尹梦雪,樊飞跃,赵龙,等. 硫化氢催化氧化技术的研究进展[J]. 环境工程技术学报,2020,10(3):475-481.
YIN M X,FAN F Y,ZHAO L,et al. Research progress of catalytic oxidation technologies of hydrogen sulfide[J]. Journal of Environmental Engineering Technology,2020,10(3):475-481.

硫化氢催化氧化技术的研究进展

尹梦雪,樊飞跃,赵龙,侯红*
环境基准与风险评估国家重点实验室,中国环境科学研究院

摘要 随着经济的发展以及人们对环保的重视,国家层面对硫化氢(H_2S)的排放进行了严格的规定。因此,对 H_2S 的去除材料成为研发重点。催化氧化技术是去除 H_2S 的主要方法,目前研究较为深入的催化剂有炭基催化剂(包括无负载活性炭)、金属负载活性炭和金属氧化物催化剂(包括金属氧化物负载催化剂、金属氧化物催化剂和阴离子黏土负载催化剂)。详细介绍了 2 种催化剂的催化氧化原理、制备方法、去除效果和应用前景:炭材料由于其巨大的比表面积、高孔隙率和可以改性的表面活性位是催化剂或载体的热门选择,而炭基催化剂具有相对较低的操作温度和良好的稳定性,不需要遵循严格的 O_2 和 H_2S 化学计量比,但只能处理低浓度 H_2S,且要求在较低的空速下进行,催化剂必须定期进行再生;金属氧化物催化剂可以处理高浓度 H_2S,且在较高的温度(200~300 ℃)下有良好的催化性能,但由于其操作过程需要遵循严格的 O_2 和 H_2S 化学计量比和较高的温度,且再生性能差,因此成本较高;富氮多孔炭和负载碱金属的碱性毫米级中孔炭球(MCS)表现出优异的催化性能。在此基础上,对 H_2S 催化氧化技术的发展方向进行了展望。

关键词 硫化氢;催化氧化;炭基催化剂;金属氧化物催化剂
中图分类号:X13 **文章编号**:1674-991X(2020)03-0475-07 **doi**:10. 12153/j. issn. 1674-991X. 20190165

Research progress of catalytic oxidation technologies of hydrogen sulfide

YIN Mengxue, FAN Feiyue, ZHAO Long, HOU Hong*
State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences

Abstract With the development of the economy and increasingly regard on environment protection, a series of measures were formulated and strict regulations on hydrogen sulfide (H_2S) emission were established by the state. The removal of H_2S has been the focus of material research and development, and catalytic oxidation is considered as a main method for H_2S removal. Two kinds of catalysts including carbon-based catalysts (unsupported activated carbon, metal-supported activated carbon) and metal oxide-based catalysts (oxide-supported catalyst, metal oxide catalyst, anionic clay-supported catalyst) have been widely studied. The catalytic oxidation mechanism of H_2S, preparation method for these two catalysts and H_2S removal efficiency as well as the potential applications of these catalysts were discussed in detail. Carbon materials had become a popular choice as catalyst or support due to their large specific surface area, high porosity and modifiable active sites. Meanwhile, they were usually operated at relatively low temperatures and showed a good stability, and no strict stoichiometric ratios of O_2/H_2S was needed during H_2S treatment process. However, such catalysts could only treat low concentrations of H_2S and operated at lower hourly space velocity. In addition, the catalysts should be regenerated periodically after a period of use. As for metal oxide catalyst, they could treat high concentrations of H_2S and showed a good catalytic performance even at higher temperatures (200-300 ℃), but the cost of the catalysts was high due to the strict O_2/H_2S stoichiometric ratio, high temperature and poor regenerability. Nitrogen-rich porous carbon and alkali metal-loaded alkaline

收稿日期:2019-09-27
作者简介:尹梦雪(1995—)女,硕士研究生,研究方向为硫化氢低温催化氧化材料研发,1072943149@qq.com
* **责任作者**:侯红(1963—),女,研究员,博士,研究方向为重金属等污染物的迁移机理及其环境行为、土壤污染效应与土壤环境基准、土壤污染风险评估和修复,houhong@craes.org.cn

millimeter mesoporous carbon spheres (MCS) exhibited excellent catalytic performance. On this basis, the future development direction of H_2S catalytic oxidation was addressed.

