进行严格的检验。为此, 本文在模型反算的基础上, 以 $Q=\sum_{i=1}^N[r_o(i)-r_s(i)]^2$ 为目标函数, 对模型(14)和模型(16)分别进行了统计检验, 结果示于表 5 (模型(14)和(16)的模型反算结果分别示于表 3 和表 4 中)。

表 4 本征动力学变温实验数据与计算结果

No.	t/℃	v_0	m	$y'_{\text{cos},i}$	$y'_{\text{cos},0}$	y'_{co_2}	$r_0\times10^3$	$r_i\times10^3$	$\frac{r_i-r_0}{r_0}\times100\%$	k_t
1	55.0	141.2	0.041	7.25	5.75	0.9487	0.759	0.719	-5.27%	3.557
2	55.6	140.1	0.032	9.43	7.60	0.9358	0.918	0.925	0.76%	3.404
3	59.3	143.2	0.030	11.91	9.53	0.9057	1.221	1.241	1.64%	3.719
4	73.7	138.4	0.030	10.73	7.60	0.9025	1.552	1.532	-1.29%	5.501
5	80.1	139.0	0.040	12.87	9.26	0.9057	1.797	1.965	9.35%	5.783
6	95.6	143.7	0.031	10.98	6.63	0.9050	2.239	2.266	1.21%	8.822
7	101.8	140.6	0.027	8.46	4.47	0.9395	2.009	1.939	-3.48%	10.540
8	111.4	143.7	0.031	10.29	5.05	0.9088	2.697	2.599	-3.63%	12.801
9	121.0	143.4	0.030	11.28	5.17	0.9031	3.138	3.208	2.23%	14.506
10	128.4	147.6	0.020	6.89	2.89	0.9468	2.226	2.348	5.48%	16.096
11	132.8	143.4	0.029	11.28	4.50	0.9024	3.482	3.630	4.25%	17.618
12	137.2	140.6	0.029	10.28	3.32	0.9111	3.505	3.150	-10.13%	22.062
13	14.00	137.9	0.020	18.51	6.56	0.8846	5.902	5.694	-3.52%	21.564
14	154.0	140.6	0.029	10.28	2.76	0.9111	3.787	3.665	-3.22%	27.060
15	160.00	135.8	0.041	23.14	7.10	0.8025	7.802	8.390	7.54%	26.754

表 5 回归方程的统计检验

	Mp	$N-Mp-1$	R^2	F	$F\alpha\times 10$
回归方程(14)	4	11	0.960	171	59.3
回归方程(16)	2	12	0.988	535	194
回归方程(17)	2	6	0.978	227	193

由表可见,两个模型的复相关指数 R^2 均大于 0.9,下检验统计量均大于 $10F\alpha$,说明模型(14)和模型(16)均是高度显著的^[7,9]。且从两个模型的残差分布图(见图 3 和图 4)上可以看出,两模型的残差几乎都均布于 0 轴两侧,即残差数迷期望值接近于 0,这也说明两模型均是十分有效的^[7,9]。

