

成型压力对钛铝基 COS 水解催化剂催化性能的影响机理

王震¹, 梁丽彤¹, 杨超¹, 樊惠玲¹, 陈兆辉²

(1. 太原理工大学 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西 太原 030024;

2. 中国科学院 过程工程研究所 介科学与工程全国重点实验室, 北京 100190)

摘要: 脱除高炉煤气中 COS 是钢铁行业满足超低排放要求的必要条件。目前开发的 COS 水解催化剂容易氧中毒失活, 使用寿命短, 难以满足工业应用要求。采用干混法, 分别使用 10 MPa、19 MPa 和 43 MPa 3 种成型压力挤条, 制备了钛铝(TiO₂-Al₂O₃)基 COS 水解催化剂。在反应温度 60 °C、COS 质量浓度 300 mg/m³、O₂ 体积分数 12% 和空速 1000 h⁻¹ 的条件下, 对催化剂进行了催化性能测试; 并采用 N₂ 吸/脱附、MIP、SEM 和 XPS 等手段, 探究了成型压力对催化剂催化性能的影响机理。结果表明, 催化水解过程中, COS 从催化剂外部通过孔扩散到达内部, 吸附于催化剂内表面, 与—OH 或 H₂O 发生水解反应生成 H₂S 和 CO₂, 随后 H₂S 和 CO₂ 通过孔扩散转移至催化剂外表面。随着成型压力增大, 催化剂颗粒逐渐致密化, 微观上使得部分 100~1000 nm 大孔压缩坍塌, 形成宏观上的 10~360 μm 超大孔, 显著阻碍了 COS 吸附和 H₂S 扩散; H₂S 吸附增多, 被氧化并沉积在催化剂表面。氧空位的存在可以促进氧迁移, 并在一定程度促进了 COS 吸附和 H₂S 扩散, 也在一定程度抑制了硫沉积。本研究可为实验室相关成果工业化转化提供参考。

关键词: 成型压力; 高炉煤气; 钛铝基催化剂; COS; 催化水解

中图分类号: TQ426.6; TQ050.6

文献标志码: A

文章编号: 2097-2547(2026)04-126-11

Mechanism of effect of forming pressure on catalytic performances of Ti-Al-based COS hydrolysis catalysts

WANG Zhen¹, LIANG Litong¹, YANG Chao¹, FAN Huiling¹, CHEN Zhaohui²

(1. State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China;

2. State Key Laboratory of Mesoscience and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: The removal of COS from blast furnace gas is essential for the steel industry to meet ultra-low emission requirements. At present, COS hydrolysis catalysts that have been developed are prone to oxygen poisoning and deactivation, have a short service life, and thus cannot meet the requirements of industrial applications. Ti-Al-based (TiO₂-Al₂O₃) COS hydrolysis catalysts were prepared by a dry mixing method and extruded at forming pressures of 10 MPa, 19 MPa and 43 MPa, respectively. Under the conditions of 60 °C, COS mass concentration of 300 mg/m³, O₂ volume fraction of 12% and space velocity of 1000 h⁻¹, the catalytic performances of the catalysts were tested. In addition, N₂ adsorption/desorption, MIP, SEM and XPS were employed to investigate the mechanism by which forming pressure affects catalytic performance. The results show that during catalytic hydrolysis, COS diffuses from the external surface of the catalyst through pores to the internal surface, where it is adsorbed and undergoes a hydrolysis reaction with —OH or H₂O to produce H₂S and CO₂. These products then diffuse outward through the pores to the external surface of the catalyst. As the forming pressure increases, the catalyst particles become gradually densified. Microscopically, part of the 100 nm to 1000 nm macropores are compressed and collapsed, forming ultramacropores of 10 μm to 360 μm at the macroscopic scale, which significantly hinders COS adsorption and H₂S diffusion. Increased H₂S adsorption further leads to oxidation and sulfur deposition on the catalyst surface. The presence of oxygen vacancies can promote oxygen migration, which to some extent enhances COS adsorption and facilitates the diffusion of H₂S, thereby

收稿日期: 2025-04-22; 修回日期: 2025-05-12。

基金项目: 国家自然科学基金(22078223)。

第一作者: 王震(2000—), 硕士研究生, 研究方向为气体分离与净化, E-mail: wz20220728@163.com。

通信作者: 陈兆辉(1983—), 博士, 研究员, 博士研究生导师, 研究方向为热化学转化, E-mail: zhhchen@ipe.ac.cn。

partially suppressing sulfur deposition. This study provides a reference for the industrial application of related laboratory research results.

Keywords: forming pressure; blast furnace gas; Ti-Al-based catalysts; COS; catalytic hydrolysis

钢铁是现代工业的基石。高炉炼铁过程副产的高炉煤气富含CO等可燃气体,经过除尘、换热等处理后可用作气体燃料^[1]。然而,高炉煤气中含有少量COS和H₂S等含硫物质,这导致其燃烧后烟气中存在SO₂(质量浓度为60~200 mg/m³)^[2]。随着超低排放政策的实施,要求炼铁热风炉、热处理炉的SO₂排放量不得高于50 mg/m³^[3]。因此,加强源头控制,在高炉煤气燃烧前实施精脱硫,对于钢铁行业实现超低排放具有重要意义。

当前,高炉煤气精脱硫技术仍处于研究阶段,尚无成熟技术投入使用^[4]。面临的主要问题为有机硫COS的脱除。催化水解法转化效率高、成本低、副反应少,并且反应温度和压力相对温和,在高炉煤气脱硫中被广泛应用^[5-6]。Al₂O₃具有适合的碱性催化活性位点,价格便宜,是目前工业应用最为广泛的COS水解催化剂^[7]。

由于高炉煤气中存在少量O₂和含氯气体,这导致高炉煤气脱硫过程中Al₂O₃催化剂极易中毒失活,使用寿命大幅缩短^[8],难以满足工业要求。研究表明,向Al₂O₃催化剂中加入少量TiO₂会显著提高其抗氧中毒能力^[9]。COS催化水解过程主要包括COS通过孔扩散到达催化活性位点,然后发生水解反应,随后水解产物H₂S通过孔扩散转移至催化剂外表面3个过程。可见,催化剂催化性能与孔道结构直接相关^[10]。常采用添加助催化剂(造孔剂、改性剂)的方式对催化剂结构进行修饰和调控,以提高催化性能和延长其使用寿命^[11-12]。SHI等^[13]用模板剂P123改性 γ -Al₂O₃催化剂,发现改性后催化剂具有更大的比表面积、有序稳定的结构和更多暴露的活性中心,均有利于提高COS水解效率。并且,稳定的结构降低了硫酸盐在催化剂表面的沉积速率,提高了催化剂抗中毒性能,延长了催化剂使用寿命^[14]。同时,WU等^[15]发现加入孔改性剂可使Al₂O₃催化剂氧空位增多,促进了COS吸附,提高了气体扩散性能。

由于实际工业生产操作复杂,COS水解催化剂实现工业应用难度较大,当前研究多处于实验室阶段,其中实现工业应用的极少^[16]。COS水解催化剂制备过程主要包括混合、成型、干燥和焙烧4个步骤。混合时间影响活性组分分布均匀程度^[17],成型工序影响产品堆积密度和抗压强度^[18],干燥时间影

响活性组分分散性,焙烧温度则影响载体前驱体分解及微观结构^[19]。其中,对于混合、干燥和焙烧工序实验室研究较多,而成型工序涉及大型设备实验室研究较少,并且成型压力对成品催化剂催化性能的影响机理缺乏系统研究^[20]。综上,开发一种满足商业化应用,兼具高活性、长寿命和强抗氧中毒性能的钛铝基COS水解催化剂仍具挑战^[21]。

