

文章编号: 1003-9015(2015)02-0443-09

沼气中羰基硫的深度脱除

龚娟¹, 焦以飞¹, 苏庆泉², 米万良²

(1. 北京科技大学 机械工程学院, 北京 100083;

2. 北京科技大学 北京市高校节能与环保工程研究中心, 北京 100083)

摘要: 沼气深度脱硫对于以沼气为制氢原料的分布式燃料电池电站十分重要。采用浸渍法制备了 ZnO/ γ -Al₂O₃、CuO/ γ -Al₂O₃ 及 Cu/ γ -Al₂O₃, 实验研究了上述金属氧化物脱硫剂以及商业 Fe₂O₃ 脱硫剂对沼气中羰基硫(COS)的深度脱除性能。结果表明, Cu 基脱硫剂对 COS 的脱除性能优于 ZnO/ γ -Al₂O₃ 和 Fe₂O₃, 其可在 250~400°C 的温度下将 COS 脱除到 10 ppb 以下, 能够满足分布式 PEMFC 电站对脱硫的要求, 并达到在其沼气重整器的原料气体预热段完成深度脱硫的目标。CuO/ γ -Al₂O₃ 的硫容在 250°C 达到了最大的 0.185 mmol·g⁻¹。对 CuO/ γ -Al₂O₃ 的脱硫机理进行了分析。固相产物中 CuS 的存在说明了 COS 在 CuO/ γ -Al₂O₃ 上的吸附为化学吸附, 而 Cu₂O 和 Cu 的存在则说明了沼气中的 CH₄ 与 CO₂ 在 250°C 以上的温度下发生了重整反应, Cu₂O 和 Cu 为该反应生成的 H₂ 和 CO 的还原产物。气相产物中检测到的 H₂S, 可能是由 COS 的加氢反应生成的。还考察了沼气中水分对 COS 深度脱除的影响。Cu 基脱硫剂的性能会受到水分的不利影响, 但随着温度的升高, 该影响呈减小的趋势。

关键词: 沼气; 羰基硫; 金属氧化物; 深度脱硫; 质子交换膜燃料电池

中图分类号: S216.4

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1003-9015.2015.02.031

Deep Removal of Carbonyl Sulfide in Biogas

GONG Juan¹, JIAO Yi-fei¹, SU Qing-quan², MI Wan-liang²

(1. School of Mechanical Engineering, University of Science and Technology Beijing,

Beijing 100083, China; 2. Beijing Engineering Research Center for Energy Saving and Environmental Protection, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: For a distributed FC power station using biogas as the resource to produce hydrogen, deep desulfurization of biogas is important. ZnO/ γ -Al₂O₃, CuO/ γ -Al₂O₃ and Cu/ γ -Al₂O₃ were prepared via impregnation and deep removal of carbonyl sulfide (COS) from biogas with the above metal oxides were studied. At the same time, the commercial Fe₂O₃ desulfurizer was used as a reference. The results show that Cu-based desulfurizers are better than ZnO/ γ -Al₂O₃ and Fe₂O₃ in desulfurization. Cu-based desulfurizers decrease COS to less than 10 ppb at 250~400°C, which meets the desulphurization requirement for distributed PEMFC power station and can achieve the goal of complete desulfurization within the feed preheating section of biogas reformer. CuO/ γ -Al₂O₃ has the highest sulfur capacity of 0.185 mmol·g⁻¹ at 250°C. Mechanism of COS removal with CuO/ γ -Al₂O₃ was investigated. The presence of CuS in solid product indicates that the adsorption of COS on CuO/ γ -Al₂O₃ is via chemical adsorption. The existence of Cu₂O and Cu means that CH₄ and CO₂ reacts at above 250°C, as Cu₂O and Cu are the reduction products of H₂ and CO which are generated in the reforming reaction. H₂S is detected in the gas product, which may be generated by the hydrogenation reaction of COS. In addition, moisture in biogas has an adverse effect on the desulfurization performance of Cu-based desulfurizers, which can be depressed by increasing temperature.

Key words: biogas; carbonyl sulfide; metal oxide; deep desulfurization; PEMFC

收稿日期: 2013-03-02; 修订日期: 2013-05-29。

基金项目: 国家自然科学基金 (20776016); 国家自然科学基金 (21006005)。

作者简介: 龚娟 (1982-), 女, 内蒙古巴彦淖尔市人, 北京科技大学博士生, 通讯联系人: 苏庆泉, E-mail: suqingquan@ustb.edu.cn

1 前言

沼气是一种重要的可再生能源,近年来,作为分布式燃料电池电站的重整制氢原料受到了越来越多的关注^[1-3]。沼气的组成较复杂,通常为:40%~70% CH₄、30%~50% CO₂、0~20% N₂、0~5% O₂、0~4000 ppm H₂S、0~100 ppm 硫醇,还有微量的羰基硫(COS)等^[4]。沼气中的硫化物不仅会引起设备和管路的腐蚀,还会对重整制氢装置中的催化剂以及燃料电池阳极催化剂等产生毒化作用^[3]。因此,通常会在沼气重整器的前段设置脱硫装置,以对沼气进行脱硫^[5]。

目前,关于以沼气为制氢原料的分布式燃料电池电站系统中硫化物的脱除,国内外的研究大都集中在H₂S的脱除上^[6-8],而关于沼气中其他有机硫化物深度脱除的研究还很少。Zhao等^[8]指出H₂S对磷酸燃料电池(PAFC)阳极的铂催化剂有很强的毒化作用,因而采用了好氧生物-氧化铁-活性炭吸附组合脱硫工艺来脱除H₂S。Shiratori等^[9]将沼气直接通入阳极材料为Ni-ScSZ金属陶瓷的固体氧化物燃料电池(SOFC),使沼气中CH₄和CO₂在电池内部发生重整,在研究中利用模拟沼气进行了H₂S的中毒实验。结果表明,直接沼气SOFC系统在反应温度1000℃时可耐1 ppm H₂S。Hussain等^[10]研发了脱除常温下沼气中H₂S的脱硫剂,结果表明,介孔氧化硅材料(SBA-15-F和SBA-15-S)负载ZnO的脱硫剂可以将H₂S脱除到1 ppm以下,脱除率大于99%。Hernández等^[4]就以垃圾填埋场沼气为原料气的燃料电池系统,对原料气中COS及甲硫醇等硫化物的深度脱除进行了研究。结果表明,基于物理吸附的活性炭(RGM-3)等商业脱硫剂均达不到脱硫深度的目标,但是分子筛吸附床后接活性炭吸附床的两段法可以解决沼气燃料电池系统的深度脱硫问题。目前,基于燃料电池系统的原料气中有机硫化物的深度脱除大多采用吸附法^[11,12],而作为脱硫剂,金属氧化物脱硫剂^[13]和金属置换分子筛脱硫剂^[14-18]均受到了关注,金属氧化物脱硫剂普遍采用的制备方法为共沉淀法。

