

文章编号: 1001-7631(2004)04-376-04

研究简报

氢气还原法制硫化钠低温高活性催化剂研究

刘华彦 卢晗锋 陈银飞

(浙江省多相催化重点实验室, 浙江工业大学化材学院, 浙江 杭州 310032)

摘要: 以过渡金属元素氧化物为催化剂, 在 500~620℃ 下研究了氢气还原硫酸钠反应的催化活性。结果表明, 加入催化剂量 1% 时, 低于 500℃ 各催化剂均无活性; 在 550~620℃, Co_2O_3 无活性, TiO_2 活性较低, 而 Fe_2O_3 , NiO 和 V_2O_5 显示了良好的催化活性, 硫酸钠转化率达到 90% 以上, 且具有高于无催化剂时的反应速率, 是适用于该反应的低温高活性催化剂, 有效避免高于 620℃ 时硫化钠与硫酸钠的共熔现象。

关键词: 硫化钠; 硫酸钠; 氢气还原; 过渡金属氧化物; 固定床

中图分类号: TQ031.6; TQ051.13 **文献标识码:** A

硫化钠广泛应用于印染、制革、造纸、纺织等工业, 其生产方法主要有粉煤还原法、气体还原法、 NaOH 吸收硫化氢法等。其中, 粉煤还原法是目前应用最广泛、最成熟的生产工艺^[1,2]。但此工艺反应温度高, 能耗高; 产品受固体还原剂的影响形成不溶的硅胶盐; 由于煤粉等固体还原剂影响使产品不纯, 大大影响产品的质量; 回转容易挂结; 生产环境恶劣等。

气体还原法使用清洁的还原性气体, 一步还原直接得到无水硫化钠, 且不需粉煤还原法中的浸取、分离、蒸发等后处理工序, 硫化钠含量可达到 90% 以上, 产品质量好, 流程简单, 因而具有良好的发展前景。有较多学者^[3~9]进行过 H_2 , CO 等气体还原 Na_2SO_4 制 Na_2S 研究, 但主要集中在无催化剂条件下。为获得具有工业应用价值的高转化率, 反应均在 620~700℃ 高温下进行, 由于无法从工艺上解决此温度范围内硫化钠与硫酸钠的共熔问题, 虽然已有二、三十年的研究, 却无法实现工业化。

本研究以氢气作还原剂, 研究温度 600℃ 以下铁、钴、镍、钒、钛等金属及其氧化物为催化剂时的硫酸钠转化率, 以寻求低温高活性、具有工业化前景的催化剂, 希望解决阻碍气体还原法工业化的“瓶颈”——高温共熔现象, 实现硫化钠的清洁生产。

1 实验流程

实验流程见图 1。实验采用石英制固定床反应器, 内径 6mm。反应物为市售无水硫酸钠, 使用前在烘箱中于 120℃ 下干燥至恒重, 每次称取 3g 无水硫酸钠和 1% 催化剂, 预先混合均匀后装入固定床反应器。实验时首先通入氮气半小时吹扫

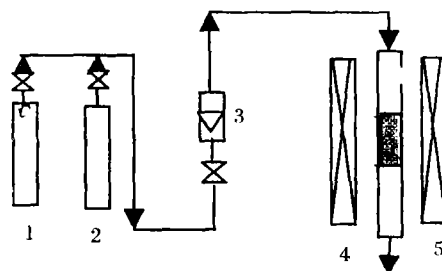


图 1 实验流程图

Fig 1 The Experiment Flow Sheet

1-氮气钢瓶; 2-氢气钢瓶; 3-转子流量计;
4-石英反应管及反应样品; 5-电炉

收稿日期: 2004-02-13; 修订日期: 2004-06-14

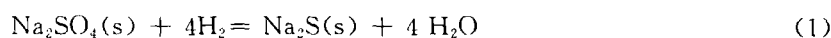
作者简介: 刘华彦(1969-), 男, 讲师。E-mail: liuhuayan@mail.hz.zj.cn

