

929971

B301 型及SB系列 耐硫变换催化剂

B301 AND SB-SERIES
SULFUR-RESISTANT SHIFT CATALYSTS



化工部上海化工研究院
化工部氮肥设计技术中心

一九九一年一月

32.4
41

B301型及SB系列耐硫变换催化剂

主 编 陆克勇 赵学信

副主编 丁鸿林 潘振玉 屈继贤

撰稿人 赵学信 朱天存 汤惠敏

潘振玉 吕待清 周建钧等

江苏工业学院图书馆
藏书章

化工部上海化工研究院

化工部氮肥设计技术中心

1991年1月

新 型 · 高 效 · 节 能 · 耐 用

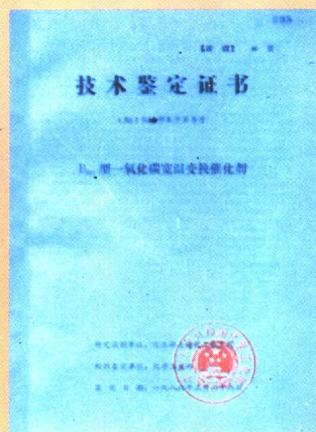
B301型宽温区耐硫变换催化剂

是化工部上海化工研究院开发的一种新型钴—钼系变换催化剂。具有活性温度宽(180~460℃),低温下有高活性、耐硫性能好、机械强度高及使用寿命长等优点。于1986年3月通过化工部技术鉴定。荣获1986年化工部科技进步一等奖及1987年国家科技进步二等奖。现在全国已有近200多家小型氮肥厂使用B301催化剂,取得了显著的节能效果及经济效益。

B301催化剂的使用条件及特点:

- 作为耐硫中变催化剂使用,也可以作为耐硫低变催化剂使用
- 使用温度:中温变换260~460℃、低温变换180~300℃
- 堆比重:1.05千克/升左右
- 外形规格:直径5毫米 长度4~6圆柱体
- 空速:1500~2500时⁻¹
- 汽气比(体积比):中温变换0.4~1.5、低温变换0.15~0.7
- 原料气中H₂S含量:中温变换≥0.5克/标米³、低温变换≥0.05克/标米³(无上限)
- 根据氮肥厂使用结果表明催化剂使用寿命:大于4年
- 节能效率:吨氨节能40万大卡左右。

为了提高贵厂经济效益,上海化工研究院竭诚向您提供优质B301催化剂及技术服务。本院备有产品简介和使用说明书,贵厂需要来函必复。



上海化工研究院

地 址: 上海云岭东路30号
图文传真: (FAX)2518504

电报挂号: 2351
联 系 人: 洪顺利

电 话: 2593500转542
邮政编码: 200062

团结 奉献 务实 创新 育贤

上海化工研究院院长

上海化工研究院创建于1956年，是直属化学工业部领导的科学研究单位。主要从事化学肥料、有机化工、新型材料、化工机械、化工自动化、电子计算机应用和环境保护等专业的研究和技术开发工作。

国家级化肥质量检测中心、化工部科技干部培训中心、化工部化肥技术情报中心、化工部化学工程技术咨询服务中心等设在我院。

我院拥有一支基础理论扎实、实践经验丰富和各类专业配套的技术力量，其中高级工程师和工程师700多人。除承担国家重点项目和科技攻关任务外，并广泛开展科技开发、工程设计、产品制造、成果推广、技术咨询服务等，努力为我国化学工业和其它经济部门技术进步作出贡献。



序 言

一氧化碳变换是合成氨工业中的重要生产环节,也是能耗较多的生产工序之一。变换工序的节能对降低合成氨工业的能耗有重要的意义,而催化剂的改进又是降低能耗的捷径。近年来,我国科研单位,大专院校研制成功的Co-Mo系列耐硫低变催化剂,不仅对变换工序的节能降耗起了重要的作用,同时由于这种耐硫低变催化剂的问世,已经或将要为我国中小型氮肥厂变换系统的工艺革新起到推进作用。

上海化工研究院研制成功的B301型及SB-3型催化剂为我国Co-Mo系耐硫低变催化剂增添了一束艳丽的鲜花,为我国氮肥工业作出了一定的贡献。

《B301型及SB系列耐硫变换催化剂》专集汇集了上海化工研究院多年来对B301型及SB系列耐硫低变催化剂的研究成果,也是应用推广这类催化剂的总结,它的出版将有益于进一步推广和应用这些催化剂,有助于我国中小型氮肥厂变换工艺技术水平更上一层楼。