对于分布式质子交换膜燃料电池(PEMFC)电站,在进入其重整器之前,通常要求将原料气体中的硫化物去除到10 ppb以下^[19]。基于以沼气为制氢原料的分布式PEMFC电站对脱硫深度的要求,本文采用浸渍法制备了活性氧化铝担载金属氧化物脱硫剂,并对沼气中COS的深度脱除展开了实验研究。分布式PEMFC电站的重整器通常设置有原料气体预热段,其温度范围一般为200~400℃。考虑到上述重整器的结构与温度分布,将脱硫剂装填在原料气体预热段,并在该预热段内完成脱硫是一个较为理想的方案。因此,本文将脱硫温度范围设为200~400℃。

2 实验部分

2.1 脱硫剂制备

脱硫剂制备采用的试剂三水合硝酸铜(Cu(NO₃)₂·3H₂O)、六水合硝酸锌(Zn(NO₃)₂·6H₂O)、九水合硝酸铝(Al(NO₃)₃·9H₂O)及无水碳酸钠(Na₂CO₃)为分析纯(国药集团)。

浸渍法制备步骤:

γ-Al₂O₃载体(山东铝业,球形,粒径4~5 mm)在马弗炉中程序升温至500℃焙烧5 h,然后存放于干燥器中备用。将γ-Al₂O₃分别在浓度为0.653 g·mL⁻¹的Cu(NO₃)₂溶液和浓度为0.917 g·mL⁻¹的Zn(NO₃)₂溶液中浸渍过夜,风干数小时后在90℃下干燥12 h,然后在马弗炉中350℃焙烧5 h。通过重复数次上述步骤,便可制得CuO 30%(wt)/γ-Al₂O₃和ZnO 30%(wt)/γ-Al₂O₃脱硫剂。

共沉淀法制备步骤:

配制浓度为0.394 g·mL⁻¹的Al(NO₃)₃溶液和浓度为0.196 g·mL⁻¹的Zn(NO₃)₂溶液的混合溶液以及浓度为0.610 g·mL⁻¹的Na₂CO₃溶液,将两种溶液一起滴入500 mL的超纯水中,直至形成沉淀。在室温下老化2 h,过滤,水洗,成型,然后在90℃下干燥12 h,350℃焙烧5 h即可制得ZnO 30%(wt)/Al₂O₃脱硫剂。

2.2 实验装置及脱硫条件

脱硫剂评价实验在固定床反应器中进行,实验装置如图1所示。实验中,首先将脱硫剂3 mL装填到不锈钢反应器(内径20 mm、高200 mm)的恒温段。脱硫温度由插入反应器脱硫剂充填段的K-型热电偶测定,气体流量由质量流量控制器控制并由皂液流量计标定。对于同一种脱硫剂在不同温度下的实验,从低温到

高温，在某一温度下吸附 1 h 后测试活性评价数据，然后升温至下一个温度进行下一个测试，在此过程中并不更换脱硫剂。由于在实验开始后的 1 h 里出口硫化物浓度随时间略有下降，而 1 h 之后便不再变化，故采用了吸附 1 h 的数据。

脱硫条件为 GHSV 1200 h⁻¹、温度 200~400℃，常压，采用模拟沼气，其组成为 5 ppm COS /CH₄(55%) + CO₂(45%)。

2.3 分析仪器及分析条件

采用 GC-SCD(GC7980A, Agilent Technologies)定量分析沼气中的COS及脱硫后气体中的硫化物。硫化物的分析检测手段常用的有库仑法，火焰光度法(FPD)，脉冲式火焰光度法(PFPD)^[4]以及硫化学发光检测器法(SCD)^[20]。与其他方法相比，SCD检测器的灵敏度高，对含硫化合物具有线性等摩尔响应，因而是一种较为理想的硫化物检测器。

经实验摸索，得出了超微量 COS 的 GC-SCD 分析条件和参数(见表 1)。

2.4 脱硫剂表征

采用氮吸附分析仪(美国 Quantachrome Autosorb-1)对浸渍法制备的 ZnO 30%(wt) / γ -Al₂O₃ 和 CuO 30%(wt)/ γ -Al₂O₃，共沉淀法制备的 ZnO 30%(wt)/Al₂O₃，以及商业 Fe₂O₃ 脱硫剂(Fe₂O₃ 30%(wt)，其他成分为 Al₂O₃ 等几种氧化物)进行了表征，结果见表 2。

对于基于物理或化学吸附机理的脱硫剂，其比表面积的测定十分重要。从表 2 可以看出，载体 γ -Al₂O₃ 的比表面积和孔容最大，而浸渍法制备的 ZnO/ γ -Al₂O₃ 和 CuO/ γ -Al₂O₃ 的比表面积大于共沉淀法制备的 ZnO/Al₂O₃ 和商业 Fe₂O₃ 脱硫剂的比表面积。

3 结果与讨论

3.1 脱硫剂活性评价指标

脱硫剂活性评价指标包括脱硫后气体中硫化物浓度(c)和脱硫率(x)。

脱硫率(x) = (沼气中 COS 浓度 - 脱硫后气体中硫化物浓度) / 沼气中 COS 浓度 × 100%

3.2 COS 深度脱除

3.2.1 载体 γ -Al₂O₃ 的 COS 脱除活性

为了更好地理解浸渍法制备金属氧化物的脱硫性能，本文首先对作为载体的 γ -Al₂O₃ 进行了 COS 脱除活性评价实验，结果见图 2。

由图 2 可知，脱硫后硫化物浓度随着脱硫温度的升高而减小，350℃后趋于稳定。可见， γ -Al₂O₃ 具有一定的 COS 脱除能力，但不能满足 PEMFC 分布式电站对制氢燃料的要求(硫化物浓度小于 10 ppb)。可以推