本文采用干混法,以Al₂O₃为载体、TiO₂为改性剂,添加无机盐类、聚合物类和纤维素类3种造孔剂,分别使用10 MPa、19 MPa和43 MPa 3种成型压力挤条,制备一系列钛铝(TiO₂-Al₂O₃)基COS水解催化剂。研究成型压力对催化剂孔结构和催化性能的影响机理,以期对催化剂放大试生产提供重要参考。

1 实验部分

1.1 实验材料

拟薄水铝石(AlOOH·nH₂O, n = 0.08~0.62),工业级,购自中国铝业股份有限公司;TiO₂,工业级,购自天津市致远化学试剂有限公司;无机盐类、纤维素类和聚合物类实验药剂,均为分析纯,均购自天津市致远化学试剂有限公司;NaOH,分析纯,购自天津市致远化学试剂有限公司;去离子水,实验室自制。

1.2 催化剂制备

按质量比8:1:1称取拟薄水铝石、TiO₂和3种造孔剂,添加去离子水,混合搅拌均匀,随后捏合成团状,分别使用3种成型压力挤条,挤条后得到3种条状样品。所用成型设备依次为自制不锈钢模具(搭配手动液压立式千斤顶,通过操作手柄人力做功挤条)、CN-JTJ02型单螺杆催化剂成型挤出装置(天津北洋励兴科技有限公司)和WZL-108型螺杆制粒机(常州盛豪锐干燥设备有限公司)。随后将3种条状样品置于DHG9035A型鼓风干燥烘箱(一恒科技有限公司)中在110℃干燥2h,干燥后置于KSL-1200X型马弗炉(合肥科晶材料技术有限公司)以10℃/min升温速率升温至400℃焙烧2h,冷却后即得钛铝基COS水解催化剂。根据不同成型条件命名催化剂,TiAl-1为不锈钢模具人工挤条,TiAl-2为单螺杆机挤条,TiAl-3为螺杆制粒机挤条。成型孔板和样品照片见图1。催化剂成型设备及成型孔板参数见表1。



图1 成型孔板和样品照片

Fig. 1 Forming die plate and sample images

表1 催化剂成型设备和成型孔板参数

Table 1 Parameters of catalyst forming equipments and forming die plates

成型设备	型号	成型压力 / MPa	成型孔板	孔板类型	孔板厚度 / mm	孔径 / mm
不锈钢模具	自制	10	锥35- ϕ 3	锥形	35	3
单螺杆挤压机	CN-JTJ02	19	锥10- ϕ 3	锥形	10	3
螺杆制粒机	WZL-108	43	直5- ϕ 3	圆柱形	5	3

1.3 催化剂表征

采用 ZQJ-II 型智能颗粒强度试验机(大连智能试验机厂)测试样品抗压强度,仪器采用标准 HG/T 2782—2024。测试催化剂为长度 3 mm、直径 3 mm 的条状,重复测试 20 次,去除最大值和最小值后取平均值。

采用 ASAP 2020 Plus HD88 型物理吸附仪(美国 Micromeritics 公司)测试样品的织构性质。测试前将 0.1 g 样品在 120 °C 真空环境下预处理 10 h。比表面积采用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)法计算,孔径分布采用 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)法计算。

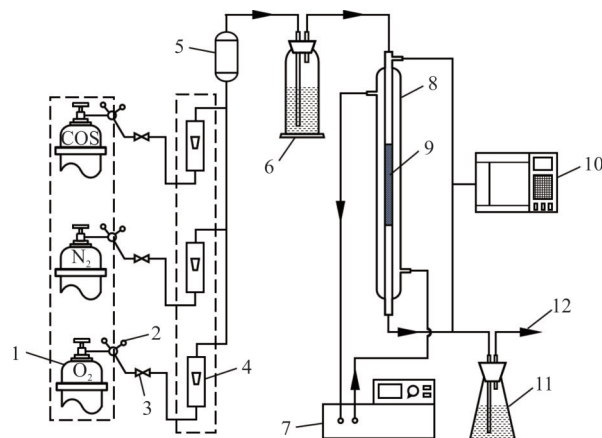
采用 Autopore 9600 型高性能全自动压汞仪(美国 Micromeritics 公司)测试样品大孔、孔径分布等孔性质。最大测试压力 414 MPa,孔径测量范围 3~1100 μ m。

采用 Regulus 8230 型扫描电子显微镜(日本 Hitachi 公司)观察样品表面微观形貌,同时对样品进行 EDS mapping 测试表征元素含量。样品先用乙醇溶液超声清洗表面 2~3 次,随后固定于铜网干燥处理后进行测试。

采用 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(美国 Thermo Scientific 公司)测试样品中 Al、O、S 和 Ti 元素的价态和含量。单色化 Al 靶为激光源,光斑大小 400 μ m,工作电压 12 kV。所有元素的测试结果均以 C 1s(结合能 284.8 eV)进行校正。

1.4 催化剂催化性能评价装置和方法

催化剂催化性能评价装置示意图见图 2。装置由实验气体系统、性能评价系统和检测分析系统组成。将条状催化剂(长度 3~5 mm、直径 3 mm)填装至石英管反应器(长度 30 cm,内径 19 mm),填装量 20 mL。评价实验由高压钢瓶提供实验气体(COS、N₂和 O₂),先后通过减压阀和转子流量计控制流量,使实验气体总流量达到 333 mL/min(即空速 1000 h⁻¹),其中 N₂为平衡气,COS 质量浓度为 300 mg/m³,O₂体积分数为 12%;实验气体进入气体混合器混合后,经水饱和器(温度 25 °C)带入水蒸气,最后进入石英管与催化剂接触,随后在 60 °C 下发生 COS 水解反应。反应器进口、出口气体中 COS、H₂S 质量浓度采用 TXS-II 型气相色谱仪(山西天新分析仪器厂)测定,色谱仪配备了色谱柱和火焰光度检测器(FPD),工作温度均为 60 °C,每次进样量为 7 mL。反应管出口气体进入尾气吸收瓶,由 2.5 mol/L NaOH 溶液吸收净化 COS 和 H₂S 后排出。



1—气体钢瓶;2—减压阀;3—单向阀;4—转子流量计;5—气体混合器;6—水饱和器;7—循环水浴锅;8—固定床反应器;9—填装物料;10—气相色谱仪;11—尾气吸收瓶;12—出口尾气。

图2 催化剂催化性能评价装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of catalytic performance evaluation unit for catalysts

将 COS 水解转化率($X, \%$)和 H₂S 吸附率($q, \%$)作为催化剂催化性能评价指标。COS 水解转化率由反应器进口、出口测得的 COS 质量浓度计算(式(1)), H₂S 吸附率由反应器进口、出口测得的 COS 和 H₂S 质量浓度计算(式(2))。

$$X = \frac{\rho_{\text{COS, in}} - \rho_{\text{COS, out}}}{\rho_{\text{COS, in}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$q = \frac{\rho_{\text{COS, in}} - \rho_{\text{COS, out}} - \rho_{\text{H}_2\text{S, out}}}{\rho_{\text{COS, in}} - \rho_{\text{COS, out}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中, $\rho_{\text{COS, in}}$ 和 $\rho_{\text{COS, out}}$ 分别为反应器进口和出口 COS 质量浓度, mg/m^3 ; $\rho_{\text{H}_2\text{S, out}}$ 为反应器出口 H_2S 质量浓度, mg/m^3 。