陈以植

1991年1月

(编者注:陈以植同志系化工部第四设计院原总工程师、化工部氮肥设计技术中心第一届主任委员,现任化工部第四设计院院长高级顾问等职。)

EA050109

前 言

一氧化碳变换是合成氨工厂的一个重要工序。随着合成氨工业的发展,对一氧化碳变换催化剂的要求不断提高。要求催化剂有较强的抗硫能力,在低温下有高活性,在高压下有良好的机械强度及较长的使用寿命。为此,国外开发了钴-钼系耐硫变换催化剂。

我院为了适应国内合成氨工业及制城市煤气的需要,在国内首先开发成功了钴-钼系耐硫变换催化剂,研制并生产的B301型及SB-3型催化剂已在全国300多个中小型合成氨厂应用,取得了良好的节能效果及经济效益,荣获化工部科技进步一等奖及国家科技进步二等奖。

为了进行技术交流,我们编写了这本小册子,其中主要包括我院研制催化剂的小试验、扩大试验、催化剂的使用方法及催化剂在氨厂的应用实例,供使用的工厂及设计部门参考。

本专集蒙化工部氮肥设计技术中心有关专家审核后,委托《氮肥设计》编辑部负责编辑出版。

由于时间及水平所限,错误之处难免,望读者批评指正。

化工部上海化工研究院院长 肖席珍

1990年12月

目 录

第一章 概述.....	(1)
第二章 Co-Mo系耐硫变换催化剂的开发及使用情况	(2)
第三章 催化剂的硫化.....	(3)
第一节 气体一次通过法.....	(3)
第二节 气体循环法.....	(4)
第四章 气体中硫化氢含量.....	(6)
第五章 Co-Mo系耐硫变换催化剂反应机理	(8)
第一节 反应机理的催化剂结构基础.....	(8)
第二节 反应机理—反应历程.....	(9)
第三节 助催化剂的作用机理.....	(10)
第四节 载体的作用机理.....	(11)
第六章 耐硫变换催化剂小试验.....	(12)
第一节 小试验装置.....	(12)
第二节 B301型催化剂	(15)
第三节 SB-2催化剂.....	(18)
第四节 SB-3催化剂.....	(19)
第五节 SB-4催化剂.....	(21)
第六节 SB-5催化剂.....	(22)
第七章 耐硫变换催化剂的扩大试验.....	(24)
第一节 B301催化剂在衢州化工厂的扩大试验.....	(24)
第二节 B301及SB-2型催化剂的扩大试验.....	(27)
第三节 SB-2催化剂耐硫耐焦油扩大试验.....	(30)
第四节 SB-5耐硫变换催化剂的扩大试验.....	(40)
第八章 催化剂在工业上的应用.....	(42)
第一节 小型合成氨厂应用实例.....	(42)
第二节 中型合成氨厂应用实例.....	(80)
第九章 B301和SB-3型催化剂在中型氨厂使用的建议	(96)
第十章 合成氨厂“全低变”工艺.....	(99)
第十一章 Co-Mo系耐硫变换催化剂的动力学研究	(100)
第十二章 变换工段的流程模拟	(113)
第一节 物性计算	(113)

第二节 变换反应器的模拟	(116)
第三节 饱和热水塔的模拟	(118)
第四节 模拟计算实例	(118)
第十三章 B301、SB-3型耐硫变换催化剂使用说明书	(120)
第十四章 大型仪器测试	(124)

第一章 概 述

在合成氨工业生产中, CO变换工艺大多采用Fe-Cr系变换催化剂。这种催化剂有较高的催化活性及机械强度, 而且制备催化剂的原料易得, 价格低廉, 因此使用广泛。缺点是催化剂的抗硫毒能力较差, 活性温度较高 ($>320^{\circ}\text{C}$), 对CO变换反应平衡不利, 水蒸汽消耗量较多。随着制合成气工艺的改进及高硫原料的使用, 要求变换催化剂能够适用于高硫气体的CO变换, Fe-Cr系变换催化剂已不能适应。为此国外开发了Co-Mo系耐硫变换催化剂。这种类型的催化剂有耐高硫、活性温度低、机械强度高、可以再生等优点。根据工艺要求, 可将变换气中的CO含量降低至较低水平。

