

## Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上羰基硫常温催化水解的氧中毒机理

刘俊锋 刘永春 薛莉 余运波 贺泓\*

(中国科学院生态环境研究中心, 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085)

**摘要:** 利用原位漫反射傅立叶变换红外光谱、X 光衍射、BET、离子色谱(IC)等手段, 对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 常温催化水解羰基硫(OCS)的氧中毒机理进行了研究. 实验表明, 表面—OH 在 OCS 的催化水解反应中起关键作用, 表面 HSCO<sub>2</sub><sup>-</sup>物种是 OCS 催化水解反应的中间体. 有氧条件下, 利用原位红外光谱和离子色谱检测到了催化剂表面 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的生成. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>在催化剂表面积累是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上 OCS 常温催化水解氧中毒的主要原因.

**关键词:** 羰基硫; 催化水解; 氧中毒; 硫酸盐; 氧化铝

**中图分类号:** O643

## Oxygen Poisoning Mechanism of Catalytic Hydrolysis of OCS over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at Room Temperature

LIU Jun-Feng LIU Yong-Chun XUE Li YU Yun-Bo HE Hong\*

(State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, P. R. China)

**Abstract:** The oxygen poisoning mechanism of the catalytic hydrolysis of carbonyl sulfide (OCS) over alumina at room temperature was investigated using *in situ* diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (*in situ* DRIFTS), XRD, BET, and ion chromatograph (IC). The surface hydroxyl (—OH) species triggered the catalytic hydrolysis of OCS on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, with the formation of surface hydrogen thiocarbonate (HSCO<sub>2</sub><sup>-</sup>) species as a key intermediate. Surface SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> was identified with *in situ* DRIFTS and IC. It was found that the accumulation of sulfate on catalyst led to the poisoning of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the presence of oxygen.

**Key Words:** Carbonyl sulfide; Catalytic hydrolysis; Oxygen poisoning; Sulfate; Alumina

羰基硫(OCS)广泛存在于焦炉气、煤制气、天然气、石油冶炼制尾气、烟道气、机动车尾气以及 Claus 尾气中<sup>[1-3]</sup>. 生产中, OCS 能引起设备腐蚀, 导致催化剂中毒失活<sup>[3,4]</sup>. 排放的 OCS 可上升至平流层经光化学氧化生成硫酸盐气溶胶, 从而产生严重的环境影响<sup>[5,6]</sup>. OCS 的脱除技术主要有催化水解法、氧化转化法及加氢转化法等<sup>[7]</sup>, 催化水解是目前脱除尾气中 OCS 的主流技术<sup>[1]</sup>. 其反应式为



近年来, 开发高活性的常温或低温水解催化剂

引起了研究人员的极大兴趣<sup>[1,7-10]</sup>. 研究表明, 高温下, 导致 OCS 水解催化剂失活的主要原因是单质硫和硫酸盐的生成, 而且温度越高失活越快<sup>[11-14]</sup>. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是 OCS 催化水解的主要载体, 也是活性组分之一<sup>[1,8-15]</sup>, 因此研究 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上 OCS 生成硫酸盐的机制对解决催化剂中毒、改良催化剂具有十分重要的意义. 由于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 常温催化水解 OCS 具有潜在的应用前景, 本实验选择了不同晶型的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为研究对象, 利用原位漫反射傅立叶变换红外光谱(*in situ* DRIFTS)、离子色谱(IC)等手段考察了 OCS 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的常温

Received: January 2, 2007; Revised: April 5, 2007; Published on Web: May 10, 2007.

English edition available online at www.sciencedirect.com

\*Corresponding author. Email: honghe@rcees.ac.cn; Tel: +8610-62849123.

国家自然科学基金(20637001, 50621804)资助项目

催化水解反应的产物、反应中间体, 以及焙烧温度对 OCS 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上常温催化水解 OCS 氧中毒的影响, 并结合实验结果提出了常温下  $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化水解 OCS 的氧中毒机理.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备与表征

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -A、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -B、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C 样品直接由  $\text{AlOOH}$  粉末(山东铝业公司)加水搅拌 2 h, 于 373 K 干燥 3 h, 分别在 573、873、1473 K 焙烧 3 h, 粉碎制得 20–40 目颗粒备用.

样品的 X 射线粉末衍射(XRD)在 Rigaku D/Max-II 型 X 射线衍射仪上进行( $\text{Cu K}\alpha$  辐射源, 管电压 40 kV, 管电流 80 mA, 扫描速率  $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ , 扫描范围  $10^\circ$ – $90^\circ$ ). 比表面积(BET)用 ASAP2010 型比表面仪测定.