2 结果与分析

2.1 催化剂抗压强度分析

催化剂抗压强度是指催化剂在受到外部机械力作用下能够抵抗破碎的能力,是衡量工业催化剂的重要指标之一。催化剂的抗压强度和体积密度见表2。

表2 催化剂抗压强度和体积密度

Table 2 Compressive strengths and bulk densities of catalysts

催化剂	抗压强度 / ($\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$)	体积密度 / ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
TiAl-1	49	0.636
TiAl-2	178	0.757
TiAl-3	236	0.894

由表2可知,催化剂抗压强度和体积密度随成型压力的增大而增大。催化剂成型压力与抗压强度呈线性关系(图3),成型压力越大,催化剂颗粒堆积越密集,单位体积内物质越多,抗压强度也越大。

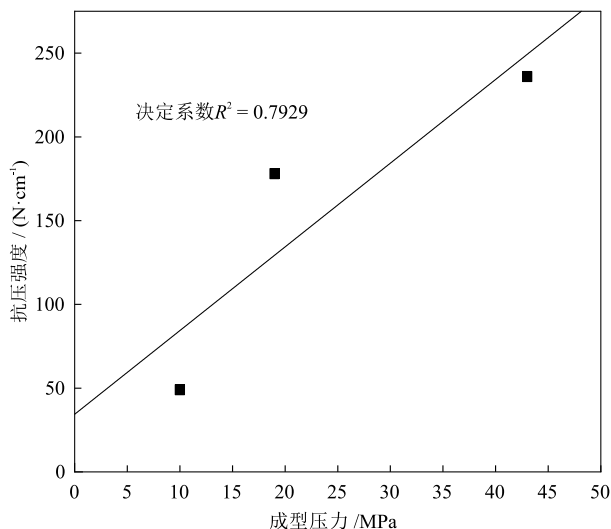


图3 成型压力与催化剂抗压强度的关系

Fig. 3 Relationship between forming pressures and compressive strengths of catalysts

2.2 催化剂微孔和介孔结构分析

催化剂的 N_2 吸/脱附等温线和孔径分布曲线见图4。催化剂织构性质见表3。由图4可知,所有催化剂样品均呈现出典型的IV型等温线特征,相对压

力为0.4~0.9处,出现了典型的H3型毛细凝聚滞回环。这说明所制催化剂样品均具有丰富介孔结构,介孔孔径主要分布于5 nm左右。由表3可知,成型压力增大,平均孔径和最可几孔径(图4(b))增大,总孔体积基本不变。样品抗压强度增大,微孔与介孔体积比减小,表明成型压力增大不利于催化剂中微孔形成,这可能归因于过大成型压力使催化剂颗粒高度致密化,导致无机盐类造孔剂在焙烧热解过程产生的气体无法顺利释放形成微孔^[22]。此外,成型压力增大,催化剂比表面积减小。这可能归因于微孔数量减小、部分孔结构坍塌,以及不同成型工艺对压力的响应不同。成型设备挤条施加压力的均匀性和方向性均会影响孔结构^[23-24]。例如,柱塞式挤条机(TiAl-1的成型设备)通过均匀压力控制孔径分布,相比螺杆挤条机(TiAl-2和TiAl-3的成型设备),成型过程对大孔破坏较少,微孔结构更为稳定。

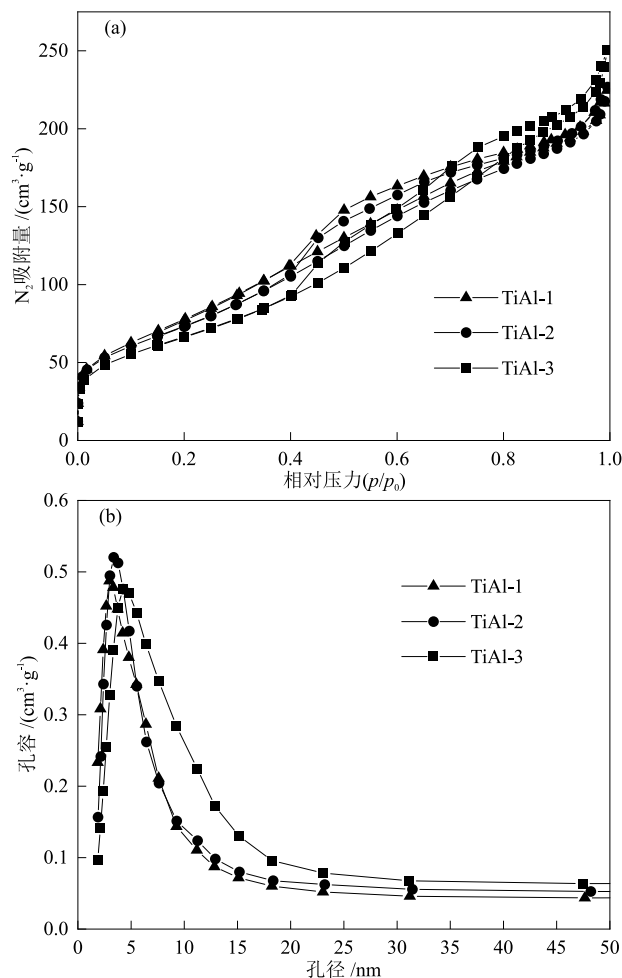


图4 催化剂的 N_2 吸/脱附等温线(a)和孔径分布曲线(b)

Fig. 4 N_2 adsorption/desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of catalysts

表3 催化剂的织构性质

Table 3 Textural properties of catalysts

催化剂	比表面积 / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔体积 / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径 / nm	微孔与介孔 体积比 /%
TiAl-1	304.5	0.34	4.23	9.97
TiAl-2	274.7	0.35	4.37	4.74
TiAl-3	243.8	0.39	5.36	2.47

2.3 催化剂大孔结构分析

催化剂大孔分布见表4。由表4可知,随着成型压力增大,100~1000 nm大孔占比明显降低,10~360 μm 超大孔占比明显升高。成型压力与100~1000 nm大孔占比和10~360 μm 超大孔占比均呈线性关系(图5)。催化剂100~1000 nm大孔占比

表4 催化剂大孔分布

Table 4 Macropore distributions of catalysts

催化剂	不同尺寸大孔占比 /%					
	50~100 nm	100~200 nm	200~1000 nm	1~2 μm	2~10 μm	10~360 μm
TiAl-1	9.16	18.95	55.89	3.34	4.00	8.65
TiAl-2	9.78	19.53	37.54	3.80	5.81	23.55
TiAl-3	12.08	6.47	6.92	3.11	8.89	62.55

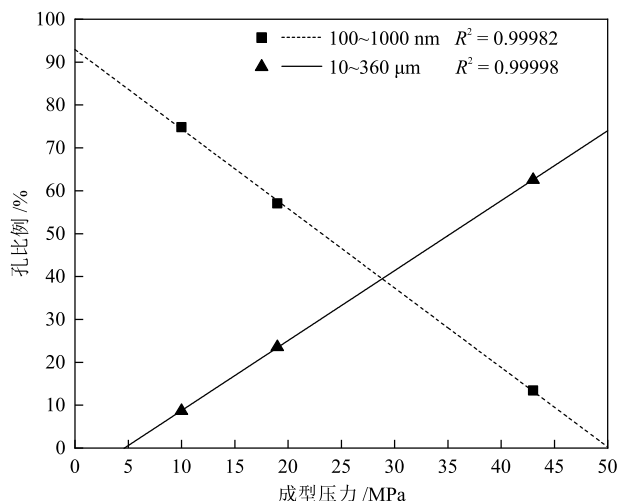


图5 成型压力与催化剂孔分布的关系

Fig. 5 Relationships between forming pressures and pore distributions of catalysts