Key words hydrogen sulfide; catalytic oxidation; carbon-based catalysts; metal oxide-based catalysts

硫化氢(H_2S)是一种无色具有强烈气味、高腐蚀性和高毒性的化合物,是恶臭气体主要成分之一,其广泛存在于天然气、沼气和其他化石燃料加工的尾气中[1]。此外,许多行业,如垃圾填埋场、污水处理厂污泥消化区等也会生成大量的 H_2S,对人类健康和工业过程产生严重影响[2]。因此,必须优先将其去除,以降低维护成本[2],并避免其对人类健康和环境的威胁[1]。

目前 H_2S 去除的方法主要包括吸附、吸收和催化氧化技术[1]。吸附技术具有快速吸附低浓度 H_2S、工艺简单、操作温度低等优点,但存在价格高、消耗量大、再生效果差等缺点;吸收技术虽具有设备简单、材料价格低等优点,但其吸收效率低,只能吸收高浓度 H_2S[3];催化氧化技术具有投资成本低、脱硫精度高(尾气浓度小于 10^{-7} mol/L)、无二次污染等优点,特别适用于低温、低浓度 H_2S 的精脱除[4],受到广泛关注,该技术的核心在于高性能催化剂的开发。笔者综述了近 10 年 H_2S 催化氧化技术的研究进展,总结了现有催化剂的优缺点,并对未来催化剂的研究方向进行展望,以期为后续研究提供基础资料和研究路径。

1 H_2S 催化氧化原理

1.1 炭基催化剂

据报道[5-6],在水汽存在的情况下活性炭(AC)材料的脱硫过程分为物理吸附、化学吸附和催化氧化。物理吸附是先将 H_2S 气体吸附在催化剂的微孔中,再将 H_2S 从本体转移到 AC 的孔或表面〔式(1)〕,最后将吸附的 H_2S 溶解在水膜中〔式(2)〕。

$$H_2S(g) \longrightarrow H_2S(ads) \quad (1)$$

$$H_2S(ads) \longrightarrow H_2S(ads\text{-}liq) \quad (2)$$

化学吸附是将水膜中吸附的 H_2S 离解成 HS^- 和 H^+,反应式如下:

$$H_2S(ads) \longrightarrow HS^- + H^+ \quad (3)$$

催化氧化是被吸附在 AC 表面上的氧将 HS^- 氧化成 S 元素和水,反应式如下:

$$C(O) + H_2S \longrightarrow C + S + H_2O \quad (4)$$

1.2 金属氧化物催化剂

金属氧化物催化剂通过 2 种方式与 H_2S 发生反应生成硫化金属:催化剂上负载的金属直接与 H_2S 反应〔式(5)〕;先将氧分子在催化剂表面变成活性氧〔式(6)〕,再与 H_2S 发生反应〔式(7)〕[7]。

$$M + H_2S \longrightarrow S\text{-}M + H_2 \quad (5)$$

$$2M + O_2 \longrightarrow 2O\text{-}M \quad (6)$$

$$O\text{-}M + H_2S(g) \longrightarrow S\text{-}M + H_2O \quad (7)$$

2 H_2S 催化氧化催化剂

根据载体不同,H_2S 催化氧化材料主要分为炭基催化剂和金属氧化物催化剂,根据催化剂是否负载活性组分又分为负载型催化剂和非负载型催化剂。通过调控材料的结构可以增加载体材料的孔隙率、比表面积和活性位点等。三维有序大孔结构的材料(3DOM)具有相互连接的大孔、高孔隙率和巨大的表面区域等优点,能够与活性颗粒相结合,有利于在中温下实现优异的脱硫性能[1,8],因此成为近年来催化材料研究的热门。AC 和金属氧化物载体都可以通过结构改造(如 3DOM 结构)增加载体催化性能。

2.1 炭基催化剂

AC 是比较常见的气体吸附剂,具有巨大的比表面积、大量的微孔结构,表面存在各种活性基团,并易于用物理、化学方法进行修饰[9]。H_2S 的催化氧化需要微孔与中孔(或大孔)相互连接且总孔体积高的大孔隙炭,使吸附在微孔中的硫易于被氧化[10]。由于 AC 本身的特性,它既可以单独作为吸附剂,也可以作为载体。

2.1.1 无负载 AC

无负载 AC 对 H_2S 的吸附主要是通过微孔和中孔结构,在 H_2S 去除中,AC 的比表面积和孔隙率比矿物质含量更重要[6,11-12]。另外,氮原子的掺杂也会增强 AC 催化剂的催化性能[12]。

Surra 等[11]通过 CO_2 物理活化法和不同的化学活化法将玉米穗轴废物(MCW)进行活化,发现物理活化时间较长的样品显示出更高的催化氧化性能,且其 H_2S 吸附能力(15.5 mg/g)比商业 AC(0.51 mg/g)要高。Shi 等[6]使用椰壳基 AC(ACS-1)作为吸附剂用于 H_2S 选择性催化氧化,发现 ACS-1 的穿透硫容(H_2S 出口浓度达到入口浓度的 5% 时,催化剂上所吸附的硫容量)为 64.27 mg/g,脱硫效率较高。Sun 等[12]通过静电纺丝法制备的具有分级多