国外在研究并已出售 Co-Mo 系耐硫变换催化剂的公司, 主要有西德的BASF公司, 美国的UCI公司和丹麦的Topsøe公司等。BASF公司的 Co-Mo 耐硫变换催化剂型号是K8-11, 用于重油部分氧化法制合成气流程及加压煤气化(鲁奇炉)制合成气流程的CO变换, 使用压力可高至 7.8MPa (80kg/cm^2)。K8-11催化剂在国外已得到了较为广泛的应用, 国内已引进该催化剂, 用于大型合成氨厂。UCI公司的Co-Mo耐硫变换催化剂型号为C25-2-02, 在国外工业上使用的不多; 国内上海青浦化肥厂曾在中变炉第三段使用C25-2-02催化剂, 效果较好。丹麦Topsøe公司的Co-Mo耐硫变换催化剂型号为SSK, 是一种宽温区操作的变换催化剂。它可以作为耐硫低温变换催化剂使用, 国外用于重油部分氧化法制氨的CO变换工艺; 国内也引进了该催化剂, 用于重油部分氧化法制气的大型氨厂中变炉的第三段。

为发展我国的合成氨工业, 适应新工艺的需要, 扩大原料来源, 节能降耗, 上海化工研究院于1975年开始研制 Co-Mo 系耐硫变换催化剂。研制工作包括: 实验室研制、催化剂扩大制造, 扩大试验, 最后投入生产应用。

上海化工研究院研制并生产的SB-1型Co-Mo耐硫变换催化剂于1984年7月投入工厂使用, 效果较好。于1986年3月通过化工部技术鉴定, 并列为国家正式产品, 命名为B301型宽温区变换催化剂。经过近6年的推广应用, 该产品的应用范围已遍及全国24个省市自治区300多家小型氮肥厂及二个中型合成氨厂(广西河池氮肥厂及黑龙江浩良河化肥厂)。由于催化剂性能优良、节能效果及经济效益显著, 而荣获1986年化工部科技进步一等奖和1987年国家科技进步二等奖。按已使用B301型催化剂的小型合成氨厂300家计算, 每年节能折合标煤约26万吨, 增产合成氨约14万吨, 其年总经济效益约7500万元。

上海化工研究院在B301型催化剂基础上, 采用新的催化剂制备工艺, 又开发成功了SB-3型耐硫变换催化剂。其特点是堆比重轻, 低温活性好。现已在江苏、浙江、河南、上海等地近100家小型合成氨厂投入使用。该催化剂经过近两年多的使用实践证明, 催化剂性能良好, 节能效果显著, 深受合成氨厂的欢迎。

除上述两种催化剂产品外, 还研制了其他类型的Co-Mo耐硫变换催化剂。本文主要叙述上海化工研究院研制的耐硫变换催化剂品种、小试验、扩大试验及动力学试验情况、产品在合成氨厂的使用方法以及节能增加收益的效果, 并列举了中、小型合成氨厂应用耐硫变换催化剂的实例。

第二章 Co-Mo系耐硫变换催化剂 的开发及使用情况

上海化工研究院自1975年开始研制耐硫变换催化剂以来,根据工业发展的需要,逐步开发了不同型号的Co-Mo耐硫变换催化剂,兹介绍如下。

一、B301(原名SB-1)耐硫变换催化剂

B301催化剂的主要化学组成为氧化钴、氧化钼及适量钾盐,载体为氧化铝。柱状 $\phi 5 \times 4 \sim 6$ mm,使用温度 $180 \sim 460^{\circ}\text{C}$,使用压力:常压至 7.81MPa ($80\text{kg}/\text{cm}^2$);堆比重 $1.05\text{kg}/\text{L}$ 左右;用于含硫($\geq 40\text{mg}/\text{Nm}^3$)气体的CO变换。其节能效果及经济收益显著。

二、SB-2耐硫变换催化剂

主要化学组成为氧化钴和氧化钼,以尖晶石为载体,柱状 $\phi 5 \times 4 \sim 6$ mm,使用温度 $240 \sim 460^{\circ}\text{C}$,使用压力:常压至 7.81MPa 。该催化剂有很强的抗焦油性能,并且可以再生;可以与鲁奇煤气化炉连用进行CO变换。已完成测流试验,并进行了总结。

三、SB-3耐硫变换催化剂

SB-3是在B301型基础上开发成功的又一种宽温区耐硫变换催化剂。催化剂的组成为氧化钴、氧化钼和钾盐,载体为氧化铝。球状 $\phi 3 \sim 6$ mm,使用温度 $170 \sim 460^{\circ}\text{C}$,使用压力:常压至 7.81MPa ,用于含硫($\geq 40\text{mg}/\text{Nm}^3$)气体的CO变换。特点是低温活性好,堆比重轻($0.75 \sim 0.85\text{kg}/\text{L}$)。现已在近100个小型氮肥厂使用该催化剂,经济效益显著。