2.4 催化剂性能与构建关系分析

2.4.1 催化性能

通过固定床反应器,对催化剂催化性能开展测试,考察了成型压力对催化性能的影响。催化剂催化性能评价结果见图6。由图6(a)可知,反应温度60 $^{\circ}\text{C}$ 、COS质量浓度300 mg/m^3 、 O_2 体积分数12%和空速1000 h^{-1} 的条件下,3种催化剂的COS水解转化率均为100%。催化水解过程中,水解产物 H_2S 可

降低,一是由于挤条过程中,催化剂内部孔隙结构会受到强烈挤压,100~1000 nm大孔发生变形和坍塌导致数量减小^[25];二是由于过高成型压力可能使得纤维素类造孔剂高分子链断裂、高分子链炭化残留物减少,导致形成大孔数量减小、部分中孔骨架坍塌。10~360 μm 超大孔占比升高,一是由于中孔坍塌部分形成团聚使得10~360 μm 超大孔数量增大;二是由于挤压过程应力不均,使得纤维素类、聚合物类造孔剂分散不均、部分聚集,进而在焙烧热解过程中形成局部超大孔^[26]。综上可知,成型压力增大,提高了催化剂抗压强度,单位体积内物质增多、比表面积减小,并且明显改变了催化剂孔径分布。

能在催化剂表面发生物理吸附,甚至经催化氧化反应生成硫酸盐^[27],使得催化剂氧中毒。因此,催化剂的 H_2S 吸附量也是衡量其催化剂水解性能的重要指标之一。由图6(b)可知,3种催化剂在反应开始时均有不同程度的 H_2S 吸附,且吸附时间随成型压力增大而延长,分别在反应1 h、4 h和6 h后,TiAl-1、TiAl-2和TiAl-3的 H_2S 吸附率降为0。

在反应温度60 $^{\circ}\text{C}$ 、COS质量浓度300 mg/m^3 、 O_2 体积分数12%和空速3000 h^{-1} 的条件下,催化剂催化性能评价结果见图7。由图7(a)可知,空速由1000 h^{-1} 增大至3000 h^{-1} 后,催化剂的COS水解转化率均明显下降,反应10 h后分别从100%下降至73.68%(TiAl-1)、65.84%(TiAl-2)和42.72%(TiAl-3)。这是由于空速较低时,反应气体在催化剂表面停留时间长,从而获得了较高的催化活性^[28];空速较高时,气体在催化剂表面停留时间短,此时孔隙结构对扩散的影响尤为显著,可能气体尚未扩散到反应表面就离开了催化剂,从而使COS水解转化率下降。TiAl-1 COS水解转化率下降幅度远小于TiAl-2和TiAl-3,进一步说明了孔隙扩散对催化剂COS水解催化活性的重要影响。空速增大,催化剂的 H_2S 吸附率随之提高,提高幅度与成型压力大小一致,TiAl-1的 H_2S 吸附率(7.14%)最低。这是由于高空速放大了产物 H_2S 在孔道内的扩散阻力,虽然停留

时间变短,但反应速率较快,H₂S 生成速率反而提高。以上表明,COS 水解过程由内部扩散和化学反应控制,外扩散对反应几乎没有影响^[29]。其中,TiAl-1 具有最佳催化性能和最低 H₂S 吸附率。不同催化剂孔道结构差别显著,成型压力增大导致 100~

1000 nm 大孔数量减小、10~360 μm 超大孔数量增大。适度的成型压力使催化剂具有梯级发展的孔道结构,这有利于 COS 吸附和水解产物 H₂S 从催化剂内表面迅速扩散,减少 H₂S 在催化剂表面的吸附,从而抑制硫酸盐生成,延长催化剂使用寿命。

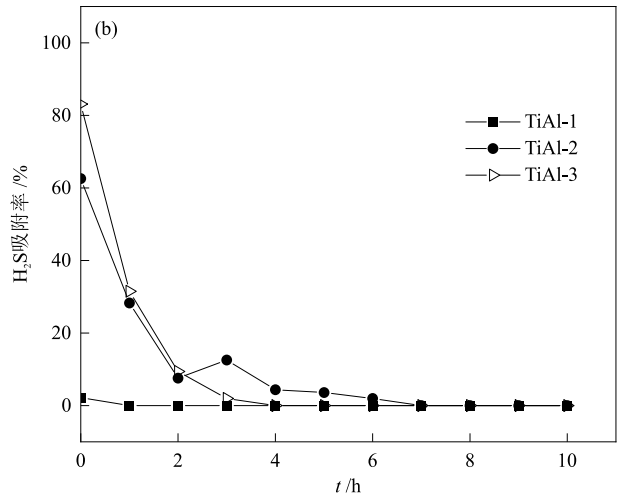
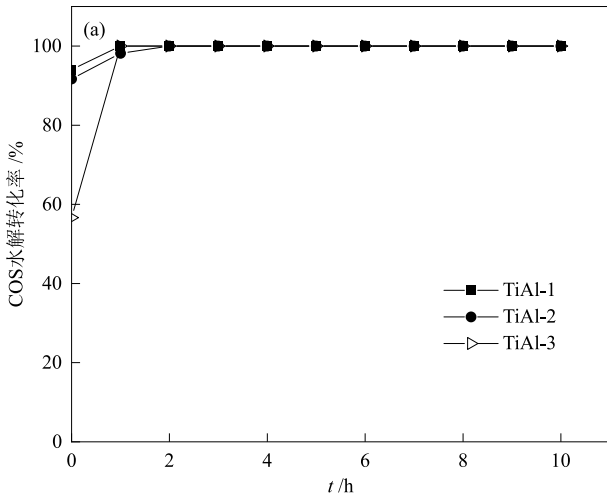


图 6 空速 1000 h⁻¹下催化剂催化性能评价结果

Fig. 6 Catalytic performance evaluation results of catalysts under space velocity of 1000 h⁻¹

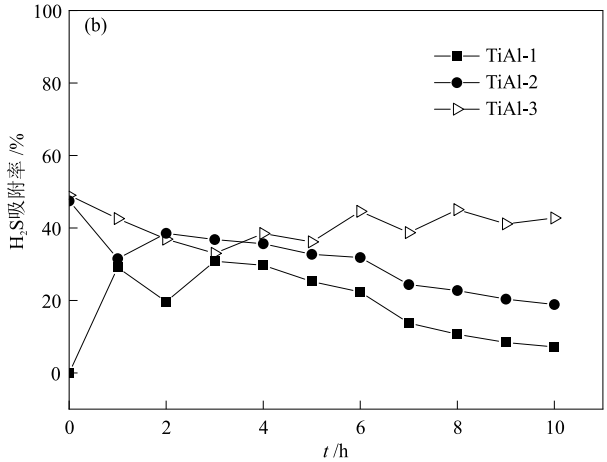
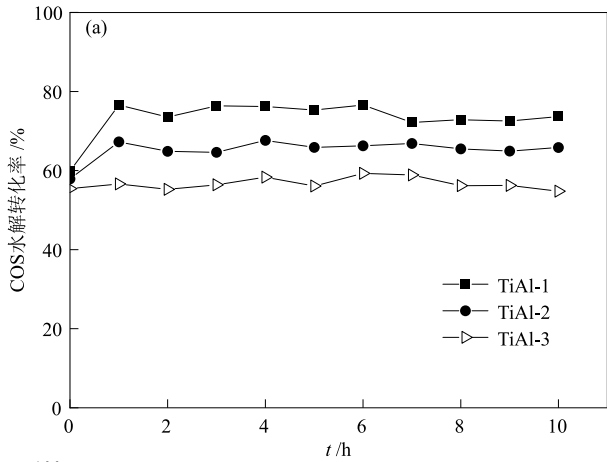


