

华东师范大学

硕士学位论文

MgAlZnFeCe类水滑石材料的制备、表征及其在FCC再生烟气硫转移中的应用

姓名：赵月昌

申请学位级别：硕士

专业：物理化学

指导教师：杨建国

20080501

摘 要

流化催化裂化(FCC)是炼厂生产汽柴油的主要方法,原料油中约 5-10%的硫在 FCC 反应器中沉积在催化剂表面,在再生器中随烧焦过程被转化成 SO_x ,随再生烟气排入大气而污染环境。与其它控制 FCC 再生烟气中 SO_x 排放的措施相比,采用硫转移剂降低再生烟气中的 SO_x 排放的技术,比较适合现有 FCC 装置。目前典型的工业硫转移剂几乎都含有 2~3%的 V_2O_5 和 14%左右的 CeO_2 ,这就导致了硫转移剂毒性大、生产成本低;同时这种硫转移剂使用中还造成汽油硫含量的上升。因此,本论文设计了一种新型的 FCC 再生烟气硫转移剂,以镁、铝为活性组元,以过渡金属和稀土为助剂,首先制备了类水滑石材料前驱体,并通过热处理得到了硫转移剂,一方面解决了 SO_x 排放问题,同时抑制了汽油中硫含量上升的问题,降低了硫转移剂的毒性和生产成本。研究表明:

1. 采用共沉淀法将 Zn、Fe 引入类水滑石结构中。与 $\text{MgAl-LDO}(3)$ 和 $\text{MgAlZn-LDO}(\text{ZnO}=5\%)$ 相比, $\text{MgAlZnFe-LDO}(5\%, 5\%)$ 具有较好的氧化吸硫与还原脱硫活性,其还原脱硫速率随 Fe_2O_3 含量的增加而加快,饱和吸附硫容随镁铝摩尔比的增大而增大,在一定范围内,其性能不随 ZnO 含量变化而发生明显的变化。但是由于其高温热稳定性能较差,不适合作为硫转移剂的活性组分。
2. 在 $\text{MgAlZnFe-LDO}(5\%, 5\%)$ 中引入 CeO_2 , 发现 CeO_2 不仅具有较好的促进氧化 SO_2 能力,而且具有抑制粒子烧结的功能,制备的 MgAlZnFeCe-LDO 硫转移剂的氧化吸硫速率明显加快,同时 MgAlZnFeCe-LDO 的热稳定显著提高。通过对 Fe 和 Ce 的协同作用的研究发现,当 CeO_2 的含量达到 8% 时, MgAlZnFeCe-LDO 的氧化吸硫速率不再发生明显的变化。 MgAlZnFeCe-LDO 是一种很好的硫转移剂。
3. 通过研究不同金属原料盐、晶化温度和时间、 Na_2O 含量以及 MgAlZnFeCe-LDO 水合重构对 MgAlZnFeCe 类水滑石及其复合氧化物结构与性能的影响,发现由金属的硝酸盐和盐酸盐合成的硫转移剂的物化性能和活性都没有差别;随着晶化温度升高和晶化时间增加, $\text{MgAlZnFeCe-LDH}(\text{CeO}_2=8\%)$ 的结构更加完整,粒子形貌更加规整;随着 Na_2O 含量增大,还原脱硫速率明显减慢;适宜的类水滑石焙烧温度为 800°C 。
4. 经过中试放大发现,制备的硫转移剂达到了小试的水平,中型提升管催化裂化装置的硫平衡数据表明,和空白实验相比,添加含有锌的硫转移剂能够有效抑制 FCC 汽油中的硫含量,但油品中的总硫仍有上升的趋势。

5. 以氧化镁、拟薄水铝石为原料, 以 Zn、Fe、Ce 的氯化盐为助剂, 水热合成了类水滑石材料, 并通过热处理制备了硫转移, 提高了生产中的浆液固含量。结果表明: 适宜的固含量在 15%-20%; 采用水热法合成的前驱体材料具有典型的类水滑石结构, 但有少量 MgO 不能完全进入水滑石层板中, 以 Mg(OH)₂ 的形式存在; Mg(Al)O 吸硫后的 MgSO₄ 具有良好的还原能力, 而 MgO 吸硫后还原能力相对下降; 硫转移剂具有良好的循环使用性能。

6. 制备的硫转移剂各活性组元在硫转移过程中的作用: MgO 是吸收 SO_x 的唯一活性组分, Al₂O₃ 起保持材料结构的作用; Fe₂O₃ 既是氧化 SO₂ 的促进剂又是还原 MgSO₄ 的促进剂; CeO₂ 是一种很好的氧化 SO₂ 的促进剂, 但对 MgSO₄ 的还原贡献不大; ZnO 对氧化吸硫与还原脱硫都没有贡献, 但其可以与 Al₂O₃ 共同作用起到抑制 FCC 汽油中硫含量的作用。

本论文工作为制备硫转移剂的工业放大和应用提供了有价值的数据和理论依据。

关键词: 类水滑石、硫转移剂、前驱体、共沉淀、水热法、氧化吸硫、还原脱硫

Abstract

The Fluid Catalytic Cracking (FCC) is one of the major gasoline-producing process in refinery. About 5-10 % of feed sulfur deposited in the coke on FCC catalysts is converted into SO_x in regenerator, and then emission of SO_x from flue gas of FCC caused the pollution of air. Compared with other measures to control SO_x emission from FCC, sulfur-transfer additives technology is more suitable for the present FCC equipments. There are about 2~3% V₂O₅ and 14% CeO₂ in present Sulfur-transfer additive which are bad for use. At the same time, the sulfur increases in gasoline.

In our research, we have developed a kind of novel sulfur-transfer additives used Mg and Al as the active species with transition metal and rare-earth as aids. The novel sulfur-transfer additives aimed to control the increase of sulfur in FCC gasoline and to reduce the toxicity and producing costs is calcined hydrotalcite-like compounds.

The results are summarized as follows:

1. Mg²⁺ in the hydrotalcite can be substituted partially by Zn²⁺ and Fe³⁺ in the course of coprecipitation. SO_x adsorption-reduction activity of MgAl-LDO(3), MgAlZn-LDO(Zn=5%) and MgAlZnFe-LDO(5%, 5%) was studied and the results showed that SO_x adsorption rate of MgAlZnFe-LDO increased with the increase of Fe₂O₃ content, and SO_x saturation-adsorption capacity increased with the increase of molar ratio of Mg to Al, and its activity did not change with ZnO content in LDO to a certain scope. MgAlZnFe-LDO cannot act as the active material precursor of sulfur-transfer additive because of its thermal instability.
2. SO_x adsorption-reduction rate of MgAlZnFeCe-LDO increased quickly when CeO₂ was introduced because its good ability for the oxidation of SO₂ to SO₃ and the inhibition of particles sintering. SO_x adsorption-reduction rate of MgAlZnFeCe-LDO did not change when CeO₂ content reached 8 % (wt), and thermal stability of MgAlZnFeCe-LDO increased obviously at same time. So MgAlZnFeCe-LDO was a nice active material precursor of sulfur-transfer additive.
3. Effects of Na₂O content, time and temperature of crystallization, raw material and memory effect on the performance of MgAlZnFeCe-LDO were investigated. Results showed SO_x-reduction rate slowed quickly with Na₂O content increasing, the structure and the particles size of MgAlZnFeCe-LDH (CeO₂=8%) became perfectly and large, the performance of MgAlZnFeCe-LDH(CeO₂=8%) prepared from nitrate and hydrochloric salts did not show difference. The seasoned temperature for calcined

MgAlZnFeCe-LDH was 800 °C.

4. The physicochemical properties and SO_x oxidation-adsorption activity of products in the pilot trial were as same as those of the sample prepared in lab. Sulfur equilibrium data from circulating fluid vertical riser indicated that sulfur in FCC gasoline was controlled when the sulfur-transfer additive containing ZnO was used compared with that without sulfur-transfer additive, but the whole sulfur in product oil increased.

5. MgAlZnFeCe hydrotalcite-like precursors were prepared by a hydrothermal method using MgO as magnesium resource and pseudoboehmite as aluminum resource, and using metal chlorides of Zn、Fe、Ce as catalytic additives. MgAlZnFeCe complex oxides were prepared by decomposition of MgAlZnFeCe hydrotalcite-like precursors at 700 °C for 6 h, and were used for the removal of SO_x from FCC flue gas. The suitable solids content is 15% to 20%; aging temperature is 150 with 40h. Using this method, hydrotalcite-like compound was the major component while the minor phase was Mg (OH)₂ as the impure phase. MgAlZnFeCe Complex Oxide achieves high oxidative adsorption rate, short saturation time, and large reductive capacity.

6. Results showed that MgO was the only active material for SO_x adsorption, Al₂O₃ contributed to the structure of sulfur-transfer additive, Fe₂O₃ was not only the catalyst for oxidating SO₂ to SO₃, but also the catalyst for reducing MgSO₄, CeO₂ was a very nice catalyst for oxidating SO₂ to SO₃, but had no significant contribute to the reduction of MgSO₄, ZnO and Al₂O₃ contributed to control sulfur in FCC gasoline, but ZnO had no activity on SO_x oxidation-adsorption.

This work will provide the valued data and theoretic bases for the production and application in industry scale of sulfur transfer additive.

Keywords: hydrotalcite-like compound, sulfur-transfer additive, precursor, coprecipitation-thermal treatment, hydrothermal synthesis, SO_x adsorption-reduction

学位论文独创性声明

本人所呈交的学位论文是我在导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确说明并表示谢意。

作者签名： 赵月昌 日期： 2008.6.02

学位论文授权使用声明

本人完全了解华东师范大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或其指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅。有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

学位论文作者签名： 赵月昌 导师签名： 杨建国

日期： 2008.6.02 日期： 2008.6.03

第一章 绪论

1.1 选题的背景和问题的提出

近年来,随着世界环境问题的日益突出,工业释放所造成的空气污染问题受到广泛的关注。硫氧化物(SO_x)是最常见的大气污染物之一^[1-3],SO_x的排放不仅对人体有害,还会引起酸雨,尤其是大气中SO₂可以导致多种呼吸器官疾病和更多诱发心血管疾病,而且SO₂在环境中形成的酸沉积会引起江河湖泊的酸化,对植物和农作物造成损害。此外,酸沉积能加速大气中的各种建筑物及设备的严重腐蚀。同时由于烟气中SO_x含量的增加,致使再生烟气露点温度升高。为避免露点腐蚀,不得不提高排烟温度,浪费了大量热源,增加了装置能耗^[4]。据报道,全国已有十几套FCC的再生器或三旋壳体由于产生露点应力腐蚀,大量产生裂纹;也有装置出现过余热锅炉系统和烟气管道膨胀节露点应力腐蚀,使装置的安全、稳、长、满、优运转受到了严重的威胁。

在全国的600多个城市中,大气环境质量符合国家一级标准的城市不到1%。目前已有62.3%的城市SO₂年平均浓度超过国家环境空气质量二级标准,日平均浓度超过了三级标准。一些大城市上空的颗粒物和二氧化硫浓度已经超过世界卫生组织及国家标准的2-5倍^[5]。据有关统计,目前酸雨污染每年给我国造成的损失超过1100亿元^[6]。

因此,削减SO_x的排放量,控制大气SO_x污染、保护大气环境质量,提升人类生存环境的质量,实现生态环境和社会的可持续发展,是目前及未来相当长时间内我国环境保护的重要课题之一。

催化裂化装置是炼油厂污染排放比较严重的装置之一,在美国炼厂比较集中的地方,SO_x排放量占总排放量的12%,其中87%是由FCC装置排放的^[7]。随着环境保护法的日趋严格,导致必须减少包括流化催化裂化(FCC)装置在内的各种装置的SO_x排放量。

1.1.1 FCC 过程中 SO_x 的来源

从FCC再生器排出的SO_x量是由原料油中硫的数量、焦炭产率和转化率等因素综合决定的。一般来说,FCC原料油中约45%~55%的硫在反应器中转化成H₂S,进入干气;35%~45%进入到液体产品;5%~10%沉积在催化剂表面,随焦炭带入到再生器中,在催化裂化再生器中生成SO_x(一般为90%的SO₂和10%的SO₃的混合物),随烟气一起排入大气,这就是FCC装置中SO_x的来源^[8]。1999年全国催化裂化装置总加工能力约为91.175Mt/a,其中渣油催化能力约为

42Mt/a, 按催化原料硫含量 0.2 % (质量分数) 估计, 每年将有超过 40kt 的 SO_x 排入大气, 对大气环境造成严重污染。2005 年总的原油加工能力已达 $3.25 \times 10^8 \text{t/a}$ 。但是随着我国经济的增长, 仍满足不了对石油燃料的需求。2004 年中国进口原油 $12\,281 \times 10^4 \text{t}$ (净进口 $11\,732 \times 10^4 \text{t}$), 进口含硫原油逐年增加, 已由 2001 年 $2343 \times 10^4 \text{t}$ 、2003 年 $3009 \times 10^4 \text{t}$ 增加至 2004 年 $3452 \times 10^4 \text{t}$, 每年增加 $300 \times 10^4 \text{t}$ 之多, 且多为含硫原油, 这又进一步增加了环境污染物 SO_x 的排放^[9]。

为此, 如何降低 FCC 装置中的 SO_x 排放已成为世界各大催化剂公司研究的热点问题之一。

1.1.2 控制 FCC 再生烟气中 SO_x 排放的措施

美国的新能源质量标准(NSPS)指定了四种可以用来减少二氧化硫排放的选择方案和每一种方法的界限^[8,10-13]。这些方案是:

(1) 加工低硫原油(含硫量小于 0.3w %)

目前, 加工低硫原油对多数炼厂来说是不现实的。

(2) 原料加氢脱硫(HDS)

对 FCC 原料进行加氢脱硫已被证明对减少二氧化硫的排放是行之有效的。同时它还可以改善 FCC 的产品分布, 减少 FCC 液体产品的硫含量, 而且还可以脱除足够多的镍来满足悬浮颗粒物排放的要求。但这种方法成本高, 需要最大的投资, 对于含硫较大的原料是合适的。

(3) 烟气洗涤脱硫(FGS) 技术

烟气脱硫技术可分为干法(含半干法) 脱硫和湿法脱硫。干法脱硫是使用固体吸收剂、吸附剂或催化剂除去废气中的 SO_2 , 常用的方法有活性炭吸附法、分子筛吸附法、氧化法和金属氧化物吸收法等。干法脱硫的最大优点是治理中无废水、废酸的排出, 减少了二次污染; 缺点是脱硫效率低, 设备庞大。湿法脱硫采用液体吸收剂洗涤烟气以除去 SO_2 , 常用的方法有石灰石/石膏法、钠碱吸收法、氨吸收法、铝法、催化氧化和催化还原法等。湿法脱硫所用设备比较简单, 操作容易, 脱硫效率高。但脱硫后烟气温度较低, 不利于烟气的扩散。这种方法受工艺条件的影响, 也需要大量的设备投资, 同时产生的大量废物, 又造成二次污染。

(4) 使用硫转移剂

硫转移剂技术是一种在线控制 SO_x 排放的非常有前景的技术, 该工艺不需要增加新的设备, 节省投资。硫转移剂技术即在催化裂化装置中加入脱硫助剂, 在再生器中吸收硫氧化物形成硫酸盐, 然后在反应器中以硫化氢的形式释放处吸收的硫, 达到降低硫氧化物排放的目的。

脱硫费用可分为设备投资和操作费用两部分。在控制催化裂化装置 SO_2 排放的技术中, 原料油预加氢投资最大, 烟气脱硫次之, 使用硫转移剂投资最

小。这是因为使用硫转移剂不需要增加新的设施，只需增加少许助剂费用，即可有效地降低 SO_x 的浓度，特别适合烟气 SO_x 含量不大于 $2500 \mu\text{g}/1$ 的装置。而且该方法不仅能够减少 SO_x 排放，而且同时增加了单质S的产量，是一种接近“绿色”的工艺过程。因此，硫转移剂技术被认为是最有发展前途的技术。

1.1.3 硫转移剂技术的特点及研究进展

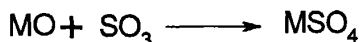
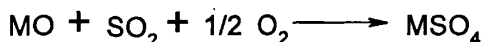
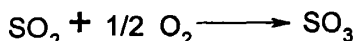
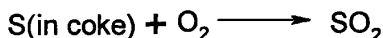
1.1.3.1 硫转移剂的作用机理

将硫转移剂与裂化催化剂物理掺和，并使之循环在FCC装置的反应器和再生器之间^[7]（详见附录一）。在再生器中硫转移剂与 SO_3 发生反应并在硫转移剂表面上形成稳定的金属硫酸盐；形成硫酸盐后的硫转移剂与再生后的裂化催化剂一起循环到反应器中，硫转移剂上以硫酸盐形式吸附的硫在反应器的还原条件下直接以 H_2S 的形式释放出来或转化为金属硫化物，随后在汽提器中进一步转化并释放出 H_2S ；这部分 H_2S 与裂化反应生成的 H_2S 一起作为硫回收装置的原料。而脱附硫后的硫转移剂再循环到再生器中，与 SO_3 再次吸附。

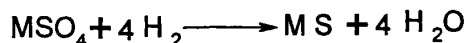
被释放的 H_2S 同反应器干气一起被分离出来，经下游的克劳斯（Claus）装置处理，以硫磺的形式回收，从而达到降低 SO_x 污染并达到变废为宝的目的。由于加入De- SO_x 添加剂而引起反应器干气中 H_2S 增加的量，通常为现有处理 H_2S 量的10%~15%，现有装置完全有能力处理这部分增加的量。

硫转移剂在再生器和反应器中所发生的化学反应可描述为^[14-16]：

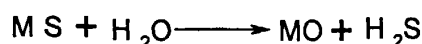
(1) 硫转移剂在再生器中与 SO_3 反应：



(2) 硫转移剂在提升管反应器中：



(3) 硫转移剂在汽提段中：



1.1.3.2 硫转移剂应具备的性能

从硫转移剂的作用过程可以看出,硫转移剂必须具备促进 SO_2 氧化、吸收 SO_3 形成硫酸盐和促进硫酸盐分解、还原的作用。具体表现为以下功能^[7,8]:

- (1) 再生器中:能够将 SO_2 迅速氧化成 SO_3 ,并能化学吸收 SO_3 生成热稳定性的硫酸盐。
- (2) 提升管反应器中:硫酸盐能够迅速被还原生成 H_2S 和金属氧化物或金属硫化物,因为硫转移剂在反应器中的停留时间短。
- (3) 汽提段:金属硫化物能够迅速被水蒸气还原生成 H_2S 和金属氧化物。
- (4) 硫转移剂的物化性能与催化裂化催化剂相似的物理性质,例如筛分组成、抗磨指数等,以适应催化裂化装置的流化操作。
- (5) 硫转移剂不能对裂化剂活性和产品分布产生不良影响。

1.1.3.3 硫转移剂的研究进展

1.1.3.3.1 SO_x 转移剂基础研究

(1) 氧化物

对于硫转移剂物质的选择是以金属氧化物为出发点的。Lowell 等^[17]人通过热力学计算得出47种能够吸附 SO_2 的氧化物,通过试验从中优选出16种有用的金属氧化物吸附剂,包括铈、铝、钛等,但是由于硫酸镁的分解温度太高,氧化镁并未被选中。这是因为Lowell 等人在计算时没有考虑吸附剂吸附 SO_x 形成的硫酸盐在还原气氛中再生的可能性,只是考虑了硫酸盐进行热分解的可能性。Baron^[18]从更适合催化裂化工艺条件的角度,对硫酸盐的分解与还原条件进行了进一步研究,将候选金属氧化物的范围进一步缩小,优选出Ce、Al、Co、Ni和Fe。

SO_x 是强酸性氧化物,因此碱性越强,对吸附效果越好^[15]。人们通过研究发现,钙和镁的氧化物^[19,20]、载镁的氧化硅-氧化镁的组合物^[24]具有吸附 SO_x 的能力。活性氧化铝,浸钠、锰或磷的氧化铝均可用作 SO_x 吸附剂。而CaO基硫转移剂是最初研究的材料,但 CaSO_4 稳定性好,不适应于FCC系统。后来更多的研究结果证明, MgO 、 Al_2O_3 、 La_2O_3 和 CeO_2 基的催化剂更适合FCC系统^[7]。

JinS. Yoo^[21,22]对 $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 CeO_2/MgO 、 $\text{CeO}_2/\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ 的硫转移作用进行了详细研究,对它们的氧化吸硫和还原性能进行了对比。结果发现 $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的饱和吸附硫容比较低,而且氧化吸硫形成的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 热稳定性差,在 580°C 就开始分解,而FCC再生器的温度均高于 600°C ,一般在 $650\text{--}775^\circ\text{C}$;对 CeO_2/MgO 而言, MgO 碱性比 Al_2O_3 强,其吸附效果是 Al_2O_3 的5.2倍,但在吸硫后生成的 MgSO_4 组分稳定且不易还原分解,在 780°C 下不会分解,在 H_2 下也不能完全还原,同时 MgO 的密度较小,导致硫转移剂的抗磨指数低;镁铝尖晶石由于具备了 MgO 和 Al_2O_3 在脱硫方面的优点,所以成为一种有效的 SO_x 脱除剂。研究发

现, $\text{CeO}_2/\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ 的吸硫能力与 CeO_2/MgO 相当, 远远高于 $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的吸硫能力, 而 $\text{CeO}_2/\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ 比 CeO_2/MgO 更容易还原, 因此 $\text{CeO}_2/\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ 更具有工业应用的前景。

(2) 氧化还原促进剂

Lowell 等^[17]按照氧化 SO_2 生成 SO_3 的能力, 亦即促进再生器中 SO_2 氧化吸附的能力, 将金属氧化物进行了排列。优先选出的是铂, 它可以作为氧化剂, 但它价格昂贵, 在实际 FCC 条件下并不十分有效。

1986年, 含有钒的 SO_x 转移剂 (DESOXTMKD2310) 被首次提出, 该助剂是非化学计量尖晶石和含有过量 MgO 的 Mg_2Al 尖晶石。含有 $\text{MgAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{MgO}$ 或者 $\text{MgAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{MgO}$ 的非化学计量尖晶石组成和性能的相互关系已在文献^[23]中进行广泛讨论。钒组元既能增强 SO_2 的氧化速率, 又能在反应器里将硫酸盐快速还原为硫化物, 在今天的 SO_x 转移剂里都毫无例外地含有质量分数为 2%~5% 的钒组分。而 V_2O_5 是一种毒性特别大的金属氧化物, 它不但会给生产工人和环境带来严重的污染, 而且会造成催化剂永久失活。

稀土氧化物 CeO_2 被认为是最适合作 SO_x 脱除剂的氧化组分。但由于 CeO_2 价格昂贵, 一般与其他氧化还原助剂一同使用。

1.1.3.3.2 技术发展

70 年代初, 国外许多公司和科研机构对减少 FCC 装置再生器中 SO_x 的排放进行了探索引进、开发 SO_x 催化助剂控制技术并实现工业化。从事该催化助剂技术发展领域的国外主要公司有 Amoco、Intercat、Chevron、Engelhard、Texaco 和 Union Oil 等。我国对硫转移剂的研制起步较晚, 从上世纪 90 年代才开始有研究报告, 国内虽对硫转移剂进行过试用, 但由于种种原因, 真正应用的并不多。

最初人们采用 Al_2O_3 , MgO 或其混合物最为硫转移剂, 但是他们的脱硫性能并不是十分理想。早在 1949 年, 美国 Amoco 公司^[24]开始使用硅镁 FCC 催化剂 (组成 MgO : 20%, Al_2O_3 : 15%, SiO_2 : 65%), 从而减少了烟气中的 SO_x 排放, 这种硫转移剂最明显的缺点是硫酸盐还原性能差、硫转移性能差。

真正的研究工作起始于 70 年代。继 Amoco 公司之后, Arco 开发了氧化铝型的 SO_x 转移剂, Davison 公司引入了负载稀土的氧化铝为基体的添加剂 Additive R, 但在再生器 730℃ 的操作温度下, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 具有热不稳定性。后来研究者们根据 MgO 和 Al_2O_3 的优点, 制备了镁铝复合氧化物硫转移剂, 但是仍存在 MgSO_4 无法还原的缺陷。Amoco 公司开发了 HRD2276、HRD2277 SO_x 脱除剂。前者主要成分为含铈的化学计量镁铝尖晶石, 在 1983 年实现了工业化。1984 年, 主要成分为 $\text{CeO}_2/\text{MgAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{MgO}$ 的 HRD2277 也推向了市场。

Grace & Co.-Conn. 等公司在镁铝复合氧化物硫转移剂中引入了稀土元素, 制

得了化学组成为 $\text{MgO}-\text{Re}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的硫转移剂^[25-27]，虽然解决了氧化吸硫速率和耐磨性能的问题，但仍然无法克服 MgSO_4 还原性能差的弊端。

由于镁铝尖晶石具有热稳定性高、比表面积大、耐磨性能好，由其生成的硫酸盐易于还原性能好等特点，能满足硫转移剂的大部分要求，80年代中期，国外一些石油公司集中于多组分脱硫助剂的研究，其中研究最多的为尖晶石^[28,29]系列，如 $\text{X}[\text{Y}_2]\text{O}_4$ 型： FeCr_2O_4 、 MgAl_2O_4 、 ZnAl_2O_4 等； $\text{X}[\text{XY}]\text{O}_4$ 型： $\text{Zn}(\text{ZnTi})\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}(\text{CoFe})\text{O}_4$ 等。其中 MgAl_2O_4 是最基本的，它能满足脱硫助剂的大部分要求，并且发现固溶体尖晶石 $\text{MgAl}_2\text{O}_4\cdot\text{MgO}$ 的脱硫性能非常良好。