### 1.2 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化水解 OCS 的活性评价

$\text{Al}_2\text{O}_3$  催化水解 OCS 的活性评价在固定床石英管反应器( $\phi 6 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ )中进行. OCS 浓度用配有 2 m 光程气体池的红外光谱 (Nicolet NEXUS 670) 检测. 活性评价前催化剂在含氧气氛中于 373 K 预处理 3 h. 实验用 OCS 气体为 2% OCS( $\text{OCS}/\text{N}_2$ ) 标样(美国 Scott Specialty Gases Inc.), 其它气体均为纯度高于 99.999% 的钢瓶气. 水蒸汽由氮气通过水饱和发生器制得.

反应气体组成:  $\varphi(\text{OCS})=0.03\%$ ,  $\varphi(\text{H}_2\text{O})=0.24\%$ ,  $\varphi(\text{O}_2)=0, 2\%, 10\%$ , 平衡气体为  $\text{N}_2$ . 活性评价实验中催化剂用量 0.6 g, 气体总流量  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  (GHSV 为  $2500 \text{ h}^{-1}$ ), 反应温度为 298 K.

### 1.3 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 上生成硫酸盐的离子色谱分析

OCS 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上反应生成的硫酸盐转化为水溶性硫酸盐后, 用离子色谱进行定量分析. 将 1.2 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  样品置于反应管中, 经 573 K 于  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的纯氧中预氧化处理 3 h 后降至 298 K, 通入  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的 0.05% OCS+21%  $\text{O}_2$  反应一定的时间. 准确量取 100.00 mL 去离子水, 将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  样品洗入干燥的 500 mL 锥形瓶中, 超声萃取 30 min, 上清液用 0.45  $\mu\text{m}$  的滤膜抽滤, 滤液用离子色谱分析水溶性硫酸盐的浓度.

离子色谱(Dionex, CA)用淋洗液为  $3.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3/1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ , 流速为  $1.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 进样量为 25  $\mu\text{L}$ , 进柱前通过 0.2  $\mu\text{m}$  的滤膜过滤. 硫酸盐的离子色谱的峰面积与硫酸盐的浓度在 1–40  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  范围线性相关(相关系数  $R^2$  为 0.9997), 从

而计算硫酸盐的浓度.

### 1.4 原位漫反射红外光谱分析

原位漫反射红外光谱(*in situ* DRIFTS)装置由带 MCT 检测器的傅立叶变换红外光谱仪(NEXUS670, Nicolet Co. USA)、漫反射原位池及其附件组成. 通过质量流量控制系统、温度控制系统精确控制原位池的气氛、压力和温度<sup>[16]</sup>.

催化剂预氧化处理: 将  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -A 样品置于原位池中于 573 K 在  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的高纯氧中处理 3 h;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -B、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C 样品均在原位池中于 873 K 在  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的高纯氧中处理 3 h. 催化剂预还原处理: 将  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -A 样品置于原位池中于 573 K 在  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的高纯氢中处理 3 h. 经预处理的样品均降到 298 K 后, 记录背景谱图, 并扣除水蒸气的背景吸收. 在室温下, 导入  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的反应气体后, 在  $650$ – $4000 \text{ cm}^{-1}$  范围内, 分辨率为  $4 \text{ cm}^{-1}$ , 扫描 100 次, 用 NEXUS670 光谱仪检测表面物种的信息.

### 1.5 OCS 气相浓度的定量分析

在活性评价的红外气体池中, 不同浓度的 OCS 气体达到平衡时,  $2071 \text{ cm}^{-1}$  和  $2052 \text{ cm}^{-1}$  处 OCS 气体的吸收峰面积在 0–0.1% 范围内与 OCS 的浓度线性相关(相关系数  $R^2$  为 0.9990), 从而实现 OCS 浓度的定量分析.

## 2 结果和讨论

### 2.1 样品表征

图 1 为不同焙烧温度下  $\text{Al}_2\text{O}_3$  样品和未经焙烧  $\text{AlOOH}$  的 XRD 谱图, 从图中可以看出  $\text{AlOOH}$  在 573 K 焙烧 3 h 后仍主要以  $\text{AlOOH}$  形式存在, 随着焙烧温度的提高, 晶型逐渐变化, 873 K 时以  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $2\theta=67^\circ, 46^\circ, 37^\circ$ ) 晶型为主<sup>[17]</sup>, 当温度升高到

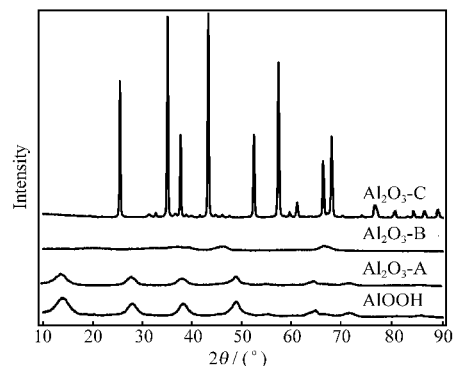


图 1  $\text{AlOOH}$  和不同温度焙烧的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  样品的 XRD 谱图  
Fig.1 XRD patterns of samples for  $\text{AlOOH}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  calcined at different temperatures

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -A: 573 K,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -B: 873 K,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C: 1473 K

1473 K 时,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  主要为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $2\theta=43^\circ, 35^\circ, 57^\circ$ ) 晶型<sup>[18,19]</sup>, 与文献报道的相一致<sup>[20]</sup>.

