

文章编号: 1001-3555(2022)02-0171-09

Al₂O₃-Zn-K 催化水解 COS 和 CS₂ 的研究

贾银娟*, 王 灿, 吴 双, 高焕新*

(中国石油化工股份有限公司 上海石油化工研究院, 上海 201208)

摘要: 以活性氧化铝为载体, 浸渍负载 Zn、K 活性组分, 制备优选 Al₂O₃-Zn-K 催化剂. 考察了反应工艺条件对 COS、CS₂ 脱除精度的影响, 并对失活的催化剂进行表征, 分析催化剂的失活原因. 结果表明, 负载 Zn、K 活性组分后, 催化剂的弱碱性中心显著提高, 负载量为 4% 时催化剂具有最优的水解活性. 在 180 °C 催化水解过程中, 工艺条件对 CS₂ 脱除精度的影响较 COS 更为明显. 无氧条件下, 反应过程中生成的硫酸盐和表面活性物质发生迁移导致催化剂碱性中心减少是催化剂失活的主要原因.

关键词: 羰基硫 COS; 二硫化碳 CS₂; 水解催化剂; 失活

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2022.02.008

从天然气、煤、石油制取的工业原料中, 通常会含有 COS、CS₂ 杂质, 它们的存在会导致下游催化剂中毒失活, 大大缩短催化剂寿命, 影响装置长周期安全稳定运行, 硫中毒问题成为严重制约生产的瓶颈^[1-3]. 因此, 高效高精度地脱除硫化物对于保护下游装置的主催化剂有着非常重要的意义.

脱除 COS、CS₂ 的方法有吸附法、加氢转化法及水解法等^[4]. 水解法^[5-8]因其具有反应条件温和, 副反应少, 能耗相对较低等优势, 成为研究者关注的热点. COS、CS₂ 水解反应为碱催化反应, 催化剂通常以活性炭、Al₂O₃、TiO₂ 等好为载体, 通过碱金属、碱土金属、过渡金属改性, 使催化剂表面负载碱性活性中心从而实现水解催化转化^[9-12]. Al₂O₃ 具有比表面积大、表面活性高、热稳定性好等特点应用最为广泛^[13]. 上官炬等^[14]在 Al₂O₃ 上负载 K₂O 改变表面碱性中心分布, 提高弱碱中心的数目和强度, 从而提高 COS、CS₂ 催化水解转化率. Barry 等^[8]以 Al₂O₃ 为载体, 采用浸渍法将不同碱金属负载到载体上, 碱金属 K 改性的催化剂催化活性较好. John 等^[15]将过渡金属 Fe、Co、Ni、Cu、Zn 负载在 Al₂O₃ 载体上制备水解催化剂, Ni 和 Zn 能提高催化剂的活性和寿命. Huang 等^[16]采用浸渍法将过渡金属 Zn 负载在氧化铝上, 焙烧得到 ZnO/Al₂O₃ 催化剂, 可以降低催化剂的失活速度, 延长催化剂的寿命.

因此, 提高水解催化剂活性和寿命仍然是研究的重点^[17].

在工业装置中, 由于脱除 COS、CS₂ 单元一般在主反应单元前面保护催化剂, 因而对 COS、CS₂ 的脱除精度提出严格的要求. 例如生产光气工艺要求原料 CO 中 COS、CS₂ 含量小于 1 mg/kg, 聚丙烯工艺中要求原料丙烯中 COS 含量小于 0.02 mg/kg. 而水解催化工艺条件对 COS、CS₂ 的脱除精度有明显的影响, 研究水解工艺条件的影响可以进一步优化催化剂使用条件.

导致 COS 和 CS₂ 水解催化剂失活的原因是硫的沉积或硫酸盐化. 林建英等^[10]认为催化剂失活是由于催化剂表面生成硫酸盐或者单质硫所致. 梁美生等^[11]研究发现只有当硫化氢和氧共存时, 才会导致催化剂失活, 并且当反应温度过高时有利于硫酸盐的生成. 不同体系中催化剂的失活原因仍需进一步研究^[18-19].

以活性氧化铝为载体, 浸渍不同含量的过渡金属 Zn 和碱金属 K, 通过低温 CS₂ 水解对催化剂进行筛选, 得到优选的 Al₂O₃-Zn-K 催化剂. 考察了优选催化剂无氧条件下中温催化水解 COS 和 CS₂ 的稳定性及反应工艺条件对 COS 和 CS₂ 的脱除精度的影响. 并对失活的催化剂进行表征, 分析水解催化剂失活原因.

收稿日期: 2020-02-14; 修回日期: 2022-03-14.

作者简介: 贾银娟(1981-), 女, 硕士研究生, 高级工程师, 研究方向吸附净化技术(Jia Yin-juan(1981-), female, master, senior engineer; Research interest: adsorption purification technology).

* 通讯联系人, E-mail: jiayj.sshy@sinopec.com; gaohx.sshy@sinopec.com.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

称量活性氧化铝载体 30 g (球形, 3 mm), 将硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 加入去离子水中, 配成一定浓度的硝酸锌溶液, 等体积浸渍氧化铝载体, 使得 Zn 的浸渍量分别是 2%、4%、6% (质量分数), 120 °C 烘干, 550 °C 焙烧 5 h, 样品分别记为 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn}$ (2), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn}$ (4), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn}$ (6). 称量上述样品 30 g, 将氢氧化钾 (KOH) 或无水碳酸钾 (K_2CO_3) 加入去离子水, 配成一定浓度的氢氧化钾或碳酸钾溶液, 等体积浸渍样品, 90 °C 烘干 12 h, 再在 180 °C 烘干 5 h.