近年来有关硫转移的研究方向趋向如如何使尖晶石在FCC工艺操作条件下具有良好的脱硫性能和再生性能。人们尝试在尖晶石中掺入一种或多种过渡金属氧化还原促进剂（如Cu、Ce、V）等。但是尖晶石系列的硫转移剂存在的缺点的是 MgO 含量低，即使尖晶石混合固溶体 $\text{MgAl}_2\text{O}_4\cdot\text{MgO}$ 中，Mg和Al的摩尔比也只有1/1。而硫转移剂中 MgO 是吸收 SO_x 的主要活性组元， MgO 含量越低，硫转移剂的饱和和吸附硫容就越小。如果再生烟气中 SO_x 的浓度高时，就要增加硫转移剂的添加量，这样会因稀释FCC催化剂的浓度而对FCC催化剂的裂化活性和产品分布产生不良影响。

上世纪80年代末以来，Akzo N. V. 和Intercat Inc. 公司开发了高镁铝摩尔比的类水滑石系列硫转移剂，并在工业上得到了推广应用^[30-36]。最近Intercat 公司开发的Soxgetter 是一种基于水滑石($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18}\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$)的固体硫转移助剂，区别于基于镁-铝尖晶石的其它技术。水滑石呈层状结构，易于 SO_x 进入；决定 SO_x 脱除效率的关键参数是助剂中氧化镁含量。但是他们制备的类水滑石硫转移剂也有其缺点，如硫转移剂中含有毒性较大的 V_2O_5 和大量较为昂贵的 CeO_2 。

也有研究者们将 MgO 引入到FCC催化剂中来制备硫转移剂^[37]，由于 MgO 是碱性氧化物，引入到FCC催化剂中一方面会影响其裂化活性，另一方面因不含还原促进剂给还原再生带来困难，所以FCC催化剂负载 MgO 这一类硫转移剂的应用也受到限制。后来虽然有关于FCC催化剂负载 MgAlFeCe 复合氧化物的研究报道^[38,39]，但一直未见应用到工业FCC装置上，可能是因FCC催化剂活性受到影响的缘故。

也有人制备了液体硫转移剂^[40]，其硫转移原理与固体硫转移剂完全相同，只是在加注方式上不同，液体硫转移剂一般随原料油一起注入反应器中，在催化裂化条件下液体硫转移剂与裂化剂充分接触使其有效组分分散沉积在裂化剂表面，裂化剂作为硫转移剂活性组分的载体。液体硫转移剂的制备原理仍是FCC催化剂负载活性组分。

国内北京石油化工科学研究所的蒋文斌等在硫转移催化剂研究方面做了大

量的工作^[41]。他们采用酸法制备镁铝尖晶石载体，在其上负载一定量的CeO₂、V等活性金属氧化物作为硫转移催化剂。华东理工大学的李承烈等人在以镁铝尖晶石为载体的硫转移剂的制备方面做了大量的研究工作^[42,43]。他们分别采用酸法和碱法制备了镁铝尖晶石载体，并负载一定的活性组分进行了硫转移性能的研究。

目前工业应用的典型的DE-SO_x剂含有36%~40%氧化镁、46%~50%的氧化铝、10%~14%的氧化铈和2%~3%的氧化钒。镁和铝在再生器和反应器中分别扮演吸收SO_x和释放H₂S的角色。再生器中DE-SO_x剂里的铈起着氧化剂的作用，将SO₂氧化成SO₃。在提升管中有蒸汽的情况下，DE-SO_x剂里的钒帮助金属硫酸盐还原成金属氧化物。

由上可以看出，工业应用的硫转移剂中几乎都含有2~3%的V₂O₅和14%左右的CeO₂。V₂O₅是一种毒性特别大的金属氧化物，它不但会给生产工人和环境带来严重的污染，而且V₂O₅在再生器内与高温水蒸气作用可以形成挥发性钒酸H₃VO₄。H₃VO₄可以在催化剂的颗粒内和颗粒间进行迁移，并进入催化剂的活性组分Y分子筛的晶体内，与沸石上的Al,RE等的阳离子反应，使分子筛的晶体结构崩塌，催化剂基质也因熔化而烧结，造成催化剂永久失活^[44-46]。稀土铈的价格较为昂贵，如果含量较多，势必造成了硫转移剂生产成本过高（进口硫转移剂的价格在14万元/吨左右），给硫转移剂的使用推广造成了很大障碍。

同时，现有较好的硫转移剂制备方法是先制备MgAl尖晶石或MgAl水滑石，然后浸渍Ce和V（见附录2），这种方法导致高含量Ce和V在硫转移剂表面与体内分别不均、堵孔，使SO₂氧化成SO₃、吸附SO₃生成热稳定性的硫酸盐和硫酸盐还原放出H₂S的性能下降。

1.1.3.4 类水滑石及衍生物烟道气催化脱硫方面的研究进展

类水滑石(hydrotalcite-like compounds,简称HTLCs)，通式为[M²⁺_{1-x}M³⁺_x(OH)₂]^{x+}(Aⁿ⁻)_{x/n}·mH₂O^[47-50](M²⁺、M³⁺代表金属离子，A代表阴离子)，又叫层状双羟基金属复合氧化物(layered double hydroxides (LDHs))，是一种具有层状结构的阴离子粘土。它是一种由带正电荷的金属氢氧化物层和层间填充带负电荷的阴离子构成的。近些年来对于以类水滑石为前驱体的复合氧化物，在烟道气催化脱硫氮氧化物方面表现出良好活性也逐渐被人们所认识^[51-53]。许多研究表明，以类水滑石为前驱体的复合氧化物作为脱SO₂、

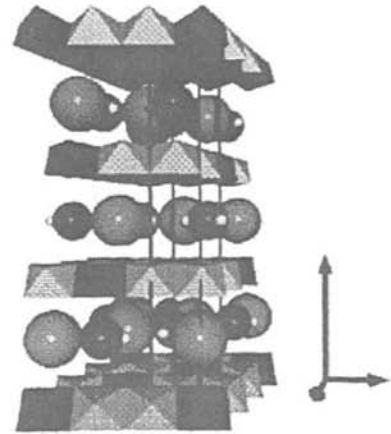


图 1.1 水滑石模型图

Figure 1.1 Hydrotalcite host lattice: grey: Mg(OH)₆-octahedron; blue: Al(OH)₆-octahedron; red: H₂O; green: CO₃²⁻ ions.

脱NO_x 催化剂同钙钛矿、ZSM-5 分子筛、金属氧化物及金属催化剂相比,表现出具有反应温度相对较低,催化活性和选择性相对较高并对烟道气体中水蒸气等毒物的抗中毒能力较强的特性^[54,55],是环境友好的催化材料。

类水滑石材料具有以下特点:

碱性 类水滑石材料层板是由金属氢氧化物构成的,具有一定的碱性,而且可以根据层板金属离子的组成对碱性进行调节^[56]。

记忆功能 现在的研究表明,类水滑石在受热时,低温段(200℃左右)失去层间的物理吸附水和结晶水,此时仍保持层状结构;高温段(250~450℃)会脱除层板上的羟基和层间阴离子碳酸根,分别生成水和二氧化碳;在450℃之前羟基完全脱除,生成复合氧化物。当一定的焙烧温度下,复合金属氧化物在一定的湿度(或水)和CO₂(或碳酸盐)条件下,可以重新恢复层状结构,这就是所谓的“记忆”功能^[57,58]。利用类水滑石的记忆功能可以向层间引入功能化的阴离子,用以调节其性能。

组成和结构的可控性 类水滑石层板上的金属阳离子可以被与之半径相近的其他金属阳离子同晶取代,层板间的阴离子也可以被其它的阴离子交换,所以具有层板金属阳离子可调变性和层间阴离子可交换性^[59,60],可以通过调变层板阳离子和层间阴离子来改变其组成和空间结构,从分子尺寸上对水滑石进行裁剪。

类水滑石及其复合氧化物的这些特性为设计和制备能满足特定需要的新型结构的材料提供了一条途径。类水滑石随着焙烧温度的不断升高发生热分解,依次经过失去结晶水、层板羟基缩水并脱除CO₂生成新的复合氧化物等阶段。因最终焙烧温度的不同,会形成体相均一的复合氧化物和尖晶石复合氧化物。由于复合氧化物体系同时呈现酸性和碱性中心位,而且酸性强度和碱性强度会随制备条件变化而发生变化^[61,62],同时不同金属离子在复合氧化物中相互作用可以产生活性位^[63]。

Bhattacharyya等^[15]利用类水滑石复合氧化物对流化床催化裂化(FCC)再生烟道气中SO₂ 催化吸附过程进行了研究,表明具有很高的吸附活性,同时可以再生重复利用。陈银飞等^[64]将类水滑石复合氧化物MgAlFe用于催化吸收脱SO₂过程,温斌等^[65]研究了铜类复合氧化物(MgAlCu)、铈类复合氧化物(MgAlCe)、铜铈类复合氧化物(MgAlCuCe)在同时脱除SO_x、NO_x、CO方面的研究。

在类水滑石硫转移剂技术发展中,AKZO先开发了脱硫剂,但只有1997年INTERCAT^[66]发明了独一无二的制备工艺,此工艺具有工业应用前景。该技术是基于水滑石MgAl₂(OH)₁₈·4.5H₂O的固体催化剂,与基于镁铝尖晶石的其他技术的区别是采用高镁含量的水滑石材料。其硫转移的活性组分组成见下表1.1^[66]

表1.1 INTERCAT公司硫转移剂的化学组成

Fig 1.1 Chemical properties of SO_x Reduction Additives of INTERCAT

| Chemical Analysis, wt%(oxide equivalent basis) | SOX-GETTER | | Supper SOX GETTER |
|--|------------|------|-------------------|
| | 2001 | 2002 | 2003 |
| MgO | 34.2 | 39.0 | 56.1 |
| Al ₂ O ₃ | 12.5 | 13.1 | 18.6 |
| CeO ₂ | 10.6 | 11.4 | 15.2 |
| V ₂ O ₅ | 2.6 | 2.8 | 4.3 |

类水滑石复合氧化物作为环境友好的新型催化材料，在烟道气催化脱SO₂、脱NO_x 方面研究近几年得到了广泛的关注，以类水滑石为前驱体，开发一种新型FCC再生烟气硫转移剂将是十分有意义的环保研究工作。

1.1.4 再生烟气硫转移与汽油脱硫的矛盾

据报道，国内硫转移剂工业试用后，再生烟气中SO_x的脱除率较为理想，但同时也出现了FCC汽油中的硫含量上升的现象^[67,68]。这是由于硫转移剂上生成的硫酸盐在提升管反应器中被还原再生时产生H₂S，使油气混合物中的H₂S增加，同时也增加了H₂S和烯烃反应的几率。如果不抑制这种反应的发生，必然会使油品中的硫含量上升。

目前主要有三种技术用于减少催化裂化汽油硫含量：（1）对原料进行加氢预处理；（2）催化裂化过程中加入降硫助剂；（3）催化裂化汽油加氢精制。与传统的FCC汽油加氢脱硫相比，采用直接添加FCC 汽油降硫助剂的技术，可在催化裂化反应过程中将有机硫化合物原位裂解脱除，并且不会造成汽油辛烷值的损失，该技术在经济上颇具吸引力^[69-72]。

美国Grace Davison 公司提出直接减少催化裂化汽油中硫含量的GSR 技术，采用主要组分是Al₂O₃ 负载Lewis 酸中心（首选ZnO 或锌的铝酸盐）即ZnO/ Al₂O₃ 为主要活性组元，开发出GSR21降硫助剂^[73]，并在欧美和北美得到了广泛应用，可使汽油的硫含量降低15~25%。近年来，Myrstad 等人的研究发现^[74]，镁铝尖晶石自身并没有FCC汽油脱硫的活性，但引入锌后，锌改性的镁铝尖晶石表现对于不同的硫化物表现出不同的脱除效果，可使催化裂化汽油的硫含量降低20~30%。王鹏^[72]在研究过程中发现锌铝尖晶石也具有非常明显的汽油脱硫性能。目前研究的汽油脱硫剂中主要的活性组分还是ZnO^[75-76]。

ZnO/ Al₂O₃的脱硫机理尚在研究之中，一般认为FCC 汽油硫含量高、以噻吩类硫化物为主，而噻吩类化合物是Lewis 碱，易于在Lewis 酸中心上吸附，有助于噻吩类硫化物发生氢转移反应，形成四氢噻吩类硫化物。而四氢噻吩类硫化物稳定性差，在高温下裂化为H₂S^[77]。

我国由于面临原料重质化和进口含硫甚至高硫原油的态势,炼厂正在采取相应的措施使重油催化裂化工艺来适应这些变化,这对炼油技术发展提出了新的要求,而FCC装置SO_x排放超标问题和再生器腐蚀现象已成为石化企业的后顾之忧。

1.2 本文的研究思路和主要内容

本论文研究的目的是设计一种适合工业化生产的廉价、低毒、高活性的新型FCC硫转移剂,该硫转移剂不仅要具有较好的烟气硫转移性能,同时能有效抑制油品中的硫含量上升,从而为硫转移剂的工业放大和应用提供有价值的数据和理论依据。

目前硫转移剂在工业生产和应用方面尚存在以下三个方面的主要问题:

- (1) 目前的硫转移剂几乎都含有2-3%的氧化钒和14%左右的氧化铈,存在毒性大、生产成本高的弊端。
- (2) 由于类水滑石在受热时会因发生分解而产生大量的水和气体,从而使硫转移剂颗粒变得比较疏松,甚至会因发生“热崩”而产生大量的细粉,从而降低其耐磨性能。
- (3) 硫转移剂在使用过程中会造成FCC汽油中的硫含量上升,这是生产清洁燃料所不允许的。

鉴于此,本论文的主要研究思路为:

第一部分:通过共沉淀——热处理制备方法制备硫转移催化剂。筛选出合适的配方、研究合成原料、制备方法等因素对类水滑石材料的影响及其衍生物的氧化吸硫和还原脱硫活性的影响。

(1) 以少量廉价、无毒的过渡金属铁完全取代价格较贵、毒性很大的金属钒。研究铁的引入量对类水滑石氧化吸硫与还原脱硫活性。解决硫转移剂生产过程中钒对操作工人和环境的严重污染问题,同时避免FCC装置中因加入含钒转移剂而造成催化剂“钒中毒”引起的沸石分子筛结构坍塌。

(2) 通过研究类水滑石中铁与铈的协同作用,在保持硫转移剂活性的前提下,大幅度减少硫转移剂中CeO₂的含量,降低硫转移剂的生产成本。

(3) 硫转移剂活性组分中引入ZnO来抑制FCC汽油中的硫含量的方法。解决硫转移剂使用过程中FCC汽油中硫含量上升的问题。

第二部分:利用拟薄水铝石为铝源,氧化镁为镁源,水热合成类水滑石材料并研究其在烟气脱硫方面的应用,以期提高工业生产过程中浆液的固含量。筛选出合适的制备工艺条件。

本论文的主要研究内容为:

(1) 首先合成类水滑石材料 $\text{MgAl-LDH}(3)$ 、 $\text{MgAlZn-LDH}(\text{ZnO}=5\%)$ 、 $\text{MgAlZnFe-LDH}(5\%, 5\%)$ 和 $\text{MgAlZnFeCe-LDH}(\text{CeO}_2=8\%)$ 及其衍生复合氧化物, 在经过气路改装的 WRT-3P 热重天平上通过模拟 FCC 再生—反应环境对其进行筛选, 筛选出适合作为硫转移剂活性组分其驱体的类水滑石材料。

(2) 考察各种因素对类水滑石复合氧化物氧化吸硫与还原脱硫性能的影响, 确定硫转移剂活性前驱体的类水滑石的最佳组成及工艺条件。

(3) 水热法合成类水滑石材料, 并研究其在再生烟气脱硫的应用

利用拟薄水铝石为铝源, 氧化镁为镁源, 水热合成类水滑石材料, 筛选出适宜的新型硫转移剂的水热合成工艺, 并研究其在烟气脱硫方面的应用,

第二章 实验部分

2.1 实验原料

| 试剂名称 | 试剂等级 | 生产厂家 |
|--|------|--------------|
| 硝酸镁 Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | AR | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 硝酸铝 Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O | AR | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 硝酸锌 Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | AR | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 硝酸铁 Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O | AR | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 硝酸铈 Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O | AR | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 氯化镁 MgCl ₂ ·6H ₂ O | AR | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 氯化铝 AlCl ₃ ·6H ₂ O | AR | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 氯化锌 ZnCl ₂ | AR | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 氯化铁 FeCl ₃ ·6H ₂ O | AR | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 氯化铈 CeCl ₃ ·6H ₂ O | 工业级 | 长沙得力稀土有限公司 |
| 氢氧化钠 NaOH | AR | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 无水碳酸钠 Na ₂ CO ₃ | AR | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 氧化镁 MgO | AR | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 拟薄水铝石 | 工业级 | 山东铝业股份有限公司 |

2.2 类水滑石材料的制备

2.2.1 MgAl-LDH 的合成

按照 $n(\text{Mg}^{2+})/n(\text{Al}^{3+})=3$ 配制镁盐和铝盐混合溶液 A, 氢氧化钠和碳酸钠的混合溶液 B 其中 $n(\text{OH}^-)=2[n(\text{M}^{2+})+n(\text{M}^{3+})]$, $n(\text{CO}_3^{2-})=1/2 n(\text{M}^{3+})$ 。在 65~70 °C, 剧烈搅拌条件下, A 和 B 同时滴加到盛有一定去离子水的三颈烧瓶中, 控制滴加速度, 保持浆液 pH=9~10。滴加完后继续搅拌 3 h, 装入聚四氟瓶中, 90 °C 静态晶化 24 h, 冷至室温, 抽滤, 洗涤至滤液呈中性, 100 °C 烘干 10 h, 得镁铝水滑石, 标记为 MgAl-LDH(3)。

2.2.2 MgAlZn-LDH 的合成

按照 $(n(\text{Mg}^{2+})/n(\text{Al}^{3+}))=3$, ZnO 占所得产物干基氧化物的一定比例配制镁盐、铝盐和锌盐的混合溶液 A, 制备方法同 2.2.1, 得到镁铝锌类水滑石, 标记为

MgAlZn-LDH (ZnO= 5%)。

2.2.3 MgAlZnFe-LDH 的合成

2.2.3.1 不同 $n(\text{Mg}^{2+})/n(\text{Al}^{3+})$ 的 MgAlZnFe-LDH 的合成

按照一定比例分别配制镁盐、铝盐、锌盐和铁盐的混合溶液 A ($n(\text{Mg}^{2+})/n(\text{Al}^{3+})=2, 3, 5$, ZnO, Fe_2O_3 均占所得产物干基氧化物的 5%), 制备方法同 2.2.1, 得到不同镁铝比的镁铝锌铁类水滑石, 分别标记为 MgAlZnFe-LDH (2)、MgAlZnFe-LDH (3)和 MgAlZnFe-LDH (5)。

2.2.3.2 不同 ZnO 含量的 MgAlZnFe-LDH 的合成

按照一定比例分别配制镁盐、铝盐、锌盐和铁盐的混合溶液 A, 其中 $n(\text{Mg}^{2+})/n(\text{Al}^{3+})=3$, ZnO 分别占所得产物干基氧化物的 4%、5%、6%、8%, Fe_2O_3 占所得产物干基氧化物的 5%, 制备方法同 2.2.1, 得到不同氧化锌含量的镁铝锌铁类水滑石, 分别标记为 MgAlZnFe-LDH (ZnO=4%)、MgAlZnFe-LDH (5%)、MgAlZnFe-LDH (ZnO=6%)、MgAlZnFe-LDH (ZnO=8%)。

2.2.3.3 不同 Fe_2O_3 含量的 MgAlZnFe-LDH 的合成

按照一定比例分别配制镁盐、铝盐、锌盐和铁盐的混合溶液 A, 其中 $n(\text{Mg}^{2+})/n(\text{Al}^{3+})=3$, ZnO 占所得产物干基氧化物的 5%, Fe_2O_3 分别占所得产物干基氧化物的 3%、4%、5%、6%、7%, 制备方法同 2.2.1, 得到不同氧化铁含量的镁铝锌铁类水滑石, 分别标记为 MgAlZnFe-LDH ($\text{Fe}_2\text{O}_3=3\%$)、MgAlZnFe-LDH ($\text{Fe}_2\text{O}_3=4\%$)、MgAlZnFe-LDH (5%, 5%)、MgAlZnFe-LDH ($\text{Fe}_2\text{O}_3=6\%$)、MgAlZnFe-LDH ($\text{Fe}_2\text{O}_3=7\%$)。

2.2.4 MgAlZnFeCe-LDH 的合成

按照一定比例分别配制镁盐、铝盐、锌盐、铁盐和铈盐的混合溶液 A 其中 $n(\text{Mg}^{2+})/n(\text{Al}^{3+})=3$, ZnO, Fe_2O_3 均占所得产物干基氧化物的 5%, CeO_2 分别占所得产物干基氧化物的 2%、4%、6%、7%、8%、9%、10%, 制备方法同 2.2.1, 得到不同氧化铈含量的镁铝锌铁铈类水滑石, 分别标记为 MgAlZnFeCe-LDH ($\text{CeO}_2=2\%$)、MgAlZnFeCe-LDH ($\text{CeO}_2=4\%$)、MgAlZnFeCe-LDH ($\text{CeO}_2=6\%$)、MgAlZnFeCe-LDH ($\text{CeO}_2=7\%$)、MgAlZnFeCe-LDH($\text{CeO}_2=8\%$)、MgAlZnFeCe-LDH($\text{CeO}_2=9\%$)、MgAlZnFeCe-LDH($\text{CeO}_2=10\%$)。

2.2.5 MgAlZnFeCe-LDO 的重构性能的研究

将 MgAlZnFeCe-LDH 在不同的温度下焙烧, 得到 MgAlZnFeCe-LDO, 分别记为 MgAlZnFeCe-LDO-T (T 为焙烧温度), 将 MgAlZnFeCe-LDO 研磨。称取 5gMgAlZnFeCe-LDO 放在 200ml 水中, 搅拌 24h, 抽滤、烘干, 记为 rg-MgAlZnFeCe-LDO-T。

2.3 硫转移剂的制备

将制备的类水滑石材料前驱体在一定温度下焙烧，即得到相应的硫转移剂。

2.4 类水滑石材料的物化性能表征

2.4.1 X-射线粉末衍射 (XRD)

采用德国 Bruker 公司 D8 ADVANCE 型 X-射线衍射仪进行样品的物相分析，使用 $\text{CuK}\alpha$ 为射线源 ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$)，石墨单色器，管电压 40KV，管电流 35~40 mA，扫描范围 $5\sim 70^\circ$ ， $6^\circ/\text{min}$ 连续扫描，累加 3 次。

2.4.2 热重-差热 (TG-DTA)

瑞典 METTLER-TOLEDO 公司 TGA / SDTA 851°STAR 热重-差热分析仪。称取适量的样品放入陶瓷坩埚，空气吹扫，载气流速 30 ml/min，测试在空气氛围中进行，温度范围 25 -900 $^\circ\text{C}$ ，升温速率 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2.4.3 比表面及孔径 (BET)

美国 Quantachrome 公司 Autosorb Multistation 全自动比表面及孔隙度分析仪（软件版本 Authosorb 3.0）上进行测试。77K 下对样品氮气吸附 / 脱附，由 Barrett-Emmett-Teller 方程计算样品比表面。样品预处理条件为 393 K，0.2-1.0 kPa，4 h。

2.4.4 X 射线荧光 (XRFS)

样品的元素组成在 Rigaku Model3271E X 射线荧光光谱仪 (XRFS) 上测定。

2.4.5 扫描电镜 (SEM)

样品的形貌在日本日立公司的冷场发射扫描电镜 S-4800 上测定。

2.4.6 微库仑综合分析仪 (Micro-coulometric Analyzer)

油品的硫含量采用 WK-2 型微库仑综合分析仪上测定

2.5 硫转移剂的活性评价

装置：气路改装的 WRT-3P 热重天平（上海精密科学仪器有限公司生产）

实验方法：在经过气路改装的 WRT-3P 热重天平上模拟 FCC 操作条件对硫转移剂进行了活性评价，考察硫转移剂的氧化吸硫能力和还原脱附能力。在石英吊篮内装入 2~3 mg 硫转移剂，从天平室内充入流量为 40 mL/min 的 N_2 保护，升温至 700 $^\circ\text{C}$ ，待恒温后，充入含 10% SO_2 和 90% O_2 的混合气，流量为 10 mL/min，吸附 43 min 后，停止充入混合气，吹扫 10 min 后，降温至 600 $^\circ\text{C}$ ，充入含 30% H_2 和 70% N_2 的混合气，流量为 10 mL/min，脱附 30 min 后，停止。

活性评价参数按下式计算：

SO_2 吸附容量(Adsorption)% = 硫转移剂的吸附增重量 / 硫转移剂的质量

SO_2 脱附率 (Reduction) % = 硫转移剂脱附的失重量 / 硫转移剂的吸附增重量

第三章 共沉淀合成 MgAlZnFeCe 类水滑石及其 FCC 硫转移性能的研究

近些年来,将水滑石及其焙烧产物用作催化剂和催化剂载体的研究得到越来越多的关注^[64-66,77]。水滑石是具有水镁石($Mg(OH)_2$)结构的阴离子型层状化合物($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$),水滑石经焙烧所形成的复合氧化物具有类似 MgO 的强碱性、大的比表面积和高的热稳定性,可作为新型固体碱催化剂和催化剂载体。水滑石中的镁离子和铝离子可分别被某些其它的二价和三价离子部分或全部取代而形成类水滑石物质。通过调变离子的引入,可得到具有特殊功能的类水滑石物质及其焙烧产物。