孔结构的炭纳米纤维(N-PCNF)在室温下表现出优异的 H_2S 选择性催化氧化能力,穿透硫容可达 357 mg/g。

富氮 AC 具有高表面密度的催化位点和较高的孔隙体积,当氮含量为 8% 时,穿透硫容高达 2 770 mg/g,这可能是因为位于石墨烯片边缘的氮原子具有很强的电子接受能力,有利于吸附氧原子进行氧化反应[10],大气中的 H_2S 和 O_2 被吸附在 AC 活性位点上,发生催化氧化反应,最终生成硫元素[13]。这种催化剂的制备方法可能对于大规模、低成本地制备结构控制纳米材料催化剂是一种有效途径,在污染治理和环境保护方面具有广泛应用前景。

2.1.2　金属负载 AC

AC 作为载体能够高度分散金属或纳米金属粒子,并作为支撑层,在防止金属/纳米金属粒子的聚集中起重要作用[1,7,14]。目前,金属负载 AC 的制备方法主要有浸渍法、沉淀法、混合法、离子交换法、水热合成法、溶胶-凝胶法、热熔法和电解法等。浸渍法具有载体材料简单易选、利用率较高等特点,是最常用的制备方法。碱金属负载 AC 通常用浸渍法制备,改性后的 AC 表面均匀地被碱金属覆盖,其形态和性质(如结晶度和比表面积)也发生改变[15]。浸渍法既能保证活性相的高度分散,又在很大程度上保留了原始 AC 的纹理特征[16-17]。对载体进行酸处理会增加金属分散度,一般使用硝酸盐或硫酸盐作为合成材料中金属的前体物,对采用浸渍法等方法初步制备好的钝态催化剂进行煅烧会去除挥发性组分(NO_2、SO_2 等)和结合水,只留金属氧化物在载体上,使催化剂活化[18-19],从而可以增加金属的负载成功率。

水分的加入对 H_2S 的去除至关重要[1],O_2 吸附在 AC 表面上并通过水膜裂解成活性氧自由基,同时,H_2S 溶解在水膜中形成 HS^-,进一步与活性氧自由基反应生成硫元素[10]。Zhang 等[20]发现,碱性 MgO 比常规碱性盐在水膜中的溶解性更好,从而具有更好的催化性能。由于和 H_2S 的竞争吸附作用,CO_2 的存在会干扰 H_2S 的吸附效果,因此,$CuSO_4$ 负载 AC 受干扰程度最大[15]。

用不同的方法处理 AC,改善其表面性能可以提高催化氧化效果,如对活性炭的 3DOM 处理或非热塑性 NH_3^- 等离子体(NTP)改性等。NTP 改性可以提高活性炭比表面积和 N_2 吸附容量,将 AC 表面的吸附氧变为晶格氧,晶格氧有利于 H_2S 氧化,是改善催化剂 H_2S 吸附-氧化表面性能的有效方法。将核桃壳 AC(WSAC)负载氧化铁,并采用 NTP 改性,可明显增强催化剂的催化效果[21]。

催化剂负载金属常用的活性组分为 K、Na、Mg、Cu、Zn、Fe 等单质及其化合物。用商业椰壳 AC(CAC)做载体,若存在 CO_2,对 H_2S 的催化氧化性能为 $ZnAc_2$-CAC > Na_2CO_3-CAC > KOH-CAC > KI-CAC > $CuSO_4$-CAC > CAC;如果使用合成空气(无 CO_2),则 KOH-CAC 催化效果最好[15]。Zhang 等[20]也证实常规碱性盐做活性组分时催化效果不如某些碱性金属盐。

Zhang 等[20]研发的毫米级中孔炭球(MCS)的催化效果是常用催化剂吸附能力的 4 ~ 6 倍,仅次于 8% 富氮 AC,这是因为 MCS 的大孔径和 3D 中性孔有利于反应物和产物的扩散,其高孔隙体积也为产物硫提供了足够的储存室。由于具有高强度、低流动阻力和高耐磨性的独特结构优点,MCS 可直接用于 H_2S 去除而无需进一步处理,具有很大的吸附和催化应用潜力。

表 1 列举了部分单金属负载 AC 的制备方法和最大穿透硫容等。从表 1 可以看出,浸渍法为最常用的催化剂制备方法,除碱金属外,最常用的活性组分为 Cu、Fe。碱金属-MCS 最大穿透硫容为 2 460 mg/g,催化效果最好;通过静电纺丝聚丙烯腈(ACNF)