1.2 催化剂表征

采用 RIGAKU 公司 D/MAX 2550 VB/PC 型转靶 X 射线多晶衍射仪 (Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线源, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 扫描步长 0.02°), 表征样品的物相结构. 在 Micromeritics TriStar 3000 型吸附仪上测定样品的 N_2 吸附-脱附等温线, 用 BET 公式计算样品的比表面积, 根据相对压力为 0.99 时的氮气吸附量计算样品总孔容, 处理条件是 110 °C 下抽真空, 300 °C 保持 2 h. 在天津市鹏翔科技有限公司的 PX200A 型程序升温热脱附装置上测定样品的 CO_2 -TPD 曲线, 将催化剂磨成粒径为 0.900~0.450 mm 的颗粒, 称重 0.3 g, 550 °C 活化处理, 载气为 He, 升温速率为 10 °C/min, 温度降到 100 °C 进行 CO_2 吸附, 程序升温脱附. 采用 FEI Quanta 450 型扫描电子显微镜 (SEM) 观测和分析样品的形貌. 采用能量色散谱仪 EDAX (EDS) 测定产物中元素含量. 采用 Kratos AXIS Ultra DLD (Al $\text{K}\alpha$ 射线源, 300 W) 型多功能 X 射线光电子能谱仪测定产物的 X 射线光电子能谱 (XPS), 表征样品中元素化学键类型.

1.3 催化剂性能评价

催化剂快速评价方法: 通过低温 CS_2 水解反应快速筛选催化剂. 称取粒径 0.900~0.450 mm 催化剂样品 2 g, 装入内径为 1 cm 的固定床反应器内, 氮气 (30 mL/min) 吹扫, 180 °C 干燥 2 h, 降至 30 °C. 通入含 30 $\mu\text{mol/mol}$ CS_2 的氮气, 空速 6000 h^{-1} , 系统中的水通过氮气鼓泡进入反应器与原料气混合, 尾气硫含量通过含 SCD 检测器的气相色谱检测, 每间隔 1 h 取样.

催化水解工艺考察条件: 称取 0.900~0.450 mm 催化剂样品 2 g, 装入内径为 1 cm 的固定床反应器

内, 30 mL/min 氮气吹扫, 180 °C 干燥 2 h, 在 180 °C 温度下以一定流速通入含 2000 $\mu\text{mol/mol}$ COS +200 $\mu\text{mol/mol}$ CS_2 +200 $\mu\text{mol/mol}$ H_2S 的氮气, 系统中的水通过氮气鼓泡进入反应器与原料气混合, 通过调节氮气流速和水的温度控制系统中水含量. 尾气硫含量通过含 SCD 检测器的气相色谱检测, 每间隔 1 h 取样.

2 结果与讨论

2.1 活性组分对催化剂水解性能的影响

2.1.1 过渡金属 Zn 的负载量对催化剂水解性能的影响 与 COS 相比 CS_2 更难水解, 因而采用低温 (30 °C) CS_2 水解反应考察催化剂的水解活性, 快速筛选催化剂. 图 1 给出了活性氧化铝负载不同 Zn 含

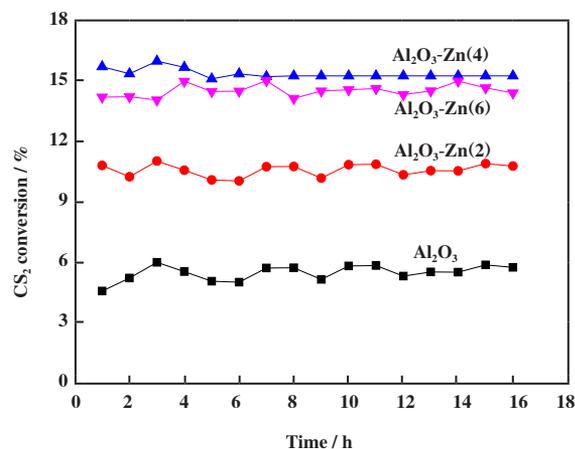


图1 不同Zn负载量样品的 CS_2 水解性能

Fig.1 CS_2 hydrolysis performance of samples with different Zn loading

量样品的 CS_2 水解性能. 从图中可以看出, 活性氧化铝载体 (Al_2O_3) 有一定的催化 CS_2 水解的性能, CS_2 的转化率在 5% 左右. 负载 2% 过渡金属 Zn 后, CS_2 的转化率提高到 10% 左右, 增加 Zn 的负载量到 4%, CS_2 的转化率也随之提高到 15% 左右, 但继续增加 Zn 的含量到 6%, CS_2 的转化率没有继续提高. 上官炬等^[14] 认为 COS 、 CS_2 水解过程的活性中心主要是表面弱碱性中心. 图 2 给出了不同 Zn 负载量样品的 CO_2 -TPD 曲线, 从图中可以看出活性氧化铝载体 (Al_2O_3) 在 180 °C 左右有 CO_2 脱附峰, 归属为弱碱性中心, 即氧化铝载体也有一定的弱碱性中心, 具有一定的催化水解活性. 负载 Zn 以后, 180 °C 左右 CO_2 脱附峰增强, 随着 Zn 负载量的增加 180 °C 脱附峰面