Intercat 公司将 MgAlCeV 类水滑石喷雾干燥成型制备成硫转移剂^[30,36]。Akzo Nobel 公司以类水滑石为活性组分,加入成型基质高岭土和粘结剂铝溶胶进行喷雾成型制备成了硫转移剂^[31]。类水滑石含有较多的物理吸附水、结晶水、层间羟基和层间阴离子,由其或作为活性组分制备的硫转移剂当在 FCC 装置中运转时,在再生器操作条件下(630-730℃)必然会发生分解,放出大量的水和二氧化碳气体,很可能导致硫转移剂发生“热崩”现象。同时现有类水滑石硫转移剂中都含有毒性较大的 V_2O_5 和大量的 CeO_2 。因此以类水滑石或作为活性组分制备硫转移剂仍有其弊端。但是以类水滑石为前驱体制备复合氧化物却有着其它方法无法比拟的优点,如比表面大、粒子小、组分元素分散均匀等^[78,79]

本部分以既要降低 FCC 再生烟气中的 SO_x 浓度,又要抑制油品中的硫含量,同时还要避免有毒元素的加入和降低生产成本的研究思路,设计、合成类水滑石前驱体,经过热处理制备硫转移催化剂。本部分制备了 MgAlZnFe-LDH 和 MgAlZnFeCe-LDH 两类类水滑石前驱体,并经过热处理得到了相应的硫转移剂。通过 XRD、TG-DTA、XRFS、SEM、BET 等表征对其结构及其物化性能进行了研究,并在改装的 WRP-3 热重天平上进行了活性评价,以期得到具有较强氧化吸硫和还原脱硫能力的新型硫转移剂。

3.1 类水滑石材料及硫转移剂的制备

类水滑石的合成采用共沉淀法,详见 2.2。制备了 MgAl-LDH、MgAlZn-LDH、MgAlZnFe-LDH、MgAlZnFeCe-LDH 四种类水滑石,并经过热处理得到相应的复合氧化物(硫转移剂)。

3.2 类水滑石材料及硫转移剂的表征

硫转移剂的物化性能及活性评价详见 2.3。

3.3 结果和讨论

3.3.1 元素组成对类水滑石材料的物化性能及 FCC 硫转移性能的影响

3.3.1.1 XRD 分析

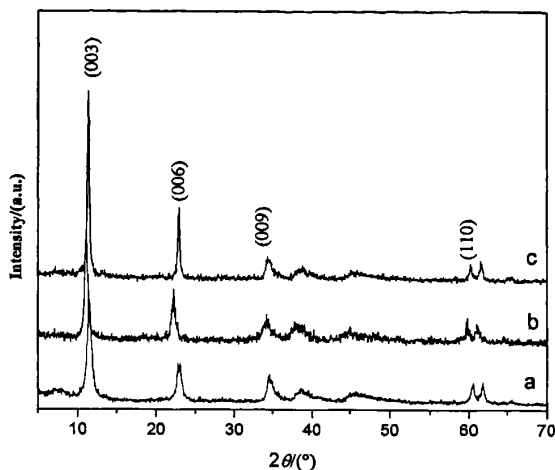


图 3.1 三种类水滑石的 XRD 谱图

Fig. 3.1 XRD patterns of LDH three kinds of LDHs

(a) MgAl-LDH(3), (b) MgAlZn-LDH(ZnO=5%), (c) MgAlZnFe-LDH(5%, 5%)

表 3.1 三种类水滑石样品的 XRD 结果

Table 3.1 XRD patterns results of three kinds of LDHs

| LDH | d_{003} /nm | d_{110} /nm | a /nm | c /nm |
|----------------------|---------------|---------------|---------|---------|
| MgAl-LDH(3) | 0.769 | 0.153 | 0.306 | 2.308 |
| MgAlZn-LDH(ZnO=5%) | 0.802 | 0.154 | 0.308 | 2.405 |
| MgAlZnFe-LDH(5%, 5%) | 0.773 | 0.153 | 0.306 | 2.320 |

注：参数 a 为相临两六方晶胞中金属离子的距离，参数 c 为晶胞厚度。

表 3.2 三类水滑石的元素分析
Table 3.2 Element analysis of three LDHs

| LDH | Chemical compositions analysis by XRFs /% | | | | | |
|-----------------------------------|---|-------|--------------------------------|------|--------------------------------|----------|
| | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | ZnO | Fe ₂ O ₃ | n(Mg/Al) |
| MgAl-LDH(3) | 0.417 | 69.5 | 27.9 | 0 | 0 | 3.15 |
| MgAlZn-LDH(ZnO=5%) | 0.385 | 65.66 | 25.34 | 5.67 | 0 | 3.28 |
| MgAlZnFe-LDH(5%, 5%) ^a | 0.398 | 63.3 | 23.2 | 5.43 | 6.12 | 3.45 |
| MgAlZnFe-LDH(5%, 5%) ^b | - | 63.3 | 26.7 | 5 | 5 | 3 |

a:measured value;b:theoric value

合成的 MgAl-LDH(3)、MgAlZn-LDH、MgAlZnFe-LDH 三类水滑石的 XRD 谱图见图 3.1。由图 3.1 可以看出,三类水滑石的 XRD 谱图在 $2\theta=11.24^\circ$ 、 22.64° 和 34.72° 处均有 3 个较强的衍射峰,在 $2\theta=60.36^\circ$ 和 61.87° 处有 2 个较弱的衍射峰,分别对应着水滑石相的 (003)、(006)、(009) 和 (110) 晶面,是典型的水滑石 XRD 谱图。图上并没有发现其他衍射峰,而且衍射峰型窄而尖,说明三个样品的晶相单一,晶面生长的有序度较高,结晶度较好。MgAl-LDH 中引入金属 Zn^{2+} 和 Fe^{3+} 后, XRD 谱图中没有出现 ZnO 、 $Zn(OH)_2$ 、 Fe_2O_3 或 $Fe(OH)_3$ 的衍射峰,说明 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 共同形成了稳定的镁铝锌铁四元类水滑石^[80]。

类水滑石属六方晶系,根据衍射峰指标化和 d 值,可以计算出晶胞参数 a 和 c ^[81],其中 $a=2d(110)$, $c=3d(003)$,结果见表 3.1。从表 3.1 可以看出,三个样品的 a 值由小到大的顺序依次为: MgAl-LDH(3) < MgAlZnFe-LDH(5%, 5%) < MgAlZn-LDH(ZnO=5%)。这是因为 $d(110)$ 反映了层板原子排列密度的大小,层板原子排列密度越大, $d(110)$ 的值就越小,晶胞参数 a 越小。四种阳离子的半径分别为 $r(Mg^{2+})=0.065nm$, $r(Zn^{2+})=0.074nm$, $r(Al^{3+})=0.051nm$, $r(Fe^{3+})=0.064nm$,当 MgAl-LDH(3)中的部分 Mg^{2+} 被 Zn^{2+} 取代, Zn^{2+} 半径大,导致层板上阳离子的排列密度减小,晶胞参数 a 增大;而当 MgAlZn-LDH 引入 Fe^{3+} 后, Fe^{3+} 半径比 Zn^{2+} 小,导致层板阳离子排列密度增大,虽然导致 a 值减少;而三者层间阴离子都是 CO_3^{2-} ,层板阳离子的种类不同,与层间阴离子的相互作用不同, Zn^{2+} 的离子半径比 Mg^{2+} 大,导致与层间阴离子的相互作用减少,导致层间距增大,当引入 Fe^{3+} 后,由于 Fe^{3+} 的电荷密度大,与层间阴离子的相互作用增强,所以 MgAlZnFe-LDH(5%, 5%)的层间距又进一步减小。三个样品的 a 值和 c 值的结果也说明了 Fe^{3+} 与 Zn^{2+} 进入了 MgAl-LDH 的层板,而不是简单的 MgFe-LDH、ZnAl-LDH 和 MgAl-LDH 的混合物。

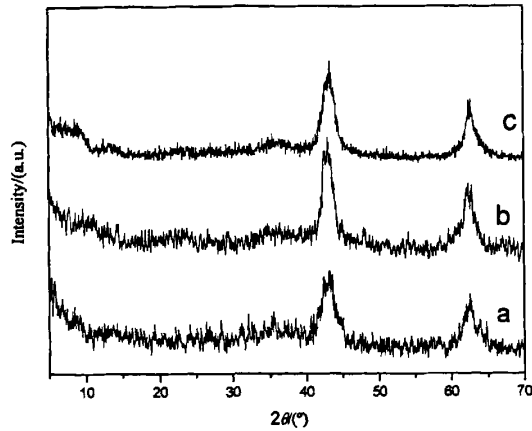


图 3.2 不同类水滑石焙烧后样品的 XRD 谱

Fig 3.2 XRD patterns of different LDOs samples

(a) MgAl-LDO (3), (b) MgAlZn, (c) MgAlZnFe-LDO (5%, 5%)
(LDOs- Layered double oxides.)

经过 450°C 焙烧 6 h 后, 样品的 XRD 谱(图 3.2)上显示有 Mg(Al)O 的晶相生成, 2θ 值为 37°, 45° 和 65°^[82], 同时 MgAlZnFe-LDO 有微弱的尖晶石相 MgAl₂O₄ 和 MgFe₂O₄ 形成, 2θ 值为 35.5°, 62.32°, 30.1° 和 57.2°。这表明焙烧后的产物已经完全失去了水滑石的层状结构, 层间的 H₂O、CO₃²⁻ 和羟基脱除, 成为复合金属氧化物。图 3.2b 中没有出现铁和锌氧化物的特征峰, 说明所制得的硫转移剂中的复合氧化物高度分散^[80]。

3.3.1.2 TG-DTA 分析

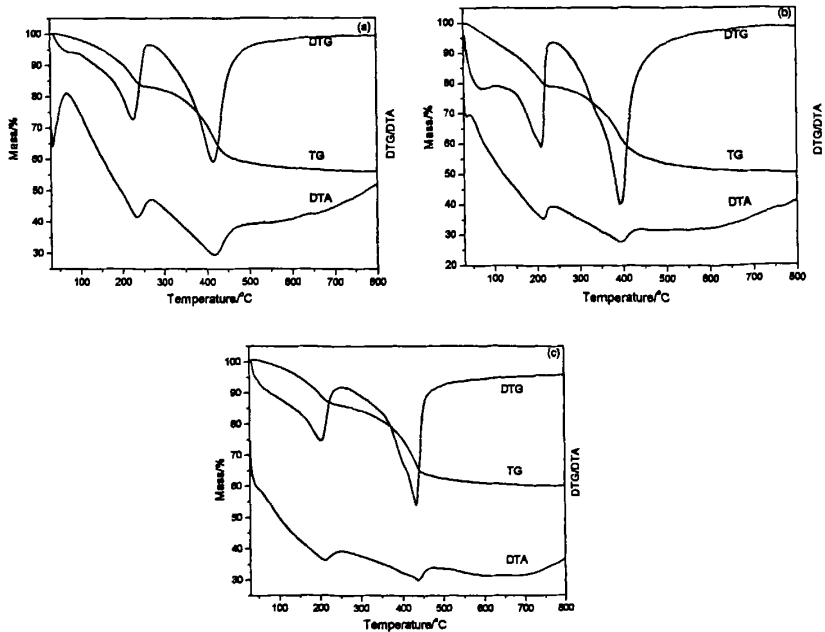


图 3.3 三类水滑石的 TG-DTA 曲线

Fig. 3.3 TG-DTA curves for three LDHs

(a) MgAl-LDH (3), (b) MgAlZn-LDH (ZnO=5%), (c) MgAlZnFe-LDH (5%, 5%)

MgAl-LDH(3)、MgAlZn-LDH(ZnO=5%)和 MgAlZnFe-LDH(5%, 5%)三个样品热重分析见图 3.3, 三类水滑石均有两个明显的失重峰, 第一个失重峰对应于类水滑石中物理吸附水和层间结构水的脱除; 第二个失重峰主要为脱除水滑石层间的羟基, 同时 CO_3^{2-} 和 NO_3^- 分解脱去; 温度升至 450 °C 后, 可以看到失重图趋于平稳。由 DTA 曲线可以看出, 同时在 450 °C 之前失重过程为吸热过程。但在 450 °C 之后由吸热向放热过程转变, 这可能是由于复合氧化物之间发生原子间迁移, 逐渐由 Mg(Al)O 向尖晶石过渡。

3.3.1.3 活性研究

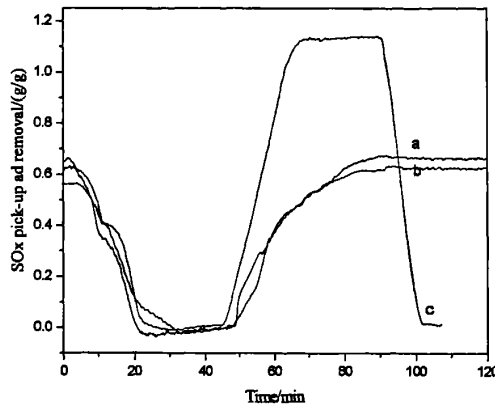


图 3.4 三类水滑石硫转移剂的氧化吸硫和还原脱硫曲线

Fig. 3.4 SOx adsorption-reduction curves for three kinds of LDOs

(a) MgAl-LDO (3), (b) MgAlZn-LDO (ZnO=5%), (c) MgAlZnFe-LDO (5%, 5%)

MgAl-LDO(3)、MgAlZn-LDO(ZnO=5%)和 MgAlZnFe-LDO(5%, 5%)三个样品活性评价见图 3.4。从图上可以看出, 类水滑石材料随着温度的升高, 首先发生失重, 在 500 °C 之前形成复合氧化物, 随后重量不再发生变化; 在 700 °C 通入 SO_2 和 O_2 的混合气后, 三条曲线均开始平稳上升, 最终都达到吸附饱和。表明在这三类水滑石硫转移剂都能在 O_2 气氛中吸附 SO_2 生成热稳定性的硫酸盐 (MgSO_4)。其中 MgAl-LDO(3)和 MgAlZn-LDO(ZnO=5%)达到吸附饱和的时间几乎相同, 都约为 40 min, 其饱和硫容分别为 0.65g/g (理论饱和硫容为 1.39 g/g) 和 0.60 g/g (理论饱和硫容为 1.31 g/g), MgAlZn-LDO(ZnO=5%)的饱和吸附硫容降低是因为引入 ZnO 的缘故, 这说明 ZnO 对饱和吸附硫容没有贡献。而 MgAlZnFe-LDO(5%, 5%)和前二者相比, 达到饱和吸附的时间明显缩短, 仅为 20

min, 饱和吸附硫容也增加到了 1.10 g/g (理论饱和硫容为 1.26 g/g)。同时, 这也说明了硫转移剂中 MgO 是吸收 SO_x 的唯一活性组分, Al₂O₃ 起保持材料结构的作用。

MgAlZnFe-LDO(5%, 5%)和前二者的吸附速率和饱和吸附硫容出现较大差别的原因是, Fe₂O₃ 是一种较好的氧化还原反应的促进剂^[83], 能够加速氧化还原反应进行。在合成 MgAlZn-LDH(ZnO=5%)的过程中引入了 Fe³⁺以后, 形成了镁铝锌铁四元类水滑石, 铁均匀地分布于类水滑石体相中, 也同样均匀分布于升温过程中生成的复合氧化物体相中, 它不仅增加了表层氧化吸硫速率, 而且加速了体相中 SO₃ 生成, 使体相中大量生成了 MgSO₄, 从而增加了饱和吸附硫容。而 MgAl-LDO(3)和 MgAlZn-LDO(ZnO=5%)的体相中没有氧化反应的促进剂, 产生化学吸附生成 MgSO₄ 的反应也主要发生在外表面, 所以不仅其氧化吸硫速率较慢, 而且饱和吸附硫容也较低。

在 600 °C 通入 H₂, MgAl-LDO(3)和 MgAlZn-LDO(ZnO=5%)的饱和吸附曲线没有下降, 说明生成的 MgSO₄ 在 600 °C 没有还原促进剂的条件下不能被 H₂ 还原, 同时也说明 ZnO 对 MgSO₄ 的还原没有促进作用。而 MgAlZnFe-LDO(5%, 5%)的饱和吸附曲线通入 H₂ 10 min 后, 曲线回到了氧化吸硫前的起点位置, 还原率接近 100%, 说明在 600 °C、Fe₂O₃ 存在下 MgSO₄ 能够完全被 H₂ 还原, 而且还原速率较快, 这表明 Fe₂O₃ 对 MgSO₄ 的还原也具有很好的作用。因此, MgAlZnFe-LDO(5%, 5%)可以作为硫转移剂的活性前驱体, 因此我们对影响 MgAlZnFe-LDO 氧化吸硫和还原脱硫活性的因素进行了考察。

3.3.2 MgAlZnFe 类水滑石材料硫转移剂物化性能与活性评价

3.3.2.1 镁铝比对 MgAlZnFe 类水滑石材料的影响

在含有镁铝活性组元的硫转移剂中, 决定硫转移剂饱和吸附硫容的因素是镁的含量。所以我们合成了不同镁铝摩尔比 MgAlZnFe-LDH 并对其进行了研究。

图 3.5 是镁铝摩尔比分别为 2、3 和 5 (按投料计)的 MgAlZnFe-LDH 的 XRD 谱图, 从图上可以看出, 三者均未出现 MgO、Zn(OH)₂ 或 Fe(OH)₃ 的衍射峰, 而表现出的是典型的水滑石 XRD 衍射特征峰, 属于典型的水滑石物相。说明可以合成镁铝摩尔比可调的镁铝锌铁四元类水滑石。从图上还可以看出, 随着镁铝摩尔比的增加, 类水滑石的典型衍射特征峰的 2θ 均依次向低角度偏移。这是由于随着镁铝摩尔比的增大, 层板上 Mg²⁺数目增加, Al³⁺数目减少, 由于 Mg²⁺的半径大于 Al³⁺, 造成层板上离子的排列密度减小; 同时由于层板上所带正电荷减少, 层间起平衡作用的层间阴离子数目也同样减少, 二者的相互作用减弱, 所以层间距增大。

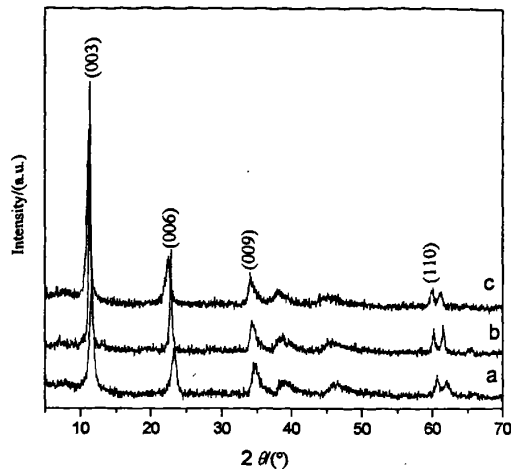


图 3.5 不同镁铝摩尔比 MgAlZnFe-LDHs 的 XRD 谱图

Fig. 3.5 XRD patterns of MgAlZnFe-LDHs with different mole ratio of Mg to Al

(a) MgAlZnFe-LDH (2), (b) MgAlZnFe-LDH (3), (c) MgAlZnFe-LDH (5)

表 3.3 不同镁铝摩尔比 MgAlZnFe-LDHs 的 XRF 分析

Table 3.3 Element analysis of MgAlZnFe-LDHs with different mole ratio of Mg to Al

| LDH | Chemical compositions analysis by XRFs /% | | | | | |
|------------------|---|-------|--------------------------------|------|--------------------------------|----------|
| | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | ZnO | Fe ₂ O ₃ | n(Mg/Al) |
| MgAlZnFe-LDH (2) | 0.41 | 54.90 | 32.23 | 5.35 | 6.23 | 2.15 |
| MgAlZnFe-LDH (3) | 0.40 | 63.30 | 23.20 | 5.43 | 6.12 | 3.44 |
| MgAlZnFe-LDH (5) | 0.43 | 69.90 | 15.00 | 5.58 | 6.43 | 5.89 |

从表 3.3 可以看出，合成的类水滑石材料的元素组成与理论值相当，说明合成的原料进入了类水滑石相的中，并均匀分散。

3.3.2.2 活性研究

从图 3.6 可以看出，MgAlZnFe-LDOs 的镁铝摩尔比对其氧化吸硫与还原脱硫速率没有明显影响，但其饱和和吸附硫容却随镁铝摩尔比的增大而增大，说明 MgO 是吸收 SO_x 的活性组分；同时也说明了 Fe₂O₃ 是良好的氧化还原促进剂，其进入了水滑石层板上，均匀分散于类水滑石材料中。但是由于 MgO 具有密度较小和耐磨性能较差的特点，如果其含量过多，势必会对硫转移剂的堆密度和耐磨性能造成不利影响，所以 MgAlZnFe-LDOs 的镁铝摩尔比也不能太大。综合硫转移剂的饱和吸附硫容、堆密度和耐磨性能等因素，选择 MgAlZnFe-LDO 的镁铝摩尔比为 3 比较合适。在以下合成的类水滑石中，镁铝摩尔比均为 3（按投料计）。

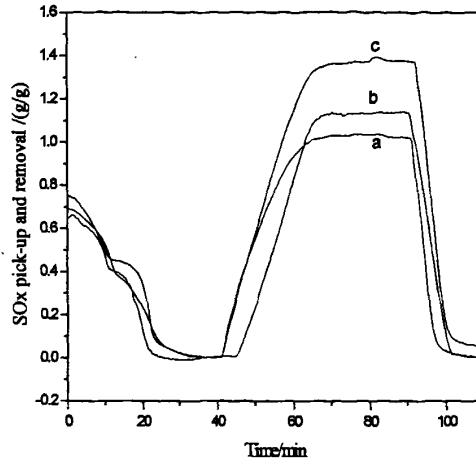


图 3.6 不同镁铝摩尔比 MgAlZnFe-LDOs 的氧化吸硫和还原脱硫曲线

Fig. 3.6 SOx adsorption-reduction curves for samples MgAlZnFe-LDOs with different mole ratio of Mg to Al (a) MgAlZnFe-LDO (2), (b) MgAlZnFe-LDO (3), (c) MgAlZnFe-LDO (5)

3.3.2.3 ZnO 含量对 MgAlZnFe-LDH 影响的研究

ZnO 对降低 FCC 过程中油品中的硫含量有促进作用^[84-86]，但引入 ZnO 的量又不能影响 MgAlZnFe-LDH 的氧化吸硫和还原脱硫活性，因此我们考察了 ZnO 的引入量对 MgAlZnFe-LDH 物化性能和活性的影响。

3.3.2.3.1 物化性能

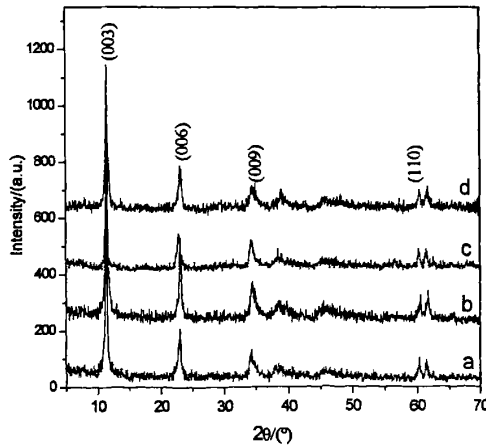


图 3.7 不同 ZnO 含量 MgAlZnFe-LDH 的 XRD 谱图

Fig. 3.7 XRD patterns of samples MgAlZnFe-LDHs with different mass fraction of ZnO (a)MgAlZnFe-LDH (ZnO=4%), (b) MgAlZnFe-LDH (5%, 5%), (c) MgAlZnFe-LDH (ZnO=6%), (d) MgAlZnFe-LDH (ZnO=8%)

图 3.7 是不同 ZnO 质量百分含量的 MgAlZnFe-LDH 的 XRD 谱图。从图上可

可以看出随着 ZnO 质量百分含量的增加,并没有出现 ZnO 或 $Zn(OH)_2$ 的特征衍射峰,仍然具有典型的类水滑石的特征衍射峰,说明 MgAlZnFe-LDH 合成中 ZnO 质量百分含量在一定范围内是可调的。

3.3.2.3.2 活性的研究

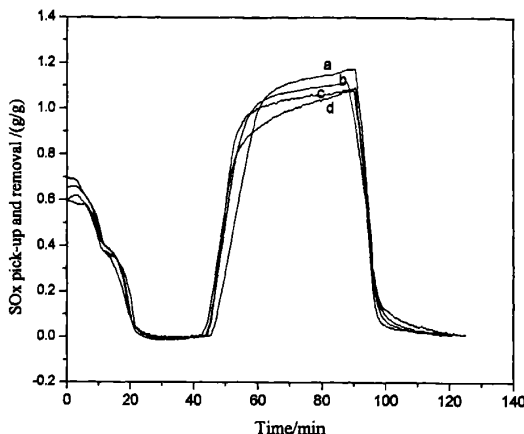


图 3.8 不同 ZnO 含量 MgAlZnFe-LDH 的氧化吸硫与还原脱硫曲线

Fig 3.8 SO_x adsorption-reduction curves for MgAlZnFe-LDH with different mass fraction of ZnO (a) MgAlZnFe-LDH (ZnO=4%), (b) MgAlZnFe-LDH (5%, 5%), (c) MgAlZnFe-LDH (ZnO=6%), (d) MgAlZnFe-LDH (ZnO=8%)

从图 3.8 不同 ZnO 百分含量的 MgAlZnFe-LDH 样品的氧化吸硫和还原脱硫曲线可以看出,当 ZnO 的百分含量从 4.32% 增加到 8.76%时,除饱和吸附硫容有所下降外,对 MgAlZnFe-LDH 的氧化吸硫和还原脱硫活性没有产生明显影响,说明 ZnO 的引入没有对 ZnMgAlFe-LDH 氧化吸硫和还原脱硫活性产生不利影响。综合文献报道及对饱和硫容的要求,我们选择 ZnO 在复合氧化物中的含量为 5%(wt) (按投料计)。

3.3.2.4 Fe₂O₃ 含量对 MgAlZnFe-LDH 影响的研究

一方面 Fe₂O₃ 在硫转移剂中对将 SO₂ 氧化生成 SO₃ 和硫酸盐的还原有很好的催化作用;但是如果 Fe₂O₃ 的量过多会导致裂化剂的结焦量上升^[83]。因此考察了不同 Fe₂O₃ 含量对 MgAlZnFe-LDH 物化性能和氧化吸硫和还原脱硫活性的影响。