BET 测定的结果表明,  $\text{AlOOH}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  样品的比表面积分别为 318、277、257 和  $12\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ .  $\text{Al}_2\text{O}_3$  样品经过焙烧之后, 样品表面及体相由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶型的转变, 造成了结构的崩塌和重组, 从而对样品比表面积造成影响.

## 2.2 $\text{O}_2$ 对 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 常温催化水解 OCS 活性的影响

以前的研究表明, 高温 OCS 催化水解时, 反应气体中的氧气是造成催化剂中毒的主要因素<sup>[11-14]</sup>. 我们考察了  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$  样品上氧气浓度对 OCS 常温水解活性的影响(图2). 由图2可以看出, 1 h 内 OCS 的初始水解活性的急剧下降, 主要是由催化剂对 OCS 吸附饱和造成的. 有氧条件下,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$  对 OCS 的催化水解活性明显降低, 反应 3 h 时气体中 2% 的  $\text{O}_2$  使 OCS 的转化率由原来无氧条件下的 0.549 下降到 0.380; 而气体中 10% 的  $\text{O}_2$  使 OCS 的转化率下降到 0.308. 无氧条件下, 反应后的样品没有明显变化; 而在有氧条件下可观察到反应后的样品表面有明显的黄色物质, 而且放置一段时间之后, 黄色物质消失. OCS 的水解产物是  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  很容易被氧化生成活性较高的单质硫, 而活性单质硫很容易进一步被氧化. 而在有氧存在条件下, OCS 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上生成硫酸盐而导致  $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化水解氧中毒的反应机理至今仍不清楚<sup>[11-14]</sup>, 为了解决催化剂中毒, 改良催化剂, 深入研究了常温下 OCS 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上生成硫酸盐的机制.

## 2.3 OCS 在 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 上催化水解的原位漫反射红外光谱分析

### 2.3.1 封闭体系中 OCS 在预氧化处理的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$ 上的反应

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$  样品( $\text{AlOOH}$  在 573 K 焙烧 3 h) 置于红外原位池中, 预氧化处理后降温至 298 K, 将 0.05%

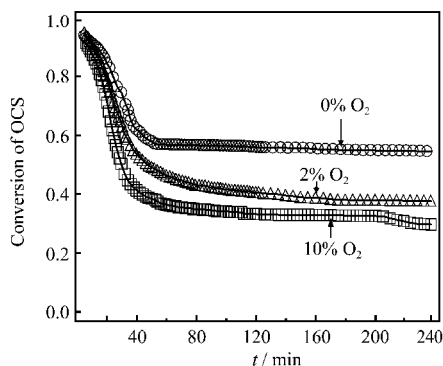


图2 氧气浓度对  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$  样品上 OCS 催化水解活性的影响

Fig.2 Effect of oxygen concentration on catalytic hydrolysis of OCS over  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$  sample

$\varphi(\text{OCS})=0.03\%$ ,  $\varphi(\text{H}_2\text{O})=0.24\%$ ,  $\text{GHSV}=2500\text{ h}^{-1}$ ,  $T=298\text{ K}$

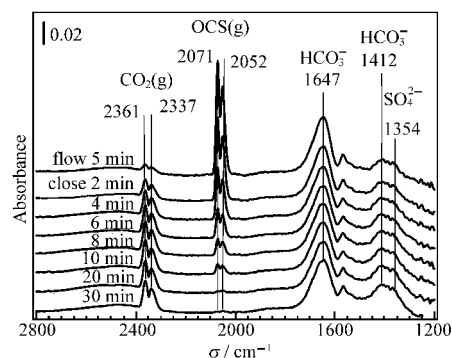


图3 封闭体系中预氧化处理的  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$  的红外谱图  
Fig.3 *In situ* DRIFTS spectra of the preoxidized  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$  sample in closed system after expose to reactant gases