系统,避免因氧气和氢气混合发生爆炸。然后升温至反应温度,样品于氮气气氛中排除水分至恒重。来自氢气钢瓶的氢气经转子流量计进入石英反应管与硫酸钠反应,未反应的氢气及生成的水蒸气排入大气。石英反应管中反应样品的重量定期由分析天平称出,采用失重法可测得硫酸钠转化率(硫酸钠转化率计算基准以通入氮气恒重后测得的质量为基准,反应时间以切换通入氢气时为起始反应时间)。所有实验均在 3g 无水硫酸钠和 1% 催化剂、氢气流量为 166mL/min 的相同条件下进行。

2 实验结果与讨论

2.1 反应热力学分析

氢气还原硫酸钠制硫化钠按下列方程式进行



根据物化数据,对方程(1)和(2)进行热力学计算(表1)。计算结果表明,在 500~750 C, ΔG 为负,说明反应能自发进行,同时 K_p 值很大,说明反应能进行完全。实验也证明了氢气还原硫酸钠制硫化钠的反应只要选择合适的工艺条件和催化剂,就能达到较高的转化率。由于反应(2)的 ΔG 为正,反应不会自发的进行, H_2S 难以生成。

表1 反应热力学数据

Table 1 The Thermodynamics Data of the Chemical Reactions Involved

	500 C	600 C	650 C	700 C	750 C
ΔG for the reaction (1) / $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	-155648	-177086	-186859	-196443	-84957
K_p for the reaction (1)	4.13×10^{10}	3.94×10^{10}	3.76×10^{10}	3.52×10^{10}	2.78×10^9
ΔG for the reaction (2) / $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	135843	140435	142927	144791	146041

2.2 无催化剂时反应温度对硫酸钠转化率的影响

实验研究了无催化剂,温度分别为 600 C, 620 C, 640 C, 670 C, 700 C 下硫酸钠的转化率(图2)。结果表明,随着反应时间的增加,硫酸钠转化率逐渐增加,2h 后趋于稳定值;温度对硫酸钠转化率影响显著,升高温度可以提高转化率;无催化剂存在时,600 C 下反应不能发生;反应温度低于 640 C, 转化率很低(最高只能达到 48%),不具有工业应用价值;在 670 C 以上反应转化率较高,可达到 75%~85%;但是实验中发现,在 640 C 以上时,硫化钠与硫酸钠共熔,形成结块,严重堵塞管路,致使氢气不能通过反应器,反应无法继续进行。由此说明,要实现该工艺的工业化,必须解决在维持高转化率前提下避免共熔现象的发生,其途径在于:使用低温高活性催化剂,降低反应温度。

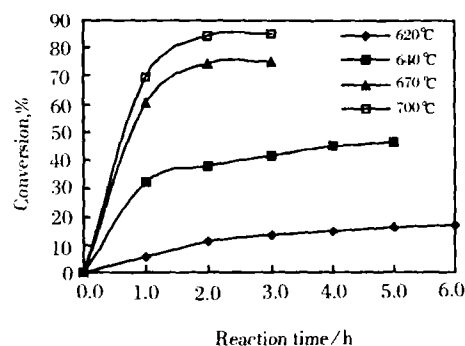


图2 无催化剂时温度对硫酸钠转化率的影响
Fig 2 Effects of the Reaction Temperatures on the Conversion of Sodium Sulfate without Catalysts

2.3 Fe, Ni, Co 氧化物作催化剂

过渡金属元素由于最外层 d 电子极易跃迁至 s 轨道, 形成 d 带空位, 最适宜于氢的活化, 因而通常用作氢气还原催化剂。本研究选择了第四周期过渡金属范围内的几种具有代表性的金属元素作为研究对象, 考察其低温(即低于 620℃)催化活性。对 Fe, Ni, Co 的氧化物催化活性测试结果表明: Co_2O_3 在 500~620℃ 内无活性; 铁的氧化物 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 在反应温度低于 500℃ 时无活性; Fe_3O_4 在 600℃ 以上时可达 70% 以上转化率; 而 Fe_2O_3 在 550℃ 时, 硫酸钠转化率即可达到 90%, 600℃ 时高达 96% 以上, 表现出良好的催化活性;