图 7 空速 3000 h⁻¹下催化剂催化性能评价结果

Fig. 7 Catalytic performance evaluation results of catalysts under space velocity of 3000 h⁻¹

2.4.2 催化剂织构性质

对催化 COS 水解(反应温度 60 °C、COS 质量浓度 300 mg/m³、O₂ 体积分数 12% 和空速 1000 h⁻¹) 后的催化剂进行了表征分析。反应后催化剂的 N₂ 吸/脱附等温线和孔径分布曲线见图 8。由图 8 可知,反应后所有催化剂仍呈现出典型的 H3 型滞后环,最可几孔径总体仍呈增大趋势。反应后催化剂的织构性质见表 5。

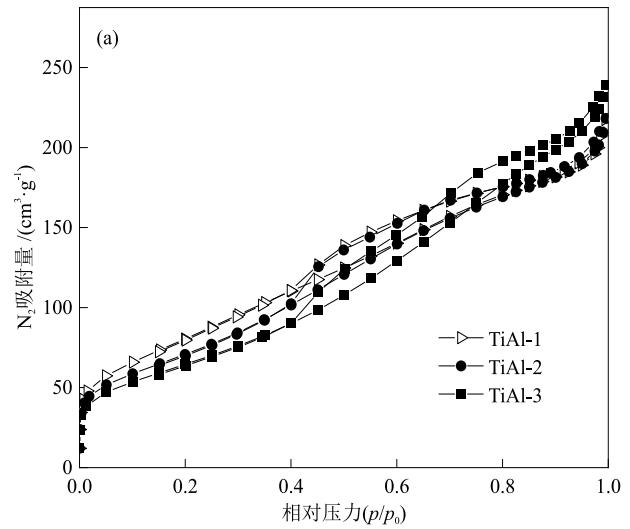


图 8 反应后催化剂 N₂ 吸/脱附等温线(a)和孔径分布曲线(b) Fig. 8 N₂ adsorption/desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of catalysts after reaction

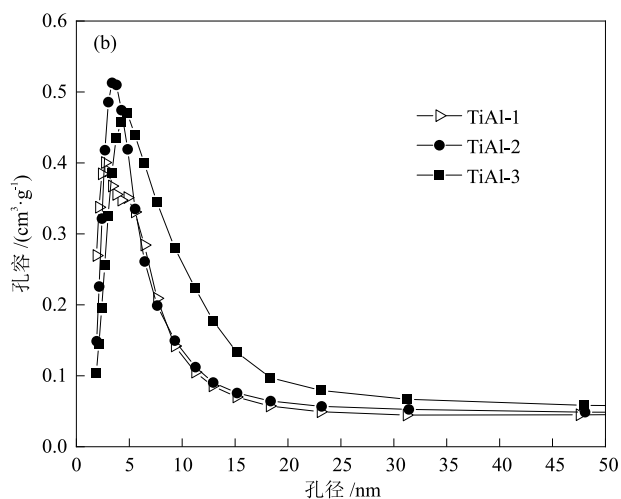


图8 反应后催化剂 N_2 吸/脱附等温线(a)和孔径分布曲线(b)(续)
Fig. 8 N_2 adsorption/desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of catalysts after reaction (continued)

由表5可知,反应后催化剂比表面积均略有减小,这可能是因为反应过程中 H_2S 吸附在催化剂表面,被不断氧化生成硫酸盐堵塞孔道,导致比表面积减小。反应后催化剂平均孔径和总孔体积均无明显变化,仅呈现出极小幅度的减小,这表明所制备的催化剂结构稳定。

表5 反应后催化剂结构性质

Table 5 Textural properties of catalysts after reaction

催化剂	比表面积 / ($m^2 \cdot g^{-1}$)	总孔体积 / ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	平均孔径 / nm	微孔与介孔 体积比 /%
TiAl-1	292.5	0.34	4.34	7.25
TiAl-2	264.4	0.34	4.34	4.34
TiAl-3	238.4	0.37	5.06	2.99

2.4.3 催化剂径向元素分布

采用扫描电子显微镜观察了反应前后TiAl-1表面形貌变化,结果见图9。由图9可知,反应前后TiAl-1表面形貌差别不大。为进一步探究催化剂催化COS水解机理,采用EDS对TiAl-1的径向元素分布进行了分析。TiAl-1颗粒形状及截面处理方法见图10。反应前后TiAl-1均为直径3 mm、高度5 mm的柱状颗粒。以TiAl-1截面圆心为基点(标号0),分别沿3个方向由内向外依次取3个点。标号1、4、7、2、5、8和3、6、9的点分别处于不同半径同心圆(位置I、II和III)上。

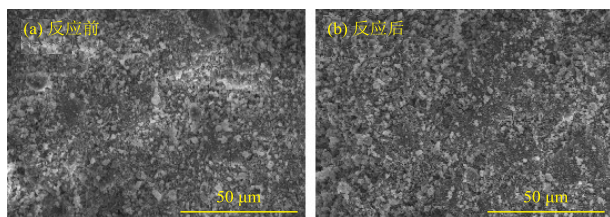


图9 反应前后TiAl-1的SEM照片

Fig. 9 SEM images of TiAl-1 before and after reaction

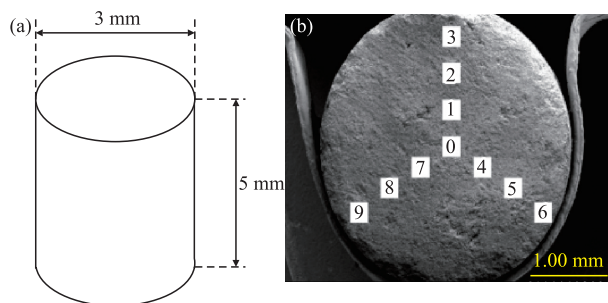


图10 TiAl-1颗粒形状及截面处理方法示意图

Fig. 10 Schematic diagrams of particle morphology and cross-section treatment method of TiAl-1

反应前后TiAl-1截面径向元素分布见图11。图11中纵坐标代表元素相对含量,横坐标代表催化剂截面沿半径由内到外的相对位置。位置I处元素相对含量为在1、4和7位置(图10)的平均值,位置II处元素相对含量为在2、5和8位置的平均值,位置III处元素相对含量为在3、6和9位置的平均值。由图11(a)可知,反应前TiAl-1中各种元素的径向分布均较为均匀。反应前TiAl-1中含有极少量的硫元素,这是由于实验采用了工业级拟薄水铝石,含有微量硫杂质。反应前后TiAl-1截面径向元素平均相对含量见表6。

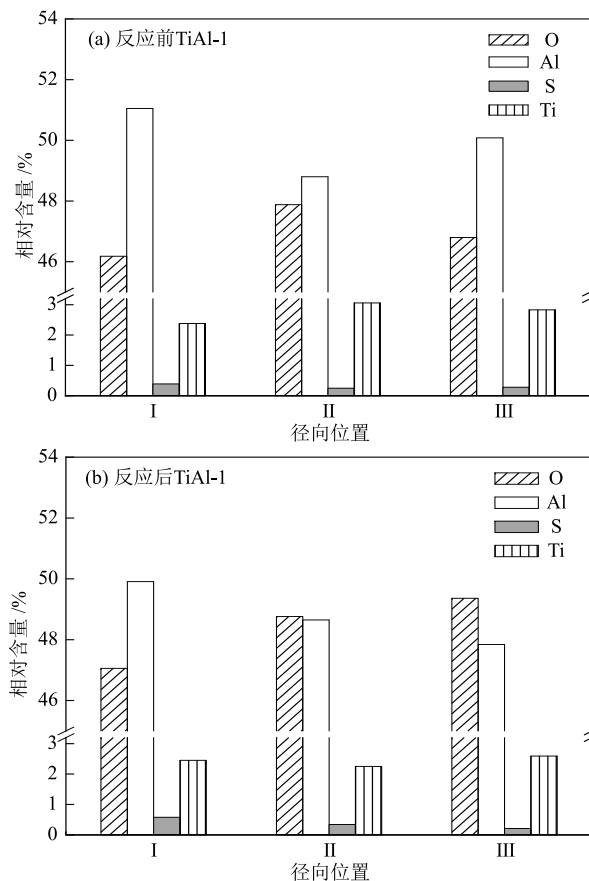


图11 反应前后TiAl-1截面径向元素分布

Fig. 11 Radial elemental distributions in cross-section of TiAl-1 before and after reaction