$\varphi(\text{OCS})=0.05\%$ ,  $\varphi(\text{O}_2)=10\%$ ,  $T=298\text{ K}$

OCS+95%  $\text{O}_2$  混合气体以  $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  的流量通过红外原位池, 5 min 后关闭原位红外池的进气口和出气口, OCS 在  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$  样品表面上吸附产生的红外光谱随时间的动态变化如图3所示. 由图3可见, 随着 OCS 的通入, 在  $2800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  范围内, 出现了一系列的红外吸收峰. 其中最强的吸收峰位于  $2071$  和  $2052\text{ cm}^{-1}$  处, 可归属为 OCS 气体的特征吸收<sup>[21,22]</sup>. 其中  $2071$  和  $2052\text{ cm}^{-1}$  分别为 OCS 反对称伸缩振动和转动光谱耦合的  $R$  支和  $P$  支<sup>[23]</sup>. 停止 OCS 的供给, 以上两峰强度迅速减小. 同时  $2361$ 、 $2337\text{ cm}^{-1}$  处出现  $\text{CO}_2$  的气相特征吸收峰, 其强度随着反应时间增加而增强<sup>[24,25]</sup>, 而且  $1647$ 、 $1412\text{ cm}^{-1}$  处表面碳酸氢根( $\text{HCO}_3^-$ )的反对称和对称伸缩振动的特征吸收峰<sup>[21,24-26]</sup>也显著增强. 此外,  $1354\text{ cm}^{-1}$  处表面硫酸根( $\text{SO}_4^{2-}$ )的特征吸收峰也有很微弱的增长<sup>[27-29]</sup>. 虽然利用质谱在线检测到了  $\text{H}_2\text{S}$  的生成, 但是红外光谱中没有观察到  $\text{H}_2\text{S}$  的气相峰和解离吸附峰. 其中气相 OCS

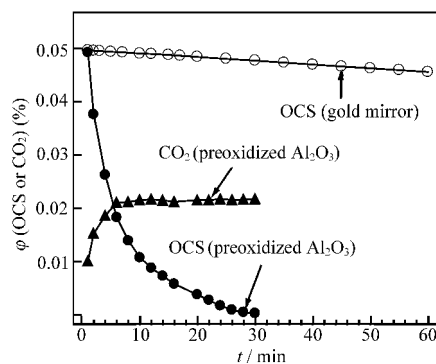


图4 298 K 封闭体系中预氧化处理的  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$  样品和金镜上 OCS、 $\text{CO}_2$  气体浓度随时间的变化

Fig.4 Concentrations of gas-phase OCS and  $\text{CO}_2$  versus time over the preoxidized  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$  sample or gold mirror at 298 K in closed system

和 $\text{CO}_2$ 的浓度随时间的变化如图4所示.可以看出,随着反应时间的延长,在反应器表面(金镜背景),OCS浓度仅有微弱减少,相对催化反应过程其影响可以忽略.而在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$ 样品表面上,随着反应时间的延长OCS气体很快减少,约20 min消失,同时 $\text{CO}_2$ 气体的生成约10 min后达到平衡.反应后期 $\text{CO}_2$ 气体不再增加,可能是由于 $\text{CO}_2$ 气体与表面形成的吸附态的 $\text{HCO}_3^-$ 存在着一个相互转化的平衡.实验结果表明,OCS在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$ 上发生了催化反应,生成了 $\text{CO}_2$ 气体和表面 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 物种.然而,由于原位池中封闭的OCS的量非常少,表面 $\text{SO}_4^{2-}$ 物种的量极低. $\text{SO}_4^{2-}$ 物种的生成尚需进一步验证.

### 2.3.2 流通体系中OCS在预氧化处理的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$ 上的反应

图5是预氧化处理的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$ 在 $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的0.05% OCS+95%  $\text{O}_2$ 混合气体中于298 K反应的红外光谱.在2 h内,表面 $\text{HCO}_3^-$ (1639和1412  $\text{cm}^{-1}$ )物种和 $\text{SO}_4^{2-}$ (1333  $\text{cm}^{-1}$ )物种的吸收峰强度随着反应时间的延长而增加.与图3不同是,在1242  $\text{cm}^{-1}$ 处出现了表面 $\text{HSO}_3^-$ 的吸收峰<sup>[30]</sup>,并随反应时间增加而增强.同时,在4000–3200  $\text{cm}^{-1}$ 范围内,可以观察到3740和3666  $\text{cm}^{-1}$ 处表面—OH<sup>[31–33]</sup>的消耗,说明OCS水解与催化剂表面—OH密切相关.反应气氛中的微量水在催化剂表面的积累导致3543  $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_{\text{OH}}$ )附近出现了很强的吸收峰,同时,水的剪切振动( $\delta_{\text{OH}}$ )对1639  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰也有部分贡献.