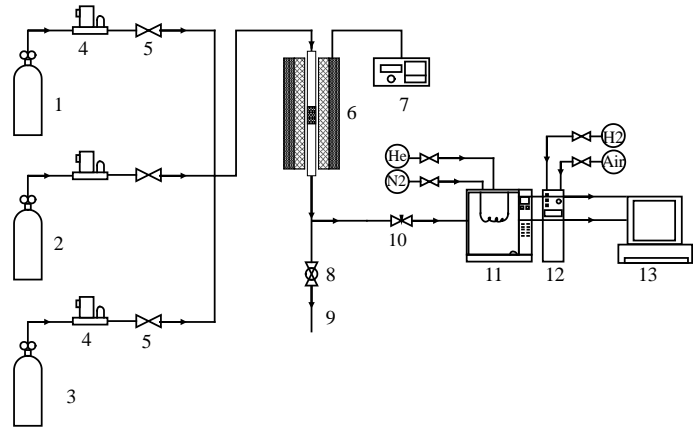


图 1 沼气深度脱硫实验装置示意图

Fig.1 Scheme of the experimental apparatus for the biogas deep desulfurization

1. simulated biogas 2. nitrogen 3. hydrogen 4. MFC
5. cut-off valve 6. fixed-bed reactor 7. temperature controller
8. ball valve 9. vent 10. needle valve
11. Agilent 7890A GC 12. Agilent 355 SCD 13. chemical workstation

表 1 GC-SCD 实验仪器参数和分析条件

Table 1 Experimental instrument parameters and analysis conditions for GC-SCD

Operation parameters	GC	Operation parameters	SCD
Carrier gas	He	Detector pressure / kPa	0.59
Injection port	VI①	Burning pool temperature / °C	800
Sample ring volume / mL	1	Burning pool pressure / KPa	50
Split ratio	40:1	Hydrogen flow / mL·min ⁻¹	40
Chromatographic column	HP-5②	Air flow / mL·min ⁻¹	60
Oven temperature / °C	150		

① VI (volatile material injection port); ②HP-5 (Agilent, 30 m×0.320 mm×0.25 μm, -60~350℃)

表 2 几种氧化物脱硫剂的孔结构参数

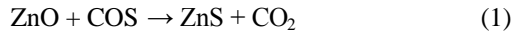
Table 2 Pore structure parameters of several desulfurization adsorbents

Adsorbents	BET surface area / m ² ·g ⁻¹	Pore volume / mL·g ⁻¹	Average pore diameter / nm
γ -Al ₂ O ₃	156.2	0.16	20.1
ZnO/ γ -Al ₂ O ₃	90.3	0.09	20.6
CuO/ γ -Al ₂ O ₃	84.2	0.08	19.8
ZnO/Al ₂ O ₃	49.7	0.21	17.1
Fe ₂ O ₃	62.5	0.06	18.8

测, 在 200~400℃ 的脱硫温度下, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对 COS 的吸附应该是以化学吸附为主。COS 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中的扩散及吸附速率会随温度的升高而增大, 这也有利于高温侧 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对 COS 的吸附。

3.2.2 几种金属氧化物的 COS 脱除活性

ZnO 是工业上应用较多的脱硫剂, 共沉淀法是 ZnO 脱硫剂常用的制备方法^[21,22]。为了阐明制备方法对 ZnO 脱硫活性的影响, 本文分别采用共沉淀法和浸渍法制备了 ZnO/ Al_2O_3 和 ZnO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。图 3(a) 为上述两种 ZnO 基脱硫剂对 COS 的脱除性能。ZnO 可与 COS 发生如下反应:



由图 3(a) 可见, 对于 ZnO/ Al_2O_3 , 在 200~400℃ 的脱硫温度下脱硫后硫化物浓度随温度的升高而减小。可见, COS 的吸附以化学吸附为主。当脱硫温度为 200~350℃ 时, 硫化物浓度随温度的降幅较大, 而当温度高于 350℃ 时, 硫化物浓度基本趋于稳定, 为 25 ppb 左右。因此, 共沉淀法制备的 ZnO/ Al_2O_3 不能满足分布式 PEMFC 电站的要求。

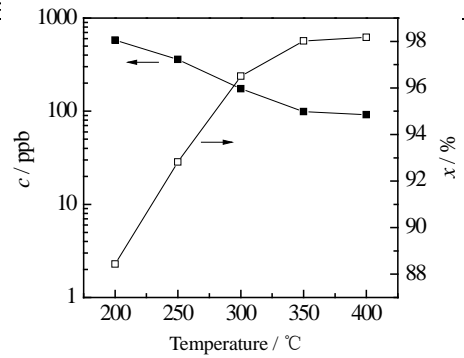


图2 载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对 COS 脱除深度及脱除率与温度的关系

Fig.2 Effects of temperature on the COS removal depth and desulfurization rate with $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