表 1　不同单金属负载 AC 对比

Table 1　Comparison of different single metal supported activated carbon

催化剂	制备方法	载体	活性组分	最大穿透硫容/(mg/g)
碱金属-MCS[20]	浸渍法	毫米级中孔炭球(MCS)	碱金属	2 460
3DOM-Cu-ARH[1]	氨气相沉积法	活性稻壳炭(ARH)	Cu	137
α-FeOOH-AC[14]	浸渍法	AC 粉末	α-FeOOH	171
Cu/Cu_xO-ACNF[7]		静电纺丝聚丙烯腈(ACNF)	Cu	213.8
Fe-CNF[18]	酸预处理/浸渍法	炭纳米丝(CNF)	Fe 纳米颗粒	74.2
Fe 纳米颗粒/炭气凝胶[19]	溶胶-凝胶/浸渍法	中孔炭气凝胶	Fe 纳米颗粒	

和 Cu 前体的混合物制备的 Cu/Cu_xO-ACNF 纳米复合材料的最大穿透硫容可达 213.8 mg/g;其他复合材料的最大穿透硫容均不超过 200 mg/g。Tian 等[19]通过使用溶胶-凝胶和浸渍法将 Fe 纳米颗粒插入中孔炭气凝胶中制备 Fe 纳米颗粒/炭气凝胶催化剂,发现其在 500 ~ 650 ℃具有较高的脱硫性能,由于 Fe 纳米颗粒/炭气凝胶具有良好的脱硫性能,且其制造工艺简单、稳定,因此可用于热煤气脱硫。

目前,对上述催化剂的报道仅停留在实验室阶段,实际应用的有关报道较为鲜见。Sun 等[5]用分步浸渍法将 FeO 和 NaOH 负载在 ϕ 6.0 mm × 4 ~ 10 mm 的 AC 上,制备新型 JTS-01 和 JZC-80 催化剂,发现 JZC-80 催化剂可有效去除煤气中 HCl、HF、HCN、H_2S 以及灰分中的其他杂质,保证设备的使用寿命,并使系统压降保持稳定。JTS-01 和 JZC-80 催化剂已成功应用于上海宝钢商业化工厂的 COREX 煤气净化中。与传统干法脱硫工艺相比,JTS-01 和 JZC-80 催化剂具有硫容量较高、压降较低等优点。

负载双活性组分时,双金属氧化物之间有协同作用,增加了 H_2S 的吸附能力,对合成催化剂的形貌和表面结构产生了积极影响,载有双金属的活性位点在吸附 H_2S 后形成 2 种硫化金属[2,16]。通过浸渍商业 AC 制备具有固定的总金属含量和可变的 Zn∶Cu(摩尔体积比为 0∶1 ~ 1∶0)催化剂进行 H_2S 动态去除试验,发现 Cu 和 Zn 之间有明显的协同作用,Cu 有助于防止催化剂吸附 H_2S 时 Zn 对微孔的严重堵塞,当 Cu 和 Zn 等摩尔体积负载时,具有最大穿透硫容(49.64 mg/g),比原始 AC 的负载效果好很多[16-17]。Lee 等[2]用粉末状 AC(PAC)作载体,在室温下共同预沉淀 Zn^{2+} 和 Fe^{3+},合成双金属(Zn-Fe)氢氧化物催化剂,结果表明,当 Zn∶Fe(摩尔体积比)为 3∶1,pH 为 9 时,催化剂最大穿透硫容为 143 mg/g,远高于纯 Fe 或 Zn 的穿透硫容,Zn 与 Fe 的协同作用增加了对 H_2S 的吸附能力。

2.2 金属氧化物催化剂

2.2.1 金属氧化物催化剂

在 O_2 存在的情况下,H_2S 选择性催化氧化活性表现为 V_2O_5 > Mn_2O_3 > CoO > TiO_2 > Fe_2O_3 > Bi_2O_3 > Sb_6O_{13} > CuO > Al_2O_3 = MgO = Cr_2O_3,其中,V_2O_5 和 Mn_2O_3 被认为是最具选择性的催化剂[10]。由于催化效果不理想,已经建立了多种方法改性金属氧化物,如将 Ce、Sb、Nb 掺入铁氧化物催化剂中,将 Mo、Mg、Fe、Bi、Cr、Ti、Zr、锰酸盐和碱金属掺杂进 V 催化剂中,均可改善催化剂的选择和催化性能。La-V-Sb 催化剂具有优异的催化效果[10]。Ce 的顺式取代可以增强催化剂表面碱性并促进表面 VO 的形成,有利于晶格氧转化为活性氧,并改善 H_2S 吸附性;活性氧的氧化性和 Ce 的还原性形成氧化还原循环,共同促成了催化剂优异的催化性能[22-23]。将具有明确晶面和层状多孔结构的形状特异性 CeO_2 纳米晶用作催化剂发现,CeO_2 的缺陷位置和基本性质本质上是由表面晶面决定的,CeO_2 纳米棒的分层多孔结构的存在阻碍了 SO_2 和硫酸盐的形成,确保了良好的硫选择性和催化剂稳定性[22]。Zhang 等[23]使用柠檬酸盐溶胶-凝胶法合成一系列 $La_{1-x}Ce_xFeO_3$ 催化剂,通过改变氧化物的形状和 Ce-Fe 协同效应,催化剂还原性大大增强。