3.3.2.4.1 物化性能

图 3.9 是 Fe₂O₃ 质量百分含量 (按投料计) 分别为 3%、4%、5%、6%和 7% 的 MgAlZnFe-LDH 的 XRD 谱图,可以看出随着 Fe₂O₃ 质量百分含量的增加,并没有出现 Fe₂O₃ 或 Fe(OH)₃ 的特征衍射峰,仍然保持水滑石的特征衍射峰,说明 MgAlZnFe-LDH 合成中 Fe₂O₃ 质量百分含量在一定范围内也是可调的。

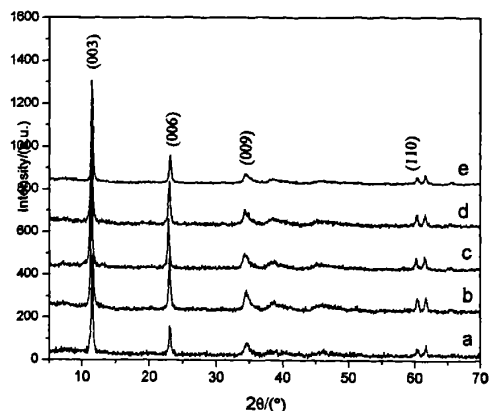


图 3.9 不同 Fe_2O_3 含量 MgAlZnFe-LDH 的 XRD 谱图

Fig. 3.9 XRD patterns of MgAlZnFe-LDH with different mass fraction of Fe_2O_3

(a) MgAlZnFe-LDH ($\text{Fe}_2\text{O}_3=3\%$), (b) MgAlZnFe-LDH ($\text{Fe}_2\text{O}_3=4\%$), (c) MgAlZnFe-LDH (5%,
5%), (d) MgAlZnFe-LDH ($\text{Fe}_2\text{O}_3=6\%$), (e) MgAlZnFe-LDH ($\text{Fe}_2\text{O}_3=7\%$)

3.3.2.4.2 活性研究

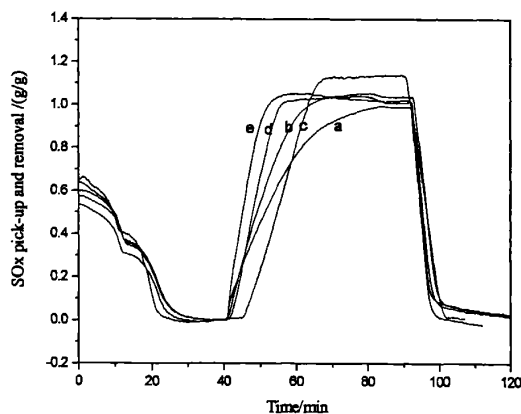


图 3.10 不同 Fe_2O_3 含量 MgAlZnFe-LDH 的氧化吸硫和还原脱硫曲线

Fig.3.10 SO_x adsorption-reduction curves for MgAlZnFe-LDH with different mass fraction of Fe_2O_3

(a) MgAlZnFe-LDH ($\text{Fe}_2\text{O}_3=3\%$), (b) MgAlZnFe-LDH ($\text{Fe}_2\text{O}_3=4\%$), (c) MgAlZnFe-LDH (5%,
5%), (d) MgAlZnFe-LDH ($\text{Fe}_2\text{O}_3=6\%$), (e) MgAlZnFe-LDH ($\text{Fe}_2\text{O}_3=7\%$)

从图 3.10 可以看出, Fe_2O_3 含量对 MgAlZnFe-LDH 氧化吸硫速率影响比较明显, 氧化吸硫速率随 Fe_2O_3 含量的增加而加快, 饱和吸附硫容也略有增, 而 Fe_2O_3 含量对还原脱硫速率影响不大。当 Fe_2O_3 含量达到 5% 时, 饱和吸附硫容最大, 当继续增加 Fe_2O_3 含量时氧化吸硫速度进一步增加, 而饱和硫容有些下降,

这可能时因为 Fe_2O_3 是良好的氧化还原促进剂, 随着 Fe_2O_3 含量增加, 饱和硫容上升, 但 Fe_2O_3 含量过多, 导致硫转移剂中 MgO 的含量相对下降, 饱和硫容略有下降, 因此, Fe_2O_3 含量有一个合适的中间值, 这点也符合文献报道^[102]。同时, Fe_2O_3 含量过多会促使 FCC 催化剂的结焦率上升, 所以 Fe_2O_3 含量也不宜过高。综合以上考虑, 适宜的 $MgAlZnFe-LDH$ 中 Fe_2O_3 含量按 5% 投料。

3.3.2.4.3 焙烧温度对 $MgAlZnFe-LDH$ 影响的研究

因为水滑石在不同的焙烧温度下所得产物不同, 同时硫转移剂在两器中循环时, 分别处于 500-550 °C 和 680-730 °C 的高温, 因此必须具有良好的热稳定性。因此我们考察了焙烧温度对 $MgAlZnFe-LDH$ 的物化性能和氧化吸硫和还原脱硫活性的影响。

3.3.2.4.3.1 物化性能

a. XRD 分析

从图 3.12 可以看出, 经 500 °C 焙烧 6 h 后, 表征类水滑石结构的几个特征衍射峰完全消失, 即层状结构发生了坍塌, 形成了金属复合氧化物 $Mg(Al, Fe)O$; 由于大量 Al、Fe 替代 Mg 的晶格位置, 晶格缺陷密度大, 结晶度低, 表现出衍射峰强度低和衍射峰宽化。经 700 °C 焙烧 6 h 后, 除 $Mg(Al)O$ 的特征衍射峰强度明显增强外, 还在 $2\theta=36.9^\circ$ 处出现了尖晶石的特征衍射峰, 说明 $MgAlZnFe-LDH$ (5% 5%) 经 700 °C 焙烧后, 得到的是含有方镁石和尖晶石的复合氧化物。

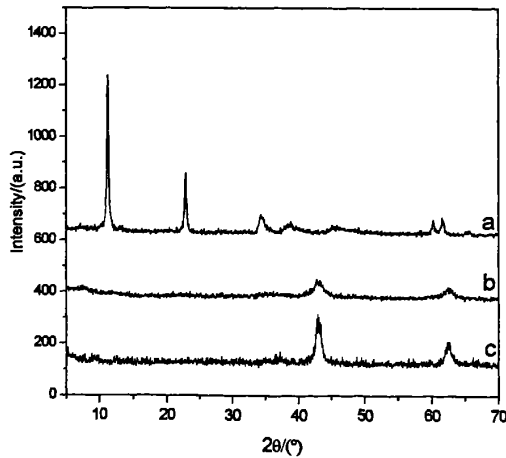


图 3.11 不同焙烧温度下 $MgAlZnFe-LDH$ (5% 5%) 的 XRD 谱图

Fig. 3.11 XRD patterns of samples $MgAlZnFe-LDH$ s (5% 5%) calcined at different temperature (a) 100 °C 6 h, (b) 500 °C 6 h, (c) 700 °C 6 h

b. SEM 分析

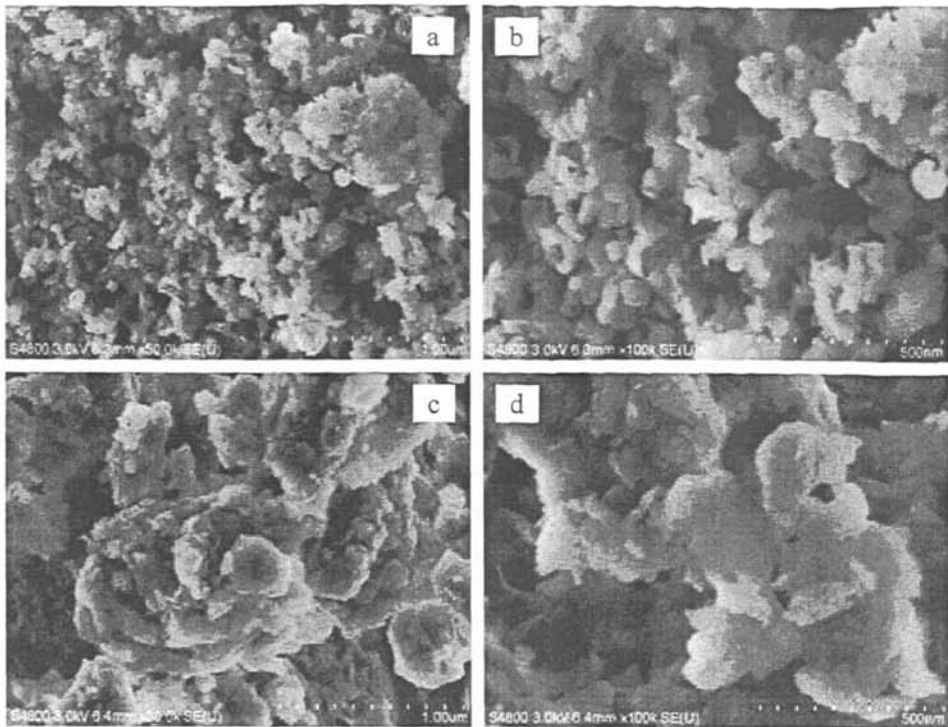


图 3.12 MgAlZnFe-LDH 不同焙烧温度下的 SEM 图

Fig. 3.12 SEM micrographs of MgAlZnFe-LDH calcined at different temperature
(a) (b)MgAlZnFeLDH(5% 5%) 100 °C 6h, (c)(d)MgAlZnFe-LDO(5% 5%) 700 °C 6h

3.3.2.4.3.2 活性研究

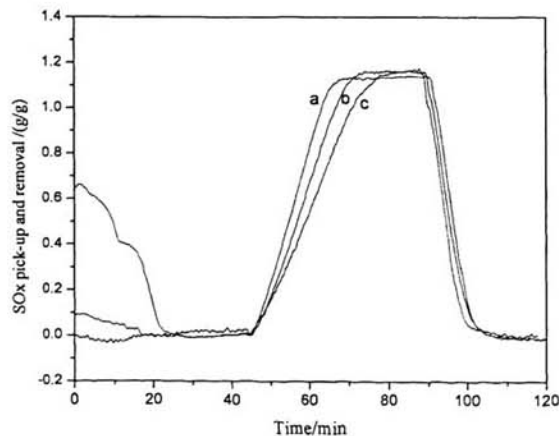


图 3.13 MgAlZnFe- LDO (5% 5%)在不同焙烧温度下的吸硫和还原脱硫曲线

Fig. 3.13 SO_x adsorption-reduction curves for samples MgAlZnFe-HTlc 的(5% 5%) calcined at different temperature (a)100 °C 6h, (b)500 °C 6h, (c)700 °C 6h

从图 3.13 可以看出，焙烧温度对复合氧化物的饱和吸附硫容和还原脱硫活性没有明显影响，但氧化吸硫速率却随着焙烧温度升高呈减慢的趋势。这可能是

由于随着焙烧温度升高,复合氧化物微粒逐渐发生了团聚,造成了孔道堵塞,影响了 SO_2 在体相内的扩散速率,致使其氧化吸硫速率减慢;而还原脱硫时由于 H_2 分子量较小,孔道堵塞对其扩散影响较小,所以焙烧温度对所得复合氧化物的还原脱硫速率没有产生明显影响。

3.3.3 MgAlZnFeCe 类水滑石材料的物化性能与活性研究

稀土金属元素在催化裂化催化剂中得到广泛的应用,除用于调节活性组分的酸性外,还具有在高温下稳定粒子,抗烧结、稳定比表面的功能^[87-89];此外, CeO_2 具有储氧和释放氧的功能,是一种很好的氧化还原反应催化剂。在目前的硫转移剂中几乎都含有 CeO_2 , 对于将 SO_2 氧化成 SO_3 这个反应具有良好的效果。因此我们在 MgAlZnFe-LDH (5%, 5%) 的合成中引入了 CeO_2 , 希望能够改善其热稳定性和氧化还原速率。

3.3.3.1 MgAlZnFeCe-LDH ($\text{CeO}_2=8\%$) 的合成与表征

3.3.3.1.1 MgAlZnFeCe-LDH ($\text{CeO}_2=8\%$) 的合成

合成方法详见第二章 2.2。

3.3.3.1.2 MgAlZnFeCe-LDH ($\text{CeO}_2=8\%$) 的物化性能与活性研究

3.3.3.1.2.1 物化性能

a. XRD 分析

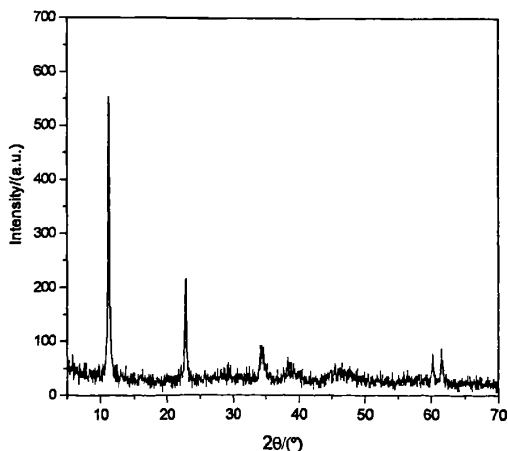


图 3.14 MgAlZnFeCe-LDH ($\text{CeO}_2=8\%$) 的 XRD 谱图

Fig. 3.14 XRD patterns of sample MgAlZnFeCe-LDH ($\text{CeO}_2=8\%$)

MgAlZnFeCe-LDH 的 XRD 谱图见图 3.14。从图 3.14 可以看出,引入稀土金属铈以后,合成的类水滑石除仍保持着镁铝锌铁类水滑石的特征衍射峰外,在 $2\theta=28.55^\circ$ 处出现了 CeO_2 的特征衍射峰 (CeO_2 的特征衍射峰^[82]为 $2\theta=28^\circ, 33^\circ, 47^\circ, 56^\circ$), 说明 Ce^{3+} 离子形成的 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 在干燥过程中从类水滑石晶相中游离出来,形成了 CeO_2 , 表明 Ce^{3+} 不易与镁铝锌铁形成类水滑石相,形成的是 CeO_2

和镁铝锌铁类水滑石的混合相。虽然 Ce 并不在类水滑石的层板上,但也被认为是这种材料的一部分^[83]。

b. TG-DTA 分析

MgAlZnFeCe-LDH 的热重分析见图 3.15。从图 3.15 可以看出,样品的 TG 曲线有两个明显的失重台阶,其中 DTA 曲线在低温段吸热峰对应的温度已经从 MgAlZnFe-LDH (5%, 5%)对应的 210 °C 降低到 204 °C。出现这种变化的原因可能是 MgAlZnFe-LDH (5%, 5%)引入 Ce³⁺以后,形成的 Ce(OH)₃ 热稳定性很差,在 100 °C 烘干就会分解转化成 CeO₂,致使类水滑石体相内部比较疏松,物理吸附水和结晶水的脱除比较容易,所以其在低温段的分解温度降低。在高温段吸热峰对应的温度却从 390 °C 上升 403 °C 附近,这可能是由于 CeO₂ 具有稳定粒子的作用引起的。

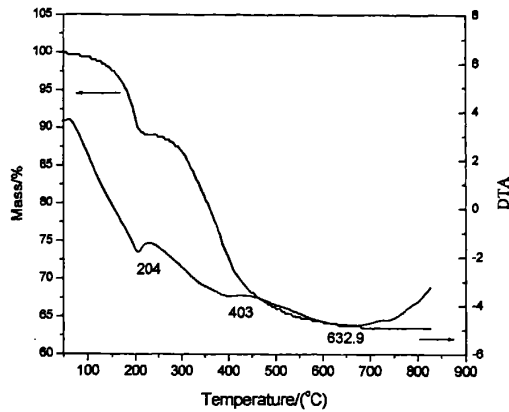


图 3.15 MgAlZnFeCe-LDH (CeO₂=8%)的 TG-DTA 图

Fig. 3.15 TG-DTA curves for sample MgAlZnFeCe-LDH (CeO₂=8%)

3.3.3.1.2.2 活性研究

MgAlZnFe-LDH 和 MgAlZnFeCe-LDH 的氧化吸硫和还原脱硫活性评价见图 3.16。从图上可以看出, MgAlZnFeCe-LDH (CeO₂=8%) 的氧化吸硫速率明显变快,达到饱和和硫容的氧化吸硫时间从 MgAlZnFe-LDH (5%, 5%) 的 20 min 减少到 3-5 min。这是由于 CeO₂ 是一种很好的氧化反应促进剂,它可以在 O₂ 气氛中快速氧化 SO₂ 生成 SO₃, 然后 SO₃ 被化学吸附生成 MgSO₄; 在还原再生阶段,二者的还原率都接近 100%, 其中 MgAlZnFeCe-LDH (CeO₂=8%) 的还原脱硫速率略有增加,但变化没有氧化吸硫速率明显,说明 CeO₂ 对 MgSO₄ 的还原有一定的促进作用。文献^[39]也指出:在有氧气存在时,含铈尖晶石中的铈吸附氧,形成表面吸附氧,一方面直接与吸附的 SO₂ 发生反应,另一方面向晶格内转移。铈在晶格内输送晶格氧的能力很强,所转移的晶格氧及时补充了与 SO₂ 反应而消耗的晶格

氧, 明显提高了氧化吸硫活性。

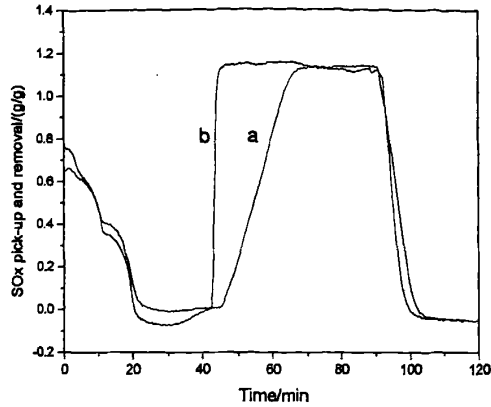
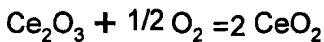
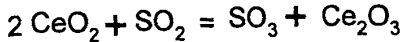


图 3.16 MgAlZnFe-LDH(5%, 5%)和 MgAlZnFeCe- LDH (CeO₂=8%)的氧化吸硫和还原脱硫曲线比较

Fig. 3.16 SO_x adsorption-reduction curves comparison between samples

(a) MgAlZnFe- LDH (5%, 5%), (b) MgAlZnFeCe- LDH (CeO₂=8%)

一般认为, 铈在氧化SO₂ 生成SO₃ 反应中起到重要的催化作用, 但并不参与形成Ce(SO₄)₂或Ce(SO₄)₃。A. Bhattacharyya 等^[21]在研究CeO₂/MgAl₂O₄·MgO 的脱硫机理中也提出了CeO₂ 氧化SO₂ 生成SO₃, 同时自身被还原成Ce₂O₃; MgO 吸附SO₃ 生成MgSO₄, 而Ce₂O₃ 吸附气相氧又重新被氧化成CeO₂ 得到恢复。具体的反应式如下:



3.3.3.2 焙烧温度对 MgAlZnFeCe-LDO(CeO₂=8%)影响的研究

3.3.3.2.1 物化性能

a. XRD 分析

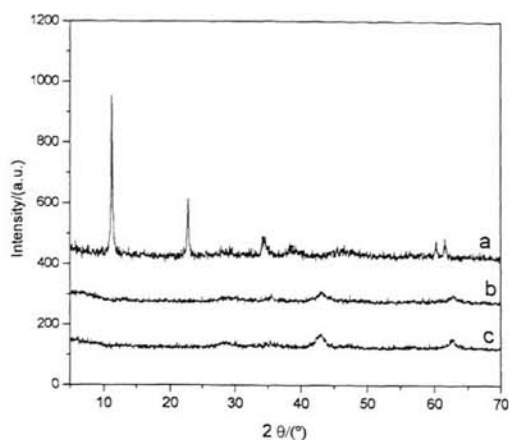
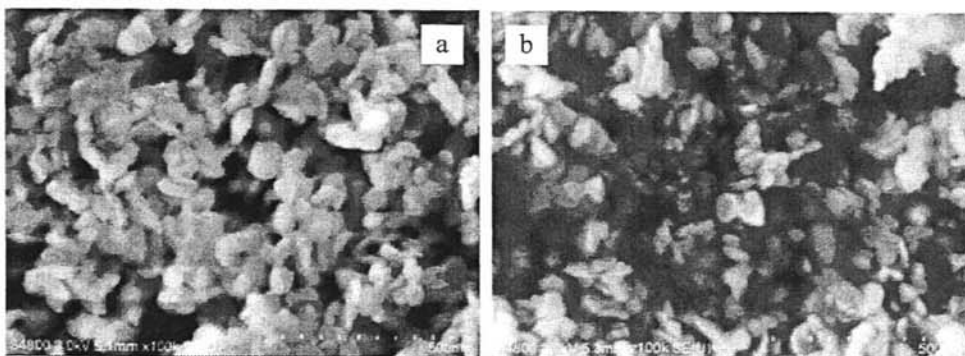


图 3.17 不同焙烧温度下 MgAlZnFeCe-LDH (CeO₂=8%) 的 XRD 谱图

Fig. 3.17 XRD patterns of samples MgAlZnFeCe-HTlc calcined at different temperature (a)100 °C 6h, (b)500 °C 6h, (c)700 °C 6 h

从图 3.17 可以看出, 经 500 °C 焙烧 6 h 后, 表征类水滑石的特征衍射峰消失, 形成了 MgAlZnFeCe-LDO (CeO₂=8%), 表现出 Mg(Al)O 的特征衍射峰 ($2\theta = 43.05^\circ$ 和 62.37°), 同时在 $2\theta = 28.78^\circ$ 处也出现了 CeO₂ 的特征衍射峰。经 700 °C 焙烧 6 h 后, 除 Mg(Al)O 的特征衍射峰强度略有增强外, 在 $2\theta = 36.9^\circ$ 处并未出现了明显的尖晶石的特征衍射峰, 说明 CeO₂ 的引入对尖晶石和方镁石的形成均有抑制作用。这点也可以从 SEM 和活性评价中看出。

b.SEM 分析



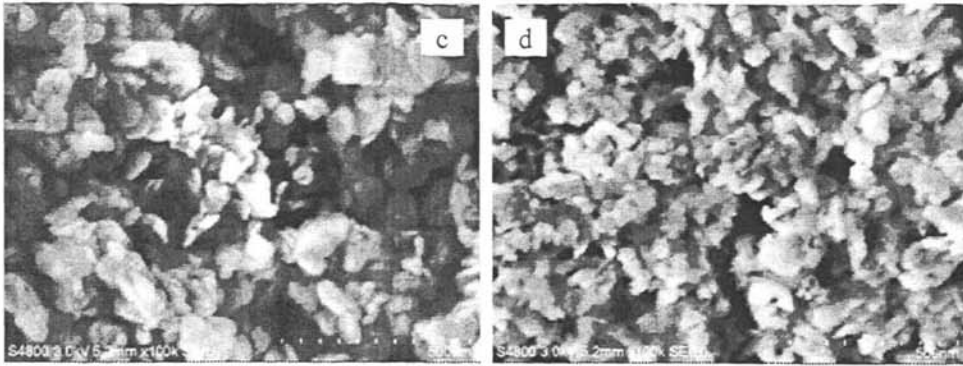


图 3.18 MgAlZnFeCe-LDO ($\text{CeO}_2=8\%$)在不同焙烧温度下的 SEM 图

Fig. 3.18 SEM micrographs of samples MgAlZnFeCe--LDO ($\text{CeO}_2=8\%$) calcined at different temperature (a) 100 °C,(b)500 °C,(c)700 °C,(d)850 °C 6 h

从图 3.18 可以看出, 经 500 °C 焙烧 6 h 以后, 粒子的形貌大小没有发生明显的变化; 升温到 700 °C 时, 粒子的粒度开始变大, 出现少量的团聚; 当温度达到 850 °C 时, 粒子开始出现明显的烧结现象。与图 3.13 MgAlZnFe-LDO(5% 5%) 在 700 °C 焙烧后的 SEM 图相比较, 说明引入 CeO_2 以后, 粒子的热稳定性得到了明显的提高。这点也可以从 MgAlZnFeCe-LDO($\text{CeO}_2=8\%$)的活性评价上看出。

c. BET 分析

表 3.4 MgAlZnFeCe-LDH($\text{CeO}_2=8\%$)在不同温度焙烧下的比表面

Table 3.4 BET results of MgAlZnFeCe-LDH ($\text{CeO}_2=8\%$) calcined at different temperature

| 焙烧温度/°C | 原粉 | 500 | 700 | 850 |
|---|------|-------|-------|------|
| $S_{\text{BET}}/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ | 53.9 | 201.1 | 157.3 | 94.2 |

从表 3.4 可以看出, 未焙烧 MgAlZnFeCe-LDH ($\text{CeO}_2=8\%$)原粉的比表面和孔容都比较小, 这是由于未焙烧原粉中层板间含有大量的物理吸附水、结晶水和碳酸根离子, 它们占据了较大的空间, 导致比表面较小。经 500 °C 焙烧 6 h 以后, 层板间含有大量的物理吸附水、结晶水、碳酸根离子以及层板羟基已经脱除, 得到的是复合氧化物, 比表面明显增大。当焙烧温度升至 700 °C 时, 比表面有所减少, 这是复合氧化物粒子出现了少量团聚造成的。当达到 850 °C 时, 比表面都明显减少, 但此时仍都远比未焙烧原粉的大。这说明 MgAlZnFe-LDH (5%, 5%) 中引入 8% CeO_2 以后, 其粒子的热稳定性得到了明显的提高。

3.3.3.2.2 活性研究

从图 3.19 可以看出, 焙烧温度对 MgAlZnFeCe-LDO($\text{CeO}_2=8\%$)的氧化吸硫和还原脱硫速率以及饱和和吸附硫容影响不大, 即使在 850 °C 焙烧 6 h, 其氧化吸硫速率略有降低, 但影响不明显。这是由于引入 8% CeO_2 以后, MgAlZnFeCe-LDO