表 6 反应前后 TiAl-1 截面径向元素平均相对含量

Table 6 Radial average elemental relative contents in cross-section of TiAl-1 before and after reaction

催化剂	元素平均相对含量 /%			
	O	Al	S	Ti
反应前 TiAl-1	46.95	49.98	0.31	2.76
反应后 TiAl-1	48.39	48.80	0.38	2.43

由表 6 可知,反应后 TiAl-1 硫元素相对含量整体略微增大 0.07%,表明反应过程仅有微量硫沉积。氧元素相对含量整体增大了 1.44%,这是由于反应前催化剂含有较多氧空位,反应过程中催化剂对气氛中的氧有明显的吸附。由图 11(b)可知,这种吸附主要发生在催化剂外层。铝元素和钛元素相对含量整体减小 1% 左右,这是因为催化剂表面氧元素含量增大,铝和钛元素相对含量减小。

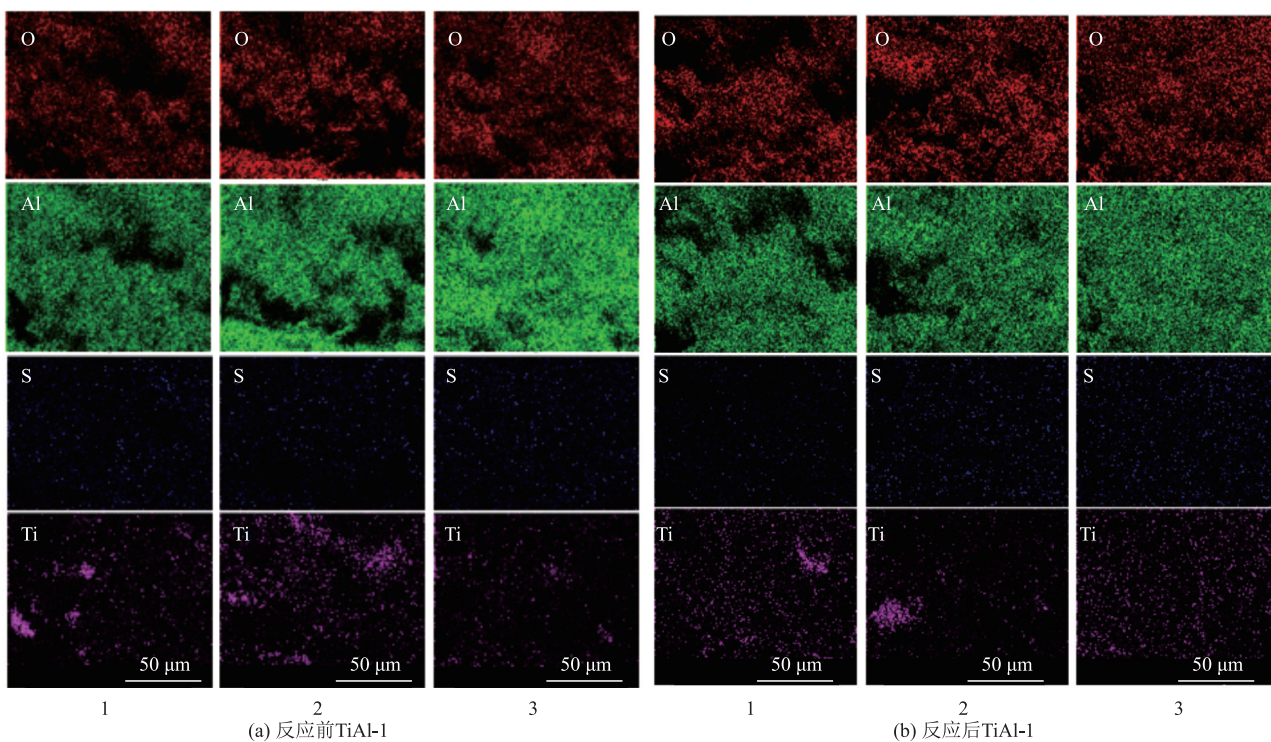
反应前后 TiAl-1 截面径向硫元素分布见表 7。由表 7 可知,反应过程微量硫主要沉积在催化剂颗粒最内层,从内到外逐渐减少。由此可得,催化

COS 水解后,沿催化剂径向从外到内,氧元素含量不断减小,硫元素含量不断增大。这说明在反应过程中,气体由催化剂外部通过孔扩散到达内部,在催化剂表面发生化学反应。相对于外层产物,最内层产物硫化物扩散通道更长、阻力更大,硫沉积相对较多。微量硫沉积同时也表明了 TiAl-1 孔道结构非常有利于产物硫化物的扩散。反应前后 TiAl-1 的 EDS 元素分布图见图 12。反应后催化剂氧元素含量沿径向从内到外增大,表面硫元素分布均匀,未见明显变化。

表 7 反应前后 TiAl-1 截面径向硫元素相对含量

Table 7 Radial sulfur relative contents in cross-section of TiAl-1 before and after reaction

径向位置	S 相对含量 /%	
	反应前 TiAl-1	反应后 TiAl-1
I	0.39	0.58
II	0.25	0.34
III	0.28	0.21



1、2 和 3 代表对应一列图像所在位置,参考图 10。

图 12 反应前后 TiAl-1 的 EDS 元素分布图

Fig. 12 EDS elemental mapping of TiAl-1 before and after reaction

2.4.4 催化剂元素含量

反应前后 TiAl-1 的 XPS 谱图和元素分析结果分别见图 13 和表 8。催化剂表面氧物种比例和氧空位密度与水解性能密切相关^[30]。由图 13(a)可知,反应前后 TiAl-1 的 O 1s XPS 谱图中均出现了两种氧

物种的特征峰,以结合能大小升序分别记为 O_{lat} 、 O_{ads} ,通常认为 O_{lat} 属于晶格氧, O_{ads} 属于表面吸附氧,如 O^{2-} 和 O^- 等^[31]。由表 8 可知,相较反应前,反应后催化剂 O_{ads} 相对含量增大了 0.02, O_{lat} 含量(原子百分比)从 23.97% 减小至 23.85%,减小了 0.12%, O_{ads} 含

量增大了2.07%。这可能是由于晶格氧参与水解反应被不断消耗,部分转化为吸附氧,吸附氧增大的数量大于晶格氧减小的数量。水解反应过程中,反应气氛中的氧被吸附在催化剂表面。气体通过孔隙从催化剂外部向内部扩散,催化剂不断吸附其中的氧,结果呈现出催化剂由外到内氧含量逐渐降低。

由图13(b)可知,反应前后催化剂的S 2p XPS谱图均比较杂乱,未见任何特征峰,说明反应后催化剂表面无明显沉积硫。研究表明,在水解反应过程中,化学吸附氧会与水解产物H₂S发生氧化反应,从