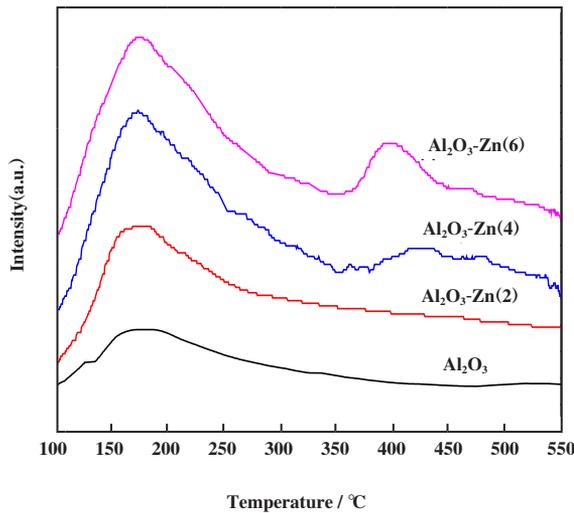


图2 不同Zn负载量样品的CO₂-TPD曲线

Fig.2 CO₂-TPD curves of samples with different Zn loading

积增加, 相应的CS₂的转化率也增加. 负载6%的Zn时, 样品在180 °C左右CO₂脱附峰并没有继续增强, 在400 °C左右出现CO₂脱附峰, CS₂转化率没有继续增加, 进一步说明CS₂的水解主要发生在弱碱性中心. 表1给出不同Zn负载量样品的比表面积和孔容变化, 从表中可以看出, 随着负载量的增加, 样品的比表面积和孔容逐渐变小, 不利于反应体系的扩散. 因而适合的Zn的负载量为4%.

表1 不同Zn负载量样品的物化性能

Table 1 Physicochemical properties of samples with different Zn loading

Sample	Zn loading amount, % (Mass fraction)	S _{BET} / (m ² ·g ⁻¹)	V _t / (cm ³ ·g ⁻¹)
Al ₂ O ₃	-	206	0.47
Al ₂ O ₃ -Zn(2)	2.0	186	0.42
Al ₂ O ₃ -Zn(4)	4.0	172	0.40
Al ₂ O ₃ -Zn(6)	6.0	160	0.39

2.1.2 碱金属K的来源对催化剂水解性能的影响 考察了不同碱金属K的来源对催化剂水解性能的影响. 活性氧化铝负载4%过渡金属Zn后, 分别用K₂CO₃和KOH溶液浸渍, 保持K的浸渍量为4%. 图3给出以K₂CO₃(Al₂O₃-Zn(4)-K₂CO₃)和KOH(Al₂O₃-Zn(4)-KOH)浸渍得到样品的CS₂水解性能. 从图中可以看出碱金属K浸渍后催化剂的水解活性明显提高, 与K₂CO₃相比KOH浸渍的催化剂活性提高更为明显, 30 °C时CS₂的转化率可达100%, KOH与K₂CO₃相比碱性更强, 且-OH也有利于CS₂的吸附,

因而水解活性更高.

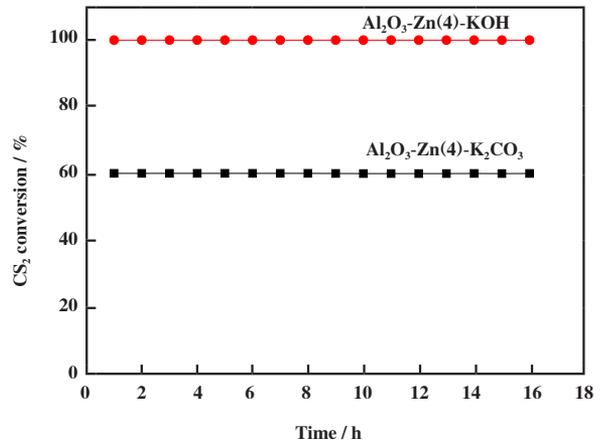


图3 K₂CO₃和KOH浸渍样品的CS₂水解性能

Fig.3 CS₂ hydrolysis performance of samples with K₂CO₃ and KOH

2.1.3 碱金属K的负载量对催化剂水解性能的影响 图4给出了负载2%、4%、6%碱金属K(KOH浸渍)样品的CS₂水解性能. 从图中可以看出, 仅负

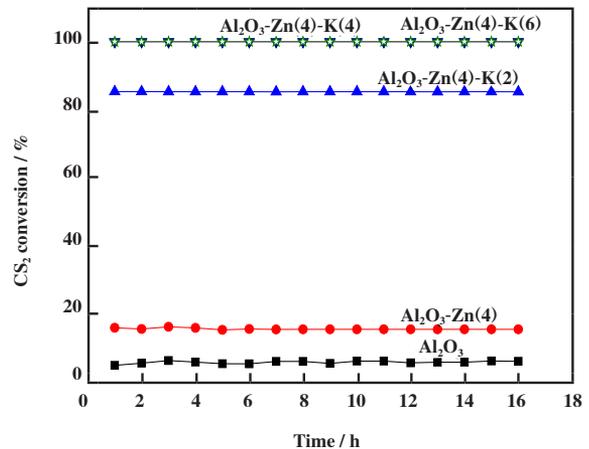
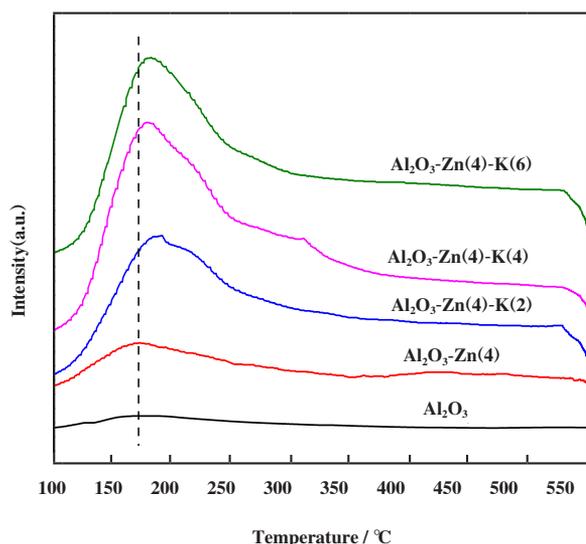


图4 不同K负载量样品的CS₂水解性能

Fig.4 CS₂ hydrolysis performance of samples with different K loading

载2%的碱金属K, CS₂的转化率就从15%提高到85%, 当K的负载量大于4%后, CS₂完全水解. 图5给出了不同K负载量样品的CO₂-TPD曲线, 与只负载过渡金属Zn相比, 负载过渡金属K后, 样品在180 °C左右CO₂脱附峰明显增强, 而且向高温方向移动, 说明样品的碱中心数量增加, 碱性增强, 相应的CS₂转化率增加, 低温30 °C条件下就能实现CS₂完全水解转化. 因此, 碱金属K的负载可以为反应提供更多的碱性中心, 有利于水解反应的进

图5 不同K负载量样品的CO₂-TPD曲线Fig.5 CO₂-TPD curves of samples with different K loading

行. 表2给出不同K负载量样品的比表面积和孔容变化, 从表中可以看出, 随着负载量的增加, 样品的比表面积和孔容逐渐变小, 同样不利于反应体系的扩散. 因而适合的K的负载量为4%.