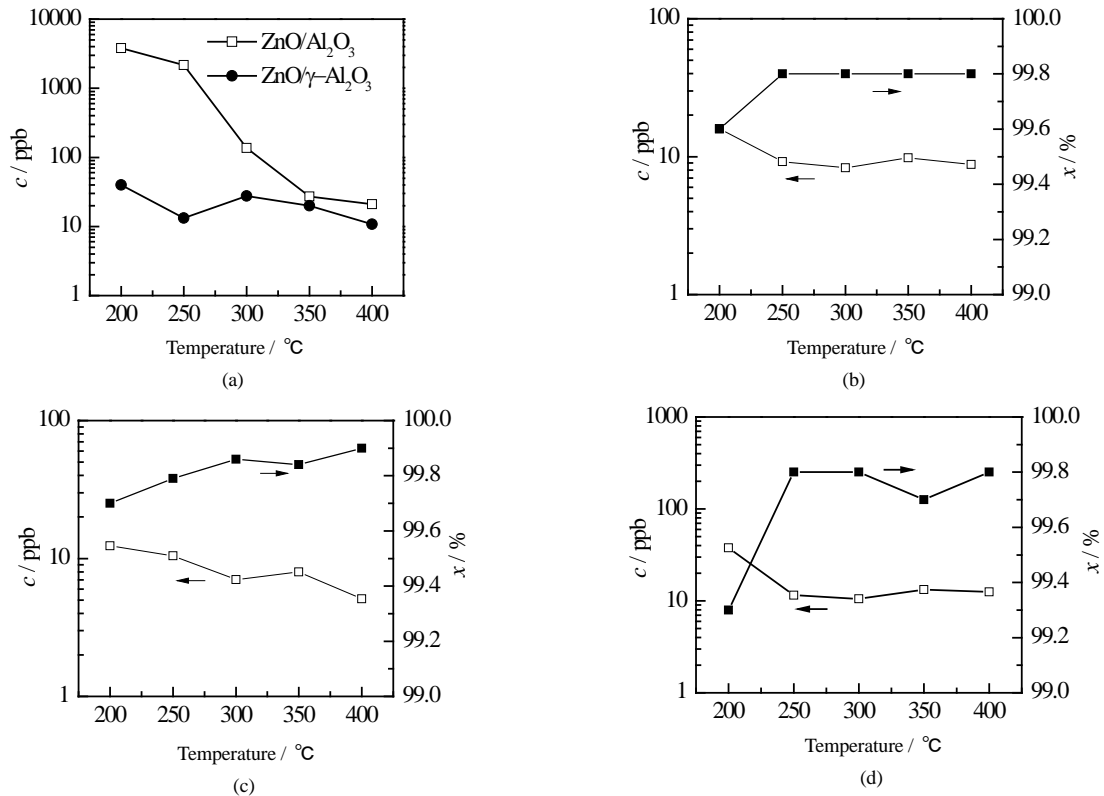


图3 不同脱硫剂对 COS 的脱除深度与温度的关系

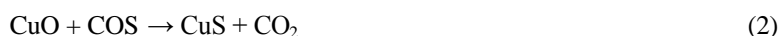
Fig.3 Effects of temperature on the COS removal depth with different desulfurizers

(a) ZnO/ Al_2O_3 ZnO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (b) CuO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (c) Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (d) Fe_2O_3

对于 ZnO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 当温度高于 300℃ 时, 随着温度的升高, 脱硫后硫化物浓度呈下降趋势。由此可推, COS 吸附在该温度下以化学吸附为主, 这与 Kim 等^[23]提出的对于金属氧化物脱硫剂, 在较高温度下有机硫化物会发生化学吸附, 例如, 四氢噻吩在高于 300℃ 会发生化学吸附的结论相吻合。

对比两种 ZnO 基脱硫剂可知, 在 200~400℃ 的脱硫温度下, ZnO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 COS 脱除活性明显优于 ZnO/ Al_2O_3 , 这与 ZnO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的比表面积明显大于 ZnO/ Al_2O_3 的表征结果相一致。可是, ZnO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的脱硫后硫化物浓度仍高于 10 ppb, 因而也难以满足分布式 PEMFC 电站对脱硫深度的要求。从上述比较结果可以推测, 作为金属氧化物脱硫剂的制备方法, 将活性物质与大比表面积载体结合在一起的浸渍法更为有效。

基于上述比较结果, 本文采用浸渍法制备了CuO/ γ -Al₂O₃, 并对其进行了评价实验, 结果见图 3(b)。对于CuO/ γ -Al₂O₃, 脱硫后硫化物浓度随着温度的升高而降低。当脱硫温度大于 250℃时, CuO/ γ -Al₂O₃可将沼气中的COS脱除到 10 ppb以下, 脱硫率也超过了 99.5%, 从而能够满足分布式PEMFC电站的要求, 并达到在原料气预热段内完成深度脱硫的目标。CuO可与COS发生如下反应:



为了对比分析Cu的氧化态与金属态在COS脱除性能上的不同, 将CuO/ γ -Al₂O₃在 250℃下氢还原 4 h后制得Cu/ γ -Al₂O₃, 并对其进行了评价实验, 实验结果见图 3(c)。Cu/ γ -Al₂O₃也可在 250-400℃下将COS脱除到 10 ppb以下。Cu可与COS发生如下反应:



Fe₂O₃常用于沼气中硫化物的脱除^[24,25]。如图 3(d)所示, 商业Fe₂O₃脱硫剂具有良好的COS脱除性能, 但即使是在高于 250℃ 的温度下脱硫后硫化物浓度仍略高于 10 ppb, 因而也难以满足分布式PEMFC电站的要求。

综上所述, 在 200-400℃ 的脱硫温度下, Cu/ γ -Al₂O₃和CuO/ γ -Al₂O₃的脱硫活性相近, 都优于ZnO/ γ -Al₂O₃和Fe₂O₃。可见, 浸渍法制备的 γ -Al₂O₃负载Cu基脱硫剂具有突出的COS脱除活性。

3.2.3 空速对CuO/ γ -Al₂O₃脱除COS活性的影响

考察了空速(gas hourly space velocity, GHSV)对COS脱除性能的影响, 结果见图 4。对于CuO/ γ -Al₂O₃, 在 300℃下出口硫化物浓度随着SV的升高而增大, 这是由于SV的增大减少了原料气与脱硫剂的接触时间。当SV小于 1200 h⁻¹时, 出口硫化物浓度增加的幅度较小, 而当SV大于 1200 h⁻¹时, 出口硫化物浓度的增幅变大。SV的选择要综合考虑脱硫率和设备的生产能力。

SV太高, 难以保证硫化物的脱除率和脱硫深度, 而空速太低, 则会影响设备的生产能力, 因而应在保证脱硫深度的前提下采用较高的空速。为此, 本文采用SV 1200 h⁻¹进行了实验研究。