### 2.3.3 流通体系中OCS在预还原处理的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$ 上的反应

上述实验中,没有检测到一些有助于了解OCS的水解反应过程的重要中间体,可能与催化剂具有较高的反应活性有关.由于表面 $\text{HSO}_3^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 物种是OCS的氧化产物,表面氧物种很可能也在催化反应中起到重要的作用.一般认为用氢气还原处理能

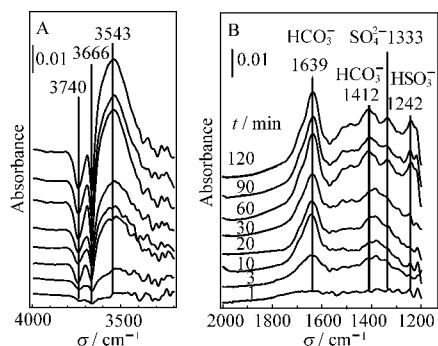


图5 流通体系中预氧化处理的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$ 样品的红外光谱  
Fig.5 *In situ* DRIFTS spectra of the preoxidized  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$  sample in flow system  
 $\varphi(\text{OCS})=0.05\%$ ,  $\varphi(\text{O}_2)=95\%$ ,  $T=298\text{ K}$

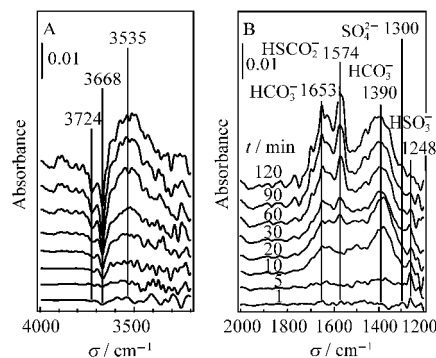


图6 流通体系中预还原处理的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$ 样品的红外光谱  
Fig.6 *In situ* DRIFTS spectra of the prerduced  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$  sample in flow system  
 $\varphi(\text{OCS})=0.05\%$ ,  $\varphi(\text{H}_2)=95\%$ ,  $T=298\text{ K}$

减少表面氧物种进而可能会减弱 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的氧化反应活性.因此,我们研究了OCS在预还原处理的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$ 上的催化反应.

图6是预还原处理的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$ 样品在 $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的0.05% OCS+95%  $\text{H}_2$ 混合气体中于298 K反应的红外光谱.与图5的氧化体系相比,OCS在预还原处理的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$ 样品上仍有表面 $\text{HCO}_3^-$ 物种(1653、1390  $\text{cm}^{-1}$ )生成,但峰强与图5中的相比较明显减弱,而且在3724和3668  $\text{cm}^{-1}$ 处也可以观察到表面—OH的消耗,但是表面 $\text{HSO}_3^-$ 物种(1248  $\text{cm}^{-1}$ )和表面 $\text{SO}_4^{2-}$ 物种(1300  $\text{cm}^{-1}$ )的生成量大大减少.而在1574  $\text{cm}^{-1}$ 处出现一强吸收峰,为OCS水解反应的中间体 $\text{HSCO}_2^-$ 物种的特征吸收<sup>[21,22,34]</sup>.实验表明,OCS在 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 上经过 $\text{HSCO}_2^-$ 物种被氧化为表面 $\text{HSO}_3^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 物种,由于用 $\text{H}_2$ 预还原处理 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 减少了 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 上的表面氧物种,抑制了中间体表面 $\text{HSCO}_2^-$ 物种向最终氧化产物表面 $\text{SO}_4^{2-}$ 物种的进一步氧化,使得中间体 $\text{HSCO}_2^-$ 物种在表面有积累.由此可知,表面氧物种在OCS的催化反应中起着重要作用.

### 2.3.4 OCS在预氧化处理的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 上的反应

由于表面 $\text{HSCO}_2^-$ 是OCS与表面—OH反应的产物,因此表面—OH也很可能是该反应的重要活性中心.考虑到不同焙烧温度对 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的表面—OH有很大的影响<sup>[18,35]</sup>,为此我们研究了封闭体系中OCS在预氧化处理的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品上的催化反应.图7为封闭体系中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 预氧化处理的样品上OCS浓度随时间的变化.显然,OCS的消耗速率顺序为 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A} > \text{Al}_2\text{O}_3\text{-B} > \text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ .一方面,比表面积是影响反应的重要因素,但 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$ 与 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$ 样品的比表面积基本相同,二者的反应速率却相差很大,说明存在其它影响OCS催化水解速率的因素.另一方面, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$ 与

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  随着焙烧温度升高, 晶型由无定型向  $\gamma$ -型和  $\alpha$ -型转变, 比表面积下降, 表面  $-\text{OH}$  数量减少, 从而使 OCS 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面上的催化反应减慢, 这进一步说明表面  $-\text{OH}$  在 OCS 的催化反应起着重要作用.