表2 不同K负载量样品的物化性能

Table 2 Physicochemical properties of samples with different K loading

Sample	K loading amount/% (Mass fraction)	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_p/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
Al ₂ O ₃ -Zn(4)	-	172	0.40
Al ₂ O ₃ -Zn(4)-K(2)	2.0	164	0.38
Al ₂ O ₃ -Zn(4)-K(4)	4.0	152	0.35
Al ₂ O ₃ -Zn(4)-K(6)	6.0	143	0.33

2.2 催化剂的稳定性及水解工艺对脱除精度的影响

2.2.1 催化剂的稳定性 通过低温CS₂水解对催化剂进行优选后, 考察Al₂O₃-Zn(4)-K(4)催化剂中温条件下的COS和CS₂水解稳定性. 在180 °C, 空速750 h⁻¹, 原料气2000 μmol/mol COS+200 μmol/mol CS₂+200 μmol/mol H₂S, 系统水含量15 487 μmol/mol的条件下考察催化剂的稳定性(图6). 从图中可以看出水解催化剂对COS和CS₂表现出了良好的水解催化活性和稳定性. COS和CS₂的水解转率大于99%, 出口COS、CS₂含量均小于1 μmol/mol, 稳定运行超1400 h.

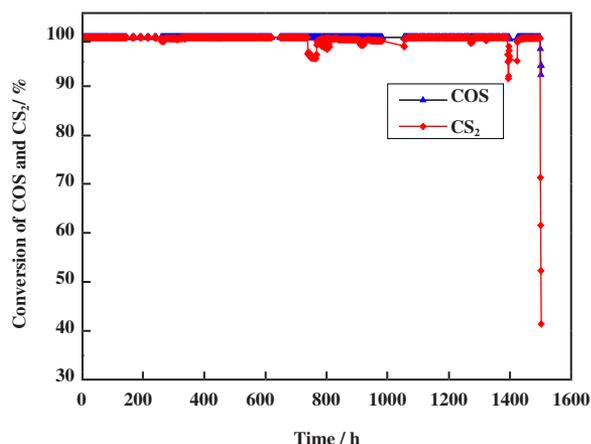


图6 水解催化剂的稳定性

Fig.6 Stability of hydrolysis catalyst

2.2.2 水解条件对COS、CS₂的影响 水是水解反应的反应物, 一般工业原料中也含有水, 水含量是影响水解反应的重要因素之一. 图7、图8给出系统水含量对床层出口COS、CS₂浓度的影响. 从图7可以

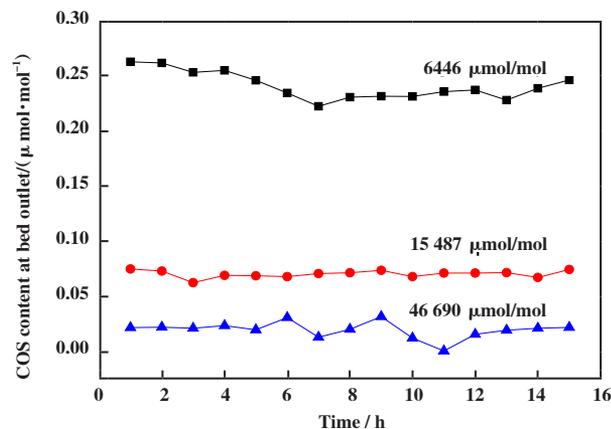


图7 水含量对COS脱除精度的影响

Fig.7 Effect of water content on COS content at bed outlet

看出, 当系统水含量从6446 μmol/mol(H₂O/(COS+CS₂) ≈ 3)增加到46 690 μmol/mol(H₂O/(COS+CS₂) ≈ 20), 出口COS含量逐渐降低, COS含量小于0.05 μmol/mol, 系统水含量的增加有利于降低出口COS含量, 达到更高的脱除精度. 李凯^[4]认为水含量过多, 水与COS会形成竞争吸附, 另外还会形成水膜阻止COS向活性中心扩散, 从而影响COS的水解活性. 在本反应体系中由于反应温度比较高, 水含量增多会提供更多的羟基基团, 有利于COS的吸附^[20], 增加停留时间, 提高脱除精度. 从图8可以

看出,对于 CS_2 而言,系统水含量增加,出口 CS_2 含量降低,继续增加水含量到 $46\ 690\ \mu\text{mol/mol}$,出口 CS_2 含量又增加。 CS_2 与COS相比具有更高的沸点,过多水会与 CS_2 形成更为明显的竞争吸附,影响 CS_2 的脱除精度。