3.2.4 金属氧化物 COS 脱除活性的热力学分析

金属脱硫剂的性能通常与吸附反应平衡等热力学因素、反应物(COS)和产物(CO₂, CO)在脱硫剂中的扩散速率和吸脱附速率等动力学因素、以及比表面积等表面形貌有关。为了从热力学平衡的角度解释各种脱硫剂性能的差异, 表 3 列出了反应(1)、(2)和(3)在不同温度下的反应吉布斯自由能变化及平衡常数(HSC Chemistry 6.1 软件)。反应的吉布斯自由能变化的负值越大, 说明在热力学上该金属或金属氧化物的脱硫能力越强。由表 3 可见, 反应(2)的吉布斯自由能变化的负值大于反应(1)。相应地, 反应(2)的反应平衡常数大于反应(1), 这从热力学的角度上较好地解释了CuO/ γ -Al₂O₃的脱除性能优于ZnO/ γ -Al₂O₃的实验结果。而对于反应(2)和反应(3), 反应(2)的吉布斯自由能变化的负值明显大于反应(3), 从热力学的角度上看应该是CuO的脱硫能力要优于Cu, 但实验结果是二者的性能相当。这可能是由于两者在动力学上的差异抵消了热力学因素的影响。可以推测, 反应(3)的反应产物CO的脱附与扩散速率要大于反应(2)的反应产物CO₂。

表 3 吸附反应的热力学数据

Table 3 Thermodynamic data of adsorption reactions

Temperature / °C	Reaction(1)		Reaction(2)		Reaction(3)	
	$\Delta G / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{Log}(K) / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\Delta G / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{Log}(K) / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\Delta G / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{Log}(K) / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
200	-24.660	11.391	-37.079	17.128	-6.049	2.794
300	-24.596	9.380	-37.231	14.198	-6.170	2.353
400	-24.527	7.964	-37.383	12.138	-6.324	2.053

Difference of Gibbs free energy $\Delta G / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; Reaction equilibrium constant $K / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

3.2.5 CuO/ γ -Al₂O₃对COS的硫容

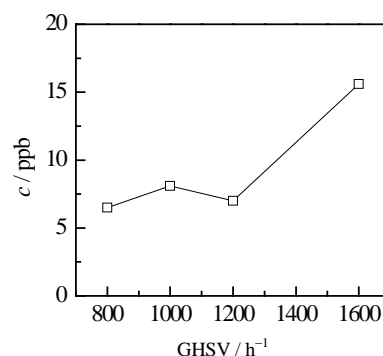


图 4 空速对 CuO/ γ -Al₂O₃ 脱除 COS 活性的影响

Fig. 4 Effects of GHSV on COS removal with CuO/ γ -Al₂O₃

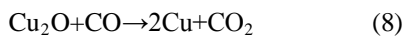
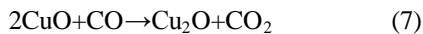
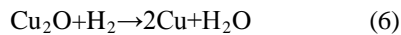
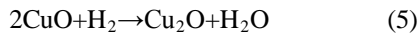
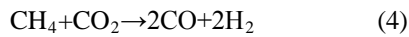
关于CuO/ γ -Al₂O₃对COS的硫容,本文也进行了加速评价实验。实验条件为空速 1200 h⁻¹,常压,原料气为 100 ppm COS/CH₄(55%) + CO₂(45%)。硫容定义为:从实验开始到出口硫化物浓度超过 10 ppb时,单位质量脱硫剂累积吸附COS的量。实验结果见表 4,穿透曲线见图 5。CuO/ γ -Al₂O₃的硫容随着吸附温度的降低而增大,250℃时达到了最高的 0.185 mmol·g⁻¹。

3.3 CuO/ γ -Al₂O₃对COS的吸附机理分析

3.3.1 CuO/ γ -Al₂O₃脱除COS后的固相产物分析

为了阐明吸附机理,本文对CuO/ γ -Al₂O₃和COS的吸附反应的固相及气相产物进行了分析。图 6(a)是CuO/ γ -Al₂O₃反应前的XRD谱图,(b)、(c)、(d)和(e)分别是 250、300、350 和 400℃下硫容样品的XRD谱图。

由图 6 可知,反应前XRD的谱图中只有CuO和 γ -Al₂O₃的特征峰,而反应后则另外检测到了Cu₂O、Cu和CuS的特征峰。CuS的存在说明了COS在CuO/ γ -Al₂O₃上的吸附为化学吸附,而Cu₂O和Cu的存在则说明了当温度大于 250℃时,沼气中的CH₄与CO₂在CuO或CuS的催化作用下发生了如下式(4)所示的干重整反应,而Cu₂O和Cu为该反应生成的H₂和CO的还原产物,还原反应如下式(5)到(8)所示。



为了验证上述推测,采用 GC-TCD(GC6820, Agilent Technologies)对气相产物中的CO进行了分析。在此之前,为了检出微量CO,首先对硫容样品进行了氢还原。图 7 是反应出口气中CO浓度随温度的变化趋势。随着温度的升高CO逐渐增加,说明反应为吸热反应。由此推测,反应(4)确实在 250℃以上的温度下发生了,CuO或CuS对沼气具有一定的重整催化活性。由此,XRD结果得到了较好的说明。

3.3.2 CuO/ γ -Al₂O₃脱除COS后的气相产物分析

本文还对气相产物进行了分析。图 8 为脱硫前后的硫化物色谱图,反应前模拟沼气中COS色谱峰的保留时间为 0.956 min。当反应温度为 250℃时,出口气体中检测到了保留时间为 0.932 min的另一个色谱峰,通过对比H₂S标准气体的色谱图,该色谱峰被确定为H₂S。H₂S可能是源于COS的加氢反应,如下式所示。COS的加氢反应有助于COS的脱除。



表 4 不同温度下CuO/ γ -Al₂O₃的硫容

Table 4 Sulfur capacity of CuO/ γ -Al₂O₃ at different temperatures

Temperature / °C	Sulfur capacity / mmol·g ⁻¹
250	0.185
300	0.135
350	0.076
400	0.042