的热稳定性增加, 烧结程度明显减弱的结果。由图 3.14 可知, MgAlZnFe-HTlc(5%, 5%)的氧化吸硫和还原脱硫速率却受焙烧温度影响较大。所以说引入 8% CeO₂ 以后, 不仅 MgAlZnFeCe-LDO(CeO₂=8%)的热稳定性显著提高, 而且其氧化吸硫和还原脱硫活性也得到了明显提高。

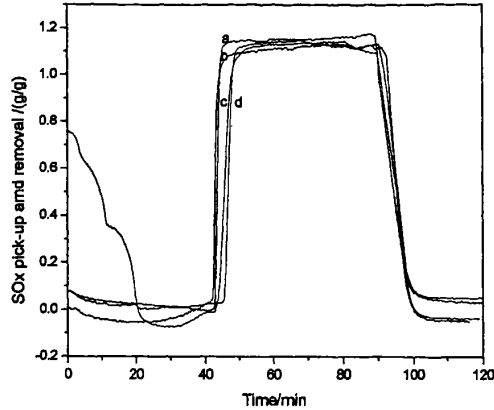


图 3.19 MgAlZnFeCe-LDO(CeO₂=8%)在不同焙烧温度下的氧化吸硫和还原脱硫

Fig. 3.19 SOx adsorption-reduction curves for samples MgAlZnFeCe-LDO (CeO₂=8%) calcined at different temperature (a)100 °C 6 h, (b)500 °C 6 h, (c)700 °C 6 h, (d) 850 °C 6 h

3.3.3.2.3 热处理温度对 MgAlZnFeCe-LDO 水合重构成类水滑石的影响

对类水滑石材料而言, 当其加热至 700 °C 时由于分解失重较为严重, 如果由其直接作为活性组分制备成硫转移剂以后, 硫转移剂在加热固化或在 FCC 装置运行时很可能发生“热崩”而造成大量的粉尘, 从而影响其性能, 这就需要考虑其热处理的问题。而类水滑石的一个重要性质是“重构效应”^[90,91]。所谓类水滑石的“重构性能”就是类水滑石经热处理后形成的金属复合氧化物, 在 H₂O、CO₂、或 CO₃²⁻等阴离子的存在下可恢复为类水滑石的层状结构。在类水滑石复合氧化物喷雾成型过程中, 如果发生重构这对硫转移材料的成型不利, 因此我们对 MgAlZnFeCe-LDH(CeO₂=8%)焙烧温度及其 MgAlZnFeCe-LDO 的重构性能进行了考察。

a XRD 分析

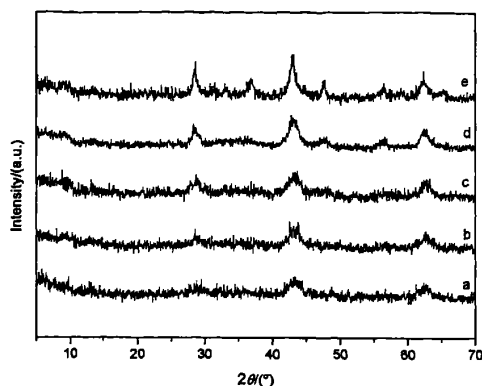


图 3.20 不同焙烧温度下 MgAlZnFeCe-LDO (CeO₂=8%)的 XRD 谱图

Fig. 3.20 XRD patterns of samples MgAlZnFeCe- LDO calcined at different temperature
 (a) MgAlZnFeCe-LDO(CeO₂=8%)450 °C 6 h, (b) MgAlZnFeCe-LDO(CeO₂=8%)550 °C 6 h 4 h,
 (c) MgAlZnFeCe-LDO(CeO₂=8%)650 °C 6 h, (d) MgAlZnFeCe-LDO(CeO₂=8%)750 °C 6 h, (e)
 MgAlZnFeCe-LDO(CeO₂=8%)850 °C 6 h

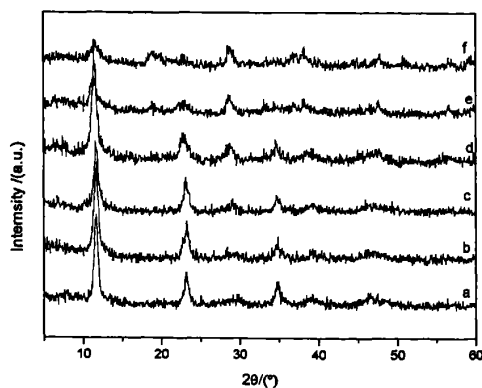


图 3.21 不同焙烧温度 MgAlZnFeCe-LDO (CeO₂=8%)重构后的 XRD 谱图

Fig. 3.21 XRD patterns of reconstruction of MgAlZnFeCe- LDO calcined at different temperature
 (a) rg-MgAlZnFeCe-LDH(CeO₂=8%)-450 °C, (b) rg-MgAlZnFeCe-LDH(CeO₂=8%)-550 °C,
 (c) rg-MgAlZnFeCe-LDH(CeO₂=8%)-650 °C, (d) rg-MgAlZnFeCe-LDH(CeO₂=8%)750 °C,
 (e) rg-MgAlZnFeCe-LDH(CeO₂=8%)800 °C 6 h, (f) rg-MgAlZnFeCe-LDH(CeO₂=8%)850 °C

MgAlZnFeCe-LDO (CeO₂=8%)的 XRD 谱图见图 3.21。从图 3.21 可以看出, MgAlZnFeCe-LDH 经过焙烧之后, 表征水滑石的特征衍射峰消失, 样品的 XRD 谱图上显示有 Mg(Al)O 的特征衍射峰 ($2\theta=43.05^\circ$ 和 62.37°), 同时在 $2\theta=28.78^\circ$ 处也出现了 CeO₂ 的特征衍射峰。当焙烧温度超过 750 °C, 除了 Mg(Al)O 的特征

衍射峰强度增强外, 同时有微弱的尖晶石相 $MgAl_2O_4$ 和 $MgFe_2O_4$ 形成, 2θ 值为 35.5° , 62.32° , 30.1° 和 57.2° 。

从图 3.21 a 可知, MgAlZnFeCe-LDO ($CeO_2=8\%$) 在低于 $750^\circ C$ 的焙烧焙烧物可以完全恢复类水滑石层状结构; $800^\circ C$ 焙烧物只出现略微的重构, 主要还是复合氧化物的特征衍射峰, 说明此时的类水滑石焙烧物无法完全恢复成类水滑石的结构。因此结合以上分析认为, 适宜的焙烧温度为 $800^\circ C$ 。

b BET 分析

表 3.5 MgAlZnFeCe-LDO($CeO_2=8\%$)在不同温度焙烧下重构前后的比表面

Table 3.5 BET results of samples MgAlZnFeCe-LDO ($CeO_2=8\%$) befor and after calcined at different temperature

| 焙烧温度/ $^\circ C$ | | 原样 | 450 | 550 | 650 | 750 | 800 |
|----------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $S_{BET}/m^2 \cdot g^{-1}$ | LDH | 53.29 | 218.9 | 167.8 | 160.3 | 136.5 | 127.1 |
| | rg-LDH | - | 60.96 | 55.34 | 52.13 | 38.1 | 79.26 |

从表 3.5 可以看出, 未焙烧 MgAlZnFeCe-LDH ($CeO_2=8\%$) 原粉的比表面, 这是由于未焙烧原粉中层板间含有大量的物理吸附水、结晶水和碳酸根离子, 它们占据了较大的空间, 只是比表面和孔容较小。经 $450^\circ C$ 焙烧 6 h 以后, 层板间含有大量的物理吸附水、结晶水、碳酸根离子以及层板羟基已经脱除, 得到的是复合氧化物, 比表面明显增大。随着焙烧温度的升高, 样品的比表面逐渐下降, 这是复合氧化物粒子出现了少量团聚造成的, 但是即使焙烧温度达到 $800^\circ C$, 比表面依然达到 $127.1m^2 \cdot g^{-1}$, 远远大于未焙烧的样品的比表面。当重构后样品的比表面回到了新鲜合成的水滑石的比表面。随着焙烧温度的升高, 重构后的样品的比表面下降, 这可能是由于重构过程是一个溶解-结晶的过程, 在这个过程中首先是外表面的复合氧化物回到水滑石的结构, 随后为体相的复合氧化物重构, 导致 $750^\circ C$ 时比表面达到了最低值; 而 $800^\circ C$ 焙烧样品再重构后, 由于重构的部分较少, 一方面保留了复合氧化物的比表面, 另一方面表相的水滑石覆盖了部分外表面, 综合而言, 导致了比表面略有上升。综合 XRD 分析, 选择适宜的焙烧温度为 $800^\circ C$ 。

3.3.3.2.4MgAlZnFeCe-LDO($CeO_2=8\%$)的稳定性研究

图 3.22 和图 3.23 分别是 MgAlZnFeCe-LDO ($CeO_2=8\%$) 的氧化吸硫和还原脱硫曲线和循环次数对其活性的影响。从图 3.22 可以看出, MgAlZnFeCe-LDO ($CeO_2=8\%$) 循环使用 5 次以后, 无论是其氧化吸硫和还原脱硫速率, 还是其饱和和吸附硫容都没有发生明显变化。图 3.23 表明 MgAlZnFeCe-LDO ($CeO_2=8\%$) 在循环使用 10 次以后, 其饱和和吸附硫容和还原率也没有发生明显变化, 二者说明

MgAlZnFeCe- LDO ($\text{CeO}_2=8\%$)不仅具有较高的氧化吸硫和还原脱硫活性,而且具有很好的稳定性。

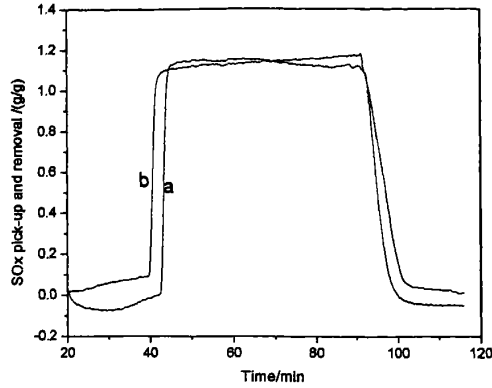


图 3.22 MgAlZnFeCe-LDO($\text{CeO}_2=8\%$)氧化吸硫和还原脱硫循环曲线

Fig. 3.22 SO_x adsorption-reduction recycle curves of sample MgAlZnFeCe- LDO ($\text{CeO}_2=8\%$)

(a) The first time, (b) the fifth time

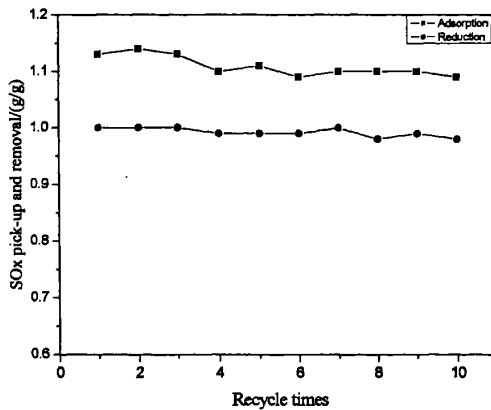


图 3.23 循环次数对 MgAlZnFeCe-LDO ($\text{CeO}_2=8\%$)氧化吸硫和还原脱硫的影响

Fig. 3.23 Effect of recycle times on SO_x adsorption-reduction activity of sample MgAlZnFeCe- LDO ($\text{CeO}_2=8\%$)

从对 MgAlZnFeCe- LDO ($\text{CeO}_2=8\%$)的热稳定性、氧化吸硫和还原脱硫活性以及其循环使用情况的考察可知,引入引入 8%的以后,不仅 MgAlZnFeCe- LDO ($\text{CeO}_2=8\%$)的热稳定性显著提高,而且其氧化吸硫和还原脱硫活性也得到了明显改善。所以 MgAlZnFeCe- LDO ($\text{CeO}_2=8\%$)可以作为硫转移剂的活性组分。因此我们对影响 MgAlZnFeCe- LDH ($\text{CeO}_2=8\%$)的合成和 MgAlZnFeCe- LDO 活性的

一些因素进行了考察。

3.3.3.3 CeO₂ 含量对 MgAlZnFeCe- LDH 影响的研究

3.3.3.3.1 物化性能

图 3.24 是 CeO₂ 含量分别为 2%、4%、6%、7%、8%、9%和 10%（按投料计）的 MgAlZnFeCe- LDH 的 XRD 图，可以看出，除在 $2\theta=28.78^\circ$ 处 CeO₂ 的特征衍射峰随着 CeO₂ 引入量的增加而逐渐增强外，所有样品的 XRD 谱图都仍然保持着镁铝锌铁类水滑石的特征衍射峰。说明在一定范围内 CeO₂ 含量对类水滑石的形成没有产生不利影响。

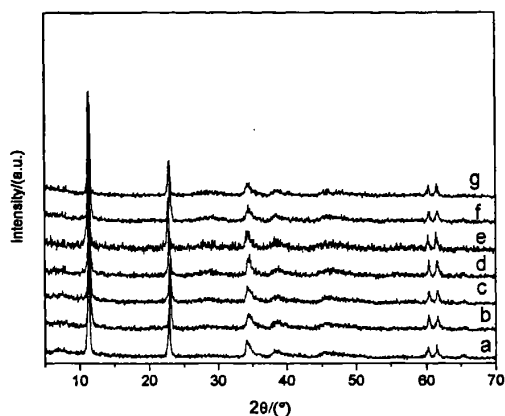


图 3.24 不同 CeO₂ 含量 MgAlZnFeCe- LDH 的 XRD 谱图

Fig. 3.24 XRD patterns of samples MgAlZnFeCe- LDH with different mass fraction of CeO₂ (a) MgAlZnFeCe- LDH (CeO₂=2%), (b) MgAlZnFeCe- LDH (CeO₂=4%), (c) MgAlZnFeCe- LDH (CeO₂=6%), (d) MgAlZnFeCe- LDH (CeO₂=7%), (e) MgAlZnFeCe- LDH (CeO₂=8%), (f) MgAlZnFeCe- LDH (CeO₂=9%), (g) MgAlZnFeCe- LDH (CeO₂=10%)

3.3.3.3.2 活性研究

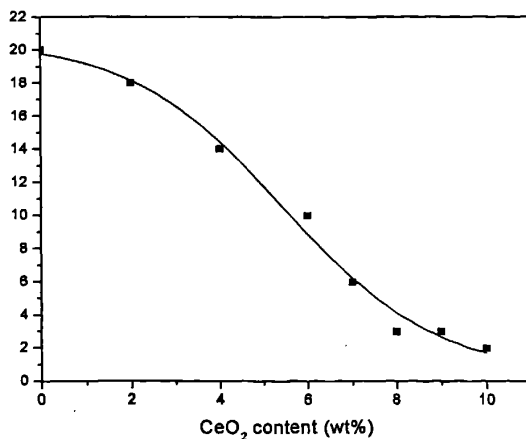


图 3.25 CeO₂ 含量对 MgAlZnFeCe-LDO 达到饱和吸附硫容的时间影响Fig. 3.25 Effects of CeO₂ mass fraction on time to reach SO_x saturation-adsorption for samples MgAlZnFeCe-LDO

图 3.25 是 MgAlZnFeCe-LDO 中 CeO₂ 百分含量与其达到饱和吸附硫容所需时间的关系曲线, 从图可以看出, 在 CeO₂ 的含量达到 8% 以前, 达到饱和吸附硫容所需时间 CeO₂ 的含量的增加而减少, 当达到 8% 以后, 所需时间不再随 CeO₂ 的含量的增加而发生明显变化, 因此适宜的 CeO₂ 引入量为 8%。

3.3.3.4 铈的引入方式对 MgAlZnFeCe(CeO₂=8%) 复合氧化物活性的影响

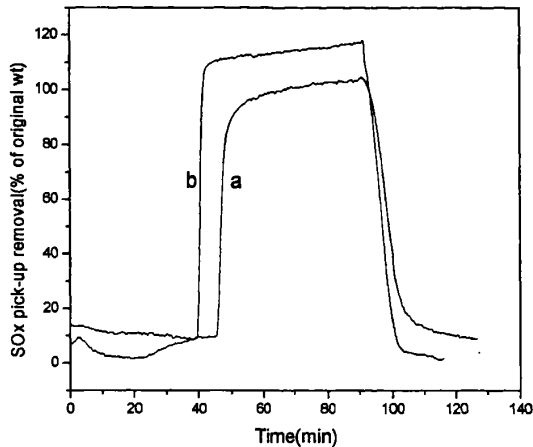


图 3.26 铈的引入方式对镁铝锌铁铈复合氧化物氧化吸硫与还原脱硫活性影响 Fig. 3.26 SO_x adsorption-reduction curves comparison between samples

(a) impregnation, (b) co-precipitation

从图 3.26 可以看出, 共沉淀法和饱和浸渍法引入铈形成的复合氧化物的氧化吸硫速率几乎完全相同, 而共沉淀法形成的复合氧化物的饱和吸附硫容却高出约 15%。这是因为由焙烧 MgAlZnFeCe-LDH(CeO₂=8%) 所得的复合氧化物中, CeO₂ 能够均匀分散于体相中, 同时抑制了硫转移剂的烧结, 使 SO₂ 更加有利进入体相中, 从而形成硫酸盐; 而采用饱和浸渍法合成的复合氧化物中, CeO₂ 可能颗粒较大, 一是分布不均匀, 二是造成部分孔道堵塞, 从而影响了气体在体相中的扩散, 造成其饱和吸附硫容有所降低, 也进一步影响了其还原脱硫速率。从工业生产的角度, 饱和浸渍法相对于共沉淀法步骤更加繁琐, 所以无论从合成材料的性能, 还是从工业实施步骤和操作成本考虑, 优选共沉淀法引入 CeO₂。

3.3.3.5 晶化时间对 MgAlZnFeCe-LDH (CeO₂=8%) 物化性能影响的研究

a. XRD 分析

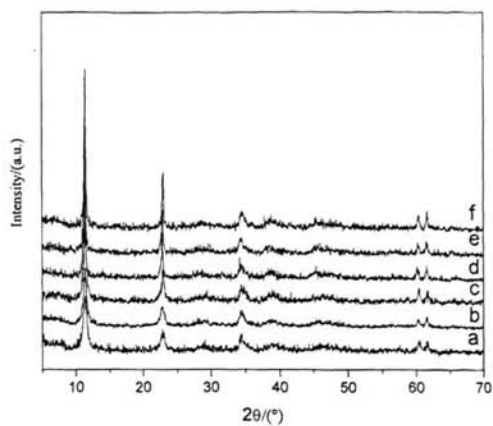
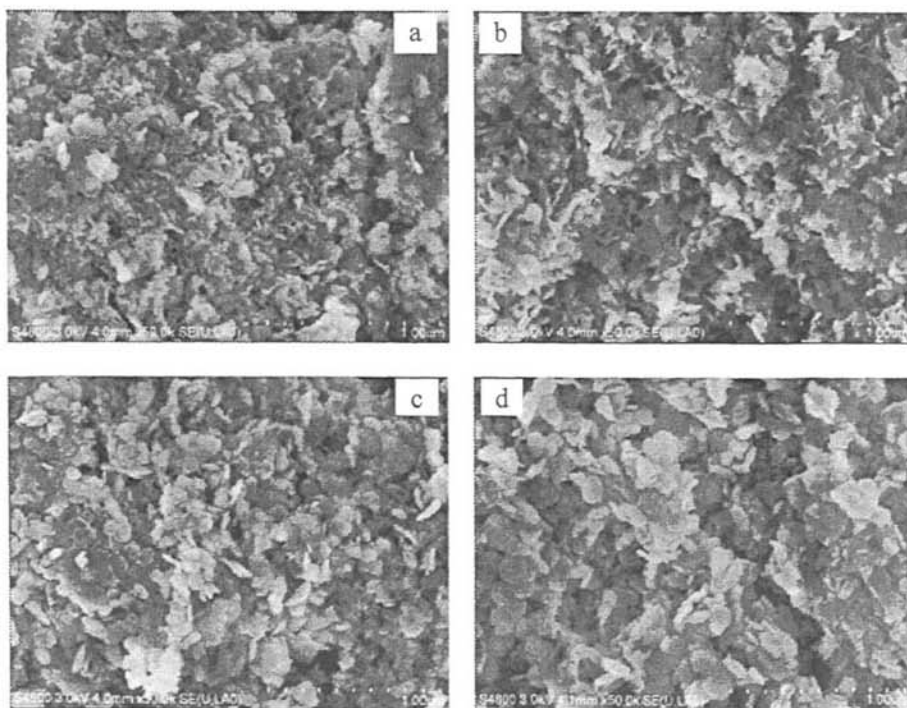


图 3.27 MgAlZnFeCe-LDH ($\text{CeO}_2=8\%$)在不同晶化时间的 XRD 谱图

Fig 3.27 XRD patterns of MgAlZnFeCe-LDH ($\text{CeO}_2=8\%$) synthesized with different time of crystallization (a) 4 h, (b) 8 h, (c) 12h, (d) 20h, (e) 24 h, (f) 28 h

b. SEM 分析



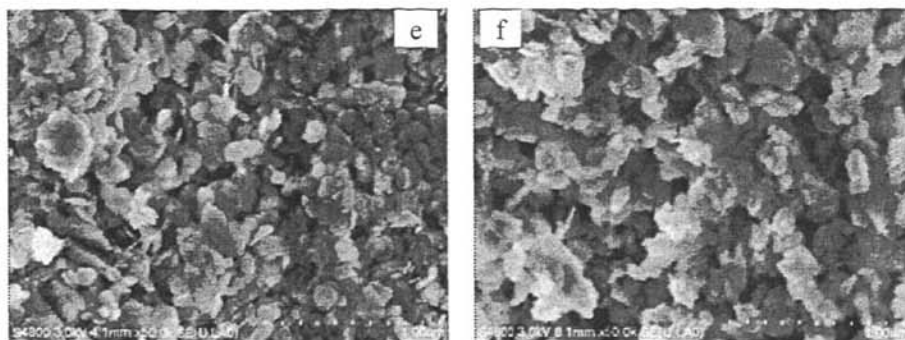


图 3.28 不同晶化时间 MgAlZnFeCe-LDH ($\text{CeO}_2=8\%$) 的 SEM 图

Fig3.28 SEM micrographs of samples MgAlZnFeCe-LDH($\text{CeO}_2=8\%$) synthesized with different time of crystallization (a) 4 h, (b) 8 h, (c) 12h, (d) 20h, (e) 24 h, (f) 28 h

图 3.27 是在不同晶化时间内合成的 MgAlZnFeCe-LDH ($\text{CeO}_2=8\%$) 的 XRD 谱图。从图上可以看出, 在 $90\text{ }^\circ\text{C}$, 水热晶化 4 h 时, 可以得到具有典型类水滑石特征峰 MgAlZnFeCe-LDH ($\text{CeO}_2=8\%$)。随着晶化时间增加, 所得样品的特征衍射峰强度呈增强的趋势, 但变化并不是特别明显。说明在 $90\text{ }^\circ\text{C}$, 水热晶化 4 h 就可以得到具有完整水滑石结构的 MgAlZnFeCe-LDH ($\text{CeO}_2=8\%$)。但从图 3.28 电镜图可以看出, 在晶化时间 4 h 时, 粒子粒径比较小, 针状细粉比较多; 当达到 8 h 时, 细粉数目明显减少, 片状粒子数目增多; 当达到 12 h 时, 针状细粉已经消失, 达到得全部为片状粒子, 而且粒子的粒度也明显变大, 但大小不一, 粒度分布较宽; 当达到 20 h 时, 粒子已经变成比较规整的片状结构, 同时厚度增大; 当达到 28 h 时, 粒子粒度继续增大, 并且微粒间隙变小, 堆积更加紧密, 同时出现了较大的团聚颗粒。说明随着晶化时间增加, 粒子粒度增大, 形貌更加规整, 微粒间隙变小, 有利于过滤。根据粒子成核动力学理论, 沉淀的形成包括晶核生成和晶体长大两个过程, 因此类水滑石得形成是一个瞬间成核的过程, 然后随着晶化时间的增加, 结晶度上升。考虑到以上的因此及从工业便于过滤的角度出发, 晶化时间不应少于 20 h; 但是晶化时间过长, 一方面会延长生产周期, 另一方面会增加能耗。综合两方面因素, 比较合适的晶化时间是 20 h。