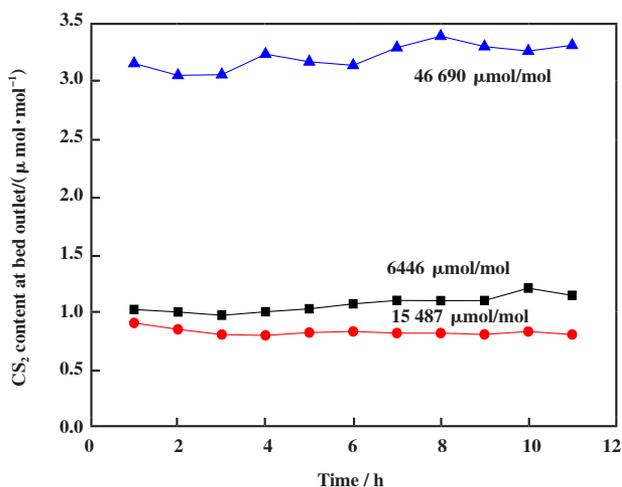


图8 水含量对 CS_2 脱除精度的影响

Fig.8 Effect of water content on CS_2 content at bed outlet

考察空速对COS、 CS_2 水解性能的影响,如图9所示.从图中可以看出在给定空速范围内,空速对COS的水解影响较小,空速从 750 逐步提高到 $2250\ \text{h}^{-1}$,出口COS仍能维持 $0.1\ \mu\text{mol/mol}$ 的较低含量,

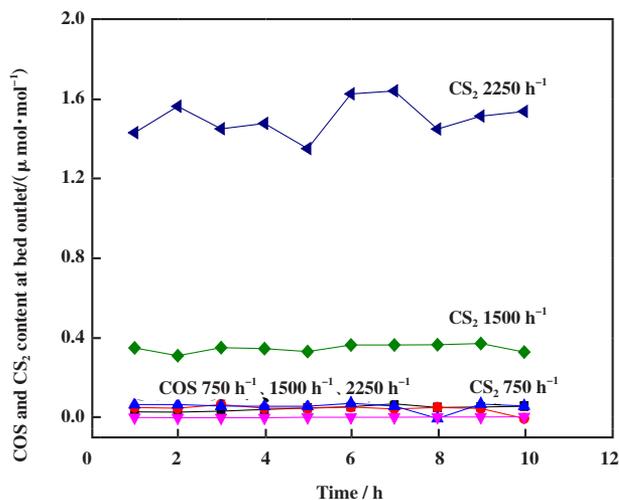


图9 空速对COS、 CS_2 脱除精度的影响

Fig.9 Effect of space velocity on COS and CS_2 content at bed outlet

而出口 CS_2 的浓度则随着空速的增加而增加.当空速达到 $2250\ \text{h}^{-1}$ 时, CS_2 的出口浓度大于 $1\ \mu\text{mol/mol}$.

与COS相比, CS_2 水解更为困难,提高空速,减少了 CS_2 与催化剂的接触时间, CS_2 转化率降低,出口 CS_2 浓度增加,脱除精度变低。

考察了反应温度对催化剂水解性能的影响,如图10所示,将反应温度从 180 提高 $200\ ^\circ\text{C}$, CS_2 出口浓度从 $1\ \mu\text{mol/mol}$ 降低到 $0.3\ \mu\text{mol/mol}$,提高温度有利于 CS_2 水解反应的进行.从图中还可看出COS一直保持较低的出口浓度,COS与 CS_2 相比更易转化。

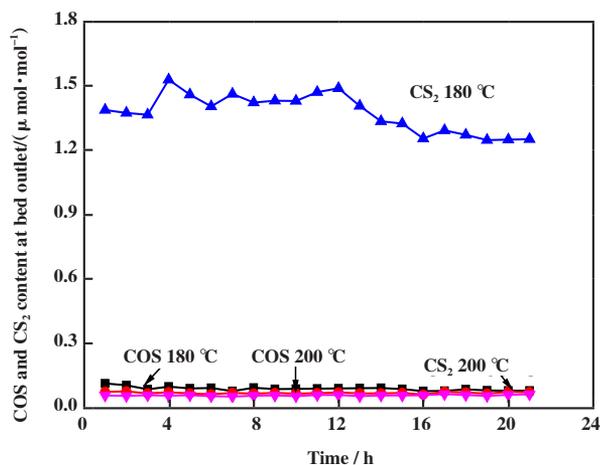


图10 反应温度对COS、 CS_2 脱除精度的影响

Fig.10 Effect of temperature on COS and CS_2 content at bed outlet

2.3 催化剂失活原因分析

采用 N_2 吸附、EDS、XRD、XPS和 $\text{CO}_2\text{-TPD}$ 对活性催化剂(Before)和长周期运行失活的催化剂(After)的孔结构、元素分布、化合态、表面碱中心等进行了研究,分析了催化剂可能失活的原因。

2.3.1 失活催化剂的孔结构分析 活性催化剂(Before)和失活催化剂(After)的比表面积和孔容见表3,可以看出催化剂以中孔为主,仅含有少量的微孔.相较于活性催化剂,失活催化剂的孔容和比表面积降低,可能的原因有两个:一是新生成的失活产物造成部分微孔和中孔孔径减小;二是担载的部分碱组分发生迁移造成孔径再分布。

2.3.2 失活催化剂的表面元素分析 失活催化剂颗粒的SEM及EDS谱图如图11所示,EDS谱图出现明显的S的峰.通过EDS测定(表4)的失活催化剂(After)颗粒表面S元素含量为 3.69% ,远大于活性催化剂中检测到的硫含量,表明失活催化剂中存在单质硫或者含硫化合物.从EDS测试的催化剂表面元

表3 催化剂失活前后的比表面积及孔容变化

Table 3 Physical properties of fresh catalyst and deactivated catalyst

Sample	S_{BET} $/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	S_{mic} $/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	S_{ext} $/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	V_{i} $/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	V_{mic} $/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	V_{mes} $/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
Before	152	9	143	0.352	0.010	0.342
After	134	5	129	0.328	0.006	0.322