2.2.2 金属氧化物负载催化剂

近年来,金属氧化物负载催化剂(如 Mn、Zn、Cu、Ca、Co 和 Ce 的氧化物)去除 H_2S 的研究较多。由于较低的比表面积和孔隙体积,金属氧化物的利用受到限制,并且在吸附过程中形成的硫化物会使孔堵塞,导致 H_2S 去除能力下降[19]。为解决这些问题,将金属氧化物负载在比表面积大、孔隙结构良好的载体上,让载体做结构稳定剂,活性相和载体之间的良好相互作用可以防止活性相的显著烧结[10]。因此,选择合适的载体十分重要。Al_2O_3、TiO_2、SiO_2 等金属氧化物具有大的比表面积和良好的孔隙结构,是应用最广泛的氧化物载体。

与 Al_2O_3、MgO 或 Fe_2O_3 不同,吸附在 SiO_2 表面的 H_2S 与 O_2 不会由于温度升高而硫酸化,许多学者已经合成了多种 SiO_2 负载的催化剂,并对其进行了深入研究,如 CrO_x/SiO_2、VO_x/SiO_2、Fe_2O_3/SiO_2 等一系列的以 SiO_2 为载体的催化剂均表现出优异的催化性能[10]。不同结构的 SiO_2 由于孔隙体积和孔径不同,在相同条件下呈不同的催化效果。如将 SiO_2 改成 3DOM 结构体,发现 3DOM-SiO_2 具有更大的比表面积和高孔隙率,纳米尺寸的活性颗粒的负载也会加强催化性能[4,8]。不同 3DOM-SiO_2 负载 ZnO 在室温下对 H_2S 的去除性能也有所不同[4]。Huang 等[8]采用胶体晶体模板法成功合成了 3DOM γ-Fe_2O_3/SiO_2 催化剂,并将硅加入到前驱体中,发现与 HXT-1(无定形水合 Fe_2O_3)相比,温度超过 60 ℃时,γ-Fe_2O_3 对 H_2S 的吸附效果明显增强,而 α-Fe_2O_3 几乎没有活性(图 1)。3DOM γ-Fe_2O_3/SiO_2 催化剂在硫容量和利用率方面表现出较佳性能,当 Fe∶Si(摩尔体积比)为 8 时,硫容量最大。

Al_2O_3 由于晶型的不同分为很多种,最常见的

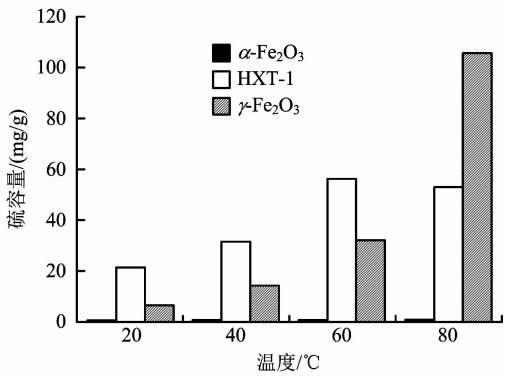

图 1　在不同温度下参比 γ-Fe_2O_3/α-Fe_2O_3 和 HXT-1 的硫容量[8]

Fig. 1　Sulfur capacity of reference γ-Fe_2O_3, α-Fe_2O_3 and HXT-1 at different temperatures

为 α-Al_2O_3 和 γ-Al_2O_3。γ-Al_2O_3 的比表面积和孔径等相对 α-Al_2O_3 较大,且有较好的吸附性,因此是优良的载体,但在不同煅烧温度下,二者会相互转换,如果 γ-Al_2O_3 被取代,催化活性将大大降低。