3.3.3.6 晶化温度对 MgAlZnFeCe-LDH 物化性能影响的研究

a. XRD 分析

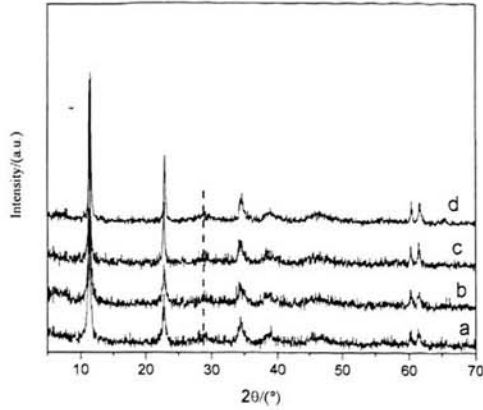


图 3.29 MgAlZnFeCe-LDH ($\text{CeO}_2=8\%$)在不同晶化温度下的 XRD 谱图

Fig.3.29 XRD patterns of samples MgAlZnFeCe-LDH ($\text{CeO}_2=8\%$) synthesized under different temperature of crystallization (a) 70 °C,(b) 80 °C,(c) 90 °C,(d) 100 °C

b. SEM 分析

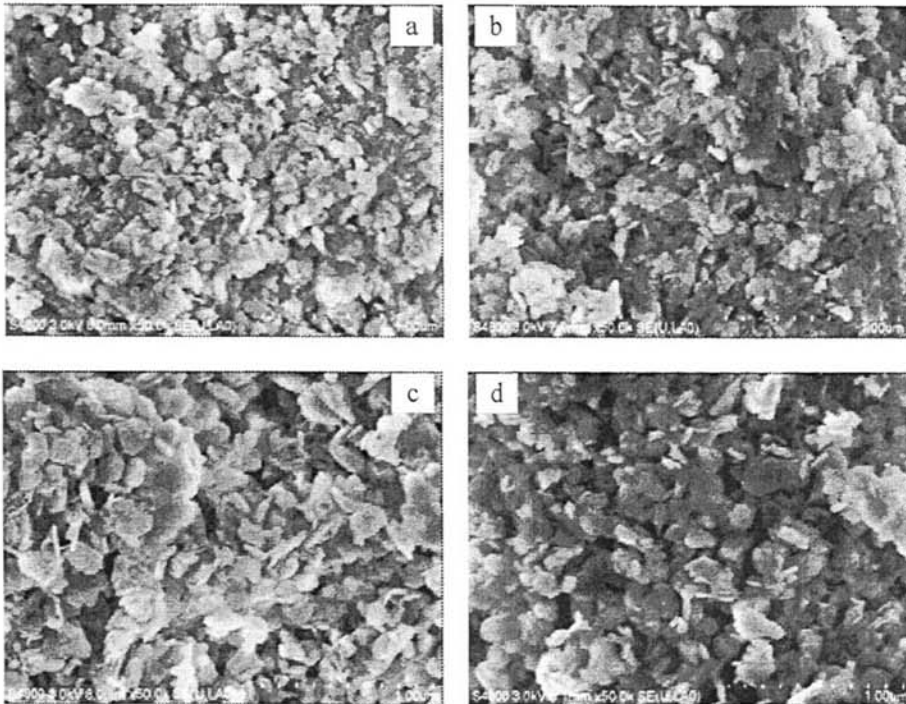


图 3.30 不同晶化温度 MgAlZnFeCe-LDH($\text{CeO}_2=8\%$)的 SEM 图

Fig. 3.30 SEM micrographs of samples MgAlZnFeCe- LDH ($\text{CeO}_2=8\%$) synthesized under different temperature of crystallization (a) 70 °C,(b) 80 °C,(c) 90 °C,(d) 100 °C

图 3.29 是在不同晶化温度下合成的 MgAlZnFeCe-LDH ($\text{CeO}_2=8\%$)的 XRD 谱图。从图上可以看出,在 70 °C,水热晶化 20 h 时,合成的样品具有典型的类水

滑石特征峰。随着晶化温度升高, 所得样品的特征衍射峰强度呈增强的趋势, 但变化并不是特别明显。说明在 70 °C, 水热晶化 20 h 就可以得到具有完整水滑石结构的 MgAlZnFeCe-LDH (CeO₂=8%)。但从图 3.30 不同晶化温度下合成的 MgAlZnFeCe-LDH (CeO₂=8%) 的扫描电镜图可以看出, 当晶化温度为 70 °C 时, 粒子粒径比较小; 当升温到 80 °C 时, 粒子粒径变化不大, 仍然较小; 当达到 90 °C 时, 粒子明显变大, 全部为片状粒子, 当达到 100 °C 时, 粒子已经变成比较规整的片状结构, 同时厚度增大, 并且微粒间隙变小, 堆积更加紧密。说明随着晶化温度升高, 粒子粒径增大, 形貌更加规整, 更有利于过滤。所以从工业便于过滤的角度出发, 晶化温度不应低于 90 °C, 最好是 100 °C, 但晶化温度过高, 会增加能耗, 从而增加生产成本。综合以上因素, 比较合适的晶化温度为 90 °C。

3.3.3.7 原料金属盐对 MgAlZnFeCe-LDH (CeO₂=8%) 物化性能和活性的影响

3.1.3.7.1 物化性能

a. XRD 分析

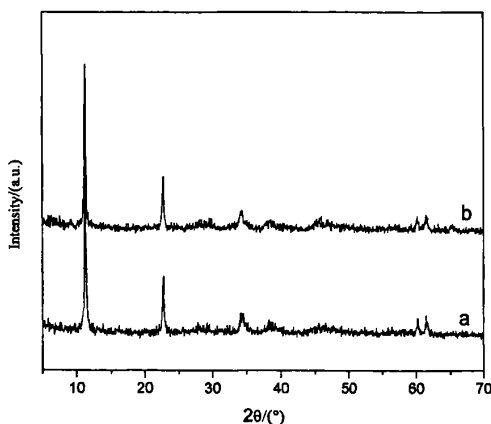


图 3.31 不同金属原料盐合成的 MgAlZnFeCe-LDH (CeO₂=8%) XRD 谱图

Fig. 3.31 XRD patterns of samples MgAlZnFeCe-LDH (CeO₂=8%) synthesized from different salts of metal (a) NO₃⁻, (b) Cl⁻

从图 3.31 分别由硝酸盐和盐酸盐为金属原料合成的 MgAlZnFeCe-LDH (CeO₂=8%) 的 XRD 谱图可以看出, 以两种盐为原料合成的类水滑石材料并没有明显的差别, 说明两种金属原料盐对合成 MgAlZnFeCe-LDH (CeO₂=8%) 的物相没有影响。这是由于 NO₃⁻ 和 Cl⁻ 都是一价阴离子, 它们的配位能力不如二价阴离子 CO₃²⁻, 都不会成为起平衡层板正电荷的阴离子进入层间, 而最后会被洗涤掉而进入滤液, 所以不会影响类水滑石的结构。

3.3.3.6.2 活性研究

从图 3.32 可以看出, 硝酸盐和盐酸盐合成的类水滑石无论是氧化吸硫和还原脱硫速率, 还是饱和和吸附硫容都没有明显区别, 说明两种金属原料盐对合成的

ZnMgAlFeCe-LDH($\text{CeO}_2=8\%$)的氧化吸硫和还原脱硫活性没有明显影响。由于硝酸盐中的硝酸根在过滤的过程中会进入滤液而被排放,造成洗涤废水中铵氮含量严重超标;同时在催化剂中残留的硝酸根离子在催化剂活化中会产生大量的 NO_x 而污染大气,结合生产实际,所以适宜采用的金属原料盐都是盐酸盐。

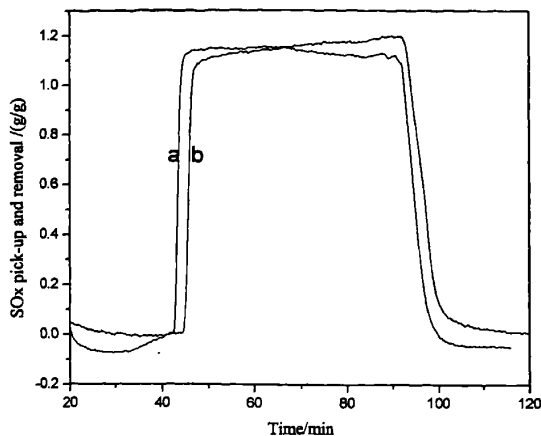


图 3.32 金属原料盐对 MgAlZnFeCe-LDO($\text{CeO}_2=8\%$)的氧化吸硫与还原脱硫活性影响曲线(a) NO_3^- , (b) Cl^-

Fig. 3.32 SOx adsorption-reduction curves of samples MgAlZnFeCe-LDO ($\text{CeO}_2=8\%$) synthesized from different salts of metal (a) NO_3^- , (b) Cl^-

3.3.3.8 Na_2O 对 MgAlZnFeCe-LDO ($\text{CeO}_2=8\%$)活性影响的研究

由于 Na^+ 对催化裂化催化剂的活性影响较大,因此也考察了其对 MgAlZnFeCe-LDO($\text{CeO}_2=8\%$)氧化吸硫与还原脱硫活性的影响。

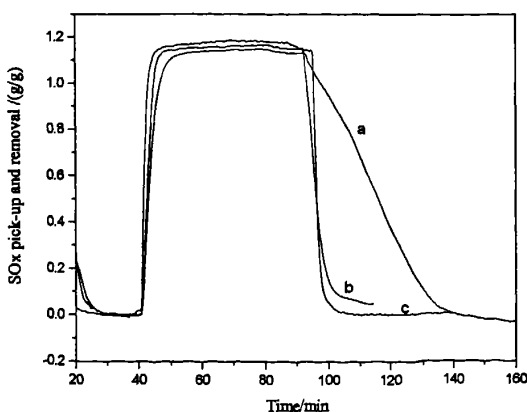


图 3.33 Na_2O 对 MgAlZnFeCe-LDO ($\text{CeO}_2=8\%$)氧化吸硫与还原脱硫活性的影响

Fig. 3.33 SOx adsorption-reduction curves of samples with different mass content of Na_2O (a) 2.78%, (b) 0.69%, (c) 0.397%

从图 3.33 可以看出, MgAlFeZnCe- LDO ($\text{CeO}_2=8\%$)中 Na_2O 对其氧化吸硫性能没有产生明显影响, 但对还原脱硫速率影响比较明显。还原脱硫速率随 MgAlZnFeCe- LDO ($\text{CeO}_2=8\%$)中 Na_2O 含量的减少而加快, 当 Na_2O 从 0.69%减少到 0.397%时, 其还原脱硫速率增加速率减慢, 说明在制备、洗涤 MgAlZnFeCe-LDH ($\text{CeO}_2=8\%$)时要把 Na_2O 为减少到 0.4%。

3.3.3.9 洗涤条件对 MgAlZnFeCe- LDH ($\text{CeO}_2=8\%$)元素组成影响的研究

在催化裂化催化剂中, Na^+ 会占据沸石分子筛中的强酸中心而导致裂化剂活性降低, 因此在裂化剂中对 Na^+ 含量有严格的要求。由于硫转移剂要随裂化剂一起添加, 如果其 Na^+ 含量过高, 也会影响到裂化剂的活性, 因此在其活性前驱体 MgAlZnFeCe- LDH ($\text{CeO}_2=8\%$)中 Na^+ 含量也不能过高。

洗涤次数越多, Na^+ 含量越低, 但是洗涤次数过多不但会产生大量的废水, 而且也会影响到 MgAlZnFeCe- LDH ($\text{CeO}_2=8\%$)的产率, 因此考察了洗涤次数对 Na^+ 含量和 MgAlZnFeCe- LDH ($\text{CeO}_2=8\%$)元素组成的影响。

表 3.6 是在不同的洗涤次数下 MgAlZnFeCe- LDH ($\text{CeO}_2=8\%$)样品组成的元素分析结果, 从表可以看出, 未洗涤时, 滤饼中 Na^+ 含量很高, 开始洗涤时, Na^+ 含量降低很快, 但随着洗涤次数增多, Na^+ 含量变化趋于平缓, 到洗涤第 4 次时, 已经对硫转移剂性能没有影响。同时其他元素的组成也没有随洗涤次数的增多而发生明显的变化, 说明洗涤次数对 MgAlZnFeCe-LDH ($\text{CeO}_2=8\%$)样品中 Na^+ 的洗涤特别重要, 对其他元素组成影响不大, 所以比较适宜的洗涤条件是在常温下, 4 倍质量的水, 混合打浆, 抽滤洗涤 4 次。

表 3.6 洗涤次数对 MgAlZnFeCe- LDH 组成影响的元素分析

Fig. 3.6 Element analysis of MgAlZnFeCe-LDH ($\text{CeO}_2=8\%$) with different times of washing

| 洗涤次数 | Chemical compositions analysis by XRFs /% | | | | | | |
|------|---|--------------|-------------------------|--------------|-------------------------|----------------|---------------|
| | Na_2O | MgO | Al_2O_3 | ZnO | Fe_2O_3 | CeO_2 | Cl^- |
| 0 | 2.78 | 52.00 | 19.30 | 5.54 | 5.59 | 8.53 | 3.55 |
| 1 | 2.40 | 52.60 | 19.20 | 5.72 | 5.73 | 8.73 | 2.91 |
| 2 | 0.65 | 54.50 | 19.90 | 6.36 | 6.30 | 9.40 | 0.57 |
| 3 | 0.48 | 54.40 | 19.70 | 6.24 | 6.27 | 9.29 | 0.93 |
| 4 | 0.40 | 54.50 | 19.90 | 6.37 | 6.38 | 9.51 | 0.17 |
| 5 | 0.35 | 54.00 | 19.90 | 6.25 | 6.27 | 9.50 | 1.02 |

室温下, 4 倍质量的水, 混合打浆, 抽滤。

3.3.3.10 中试样品 MgAlZnFeCe-LDH ($\text{CeO}_2=8\%$)的物化性能和活性研究

为了给硫转移剂活性前驱体的工业化生产提供可靠有利的数据和工艺参数, 我们根据实验室的投料配比和合成条件, 结合生产车间装置的实际情况, 在 2 m^3 规模的反应釜 (120~150 Kg MgAlZnFeCe- LDH ($\text{CeO}_2=8\%$)产品/釜) 中进行了工

业中试放大试验，并对所得产品进行了物化性能和活性表征。

工业试验单位为中石化催化剂长岭分公司。

3.3.3.10.1 物化性能

a.XRD 分析

从图 3.34 可以看出，中试样品的特征衍射峰与小试样品完全一致，为典型的类水滑石结构以外；而且中试样品的峰强度还强于小试样品，说明中试试验合成的类水滑石结构更加完整，这可能是由于中试时搅拌效果较好的原因。从表 3.7 可以看出，中试实验合成的类水滑石材料的元素组成与和小试实验相当，同时也说明合成的原料进入了类水滑石相的层板中，并均匀分散。

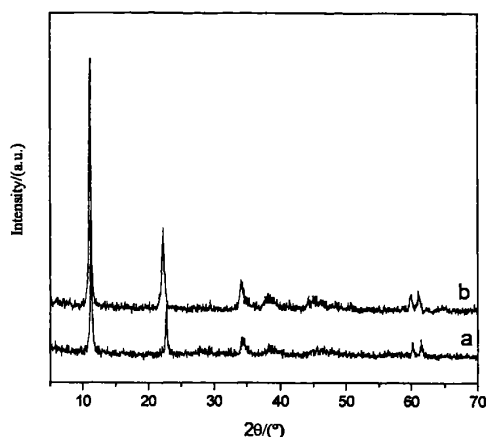


图 3.34 中试样品与小试样品的 XRD 谱图比较

Fig. 3.34 XRD patterns comparison between samples synthesized in different test scale (a) Lab test scale: 10 L volume, (b) Industrial test scale: 2 m³ volume

表 3.7 MgAlZnFeCe-LDH(CeO₂=8%)中试样品与小试样品的 XRFS 分析

Table 3.7 Element analysis of MgAlZnFeCe-LDH(CeO₂=8%) synthesized in different test scale

| LDH | Chemical compositions analysis by XRFS /% | | | | | |
|-----|---|------|--------------------------------|------|--------------------------------|------------------|
| | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | ZnO | Fe ₂ O ₃ | CeO ₂ |
| a | 0.397 | 54.5 | 19.9 | 6.37 | 6.38 | 9.51 |
| b | 0.391 | 55.6 | 20.1 | 6.2 | 6.3 | 8.8 |

(a) Lab test scale: 1 L volume, (b) Pilot test scale: 20 L volume

3.3.3.10.2 活性研究

从图 3.35 中试样品与小试样品的氧化吸硫与还原脱硫曲线可以看出，二者的氧化吸硫与还原脱硫速率以及饱和吸附硫容几乎完全一致，说明中试合成的 MgAlZnFeCe-LDH (CeO₂=8%)的活性已经达到了实验室的水平，MgAlZnFeCe-LDH (CeO₂=8%)的中试试验是成功的。

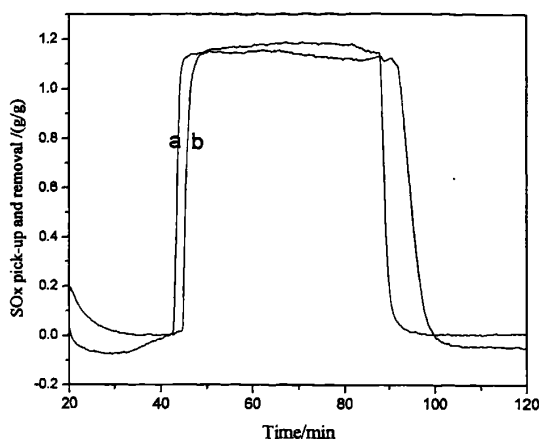


图 3.35 中试样品与小试样品的氧化吸硫与还原脱硫曲线比较

Fig. 3.35 SO_x adsorption-reduction curves comparison between samples synthesized in different test scale (a) Lab test scale: 10 L volume, (b) Industrial test scale: 2 m³ volume

3.3.3.11 ZnO 的作用

为了抑制油品中的硫含量增加，特别是有效控制汽油中的噻吩类硫物含量增加，在制备硫转移剂前驱体时引入了一定量的 ZnO，并且在中型提升管装置中考察了效果。表 3.13 是液收油经汽柴油切割后，经微库仑仪测定的各组分的硫含量。

从表 3.8 可以看出，添加 2% 硫转移剂以后，和不添加硫转移剂相比，油品中的总硫均有不同程度的上升，但添加含 ZnO 组分的硫转移剂所得的油品中的硫要低一些，说明硫转移剂吸硫后在提升管反应器中再生时产生的 H₂S 对油品中的硫有一定的影响，ZnO 组分对抑制油品中的硫含量有一定的影响。从表 3.10 还可以看出，添加含 ZnO 组分的硫转移剂后，所得汽油的硫浓度最低，柴油和重油的硫浓度最高；而加入不含 ZnO 组分的硫转移剂所得汽油的硫浓度最高，说明 ZnO 和 Al₂O₃ 之间形成的 L 酸中心主要吸附汽油组分中的噻吩硫化物，而对柴油中的苯并噻吩类硫化物影响不大。

表 3.8 油品组分硫含量分析

Table 3.8 Sulfur content analysis in products

| 样品 | 汽油 S(ng/μl) | 柴油(ng/μl) | 重油(%) | 总硫(ng/μl) |
|----------------|-------------|-----------|-------|-----------|
| 1 [#] | 981.41 | 7505 | 1.088 | 2534 |
| 2 [#] | 885.71 | 8075 | 1.212 | 2690 |
| 3 [#] | 1061.31 | 7980 | 1.106 | 2758 |

1[#]: 不添加硫转移剂所得油品,

2[#]: 添加 2% 由 MgAlZnFeCe-LDO 为前驱体制备的硫转移剂所得油品,

3[#]: 添加 2% 由 MgAlFeCe-LDO 为前驱体制备的硫转移剂所得油品。

3.4 本章小结

1. MgAl-LDH(3)和 MgAlZn-LDH(ZnO=5%)前驱体的氧化吸硫速率较慢, 饱和吸附硫容较低, 并且生成的硫酸盐在 600 °C 不能被还原脱附, 所以不适合作为硫转移剂的活性前驱体。
2. MgAlZnFe-LDH (5%, 5%)前驱体的氧化吸硫和还原脱硫性能较好, 其氧化吸硫和还原脱硫速率随 Fe₂O₃ 含量的增加而加快, 饱和吸附硫容随镁铝摩尔比的增大而则增大, 在一定范围内, 其性能不随 ZnO 含量增大而发生明显的变化。但是由于其高温热稳定性能较差, 也不适合作为硫转移剂的活性前驱体。
3. 由于 CeO₂ 具有较好的氧化能力和抗烧结能力, MgAlZnFe-LDH (5%, 5%)中引入 CeO₂ 以后, MgAlZnFeCe-LDH 前驱体的氧化吸硫速率明显加快, 在一定范围内, 其氧化吸硫速率随 CeO₂ 含量的增加而增加, 当达到 8%时不在发生明显的变化。同时 MgAlZnFeCe-LDH 的热稳定显著提高, 所以 MgAlZnFeCe-LDH 是一种很好的硫转移剂的活性组分前驱体。
4. 随着晶化温度升高和晶化时间延长, MgAlZnFeCe-LDH (CeO₂=8%)的结构更加完整, 粒子形貌更加规整, 比较合适的合成条件是 90°C 晶化 20h。
5. 由于 NO₃⁻ 和 Cl⁻ 的电荷密度低, 二者均不能进入 MgAlZnFeCe-LDH (CeO₂=8%) 的层板间, 所以由金属的硝酸盐和盐酸盐合成的 MgAlZnFeCe-LDH (CeO₂=8%) 的结构、物化性能和活性都没有差别。但从工业废水排放中考虑, 适宜的原料盐为盐酸盐。
6. MgAlZnFeC-LDO (CeO₂=8%)中 Na₂O 含量其氧化吸硫性能不产生明显影响, 但还原脱硫速率随 Na₂O 含量的减少而加快, Na₂O 为 0.4%时对其还原脱硫活性不再产生明显影响。
7. 根据实验室的投料比和实验条件, 结合车间实际情况, 在 2 m³ 反应釜(120-150 Kg MgAlZnFeCe-LDH /釜) 中进行了工业中试试验, 所得 MgAlZnFeCe-LDH 样品无论物化性能, 还是氧化吸硫与还原脱硫活性都达到了实验室样品的水平。
8. 制备的硫转移剂个活性组元在硫转移过程中的作用: MgO 是吸收 SO_x 的唯一活性组分, Al₂O₃ 起保持材料结构的作用; Fe₂O₃ 既是氧化 SO₂ 的催化剂又是还原 MgSO₄ 的催化剂; CeO₂ 是一种很好的氧化 SO₂ 的催化剂, 但对 MgSO₄ 的还原贡献不大; ZnO 对氧化吸硫与还原脱硫都没有贡献, 但其可以与 Al₂O₃ 共同作用起到抑制油品中硫含量的作用。

第四章 水热合成 MgAlZnFeCe 类水滑石及其 FCC 硫转移性能的研究

制备类水滑石材料最常用的方法是共沉淀法^[92], 即 M^{2+} 和 M^{3+} 的可溶性盐溶液在较强的碱性条件($pH=9\sim 11$)下发生共沉淀反应而成。采用该方法可以在较大的范围内调节类水滑石及其尖晶石衍生物中镁铝和其他组元的含量, 同时具有各组元分散均匀, 制得的硫转移剂的饱和吸附硫容大等优点。因此通过共沉淀法先制备类水滑石材料, 然后再经高温焙烧制尖晶石类硫转移剂得到人们的广泛重视。

但是这种制备方法主要采用的二价金属盐和铝盐作为起始原料, 这对实际生产过程特别不利: 第一, 可溶性的金属盐比较昂贵; 第二, 这种方法得到的产品粒度较小(胶体类型), 过滤和洗涤比较困难; 第三, 盐的使用通常为可溶性硝酸盐、硫酸盐, 这就意味着大量阴离子的存在, 而这些阴离子必须通过洗涤(产生含有大量硝酸盐、硫酸盐等废水的排放)或在焙烧中作为环境有害气体(如氮氧化物、硫氧化物)的排放; 第四, 这种制备方法中浆液固含量比较低, 浆液固含量一般小于 5%。产生大量的废水; 同时适宜的金属原料盐氯化盐易潮解, 对实际的生产不利。

类水滑石著名的“重构效应”是指类水滑石经适当的温度(例如 500°C)热处理后形成的金属复合氧化物, 在 H_2O 、 CO_2 、或 CO_3^{2-} 等阴离子的存在下可恢复为类水滑石的层状结构, 这也广泛应用于柱撑水滑石的制备、吸附剂、药物载体等^[93-95]方面。

水热法^[96,97]是一种材料制备和研究的湿化学方法, 一般以氧化物或氢氧化物为原料, 在密封的压力容器中, 以水位溶媒, 在高温高压下制备粉体。其实质是一个前驱体在水热介质中溶解, 进而成核、生长, 最终形成具有一定粒度和结晶形态晶粒的过程。这种方法具有制备过程污染小, 成本低的优点。

最近 Zhi Ping Xu^[98]等通过以 MgO 和 Al_2O_3 为原料水热法合成了 MgAl 水滑石, 并提出离解—沉淀—扩散机理来解释LDH的形成和生长, 这也为通过复合氧化物水热合成类水滑石提供了理论依据。其中王永在^[92]以 MgO 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 NaOH 和 Na_2CO_3 为起始反应物水热合成了 MgAl 水滑石。但是以水热法合成多元类水滑石材料未见报道。

本部分以 MgO 为镁源, 以拟薄水铝石水为铝源, 以 Zn 、 Fe 、 Ce 的氯化盐为助剂水热合成了 MgAlZnFeCe 类水滑石材料, 并以类水滑石为前驱体制备了硫转移催化剂。考察了不同晶化温度、时间、固含量等因素对水热合成类水滑石材料

的影响，并对硫转移活性及循环使用进行了评价。

4.1 水热法合成类水滑石材料

4.1.1 MgAlZnFeCe-LDH 的制备

首先用水热法制备 MgAlZnFeCe 类水滑石。在搅拌的条件下将 MgO，拟薄水铝石的混合物加入到 70℃ 的去离子水中，之后继续搅拌 30 min，得浆液 A；将一定量的 ZnCl₂，FeCl₃·6H₂O，CeCl₃·6H₂O 配成水溶液得浆液 B；在强力搅拌下将浆液 B 滴加到浆液 A 中；滴加结束后用饱和 NaOH 溶液调节溶液的 pH 值在 9~10 之间，得浆液 C；将浆液 C 转移到高压釜中水热下晶化一定时间，然后冷却、抽滤、洗涤至中性，80℃ 干燥 12 h 得 MgAlZnFeCe 类水滑石。