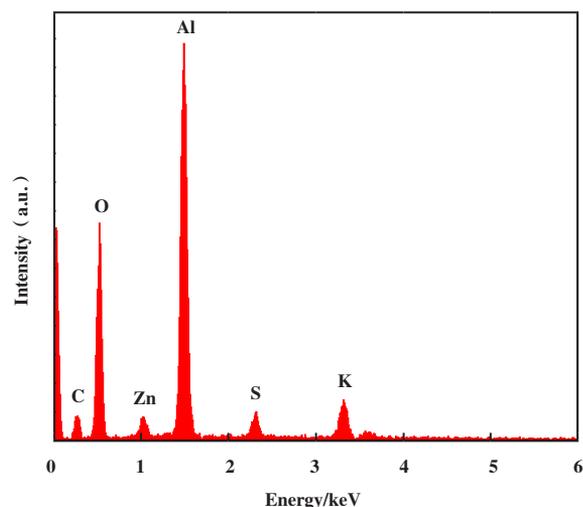
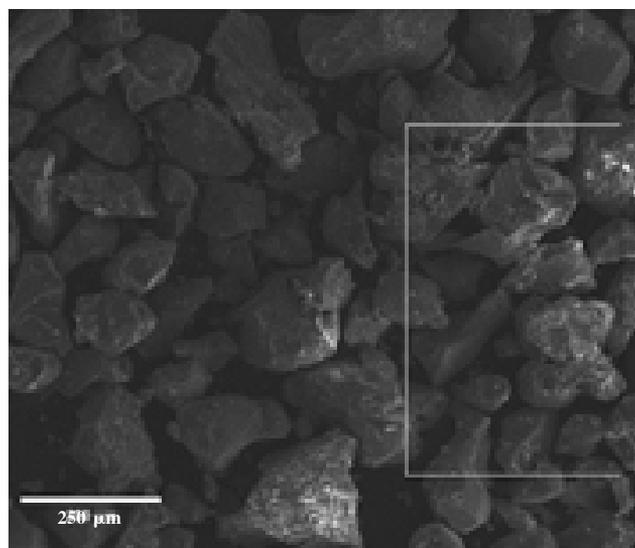


图11 失活催化剂颗粒表面的SEM及EDS谱图

Fig.11 SEM and EDS images of deactivated catalyst

素含量也可以看出活性催化剂(Before)颗粒表面的K和Zn元素的含量分别是3.99%和4.70%，而失活催化剂颗粒表面K和Zn元素的含量分别是7.62%和6.44%，说明在反应过程中活性组分发生迁移。

表4 催化剂失活前后颗粒表面元素含量

Table 4 Surface element content of fresh catalyst and deactivated catalyst

Sample	O/%	Al/%	S/%	K/%	Zn/%
Before	51.25	39.53	0.03	3.99	4.70
After	42.05	40.17	3.69	7.62	6.44

2.3.3 失活催化剂物相分析 催化剂载体、活性催化剂和失活催化剂的XRD图谱如图12所示，活性催化剂可以检测到 Al_2O_3 和 ZnO 的衍射峰，未检测到 KOH 的衍射峰；失活催化剂上检测到 Al_2O_3 和 K_2SO_4 的衍射峰，未检测到明显 ZnO 和 KOH 的衍射峰。活性催化剂上 ZnO 的衍射峰表明浸渍制备的催化剂表面或者孔内存在较大的晶体 ZnO 颗粒。失活催化剂上 K_2SO_4 的衍射峰表明有 K_2SO_4 生成，可能是

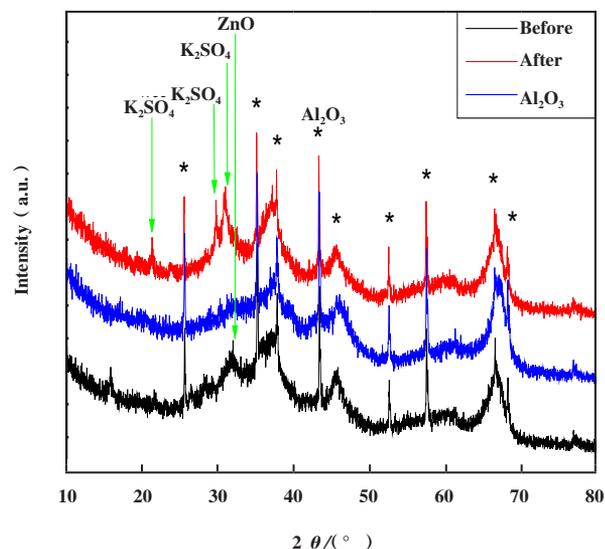


图12 活性催化剂(Before)与失活催化剂(After)的XRD图谱

Fig.12 XRD patterns of fresh catalyst(Before) and deactivated catalyst(After)

催化剂失活的原因之一，如新生成的 K_2SO_4 造成孔结构的改变，减少了活性 KOH 的量等。XRD图谱检

测到K₂SO₄生成与EDS检测到S元素的结果一致.失活催化剂上未检测到明显ZnO的衍射峰,有3种可能的原因:一是K₂SO₄的衍射峰强度较大,遮盖了部分ZnO的衍射峰;二是ZnO在催化反应的过程中发生粉化,使其衍射峰减弱;三是部分ZnO反生反应生成了ZnS,减弱了其衍射峰强度.