四、SB-4耐硫变换催化剂

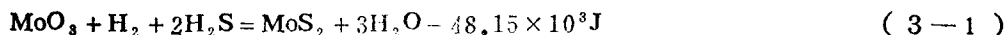
SB-4是条状催化剂 $\phi 1 \times 6$ mm,其化学组成及性能和B301催化剂基本一样。现在有一小型氮肥厂使用,经济效益也较显著。

五、SB-5耐硫变换催化剂

SB-5催化剂的开发主要是为了大型氮肥厂用Co-Mo耐硫变换催化剂的国产化,催化剂外型为条状, $\phi 4 \times 6$ mm,使用压力为 7.81MPa (较低压力也可使用),温度 $260 \sim 460^{\circ}\text{C}$ 。目前正在进行扩大试验,催化剂装填量为 100L 。

第三章 催化剂的硫化

B301型及SB-3型催化剂的活性组份是以氧化物状态存在的，活性很低；催化剂需要经过硫化，使其中的氧化物转化为硫化物，催化剂方显示其最高活性。硫化时的化学反应在热力学上可以用下式表示：



上述反应均为放热反应。

下面介绍催化剂的硫化方法。

B301催化剂装入变换炉后，用惰性气体置换变换炉，置换完毕后，即可通入半水煤气（或水煤气）进行催化剂升温、硫化。升温、硫化在常压下进行（也可以在加压下进行），边升温边硫化。由于一般半水煤气中 H_2S 含量很低，所以需要向半水煤气中加入一定量的 CS_2 。催化剂的硫化根据工厂的具体条件，可以采用气体一次通过法或气体循环法。

B301型和SB-3型催化剂作为中变催化剂或低变催化剂使用，其硫化方法相同。

第一节 气体一次通过法

气体一次通过法工艺流程如图3-1所示。

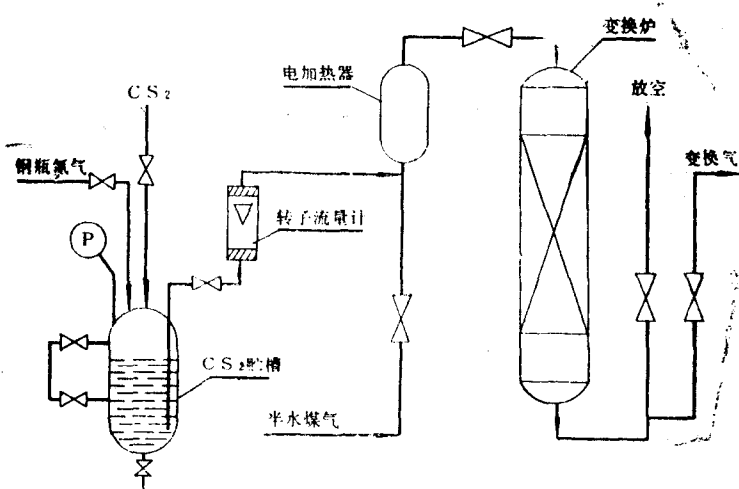


图3-1 气体一次通过法工艺流程

首先将CS₂加入CS₂贮槽，然后用钢瓶中的氮气将贮槽的压力升至0.2~0.29MPa (2~3 kg/cm²)备用。

使半水煤气经过电加热器后进入变换炉，由炉出口放空（也可以在后系统放空）。半水煤气的空速维持在100~300h⁻¹。通入半水煤气后，即可开电加热器进行催化剂的升温，升温速度如下：当催化床温度升至150℃左右，稍开CS₂贮槽的出口阀，使CS₂经转子流量计后进入半水煤气管线；当催化床温度在150~200℃时，半水煤气中的总硫（H₂S+CS₂）维持在3~5g/Nm³；在催化床温度200~300℃时，半水煤气中的总硫可提高至8g/Nm³左右；当催化床温度≥300℃，半水煤气中的总硫可提升至≥10g/Nm³。

