

摘要

近年来,在环境保护加强的形势下,SO_x污染的延续性引起了世界各国的普遍重视。SO_x污染的来源极其广泛,其中工业生产中产生的SO_x气体是环境污染的主要源头。从炼油厂产生的SO_x占总SO_x排放量的6~7%,其中催化裂化过程所排放的SO_x约占5%,因此研究FCC脱硫技术具有重要的意义。

本论文采用共沉淀法制备出MgO基助剂掺杂型硫转移剂,围绕硫转移剂结构与性能的关系这一关键问题,来探索硫转移剂的脱硫性和再生性,探讨影响硫转移剂性能的物理化学及结构因素。

选择稀土元素Ce、La和过渡金属Fe、Cu、Zn、Mn分别作为助剂掺杂到MgO基硫转移剂中,以SO₂为目标污染物质进行SO_x吸附性能研究。结果表明,稀土元素Ce的掺杂其脱硫活性是纯MgO和其它元素掺杂的10倍左右,Fe、Cu、Zn的效果次之;设计一阶响应面试验,在MgO中同时掺入Ce和Fe、Cu、Zn两种金属氧化物,得到MgO-Ce-Fe类硫转移剂的SO₂吸附效果最好,最大硫容为1.60 gSO₂/g absorbent。

研究了MgO-Ce-Fe、MgO-Ce-Cu和MgO-Ce-Zn三种硫转移剂的再生性能,发现MgO-Ce-Cu、MgO-Ce-Zn的再生温度较高、再生速率低,不适于循环脱硫使用。而MgO-Ce-Fe可在480℃~580℃最低的温度下再生速率最快、再生彻底;利用H₂进行10次脱硫后再生,仍然保持着62.2%的SO₂吸附性水平;MgO-Ce-Fe的再生循环性能优越。

利用XRD、比表面积和孔结构以及FT-IR等表征手段对上述硫转移剂反应前后结构进行了分析。与纯MgO相比,掺杂助剂的MgO基硫转移剂粒径减小,比表面积和孔容增大,特别地掺杂Fe的硫转移剂粒径减小、表面积和孔容增加程度为最大;并且有明显的CeO₂出现,这些都有利于SO₂气体的吸附和硫转移剂的还原再生。吸附SO_x的硫转移剂由于出现闭孔现象,所以其比表面积和孔容减小,团聚现象严重;再生的MgO-Ce-Fe硫转移剂晶粒尺寸、比表面积和孔容与新鲜的硫转移剂相比均变化不大。

结果表明,MgO是吸附SO₂的唯一活性组元,最后形成了稳定的MgSO₄;CeO₂是一种很好的氧化SO₂的促进剂,但对MgSO₄的还原没有贡献;Fe₂O₃既是氧化SO₂的促进剂又是还原MgSO₄的促进剂;CuO与ZnO对氧化吸硫与还原脱硫贡献较小。MgO-Ce-Fe类硫转移剂是兼具SO₂吸附性和再生性优良的硫转移剂。

本论文的工作为FCC硫转移剂的应用研究提供了有意义的数据和理论参考。

关键词:硫转移剂,二氧化硫,氧化镁,脱硫,FCC

Abstract

In recent years, with the enhancement in environmental protection, the SO_x incremental pollutions brought about the widely attention in every country. Sources of SO_x pollution are very popular, among which main roots are from industrial production process. SO_x from refinery factories is about 6~7% of total SO_x releases in atmosphere, but SO_x from the feed stock of fluid catalytic cracking(FCC) process is about 5%. So the reasearch of desulfurization techniques in FCC is significant.

In the paper, coprecipitations were adopted in the preparation of MgO based sulfur transfer absorbents(STC) added with minor promoters, based on the key issue of construction and performance of sulfur-transfer absorbents, the performance of desulfurization and regeneration of sulfur transfer absorbents were studied, and physical and chemical, as well as structural factors that affect desulfurization performance(DP) were discussed.

Rare earth elements cerium(Ce), lanthanum(La), and transient metal elements iron(Fe), copper(Cu), zinc(Zn) and manganese(Mn) were respectively doped into MgO as the additive to study the DP of them, and SO_2 was chosen as object contamination. The results indicated that, the DP of MgO indoped with Ce is about 10 times of undoped and indoped with other elements. The DP of MgO indoped with Fe, Cu, Zn is better. Using one step response surface method(RSM) to choose the optimal composition of the STCs of MgO indoped with two promoters of Ce and Fe, Cu, Zn when the STCs DP is best. Finally, the DP of MgO-Ce-Fe is best and its sulfur capacity is 1.60 gSO_2/g absorbent.

In the research on the regeneration performance(RP) of MgO-Ce-Fe, MgO-Ce-Cu and MgO-Ce-Zn, it could be found that because regeneration temperature of MgO-Ce-Cu and MgO-Ce-Zn are higher, and their regeneration rate are smaller, so they are unsuitable as STCs. But MgO-Ce-Fe can be regenerated in lower temperature quickly and completely. The sulfur capacities were 62.2% of fresh STCs after ten times sulfuration and regeneration. MgO-Ce-Fe has best regeneration performance.

X ray diffraction(XRD), Special surface area, pore structure and FT-IR and other characterization means were adopted in the structure analysis of the upper three STCs before and after reaction. Compared with pure MgO, MgO indoped with promoters decreased in

particle size, and increased in special surface area and pore volume. Especially the exchange extent is very obvious adulterating Fe_2O_3 . Moreover, there was CeO_2 . All of characteristics are positive to improve the STCs DP and RP. On the contrary, because of emerging blocks in STCs pores, special surface area and pore capacity decrease much after first desulfurization, and there is much particles reunion in them. There is much difference MgO-Ce-Fe after regeneration desulfurization. After the regeneration of MgO-Ce-Fe, the average pore size, species states, special surface area and pore capacity doesn't change obviously comparing with fresh STCs.

Results showed that MgO was the only active material for SO_x adsorption, Fe_2O_3 was not only the absorbent for oxidating SO_2 to SO_3 , but also the absorbent for reducing MgSO_4 , CeO_2 was a very nice absorbent for oxidating SO_2 to SO_3 , but had no contribute to the reduction of MgSO_4 .

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

Key words: sulfur transfer absorbents, sulfur dioxide, magnesia, desulfurization, fluid-catalytic cracking

西北大学学位论文知识产权声明书

本人完全了解西北大学关于收集、保存、使用学位论文的规定。学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版。本人允许论文被查阅和借阅。本人授权西北大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。同时授权中国科学技术信息研究所等机构将本学位论文收录到《中国学位论文全文数据库》或其它相关数据库。

保密论文待解密后适用本声明。

学位论文作者签名： 杨凯宇 指导教师签名： 马晓达

2010年06月17日

2010年6月17日

西北大学学位论文独创性声明

本人声明：所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，本论文不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得西北大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名： 杨凯宇

2010年06月17日

第一章 绪论

1.1 FCC 过程中 SO_x 的脱除

1.1.1 FCC 技术简介

流化催化裂化(Fluid catalysis cracking, 简称 FCC)在石油化工中占据重要的地位,是炼厂生产汽油、柴油的核心二次加工工艺,它对于提高原油加工深度,生产高辛烷值的汽油和洁净柴油具有举足轻重的作用^[1]。FCC 工艺是指在常压、 $450^{\circ}\text{C}\sim 510^{\circ}\text{C}$ 的条件下将原油、减压馏分油、重质油、蜡油、部分渣油等在裂化催化剂的作用下进行催化裂化反应得到轻质馏分油、裂化气、汽油、煤油、轻柴油等产物的过程。FCC 技术在重油深加工方面具有很大的优势,其主要目的是为了更好的提高轻油收率和油品质量^[3],增加炼厂的经济效益。伴随目前经济的快速发展,耗油行业的不断增多,国内外对石油、汽油和柴油等各种油品的需求急剧增大,因此 FCC 技术在国内外的炼油厂中正蓬勃发展,各地的炼厂对原油的加工量一直居高不下。

典型 FCC 装置一般都包括原料预热、反应和再生、产品吸收和分馏、汽油及液化气精制这四大部分^[5]。具体装置见图 1-1。

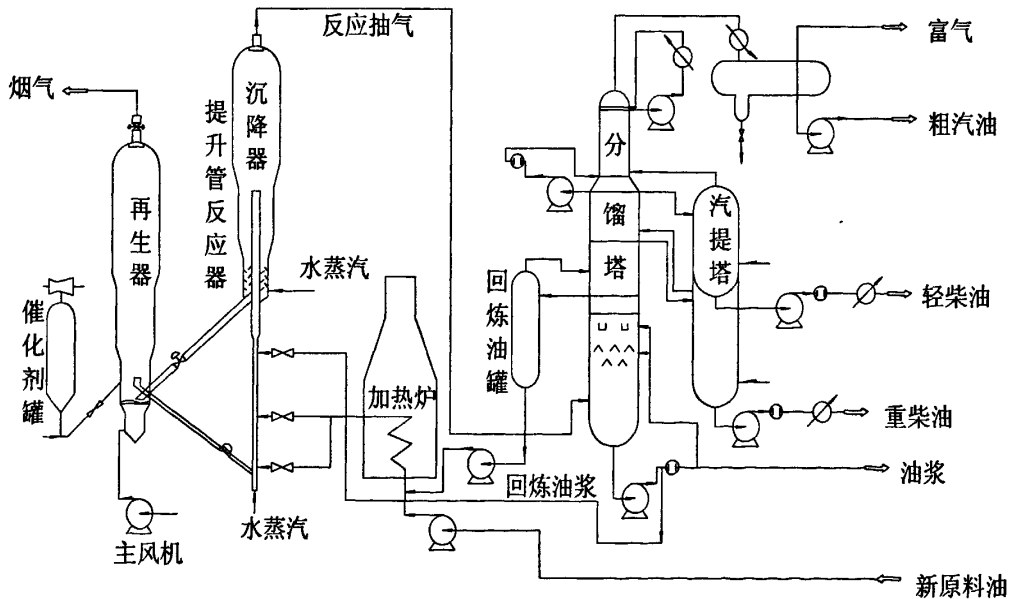


图 1-1 催化裂化装置工艺流程

Fig. 1-1 The process of fluid catalysis cracking

在 FCC 工艺装置中,提升管反应器的主要作用是使从提升管反应器最低部进料的初始馏分油通过在提升管的向上输送过程中,到达提升管的顶端时催化剂和原料已经混合的足够均匀,这样就有利于催化剂和原料有足够大的接触面积和催化剂活性的发挥。FCC 裂化催化剂主要在反应器和再生器中发生催化反应。一般地,FCC 反应器的温度范围 480℃~530℃,再生器的温度为 680℃~730℃。

采用固体酸性催化剂的 Houdry 催化裂化工艺的开发是炼油技术中的一个空前成就。1036 年,第一套 100kt/a 的催化裂化工业装置在 Paulsboro 开始运撰,这是具有历史意义的事件。这套由 Cross 热裂化装置改建的装置,由三个水冷式固定床反应器组成,轮换操作,所需要的阀门切换由人工操作。继第一套固定床催化裂化装置之后,历时半个多世纪的发展,催化裂化技术和装置都发生了革新性的变化。目前最具代表性的是芬兰 Nest Oy 公司开发的 Nexcc 催化裂化技术,于 1999 年建立了第一套工业化示范装置,应用较为广泛。

我国的第一套移动床催化裂化装置是由前苏联设计并于 1958 年投产。到 1965 年,我国第一套 0.5Mt/a 同高并列式流化催化裂化装置在抚顺石油二厂建成投产,这标志着我国炼油工业进入了一个新阶段,大大缩短了我国与西方发达国家在炼油领域内的差距。近 30 年来,我国流化催化裂化技术在炼油工业中一直处于重要地位,目前还在大力发展。预计在一个相当长的时期内,流化催化裂化技术在炼油工业中的地位仍会是无法取代的。1987 年大庆油田攻克了常压渣油催化裂化技术,对我国渣油催化裂化事业的发展 and 衍生扩展产生了积极的带头作用。

近年来,全世界的原油加工能力也在不段上涨,2004 年全世界催化裂化装置的加工能力达到 754.5Mt/a,其中美国占 299.2Mt/a,日本占 45.5Mt/a,俄罗斯占 17.2Mt/a。截至 2004 年底,我国一共有各种规格的 FCC 装置 101 套,总加工能力为 52.85Mt/a,占原油一次加工能力的 55.4%,这些 FCC 装置多数是石化单位的技术。表 1-1 中列出了近年来我国催化裂化的加工能力现状。