以上实验结果表明, 表面  $-\text{OH}$  是 OCS 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面常温催化水解反应的关键物种, 由于  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  样品表面  $-\text{OH}$  数量减少, OCS 在其表面上的催化反应减慢, 为该催化反应中间体的观察提供了可能. 图 8 是预氧化处理的  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$  样品在  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的  $0.05\% \text{ OCS} + 95\% \text{ O}_2$  混合气体中于  $298 \text{ K}$  反应的红外光谱. 与图 5 相比, OCS 在预氧化处理的  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$  样品上仍有表面  $\text{HCO}_3^-$  物种 ( $1653, 1423 \text{ cm}^{-1}$ ) 生成, 在  $3770, 3732$  和  $3683 \text{ cm}^{-1}$  处也可以观察到表面  $-\text{OH}$  的负峰, 但是表面  $\text{SO}_4^{2-}$  物种 ( $1333 \text{ cm}^{-1}$ ) 的生成量相对于  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$  样品明显减少. 而位于  $1576 \text{ cm}^{-1}$  处表面  $\text{HSCO}_2^-$  物种的特征吸收峰随着反应的进行先增大后减小, 同时在  $1996$  和  $1938 \text{ cm}^{-1}$  处 OCS 的物理吸附也有着相似的变化<sup>[21,34]</sup>. 表面  $\text{HSCO}_2^-$  物种来源于 OCS 与表面  $-\text{OH}$  的反应, 热处理减少了表面  $-\text{OH}$  数量, 表面  $\text{HSCO}_2^-$  物种的形成相对于  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$  样品减少, 且表面  $\text{HSCO}_2^-$  物种向最终氧化产物表面  $\text{SO}_4^{2-}$  物种的进一步氧化也被显著抑制, 造成了表面  $\text{HSCO}_2^-$  物种的积累.

经过  $1473 \text{ K}$  焙烧后,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  样品的表面  $-\text{OH}$  数量已经很少, OCS 在  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  样品上除了水的红外吸收峰之外, 几乎没有观察到反应的发生<sup>[15]</sup>, 说明 OCS 在表面  $-\text{OH}$  很少的  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  样品上的催化水解反应极弱, 这与图 7 中的结果相一致. 这些实验结果证明在 OCS 催化反应中, 表面  $-\text{OH}$  在表面  $\text{HSCO}_2^-$  物种的形成中起主要作用, 而且也参与了表

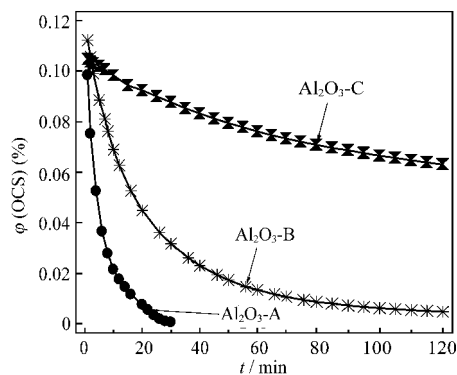


图 7 封闭体系中预氧化处理的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  样品上 OCS 气体浓度随时间的变化

Fig.7 Concentrations of gas-phase OCS versus time over the preoxidized  $\text{Al}_2\text{O}_3$  samples at  $298 \text{ K}$  in closed system

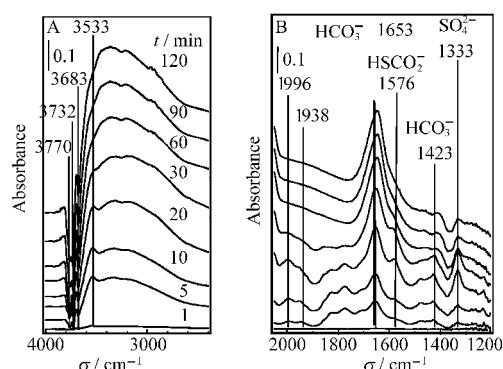


图 8 流通体系中预氧化处理的  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$  样品的红外光谱

Fig.8 *In situ* DRIFTS spectra of the preoxidized  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$  sample in flow system  
 $\varphi(\text{OCS})=0.05\%$ ,  $\varphi(\text{O}_2)=95\%$ ,  $T=298 \text{ K}$

面  $\text{HSCO}_2^-$  物种向表面  $\text{HSO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  物种的转化.

### 2.3.5 OCS 在 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 上催化反应生成硫酸盐的研究

上述实验表明, 在有氧室温条件下, OCS 在  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$  上发生催化反应, 并最终生成了表面  $\text{SO}_4^{2-}$  物种, 但红外光谱难以对生成的硫酸盐进行准确的定量分析. 因此, 利用离子色谱对 OCS 在  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$  上生成的硫酸盐进行了定量研究.

OCS 在  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$  上反应生成的硫酸盐随反应时间的变化如图 9 所示. OCS 在预氧化  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$  表面发生催化氧化反应生成的硫酸盐在开始阶段增加较快,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$  分别在  $2 \text{ h}$  和  $4 \text{ h}$  后逐渐减慢. 说明生成的硫酸盐在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面占据了反应的活性位使反应变慢, 这与原位红外图中 (图 5B、8B) 观察到的现象一致. 此外, OCS 在  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$  上的催化氧化反应比  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$  上的容易, 生成的硫酸盐的累积量也较大.