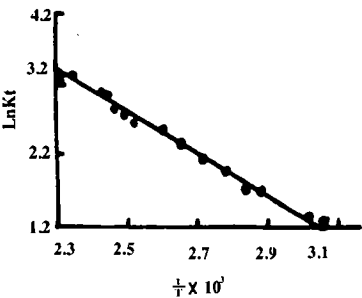


图 2 本征速率常数与温度关系

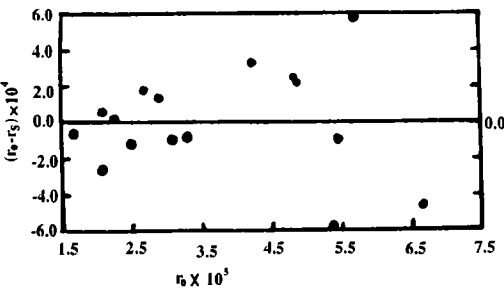


图 3 本征恒温模型(14)的残差分布

表 6 宏观动力学实验数据与计算结果

No.	$t\text{ }^{\circ}\text{C}$	v_0	m	$y'_{cos,i}$	$y'_{cos,0}$	y'_{co_2}	$r_0\times 10^3$	$r_s\times 10^3$	$\frac{r_s-r_0}{r_0}\times 100\%$	k_t
1	59.5	136.7	0.031	10.99	6.86	0.9042	1.893	1.875	-0.95%	0.328
2	73.5	143.6	0.029	10.30	5.80	0.9109	2.167	2.149	-0.83%	0.414
3	96.5	142.2	0.031	9.57	4.22	0.9086	2.551	2.493	-2.27%	0.595
4	96.7	149.8	0.032	9.24	4.28	0.9052	2.491	2.518	1.08%	0.577
5	111.5	139.6	0.030	9.54	3.73	0.9004	2.720	2.860	5.15%	0.679
6	121.0	143.3	0.033	9.57	3.37	0.9065	2.979	2.996	3.57%	0.802
7	133.2	144.9	0.029	10.69	3.40	0.9075	3.542	3.536	-0.17%	0.936
8	143.3	144.1	0.033	8.76	2.37	0.8959	3.087	3.164	2.49%	1.024
9	153.6	138.7	0.030	9.90	2.21	0.9063	3.576	3.406	-4.75%	1.233

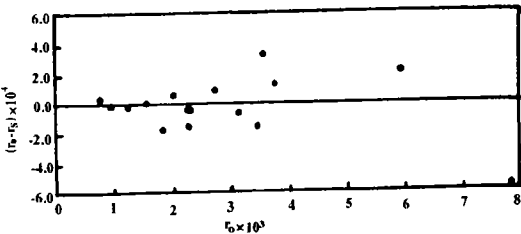


图 4 本征变温模型(16)的残差分布

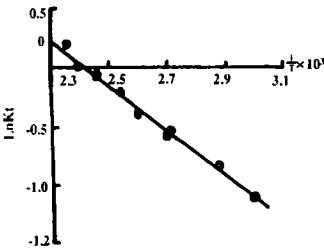


图 5 宏观速率常数与温度关系

3.2 宏观动力学研究

从本征动力学模型(16)出发,以最小二乘法对宏观实验数据(见表 6)进行拟线性回归得到

$$r_{\text{cos}} = 1.103 \times 10^2 \exp\left(-\frac{16112}{RT}\right) y_{\text{cos}}^{0.7} y_{\text{co}_2}^{-1.0} \tag{17}$$

以 $L_n k_t$ 为纵坐标, $\frac{1}{T}$ 为横坐标可得图 5。其线性回归系数($L_n k_t \sim \frac{1}{T} R = 0.9978 > R_{0.001}(7) = 0.8982$,说明回归结果有效。为保证整体效果的显著性,同样进行了模型反算和统计检验(结果分别示于表 6 和表 5 中)。由表可见,模型(17)的复相关指数 $R^2 = 0.978 > 0.9$, F 统计量 $= 227 > 10F_\alpha = 193$,说明模型(17)是高度显著的^[7,9]。

3.3 模型(16)和模型(17)的比较

对比两模型可见,同条件下的本征反应速率大于宏观反应速率;但宏观活化能仅比本征活化能的 $\frac{1}{2}$ 大 4KJ/mol ,同时宏观实验采用了比较高的空速。因而可以推断出,COS 在实验条件下的水解反应属于内扩散和化学反应共同控制的过渡区,且内扩散阻力更为突出。

4 结论

(1) 55~160℃、常压和二氧化碳介质中,COS 在 T-2-4 催化剂上的水解反应本征动力学方程可表示为

$$r_{\text{cos}} = 1.103 \times 10^2 \exp\left(-\frac{16112}{RT}\right) y_{\text{COS}}^{0.7} y_{\text{CO}_2}^{-1.0}$$

(2) 在汽/气比=0.01~0.08 和二氧化碳介质中,COS 和 CO₂ 的反应级数分别为 0.7 和 -1.0,而 H₂O 和 H₂S 的反应级数皆为 0。