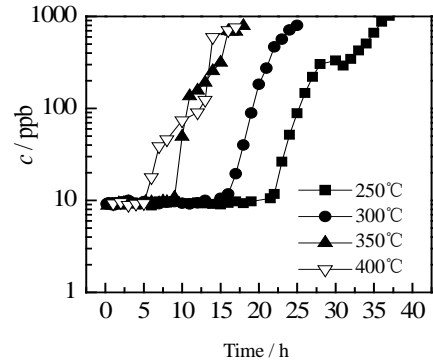


图 5 不同温度下的CuO/ γ -Al₂O₃穿透曲线

Fig. 5 Breakthrough curves of CuO/ γ -Al₂O₃ at different temperatures

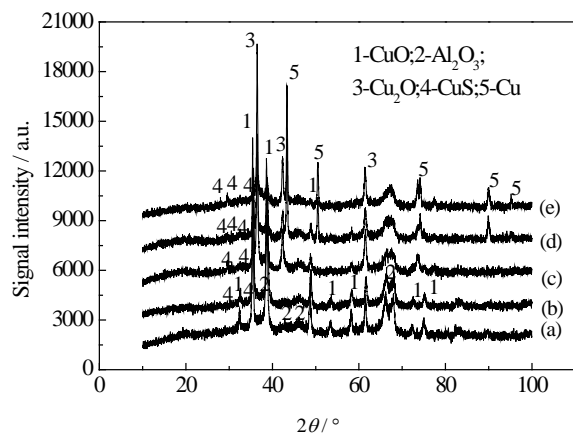


图 6 CuO/ γ -Al₂O₃吸附COS前后的XRD谱图

Fig. 6 XRD patterns of CuO/ γ -Al₂O₃ before and after adsorption (a) CuO/ γ -Al₂O₃ (b) 250°C (c) 300°C (d) 350°C (e) 400°C

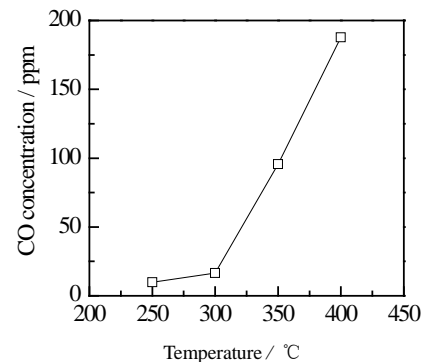


图 7 温度对出口气中CO浓度的影响

Fig. 7 Effects of temperature on CO concentration in the outlet gas

3.4 水分对 COS 脱除的影响

沼气中通常会含有 1%~2% 的水分^[4]。本文还考察了水分对 COS 脱除的影响。水分的存在对金属脱硫性能的影响可能通过以下两个效果相反的途径：一是水分子与硫化物分子在脱硫剂表面产生竞争吸附，从而降低硫化物的脱除率^[4]；二是水分子可能与硫化物发生水解反应，生成易于脱除的 H₂S，从而提高硫化物的脱除率^[26]。COS 的水解反应如下：

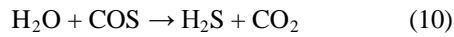


图 9 给出了 2% 的水分时各脱硫剂 COS 脱除性能的影响。

由图 9 可见，对于 Cu/γ-Al₂O₃，200~300℃ 下水分会对 COS 的脱除产生不利影响，这可能是由于水分子与 COS 分子在脱硫剂表面产生了竞争吸附。但是，当脱硫温度大于 300℃ 时，水分对 COS 脱除的不利影响呈减小的趋势。水分对 CuO/γ-Al₂O₃ 的影响基本与对 Cu/γ-Al₂O₃ 的影响相同。Fe₂O₃ 的 COS 脱除活性受水分的影响较小。而当脱硫温度高于 300℃ 时，ZnO/γ-Al₂O₃ 的 COS 脱除性能受水分的不利影响呈增大的趋势。

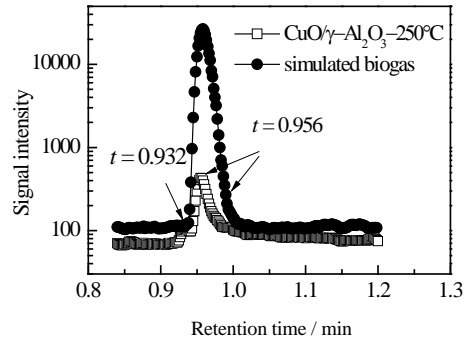


图 8 模拟沼气及脱硫后气体的色谱图
Fig. 8 The chromatograms of simulated biogas and desulfurized gas

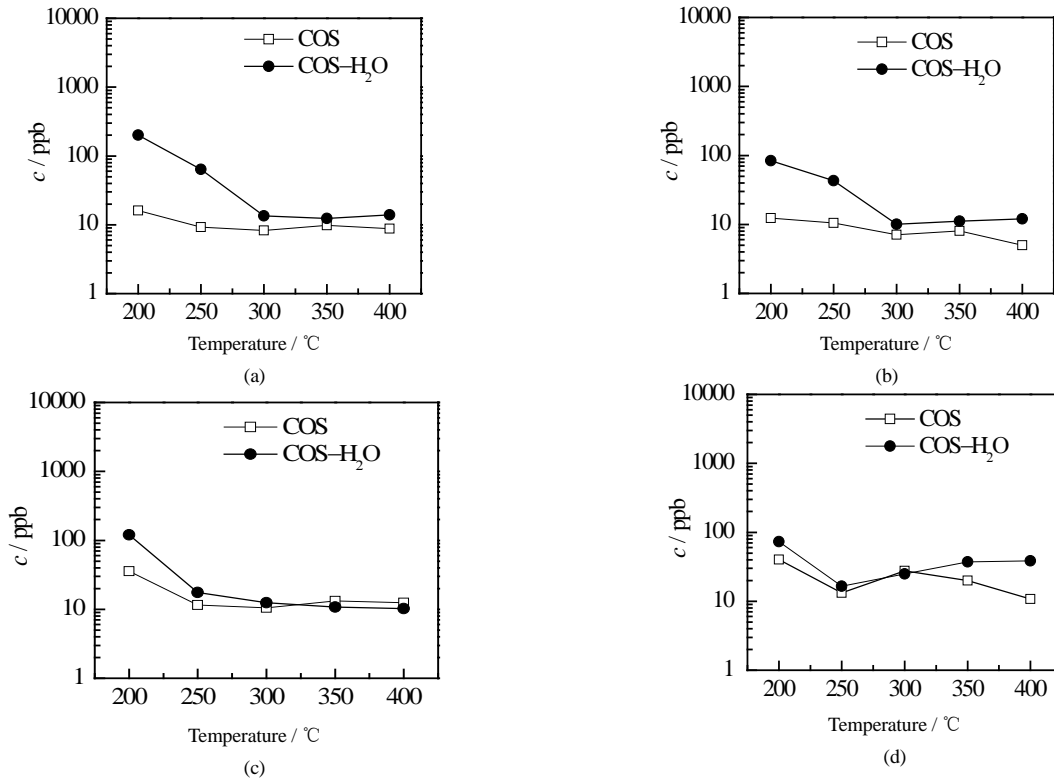


图 9 沼气中水分对 COS 脱除性能的影响
Fig. 9 Effects of moisture in the biogas on COS removal
(a) Cu/γ-Al₂O₃ (b) CuO/γ-Al₂O₃ (c) Fe₂O₃ (d) ZnO/γ-Al₂O₃