性能优异的裂化催化剂是流化催化裂化工艺的核心组成部分。裂化催化剂发生催化作用的场所主要是在 FCC 装置的再生器和反应器中,对原油进行催化裂化的过程。鉴于催化裂化的原料中重金属比较多,并且在 FCC 再生器中,还存在一些危害性气体,如 SO_x 、 NO_x 、 CO ,以及 O_2 、 CO_2 、 H_2O 等气体。所以研究者在设计裂化催化剂及其它辅助催化剂时,首先应该考虑到催化剂的抗重金属的毒性能力,避免中毒失活;其次是由很好的催化效果,加速反应的历程,得到期望产品;第三是催化剂有很好的水热稳定

性和耐磨性；最后是不能促进以上危害性气体的产生，最好对其具有脱除作用，减少 FCC 工艺对环境的污染。现在 FCC 过程中的催化剂多以添加捕钒剂和钝化剂等助剂来抵抗重金属的毒性和达到以上目标要求。FCC 工艺中使用较为普遍的的裂化催化剂主要有沸石分子筛、Y 型沸石、超稳型 Y 型沸石和全白土型催化剂等类别。

表 1-1 我国历年催化裂化加工能力^①

Table 1-1 FCC production capability of our county in nearly years

年份	FCC 装置数	FCC 加工能力
1965	4/2	1.7/1.2
1970	6/4	4.7/4.2
1980	30/28	18.9/18.4
1990	55/55	39.7/39.7
2004	101/101	93.0/93.0

^①统计范围只包括加工能力大于 200kt/a 的装置。

目前 FCC 工艺中的加工原料呈现硫、镍和钒含量逐渐变多，渣油和重质油比例不断扩大的趋势，这些现象预示着 FCC 工艺将变得更加复杂、FCC 的产物分布被改变和 FCC 工艺中排放的工业废气增多，环境污染进一步加剧，所以在这种形势下，我们应该更多地关注 FCC 工艺的改革和发展走向。

现代经济的发展现状和环保规则需要 FCC 技术的发展必须满足如下趋势^[4]：第一，对原油的深度加工要增强，多利用渣油，变废为宝，并提高轻油品的收率；第二，加大劣质油和重质油的加工力度，生产高附加值的轻烯烃，使炼油和化工一体化；第三，提高汽油和柴油的质量，生产清洁油品；第四，实现 FCC 工艺过程的清洁化。

1.1.2 FCC 中 SO_x 的产生

FCC 工艺的最大加工原料之一就是原油。据最新的统计资料显示^[2]，2007 年全球石油可探明储量为 1688 亿吨，轻质原油储量约为 1500 亿吨，重质油储量则达到 1.5 万亿吨，是轻质油的 10 倍。在这些原油中，硫含量呈现不断上升的趋势。目前原油中硫含量占 1% 的为世界原油总量的 55% 以上^[8]。含硫原油主要是来自中东，且钒含量居高。

催化裂化工艺中 SO₂ 排放状况主要取决于裂化反应过程中的焦炭产率、原料中的硫含量、再生器中的温度和气氛状况，以及采用何种方式脱除 SO_x。再有学者研究发现，FCC 工艺中的汽提效率可以通过影响焦炭产率、原油转化率等达到间接影响 SO_x 浓度的

目的。一般的，原油中硫含量的变化范围为 0.05~14%之间，基本上大部分的原油硫含量均低于 4%^[7]，含硫量达到 0.5~2.0%的油称为含硫油，大于 2.0%的为高含硫油。FCC 技术加工的原料油中，大约含有 0.3%~3.0%的硫，含硫的物质形式主要包括噻吩、硫醚和硫醇类等^[6]。非噻吩类物质主要产生 H₂S 进入气体产物中，而噻吩类物质只有 10%会由于发生侧链裂化反应而生成小分子的噻吩类物质进入液体产品或聚合形成焦炭。在石油裂化催化反应中，也同时伴随着含硫物质的催化反应，除过产生大量的 H₂S 以外，还有少量的硫醇和硫醚类物质形成；此外，第一次产生的硫化氢和硫醇还可能进一步生成新的硫醇和硫醚等。经裂化后大约有 40%的含硫物质进行了转化；其中 45%~55%以 H₂S 形式进入气相，35%~45%进入裂化的液相产品中，5%~10%则残留在焦炭中，沉积在裂化催化剂上，再随焦炭一起被带入到再生器中，在烧焦时生成 SO_x(其中 SO₂ 约占 90%(V)，SO₃ 占 10%(V))^[9]，其浓度约为 0.01%(V)~0.1%(V)^[10]。资料表明，从炼油厂产生的 SO_x 占大气中总的 SO_x 排放量的 6%~7%，而催化裂化所排放的 SO_x 占 5%左右^[10]。

1.1.3 SO₂ 的危害及控制法规

SO₂ 是一种无色不燃，有毒，具有强烈刺激性气味的气体，密度比空气大，易溶于水(约为 1:40)；熔点：-72.4℃(200.75K)；沸点：-10℃(263K)。

SO₂ 是主要的大气污染物，对人类健康和生活、动植物、气候、经济发展产生了巨大的危害；SO₂ 还会引起臭氧层的破坏，是造成酸雨的主要原因；与 SO₂ 排放密切相关的化工类企业也备受其危害。并且 SO₂ 的危害性具有潜伏性。具体如下：

(1)对人类健康和生活的危害：人类如果长期接触 SO_x，就会导致 SO_x 溶于人体的体液、黏性液后引起多种疾病，典型的有上呼吸道感染、慢性支气管炎、肺气肿等，对人类健康造成了很大的危害。据有关研究表明，当 SO_x 浓度在 10μg/m³ 左右时，每减少 SO_x 浓度的 10%，就能使死亡率降低 0.5%；SO_x 接触大气中的水分后会黏附与飘尘上，被人体吸入呼吸道时，SO_x 的毒性反而会增强 3~4 倍，变成了溶液形式；当 SO_x 浓度达到 10~20ppm 时，直接明显的现象就是咳嗽，眼睛受到刺激。若一个人一天之内有 8 小时吸入浓度为 100ppm 的 SO_x 时，将会使肺组织受损。浓度达 400ppm 时，人的呼吸变得困难。若沾有 SO_x 的飘尘吸附在金属微粒上，在金属微粒的催化下，SO_x 会变成硫酸雾，其危害性比普通 SO_x 大 1 倍。长期处于 SO_x 浓度较高的环境中，可促使肺泡纤维增生、肺气肿和致癌。

SO₂ 污染指数小于 100 时, 短期接触对人体健康一般不会产生不利影响; 101-150 时, 哮喘病人应减少户外锻炼; 151-200 时, 易感人群(如儿童、老人、哮喘病和心肺疾病患者等)应减少户外锻炼; 201-300 时, 易感人群应停止户外锻炼, 其他人应减少户外锻炼; 大于 300 时, 易感人群应当留在家中, 其他人应当停止户外锻炼。儿童、老年人和哮喘病患者容易受到 SO₂ 的危害, 最初的表现是呼吸道变狭窄, 称为支气管收缩, 可以引起气喘、胸闷和呼吸急促等症状。SO₂ 形成的酸雨和酸雾危害也是相当的大, 主要表现为对湖泊、地下水、建筑物、森林、古文物以及人的衣物构成腐蚀。

(2)对动植物的危害: 研究表明, 在高浓度的 SO₂ 的影响下, 植物产生急性危害, 叶片表面产生坏死斑, 或直接使植物叶片枯萎脱落; 在低浓度 SO₂ 的影响下, 植物的生长机能受到影响, 造成产量下降, 品质变坏。据 1983 年对我国 13 个省市 25 个工厂企业的统计, 因 SO₂ 造成的受害面积达 2.33 万公顷, 粮食减少 1.85 万吨, 蔬菜减少 500 吨, 危害相当严重。同时, 长期的酸雨作用还将对土壤和水质产生不可估量的损失。也使动植物受到伤害。

(3)对气候的危害: SO₂ 是污染大气的主要有害物质, 它也是产生酸雨污染的主要物质。酸雨是指燃烧煤、石油和天然气时产生的 SO₂ 和碳氧化物在大气中与水分结合而形成的雨。产生酸雨的罪魁祸首就是二氧化硫。酸雨的成因是一种复杂的大气化学和大气物理的现象。酸雨中含有多种无机酸和有机酸, 绝大部分是硫酸和硝酸。工业生产、民用生活燃烧煤炭排放出来的 SO₂, 燃烧石油以及汽车尾气排放出来的氮氧化物, 经过“云内成雨过程”, 即水气凝结在硫酸根、硝酸根等凝结核上, 发生液相氧化反应, 形成硫酸雨滴和硝酸雨滴; 又经过“云下冲刷过程”, 即含酸雨滴在下降过程中不断合并吸附、冲刷其他含酸雨滴和含酸气体, 形成较大雨滴, 最后降落在地面上, 形成了酸雨。中国的酸雨是硫酸型酸雨。酸雨中所含有的酸性物质主要是硫酸和硝酸。正常雨水的 pH 为 5.6 左右, 但酸雨的 pH 可以下降至 3~5, 甚至降低到 2.1。二氧化硫排放量的不断增加, 不仅使大气中二氧化硫的污染程度加重, 同时已使部分地区出现了严重的酸雨污染。酸雨污染区的面积从 1983 年到 1993 年的 10 年间增加了 100 万 km², 有的地区降水 pH 值低于 4.5, 个别地区的最低值已达 2.8。酸雨污染造成的严重损失, 据报导每年已达 200 亿元。1952 年 12 月在英国伦敦发生了震惊世界的“伦敦烟雾事件”, 当时烟雾浓度最高达到了 1.34×10^{-6} , 死亡人数 12000 人左右。

我国 SO₂ 排放量每年都在增加, 其危害性也在逐年增多。2006 年中国的 SO₂ 排放量为 2588.8 万吨, 居世界第一^[14]; 估计 2010 年将达到 4350 多万吨。形成的酸雨可导

致我国三分之一的国土面积受污染^[20]，还会腐蚀材料，破坏生态环境，使农作物减产。据“七五”研究统计表明，仅两广、川、贵四省区有酸雨造成的直接和间接经济损失，每年总计达 160 亿元^[11]。全国范围内每年因为酸雨造成的损失为 1100 亿元以上^[12]。美国因酸雨造成对建筑物和材料的腐蚀每年达 20 亿美元^[13]。

(4)对化工企业的危害：在加工原油的过程中，不可避免的会有 SO_2 类酸性物质对管路、装置等造成腐蚀，使得管道变薄，装置穿孔等现象出现，对生产安全稳定长周期运行都噪声威胁。原油的重质化和劣质化也会导致 FCC 装置沉降器内结焦，给装置的正常运行造成很大的威胁，给炼油厂造成很大的经济损失^[15]。

大气中的 SO_2 对金属的腐蚀主要是对钢结构的腐蚀。据统计，发达国家每年因金属腐蚀而带来的直接经济损失占国民经济总产值的 2%~4%。由于金属腐蚀造成的直接损失远大于水灾、风灾、火灾、地震造成损失的总和。且金属腐蚀直接威胁到工业设施、生活设施和交通设施的安全。金属表面的空隙、尘土及其它的物质，在毛细管的凝聚作用下，较低的湿度下就会使空气中的水分以液态形式附着在金属表面，形成或薄或厚的水膜，这些水膜容易溶解大气中的 SO_2 、 CO_2 以及 Cl_2 等危害性气体。其中， SO_2 的危害性最大，由煤和石油燃烧释放的产物与水很容易发生反应，生成 H_2SO_4 。因此，大气中很少量的 SO_2 都会造成对金属的大气腐蚀。特别是对一些不耐稀硫酸的材料和构件，如铁、锌等，腐蚀情况更为严重。据报道由于烟气中 SO_2 的含量增加，致使烟气露点温度过高，产生露点应力腐蚀，导致管道产生裂纹，使装置的安、稳、长、满、优运转受到了严重的威胁^[16]。

根据以上描述，我们可以发现 SO_2 的危害性能极其大，每个人对 SO_2 减排都应该作一份贡献。为了保证全体人民的健康和安全，经济持续发展，世界各国都应该把大气中 SO_2 的浓度作为衡量大气污染程度的一项重要指标，各自减排，互相监督，共同维护地球这个美好的家园。

如何控制和治理 SO_2 的污染已是解决大气环境的重要问题。控制酸雨的根本措施是通过净化装置，减少煤、石油等燃料中污染物的排放，并做好回收和利用这些污染物的工作。除了火山喷发等自然因素外，硫酸盐/酸雨的主要人为来源是工业生产和汽车尾气，因此有效降低油品等燃料中的硫含量，减少 SO_2 等的生成才是关键。主要预防措施有以下几点：第一，恢复经济、能源、环境的和谐发展模式；第二，科学制订 SO_2 消减规划，调整产业结构；第三，大力开发新能源，如风能，核电能，水电能，太阳能等；第四：使煤、石油在能源消耗中所占的比例下降，国家应该出台一些政策，限制高硫煤和高硫