### 2.3.6 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 上 OCS 催化水解的氧中毒机理

基于上述实验结果, 我们提出了如图 10 所示的

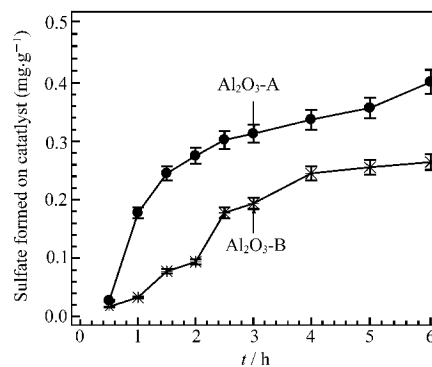


图 9 OCS 在预氧化处理  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$  样品上生成的表面硫酸盐的量与反应时间的关系

Fig.9 Sulfate formed on the preoxidized  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-A}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$  samples versus the reaction time at  $298 \text{ K}$

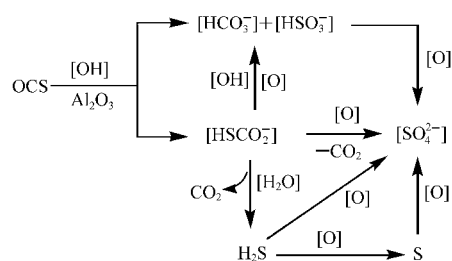


图 10 OCS 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上催化水解氧中毒的机理

Fig.10 Oxygen poisoning mechanism of the catalytic hydrolysis of OCS over  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sample

$\text{Al}_2\text{O}_3$  上 OCS 催化水解氧中毒的机理. 首先 OCS 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上的表面—OH 常温下反应生成表面  $\text{HSCO}_2$  中间体. 无氧时,  $\text{HSCO}_2$  物种发生催化水解生成  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{CO}_2$ . 有氧时,  $\text{HSCO}_2$  物种在表面氧物种和—OH 的作用下转化为表面  $\text{HSO}_3^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$  物种,  $\text{HSO}_3^-$  进一步氧化生成表面  $\text{SO}_4^{2-}$  物种.  $\text{H}_2\text{S}$  可与表面氧物种反应生成活性很高的单质硫,  $\text{H}_2\text{S}$  或单质硫在表面氧物种的作用下转化为硫酸盐. 当表面氧物种被消耗掉,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  能活化载气中的分子氧形成新的表面氧物种, 反应得以继续进行直至  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面被表面  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  物种所占据, 反应终止. 表面氧物种和—OH 在 OCS 催化水解氧中毒中起着重要的作用.

### 3 结论

造成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上 OCS 催化水解氧中毒的主要原因是 OCS 很容易在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面发生常温催化水解反应生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  气体、单质硫和表面  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{HSO}_3^-$  及  $\text{SO}_4^{2-}$  物种. 吸附态的 OCS 能与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面的—OH 发生反应生成 OCS 催化水解和催化氧化的关键中间体  $\text{HSCO}_2$ . 表面氧物种和—OH 在 OCS 的氧中毒中起着重要作用. 当—OH 数量减少(热处理后的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )或表面氧物种减少时(还原处理后的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对 OCS 的催化氧化能力减弱, 表面  $\text{HSCO}_2$  中间体的进一步氧化被抑制, 可以防止  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对 OCS 的氧中毒. 其中, 还原气氛和还原预处理是有效抑制 OCS 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上被氧化为表面  $\text{SO}_4^{2-}$  物种的有效途径.

