

La₂O₂S 的制备及其在 COS 水解反应中的应用

肖忠斌 张益群 马建新^{*#}

(华东理工大学工业催化研究所 上海 200237 [#]同济大学新能源汽车工程中心 上海 200092)

摘 要 研究了 La₂O₂S 的制备方法及其对 COS 水解性能的影响。初步考察了水合 La₂O₃ 的硫化时间和温度等对形成 La₂O₂S 的影响,并用 XRD 技术对催化剂的晶相结构进行表征。结果表明,LaOOH 分解为不稳定的 La₂O₃ 是形成 La₂O₂S 的关键。La₂O₂S 不仅具有较好的 COS 水解活性,而且与传统的氧化铝催化剂相比,还具有良好的抗氧耐硫性能。

关键词 氧化镧 氧硫化镧 硫化 COS 水解

Preparation of La₂O₂S and its Application to COS Hydrolysis

Xiao Zhongbin, Zhang Yiqun, Ma Jianxin[#]

(Institute of Industrial Catalysis, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

([#] Clean Energy Automotive Engineering Center, Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract The preparation of La₂O₂S and its application to COS hydrolysis were studied. The effect of sulfidization time and temperature on the formation of La₂O₂S was investigated. The crystal structure of catalyst was characterized by XRD. It was found that the decomposition of LaOOH into instable La₂O₃ was the key step in the formation of La₂O₂S. Compared with traditional γ -Al₂O₃, La₂O₂S showed to be superior in respect to the resistance to the poisoning of oxygen and sulfur.

Key words Lanthanum oxide, Lanthanum oxysulfide, Sulfidization, COS hydrolysis

COS 主要产生于以煤、石油等为原料的加工过程以及 Claus 尾气中,是一种主要的有机硫化物。它不仅污染环境、腐蚀设备,而且影响后续生产,降低催化剂活性。在氨合成、甲醇、联醇等生产过程中都有脱硫这一过程^[1]。改性的 γ -Al₂O₃ 是主要的 COS 水解催化剂,但反应气体中氧、硫的存在对其活性有较大影响^[2,3]。钱绍松等^[4]发现在 La₂O₂S 催化剂上进行的 CO 还原 SO₂ 脱硫过程中有 COS 中间物产生;加少量的水 COS 会显著减少。制备 La₂O₂S 的方法有很多^[5,6],但大多条件苛刻,杂质较多。本文以水合 La₂O₃ 为原料,研究了硫化条件对形成 La₂O₂S 的影响,并考察了 La₂O₂S 的 COS 水解活性。

1 实验方法

1.1 催化剂制备

称取一定量的 La₂O₃(上海跃龙有色金属有限公司,纯度 99.99%),加去离子水,在回流条件下水热处理 2h,在 110℃ 干燥 24h,压片后取 40~60 目的样品,在 1%SO₂/2%CO/N₂ 气氛下

硫化, 然后在高纯 N_2 (99.999%) 气氛中冷却至室温, 其具体硫化条件如下:

样品	活化条件
1#	30min 升至 600°C, 保持 0.5h, 冷却至室温
2#	30min 升至 600°C, 保持 2.5h, 冷却至室温
3#	30min 升至 600°C, 保持 4.5h, 冷却至室温
4#	30min 升至 580°C, 保持 2h, 10min 升至 600°C, 保持 2h, 冷却至室温

1.2 催化剂表征与活性评价

催化剂晶体结构的表征采用日本理学 D/Max-2550PC 型 X 射线衍射仪, 以 $CuK\alpha$ 为衍射源 ($\lambda=1.54\text{\AA}$), 电压 40kV, 电流 100mA。

催化剂活性评价采用微反-色谱联用装置, 反应器为固定床石英反应器, 常压, 在空速 10000h^{-1} , 温度 $50\sim 200^\circ\text{C}$, COS 浓度 150×10^{-6} , 汽/气比 3.4% 的条件下, 考察了各样品的 COS 水解活性。COS 浓度用 GC-950 型色谱仪(上海海欣色谱仪器有限公司)在线分析, FPD 检测器检测。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为由四种不同制备方法所得样品的 XRD 谱图, 从图中可看出, 1# 只有 La_2O_3 和 LaOOH 相, 无 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 生成; 2#、3# 均含有 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 、 La_2O_3 和 LaOOH 相, 其中 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 为主相; 而 4# 只有单一的 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 相。对比 1# 与 2#、3# 可知, $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 形成需要一定的硫化时间, 但从 2# 与 3# 比较可知, 硫化达到一定时间后 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 的量并没有随着时间的延长而有明显的增加。对比 4# 与其它的样品可知, 硫化温度也是形成 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 的重要因素之一。苏锵^[5]指出 580°C 左右是 LaOOH 开始分解为 La_2O_3 的温度, 4# 样品在 580°C 稳定一段时间将有助于 LaOOH 缓慢分解为不稳定的 La_2O_3 , 从而最终形成 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 。Ma 等^[7]指出, 在此硫化条件下, 一旦形成 La_2O_3 就很难硫化了。综上所述: LaOOH 分解为不稳定的 La_2O_3 是形成 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 的关键步骤, 可能其中形成了 La_2O_2 (氧空位), 从而有助于硫化, 这也符合 Ma 等^[7]所提出的 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 形成机理。