原油的开采和加工；第五：各研究单位和化工企业应该加大脱除 SO_2 的研究力度和积极改进脱硫设备、增加投资等。减排 SO_2 的根本是提高煤、石油的使用率，通过物理和化学的反应，逐步萃取，将其中的硫元素提炼出来；再有就是开发新型的能源，比如氢气和乙醇都是洁净的能源，对环境的污染较小或者没有污染。

由于化工企业排放气体中 SO_2 是造成空气质量恶化、酸雨危害日益严重的主要原因，因此我国规定 SO_2 是大气污染物的总量控制之一^[17]。目前，我国控制 SO_2 排放的有关法规包括国家标准、地方标准和总量控制管理办法。现行国家标准《GB16297-1996 大气污染物综合排放标准》于 1997 年 1 月 1 日起实施。按照此标准规定，新污染源排放的 $\rho(\text{SO}_2) \leq 336 \text{ppm}$ ，现有污染源为 $\rho(\text{SO}_2) \leq 420 \text{ppm}$ ^[18]。按此标准，按此标准，我国催化裂化装置的 SO_2 排放应符合表 1-2 给出的限值^[19]。

表 1-2 现有及新扩改催化裂化装置 SO_2 排放限值[●]

Table 1-2 The standard SO_2 concentration of FCCU

项目	现有装置	新扩改装置
最高允许排放浓度/ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	700	550
排气筒高度		
60 m	64	55
80 m	120	110
100 m	200	170
120 m	288	245
140 m	392	333

^①各项数值均以标准状态下的干空气为基准；该炼油厂位于二类环境空气质量功能区；我国早期的催化裂化烟气排气筒高度基本在 60~80m，近年新建的大多为 100~130m。

世界上很多原油大多为重质油，如沙特的重质油，含硫量 2.83%；科威特原油含硫量 2.52%，这两个国家的存油量都位居前列。FCC 提供的产品汽油中均含有不同程度的硫，硫对汽油的贡献率达 90%以上，而其中半数左右来自 FCC 中的重质原油。我国原油大多数偏重，其中沸点 $>350^\circ\text{C}$ 的常压渣油占原油总量的 70%~80%，沸点 $>500^\circ\text{C}$ 的占 40~50%；所以在我国，重油催化裂化也占据相当一部分市场，受到炼油界和研究机构的重视。在石油能源紧缺的形势下，原油的重质化、劣质化必然会导致 SO_x 排放量的逐年上升，此现象与人们日益增长的生活水平和环境质量相矛盾，因此，控制 FCC 工艺

中 SO_x 的排放具有很长远的意义。

针对 FCC 工艺中 SO_x 排放的现状问题, 我们制定了如下发展方向: 第一, 针对加工高含硫原油后装置的具体情况, 对各装置进行风险评估, 开展有针对性的大修, 延长生产装置的生产周期。第二, 虽然针对加工高硫原油后硫的分布进行了研究, 但是还没有掌握腐蚀硫在各种馏分的分布及其对设备的腐蚀规律。第三, 进一步提高和完善各种腐蚀监测手段, 包括提高高温测厚的准确度, 积极采取新技术, 新仪器开展腐蚀监测, 实行在线腐蚀监控。第四, 积极与国内外炼化企业、高校和科研单位合作, 学习借鉴兄弟企业及国外加工高硫原油的先进防腐经验, 对在加工高硫原油过程中遇到的各种腐蚀问题, 积极与高校、科研单位合作攻关, 从而提高企业的设备防腐水平。

1.1.4 控制 FCC 再生烟气中 SO_2 排放的措施

FCC 中控制 SO_2 排放的措施很多, 目前工业和研究上使用较多的有如下几种:

(1) 原料选择法

该方法选择余地不大, 现在原油呈现出重质化和劣质化的趋势; 原料油不仅价格高, 投资大; 并且能源紧张, 实际条件不允许。比如中国的孤岛原油密度大, 直馏轻馏分少, 硫、氮含量高, 是一种高硫、高胶质、高沥青质的环烷中间基原油, 也是国内性质最差的原由之一。

(2) 原料油加氢脱硫法

针对现在国内原油加工出现高硫化的趋势, 已经有一些炼油厂为了抵抗 SO_x 对裂化装置的腐蚀损坏和减排 SO_x , 多采用加氢脱硫装置。利用高温高压加氢催化, 此过程中 SO_x 和单质 S 会被还原成 H_2S 后容易脱除。可以减缓 FCC 工艺中硫对设备的腐蚀, 也可以避免此事故引起的停产, 减少损失。从裂化反应出发, 原料加氢处理还可以改善裂化产品的质量和收率。在美国, 有约 50% 的催化裂化原料都会先经过加氢处理; 在欧洲, 大约为 10%^[3,21]。在企业追求利润和满足社会需求的同时, 原料油加氢脱硫法也曾经是各国、各炼厂追捧的对象之一。但是此方法中压力增高后就需将 FCC 工艺设备升级, 因此, 从一定意义上来说昂贵的氢源和设备改进投资都会增大炼厂的成本。

近年来, 虽然胜利原油重质化劣质化明显加剧, 但随着催化裂化原料加氢预处理的比例不断提高, 原料中的硫含量逐年下降, 催化裂化汽油、柴油中的硫含量也明显下降(见表 1-3)。催化裂化稳定汽油的硫含量由 1991 年的 0.142% 降至 1995 年的 0.078%, 下降了 451 厂, 符合出口汽油对硫含量的要求(不大于 0.10%)1995 年催化裂化柴油的硫含

量比 1991 年下降了 26.3%。催化裂化汽油中的硫分布(占原料硫的百分数)由 1991 年的 9.55%降至 1995 年的 6.80%，说明催化裂化原料经加氢预处理后，催化裂化汽油中的硫占原料硫的质量百分数下降。加氢处理技术可以使催化裂化率提高 10%左右，汽油产率大约提高 6%，焦炭产率降低约 2%。

表 1-3 催化裂化原料和催化裂化汽油、柴油中的硫含量

Table 1-3 The content of sulfur in the FCC stock and products

年份	硫含量		
	催化裂化原料	催化裂化汽油	催化裂化柴油
1991	0.706	0.142	0.569
1992	0.746	0.149	0.591
1993	0.690	0.120	0.549
1994	0.630	0.108	0.498
1995	0.523	0.078	0.408

催化裂化加氢处理技术使得烟气中硫含量下降，从而有害气体的释放量下降。因此，可以说该技术是一种较好的办法，即减排 SO₂，由提高了催化裂化的效率。但是不足之处是加氢需要较高的设备，因为压力高，系统材质升级和大量的氢源都是昂贵的成本，对一些资金不足和规模较小的炼厂，使用起来比较困难。有研究表明，原料加氢大约投入是 3.5~10.5 美元/吨，因此，该方法的推广及使用还具有一定的局限性。

(3) 烟气后脱硫法

烟气脱硫是指用化学或物理吸附的方法脱除 SO₂ 的过程。烟气脱硫法^[10]主要有干法脱硫、半干法脱硫和湿法脱硫三种。干法是指在固定床或是流化床上进行，脱硫和再生的都是在干状态下进行；半干法是指脱硫在干状态下，再生在湿状态下或者脱硫在湿状态下，再生在干状态下；湿法脱硫是指脱硫和再生都在湿状态下进行，湿法脱硫虽然比较成熟，但需要在常温下进行，此时会浪费烟气中的显热^[22]。目前使用较多、较成熟的烟气脱硫工艺有日本三菱重工的石灰石浆液洗涤法，美国的 MgO 法和双碱法和华东化工院研发的柠檬酸钠法等。现在工艺中选用湿法脱硫的企业比较多，湿法脱硫一般是使用碱性物质泥浆进行 SO₂ 脱除；干法和湿法脱硫的脱硫效率都比较高，可达 90%左右，但是吸附 SO₂ 后得到的硫酸物质难以处理和再生，烟气脱硫的费用大约是 4.2 美元/吨。设备投资和基建投入大，占地面积广。

(4) 使用硫转移助剂法

硫转移剂是用于降低 FCC 再生烟气中 SO_2 含量的一类多金属复合型催化剂。FCC 工艺要求硫转移剂具有较高的活性，水热稳定性和不增加其他气体的排放。此方法比较廉价，硫转移剂的费用约为 0.7~1.1 美元/吨；与上述两个方法相比，自然使用硫转移剂法具有成本和投资上的优势。此方法是使用硫转移剂在再生器的氧化气氛中与 SO_2 发生反应后形成稳定的金属硫酸盐；在提升管反应器的还原气氛中，硫酸盐中的硫以 H_2S 的形式释放出来，最终利用 Claus 装置进行硫回收。从以上可以发现，该处理过程只需投入硫转移剂的费用，而不用增加设备以及对设备进行改造和升级，廉价易得，近年来倍受国内外研究机构和炼厂的青睐。

目前国内外研究的硫转移剂都是一些金属氧化物的组合物，添加到裂化催化剂中，一起在 FCC 再生器和反应器中循环反应再生。一般地，硫转移剂的 SO_2 脱除效果是使得再生器中的 SO_2 减少了大约 70%。硫转移剂普遍采用的金属氧化物有 MgO 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 CuO 、 ZnO 、 MnO_2 等。

热力学数据表明，金属氧化物吸附 SO_3 远远比吸附 SO_2 容易得多。有研究表明， MgAlFe 复合催化剂吸附 SO_2 的能力比和活性炭高很多，其实际吸附硫容值可达 $1.2\text{g SO}_2/\text{g MgAlFe}$ 。从催化原理上讲，主要是 Fe^{3+} 其催化作用，Al 增强了硫转移剂的热稳定性，在后续的重复使用再生过程中，催化剂的使用寿命得以延长。吸附 SO_x 的硫转移剂可以用 H_2 或其它气体（如 CH_4 、 CO ）进行高效的快速再生，再生后的产物主要是得到了高浓度的 H_2S ， H_2S 利用 Claus 装置很容易的回收利用。

硫转移技术只需要增加少许硫转移剂助剂的成本费用，而不需要对设备投入新的设施就可以有效的降低 SO_2 的浓度，此方法特别适合烟气中 SO_2 含量不大于 $2500\ \mu\text{g/L}$ 的装置^[6]。

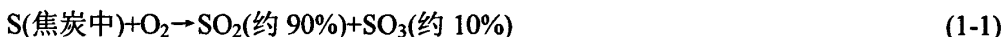
1.2 硫转移技术简介

1.2.1 硫转移技术的原理

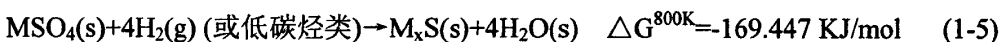
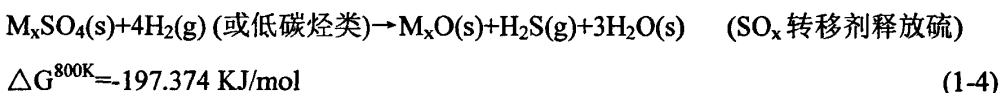
利用硫转移技术脱除 SO_2 的过程是在 FCC 反应—再生系统中进行，直接在反应过程中通过原位转移 S 的方法，释放出 H_2S 。详细的反应过程为：第一，将硫转移剂和 FCC 催化裂化剂一起伴随提升管反应器进入到再生器中，此过程中催化剂的混合可以达到充分均匀；第二，混合均匀的裂化剂和硫转移剂利用在 FCC 再生器的氧化气氛中生成 SO_x ，包括大量的 SO_2 和少量的 SO_3 ，硫转移剂中的某些元素可以快速促进 SO_2 转化为 SO_3 ，因为 SO_3 比 SO_2 更容易在金属氧化物上吸附形成稳定的金属硫酸盐。伴随裂化剂的循环

再进入 FCC 反应器中, 在反应器的裂化产物和条件中, 具备大量的低碳烃类、氢气及蒸汽存在, 这就为硫转移剂的再生直接提供了免费再生气; 利用这些还原性气体, 硫转移剂上的金属硫酸盐直接被还原生成 H_2S 或金属硫化物, 金属硫化物在汽提段时遇水水解生成 H_2S , 还原产物最后均得到金属氧化物, 硫转移剂得以再生, 继续伴随裂化剂进入 FCC 再生器中, 开始新一轮的 SO_x 吸附过程。如此, 就形成了简单、易得、廉价和高效的脱硫行为。反应后产生了浓度很高的 H_2S 气体, 直接利用克劳斯装置变成单质硫或硫磺进行回收, 变费为宝, 经济效益可观, 容易操作。具体反应机理如下^[23,24]:

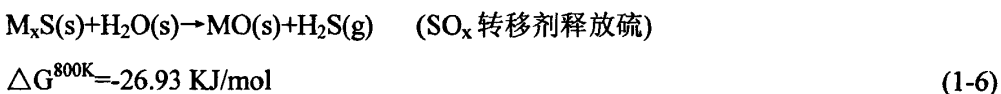
(1)硫转移剂在再生器中与 SO_3 反应: $680^\circ C \sim 730^\circ C$



(2)硫转移剂在提升管反应器中: $520^\circ C \sim 530^\circ C$



(3)硫转移剂在汽提段中:

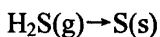


其中, M 为助剂中的金属阳离子, MO_x 为硫转移剂。

脱附硫后的硫转移剂再循环到再生器中进行 SO_x 的再次吸附。

(4)硫磺回收装置

在反应器和汽提段中释放出的 H_2S 随裂解产物一起离开 FCC 沉降器进入分馏和吸收稳定装置, 最终进入 Clause 硫磺回收装置, 在装置内被氧化生成单质 S。所以在提升管反应器中发生的反应应用化学方程式可表示为:



从反应式(1-2)、(1-3)、(1-4)、(1-5)和(1-6)的 ΔG 值可以看出, 这5个反应从热力学角度分析是完全可行的, 也进一步说明了对作用原理推理的可行性。

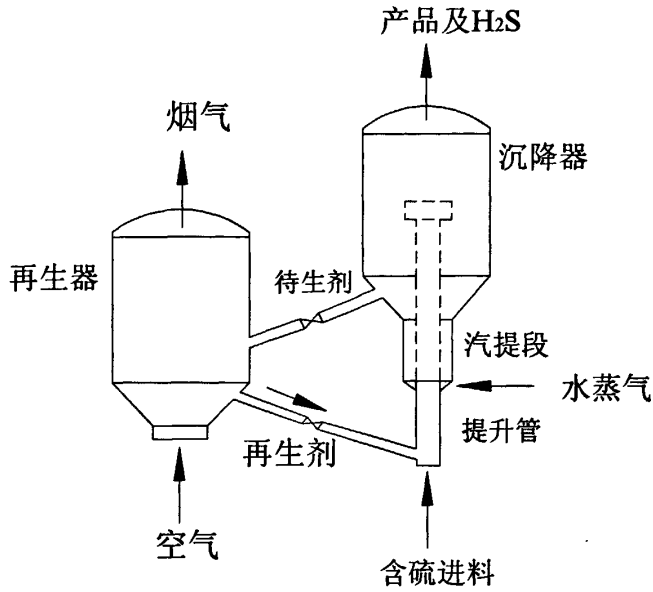


图 1-2 硫转移剂作用机理

Fig. 1-2 The reaction mechanism of sulfur transfer absorbents

1.2.2 硫转移技术的特点

硫转移技术是防止 SO_2 污染的一条重要途径，其特点主要从以下几个方面来讲：

第一，硫转移剂技术与烟气后脱硫、原料油加氢技术相比，从经济何技术的角度来讲，是一项非常实用和有吸引力的技术^[25,26]。与传统的 FCC 汽油加氢脱硫相比，采用直接添加 FCC 汽油降硫助剂技术可在催化裂化反应过程中将有机硫化物原位裂解去除，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。

第二，从硫转移助剂的作用机理可以看出，优良的硫转移助剂必须具有高温氧化条件下吸收硫效果好、还原条件下容易还原并迅速释放出 H_2S 、高的活性以及稳定性等特点。同时，硫转移助剂本身对催化裂化反应无副作用，对裂化产物的质量和分布没有不良影响。此外，硫转移助剂必须具有高的强度、优异的水热稳定性、良好的筛分组成等 FCC 催化剂所必须具备的理化特性，而且在使用过程中能够适应催化裂化装置的流化操作，同时不增加其他污染物的排放。

第三，从硫转移剂的合成元素来看，硫转移剂的基体现在大都采用 MgO 或是 Al_2O_3 等廉价物质，掺杂微量的助剂如 Fe 、 Cu 、 Mn 、 Ce 等，这些助剂的催化效果较好，并且与传统工艺中 V_2O_5 催化剂相比，其价格均较低；所以由基体物质和掺杂助剂二者即可形成性能优良，廉价的硫转移剂，原料投入少。

第四,从硫转移剂发生催化反应的场所可以看出,硫转移剂的使用简便,不用进行设备改造和场地投入,固体硫转移剂直接和裂化催化剂一起在反应器和再生器中来回循环,即可实现 FCC 工艺中的单质 S 和硫化物的分离及脱除。

第五,从硫转移剂的催化产物来看,使用可再生的固体硫转移剂在 FCC 装置的温度下脱除含硫组分,而且在再生硫转移剂的同时得到了有利用价值的、有一定浓度的含硫气体 H_2S ,利用现代工艺中经典的 Claus 装置进行硫的回收,产生的硫磺可以作为工业的二次原料。

1.2.3 硫转移剂的性能要求

根据硫转移剂的作用机理可以看出,现在硫转移剂的设计必须对 SO_2 转化成为 SO_3 具有促进作用,同时在还原氛围中对硫酸盐的还原再生有加强作用。具体表现如下^[27]:

(1)在再生器中,硫转移剂能够快速的将 SO_2 氧化成 SO_3 ,并且 SO_3 在金属氧化物上化学吸附后形成热稳定性优良的硫酸盐。

(2)在反应器的条件下,由于硫转移只能在反应器中停留很短的时间,所以由上一步生成的硫酸盐应该快速分解,并最终形成 H_2S 和金属氧化物。

(3)硫转移剂应该具备高效的氧化吸硫性和还原再生性,这样它在裂化催化剂中所占的比例就相对很低,不影响 FCC 催化裂化的产物分布。

(4)硫转移剂中所含有的组元不应该对催化裂化剂造成毒害,同时对裂化反应不产生副作用。

(5)在工业使用的硫转移剂中,硫转移剂应该具备和裂化催化剂相近的物理耐磨参数,这样不会影响到 FCC 工艺的操作。

1.2.4 现有的硫转移技术

1949 年,Amoco 公司研究的硅镁 FCC 催化剂就可以将焦炭中的硫转化为 H_2S 。20 世纪 70 年代,Arco 公司有开发了氧化铝型硫转移剂和镁铝尖晶石型硫转移剂;1984 年 Arco 公司和 Katalistiks 公司一起开发了 $DeSO_x$ 工业用硫转移剂,Katalistiks 公司一直不断对硫转移剂进行改进,1988 年又推出 $DeSO_x$ -KY 系列硫转移剂。现在的 Katalistiks 公司集全球硫转移剂销售和生产为一体,推出的 $DeSO_x$ 硫转移剂基本满足了美国对 FCC 装置 SO_2 排放的限制要求^[28]。 $DeSO_x$ 硫转移剂的主要成分是镁铝尖晶石,其活性较高,对裂化催化剂的稀释作用较弱,并且对裂化产物的分布影响很低; $DeSO_x$ 硫转移剂脱硫

效率是氧化铝基硫转移剂的 7~8 倍^[5]。阿莫科(BP Amoco)石油公司直接用第 II A 族金属盐溶液浸渍裂化催化剂, 这样裂化催化剂上就含有能使硫转移的金属氧化物, 从而能使再生器烟气中 SO_x 的排放量大大减少^[3]。

国内曾经研究出一种硫转移剂, 它是由一种与 FCC 主催化剂物理化学性质接近的基体负载金属活性组分而制成的。小试烟气脱硫率达 67.1%, 同时具有脱除 NO_x 的作用, 中试烟气脱硫率为 57.4%~60.5%^[3]。

80 年代末, 中国石油总公司就预计到中国以后将更多的加工中东高硫原油, 由此随之带来的设备腐蚀和环境污染问题也就提上日程; 所以当时石油化工研究院就开展了 SO_2 硫转移剂这方面的研究。表 1-4 和表 1-5 是该研究院的中试成果。结果表明, 随着硫转移剂加入量的增加, SO_2 的脱除率在不断增加; 但是对裂化产物而言, 产品分布和产率基本上毫无变化。因此预期工业试验之后, 就可以投入大规模使用。

表 1-4 使用硫转移剂后烟气中 SO_2 的变化

Table 1-4 The SO_2 variety after using sulfur transfer absorbents

催化剂中加入硫转移剂的量, %	0	3	5
烟气中 SO_x ($\mu\text{g/g}$)	1448	525	245
SO_x 的减少, %	0	64	83

表 1-5 使用硫转移剂后产品的分布

Table 1-5 The FCC products after using sulfur transfer absorbents

项目	催化剂中加入硫转移剂的量, %		
	0	3	5
H2-C2	2.5	2.6	2.7
C3-C4	11.1	10.1	10.6
汽油	48.2	48.2	47.8
柴油	19	19	21.2
重油	13.4	14.2	11.7
焦炭	5.9	5.9	6
转化率	67.2	67.2	69

现在硫转移剂技术是 FCC 脱除 SO_x 的热点之一。2000 年初江阴市金马溶剂化工有限公司开发的 LT-8 型催化裂化硫转移剂具有很好的硫转移活性与选择性, 可以使烟气

中 SO_x 的排放降低 50% 以上, 对于裂化催化剂中的重金属也具有钝化作用, 目前已建立年产 1000 吨 LT-8 硫转移剂生产装置, 该产品获得江苏省科技进步三等奖, 2001 年被评为国家重点保护实用推广项目^[29]。由齐鲁石化厂发明的 LH-9 型硫转移剂对烟气中 SO_2 的脱除率达 67% 以上, 并且该产品对金属钒有很好的钝化效果, 同时对裂化催化剂无不利影响, 对裂化产物和产品收率无负面影响^[30]。

洛阳石油化工研究所成功开发了液体硫转移剂, 在 1999 年于茂名石化和镇海炼化进行了工业试验, 结果烟气中的 SO_x 脱除率达到了 80% 以上, 满足了排放标准。目前在推广的“LZ-02 液体型 FCC 硫转移剂”由多种铈、铈类稀土金属化合物、旋光类有机酸、有机胺溶剂、有机镁盐、综合溶剂经化学反应、复合调配而成, 可将硫转移到干气中, 减少烟气中的 SO_x 含量, 保证汽油、柴油等组分的稳定, 可替代金属钝化剂, 减轻再生的露点应力腐蚀, 增加硫磺回收量, 防止催化剂的 Ni、V 等重金属中毒。

目前, 中国石油股份公司已经在天津市大港油田公司已经着手启动硫转移剂技术工业化应用实验重点科研项目, 来解决 FCC 装置烟气脱硫难题。该技术主要是将占系统催化剂藏量的 2% 的硫转移剂加入到 FCC 装置中, 使得烟气中 SO_2 的脱除率提高 70% 以上, 生产过程更加环保。此技术的模拟实验由中国石油大学完成, 中国石化公司承担工业化试验。该项目的应用实验表明硫转移剂技术具有成本低, 设备投资低等特点, 是控制 SO_2 减排行之有效的技术。崔秋凯等人研究表明, 再生器的温度越高, 硫转移剂的 SO_2 脱除率也就越大, 680℃ 时 SO_2 脱除率为 87%; 725℃ 时, SO_2 脱除率为 93%^[58]。石油化工科学研究院开发了 RFS 硫转移剂, 2001 年 7 月在齐鲁石化进行了工业试验, 后在 2001 年 8 月在青岛石化厂催化裂化装置上进行了初步的工业应用^[59]。

硫转移剂基体物质的起始原料可以选择硫酸盐、盐酸盐和硝酸盐。华东师范大学的程文萍等人^[32]研究发现, 采用不同金属盐得到的硫转移剂在性能上存在很大的差异。梁学正^[33]等人研究表明在 MgAlCuFe-LDOs 的复合物硫转移剂中, 当 Fe 和 Cu 的含量分别为 8% 和 1% 时, 硫转移剂在 6min 即可达到吸附饱和, 吸附硫容为 1.57g/g absorbents。含有 Cl⁻ 离子的前驱体在焙烧后会进入硫转移剂中, 对 SO_x 的总吸附容量和还原性能影响不大, 但是对吸附和还原速率有较大的阻碍作用。含 SO_4^{2-} 离子的前驱体有少量残留在硫转移剂中, 占据了有效的吸附位, 因此, SO_x 吸附硫容量变小。与硫酸盐和盐酸盐相比, 由金属硝酸盐做起始原料制得的 MgAlCuFe 复合氧化物具有较大的比表面积, 可以达到 1.54g/g absorbents 的饱和吸附硫容。W.P.Cheng 等人研究的新型 Cu/MgAlFe 硫转移剂, 其中 Cu 含量为 1.0% 的 Cu/MgAlFe 硫转移剂 SO_2 脱除率较高, 为 1.60g SO_2 / g cat.,