4.1.2 硫转移剂的制备

将得到的 MgAlZnFeCe 类水滑石在 800℃ 焙烧 6 h 后得到硫转移剂。

4.2 硫转移剂的表征

硫转移剂的物化性能及活性评价详见 2.3。

4.3 结果与讨论

4.3.1 不同浆液固含量对合成 MgAlZnFeCe-LDH 的影响

a.XRD 表征

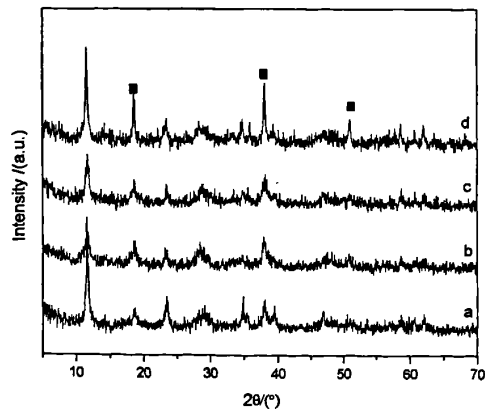


图 4.1 不同固含量对合成 MgAlZnFeCe 类水滑石材料的影响 (70℃24h)

Fig 4.1 XRD patterns of MgAlZnFeCe-LDHs samples prepared from different solid content

(1)5%,B→A;(2) 10%,B→A;(3) 15%,B→A;(4) 20%,B→A

■ Mg(OH)₂

从图 4.1 是不同固含量对合成类水滑石材料的影响,从图上可以看出,合成的材料具有类水滑石的特征衍射峰,同时还具有 MgO 水解产物 $Mg(OH)_2$ 的特征衍射峰。在固含量为 5%-15%之间,随着固含量的增加,得到的类水滑石材料的特征衍射峰强度下降,说明形成的类水滑石材料结晶度下降,而 20%的固含量的制备是把 MgO、拟薄水铝石投入到含有助剂的水溶液中,这个过程是溶液由酸性向碱性转变的过程。从图 4.1d 上可以看出,合成的材料具有类水滑石的材料特征衍射峰,但 $Mg(OH)_2$ 的特征衍射峰强度也比较大。20%的固含量的固含量之所以滴加方式不同,是因为随着固含量的增加,对浆液的搅拌不利,各种原料的混合程度下降。因此在水热合成的过程中,浆液固含量只能在 15%-20%之间。

4.3.2 晶化温度和晶化时间对水热合成 MgAlZnFeCe-LDH 的影响

图 4.2 是不同晶化温度对合成类水滑石材料的影响。从图上可以看出合成的类水滑石材料具有典型的类水滑石材料,除了在 $2\theta=28^\circ, 33^\circ, 47^\circ, 56^\circ$ 出现 CeO_2 的特征衍射峰, MgO、拟薄水铝石等原料的特征衍射峰及水解产物 $Mg(OH)_2$ 的特征衍射峰并不明显。这说明原料在水热条件发生了反应,生成了类水滑石材料,同时促进了混合程度的均匀化,也有助于类水滑石材料的合成。随着温度和压力的升高,原料反应的程度增加,因此水热法在一定的温度和压力下可以很好的合成类水滑石材料。从图 4.2、4.3、4.4 可以看出,合成的材料具有类水滑石结构的(003), (006)和(110)三个晶面特征衍射峰,表明合成的样品具有典型的水滑石特征,层状结构明显。在 $150^\circ C$ 晶化下,随着晶化时间增加,样品的特征衍射峰强度呈增强的趋势,表明结晶度逐渐增加,当晶化 40h 后,特征衍射的强度不再增加;当晶化时间为 40h 时,样品的特征衍射峰强度随晶化温度的增加而增强,但晶化温度过高,会导致类水滑石层间水的脱除,不利于水滑石相的形成。综上所述可以得出,水热合成 MgAlZnFeCe 类水滑石材料适宜的条件为 $150^\circ C$ 下晶化 40h。水热合成类水滑石材料时有微弱的水镁石 $Mg(OH)_2$ 的特征衍射峰存在,这是由 MgO 的水解产物 $Mg(OH)_2$ 未完全形成类水滑石相的原因;在水滑石中引入铁和锌元素后,并没有明显的 Fe_2O_3 和 ZnO 等晶体特征峰出现,说明铁和锌均匀分散于水滑石中。在 $2\theta=28.78^\circ$ 处出现了 CeO_2 的特征衍射峰,说明形成的是 CeO_2 和镁铝锌铁类水滑石的混合相。

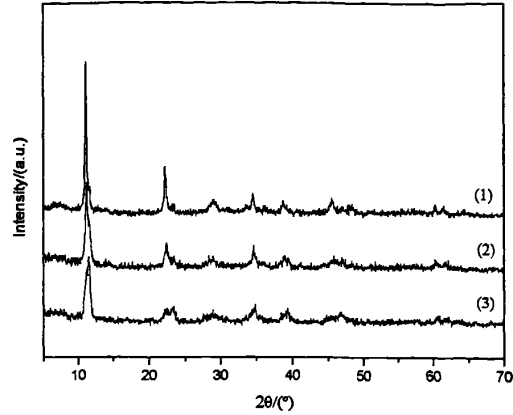


图 4.2 不同晶化温度的 MgAlZnFeCe-LDHs 样品的 XRD 谱 (40h)

Fig 4.2 XRD patterns of MgAlZnFeCe-LDHs samples prepared at different aging temperature
(1) MgAlZnFeCe-LDH-150°C; (2) MgAlZnFeCe-LDH-120°C; (3) MgAlZnFeCe-LDH-100°C

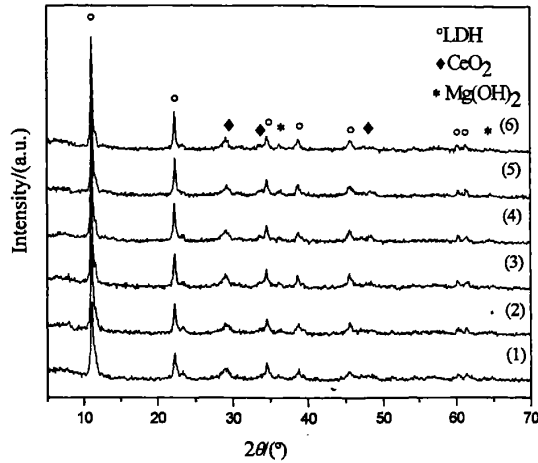


图 4.3 不同晶化时间的 MgAlZnFeCe-LDHs 样品的 XRD 谱 (150°C)

Fig 4.3 XRD patterns of MgAlZnFeCe-LDHs samples prepared at different aging time
(1) MgAlZnFeCe-LDH-12h; (2) MgAlZnFeCe-LDH-19h; (3) MgAlZnFeCe-LDH-31h;
(4) MgAlZnFeCe-LDH-40h; (5) MgAlZnFeCe-LDH-55h; (6) MgAlZnFeCe-LDH-62h
(LDHs- Layered double hydroxides.)

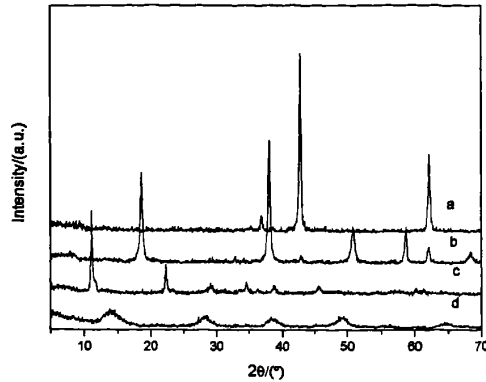


图 4.4 原料和产物的 XRD 对比

Fig 4.4 XRD patterns of MgAlZnFeCe-LDHs samples and additives

(a) pseudoboehmite;(b)MgAlZnFeCe-LDH(150 °C 40h) ;(c)Mg(OH)₂;(d)MgO

4.3.3. TG-DTA 分析

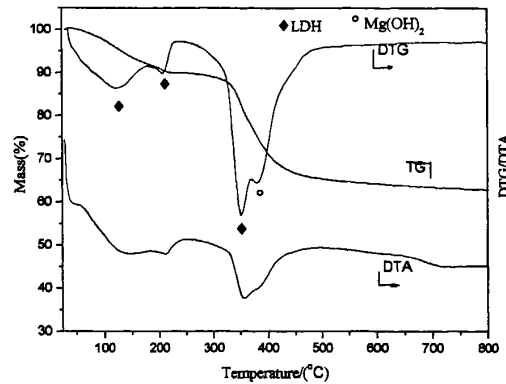


图 4.5 MgAlZnFeCe-LDH 样品的 TG-DTA 曲线

Fig 4.5TG-DTA curves of MgAlZnFeCe-LDH samples

MgAlZnFeCe 类水滑石样品的热重分析见图 4.5。从图上可以看出，该材料主要有两个大的失重区间。MgAlZnFeCe 类水滑石在 25~250°C 之间的失重为类水滑石材料的物理吸附水和层间结构水的脱除：120°C 左右的失重峰为类水滑石材料物理吸附水的脱除，在 205°C 左右的失重峰为类水滑石材料层间结构水的脱除；在 300~450 °C 的峰为脱除类水滑石层间的羟基；在 300~450 °C 的失重峰主要为脱除类水滑石层间的羟基，但在该范围内也出现了两次明显的失重峰，这也和类水滑石的失重有些区别^[99,101]，在 380°C 的失重峰为 MgO 水解之后未能形成水滑石相的水镁石 Mg(OH)₂ 的脱水失重，这点也可以从后面的还原脱硫

中可以证明。同时结合 XRD 分析,说明通过水热合成,原料可以很好的分散在材料之中。

4.3.4 MgAlZnFeCe-LDO 的物相分析

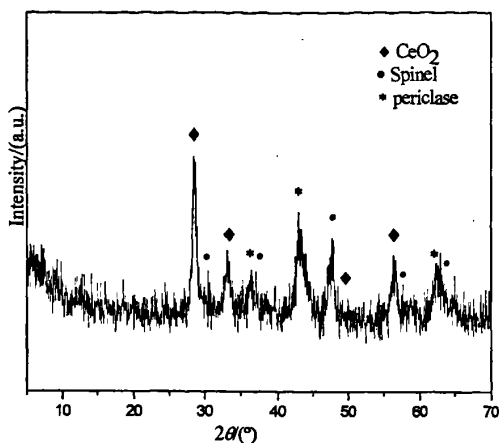


图 4.6 MgAlZnFeCe-LDO 样品的 XRD 谱

Fig 4.6 XRD patterns of MgAlZnFeCe-LDO samples
(LDO- Layered double oxide.)

经过 800 °C 焙烧 6 h 后,样品的 XRD 谱(图 4.6)上显示有 Mg(Al)O 的晶相生成,同时有尖晶石相 MgAl₂O₄ 和 MgFe₂O₄ 形成^[99], 2θ 值为 35.5°, 62.32°, 30.1° 和 57.2°。这表明焙烧后的产物已经完全失去了水滑石的层状结构,层间的 H₂O、CO₃²⁻ 和羟基脱除,成为复合金属氧化物。同时还有方镁石相的生成,表明材料中还有部分氧化镁,这可能是 MgO 水解生成而未形成水滑石相的 Mg(OH)₂ 焙烧生成。这点也可以从热重中进行分析。图 4.6 中没有出现铁和锌氧化物的特征峰,说明所制得的硫转移剂中的复合氧化物高度分散。

4.3.5 活性评价

硫转移剂的吸硫和还原性能见图 4.7。从图 4.7a 可以看到,在氧化吸硫阶段, MgAlZnFeCe 复合氧化物硫转移剂具有较快的氧化吸硫能力,9min 后增重曲线达到平台,继续通入 SO₂ 和 O₂ 混合气体重量也不再发生变化,说明此时已达到饱和吸附,其饱和硫容为 1.16g/g;在还原脱硫阶段还原再生较快。这说明采用水热法合成的类水滑石经 800 °C 焙烧 4 h 后得到的复合氧化物作为硫转移剂性能良好。在还原脱硫阶段初期,还原速度较快,9min 后还原率达到 76%,随后还原速率有所下降,但仍可以完全还原。结合 TG-DTA 分析,还原速率下降的原因是有部分 MgO 未完全进入形成复合氧化物, MgO 吸硫后还原速率较慢,低于 Mg(Al)O 和尖晶石的还原速率。Zhi Ping Xu 等^[98]在研究 LDH 的形成和生长中也发现:以 MgO 和 Al₂O₃ 水热合成水滑石材料,无论是中性介质还是碱性介质,

原料中的 MgO 均无法完全反应进入水滑石材料中, 以 MgO 或 Mg(OH)₂ 的形式存在。从图 4.7b 可以看出, 这并不影响硫转移的循环使用。综上可以看出, MgAlZnFeCe 复合氧化物硫转移剂具有良好吸硫和还原性能, 是一种性能优良的新型硫转移剂。

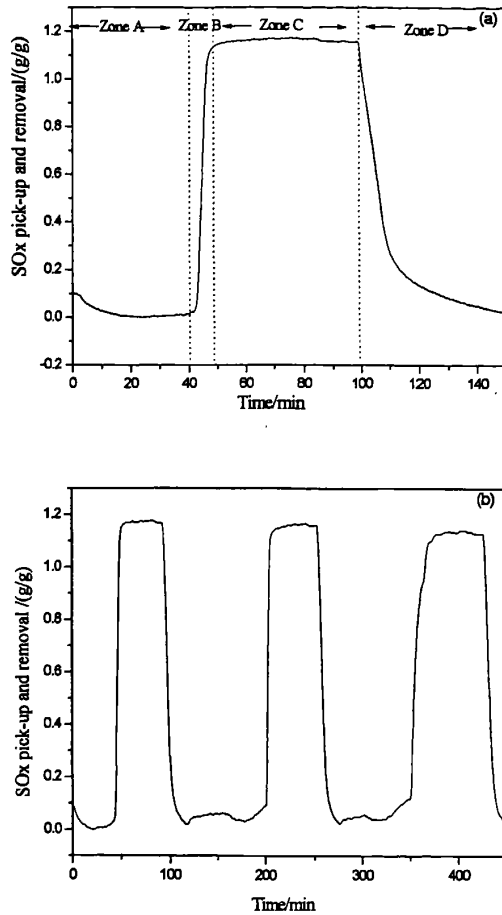


图 4.7 MgAlZnFeCe-LDO 样品的吸硫和还原性能曲线

Fig4.7 Adsorption and reduction ability of MgAlZnFeCe-LDO samples

Zone A: temperature rise period; Zone B: SO_x adsorption period; Zone C: adsorption saturation period; Zone D: SO_x reduction period

4.4 结论

(1) 以 MgO 为镁源, 以拟薄水铝石水为铝源, 以 Zn、Fe、Ce 的氯化盐为助剂水热合成了类水滑石材料, 并以此为前驱体制备了 MgAlZnFeCe 复合氧化物硫转移剂。适宜的合成条件为 150℃ 晶化 40h; 适宜的浆液固含量为 15%-20%。该方法的优点是采用了工业上廉价易得的原料, 并且提高了原料的有效利用率;

可显著减少废水量；提高类水滑石固体收率；同时采用了其它过渡金属取代剧毒金属钒。

(2) 采用水热法合成的前驱体材料具有典型的类水滑石结构，但 MgO 不能完全进入水滑石相，以 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的形式存在。

(3) FCC 硫转移剂 MgAlZnFeCe 复合氧化物具有较大的饱和硫容和较快的氧化吸硫速率，9 min 即达到饱和吸附，其饱和硫容为 1.16g/g，并具有较强的还原脱硫能力，是一种性能优良的新型硫转移剂。

第五章 结论与展望

5.1 结论

本论文设计了一种新型的硫转移剂，以镁、铝为活性组元，以过渡金属和稀土为助剂，制备了类水滑石材料前驱体并通过热处理制备了硫转移，一方面解决了 SO_x 排放问题，同时抑制了汽油中硫含量上升的问题，降低了硫转移剂的毒性和生产成本。研究结果表明：

1. 采用共沉淀法将 Zn、Fe 引入类水滑石结构中。与 $\text{MgAl-LDO}(3)$ 和 $\text{MgAlZn-LDO}(\text{ZnO}=5\%)$ 相比， $\text{MgAlZnFe-LDO}(5\%, 5\%)$ 具有较好的氧化吸硫与还原脱硫活性，其还原脱硫速率随 Fe_2O_3 含量的增加而加快，饱和吸附硫容随镁铝摩尔比的增大而增大，在一定范围内，其性能不随 ZnO 含量变化而发生明显的变化。但是由于其高温热稳定性能较差，不适合作为硫转移剂的活性组分前驱体。
2. 在 $\text{MgAlZnFe-LDO}(5\%, 5\%)$ 中引入 CeO_2 ，发现 CeO_2 不仅具有较好的促进氧化 SO_2 能力，而且具有抑制粒子烧结的功能，制备的 MgAlZnFeCe-LDO 硫转移剂的氧化吸硫速率明显加快，同时 MgAlZnFeCe-LDO 的热稳定显著提高。通过对 Fe 和 Ce 的协同作用的研究发现，当 CeO_2 的含量达到 8% 时， MgAlZnFeCe-LDO 的氧化吸硫速率不再发生明显的变化。 MgAlZnFeCe-LDO 是一种很好的硫转移剂。
3. 通过研究不同金属盐、晶化温度和时间、 Na_2O 含量以及 MgAlZnFeCe-LDO 水合重构对 MgAlZnFeCe 类水滑石及其复合氧化物结构与性能的影响，发现由金属的硝酸盐和盐酸盐合成的硫转移剂的物化性能和活性都没有差别；随着晶化温度升高和晶化时间增加， $\text{MgAlZnFeCe-LDH}(\text{CeO}_2=8\%)$ 的结构更加完整，粒子形貌更加规整；随着 Na_2O 含量增大，还原脱硫速率明显减慢；适宜的类水滑石焙烧温度为 800°C 。
4. 经过中试放大发现，制备的硫转移剂达到了小试的水平，中型提升管催化裂化装置的硫平衡数据表明，和空白实验相比，添加含有锌的硫转移剂能够有效抑制 FCC 汽油中的硫含量，但油品中的总硫仍有上升的趋势。
5. 以氧化镁、拟薄水铝石为原料，以 Zn、Fe、Ce 的氯化盐为助剂，水热合成了类水滑石材料，并通过热处理制备了硫转移，提高了生产中的固含量。结果表明：适宜的固含量在 15%-20%；采用水热法合成的前驱体材料具有典型的类水滑石结构，但有少量 MgO 不能完全进入水滑石层板中，以 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的形式存在； $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ 吸硫后的 MgSO_4 具有良好的还原能力，而 MgO 吸硫后还原能力相对下降；硫转移剂具有良好的循环使用性能

6. 研究表明, 制备的硫转移剂各活性组元在硫转移过程中的作用: MgO 是吸收 SO_x 的唯一活性组分, Al_2O_3 起保持材料结构的作用; Fe_2O_3 既是氧化 SO_2 的促进剂又是还原 MgSO_4 的促进剂; CeO_2 是一种很好的氧化 SO_2 的促进剂, 但对 MgSO_4 的还原贡献不大; ZnO 对氧化吸硫与还原脱硫都没有贡献, 但其可以与 Al_2O_3 共同作用起到抑制 FCC 汽油中硫含量的作用。

本论文工作为制备硫转移剂的工业放大和应用提供了有价值的数据和理论依据。

5.2 展望

随着世界环境问题的日益突出及人们的环保意识的增强, 削减 SO_x 的排放量, 控制大气 SO_x 污染、保护大气环境质量, 实现生态环境和社会的可持续发展, 是目前及未来相当长时间内我国环境保护的重要课题之一, 鉴于硫转移剂的独特优势, 硫转移剂将会在石化企业中发挥重要的作用。虽然国内外研究机构和公司已研制出各种 FCC 助剂。但是这些催化裂化助剂普遍存在的缺点是功能单一, 同时与 FCC 主催化剂的兼容性 (抗磨指数) 较差。这就导致了各种助剂在主体催化剂中掺和比例增加, 对 FCC 催化剂有很大的稀释作用, 对产品分布产生不利的影响。因此多功能化将会成为未来研究的热点和重点。结合本论文情况, 将来如能同时解决 FCC 再生烟气脱 SO_x 、CO 和汽油脱硫问题, 将是现有 FCC 助剂技术的一个跨越。

参考文献

1. Yoko Nagase, Emilson C.D. Silv. Acid rain in China and Japan: A game-theoretic analysis. *Regional Science and Urban Economics*, 2007,37(1): 100-120
2. Zhang Shi—qiu, Duan Yan—xin. Marginal cost pricing for coal fired electricity in coastal cities of China: The case of Mawan Electricity Plant in Shenzhen City, China. *Journal of Environmental Sciences*, 2003, 15(3): 401-412
3. 刘伟军, 马其良. SO_x污染控制技术的现状与发展. *能源研究与信息*, 2003, 19(1):1-9
4. 胡锐. 硫转移剂在催化裂化装置中的运用. *广东化工*, 2003, 30(2): 69-71
5. 缪国军, 张镭, 杨德保. 大气污染防治与可持续发展探讨. *环境研究与监测*, 2004, 17(3): 1-5
6. 赵志龙. 我国酸雨状况及综合防治对策研究. *矿冶*, 2007, 16(3): 63-68
7. 朱仁发, 李承烈. FCC再生烟气的脱硫助剂研究进展. *化工进展*, 2000, 19(3): 22-29
8. 李林波, 许金山, 梁颖杰, 张孔远. 催化裂化烟气硫转移剂的研究进展. *齐鲁石油化工*, 2003, 31(3): 237-239
9. 钱伯章. 中国炼油技术的新进展. *天然气与石油*, 2006, 24(6): 50-55
10. 杨秀霞, 董家谋. 控制催化裂化装置烟气中硫化物排放的技术. *石化技术*, 2001, 8(2): 126-130
11. 罗珍. 减少催化裂化SO_x 排放的硫转移助剂. *炼油设计*, 2000, 30(11): 60-63
12. 刘忠生, 林大泉. 催化裂化装置排放的二氧化硫问题及对策. *石油炼制与化工*, 1999, 30(3): 44-48
13. 赵毅, 许勇毅, 赵翠仙. 几种常见的烟气脱硫技术. *山西化工*, 2006, 26(1): 53-55
14. Lee Soo Jae, Hee Kwon Jun, Suk Yong Jung, Tae Jin Lee, Chung Kul Ryu, Jae Chang Kim. Regenerable MgO-Based SO_x Removal Sorbents Promoted with Cerium and Iron Oxide in RFCC. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44(26): 9973-9978
15. Alak A. Bhattacharyya, Gerald M. Woltermann, Jin S. Yoo, John A. Karch, and William E. Cormier. Catalytic SO_x Abatement: The Role of Magnesium Aluminate Spinel in the Removal of SO_x from Fluid Catalytic Cracking (FCC) Flue Gas. *Znd. Eng. Chem. Res.* 1988, 27(8): 1356-1360
16. Jin-an Wang, Cheng-lie Li. SO₂ adsorption and thermal stability and reducibility of sulfates formed on the magnesium-aluminate spinel sulfur-transfer catalyst. *Applied Surface Science*, 2000, 161(3-4): 406-416

17. Philip S. Lowell, Klaus Schwitzgebel, Terry B. Parsons, Karl J. Sladek. Selection of Metal Oxides for Removing SO₂ From Flue Gas. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1971, 10(3): 384-390
18. Baron. KWu. A H Krenzke. L D Advance flue gas desulfurization technology. Preprint In Symon Adv in Catal Cracking.ACS, Div Pet Chem, 1983. 934~943
19. E. M Gladrow, W L Schuette, T A Reid. Sulfur transfer process in catalytic cracking [P]. U S P, 4 240 899, 1981
20. W A Blanton, R L Flanders. Process for controlling sulfur oxides using an Aluminaimpregnated catalyst [P]. U S P, 4 332 672, 1982.
21. Alak A.Bhattacharyya, Gerald M.Woltermann, Jin S.Yoo, John A.Karch, William E.Cormier. Catalytic SO_x Abatement: The role of magnesium aluminate spinel in the removal of SO_x from fluid catalytic cracking (FCC) flue gas. *Ind Eng Chem Res*, 1988, 27(8) :1356~1360
22. Yoo Jin S., Radlowski Cecelia A., Karch John A., Bhattacharyya Alakananda. *Katalistiks International, Inc.* Metal-containing spinel composition and process of using same [P]. USP 4 790 982, 1988, 12
23. L F Robert, W A Blanton. Method for removing pollutants from catalyst regenerator flue gas [P]. U S P, 4 115 250, 1978
24. Ralph J. B., Chesterton, Gerald M. L., *Highland, Ind. Eugene G. Wollaston, Chicogo, III. Standard oil Company, Chicogo, III.* USP 3835031, 1974, 9
25. Longo, John M..*Exxon Research and Engineering Company*, Process for the desulfurization of flue gas [P]. USP 4001375, 1977, 1
26. Kim, Gwan. *W. R. Grace & Co.-Conn.*, SO_x control compositions [P]. USP 5288675, 1994, 2
27. Kim, Gwan. *W. R. Grace & Co.-Conn.*, Metal passivation/SO_x control compositions for FCC. USP 5407878, 1995, 4
28. Jin S Yoo, Alak A.Bhattacharyya, Cecelia A.Radlowski.DE-SO_x Catalyst: An XRD Study of Magnesium Aluminate Spinel and Its Solid Solutions.*Ind.Eng.Chem .Res*, 1991,30(7):1444-1448
29. Ana Terlecki-Baričević, Dušan Jovanović, Boško Grbić, Tsvetana Marinova and Plamen Kirilov-Stefanov. Effect of sulfur oxides on surface state and carbon monoxide oxidation activity of Cu_xZn_{1-x}Cr₂O₄ mixed oxides. *Applied Catalysis A: General*, 1994, 108 (2-3): 115-122
30. Vierheilg, Albert A. Process for making, and use of, anionic clay materials [P].

Intercat, Inc. USP 6,479,421, 2002, 11

31. Van Broekhoven, Emanuel H., *Akzo N.V.*, Catalyst composition and absorbent which contain an anionic clay [P]. USP 4866019, 1989, 9.

32. Van Broekhoven, Emanuel H., *Akzo N.V.*, Process for removing sulfur oxides with an absorbent which contain an anionic clay [P]. USP 4952382, 1990, 8.