(3) 二氧化碳介质中,COS 在 T-2-4 催化剂上的水解反应过程由内扩散和化学反应共同控制,且内扩散阻力更为明显。

符号说明

- a, b, c 和 d ——分别为 COS、H₂O、CO₂ 和 H₂S 的反应级数
- E ——活化能; J/mol
- F —— F 统计量;
- F_α ——显著性水平为 5% 的相应自由度下的 F 统计临界值

F_0 —— 反应器入口总物料流量 mol/h

K_0 —— 前指因子; $mol/(kg \cdot h)$

m —— 汽/气摩尔比

Mp —— 参数个数

M_{cos} —— COS 分子量 ($M_{cos} = 60$)

N —— 实验点数

Q —— 残差平方和

R —— 通用气体常数; $8.314J/(mol \cdot K)$

r_{cos} —— 反应速率; $mol/(kg \cdot h)$

R^2 —— 复相关指数

T —— 反应温度; K

V_0 —— 反应器入口干汽流量; Nml/min

W —— 催化剂重量; kg

y_{H_2O} 、 y_{CO_2} 和 y_{H_2S} —— 分别为瞬时 COS、 H_2O 、 CO_2 和 H_2S 的 mol 浓度; mol 分率

上标

' —— 表示干基浓度; mg/Nm^3 (对 COS) 或 mol 浓度 (对 CO_2)

m —— 表示干基 mol 浓度; mol 分率

下标

i —— 表示反应器入口

0 —— 表示反应器出口或反应速率测定值

S —— 表示模型反算值

希文

β —— 表示虚拟平衡常数与同温度下的平衡常数之比。

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 曹发海, 房鼎业, 应卫勇. 硫对联醇工况的影响分析, 工业催化, 1994, (3): 59
- 3 姜圣阶等. 《合成氨工学》, 石油化学工业出版社, 1978, vol2: 28
- 4 George ZM., kinetics of cobalt-Molybdate-Catalyzed Reactions of SO_2 with H_2S and COS and the Hydrolysis of COS, J. Catal., 1974, 32: 261
- 5 Fiedorow 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 张青林, 郭汉贤, $\gamma-Al_2O_3$ 催化剂上羰基硫的水解动力学, 催化学报, 1988, 9(1): 14
- 8 张敏明, 甲醇生产中精脱硫工艺及脱硫剂的选择, 工业催化, 1994, (3): 47
- 9 李建伟, $\gamma-Al_2O_3$ 催化剂上羰基硫水解反应本征及宏观动力学研究, 化学反应工程与工艺, 1993, 9(1): 108

Study of the Kinetics of COS Hydrolysis over T-2-4 Catalyst and in CO₂ Atmosphere

Li Jianwei

(Department of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology)

Liu Jindun Zhang Yongzhan Huang Qiang

(Department of Chemical Engineering, Zhengzhou University of Technology)

Fu Haiyang

(Yuzhou Chemical Plant)

Abstract The intrinsic and macroscopic kinetic model of COS hydrolysis over T-2-4 catalyst were investigated in a gradientless reactor with interal-recycle under conditions: 55~160 °C, atmospheric pressure and CO₂ atmosphere. Multiple regression method was used to estimate the parameters of the kinetic model of this used to estimate the parameters of the kinetic model of this system. The established intrinsic kinetic model is as follows:

$$r_{\text{cos}} = 2.33 \times 10^4 \exp\left(-\frac{24109}{RT}\right) y_{\text{cos}}^{0.7} y_{\text{CO}_2}^{-1.0}$$

and the macroscopic kinetic model is :

$$r_{\text{cos}} = 1.103 \times 10^2 \exp\left(-\frac{16112}{RT}\right) y_{\text{cos}}^{0.7} y_{\text{CO}_2}^{-1.0}$$

0.7-order and -1.0-order behavior were observed for COS and CO₂ respectively.

Key words Carbonyl sulfide, Hydrolysis, Kinetics

我校学科建设又有新进展

继本刊1995年第二期报道我校学科建设后又有新的进展。又有三个学科通过化工部组织的专家评议,被评为部属高校的重点学科,他们分别是:

- 1、机械系的振动、冲击、噪声;
- 2、化工系的化工过程和机械;
- 3、水环系的水工结构工程。

至此我校已有部级重点学七个,河南省级重点学科五个。