吸附速率为 MgAlFe 的 4.57 倍, 在 H_2 气氛下, $500^\circ C$ 时还原 15~20min 内即可以达到完全还原^[31]。

卓广澜等人研究的 MgAlFe 硫转移剂对 SO_2 有很高的吸附速率, 其饱和吸附容量为每克材料吸附 1.2g SO_2 以上, 此材料较佳的 SO_2 吸附温度在 $500^\circ C \sim 700^\circ C$ 之间^[34]。WenPingCheng 等人研究表明, 当 Mg/Al 摩尔比为 6 时, 硫转移剂的硫容量可达 1.22g SO_2 /g absorbents, 经过 8 次循环吸附再生后硫容值基本不变, 同时表明, 硫转移剂硫容值的大小与 Mg/Al 的摩尔比、物质结构和比表面积有很大的关系^[35]。

现在硫转移剂的制备方法中也有学者采用浸渍法将助剂元素负载到催化剂上, 例如水合氧化铝微球含钪化合物, 所得催化剂具有很高的耐磨性。华东师范大学杨建国等学者发明了一种催化裂化硫转移剂的制备方案, 主要以 MgO 和拟薄水铝石为活性组分、锌铁钪的氯化盐作氧化还原助剂、NaOH 作沉淀剂、后经水热法合成了高效脱除 SO_2 的催化剂。2006 年由中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院的蒋文斌等人发明了一种硫转移剂, 主要是由碱土金属、含铝尖晶石物和其它金属共同组成。此硫转移剂与众不同之处是, 可以根据实际条件选择是否含有稀土金属钪和贵金属钌。

赵月昌^[48]等人开发的 MgAlZnFeCe 类水滑石 FCC 硫转移剂剂的饱和吸附硫容可达 1.16 g SO_2 / g absorbents。吕德伟^[49]等人研究了一种由类水滑石材料制备的 MgAlFe 硫转移剂, 吸附容量可达每克硫转移剂吸附 SO_2 1.32g 以上。近年来有很多学者和机构报道了有关这类物质作为硫转移剂的研究及其功能表征、工业应用情况。

在镁铝尖晶石的混合物作为硫转移剂方面也有一些研究, 有学者研究出的镁铝尖晶石硫转移中含有 25~30% 的 MgO, 60~70% 的 Al_2O_3 和 5~15% 除 Ce 以外的其它稀土金属氧化物。在此硫转移剂中, 大部分镁和铝形成了尖晶石结构, 只有少量的游离 MgO, 其含量小于混合物总质量的 5%。该硫转移剂表现出很好的还原再生性能。

1.3 本论文的选题背景和意义

全世界有许多公司开发了催化裂化硫转移剂, 其使用的主要组分大概包括: 氧化铝、尖晶石、稀土金属/尖晶石、氧化镧/氧化铝、水滑石类等, 还有一些有机铝的液体硫转移剂。研究发现, Ca、Mg、Al 的氧化物都具有吸附 SO_x 的能力。从硫转移剂的基体分类, 主要大体可分为三类: Al_2O_3 基、MgAl 尖晶石基和类水滑石基。其中氧化铝基包括 MgO、CaO、 CeO_2 和 V_2O_5 ^[11]。 $Al_2(SO_4)_3$ 的分解温度约为 $580^\circ C$, 在还原温度下热稳定性较差; 并且 Al_2O_3 的饱和吸附硫容较小、硫转移性能较差。CaO 在以前是作为主要吸

附 SO_x 的基质, 被人们使用了好多年, 缺点是形成的 CaSO_4 稳定性太高, 分解温度约为 1200°C ; 在 FCC 反应器的温度范围 $565^\circ\text{C}\sim 790^\circ\text{C}$ 之间 CaSO_4 无法再生。MgAl 尖晶石可以用酸性和碱性两种方法合成, 共沉淀法为碱性, 但其工艺复杂; 酸性方法工艺简单, 适合工业生产使用。合成 MgAl 尖晶石物质时, 可根据 MgO 和 Al_2O_3 的摩尔数不同分为 MgAl_2O_4 、富铝 $\text{MgAl}_2\text{O}_4\cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ 、富镁 $\text{MgAl}_2\text{O}_4\cdot y\text{MgO}$ 的尖晶石; MgAl_2O_4 也可以从类水滑石物质中得到^[36]。MgAl 尖晶石基中可以掺入稀土金属铈来提高其氧化脱硫性能^[37], 虽然具有一定的捕钒、镍功能, 但是在铝酸镁尖晶石(MgAl_2O_4)中, 由于 MgO 含量较少, 对 SO_2 的脱除能力有限^[38], 所以脱硫能力较低。类水滑石基现在使用的也比较多, 层状双羟基粘土材料简称 LDH, 分子式的通用表示式为 $\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2\cdot \text{A}_m\cdot y\text{H}_2\text{O}$, 由于它的结构组成很类似 MgAl 型水滑石, 所以符合这种形式的物质均被称为类水滑石^[49]; 在类水滑石基材料中, 可以采用浸渍法或共沉淀法掺入如 Ce、Cu、Co、V、Cr、Mn、Li、Fe、Pt、Ti 和 Zn 等不同助剂合成各种助剂掺杂型硫转移剂^[39-46]。以类水滑石作为硫转移剂的前驱体, 缺点是硫转移剂的制备过程中产生的废水量大, 对金属硝酸盐的有效利用率低, 并且制备工艺复杂; 因此制得的固体硫转移剂收率变低, 对实际工业生产过程不利; 目前出现的水滑石基体也存在还原性能较弱的问题。

目前商业化的硫转移剂中含有 2~3% 的 V_2O_5 , 现在国内钒的价格为 11.4 万元/吨, 价格昂贵并且还有剧毒, 如果 V_2O_5 流失到 FCC 裂化催化剂中, 会导致裂化催化剂发生中毒、分子筛的结构崩溃, 造成部分催化剂永久性失活, 从而从根本上影响了流化催化裂化的反应过程, 对 FCC 工艺产生负面影响。现在有些工业使用的硫转移剂中约含 14% 的 CeO_2 , 有学者对此作研究后发现, Pt/CeO₂ 催化剂在 $250\sim 400^\circ\text{C}$ 时即可进行 SO_2 的高效吸附, 并且有很高的还原活性^[47]; 但是依照目前中国在限制稀土产量、控制稀土出口的政策下, 稀土类物质 CeO_2 的价格与日俱增, 日前国产分析纯级 CeO_2 已达 22000~24000 元/吨; 同时此类硫转移剂在使用时容易造成汽油中硫含量上升, 这从另一方面又出现了硫污染的循环效应。

MgO 是一种中等比表面积的材料, 白色粉末状, 比表面积为 $30\sim 50\text{m}^2/\text{g}$, 比孔容积为 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 左右。MgO 晶形特殊, 是典型的八面体立方结构(见图 1-3), 吸附能力强, 活性高, 因此在吸附脱硫领域具有很广泛的应用^[60]。MgO 在接近 FCC 的条件下可以被用来做 SO_x 的吸附剂; Jin S.Yoo 等人研究表明^[61,62], MgO 的碱性比 Al_2O_3 的强, 并且其吸附 SO_x 的效果是 Al_2O_3 的 5.2 倍; 但是 MgO 做硫转移剂存在的问题是, MgSO_4 的热稳定性很高, 在 780°C 下不易还原分解; 同时 MgO 的堆密度和耐磨指数均比较弱。因

此,改善 MgO 的还原分解难和耐磨度低的问题,也是现在利用 MgO 过程中需要解决的难点之一。

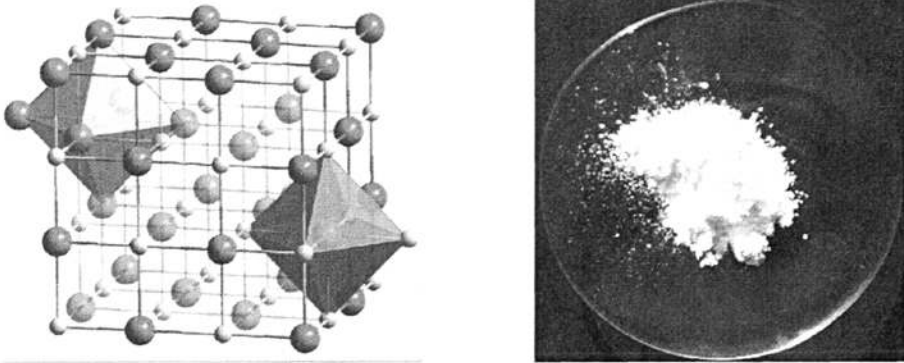
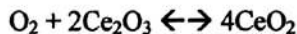


图 1-3 MgO 晶体结构及形状

Fig. 1-3 The crystal structure and shape of MgO

在反应式(1-1)、(1-2)和(1-3)中,对 SO_2 有很强的吸附作用。但是 MgO 脱除 SO_2 的能力并不高,这是由于在 MgO 吸附 SO_2 的这一简单过程中,不存在催化过程,并且是 MgO 的颗粒形态有一定的扩散阻力,更加导致了 MgO 的利用率很低,所以总脱除 SO_2 的效率不高^[63]。

目前,许多流化催化裂化的研究学者和工厂都使用稀土金属作为催化剂,不仅可以改变催化剂活性组分的酸性,而且对 V_2O_5 引起的催化剂中毒有一定的抵抗性^[64-66]。因为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,还具有抗重金属钒污染的功能^[64-66];据文献报道,稀土金属元素还具有在高温下稳定粒子,抗烧结的功能,其中铈的效果较好^[70-72];稀土元素 Ce 在以往的化学工业中,经常用于汽车尾气净化催化剂中。Ce 有 Ce^{4+} 和 Ce^{3+} 两种价态,在贫氧和富氧的状态下,氧化铈会靠 Ce^{4+} 和 Ce^{3+} 的交替起着吸储氧和释放氧的作用^[3];在脱除 SO_x 的过程中, CeO_2 氧化 SO_2 成为 SO_3 ,同时自身又被还原为 Ce_2O_3 , SO_3 快速容易的吸附在 MgO 上形成 MgSO_4 ,之后 Ce_2O_3 又吸收气体氧恢复为 CeO_2 ^[11]。具体反应式如下:



总结来看,现在硫转移剂的活性组元大都是锌、镁和铝类物质,可以制得多种金属氧化物的复合物、尖晶石类物质和类水滑石类物质,助剂多用铁(Fe)、铜(Cu)、锌(Zn)、铂(Pt)、铈(Ce)、镧(La)和钒(V)等,还有选择其它稀土元素锆(Zr)、铬(Cr)、锰(Mn)、钴(Co)、镍(Ni)中的一种或几种的^[50-53],目前使用较多的是 CeO_2 ^[18,54-57]。利用共沉淀法、水热处理法制备出硫转移剂,都具有不同层次的硫转移活性、再生性和耐磨性能。

关于 MgO 作为硫转移剂的基体^[67], Lee Soo Jae 学者对 MgO 中进行单助剂添加的研究有报道^[24], 但是此学者未将二元助剂的掺杂作深入研究。本文的研究重点是探讨双助剂对 MgO 的脱硫性能影响。本论文研究的出发点是基于利用 MgO 基材料饱和吸附硫容较大的优点, 改善 MgO 材料耐磨性差, 堆密度小的弱点; 优选出几类掺杂助剂, 可以将 MgO 基材料饱和吸附硫容较大的优点加以利用和发挥, 还能将 MgO 材料耐磨性差, 堆密度小的弱点进行克服; 设计出一种新型的 MgO 基助剂掺杂型硫转移剂, 并且能较好得适用到 FCC 工艺中硫转移剂作用的环境。基于以上研究现状, 本文主要针对硫转移剂的化学性能加强这方面, 做有显著的综合性能进行改善。

本论文设计了一种新型的 FCC 固体 MgO 基硫转移剂, 主要选择的是 MgO 作为硫转移剂的基体。此类硫转移剂中 MgO 是吸附 SO_x 的主要活性组元。掺杂过渡金属和稀土元素作为功能催化助剂, 在硫转移剂中添加的 Ce、Fe、Cu、Zn、La、Mn 等是一种助催化剂, 它与 MgO 共同存在时可以发挥其催化作用。单独使用 Ce、Fe、Cu、Zn、La、Mn 的氧化物做硫转移剂, 对 SO_x 没有任何吸附和脱除作用。利用共沉淀法和热处理后得到了 MgO 基助剂掺杂型硫转移剂。此类硫转移剂不仅具有优异的 SO_x 氧化吸附性和还原再生性, 而且缓解了 FCC 中 SO_x 排放的污染问题和以往硫转移剂毒性大和成本高等缺点。以下将重点讨论硫转移剂与 SO_x 作用的机理研究和影响 SO_x 脱除率、硫转移剂再生性等因素的详细研究。