33. Van Broekhoven Emanuel H., *Akzo N.V.*, Cracking process employing a catalyst composition and absorbent which contain an anionic clay [P]. USP 4946581, 1990, 8.

34. Vierheilig, Albert A. *Intercat, Inc.*, Process for making, and use of, anionic clay materials [P]. USP 6479421, 2002, 10.

35. Vierheilig, Albert A. *Intercat, Inc.*, Compounds, compositions and methods to reduce SO_x emissions from FCC units [P]. USP 6929736, 2005, 8.

36. Vierheilig, Albert A. *Intercat, Inc.*, Process for making, and use of, anionic clay materials [P]. USP 7112313, 2006, 9

37. Radford, Herschel D., D'Souza, Gerard J. *Standard Oil Company*, Removal of carbon monoxide and sulfur oxides from refinery flue gases [P]. USP 4146463, 1979-3.

38. 陈清, 沈本贤, 凌昊. 改性USY型FCC催化剂对硫转移性能的影响. *华东理工大学学报*, 2004, 30(6): 623-626

39. 陈良, 施力. FCC硫转移复合助剂的研究. *燃料化学学报*, 2005, 33(1): 83-88

40. 杜泉盛, 刘忠杰. 利用助剂法降低催化裂化再生烟气 SO_x 排放. *石油化工环境保护*, 2001, 24(4): 40-45

41. 蒋文斌, 郑曼英, 陈蓓艳, 达志坚, 桂跃强, 黄轶, 罗珍. 一种含镁铝尖晶石的组合物及其制备方法 [P]. CN1334317, 2002.02.06

42. 王金安, 李承烈, 戴逸去, 高修平. 硫转移催化剂的研究(I): 组成、结硫活性的关系. *物理化学学报*, 1994, 10(7): 581-584

43. 李晓, 谭乐成, 李承烈等. 镁铝尖晶石作为催化裂化双功能助剂的研究. *石油学报(石油加工)*, 2001, 17(3): 57-61

44. 郑淑琴, 索继栓, 张永明, 刘宏海, 段长艳, 王宝杰. 钒对裂化催化剂的影响及流化催化裂化抗钒助剂的开发. *现代化工*, 2002, 22(2): 29-32

45. 桂跃强. 抑制裂化催化剂钒中毒的固钒剂. *炼油设计*, 2001, 3(4): 56-59

46. 张在龙, 周世新, 马淑杰, 卓润生, 藺五正. 碳酸锶作为独立组分钝钒剂的钝钒效果考察. *石油与天然气化工*, 1999, 28(1): 35-37

47. F Cavani, F Trifiro, A Vaccar. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, 1991, 11(2): 173~301

48. Albert A. Vierheilig, Savannah, GA. Process for making, and use of, anionic clay materials [P], US2003/0096697
50. Liang Lv, Jing He, Min Wei, D.G. Evans, Xue Duan. Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies. *Water research*, 2006, 40(4): 735 – 743
51. J N Aror, T A Braymer, T S Farris et al. *Appl. Catal. B*, 1996, 7 :397~406.
52. P R Javier, O Joost, K Freek et al. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, 23(1): 59~72
53. 温斌, 何鸣元, 宋家庆, 宗保宁, 舒兴田. 含铜复合氧化物用做 FCC 脱 NO_x 催化剂的研究. *石油学报(石油加工)*, 2000, 16(4): 72~78
54. J. Pérez-Ramírez, J. M. García-Cortés, F. Kapteijn, M. J. Illán-Gómez, A. Ribera, C. Salinas-Martínez de Lecea, J. A. Moulijn. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000, 25(2-3): 191~203
55. 王学中, 刘玉敏, 吴越. 水滑石衍生复合氧化物的 CO 催化还原 NO 的性能. *物理化学学报*, 1999, 15(1): 50~56
56. Bellotto M., Rebours B., Clause O., Lynch J., Bazin D., Elkaim E.. Hydrotalcite decomposition mechanism: a clue to the structure and reactivity of spine-like mixed oxides. *J Phys. Chem.*, 1996, 100(2): 8535-8542
57. Sun Yifeng, Song Huacan, Sun Xianzhong and Xu Zunle. Synthesis and structural characterization of new 3-substituted-6- arylazocoumarins. *Chin. J. Org. Chem*, 2003, 23(2): 162—166
58. Masato Shiraga, Tomonori Kawabata, Dalin Li, Tetsuya Shishido, Kenji Komaguchi, Tsuneji Sano, Katsuomi Takehira. Memory effect-enhanced catalytic ozonation of aqueous phenol and oxalic acid over supported Cu catalysts derived from hydrotalcite. *Applied Clay Science*, 2006, 33(3-4): 247-259
58. H. Drissi, Ph. Refait, J. -M. R. Génin. The oxidation of Fe (OH)₂ in the presence of carbonates ions: Structure of carbonate green rust one. *Hyperfine Interactions*, 1994, 90(1): 395-400
60. Miyata S., Kumura T.. Synthesis of new hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties. *Chemistry Letters*, 1973, 2(8): 843-848
61. Jianyi Shen, J. M. Kobe, Yi Chen, J. A. Dumesic. Synthesis and Surface Acid/Base Properties of Magnesium-Aluminum Mixed Oxides Obtained from Hydrotalcites. *Langmuir*, 1994, 10(10): 3902-3908
62. 李大塘, 郭军, 沈俭一. 焙烧温度对 Mg(Al)O 复合物结构和表面酸碱性质影响的

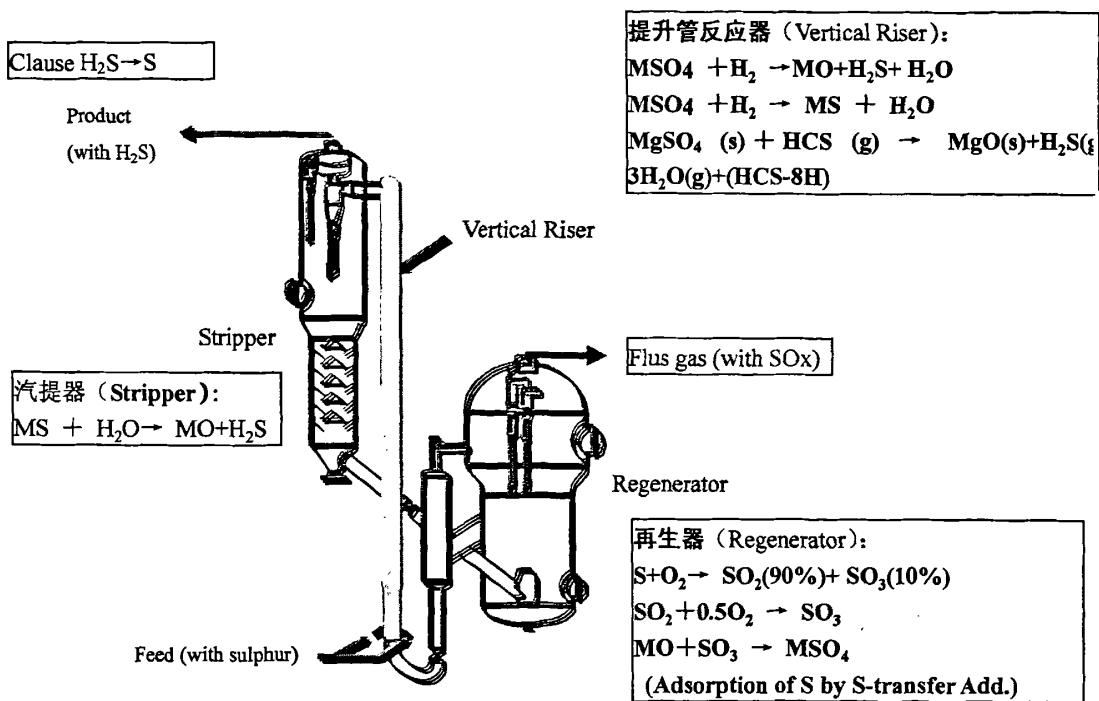
- 研究. *化学物理学报*, 2000, 13(2): 220~226
63. 李大塘, 郭军, 张馨. 水滑石分解物表面酸碱性质微量吸附量热研究. *湘潭大学学报(自然科学学报)*, 1999, 21(2): 46~49
64. 陈银飞, 葛忠华, 吕德伟. MgAlFe复合氧化物吸收SO₂后的再生. *燃料化学学报*, 2000, 28(6): 560-563
65. 温斌, 何鸣元, 宋家庆, 宗保宁. 流化催化裂化中 DeSO_x 催化剂的研究. *环境化学*, 2000, 19(3): 197~203
66. Guido W. Aru. Conducting EPA Conent Decree FCC Additive Demonstrations. Presented by NPRA Annual meeting (National Petrochemical and Refiners Association), March 21-23, 2004, Marriott Rivercenter Hotel, San Antonio, TX
67. 陈德胜, 侯典国. 催化裂化烟气 SO_x 转移助剂的工业应用. *石油炼制与化工*, 2003, 34(4): 43-46
68. 陈志, 段东升, 徐文长. 催化裂化烟气转硫脱氮和助燃三功能催化剂 FP-DSN 的工业应用. *炼油技术与工程*, 2002, 32(11): 7-10
69. 秦如意, 张晓静, 刘金龙. FCC 汽油脱硫技术研究进展. *河南石油*, 2002, 16(5): 60-62
70. 邹明旭, 石洪波, 廖克俭. 清洁燃料的非加氢脱硫技术进展. *化学工业与工程技术*, 2005, 26(3): 33-36
71. Ziebarth M S, Amiridis M A, Harding R H, et al. Compositions for use in catalytic cracking to make reduced sulfur content gasoline [P]. EP: 0798362 A2.
72. 王鹏, 达志坚, 何鸣元. 降低催化裂化汽油硫含量助剂的研究. *石油学报(石油加工)*, 2003, 19(2): 70-75
73. Wormsbecher, Richard F. Kim, Gwan. Sulfur reduction in FCC gasoline [P]. *W. R. Grace & Co.-Conn*, US 5 376 608, 1994-12-27
74. MYRSTAD T, ENGAN H. Sulphur reduction of fluid catalytic cracking (FCC) naphtha by an in situ Zn/ Mg(Al) O FCC additive. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 187(2): 207 - 212
75. Ruiyu Zhao, Changlong Yin, Huiji Zhao, Chenguang Liu. Synthesis, characterization, and application of hydrotalcites in hydrodesulfurization of FCC gasoline. *Fuel Processing Technology*, 2003, 81(3): 201-209
76. F. Can, A. Travert, V. Ruaux, J. -P. Gilson, F. Maugé, R. Hu, R.F. Wormsbecher. FCC gasoline sulfur reduction additives: Mechanism and active sites. *Journal of Catalysis*, 2007, 249(1): 79-92
77. 余谟鑫, 徐建昌, 李雪辉, 王乐夫. 类水滑石复合氧化物在烟道气脱 SO₂ 和 NO_x

- 中的应用. *工业催化*, 2004, 12(10):1-4
78. 周燕婷, 李峰, 杜以波, D G Evans, 段雪. 镁铝复合金属氧化物结构、催化性能及其在一步法制备醇醚醋酸酯中的应用. *北京化工大学学报*, 2000, 27(1):70-73
79. 杨锡尧, 伍韶玲, 何晖, 王大庆. 新型催化剂载体材料—镁铝复合氧化物的制备及其物理化学性质. *分子催化*, 1996, 10(2):88-94
80. Pollack S S, Chisholm W P, Obermyer R T, Hedges S W, Ramanathan M, Montano P A. *Ind Eng Chem Res*, 1988, 27 (12): 2276-2282
81. Vicente Rives. Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, 75: 19–25.
82. Rodolfo Eugenio Roncolatto, Mauri J. B. Cardoso, Yiu Lau Lam, M. Schmal. FCC SOx Additives Deactivation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45(8): 2646-2650
83. Manuelcantuá, Estebanloápez-Salinas, Jaimes Valente. SOx Removal by Calcined MgAlFe Hydrotalcite-like Materials: Effect of the Chemical Composition and the Cerium Incorporation Method. *Environ. Sci. Technol*, 2005, 39(24):9715-9720
84. Ruiyu Zhao, Changlong Yin, Huiji Zhao, Chenguang Liu. Synthesis, characterization, and application of hydrotalcites in hydrodesulfurization of FCC gasoline. *Fuel Processing Technology*, 2003, 81:201–209
85. Trond Myrstad, H. Engan, B. Seljestokken, E. Rytter. Sulphur reduction of fluid catalytic cracking (FCC) naphtha by an in situ Zn/Mg (Al) O FCC additive. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 187:207–212
86. Ana Alejandra Vargas-Tah, Rogelio Cuevas Garcí'a, Luis Francisco Pedraza Archila, Jorge Ramí' rez Solis, Antonio Javier Garcí'a Lo'pez. A study on sulfur reduction in FCC gasoline using Zn–Mg–Al spinels. *Catalysis Today*, 2005, 107–108:713–718
87. 卢伟光, 龙军, 田辉平. 镧和铈改性对氧化铝性质的影响. *催化学报*, 2003, 24 (8):574-578
88. 汪文栋, 林培琰, 伏羲路, 俞寿, 孟明. 含铈、镧低贵金属含量三效催化剂的结构与性能. *催化学报*, 1999, 20(5):525-529
89. 李凯, 周卫华, 王学中, 周泽兴. CeO₂基氧化物储氧材料研究(I)制备、储氧性能研究. *中国稀土学报*, 2004, 22(1):81-84
90. Kristy L. Erickson, Thor E. Bostrom, Ray L. Frost. A study of structural memory effects in synthetic hydrotalcites using environmental SEM. *Materials Letters*, 2005, 59: 226–229.
91. Albert A. Vierheilg, Savannah, GA. Process for making, and use of, anionic clay

- materials [P], US2003/0096697
92. 王永在. 纳米晶 Mg-Al 水滑石的水热合成及微结构表征. *无机化学学报*, 2007, 23(6): 1022-1058
93. Hirokazu Nakayama, Natsuko Wada, Mitsutomo Tshako. Intercalation of amino acids and peptides into Mg-Al layered double hydroxide by reconstruction method. *International Journal of Pharmaceutics*, 2004, 269(2): 469-478
94. Toshiyuki Hibino, Atsumu Tsunashima. Characterization of Repeatedly Reconstructed Mg-Al Hydrotalcite-like Compounds: Gradual Segregation of Aluminum from the Structure. *Chemistry of Materials*, 1998, 10(12): 4055-4061
95. Ranko P Bontchev, Shirley Liu, James L. Krumhansl, James Voigt, Tina M Nenoff. Synthesis, Characterization, and Ion Exchange Properties of Hydrotalcite $Mg_6Al_2(OH)_{16}(A)_x(A')_{2-x} \cdot 4H_2O$ ($A, A' = Cl^-, Br^-, I^-, \text{and } NO_3^-$, $2 \geq x \geq 0$) Derivatives *Chem. Mater.* 2003, 15(19): 3669-3675
96. 李军, 周晓奇, 宋志安, 王有坤, 霍尚义. 水热法制备镁铝尖晶石载体. *工业催化*, 2003, 11(10): 44-47
97. 张强, 李春义, 山红红, 杨朝合. 气相转移法与水热合成法合成 ZSM-5/SAPO-5 核壳结构复合分子筛的比较. *催化学报*, 2007, 28 (6): 541-546
98. Zhi Ping Xum, Guo Qing (Max) Lu. Hydrothermal Synthesis of Layered Double Hydroxides (LDHs) from Mixed MgO and Al_2O_3 : LDH Formation Mechanism. *Chem. Mater.* 2005, 17(5): 1055-1062
99. Cheng W P, Yu X Y, Wang W J, et al. Synthesis, Characterization and Evaluation of Cu/MgAlFe as Novel Transfer Catalyst for Removal of SO_x . *Catalysis Communications*, 2008, 9(6): 1505-1509
100. Greenwell H C, Holliman P J, Jones W, et al. Studies of the effects of synthetic procedure on base catalysis using hydroxide-intercalated layer double hydroxides. *Catal Today*, 2006, 114 (4): 397-402
101. 程文萍, 王雯娟, 刘玲, 赵月昌, 杨建国, 何鸣元. FCC 硫转移剂 MgAlCuFe 复合氧化物的结构和性能: 金属盐前体的影响. *催化学报*, 2007, 12(28): 1112-1116
102. 朱仁发, 王思珏, 李承烈, 施力. 酸法 Ce-Mg-Al-Fe-O 脱硫添加剂的活性及性能研究. *石油学报: 石油加工*, 2001, 17(2): 18-23

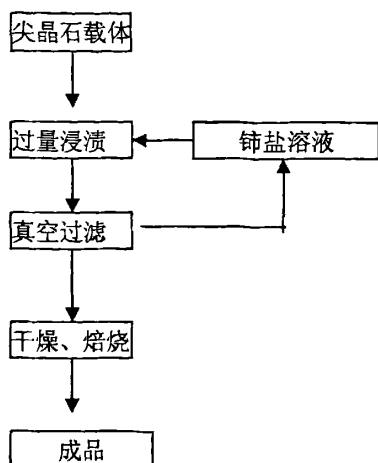
附 录

附录 1 流化催化裂化装置及硫转移剂的作用机理

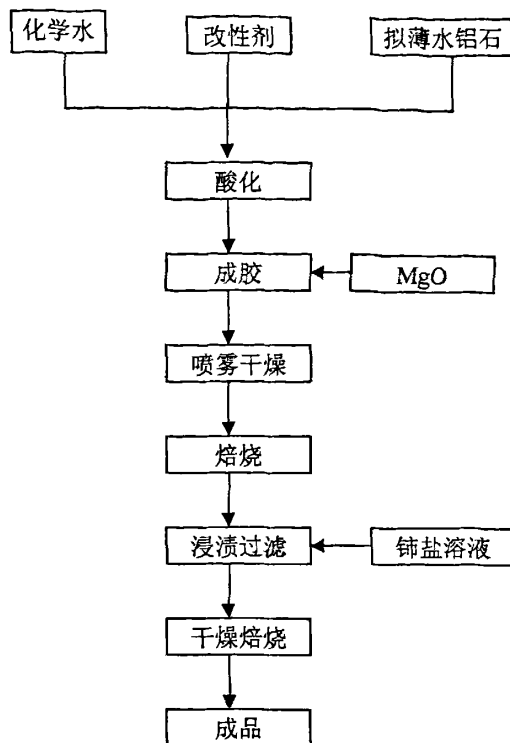


附录 2 国内主要固体硫转移剂的生产工艺

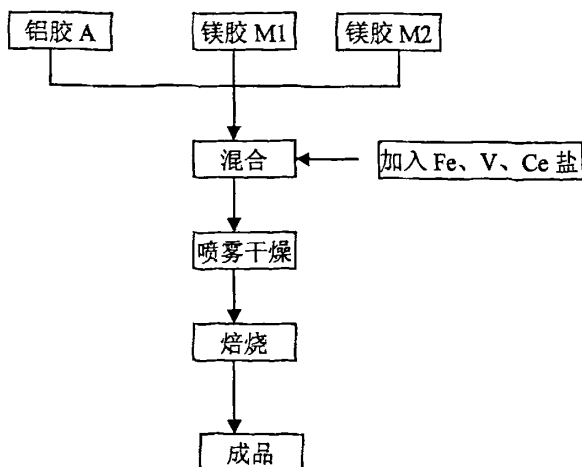
(1) 石科院 RFS-C 硫转移剂



(2) 齐鲁石化 RFS 硫转移剂



(3) 北京三聚 FP-DS 硫转移剂



硕士期间发表的论文和专利

论文:

1. 赵月昌,刘玲,程文萍,吴海虹, 杨建国,何鸣元. MgAlZnFeCe 类水滑石水热合成、表征及其 FCC 硫转移性能的研究.无机材料学报(SCIE),2008(已接收)
2. 赵月昌, 刘玲, 甘俊, 刘彩华, 杨建国. 质子酸改性高岭土催化合成缩醛(酮), 石油化工, 2007, 36(9):933-937
3. 赵月昌, 梁学正, 高珊, 刘玲, 杨建国, 何鸣元. 固体超强酸催化下的醛(酮)自身缩合及溶剂效应的影响, 分子催化, 2007, 21(4):315-318
4. Liu Ling, Zhao Yue-chang, Gan Shan, Liang Xue-zheng, Yang Jian-guo, He Mingyuan. Acetalization of carbonyl compounds with 2, 2, 4-trimethyl-1, 3-pentanedio catalyzed by novel carbon based solid acid catalyst. Journal of Natural Gas Chemistry, 2008(已接收)
5. 程文萍, 王雯娟, 赵月昌, 刘玲, 邵丽丽, 杨建国. ZnMgAl 类水滑石材料催化合成丙二醇苯醚的研究, 化工学报, 2007, 58(12):3072-3076
6. 程文萍, 王雯娟, 刘玲, 赵月昌, 杨建国, 何鸣元. FCC 硫转移剂 MgAlCuFe 复合氧化物的结构与性能研究:合成用不同金属盐的影响. 催化学报, 2007, 28(12):1112-1116
7. Wenping Cheng, Wenjuan Wang, Yuechang Zhao, Ling Liu, Jianguo Yang, and Mingyuan He, Effect of acid-base properties of ZnMgAl mixed oxides catalysts for the synthesis of 1-methoxy-2-propanol, *Applied Clay Science*, in press.
8. 刘玲, 赵月昌, 程文萍, 王有菲, 杨建国. 对甲苯磺酸铜催化合成青叶噁烷及其噁烷类化合物, 石油化工, 2008, 37(4):370-374
9. 刘玲, 赵月昌, 刘彩华, 梁学正, 杨建国, 何鸣元. Mg-Al 水滑石催化合成立体受阻胺类氮氧自由基, 化工进展, 2008, 已接收
10. 刘玲, 赵月昌, 梁学正, 程文萍, 王有菲, 杨建国. H β 分子筛催化合成 5, 5-二甲基-2, 4-二异丙基-1, 3-二氧噁烷及其他噁烷类化合物, 化学试剂, 2008, 已接收

专利:

1. 杨建国, 赵月昌, 程文萍, 刘玲, 于心玉, 何鸣元. 一种催化裂化再生烟气硫转移剂及其制备方法, 申请号:200710046336.1, 2007-9-25
2. 杨建国, 程文萍, 赵月昌, 刘玲, 王雯娟, 何鸣元. 一种催化裂化再生烟气硫转移剂及其制备方法, 申请号:200710047112.2, 2007-10-17
3. 杨建国, 刘玲, 赵月昌, 程文萍, 王有菲, 何鸣元. 一种制备青叶噁烷及其它噁烷

类化合物的方法,申请号:200710048165.6,2007-11-13;CN101161650,2008-04-16

4. 杨建国,刘玲,赵月昌,梁学正,王有菲,何鸣元.一种新型固体碱制备生物柴油的方法,申请号:200710047115.6,2007-10-17;CN101130700 2008-02-27

5. 杨建国,于心玉,刘玲,程文萍,刘彩华,赵月昌,何鸣元.一种流化催化裂化再生烟气硫转移剂的原位制备方法,申请号:200610119525.2,2006-12-13;CN1994535,2007-07-11

6. 杨建国,于心玉,程文萍,刘玲,赵月昌,刘彩华,何鸣元.一种流化催化裂化再生烟气硫转移剂的制备方法,申请号:200610119524.8,2006-12-13;CN1994534,2007-07-11

会议论文:

1.梁学正,高珊,刘玲,赵月昌,杨建国.HY 分子筛催化合成新型七员环缩醛(酮)的研究.中国化学会第二十五届学术年会(论文集),01-0-043,吉林长春,2006,7:11-14.

2.高珊,梁学正,赵月昌,刘玲,杨建国. AlCl_3 催化合成甘油类缩醛(酮)的研究.中国化学会第二十五届学术年会(论文集),01-P-108,吉林长春,2006,7:11—14

3.程文萍,王雯娟,刘玲,赵月昌,杨建国.新型 FCC 硫转移剂 MgAlCuFe 复合氧化物的研究.第四届全国化学与化工技术学术研讨会,2007.7

参加科题情况

硕士学习期间,参加过国家高技术研究发展计划(863计划)(2005AA320010-2)、上海市联盟计划——难题招标专项(高品质的3,3',4,4'-联苯四酸二酐生产技术)、国家科技支撑计划项目(2006BAE03B00)和多项企业横向课题的研究,作为主要参加人参与了上海市科学技术发展基金重大项目“新型FCC再生烟气硫转移技术的开发”(04DZ12048)的实验室工作以及工业中试放大实验。

该论文专利技术成果已经转让给中石化催化剂长岭分公司。

致 谢

三年的硕士学习生活转瞬即逝，收获很大，得益于导师和众多师友的关怀、指导和帮助。

首先感谢我的导师杨建国教授对我的殷切指导。他严谨的治学态度、孜孜不倦的工作精神、科学的工作方法和敏锐的观察力是我永远学习的榜样，并鞭策我在以后的工作和学习中不断进取。在实验中，杨老师教我如何发现问题、分析问题和解决问题，让我深刻体会了“学以致用”的精神，提高了分析问题的能力。在此，我向杨老师表示衷心的感谢！

本论文的完成还要感谢上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室吴海红老师及其他老师在学术上给予我的帮助，感谢他们在实验中提出的宝贵意见和建议，感谢实验室给我提供良好的实验场所！感谢北京石油化工科学研究院宋家庆老师给予的指导、建议和刘中清老师在分析测试方面提供的帮助！感谢中石化催化剂长岭分公司在中试实验中提供的帮助。

本论文的完成还得益于本实验小组成员的帮助和支持，他们是刘玲、程文萍、于心玉、梁学正、刘彩华、高珊、王雯娟、邵丽丽、王有菲、龚国珍等，感谢他们实验过程中给予我无私的帮助！另外，在实验中还得到了程时富、刘晔、高立达、钮东方、付杰、王玉才、张建勇等给予的帮助和关怀。

最后，感谢我的家人多年来对我在精神和物质上的帮助和支持！

谨以此文献给所有支持、关心、帮助我的人们！