2.3.4 失活催化剂元素化合态分析 为表征失活催化剂中S的化合态,对失活催化剂进行了XPS测试,结果如图13所示.硫化物、不连接氧的有机

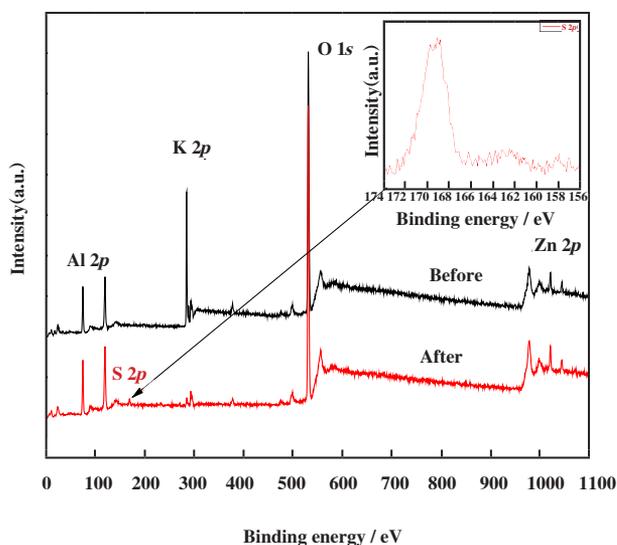


图13 活性催化剂(Before)与失活催化剂(After)的XPS谱图
Fig.13 XPS spectra of fresh catalyst(Before) and deactivated catalyst(After)

硫和硫酸盐的S 2p峰结合能分别为(162.1 ± 0.2)、(164.0 ± 0.2)、(168.8 ± 0.3) eV.失活催化剂的XPS谱图中169.1 eV处出现S 2p峰,归属于硫酸盐,即失活催化剂中硫的存在形态为硫酸盐,并未生成单质硫或者硫化物.

2.3.5 失活催化剂的表面碱性分析 图14给出了活性催化剂(Before)与失活催化剂(After)的CO₂-TPD曲线,从图中可以看出失活催化剂在180 °C左右的脱附峰面积与活性催化剂相比明显减小,弱碱性中心减少.这是由于反应过程中生成K₂SO₄及活性中心迁移,造成催化剂碱性中心减少,催化剂失活.虽然反应体系中并没有氧气存在,但反应过程仍会生成硫酸盐.

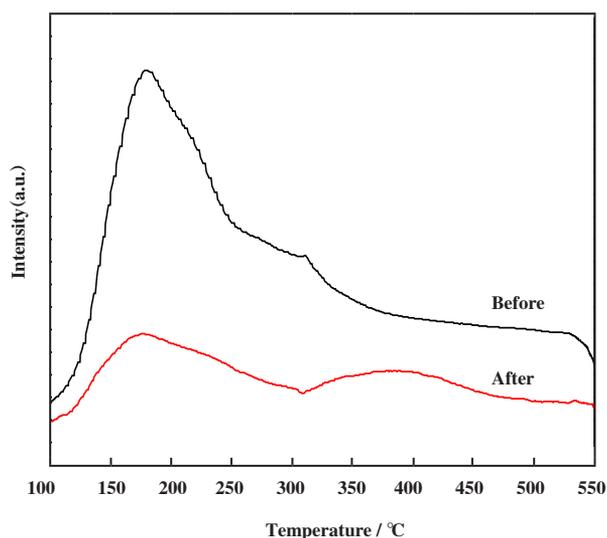


图14 活性催化剂(Before)与失活催化剂(After)的CO₂-TPD曲线

Fig.14 CO₂-TPD curves of fresh catalyst(Before) and deactivated catalyst(After)

3 结论

3.1 过渡金属Zn和碱金属K改性后,催化剂具有大量弱碱中心,在COS和CS₂水解反应中具有优异的水解活性和稳定性

3.2 在180 °C催化水解反应过程中,COS转化完全,能够保持较高的脱除精度,工艺条件对脱除精度影响比较小.CS₂与COS相比更难水解,系统水含量、空速、温度都会影响其脱除精度,应根据净化工艺要求选择适合的工艺条件.

3.3 在无氧条件下,催化反应过程中生成硫酸盐及表面活性物质发生迁移造成催化剂碱性中心减少是催化剂失活的主要原因.

参考文献:

- [1] a. Chen Jie(陈杰), Li Chun-hu(李春虎), Zhao Wei(赵伟), *et al.* Technique for removal of carbonyl sulfide by hydrolysis(羰基硫水解转化脱除技术及面临的挑战)[J]. *Mod Chem Ind(China)*(现代化工), 2005, 25: 293-295.
b. Yuan Ya-mei(袁亚梅), Chen Hui(陈慧), Zhao Dan-yang(赵丹阳), *et al.* Stability and activity of Ni₂P and NiS_x for the hydrotreating reactions(硫化镍和磷化镍的HDS加氢活性和稳定性)[J]. *J Mol Catal(China)*(分