第二章 实验部分

2.1 硫转移剂的制备

2.1.1 实验所用的试剂及仪器

实验所用的试剂详见表 2-1。

表 2-1 实验用试剂表

Table 2-1 The reagents applied to experiment

试剂名称	试剂等级	生产厂家
硝酸镁 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	AR	天津市福晨化学试剂厂
硝酸铈 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	AR	上海山浦化工有限公司
硝酸铁 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	AR	国药集团化学试剂有限公司
硝酸铜 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	AR	天津市瑞金特化学品有限公司
硝酸锌 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	AR	天津市科密欧化学试剂有限公司
硝酸锰 $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	AR	天津市博迪化工有限公司
硝酸镧 $La(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	AR	上海山浦化工有限公司
氨水 $NH_3 \cdot H_2O$	AR	西安试剂厂

实验所用设备仪器如下：

1. 电子天平：称样，量程 10mg~220g；日本岛津公司 AUY220 型。
2. 马弗炉：样品的焙烧；合肥日新高温技术有限公司 RXL(Z)-16/14/30 型。
3. 鼓风式烘箱：干燥试样；上海一恒科学仪器有限公司 DHG-9240A 型。
4. 抽滤泵：进行样品过滤；河南巩义市英峪予华仪器厂 SHZ-CA 型。
5. 恒流泵：控制溶液进样速度；保定兰格恒流泵有限公司 BT00-100M 型。
6. 搅拌器：对样品进行机械混合搅拌；常州国华电器有限公司 JJ-1 型。
7. 加热套：样品制备时加热；北京科伟仪器厂 MH-1000 型。

2.1.2 共沉淀法制备硫转移剂

硫转移剂的制备方法有很多种，共沉淀法、溶胶凝胶法和浸渍法等。共沉淀法是指将含有两种以上金属离子的混合溶液与一种沉淀剂作用，同时形成含有几种金属组分的沉淀物。共沉淀的特点是几个组分同时沉淀，各组分间达到分子级的均匀混合，在热处理(煅烧)时刻加速组分间的固相反应。利用共沉淀的方法可以制备多种组分催化剂，这

是制备固体催化剂最常用的方法之一，广泛用于制备高含量非金属、金属氧化物、金属盐催化剂和载体。浸渍法是指将载体浸泡在含有活性组分(主、助催化剂组分)的可溶性化合物溶液中，解除一定时间后除去过剩的溶液(如果有)，再经干燥、煅烧和活化(还原)，即可制得催化剂。常用的浸渍法有过量溶液浸渍法、等体积溶液浸渍法和多步浸渍法。浸渍法的优点是：活性组分可以均匀的薄层附着在载体表面，大大提高了活性组分的利用率。缺点是活性组分负载不均一，并且活性组分常常是物理附着在载体表面上，使用时有时会由于活性组分附着不牢而流失；缺点如果是担载的物质颗粒较大，分布会不均匀，还会造成部分孔道堵塞，就会影响了气体在体相中的扩散，造成其饱和硫容有所降低，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，都不是很适合大批量的生产硫转移剂。溶胶—凝胶法是通过金属化合物或配合物经过水解、缩聚反应，以制得凝胶类复合金属氧化物。优点是分子水平上被均匀地混合，当均匀定量地掺入一些微量元素，实现分子水平上的均匀掺杂。缺点是原料价格比较昂贵，有些原料为有机物，对健康有害，并且通常整个溶胶—凝胶过程所需时间较长，常需要几天或几周。溶胶凝胶法比较适合低温或温和条件下合成无机化合物或无机材料。

共沉淀法通常采用金属硝酸盐及铵盐作为原料，在沉淀时所制得的副产物硝酸铵易于洗去，并能在焙烧时分解成挥发物而除去。在碱类中铵的溶解度较大，残留在沉淀物中的 NH_4^+ 离子，在洗涤加热时易于除去，且不影响产品的纯度。可以简化洗涤操作。因而本试验选用金属硝酸盐类和氨水。

本文所采用共沉淀法制备硫转移剂。共沉淀法中加料方式是影响催化剂性质的重要因素。中和沉淀时，常用的加料方式有三种，分为“正加法”、“逆加法”和“并加法”。正加法是指沉淀剂氨水溶液加到硝酸盐混合溶液中；逆加法是指将硝酸盐混和溶液加到氨水溶液中。氨水溶液作为沉淀剂应该缓慢地加入，这样晶核生成不会太多而又有机会得到长大。催化剂陈化时的温度对催化剂的结合状态也有影响，本试验采用逆加法、氨水滴定速度为 $5\text{ml}/\text{min}$ 和陈化温度 80°C ，这样得到了重现性好，组分均匀的共沉淀物。

还原后的催化剂暴露在空气中容易失活，所以催化剂使用前必须在催化剂使用装置上将催化剂活化三个小时后才能返回下一阶段的再生循环脱硫。

以 MgO-Ce-Fe 类硫转移剂为例，共沉淀法制备硫转移剂的步骤如下：

(1) 金属盐溶液的配制。首先选择分析纯 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ，按所要求的化学计量比计算各自所需金属水合硫酸盐的质量，室温下

分别用蒸馏水溶解配成饱和溶液，然后将三种组分溶液混合。

(2) 中和沉淀。即用沉淀剂把溶解了的金属沉淀出来。沉淀形成的条件与硫转移剂的活性之间的关系是比较微妙的，其中涉及到传质过程、表面反应、晶体形成和成长、粒子的微孔结构等。

本硫转移剂沉淀制备采用“逆加法”，先将氨水溶液盛放在三口烧瓶中，用恒流泵以 3ml/min 的速度抽取混合金属盐溶液滴定到强烈搅拌的氨水中，进行共沉淀。所得浆液在 80℃ 加热晶化 18h。

(3) 中和液过滤及洗涤。中和液过滤可使沉淀物与水分离，同时除去 NO_3^- 、 NH_4^+ 离子。过滤后的沉淀过程中尚含有 60%~80% 水分，这些水中仍含有一部分盐类，同时在沉淀过程中一部分 NO_3^- 、 NH_4^+ 或其它杂质被沉淀物吸附，因此过滤后的滤饼必须进行洗涤。

(4) 干燥。沉淀液进行陈化、过滤、洗涤后得到了滤饼，滤饼含水量较高，若骤然加热失水，体积收缩加剧，就会影响硫转移剂的机械强度、活性及表面结构。本试验在 120℃ 下干燥 24 小时，得到的产物为一级产物，即催化剂的前驱体。

(5) 焙烧。将催化剂的前驱体在马弗炉中于 750℃ 焙烧 4h 即可得到硫转移剂的成型物质。焙烧的目的在于使两组分得到十分稳定的结构，同时调节其表面积和孔体积，还可得到良好的机械强度。

用上述方法在 MgO 硫转移剂中分别掺入 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 即可制得 MgO、MgO-Ce、MgO-Fe、MgO-Cu、MgO-Zn、MgO-Mn、MgO-La 和 MgO-Ce-Fe、MgO-Ce-Cu、MgO-Ce-Zn、MgO-Ce-Mn、MgO-Ce-La 硫转移剂。

共沉淀法制备硫转移剂所用的实验装置如图 2-1 所示。

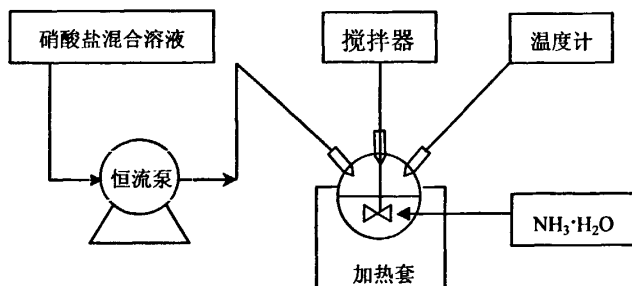


图 2-1 共沉淀法制备硫转移剂实验装置图

Figure 2-1 Diagram of co-precipitation technique for preparation of absorbents

2.2 硫转移剂的活性评价

2.2.1 硫转移剂的 SO₂ 吸附性能评价

实验所用气体和设备仪器如下：

1. O₂、N₂、H₂ 和 SO₂ 气体纯度均大于 99.999%，SO₂ 标准气的浓度为 2000ppm；济宁市协力气体厂生产。
2. SO₂ 红外分析仪：SO₂ 进出气样浓度采用日本岛津公司的 SOA-7000 红外线 SO₂ 气体分析仪进行检测。
3. 开启式管式炉：反应脱硫时的加热炉；山东省龙口市先科仪器公司 Φ10×400。
4. 流量计：控制气体的流速；北京七星华创电子股份有限公司 D08-7B/ZM 型。
5. 石英管：盛装样品的反应器；型号 Φ6×1×60。

硫转移剂的脱硫活性大小主要用硫容来进行评价。硫容的测定是在自制的固定床管式连续反应装置上进行，见图 2-2。图 2-2 中的 SO₂ 红外分析仪在实验开始前应对其采用 SO₂ 标准气进行校正。具体操作步骤为：将脱硫剂用分子筛取得 60~80 目的小颗粒，吸附条件见表 2-2，将催化剂装填在内径为 3.5mm 石英管反应器中，后放入可开启式管式炉中；在空速为 12s⁻¹ 时，开启反应的混和气，混合气进入反应管的催化剂床层前，先 SO₂ 红外分析仪测定进口气体中 SO₂ 的浓度，出口处的 SO₂ 继续利用 SO₂ 红外分析仪进行吸附全过程的连续监测。

同一样品测定 4 个平行实验，取其平均值。

表 2-2 评价实验的条件

Table 2-2 Experimental conditions

项目	SO ₂ 吸附
吸附剂用量	0.25 g
温度	700℃
压力	1 atm
流速	756m L/min
气体组成	SO ₂ 4945 ppm
	O ₂ 6.6 vol % N ₂ balance

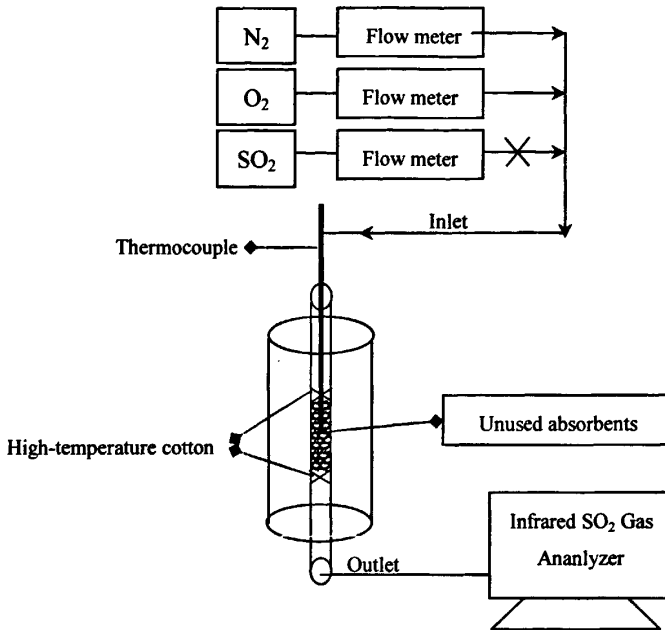
图 2-2 硫转移剂 SO_x 脱除性能评价装置示意图

Figure 2-2 Diagram of absorbents desulfurization reactor

硫容的计算原理是反应后的气体混合样通过 SO_2 红外分析仪在不同时间均可记录 SO_2 不同的浓度变化值。由时间随浓度的变化关系，即可绘制出 SO_2 穿透曲线。将 SO_2 穿透曲线积分后可得到摩尔硫容，摩尔或质量硫容定义为每克硫转移剂所吸附 SO_2 的摩尔数或质量数，统称为硫容，又即实际硫容。本论文中均采用摩尔硫容 ($\text{mol SO}_2 / \text{g absorbent}$) 来衡量硫转移剂的 SO_x 脱除性能好坏。

硫容包括硫转移剂的实际硫容和理论硫容两大部分。在比较硫转移剂的硫容时，我们计算了硫转移剂的理论硫容。理论硫容的计算是以假设 1g 硫转移剂中只有镁元素全部用于吸附 SO_x 所得的硫容值。

硫转移剂吸附 SO_2 实际硫容采用 Matlab 软件进行数学计算。Matlab 是集数值计算、符号运算和图形处理为一体的多功能科学计算软件，已深入到各个行业的众多学科、在各大公司、科研机构、大学校园得到日益普及及广泛应用。本文使用 Matlab 7 对 SO_2 穿透曲线进行积分处理，利用数组和函数运算的方法计算出硫转移剂的硫容。此计算方法简便易的，快速准确。