室温~120℃，4小时，在120℃停留6小时；

120~150℃，1小时，在150℃停留3小时；

150~200℃，2小时，在200℃停留6小时；

200~250℃，2小时，在250℃停留6小时；

250~300℃，2小时，在300℃停留6小时；

300~350℃，2小时，在350℃停留6小时。

硫化结束，共16小时。

在硫化过程中，催化床温度升至100℃，对硫化后的催化剂活性无影响。每小时分析一次气体中的总硫，当变换炉出口气中总硫含量与入口气总硫含量接近时，硫化结束。

硫化过程中不正常情况的处理：

1. 催化剂温度升不上去：半水煤气流量过低，或电加热器容量不足，应采用相应方法处理。

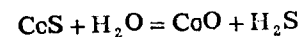
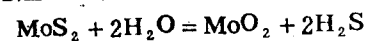
2. 催化剂温度急剧上升

(1) 半水煤气中O₂含量过高（不高于0.4%），应采用相应方法处理。

(2) 加入的CS₂量过多，CS₂加H₂时将放出大量热见反应（3—3），应少加或停加CS₂。

(3) 因为半水煤气中有大量CO及H₂，在硫化过程中要考虑到甲烷化副反应的可能，放出大量反应热，见反应（3—5）。处理方法为：

停止向系统中加入CS₂，降低电加热器的电流，直至切断电加热器的电源。如果催化剂温度仍然上升很快，催化床温度已超过100℃，则应立即停止通入半水煤气，改通蒸汽（也可通入氮气）降温。在通入蒸汽前应先开导淋管，不应将水滴带入炉内。通入蒸汽的时间应尽可能短，因为硫化过的催化剂与蒸汽有以下反应：



会使催化剂反硫化，延长催化剂的硫化时间。

待催化剂温度正常后，再按正常步骤进行硫化。

采用气体一次通过法，每吨催化剂约需CS₂70~100kg。

第二节 气体循环法

气体循环法与气体一次通过法相比，其优点是节省半水煤气及CS₂用量，缺点是需要气体

循环设备。

气体循环法工艺流程如图3—2所示。

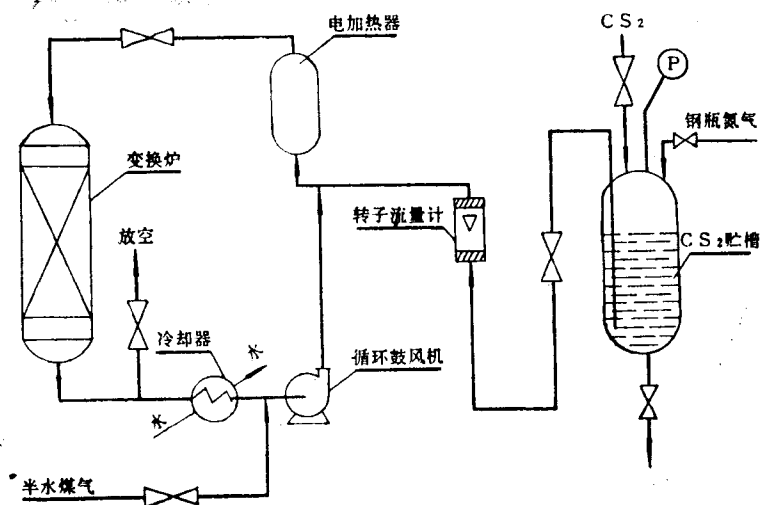


图3—2 气体循环法工艺流程

半水煤气变换炉出来后，经一水冷器，将气体温度降低至接近室温，然后进入循环鼓风机，由循环鼓风机出来的气体，经电加热器加热后，进入变换炉。

CS₂的加入如前所述。

循环鼓风机入口处，应接一半水煤气管，连续加入半水煤气，维持鼓风机入口正压。因为在硫化过程中要消耗H₂，防止惰性气在循环气中积累，变换炉出口处设一放空管，连续放空少量循环气，使循环气中H₂含量维持在25%以上。

其它均与气体一次通过法相同。

采用气体循环法硫化催化剂，每吨催化剂约需CS₂ 50kg。

如果半水煤气的H₂S含量较高（ $\geq 2\text{g}/\text{Nm}^3$ ），硫化催化剂时不需要再向半水煤气中加入CS₂，可以使用没有经过脱硫的半水煤气进行硫化。

也可以加压硫化，缩短硫化时间。但在加压下易产生甲烷化副反应，硫化过程中应注意催化床温度，不使其超温。

第四章 气体中硫化氢含量

Co-Mo耐硫变换催化剂，活性组份以硫化物形式存在，才有较高的催化活性。所以在进行CO变换时，要求原料气含有一定量的 H_2S ，以维持催化剂中的活性组份呈硫化态。催化剂中的 MoO_3 在CO变换条件下存在着下列平衡关系。