对于镍, 研究了金属镍、以及分别由氯化镍和硝酸镍制备的氧化镍的催化活性; 对于单质镍, 反应温度必须高于 550℃ 才有活性, 600℃ 时, 硫酸钠转化率可达 80%; 对于 NiO , 温度低于 530℃, 无催化活性, 550℃ 下不同的镍源表现出不同的活性, 由氯化镍制备的 NiO , 可使硫酸钠趋于反应完全, 而由硝酸镍制备的 NiO , 活性稍弱, 但也达到了 70% 以上(图 3、图 4)。

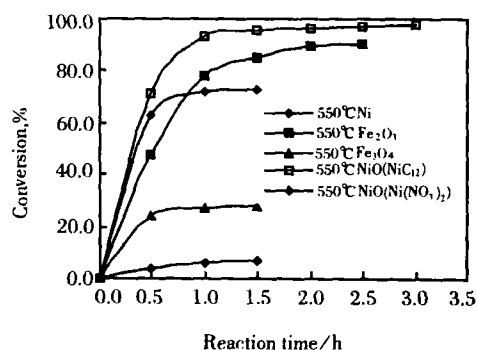


图 3 550℃ 下各种催化剂对硫酸钠转化率的影响
Fig 3 The Conversion of Sodium Sulfate with Different Catalysts at 550℃

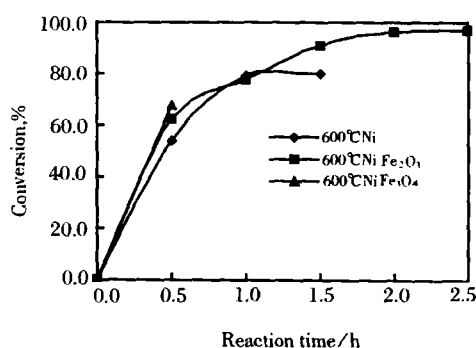


图 4 600℃ 下各种催化剂对硫酸钠转化率的影响
Fig 4 The Conversion of Sodium Sulfate with Different Catalysts at 600℃

由此表明, 铁的氧化物特别是 Fe_2O_3 与镍的氧化物特别是由氯化镍制备的 NiO 具有良好的低温催化活性, 具有工业化应用前景。

2.4 Ti, V 氧化物作催化剂

实验结果如图 5 所示, TiO_2 (金红石) 和 V_2O_5 在低于 500℃ 时均无活性; TiO_2 在 550℃ 时活性最高, 达到 51%, 过高的反应温度(高于 600℃)反而使 TiO_2 活性迅速下降; 而 V_2O_5 , 在 550℃ 时硫酸钠转化率为 73%, 在 570℃ 时则趋于全部转化; 由此表明, V_2O_5 也是氢气还原硫酸钠反应体系的低温高活性催化剂。实验还发现, 当使用催化剂后, 硫酸钠转化率达到最大值的时间基本上在 1~2h, 明显比无催化剂时所需时间要短, 表明加入催化剂后即使是在低温条件下仍可达到高于无催化剂时的反应速率。

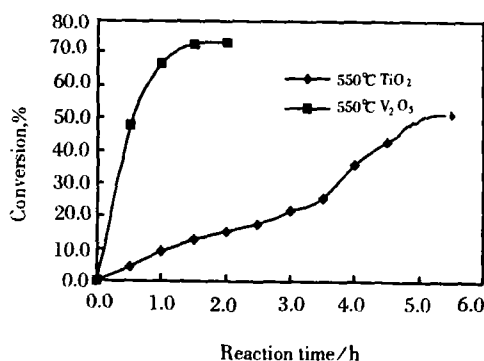


图 5 550℃ 下各种催化剂对硫酸钠转化率的影响
Fig 5 The Conversion of Sodium Sulfate with Different Catalysts at 550℃