Matlab 中计算实际硫容的程序编程和具体操作方法如下：

% SO_2 吸附剂硫容计算程序%

```

clc
clear
mgcefe

P=101325; %流量计计算压力, Pa %
T=273.15; %流量计计算温度, K %
miduSO2=2.86; %二氧化硫气体密度, kg / m3
MSO2=0.06407; %二氧化硫分子量, kg / mol

mcata=0.25*(1e-3); %吸附剂质量, kg %
QN2=700*(1e-6)/60*1; %氮气流量, m3 / s %
QO2=50*(1e-6)/60*1; %氧气流量, m3 / s %
QSO2=6*(1e-6)/60*0.6212; %二氧化硫流量, m3 / s

yinSO2=4945; %反应器入口 SO2 浓度, ppmv %

time=chukou(:,1)*60; %采样时间, s %
youtSO2=chukou(:,2); %反应器出口 SO2 浓度, ppmv %
QT=QN2+QO2; %气体总流量, m3 / s %
aQSO2=QT*(yinSO2-youtSO2)*(1e-6); %吸附剂所吸附 SO2 体积流量, m3 / s, 标准状态
aVSO2=trapz(time,aQSO2); %吸附剂所吸附 SO2 体积, m3, 标准状态

amSO2=aVSO2*miduSO2; %吸附剂所吸附 SO2 质量, kg
liurong=amSO2/mcata %硫容, g SO2 / g cata
molliurong=liurong/MSO2*1000 %摩尔硫容, mol / g cata

GJyinSO2=QSO2/(QN2+QO2+QSO2)*1e+6 %由流量估算的大致入口浓度, ppmv
% GJctt=44.5*60; %实验测得大致穿透时间, s
% GJliurong=QSO2*GJctt*miduSO2/mcata %估算硫容, kg SO2 / kg cata
%GJmolliurong=GJliurong/MSO2*1000 %估计摩尔硫容, mol / g cata

```

先将上述文件程序保存至根目录，再在 Excel 中编写时间(s)和浓度(ppm)的数组文件，然后将该数组复制到新建的 Matlab 调用数据文件中，保存后再打开根目录文件，其中根目录文件中需要调用的数据文件名需和刚刚保存的数据文件命名一致，运行程序后即可得到该硫转移剂的实际硫容值。

2.2.2 硫转移剂的 H₂ 再生性能评价

(一)实验所用气体和设备仪器如下：

1. H₂ 和 H₂S 气体纯度均大于 99.999%，H₂S 标准气的浓度为 2003ppm；济宁市协力气体厂生产。

2. 气相色谱：H₂S 进出气样浓度采用北京北分瑞利分析仪器有限公司的 SP-3420 型气相色谱仪进行检测；FPD 检测器，柱温 45℃，检测器 180℃，气化室 180℃。

3. 上海伍豪色谱工作站数据处理软件：对进出反应气试样进行数据处理。

脱硫剂的再生性能测定是利用程序升温还原(简称 TPR)装置来评价(见图 2-3)。

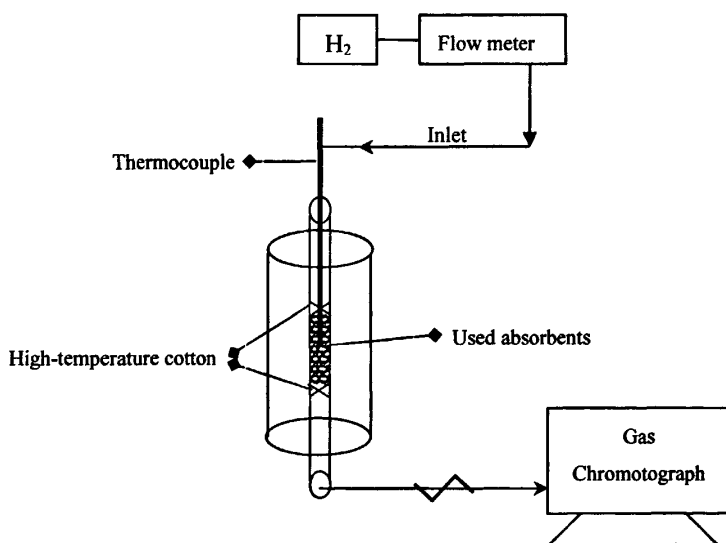


图 2-3 硫转移剂 SO_x 再生性能评价装置示意图

Figure 2-3 Diagram of absorbers regenerator reactor

将做完吸附反应的硫转移剂直接在 700℃ 时切断吸附反应的气氛，直接在炉内冷却，待降至室温时，通入 100% 纯氢气，同时开始匀速升温。升温速率 5℃/min，出气口处每隔 1min 取进出气样，用气相色谱进行检测。较佳还原性能可以用色谱起峰时间和对应

温度来确定其优越性。当做活性损失实验时，在 700℃ 下先做 SO_x 吸附试验，一定时间后切段气氛再通 H₂ 做还原试验，重复多次，计算硫转移剂的实际硫容值，取得硫转移剂的再生性能。

(二)气相色谱 FPD、FID 检测器工作原理

当含 S 化合物进入氢焰离子室时，在富氢焰中燃烧，有机含硫化合物首先氧化成 SO₂，被氢还原成 S 原子后生成激发态的 S₂^{*} 分子，当其回到基态时，发射出 350~430nm 的特征分子光谱，最大吸收波长为 394nm。通过相应的滤光片，由光电倍增管接收，经放大后由记录仪记录其色谱峰。此检测器对含 S 化合物不成线性关系而呈对数关系（与含 S 化合物浓度的平方根成正比）。

取不同体积(V_x/μL)的 H₂S 标准气体(C=2003ppm)对色谱的相应峰面积(A_x)，对该峰面积取平方根值(SA_x)；用硫含量 SV 与峰面积的平方根值 SA_x 进行回归，

$$SV=a \times SA+b$$

其中硫含量(绝对值)SV=V_x×C；

回归后得到回归系数 a 和 b，则该样对应的硫含量(SV_x)为：

$$SV_x=a \times SA_x+b;$$

最后该试样浓度(C_x/ppm)为：C_x=SV_x/V_x。

2.3 硫转移剂的表征与测试

实验中所用到的主要现代分析测试仪器见表 2-3。

表 2-3 实验所用到的测试仪器

Table2-3 The testing instrument used in the experiments

仪器	型号
X 射线衍射仪	日本理学公司 D/max-2400 型
透射电镜	日本 Hitachi 公司 S-570 型
FT-IR 红外光谱仪	德国布鲁克公司 EQUINOX-55 型
比表面积和孔结构分析	美国 Quantachrome 公司 Autosorb 1B 型
等离子体发射光谱仪	赛默飞世尔科技 IRIS Advantage 型
差热-热重	瑞典 METTLER-TOLEDO 公司 851°STAR 型

2.3.1 基于 X-射线粉末衍射(XRD)的表征与测试

XRD 是研究物质晶相结构和物相的表征手段^[68]。利用 XRD 衍射峰的位置可以确定物质存在的形态和晶胞的形状、大小，用 Scherrer 公式可以计算纳米粒子粒径的大小。本文利用 XRD 分析掺杂型硫转移剂物相和物质晶粒大小及晶形的影响。硫转移剂的 XRD 谱图是采用采用日本理学公司 D/max-2400 型转靶式 X-射线衍射仪对催化剂的物相进行表征。入射光源为 Cu 靶 K α 射线，入射波长为 0.15405nm，石墨单色器，管电压 35KV，管电流 35mA，扫描范围选取 10°~70°，扫描速率 10°/min，扫描角度 5°~ 70°，扫描步长 0.02，闪烁记录衍射器记录强度，最终获得一系列 XRD 图谱。

2.3.2 基于扫描电子显微镜(SEM)的表征与测试

扫描电子显微镜是用来测定硫转移剂的表面超微结构形态及组成，对样品表面形貌进行立体观察和分析^[69]。样品的形貌照片在日本 Hitachi 公司 S-570 型扫描电镜上测定，加速电压为 20KV，分辨率：1024 \times 1024，获得相应的 SEM 图。

2.3.3 基于傅立叶红外变换光谱(FT-IR)的表征与测试

红外光谱是固体表面研究应用最为广泛的波谱技术，可进行硫转移剂中化学成键状态及吸附分子与羟基间相互作用的研究。本文采用德国布鲁克公司生产的 EQUINOX-55 型红外光谱分析仪研究掺杂的助剂对样品表面的成键状态的影响。实验采用 KBr 压片法，分辨率：4cm⁻¹；扫描次数：16 次；测试范围 4000cm⁻¹~400cm⁻¹。

2.3.4 基于等离子体发射光谱仪(ICP)的分析

ICP 的测试原理是样品由载气(氩)带入雾化系统进行雾化后，以气溶胶形式进入等离子体的轴向通道，在高温和惰性气氛中被充分蒸发、原子化、电离和激发，发射出所含元素的特征谱线。根据特征谱线的存在与否，鉴别样品中是否含有某种元素(定性分析)；根据特征谱线强度确定样品中相应元素的含量(定量分析)。ICP 中金属离子从激发态到基态发射出能量的大小与浓度成正比，从而测定金属的浓度。采用均匀沉淀法制备的金属掺杂型硫转移剂，利用等离子体发射光谱测定了不同掺杂元素的含量与氧化镁具体含量，研究了掺杂量对脱硫性能的影响。本文采用赛默飞世尔科技(原美国热电公司)的 IRIS Advantage 型等离子体发射光谱仪测定。

2.3.5 基于比表面积和孔隙度分析

采用美国 Quantachrome 公司 Autosorb 1B 型全自动比表面积及孔隙度分析仪(软件版本 Autosorb3.0)测定硫转移剂的比表面积、孔容和孔径分布。本研究对脱硫剂反应前后及多次硫化/再生循环过程中比表面积和孔结构的变化进行了分析,探讨影响脱硫性能的主要因素,脱硫剂表面积的测定采用液氮温度下(77K),氮气吸附法进行的。吸附测定前,样品于 300℃下脱气 3h, 0.2~1.0kPa。样品比表面积采用 BET 法计算,孔体积和孔径分布采用 BJH 法计算。

2.3.6 基于差热-热重仪(DTA-TG)对硫转移剂的热稳定性分析

热重(TG)—差热(DTA)分析是利用加热过程中物质质量变化的特点来进行物质热稳定性及其相关性能的影响;通过试样在加热过程中产生的热变化使试样和参比物间产生的温度差来精确记录和分析加热过程中失水、分解、晶格破坏和重建以及物质间相互作用等一系列物理化学现象,并借以判定物质组成及反应机理;因此 DTA-TG 可确定样品的焙烧温度,确定硫转移剂的分解温度。本文中样品的 DTA-TG 的分析是在瑞典 METTLER-TOLEDO 公司 851°STAR 型热重—差热分析仪上测定。称取适量的样品放入陶瓷坩埚,高纯氮气吹扫,载气流速 50mL/min,测试在纯氮气氛围中进行,温度范围 6℃~900℃,升温速率 10℃/min。

第三章 硫转移剂的 SO₂ 吸附性能研究

3.1 硫转移剂助剂掺杂优化

3.1.1 助剂掺杂硫转移剂成型温度的确定

硫转移剂在 FCC 装置两器中循环时,分别处于 480℃~550℃和 680℃~730℃的高温,因此必须具有良好的热稳定性。我们考察了焙烧温度对 MgO 基硫转移剂稳定性能的影响。图 3-1 是纯 MgO 前驱体的 DTA-TG 曲线图。从图 3-1 中可以看出,纯 MgO 前驱体在 200℃左右开始失重,是由于前驱体中物理吸附水的丢失导致;在 600℃时,前驱体已基本分解完全,质量呈现稳定趋势;纯 MgO 前驱体的最大失重峰出现在 382.025℃主要是 MgO 前驱体化学分解后生成 H₂O 和 MgO,失重率为 24.06%。由于 MgO 是本研究中硫转移剂的主要基体,因此 MgO 的热稳定性很大程度上决定了各助剂掺杂型 MgO 硫转移剂的性质。图 3-1 表明,纯 MgO 前驱体可以在 600℃以后,热稳定性趋于稳定。