Cu/γ-Al₂O₃和CuO/γ-Al₂O₃受水分的影响随着温度的升高呈减小趋势，这可由载体γ-Al₂O₃的吸湿特性得到说明。从文献[27, 28]可知，γ-Al₂O₃具有较高的吸湿能力，但对水分子的吸附能力随着温度的升高而降低。对于Fe₂O₃，由于其对COS的水解活性较强，所以当脱硫温度大于 300℃ 时，含有水分时的出口硫化物浓度反而低于无水时的浓度，这与文献[29]的结果相吻合。对于ZnO/γ-Al₂O₃，由于其对COS的水解活性较弱，所以受水分的不利影响较大^[30]。

基于上述结果，当沼气的水分较多时，应考虑在脱硫之前对沼气进行除湿处理。

4 结 论

围绕以沼气为制氢原料的分布式 PEMFC 电站对脱硫的要求, 对沼气中 COS 的深度脱除展开了实验研究, 得出了如下结论。

(1) 通过活性评价实验比较了 ZnO/Al₂O₃、ZnO/ γ -Al₂O₃、CuO/ γ -Al₂O₃、Cu/ γ -Al₂O₃及商业Fe₂O₃脱硫剂的性能。结果表明, 浸渍法制备的ZnO/ γ -Al₂O₃的COS脱除活性优于共沉淀法制备的ZnO/Al₂O₃; 浸渍法制备的Cu/ γ -Al₂O₃和CuO/ γ -Al₂O₃优于ZnO/ γ -Al₂O₃和商业Fe₂O₃脱硫剂。在 250-400°C的脱硫温度下, 上述 γ -Al₂O₃负载Cu基脱硫剂可将沼气中的COS脱除到 10 ppb以下, 从而能够满足分布式PEMFC电站的要求, 并达到在沼气重整器的原料气预热段内完成COS深度脱硫的目标。CuO/ γ -Al₂O₃的硫容在 250°C 时最大, 为 0.185 mmol·g⁻¹。

(2) 对CuO/ γ -Al₂O₃脱除COS的机理进行了分析。基于硫容样品的XRD结果, 发现固相产物中有Cu₂O、Cu 和CuS。CuS的存在说明了COS在CuO/ γ -Al₂O₃上的吸附为化学吸附, 而Cu₂O和Cu的存在则说明了高于250°C时, 沼气中的CH₄与CO₂发生了重整反应, Cu₂O和Cu为该反应生成的H₂和CO的还原产物。气相产物中检测到的H₂S, 可能源于COS的加氢反应。

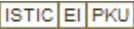
(3) 沼气中的水分会对Cu/ γ -Al₂O₃、CuO/ γ -Al₂O₃及ZnO/ γ -Al₂O₃的性能产生不利影响, 其原因可能是水分子与COS分子在脱硫剂表面产生了竞争吸附。水分对Cu基脱硫剂的不利影响随着脱硫温度的升高呈下降趋势。

参考文献:

- [1] Shiratori Y, Ijichi T, Oshima T, *et al.* Internal reforming SOFC running on biogas [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35(15): 7905-7912.
- [2] ZENG Guo-kui (曾国葵), XIE Jian (谢建), YIN Fang (尹芳). The application and prospect of methane power generation technology and methane fuel cell (沼气发电技术及沼气燃料电池在我国的应用状况与前景) [J]. *Renewable Energy Resources* (可再生能源), 2005, 119(5): 38-40.
- [3] Komiya M, Misonou T, Takeuchi S, *et al.* Biogas as a reproducible energy source: its steam reforming for electricity generation and for farm machine fuel [J]. *International Congress Series*, 2006, 1293: 234-237.
- [4] Hernández S P, Scarpa F, Fino D, *et al.* Biogas purification for MCFC application [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2011, 36(13): 8112-8118.
- [5] Papadias D D, Ahmed S, Kumar R. Fuel quality issues with biogas energy-an economic analysis for a stationary fuel cell system [J]. *Energy*, 2012, 44(1): 257-277.
- [6] Ciccoli R, Cigolotti V, Presti R L, *et al.* Molten carbonate fuel cell fed with biogas: combating H₂S [J]. *Waste Manage*, 2010, 30(6): 1018-1024.
- [7] Baspinar A B, Turker M, Hocalar A, *et al.* Biogas desulfurization at technical scale by lithotrophic denitrification: integration of sulphide and nitrogen removal [J]. *Process Biochem*, 2011, 46(4): 916-922.
- [8] ZHAO Xiang-yong (赵翔涌), FAN Shuan-shi (樊栓狮), YANG Xiang-yang (杨向阳), *et al.* Brief introduction of panyu 200 kW fuel cell system (200 kW 猪粪发酵沼气燃料电池示范研究项目综述) [J]. *Chinese Journal of Bioprocess Engineering* (生物加工过程), 2005, 3(1): 20-22.
- [9] Shiratori Y, Oshima T, Sasaki K. Feasibility of direct-biogas SOFC [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2008, 33(21): 6316-6321.
- [10] Hussain M, Abbas N, Fino D, *et al.* Novel mesoporous silica supported ZnO adsorbents for the desulphurization of biogas at low temperatures [J]. *Chem Eng J*, 2012, 188: 222-232.
- [11] Hernández S, Solarino L, Orsello G, *et al.* Desulfurization processes for fuel cells systems [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2008, 33(12): 3209-3214.
- [12] Wang X Q, Qiu J, Ning P, *et al.* Adsorption/desorption of low concentration of carbonyl sulfide by impregnated activated carbon under micro-oxygen conditions [J]. *J Hazard Mater*, 2012, 229-230: 128-136.
- [13] Jirsak T, Dvorak J, Rodriguez J A. Chemistry of thiophene on ZnO, S/ZnO, and Cs/ZnO surfaces: effects of cesium on desulfurization processes [J]. *J Phys Chem B*, 1999, 103(26): 5550-5559.
- [14] Nagase S, Takami S, Hirayama A, *et al.* Development of a high efficiency substitute natural gas production process [J]. *Catal Today*, 1998, 45(1-4): 393-397.
- [15] Hernández-Maldonado A J, Yang F H, Qi G, *et al.* Desulfurization of transportation fuels by π -complexation adsorbents: Cu(I)-, Ni(II)-, and Zn(II)-zeolites [J]. *Appl Catal B*, 2005, 56(1): 111-126.
- [16] Xue M, Chitrakar R, Sakane K, *et al.* Preparation of cerium-loaded Y-zeolites for removal of organic sulfur compounds from