在CO变换条件下，煤气中水蒸汽含量在一定范围内波动。从反应式(4-2)可以看出，若煤气中 H_2S 含量过低，则 MoS_2 转化为 MoO_2 ，催化剂活性下降；如果 H_2S 含量高，则 MoO_2 转化为 MoS_2 ，催化剂可以维持其高活性。

化学反应式(4-2)的平衡常数：

$$K_P = \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2S}^2} \quad (4-3)$$

P_{H_2O} 及 P_{H_2S} 分别为水蒸汽及 H_2S 的分压。

在水蒸汽含量一定的条件下，知道 K_P 即可算出为了使钼处于 MoS_2 状态下所需的最低 H_2S 含量。

根据 $\Delta F = -RT \ln K_P$

式中 ΔF ——自由能的变化；

R ——气体常数1.987；

T ——绝对温度。

可以算出在温度25℃时的 K_P ，然后再用范特荷夫方程

$$d \ln K_P / dT = \frac{\Delta H^0}{RT^2}, \text{ 即 } \ln K_P = \frac{1}{R} \int \frac{\Delta H^0}{T^2} dT$$

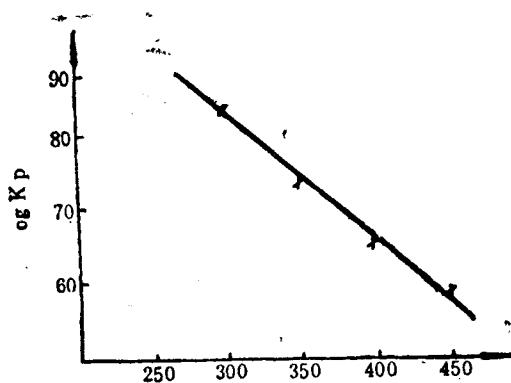
求出 K_P 与绝对温度的关系式：

$$\ln K_P \cdot R = -6.497 - 1.92 \ln T + 2.767 \times 10^{-3} T + 0.8745 \times 10^{-5} T^{-2} + 31674.326 T^{-1} \quad (4-4)$$

根据(4-4)式可以计算出各种不同温度下 K_P 值，见图4-1。

用(4-3)、(4-4)式可以算出各种不同温度及蒸汽条件下理论上所需的最低 H_2S 含量。见图4-2及表4-1。

但在实际应用上，气体中的 H_2S 含量还需有一安全系数，要求气体中 H_2S 含量要高于平衡温度20℃以上时的 H_2S 含量。



注：图中log Kp与公式(4-4)有对应性，应为ln Kp

图4—1

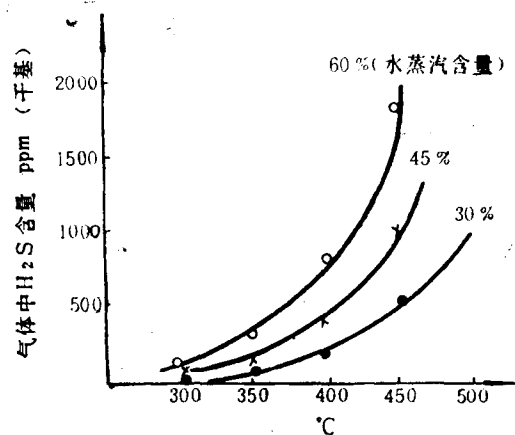


图4—2

从图4—2可以看出，当温度较低时，所需的最低 H_2S 含量是较低的。如反应温度为 $250^{\circ}C$ ，汽/气比为0.4，所需气体中的 H_2S 含量为 $10.28mg/Nm^3 \cdot \text{干气}$ 。如果气体中的 H_2S 含量低于此值，催化剂中的硫化钨会逐步转化为氧化钨，即催化剂反硫化，催化剂活性降低。

不同汽/气比时各温度下的气体中最低 H_2S 含量见表4—1。

表4—1 不同汽/气比时各温度下最低 H_2S 含量($mg/Nm^3 \cdot \text{干气}$)