将各种金属氧化物(Fe、Co、Mn 和 V 的氧化物)负载在 Al_2O_3 上发现:负载 Fe、Co 氧化物时,H_2S 去除率随金属含量增加而增加;负载 V 氧化物对 H_2S 的去除效果不理想,但当掺入 K 时,其去除效果较好;负载 Mn 氧化物对 H_2S 的去除效果较差[10]。通过溶胶-凝胶法制备 Ni-ZnO/Al_2O_3 催化剂,研究发现:掺杂 Ni 后氧空位(VO)的浓度增加,在室温下显著提高了 ZnO/Al_2O_3 对 H_2S 的去除能力,且去除能力与 VO 的浓度密切相关;氧动力学在去除 H_2S 的过程中起双重作用,一方面,通过在 ZnO 表面提供更高的 ·OH 浓度,有效地促进了 H_2S 的解离,另一方面,VO 有效地促进了 HS^- 或 S^{2-} 和 O^{2-} 在团块中的反向扩散,补充了 ZnO 表面离子[24]。以 TiO_2 为载体制备光催化剂发现,与常规紫外线光催化氧化相比,真空紫外线光催化氧化中的 H_2S 去除率大大增强,1% Mn-TiO_2 对 H_2S 的去除率(89.95%)是在 254 nm 紫外线照射下的 30 倍[25]。

V_2O_5 中 V^{5+}-O-V^{5+} 的存在不仅有利于 H_2S 转化为 S,而且有利于连续反应(即 S 和 H_2S 深度氧化成 SO_2),V_2O_5 成为载体的热门选择。用水热合成法分别将 Na 和 Cu 按照不同比例负载在 V_2O_5 上发现:复合催化剂中,V^{5+} 和 V^{4+} 共存,含硫催化剂中 V^{4+} 具有高稳定性;Na^+、Cu^{2+} 的掺入有利于降低 VO 键特性、稳定 V^{4+},将碱金属(Li、Na、K)掺入 V_2O_5 中有利于形成通式为 $M_xV_2O_5$ 的青铜[26-27]。将不同含量的 V_2O_5 负载在 CeO_2 上发现:V_2O_5 与 CeO_2 有协同作用,V_2O_5/CeO_2 催化剂有良好催化性能;V 是高催化活性的原因,而 CeO_2 降低了 V_2O_5 的氧化作用[28]。

2.2.3　阴离子黏土负载催化剂

层状双氢氧化物(LDHs),也称为类水滑石化合物,是阴离子黏土材料,通式为$[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2]_x+[A^{n-}_{x/n}\cdot yH_2O]^{x-}$,其中 M^{II} 和 M^{III} 可以是大多数二价和三价金属阳离子,A^{n-} 可以是任何阴离子。在 LDHs 中,夹层阴离子是可交换的,且组成可以变化,为反应中的各种阳离子的选择创造了很大的灵活性。目前,学者已深入研究了将 LDHs 及其衍生物作为催化剂和催化剂载体,衍生的混合氧化物(LDO)可以通过 LDHs 前体的热分解获得。该催化剂有良好的性质,如金属阳离子在原子水平上分散均匀、比表面积高、抗烧结稳定性高和酸/碱性质极易调节。因此,LDHs 被认为是分散和改性金属的适合材料[29-30]。

Zhang 等[29]采用离子交换法合成了一系列 Mg/Al-$V_{10}O_{28}$-LDH 化合物,测试了衍生氧化物的 H_2S 选择性催化氧化反应,结果表明:V 主要以变形的$[VO_4]$、$Mg_3V_2O_8$ 和 $Mg_2V_2O_7$ 中分离的 V^{5+} 形式存在,还存在大量 V^{4+}(大于 25%),主要由钒键形成;10.6% V(8V-LDO)的催化剂催化效果最好,且可连续使用不失活;该类催化剂优异的耐久性可归因于保持中等碱性位点的含量并改善 V^{5+} 的氧化还原性质。Zhang 等[30]采用一步法合成了一系列含 Ce 的 MgAlCeLDHs,并对衍生的混合稀土催化剂进行了 H_2S 选择性催化氧化研究,结果表明:催化剂表面上不存在化学吸附 O^- 空位,而是存在固有缺陷位点;添加的水与低效的 S8 催化剂竞争占据路易斯酸位点和活性位点,使催化活性降低。以上 2 种催化剂均遵循两步机制来去除 H_2S,且在相对较低的反应温度(100~200 ℃)下表现出优异的催化性能、合理的耐久性和出色的硫选择性(100%)。

3　催化剂对比

催化剂在 H_2S 选择性催化氧化中起着至关重要的作用,目前对催化剂所用材料的研发不仅要求具有较高的硫容量,同时还需考虑成本问题。现有研究比较倾向于降低成本,对贵金属的使用量大大减少。

炭材料由于其巨大的比表面积、高孔隙率和可以改性的表面活性位是催化剂或载体的热门选择。表 2 对炭基催化剂和金属氧化物催化剂性能进行对

比。从表 2 可以看出,炭基催化剂具有相对较低的操作温度和很好的稳定性,但只能处理低浓度 H_2S,且要求在较低的空速下进行;由于很少能够连续进行反应,催化剂必须定期进行再生。金属氧化物催化剂可以处理高浓度 H_2S,且在较高的温度(200 ~ 300 ℃)下有良好的催化性能,但是由于其反应需要严格的 O_2、H_2S 和 H_2O 化学计量比以及较高的温度,且再生性差[30],因此成本略高。