### References

- Rhodes, C.; Riddel, S. A.; West, J.; Williams, B. P.; Hutchings, G. *J. Catal. Today*, **2000**, *59*: 443
- Watts, S. F.; Roberts, C. N. *Atmos. Environ.*, **1998**, *33*(1): 169
- Pearson, M. J. *Hydrocarbon Proc.*, **1981**, *60*(4): 131
- Liu, Z. T.; Li, Y. W.; Zhou, J. L.; Zhang, B. J. *Natural Gas Chemical Industry*, **1994**, *19*(5): 15 [刘昭铁, 李永旺, 周敬来, 张碧江. 天然气化工, **1994**, *19*(5): 15]
- Crutzen, P. J. *Geophys. Res. Lett.*, **1976**, *3*: 73
- Watts, S. F. *Atmos. Environ.*, **2000**, *34*(5): 761
- Li, X. X.; Liu, Y. X.; Wei, X. H. *Modern Chem. Industry*, **2004**, *24*(8): 19 [李新学, 刘迎新, 魏雄辉. 现代化工, **2004**, *24*(8): 19]
- West, J.; Williams, B. P.; Young, N.; Rhodes, C.; Hutchings, G. J. *Catal. Comm.*, **2001**, (2): 135
- Wang, H.; Tan, S. S.; Guo, H. X. *Coal Chem. Industry*, **1991**, *56* (3): 28 [王辉, 谈世韶, 郭汉贤. 煤化工, **1991**, *56*(3): 28]
- Liang, M. S.; Li, C. H.; Guo, H. X.; Xie, K. C. *Chin. J. Catal.*, **2002**, *23*(4): 357 [梁美生, 李春虎, 郭汉贤, 谢克昌. 催化学报, **2002**, *23*(4): 357]
- Fiedorow, R.; Léatuté, R.; Dalla Lana, I. G. *J. Catal.*, **1984**, *85*(2): 339
- Zhang, Q. L.; Guo, H. X. *Chin. J. Catal.*, **1988**, *9*(2): 131 [张青林, 郭汉贤. 催化学报, **1988**, *9*(2): 131]
- Liang, M. S.; Li, C. H.; Guo, H. X.; Xie, K. C. *J. Fuel Chem. Tech.*, **2002**, *30*(4): 347 [梁美生, 李春虎, 郭汉贤, 谢克昌. 燃料化学学报, **2002**, *30*(4): 347]
- Lin, J. Y.; Guo, H. X.; Xie, K. C. *J. Ningxia University (Natural Science Edition)*, **2001**, *22*(2): 192 [林建英, 郭汉贤, 谢克昌. 宁夏大学学报(自然科学版), **2001**, *22*(2): 192]
- Liu, J. F.; Yu, Y. B.; Mu, Y. J.; He, H. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*(7): 3225
- He, H. *Acta Scientiae Circumstantiae*, **2003**, *23*(2): 224 [贺泓. 环境科学学报, **2003**, *23*(2): 224]
- Aytam, H. P.; Akula, V.; Janmanchi, K.; Kamaraju, S. R. R.; Panja, K. R.; Gurram, K.; Niemantsverdriet, J. W. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*: 1024
- Bhattacharya, I. N.; Gochhayat, P. K.; Mukherjee, P. S.; Paul, S.; Mitra, P. K. *Mater. Chem. Phys.*, **2004**, *88*: 32
- Lu, H.; Sun, H.; Mao, A.; Yang, H.; Wang, H.; Hu, X. *Mater. Sci. Eng. A*, **2005**, *406*: 19
- Morterra, C.; Magnacca, G. *Catal. Today*, **1996**, *27*: 497
- Lavalley, J. C.; Travert, J.; Chevreau, T.; Lamotte, J.; Saur, O. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, *4*: 146
- Lavalley, J. C.; Aboulayt, K.; Lion, M.; Bachelier, J.; Hebrard, J. L.; Luck, F. Symposium on  $\text{NO}_x$  and  $\text{SO}_2$  control in stationary sources. Am. Chem. Soc. Atlanta Meeting, April 14–19, 1991:43
- Tubergen, M. J.; Lavrich, R. J.; McCargar, J. M. *J. Chem. Edu.*, **2000**, *77*: 1637
- Amenomiya, Y.; Morikawa, Y.; Pleizier, G. *J. Catal.*, **1977**, *46*: 431
- Nemeth, L.; Gati, G.; Gervasini, A.; Auroux, A.; Mink, G.; Pap, I. S.; Szekely, T. *Appl. Catal.*, **1990**, *64*: 143
- Molina, R.; Centeno, M. A.; Poncelet, G. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*: 6036
- Saur, O.; Bensitel, M.; Mohammed Saad, A. B.; Lavalley, J. C.; Tripp, C. P.; Morrow, B. A. *J. Catal.*, **1986**, *99*: 104
- Lavalley, J. C. *Catal. Today*, **1996**, *27*: 377
- Meunier, F. C.; Ross, J. R. H. *Appl. Catal. B*, **2000**, *24*: 23
- Sahibed-Dine, A.; Aboulayt, A.; Bensitel, M.; Mohammed Saad, A. B.; Daturi, M.; Lavalley, J. C. *J. Mol. Catal. A*, **2000**, *162*: 125
- Mitchell, M. B.; Sheinker, V. N.; White, M. G. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*: 7550
- Peri, J. B.; Hannan, R. B. *J. Phys. Chem.*, **1960**, *64*: 1526
- Peri, J. B. *J. Phys. Chem.*, **1965**, *69*: 220
- Hoggan, P. E.; Aboulayt, A.; Pieplu, A.; Nortier, P.; Lavalley, J. C. *J. Catal.*, **1994**, *149*: 300
- James, W. H.; William, F. B. *Thermochimica Acta*, **1996**, *288*: 179