- 子催化), 2021, **35**(3): 263–272.
- c. Sun Hou-xiang(孙厚祥), Zang Hua-bing(张化冰). Research on properties of Sn and Si doped AlPO₄-5 molecular sieve and its hydrodesulfurization reaction(Sn 和 Si 掺杂 AlPO₄-5 分子筛及其加氢脱硫反应性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2020, **34**(5): 446–453.
- d. Zhang Liang-liang(张亮亮), Wang Lei(汪镭), Chen Xiao(陈霄), *et al.* Synthesis of Co₂Si@C and its catalytic performance in the hydrodesulphurization of dibenzothiophene(Co₂Si@C 催化剂的合成及其加氢脱硫性能)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2020, **34**(2): 116–124.
- [2] Zhao Xin-lai(赵新来), Li Ru-han(李汝晗), Zhou Guang-lin(周广林), *et al.* Research progress of CS₂ and COS low-temperature hydrolysis catalyst and reaction mechanism (CS₂ 和 COS 低温水解催化剂及反应机理研究进展) [J]. *Petrochem Technol(China)* (石油化工), 2021, **50** (8): 815–820.
- [3] Song X, Ning P, Wang C, *et al.* Research on the low temperature catalytic hydrolysis of COS and CS₂ over walnut shell biochar modified by Fe-Cu mixed metal oxides and basic functional groups[J]. *Chem Eng J*, 2017, **314**: 418–433.
- [4] Li Kai(李凯). Research on development of catalyst for simultaneous catalytic hydrolysis of COS and CS₂ and the reaction mechanism(COS、CS₂ 水解催化剂的开发及机理研究) [D]. Kunming(昆明): Kunming University of Science and Technology(昆明理工大学), 2013.
- [5] Colin R, Stewart A, John W, *et al.* The low-temperature hydrolysis of carbonyl sulfide and carbon disulfide: A review[J]. *Catal Today*, 2000, **59**(3/4): 443–464.
- [6] John W, Williams B P, Nicola Y, *et al.* Low temperature hydrolysis of carbonyl sulfide using γ -alumina catalysts [J]. *Catal Lett*, 2001, **74**(3/4): 111–114.
- [7] Tan S, Li C, Liang S, *et al.* Compensation effect in catalytic hydrolysis of carbonyl sulfide at Low temperature compensation effect in COS hydrolysis[J]. *Catal Lett*, 1991, **8**: 155–168.
- [8] Barry T, Williams B P, Nicola Y, *et al.* Ambient temperature hydrolysis of carbonyl sulfide using γ -alumina catalyst: Effect of calcination temperature and alkali doping[J]. *Catal Lett*, 2003, **86**(4): 201–205.
- [9] Shangguan J, Li C, Guo H. Hydrolysis of carbonyl sulfide and carbon disulfide over alumina based catalysts: I. Study on activities of COS and CS₂ hydrolysis[J]. *J Nat Gas Chem*, 1998, **7**(1): 16–23.
- [10] Lin Jian-ying(林建英), Guo Han-xian(郭汉贤), Xie Ke-chang(谢克昌). Studies on deactivation of carbonyl sulfide hydrolysis catalyst(羰基硫水解催化剂的失活行为研究) [J]. *J Ningxia Univer(Nat Sci Ed)(China)* (宁夏大学学报(自然科学版)), 2001, **22**(2): 192–194.
- [11] Liang Mei-sheng(梁美生), Li Chun-hu(李春虎), Guo Han-xian(郭汉贤), *et al.* Study of COS hydrolysis reaction kinetics at lower temperature and in the presence of CO₂(低温条件下二氧化碳存在时羰基硫催化水解本征动力学) [J]. *J Fuel Chem Technol(China)* (燃料化学学报), 2003, **31**(2): 149–155.
- [12] Li K, Liu G, Ning P, *et al.* Acidic and basic groups introducing on the surface of activated carbon during the plasma-surface modification for changing of COS catalytic hydrolysis activity[J]. *Catal Commun*, 2020, **144**: 106093–10609.
- [13] Feng Hao(冯昊), Li Jin-jin(李金金), Chang Hong-gang(常宏岗), *et al.* A comparative study on catalytic performances of η -Al₂O₃ and γ -Al₂O₃ for CS₂ hydrolysis (η -Al₂O₃ 与 γ -Al₂O₃ 在 CS₂ 催化水解反应中的性能比较) [J]. *Ind Catal(China)* (工业催化), 2020, **28**(6): 25–31.
- [14] Shangguan Ju(上官炬), Guo Han-xian(郭汉贤). The surface basicity and catalysis over the alumina based catalysts for COS and CS₂ hydrolysis(氧化铝基 COS、CS₂ 水解催化剂表面碱性和催化作用) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 1997, **11**(5): 337–342.
- [15] John W, Williams B P, Nicola Y, *et al.* Ni- and Zn-promotion of γ -Al₂O₃ for the hydrolysis of COS under mild conditions[J]. *Catal Commun*, 2001, **2**(3/4): 135–138.
- [16] Huang H, Nicola Y, Williams B P, *et al.* COS hydrolysis using zinc-promoted alumina catalysts[J]. *Catal Lett*, 2005, **104**(1/2): 17–21.
- [17] Nimthupharyiha K, Usmani A, Grisdanurak N, *et al.* Hydrolysis of carbonyl sulfide over modified Al₂O₃ by platinum and barium in a packed-bed reactor[J]. *Chem Eng Commun*, 2021, **208**(4): 539–548.
- [18] Zhao S, Yi H, Tang X, *et al.* Calcined ZnNiAl hydrotalcite-like compounds as bifunctional catalysts for carbonyl sulfide removal[J]. *Catal Today*, 2019, **327**: 161–167.
- [19] He E, Huang G, Fan H, *et al.* Macroporous alumina- and titania-based catalyst for carbonyl sulfide hydrolysis at ambient temperature[J]. *Fuel*, 2019, **246**: 277–284.
- [20] Hoggan P E, Aboulayt A, Pieplu A, *et al.* Mechanism of COS hydrolysis on alumina[J]. *J Catal*, 1994, **149**(2): 300–306.

Study on Catalytic Hydrolysis of COS and CS₂ by Al₂O₃-Zn-K

JIA Yin-juan*, WANG Can, WU Shuang, GAO Huan-xin*

(*Sinopec Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Shanghai 201208, China*)

Abstract: Al₂O₃-Zn-K catalysts were prepared by impregnation of transition metal component Zn and alkali metal K on activated alumina. The effects of reaction conditions on the hydrolysis performance were investigated. In addition, both fresh and used hydrolysis catalysts were characterized by several characterization techniques and the possible reasons for catalyst deactivation were analyzed. The results showed that the weak alkaline center of the catalyst significantly increased after loading active components Zn and K. When the loading amount was 4%, the catalyst showed the best hydrolysis activity. When the catalytic hydrolysis was carried out at 180 °C, the influence of process conditions on the removal accuracy of CS₂ was obvious than that of COS. The main reason for catalyst deactivation was the decrease of basic center, which was caused by the formation of sulfate and the migration of surface active centers under oxygen-free atmosphere.

Key words: COS; CS₂; hydrolysis catalyst; deactivation