汽/气 H_2S含量 温度	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
200	0.49	0.93	1.47	1.98	2.48	2.93	3.43	4.07	4.40	4.95
210	0.71	1.41	2.11	2.83	3.52	4.23	4.93	5.63	7.07	7.62
220	0.93	1.99	2.99	3.98	4.99	5.99	6.98	7.98	8.97	9.97
230	1.38	2.77	4.15	5.53	6.93	8.36	9.68	11.09	12.46	13.85
240	1.90	3.80	5.70	7.59	9.50	11.41	13.28	15.11	17.08	18.98
250	2.43	5.44	7.71	10.28	13.06	15.43	18.00	20.57	23.15	25.55
260	3.45	6.89	9.41	13.77	17.21	20.66	24.09	27.54	30.99	34.43
270	4.56	9.12	13.60	18.25	22.80	27.33	31.92	36.48	41.04	59.28
280	5.97	11.96	17.92	23.15	29.36	35.87	41.85	47.82	53.81	59.78
290	7.77	15.52	23.29	31.04	38.81	46.56	54.32	62.09	69.69	77.61
300	9.97	19.97	29.94	39.93	49.92	59.90	69.81	73.85	89.84	99.83
310	12.72	25.46	38.18	50.90	63.64	76.38	89.16	101.83	144.56	130.32
320	15.96	32.19	48.29	64.39	80.47	96.58	112.68	128.77	144.87	160.97
330	20.20	40.39	60.59	80.77	100.97	121.16	141.36	161.56	181.95	181.75
340	25.14	50.30	75.44	100.57	125.73	150.87	176.02	201.17	225.25	251.47
350	31.03	62.18	93.27	124.37	155.45	186.53	217.63	248.72	279.82	310.83
360	38.13	76.36	114.53	152.71	229.07	267.25	305.43	343.60	381.78	419.96
370	46.58	93.16	139.74	186.31	232.89	279.47	326.05	372.63	419.21	465.79
380	56.48	112.95	169.43	225.91	282.38	333.83	395.34	451.81	508.29	504.77
390	68.67	136.15	204.22	272.30	340.37	408.45	476.52	544.60	612.67	680.75
400	81.59	163.18	244.78	326.37	407.96	489.55	571.14	652.73	734.32	815.92
420	115.35	230.71	346.06	461.42	576.77	692.13	807.48	922.83	1038.19	1153.54
450	186.94	373.88	560.83	747.77	934.71	1121.66	1308.60	1495.54	1682.48	1869.43

第五章 Co-Mo系耐硫变换催化剂反应机理

第一节 反应机理的催化剂结构基础

在提出某种反应机理时，通常是首先研究及确定催化剂主要活性组份的结构和价态，以及反应过程中结构和价态的变化。以此为基础提出一种或几种反应机理的模型，以解释实验发现的催化剂结构和价态以及它们在催化反应中的作用。然后，根据假设时的反应机理推出一种或几种机理型（双曲型）的反应动力学方程。最后用本征动力学实验数据来筛选并确定比较正确的动力学方程和反应机理。

工业上使用的Co-Mo系耐硫变换催化剂尽管化学成份和含量不尽相同，但主要活性组份都是 MoO_3 。为了简化反应机理和动力学的工作，通常是先用单活性组份的 MoO_3 /载体作催化剂。

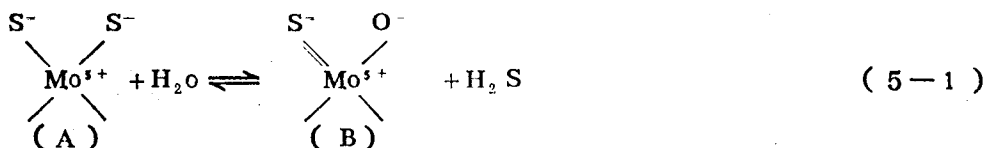
P. Hou等用X-射线光电子能谱（XPS）测定了 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 耐硫变换催化剂处于氧化态和硫化态时的结合能（BE）。

由氧化钼和氧化铝组成的催化剂在硫化前含有 Mo^{6+} （BE = 232.9eV）、 Mo^{5+} （BE = 231.5eV）和 Al^{3+} （BE = 73.9eV）

用 $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 混合气在500℃硫化17小时后（ H_2S 含量500~5000ppm），催化剂中仅有 MoS_2 、 Mo^{4+} ，BE = 229.0eV和 Mo^{5+} （BE = 231.3eV）存在。即在还原性气氛中硫化后，六价 Mo^{6+} 离子消失，生成 Mo^{5+} 和 Mo^{4+} 的共存状态。

电子自旋共振的测定也证明在催化剂硫化期间有 Mo^{5+} 生成。

Hou等认为，是 Mo^{5+} 离子在耐硫变换反应的催化过程中起关键作用。硫化后催化剂的变换反应活性与催化剂中缺陷结构（即空穴密度，或 Mo^{5+} 离子密度）密切相关。他们提出，硫化态的 Mo^{5+} 配位体中的 S^- 离子在反应过程中与反应气体里的水汽分子处于如下的氧化—硫化平衡状态：