表 2 催化剂性能对比

Table 2 Catalyst performance comparison

催化剂	最高穿透硫容/(mg/g)	反应温度/℃	稳定性	再生性	H_2S 浓度	空速	催化性能
炭基催化剂[10]	2 770	常温(30 ~ 80)	强	好	低	低	一般
金属氧化物催化剂[24]	92	相对较高(>200)	较差	差	高	高	好

富氮 AC 含量为 8% 时,穿透硫容可高达 2 770 mg/g;其次是负载碱金属-MCS,其最高穿透硫容为 2 460 mg/g;负载 Fe 的 ϕ 4.0 mm × 3 ~ 8 mm 柱状 AC 穿透硫容为 430 mg/g;其他催化剂催化效果并不理想,穿透硫容一般不超过 200 mg/g。金属氧化物催化剂的穿透硫容比炭基催化剂小得多,但是金属氧化物催化剂的硫选择性很高(一般能达到 90% 以上),且能够进行连续反应,催化性能比炭基催化剂稍好。

4 展望

对于 H_2S 低温催化氧化催化剂,国内外学者已经做了大量的研究,开发了多种催化剂,其中部分催化剂已经进行了实际应用,但是目前大部分催化剂并未取得优异的催化效果。虽然很多学者对催化剂的反应机理进行了研究,但目前仍没有一套完善的理论能够解释反应机理。催化剂成本较高,实际工业应用也较少。因此,未来对于新催化剂的开发可从以下几个方面考虑。

(1)反应机理。继续研究完善各种催化剂的催化原理,使用理论计算或其他方法对反应机理进行系统性研究,如水分、孔隙率等对催化剂催化反应的影响需继续研究完善。

(2)催化效果。提高催化效率和催化剂的硫容量,针对特定的催化剂研究最适的处理方式,寻找更合适的载体和负载方式,使载体利用性更强,催化效果更好。

(3)降低成本。考虑废物利用,对于 AC 类的催化剂考虑采用改造的生物炭,寻找价格便宜的金属代替贵金属作为活性组分。研究每种催化剂的失活原因,据此找出延缓失活的方法以及具体再生方法。

(4)实际可应用性。对催化剂的研发利用不局限于实验室范围,要能够推广应用到污水处理厂、化石燃料加工厂等,根据不同行业尾气的具体成分对催化剂进行进一步改造。如在尾气温度过高或空速过大且成分不稳定的情况下需要改良炭基催化剂,使其能够处理高浓度 H_2S 或能够在高空速的情况下有良好的反应性能;尾气成分稳定但是温度不高且需要连续处理,可以考虑选择在低温情况下同时具有较好催化效果和良好再生性能的金属氧化物催化剂。

参考文献

[1] WANG J, WANG L J, FAN H L, et al. Highly porous copper oxide sorbent for H_2S capture at ambient temperature[J]. Fuel, 2017, 209: 329-338.

[2] LEE S, KIM D. Enhanced adsorptive removal of hydrogen sulfide from gas stream with zinc-iron hydroxide at room temperature [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 363: 43-48.

[3] 任航. 硫化氢废气处理新方法研究[J]. 化工管理, 2013(14): 115.

[4] LI L, SUN T H, SHU C H, et al. Low temperature H_2S removal with 3-D structural mesoporous molecular sieves supported ZnO from gas stream[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 311: 142-150.

[5] SUN T, SHEN Y, JIA J. Gas cleaning and hydrogen sulfide removal for COREX coal gas by sorption enhanced catalytic oxidation over recyclable activated carbon desulfurizer [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(4): 2263-2272.

[6] SHI L, YANG K, ZHAO Q, et al. Characterization and mechanisms of H_2S and SO_2 adsorption by activated carbon[J]. Energy & Fuels, 2015, 29(10): 6678-6685.

[7] BAJAJ B, JOH H I, JO S M, et al. Enhanced reactive H_2S adsorption using carbon nanofibers supported with Cu/Cu_xO nanoparticles[J]. Applied Surface Science, 2018, 429: 253-257.

[8] HUANG G, HE E, WANG Z, et al. Synthesis and characterization of γ-Fe_2O_3 for H_2S removal at low temperature[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(34): 8469-8478.

[9] CARABINEIRO S A, LOBO L S. Understanding the reactions of CO_2, NO, and N_2O with activated carbon catalyzed by binary mixtures[J]. Energy & Fuels, 2016, 30(9): 6881-6891.