而加速COS水解反应中间产物氧化,生成硫酸盐类物质,堵塞孔道^[32-33]。反应后TiAl-1表面吸附氧含量增大,但无明显硫沉积,这主要归因于两点:一是催化剂表面存在氧空位,这些氧空位通过氧迁移调节表面氧数量,减少氧与H₂S的反应^[15],部分抑制了单质硫和硫酸盐生成;二是TiAl-1丰富的介孔结构和适宜的孔径分布显著促进了气体扩散,有效缩短了H₂S在催化剂内表面的停留时间,H₂S未被氧化就从催化剂内部扩散而出。反应后催化剂的铝元素和钛元素含量无明显变化。

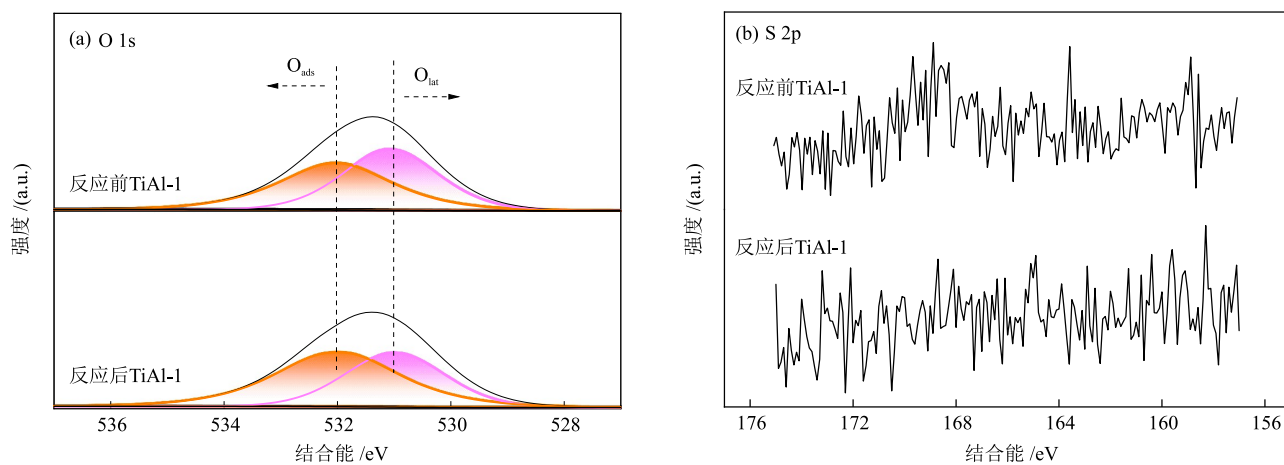


图13 反应前后TiAl-1的XPS谱图

Fig. 13 XPS spectra of TiAl-1 before and after reaction

表8 反应前后TiAl-1的元素分析结果

Table 8 Elemental analysis results of TiAl-1 before and after reaction

催化剂	原子百分比/%					O _{ads} 相对含量 ^①
	O _{lat}	O _{ads}	Al	Ti	S	
反应前TiAl-1	23.97	30.55	29.66	0.24	1.09	0.56
反应后TiAl-1	23.85	32.62	29.92	0.25	1.16	0.58

注:① $n(\text{O}_{\text{ads}})/n(\text{O}_{\text{lat}} + \text{O}_{\text{ads}})$ 。

综上所述,催化剂催化COS水解反应由内部扩散和化学反应控制,主要包括COS通过孔扩散到达催化活性位点,然后发生水解反应,水解产物H₂S通过孔扩散转移至催化剂外表面3个过程。催化剂成型压力增大,导致催化剂微孔/介孔体积减小,100~1000 nm大孔占比降低,从而严重影响催化COS水解过程中反应物COS的吸附和水解产物H₂S的扩散,进而降低了水解反应速率。此外,水解产物H₂S无法快速从催化活性位点转移至催化剂外表面,导致H₂S在催化剂内表面停留时间延长,容易被氧化生成单质硫和硫酸盐,从而造成催化剂寿命缩短。

3 结论

分别采用3种成型设备(不同压力)制备了钛铝基COS水解催化剂,通过N₂吸/脱附、MIP、SEM和XPS等手段对催化剂进行表征,探究了成型压力对催化剂结构特征和催化性能的影响,得到如下主要结论。

(1)随着成型压力增大,催化剂的COS水解转化率降低,H₂S吸附率明显升高;随着空速增大,成型压力对催化剂催化性能的影响更大。

(2)所制催化剂具有丰富介孔结构,氧空位的存在促进了COS吸附,并且加速了氧的迁移,抑制了H₂S被氧化为单质硫和硫酸盐。其中,TiAl-1具有最佳的催化性能和抗氧中毒能力。在反应温度60℃、O₂体积分数12%和空速1000 h⁻¹的条件下,TiAl-1的COS水解转化率达到100%,并且催化剂表面无明显硫沉积。