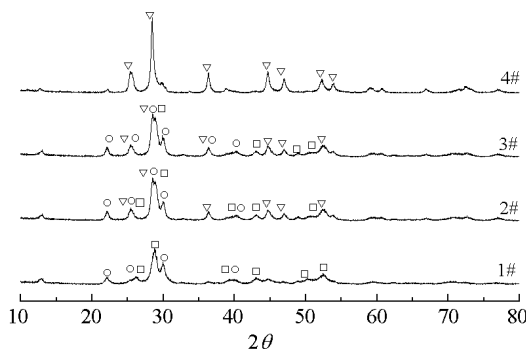


图 1 样品的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of samples

$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$; \square La_2O_3 ; \circ LaOOH

2.2 COS 水解活性

表 1 所示为四种样品在不同温度下的 COS 转化率。从表中可看出, 2#、3#、4# 样品的水解活性较为相近, 且在 150°C 以下, 要明显优于 1# 的活性。从上述 XRD 分析可知, 1# 与其它样品的主要区别在于无 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 相。由此可见, 与 La_2O_3 和 LaOOH 相比, $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 具有较好的 COS 水解活性。

表 1 各种样品的 COS 水解活性
Tab.1 The activity of COS hydrolysis over various samples

样品	COS Conv. /%			
	50°C	100°C	150°C	200°C
1#	0	22.8	70.3	95.5
2#	5.1	54.3	96.8	~100
3#	8.4	56.6	96.3	~100
4#	12.4	62.6	~100	~100

2.3 O_2 和 H_2S 对催化剂活性的影响

在许多含硫化工原料气和 Claus 尾气中, 不可避免地存在着残余氧和 H_2S 气体, 为此, 分别考察了 O_2 和 H_2S 共存气体对 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 和传统的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (购自温州氧化铝厂) 催化剂 COS 水解活性的影响, 结果如图 2 所示, 其中 $\text{O}_2=1\%$, $\text{H}_2\text{S}=1000\times 10^{-6}$ 。从图中可看出, O_2 和 H_2S 共存气体对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 的影响明显不同, 对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 而言, 在 150°C 以下对活性影响较小; 当温度上升至 150°C 以上后, 活性显著下降, 这和文献报道^[8]基本一致; 但它对 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 的活性基本没有影响, 当温度高于 150°C 时, COS 转化率均接近 100%。因此, 具有较强抗氧耐硫性能的 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 是一种新型的 COS 水解催化剂, 具有进一步研究开发价值。

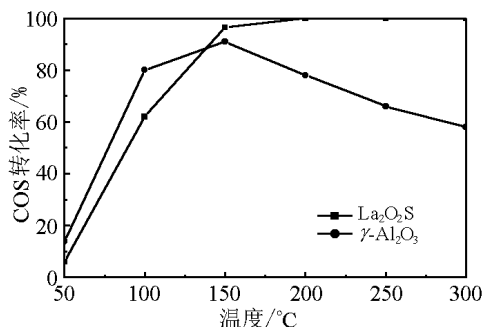


图 2 ($\text{O}_2+\text{H}_2\text{S}$) 对 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 性能的影响

Fig.2 Effect of ($\text{O}_2+\text{H}_2\text{S}$) on the activity of COS hydrolysis over $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

3 结论

La_2O_3 硫化生成 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 过程中, 硫化时间和温度是重要的影响因素; LaOOH 分解为不稳定的 La_2O_3 是形成 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 的关键步骤; $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 具有较好的 COS 水解活性及抗氧耐硫性, 是一类新型的 COS 水解催化剂。

参考文献

- [1] 郭汉贤. 化肥工业, 1988,(1): 52~61.
- [2] 李春虎, 郭汉贤, 谈世韶. 分子催化, 1994, 8(4): 305~312.
- [3] C Rhodes, S A Riddel, J West et.al. Catal.Today, 2000, 59: 433~446.

- [4] 钱绍松. 硕士研究生论文. 华东理工大学, 1999: 67~71.
- [5] 苏锦. 稀土化学. 河南: 河南科技出版社, 1993: 165~170.
- [6] 张若桦. 稀土元素化学. 天津: 天津科学技术出版社, 1992: 223~224.
- [7] Ma Jianxin, Fang Ming, Lau Ngaiting. J. Catal., 1996, 158: 251~259.
- [8] 张青林, 郭汉贤. 催化学报, 1988, 9(2): 131~136.