[10] ZHANG X, TANG Y, QU S, et al. H_2S-selective catalytic oxidation: catalysts and processes [J]. ACS Catalysis, 2015, 5(2):1053-1067.

[11] SURRA E, NOGUEIRA M C, BERNARDO M, et al. New adsorbents from maize cob wastes and anaerobic digestate for H_2S removal from biogas[J]. Waste Management, 2019, 94:136-145.

[12] SUN M H, WANG X Z, PAN X, et al. Nitrogen-rich hierarchical porous carbon nanofibers for selective oxidation of hydrogen sulfide[J]. Fuel Processing Technology, 2019, 191:121-128.

[13] LI Y R, LIN Y T, XU Z C, et al. Oxidation mechanisms of H_2S by oxygen and oxygen-containing functional groups on activated carbon[J]. Fuel Processing Technology, 2019, 189:110-119.

[14] LEE S, LEE T, KIM D. Adsorption of hydrogen sulfide from gas streams using the amorphous composite of α-FeOOH and activated carbon powder[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(11):3116-3122.

[15] NURUL N Z, MOHD S M, WAN N R W I, et al. Removal of hydrogen sulfide from a biogas mimic by using impregnated activated carbon adsorbent [J]. PloS One, 2019, 14 (2): e0211713.

[16] FALCO G D, MONTAGNARO F, BALSAMO M, et al. Synergic effect of Zn and Cu oxides dispersed on activated carbon during reactive adsorption of H_2S at room temperature[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2018, 257:135-146.

[17] BALSAMO M, CIMINO S, de FALCO G, et al. ZnO-CuO supported on activated carbon for H_2S removal at room temperature [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 304: 399-407.

[18] FAUTEUX-LEFEBVRE C, ABATZOGLOU N, BRAIDY N, et al. Carbon nanofilaments functionalized with iron oxide nanoparticles for in-depth hydrogen sulfide adsorption [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(37):9230-9237.

[19] TIAN H, WU J, ZHANG W, et al. High performance of Fe nanoparticles/carbon aerogel sorbents for H_2S removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 313:1051-1060.

[20] ZHANG Z X, WANG J T, LI W C, et al. Millimeter-sized mesoporous carbon spheres for highly efficient catalytic oxidation of hydrogen sulfide at room temperature[J]. Carbon, 2016, 96:608-615.

[21] NING P, LIU S J, WANG C, et al. Adsorption-oxidation of hydrogen sulfide on Fe/walnut-shell activated carbon surface modified by NH_3-plasma[J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 64:216-226.

[22] ZHENG X H, LI Y L, ZHANG L Y, et al. Insight into the effect of morphology on catalytic performance of porous CeO_2 nanocrystals for H_2S selective oxidation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 252:98-110.

[23] ZHANG F L, ZHANG X, JIANG G X, et al. H_2S selective catalytic oxidation over Ce substituted $La_{1-x}Ce_xFeO_3$ perovskite oxides catalyst [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 384: 831-839.

[24] YANG C, WANG J, FAN H L. Contributions of tailored oxygen vacancies in ZnO/Al_2O_3 composites to the enhanced ability for H_2S removal at room temperature[J]. Fuel, 2018, 215:695-703.

[25] LIU G, JI J, HU P, et al. Efficient degradation of H_2S over transition metal modified TiO_2 under VUV irradiation: performance and mechanism[J]. Applied Surface Science, 2018, 433:329-335.

[26] SORIANO M D, RODRÍGUEZ-CASTELLÓN E, GARCÍA-GONZÁLEZ E, et al. Catalytic behavior of NaV_6O_{15} bronze for partial oxidation of hydrogen sulfide[J]. Catalysis Today, 2014, 238:62-68.

[27] RUIZ-RODRÍGUEZ L, BLASCO T, RODRÍGUEZ-CASTELLÓN E, et al. Partial oxidation of H_2S to sulfur on V-Cu-O mixed oxides bronzes[J]. Catalysis Today, 2019, 333:237-244.

[28] PALMA V, BARBA D. Low temperature catalytic oxidation of H_2S over V_2O_5/CeO_2 catalysts [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(36):21524-21530.

[29] ZHANG X, TANG Y, QIAO N, et al. Comprehensive study of H_2S selective catalytic oxidation on combined oxides derived from Mg/Al-$V_{10}O_{28}$ layered double hydroxides[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 176(1):130-138.

[30] ZHANG F, ZHANG X, HAO Z, et al. Insight into the H_2S selective catalytic oxidation performance on well-mixed Ce-containing rare earth catalysts derived from MgAlCe layered double hydroxides [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 342:749-757. □