3 结论

实验研究了无催化剂和以过渡金属元素单质和氧化物为催化剂条件下, 氢气还原无水硫酸钠制

备无水硫化钠反应中硫酸钠转化率。结果表明:

a) 在无催化剂时,必须维持高反应温度(如大于 670 C)才能获得高转化率(75%以上),此时才具有工业化价值;但在这一条件下,却无法避免硫化钠与硫酸钠共熔现象的发生;

b) 所研究的催化剂,即钒、钛、铁、钴和镍的氧化物在低于 500 C 时均无催化活性;

c) Fe_2O_3 , NiO , V_2O_5 在 550~600 C 下,硫酸钠转化率均可达到 90% 以上,并可获得比无催化剂时高的反应速率,是适用于该反应体系的低温高活性催化剂,值得进一步开发。

参考文献:

- 1 天津化工研究院. 无机盐工业手册. 北京: 化学工业出版社, 1996
- 2 M E 波任著. 天津化工研究院译. 无机盐工艺学. 北京: 化学工业出版社, 1981
- 3 鲁晓凤, 唐玉华. 一氧化碳还原芒硝的动力学研究. 化学研究与应用, 1994, 6(4): 83~87
Lu Xiaofeng, Tang Yuhua. Kinetics of Carbon Monoxide Reduction Process for Sodium Sulfate. Chemical Research and Application, 1994, 6(4): 83~87
- 4 鲁晓凤, 谭立业. 氢气还原芒硝制硫化钠的动力学研究. 四川大学学报(自然科学版), 1995, 32(1): 69~73
Lu Xiaofeng, Tan Liye. Kinetics Studies of Hydrogen-Reduction of Sodium Sulfate to Sodium Sulfide. Journal of Sichuan University (Natural Science Edition), 1995, 32(1): 69~73
- 5 陈银飞, 蔡 晔, 葛忠华. 氢气还原硫酸钠制硫化钠的研究. 化学反应工程与工艺, 1998, 14(3): 257~262
Chen Yinfei, Cai Ye, Ge Zhonghua. Preparation of Sodium Sulfide by Hydrogen Reduction of Sodium Sulfate. Chemical Reaction Engineering and Technology, 1998, 14(3): 257~262
- 6 陈银飞, 龚吕君, 蔡晔等. 流化床中氢气还原硫酸钠的研究. 浙江工业大学学报, 1998, 26(2): 89~93
Chen Yinfei, Gong Lujun, Cai Ye, et al. Reduction of Sodium Sulfate by Hydrogen in Fluidized Bed. Journal of Zhejiang University of Technology, 1998, 26(2): 89~93
- 7 Zou G, Avedesian M M, van Heiningen A R P. Carbon Monoxide Reduction of Sodium Sulfate Mixed with Sodium Titanate. Can J Chem Eng, 1993, 71(6): 892~900
- 8 Zou G, Avedesian M M, van Heiningen A R P. Kinetics of Hydrogen Reduction of Sodium Sulfate Mixed with Sodium Titanate. Can J Chem Eng, 1994, 72(2): 279~288

Low-Temperature and High-Activity Catalysts in the Reduction of Sodium Sulfate to Anhydrous Sodium Sulfite by Hydrogen

Liu Huayan Lu Hanfeng Chen Yinfei

(Department of Chemical and Materials Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: The catalytic activities of the transition metal oxide were investigated in the reduction of anhydrous sodium sulfate by hydrogen at 500~620 C. The results indicated that all these catalysts had no activities with the temperature lower than 500 C when the concentration of the catalysts was 1%. Under the temperature of 550 C~620 C, the catalyst Co_2O_3 had no activity and the catalyst TiO_2 had low one, but Fe_2O_3 , NiO and V_2O_5 showed very high catalytic activities, and the conversions of sodium sulfate reached over 90%. Based on these, it was concluded that Fe_2O_3 , NiO and V_2O_5 were worthy to be developed further due to their high activities, high reaction rates and no co-melting of Na_2SO_4 and Na_2S in the low temperature.

Key words: sodium sulfite; sodium sulfate; hydrogen reduction; transition metal oxide; fixed bed reactor