Mo^{5+} 离子的价态不变，如果反应气体中的 H_2S 量不足，反应(5-1)中状态(B)会进一步氧化，使催化剂活性降低。反应(5-1)的平衡状态依赖于温度、水汽含量和 H_2S 含量。

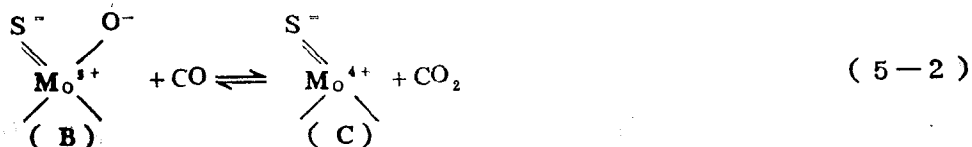
硫化态的五价 Mo^{5+} 离子及平衡式(5-1)对耐硫变换反应的关键作用已为实验所证实。Hou等发现：催化剂预处理时的气氛、温度对活性组份的状态和催化活性有很大影响。

而用 $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 混合气预处理的 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂，由于生成了硫化态的五价 Mo^{5+} 离

子, 变换反应的活性较高。其催化剂活性随催化剂中硫含量的增加 (由于 $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 硫化气中 H_2S 的浓度逐步升高而造成的) 而明显提高, 实验数据如图 5—1 所示。实验结果表明, 催化活性与硫化气体中 H_2S 浓度的平方根成正比 (图 5—1 中的虚线)。

第二节 反应机理—反应历程

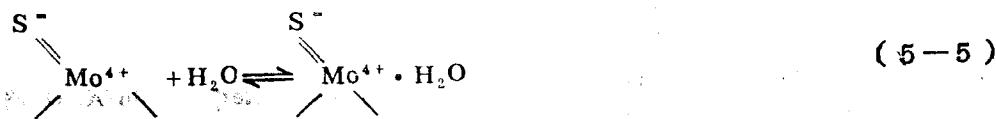
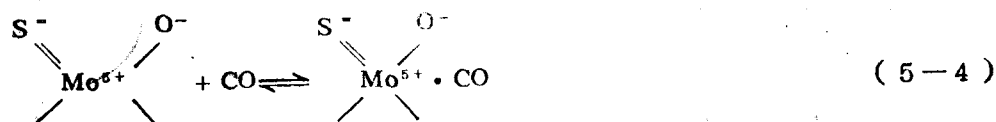
由于 Hou 等用 X-射线光电子能谱发现硫化态的催化剂中没有 Mo^{6+} 离子而仅有 Mo^{5+} 和 Mo^{4+} 离子。根据这个现象, 他们假定在变换反应条件下硫化钼不断在四价和五价之间变化来催化变换反应, 即变换反应是通过如下历程被催化的,



显然, 这个机理认为活性组份被不断还原 (与 CO 反应) 和氧化 (与 H_2O 反应), 达到催化变换反应的目的。即催化过程是“氧化—还原”机理。

如果把反应历程假定成“反应物的吸附—吸附物的表面反应”机理, 即 Langmuir-Hinshelwood 机理,

反应物的吸附,



表面反应,

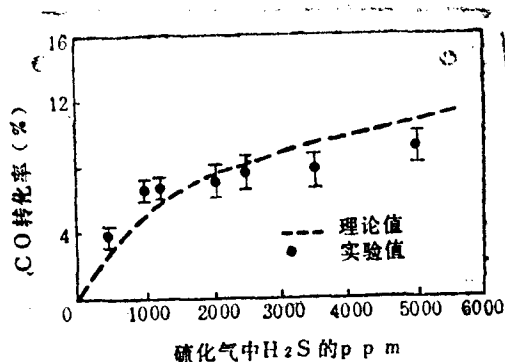
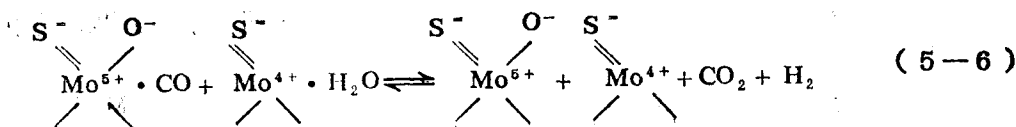


图 5—1 催化剂的活性与硫化气中 H_2S 含量的关系

空速 $1.4 \times 10^6 \text{ h}^{-1}$, $T = 450^\circ\text{C}$, 汽/CO = 0.25