- hydrodesulfurized gasline and diesel oil [J]. **J Colloid Interface Sci**, 2006, 298(2): 535-542.
- [17] Kim H T, Jun K W, Kim S M, *et al.* Co-precipitated Cu/ZnO/Al₂O₃ adsorbent for removal of odorants *t*-butylmercaptan (TBM) and tetrahydrothiophene (THT) from natural gas [J]. **Energy Fuels**, 2006, 20: 2170-2173.
- [18] LI Dong-yan (李冬燕), YU Xi-zhi (余夕志), CHEN Chang-lin (陈长林), *et al.* Hydrodesulfurization of thiophene over TiO₂-supported nickel phosphide catalysts[J]. **J Chem Eng of Chinese Univ** (高校化学工程学报), 2006, 20(5): 825.
- [19] Ratnasamy C, Wagner J P, Spivey S, *et al.* Removal of sulfur compounds from natural gas for fuel cell applications using a sequential bed system [J]. **Catal Today**, 2012, 198(1): 233-238.
- [20] LIU Wen-min (刘文民), Mario M. Analysis of sulfur compounds in natural gas by GC with dual plasma sulfur chemiluminescence detector (气相色谱-双等离子体硫化学发光检测器分析天然气中硫化物) [J]. **Analytical Instrumentation** (分析仪器), 2009, (4): 37-40.
- [21] ZHANG Mi-lin (张密林), ZHANG Hong-xia (张红霞), CHEN Ye (陈野). Preparation and research of ZnO-based compound desulfurizer ZnO (型复合脱硫剂的制备研究) [J]. **Applied Science and Technology** (应用科技), 2004, 31(12): 58-60.
- [22] JIN Guo-jie (金国杰), FAN Hui-ling (樊惠玲), LI Chun-hu (李春虎), *et al.* Effect of H₂ and O₂ on the desulfurization over zinc oxide and its kinetic study (氧化锌脱硫中氢和氧的双气氛效应及动力学研究) [J]. **Journal of Fuel Chemistry and Technology** (燃料化学学报), 2003, 32(4): 328-332.
- [23] Kim H T, Jun K W, Potdar H S, *et al.* Desulfurization of odorant-containing gases by sorption on Cu/ZnO/Al₂O₃: effects of sulfur compounds [J]. **Energy Fuels**, 2007, 21(1): 327-332.
- [24] HUO Bao-gen (霍保根), TIAN Feng-jun (田凤军). The application of ambient temperature iron oxide desulfurizer in biogas desulfurization (常温氧化铁脱硫剂在沼气脱硫中的应用) [J]. **China Biogas**(中国沼气), 2006, 24(1): 55-55.
- [25] LI Yan-xu (李彦旭), SONG Jing (宋靖), LI Chun-hu (李春虎), *et al.* A study of high temperature desulfurization and regeneration using iron-calcium oxides in a fixed-bed reactor (铁钙混合氧化物脱硫剂的硫化与再生过程研究) [J]. **J Chem Eng of Chinese Univ** (高校化学工程学报), 2001, 15(2): 133-139.
- [26] Wang H Y, Yi H H, Tang X L, *et al.* Catalytic hydrolysis of COS over calcined CoNiAl hydrotalcite-like compounds modified by cerium [J]. **Appl Clay Sci**, 2012, 70: 8-13.
- [27] Li G, Xiao P, Webley P. Binary adsorption equilibrium of carbon dioxide and water vapor on activated alumina [J]. **Langmuir**, 2009, 25 (18): 10666-10675.
- [28] Kim J H, Lee C H, Kim W S, *et al.* Adsorption equilibria of water vapor on alumina, zeolite 13x, and a zeolite x/activated carbon composite [J]. **J Chem Eng Data**, 2003, 48(1): 137-141.
- [29] KE Ming (柯明), XU Sai-wei (许赛威), LIU Cheng-cui (刘成翠), *et al.* The research development on COS hydrolysis catalyst at ambient temperature (常温羰基硫水解催化剂的研究进展) [J]. **Chemical Engineering of Oil & Gas** (石油与天然气化工), 2007, 36(4): 271-274.
- [30] WANG Hui-na (王会娜), SHANGGUAN Ju (上官炬), WANG Xiao-peng (王晓鹏), *et al.* Advances in catalytic hydrolysis of carbonyl sulfide (羰基硫催化水解研究进展) [J]. **Industrial Catalysis** (工业催化), 2007, 15(2): 18-21.

沼气中羰基硫的深度脱除

作者: [龚娟](#), [焦以飞](#), [苏庆泉](#), [米万良](#), [GONG Juan](#), [JIAO Yi-fei](#), [SU Qing-quan](#), [MI Wan-liang](#)
作者单位: [龚娟,焦以飞,GONG Juan,JIAO Yi-fei\(北京科技大学机械工程学院,北京,100083\)](#), [苏庆泉,米万良,SU Qing-quan,MI Wan-liang\(北京科技大学北京市高校节能与环保工程研究中心,北京,100083\)](#)
刊名: [高校化学工程学报](#) 
英文刊名: [Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities](#)
年, 卷(期): 2015(2)

引用本文格式: [龚娟.焦以飞.苏庆泉.米万良.GONG Juan.JIAO Yi-fei.SU Qing-quan.MI Wan-liang 沼气中羰基硫的深度脱除](#)[期刊论文]-[高校化学工程学报](#) 2015(2)