(3)随着成型压力增大,催化剂颗粒高度致密化,原有部分100~1000 nm大孔被压缩坍塌,形成10~360 μm超大孔。这阻碍了反应物COS吸附和水

解产物 H_2S 扩散,从而降低了催化水解效率,延长了 H_2S 在催化剂内表面的停留时间,促进了水解产物氧化为硫酸盐类物质,进而缩短了催化剂使用寿命。

参考文献

- [1] 陈兴业, 向轶, 陈艳艳, 等. 高炉煤气精脱硫工艺路线探究[J]. 中国环保产业, 2021, (3): 31-34.
CHEN X Y, XIANG Y, CHEN Y Y, et al. Research on the process route of fine desulfurization of blast furnace gas [J]. China Environmental Protection Industry, 2021, (3): 31-34.
- [2] 中国环境保护部. 关于发布《铁矿采选工业污染物排放标准》等8项国家污染物排放标准的公告[EB/OL]. (2012-06-27) [2025-02-16]. https://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgg/201208/t20120802_234257.htm.
Ministry of Environmental Protection of China. Announcement on the issuance of 8 national pollutant discharge standards including the "Emission standards for pollutants in the iron ore mining and beneficiation industry" [EB/OL]. (2012-06-27) [2025-02-16]. https://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgg/201208/t20120802_234257.htm.
- [3] 李新创. 超低排放是中国钢铁史上的重大绿色革命解读《关于推进实施钢铁行业超低排放的意见》[J]. 中国钢铁业, 2019, (6): 9-11+19.
LI X C. Extra low emission is a major green revolution in steel history [J]. China Steel, 2019, (6): 9-11+19.
- [4] 许怡. 高炉煤气脱硫技术路径与应用研究[J]. 科技风, 2020, (21): 3.
XU Y. Blast furnace gas desulfurization technology path and application research [J]. Technology Wind, 2020, (21): 3.
- [5] GU J N, LIANG J, HU S, et al. Enhanced removal of COS from blast furnace gas via catalytic hydrolysis over Al_2O_3 -based catalysts: Insight into the role of alkali metal hydroxide [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 295: 121356.
- [6] CUI L, LIU M Y, YUAN X L, et al. Environmental and economic impact assessment of three sintering flue gas treatment technologies in the iron and steel industry [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 311: 127703.
- [7] ABOULAYT A, MAUGE F, HOGGAN P E, et al. Combined FTIR, reactivity and quantum chemistry investigation of COS hydrolysis at metal oxide surfaces used to compare hydroxyl group basicity [J]. Catalysis Letters, 1996, 39: 213-218.
- [8] RHODES C, RIDDEL S A, WEST J, et al. The low-temperature hydrolysis of carbonyl sulfide and carbon disulfide: A review [J]. Catalysis Today, 2000, 59(3): 443-464.
- [9] 刘艳霞, 上官炬, 王泽鑫, 等. TiO_2 改性 $\gamma-Al_2O_3$ 基催化剂的中温水解羰基硫活性[J]. 化工进展, 2018, 37(10): 3885-3894.
LIU Y X, SHANG G J, WANG Z X, et al. Moderate temperature COS hydrolysis activity of $\gamma-Al_2O_3$ based catalyst modified by TiO_2 [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(10): 3885-3894.
- [10] 李景辉. 高含硫天然气羰基硫催化水解对气质提升与净化效率影响规律研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2020.
LI J H. Study on the effect of carbonyl sulfide catalytic hydrolysis of high sulfur content natural gas on gas quality improvement and purification [D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2020.
- [11] 崔明彧, 焦建豪, 康津铭, 等. 载体表面性质调控Pt-Sn/ $\gamma-Al_2O_3$ 催化剂丙烷脱氢性能[J]. 石油化工高等学校学报, 2023, 36(1): 40-47.
CUI M Y, JIAO J H, KANG J M, et al. Control of propane dehydrogenation performance of Pt-Sn/ $\gamma-Al_2O_3$ catalysts by support surface properties [J]. Journal of Petrochemical Universities, 2023, 36(1): 40-47.
- [12] 刘世佳, 何凯, 毕研峰, 等. $\gamma-Al_2O_3$ 载体的形貌调控及其对丙烷脱氢催化剂的影响综述[J]. 石油化工高等学校学报, 2024, 37(2): 31-41.
LIU S J, HE K, BI Y F, et al. A review of the morphological regulation of $\gamma-Al_2O_3$ support and its effect on propane dehydrogenation catalysts [J]. Journal of Petrochemical Universities, 2024, 37(2): 31-41.
- [13] SHI N, ZHU H X, QI J M, et al. Hydrolysis of carbonyl sulfide using non-ionic surfactant-modified mesoporous $\gamma-Al_2O_3$ catalysts with high efficiency [J]. Separation and Purification Technology, 2025, 354: 129356.
- [14] JIN H K, AN Z Y, LI Q C, et al. Catalysts of ordered mesoporous alumina with a large pore size for low-temperature hydrolysis of carbonyl sulfide [J]. Energy & Fuels, 2021, 35(10): 8895-8908.
- [15] WU P, ZHANG Y P, LIU Y L, et al. Experimental and theoretical research on pore-modified and K-doped Al_2O_3 catalysts for COS hydrolysis: The role of oxygen vacancies and basicity [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450: 138091.
- [16] 王晓玲, 王海滨. 高炉煤气精脱硫技术现状及未来发展展望[J]. 节能与环保, 2024, (7): 44-50.
WANG X L, WANG H B. Current status and future development prospects of fine desulfurization technology for blast furnace gas [J]. Energy Conservation & Environmental Protection, 2024, (7): 44-50.
- [17] 汤雯钧, 吕振波, 王锐. Boc-苯丙氨酸叔丁酯选择性脱保护工艺研究[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2024, 44(3): 17-22.
TANG W J, LV Z B, WANG R. Study on selective deprotection process of Boc-phenylalanine tert-butyl ester [J]. Journal of Liaoning Petrochemical University, 2024, 44(3): 17-22.
- [18] 张晓琳, 曹志涛, 白晓冬, 等. 影响助剂性能的工业化生产操作条件[J]. 炼油与化工, 2024, 35(3): 52-55.
ZHANG X L, CAO Z T, BAI X D, et al. Exploration of industrial production operating conditions that affect the

- performance of additives [J]. *Refining and Chemical Industry*, 2024, 35(3): 52-55.
- [19] 潘瑞欣. 高炉煤气精脱硫技术实验研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2021.
- PAN R X. Study on fine desulfurization technology of blastfurnace gas [D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2021.
- [20] 余海清. 苯与丙烯烷基化MCM-22分子筛催化剂的成型研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2008.
- YU H Q. The investigation on molding condition of MCM-22 zeolite catalyst for alkylation of benzene with propylene [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2008.
- [21] SHEN L J, WANG G J, ZHENG X X, et al. Tuning the growth of Cu-MOFs for efficient catalytic hydrolysis of carbonyl sulfide [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38: 1373-1381.
- [22] 李国印, 支建平, 张玉林. 表面活性剂对活性氧化铝孔结构的影响[J]. *日用化学工业*, 2007, (3): 156-159.
- LI G Y, ZHI J P, ZHANG Y L. Influences of surfactants on pore structure in active alumina beads [J]. *China Surfactant Detergent & Cosmetics*, 2007, (3): 156-159.
- [23] WANG H, XIANG J H, DENG X P. Molecular simulation of the pore structure and adsorption properties of coal under compression stress [J]. *Energy & Fuels*, 2023, 37(3): 1887-1895.
- [24] 刘宏伟, 吴慧军, 王建设, 等. 挤条机结构特点与应用[J]. *设备管理与维修*, 2012, (S1): 116-117.
- LIU H W, WU H J, WANG J S, et al. Structure characteristics and application of extrusion machine [J]. *Plant Maintenance Engineering*, 2012, (S1): 116-117.
- [25] 梁丽彤, 上官炬, 樊惠玲, 等. 高浓度COS水解催化剂抗硫中毒性能的孔隙效应[J]. *煤炭学报*, 2012, 37(12): 2102-2106.
- LIANG L T, SHANG G J, FAN H L, et al. Effects of pore structure on anti-sulfur poisoning of the catalyst for high concentration carbonyl sulfide hydrolysis [J]. *Journal of China Coal Society*, 2012, 37(12): 2102-2106.
- [26] 李利军. 浅析挤条机挤条困难的原因[J]. *当代化工*, 2004, (3): 193-196.
- LI L J. Simply analysis the reason of extruder extruding piece difficulty [J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2004, (3): 193-196.
- [27] ZHANG X, TANG Y Y, QU S Q, et al. H₂S-selective catalytic oxidation: Catalysts and processes [J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(2): 1053-1067.
- [28] 朴茜琳, 万海, 迟昊天, 等. 基于响应面法的Pt基催化剂上丙烷脱氢工艺条件优化[J]. *石油化工高等学校学报*, 2025, 38(2): 72-80.
- PIAO Q L, WAN H, CHI H T, et al. Optimization of propane dehydrogenation process conditions over Pt-based catalyst based on response surface methodology [J]. *Journal of Petrochemical Universities*, 2025, 38(2): 72-80.
- [29] 李建伟, 方小丽, 李玉. r-906催化剂上羰基硫水解反应宏观动力学[J]. *小氮肥设计技术*, 1996, (3): 1-4.
- LI J W, FANG X L, LI Y. Macrokinetics of carbonyl sulfide hydrolysis over r-906 catalyst [J]. *Nitrogenous Fertilizer Technology*, 1996, (3): 1-4.
- [30] WEN Y H, HUANG C H, ASHLEY D C, et al. Visible light-induced catalyst-free activation of peroxydisulfate: Pollutant-dependent production of reactive species [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56: 2626.
- [31] WEI Z, ZHANG X, ZHANG F L, et al. Boosting carbonyl sulfide catalytic hydrolysis performance over N-doped Mg-Al oxide derived from MgAl-layered double hydroxide [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 407: 124546.
- [32] LIU J F, LIU Y C, XUE L, et al. Oxygen poisoning mechanism of catalytic hydrolysis of OCS over Al₂O₃ at room temperature [J]. *Acta Physico Chimica Sinica*, 2007, 23(7): 997-1002.
- [33] 屈嘉鑫. 改性TiO₂催化水解高炉煤气中COS和CS₂的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2022.
- QU J X. Modified TiO₂ catalyzed hydrolysis of COS and CS₂ in blast furnace gas [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2022.