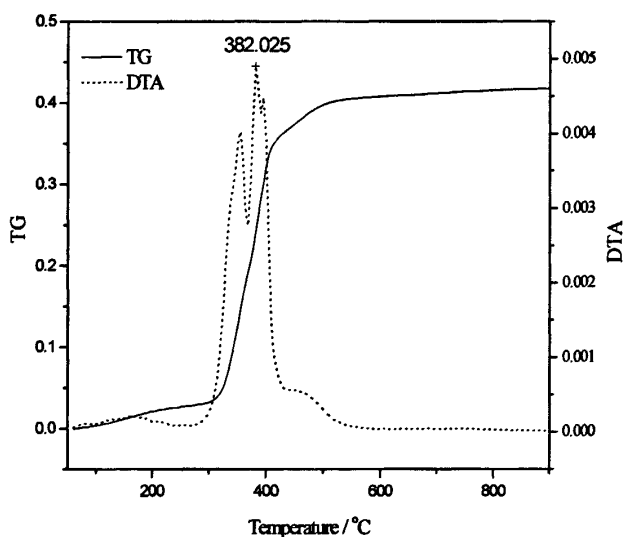


图 3-1 纯 MgO 前驱体的 DTA-TG 曲线图

Fig. 3-1 DTA-TG curves of pure MgO precursor

当在 MgO 中掺杂助剂 Fe、Cu、Zn、La、Mn 后,其热稳定性可以观察图 3-2,即铈铁共掺杂 MgO 前驱体的 DTA-TG 曲线图。从图 3-2 中发现, MgO-Ce-Fe 类硫转移剂的前驱体在 100℃~600℃出现明显的失重现象,最大的失重峰在 390.087℃,失重率为 25.69%,图中明显的失重也是由于物理吸附水和化学吸附水的分解所致。与图 3-1 得到的结果比较可以发现,两者的热解峰基本接近,并且失重率近似相同。因此可以说,不管 MgO 中是否掺杂一定的助剂,其 MgO 基硫转移剂的热解性能均差异不大,即助剂的

掺杂，在热稳定性方面对硫转移剂并无影响。为使实验中后续研究的 MgO 前驱体完全分解，形成热性能稳定的硫转移剂，对于本试验中其它助剂掺杂型的硫转移剂，考虑到再生器的温度范围 700℃~730℃，我们均选择 750℃为催化剂的成型、焙烧温度。

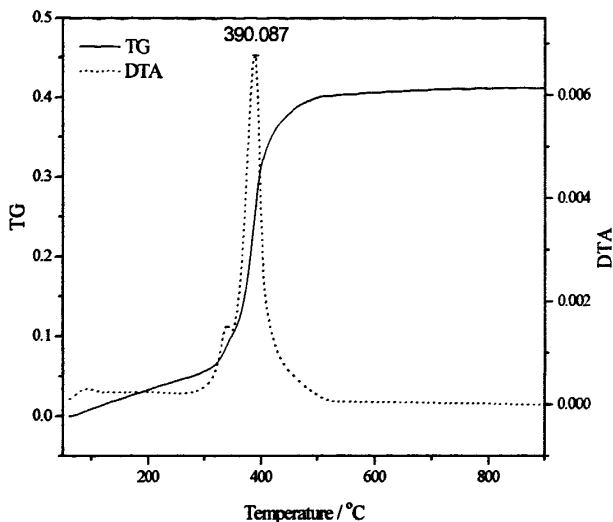


图 3-2 铈铁共掺杂型 MgO 前驱体的 DTA-TG 曲线图

Fig. 3-2 DTA-TG curves of doped Ce and Fe in MgO precursor

3.1.2 一元掺杂助剂的选择

表 3-1 是对不同类型助剂掺杂的 MgO 基硫转移剂理论硫容值和实际硫容值的比较。其中，MgO: Me(其中 Me 代指 Ce、Fe、Cu、Zn、La、Mn)的摩尔比为 20: 1。从表 3-1 中可以看出，当掺杂助剂后，硫转移剂的硫容会有不同程度的变化。除了 MgO-Ce 以外，其它六类硫转移剂的实际硫容值比理论硫容值都小很多；并且与纯 MgO 的实际硫容值相比，掺杂过渡金属 Fe、Cu、Zn、La、Mn 至 MgO 后其氧化吸附硫能力基本不变，略微有些减小；这是因为 Ce、Fe、Cu、Zn、La、Mn 掺入后，装填的催化剂中 MgO 的摩尔数相对减小，因此有效吸附量就变小^[73]。表 3-1 中，MgO-Ce 的实际硫容值最大，为 21.806 mmol SO₂/g absorbent，且与 MgO-Ce 的理论硫容值近似相等；MgO-Fe 的硫容值次之，为 2.1038 mmol SO₂/g absorbent；Cu、Zn、Mn 和 La 掺杂型硫转移剂的硫容值依次降低；这充分表明 Ce 掺入 MgO，使得 MgO 的饱和吸附硫容得以实现，Fe、Cu、Zn、La、Mn 的掺入效果均没有 Ce 那么明显；因此，为了便于以下研究进行，硫转移剂将选择稀土元素 Ce 掺入 MgO 中，形成 MgO-Ce 类硫转移后，再在其中添加 Fe、Cu、Zn、La、Mn，就形成了二元助剂掺杂型硫转移剂，研究硫转移剂脱除 SO_x 的性能。

从上图可以看出, 样品 MgO 中引入铈以后, 氧化吸硫速率明显增加, 饱和吸附硫容有所增加, 同时硫酸盐的还原率也达到了 99%。说明 CeO₂ 对 SO₂ 氧化成 SO₃ 有很好的催化作用。其原因一方面是由于铈的引入在一定程度上提高了样品的抗烧结性的缘故, 另一方面是由于 CeO₂ 的引入促进了晶格氧的输送^[74]。表明 CeO₂ 对氧化吸硫能力具有明显的促进作用, CeO₂ 在氧化反应中, 其氧化能力主要取决于硫转移剂的表面是否存在晶格氧的缺位数量^[75]。Mn 对 SO₂ 吸附性能的促进性能基本上很小^[76]。

表 3-1 MgO 基硫转移剂的硫容值比较

Table 3-1 Comparison of SO₂ Removal Capacities of MgO-based absorbents

组分	理论摩尔硫容(mmol SO ₂ /g absorbent)	实际摩尔硫容(mmol SO ₂ /g absorbent)
MgO	24.8077	2.2196
MgO-Fe	24.2650	2.1038
MgO-Cu	23.7087	1.9377
MgO-Zn	23.6595	1.5565
MgO-Mn	23.2271	1.4332
MgO-La	20.6392	1.4024
MgO-Ce	22.4873	21.806

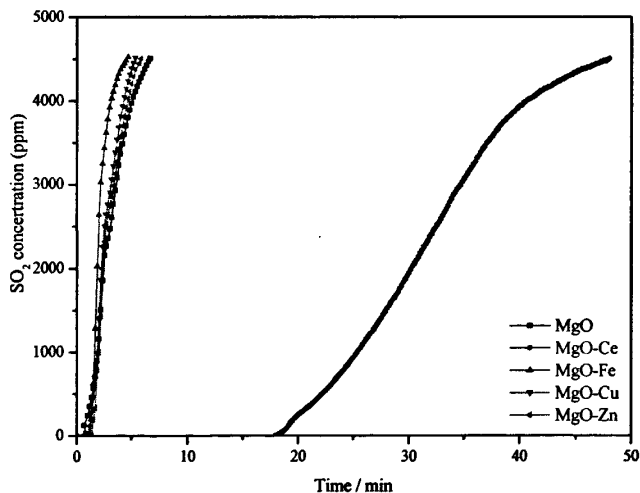


图 3-3 MgO 基硫转移剂的穿透曲线

Fig. 3-3 SO₂ breakthrough curves of MgO-based absorbents

图 3-3 是添加不同一元助剂的 MgO 基硫转移剂的穿透曲线。在图 3-3 中, 对穿透曲

线微分后可以得到硫容速率曲线，分析得到 MgO-Ce 的氧化吸硫速率比 MgO-Fe、MgO-Cu、MgO-Zn 都快。这是由于 CeO₂ 是一种很好的氧化反应促进剂，它可以在 O₂ 气氛中快速氧化成 SO₂ 生成 SO₃，然后生成热稳定性的硫酸镁(MgSO₄)；同时 CeO₂ 具有很强的输送晶格氧的能力，能够使进入 MgO 体相中 SO₂ 的生成生成 SO₃，从而在体相内生成一部分硫酸镁，所以饱和硫容增加。

3.1.3 二元掺杂助剂的选择

在研究 MgO-Ce-Me 类硫转移剂时，其中 Me 代指助剂 Fe、Cu、Zn、La、Mn，本部分研究的目的是选取第二类助剂中对硫转移剂 SO_x 脱除性能增大贡献优良的助剂类型。

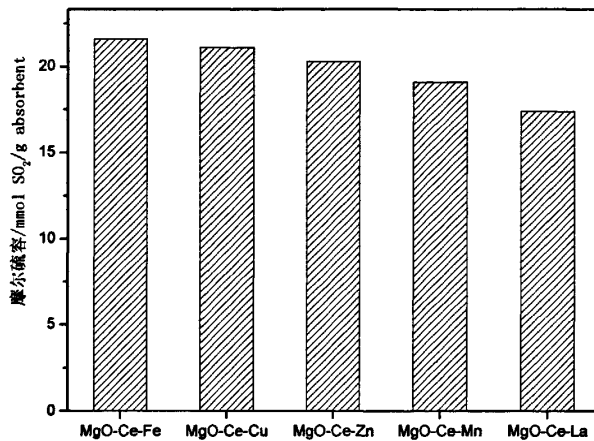


图 3-4 不同硫转移剂的硫容比较

Fig. 3-4 Comparison of SO₂ Removal Capacities of different absorbents

图 3-4 是掺杂二元助剂的硫转移剂 SO_x 脱除硫容值比较。其中，摩尔比 $n(\text{MgO}) : n(\text{Ce}) : n(\text{Me}) = 20 : 0.75 : 1$ ，Me 代指 Fe、Cu、Zn、La、Mn。在图 3-3 中，我们发现各硫转移剂的硫容大小顺序为：MgO-Ce-Fe > MgO-Ce-Cu > MgO-Ce-Zn > MgO-Ce-Mn > MgO-Ce-La；由此可以得到，Fe、Cu、Zn 在 MgO-Ce 中的掺杂效果较 Mn 和 La 更优良些，所以下面研究中我们将选择其中的前三者 Fe，Zn，Cu 作为第二类掺杂助剂，具体研究二元助剂掺杂型 MgO 基硫转移剂的 SO_x 脱除效果。

3.2 一阶响应面法优化硫转移剂

3.3.1 一阶响应面法简介

一阶响应面法^[77](简称 RSM)是数学方法和统计方法结合的产物,是用来对所感兴趣的相应受多个变量影响的问题进行建模和分析的,其目的是优化这个相应。

在大多数 RSM 的问题中,响应和自变量之间的关系形式是未知的。这样一来,RSM 的第一个步骤就是寻求 y 和自变量集合之间的真实函数关系的一个合适的逼近式。通常,在自变量的某一区域内的一个低阶地多项式是可用的。如果响应适合于用自变量得线性函数建模,则近似函数是一阶模型

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k + \varepsilon$$

关于拟合响应面的设计叫做响应面设计。系统最优运行条件的初步估计常常远离实际的最优点,在这种情况下实验者的目的是要快速地进入到最优点的附近区域。本文采用最速上升法来达到这个目的地。最速上升法是沿着最速上升的路径,即响应有最大增量的方向逐步移动的方法^[85]。

本阶段研究拟合一阶模型,目的为确定使硫容达到最大的反应物料配比。影响硫容的两个变量分别是铈镁摩尔比和助剂(Fe、Cu、Zn)和镁摩尔比。本研究探测实验得到硫转移剂中铈镁摩尔比为 0.035,各助剂和镁的摩尔比为 0.05。所以确定一阶模型的探测区域为铈镁摩尔比(0.015, 0.055),助剂和镁摩尔比为(0.03, 0.07)。为简化计算将自变量规范于(-1, 1)区间内。于是,如果记 y_1 为自然铈镁摩尔比变量, y_2 为自然助剂和镁的摩尔比,则可得如下规范变量:

$$x_1 = \frac{y_1 - 0.035}{0.02} \quad \text{和} \quad x_2 = \frac{y_2 - 0.05}{0.02}$$

以 MgO-Ce-Fe 类硫转移剂为例,数据设计表如 3-2、3-3 所示。用来收集这些数据的设计是增加五个中心点的 2² 析因设计。在中心点处的重复观察值是用来估计实验误差的,并可以用来检测一阶模型的适合性。并且此设计过程的当前运行条件也就在设计的中心点处。

3.3.2 MgO-Ce-Fe 类硫转移剂

(一)MgO-Ce-Fe 类硫转移剂的中心组合实验

以下采用二因素三水平的中心组合实验设计,以 Ce/Mg 比、Fe/Mg 摩尔比二因素作为研究对象,考察助剂含量对硫转移剂实际硫容值的影响。

试验因素和水平见表 3-2,实验安排见表 3-3。

表 3-2 MgO-Ce-Fe 中心组合实验设计因素水平表

Table 3-2 Factors and levels of the independent variables used in design of the MgO-Ce-Fe absorbents reponse surface methodology

水平	因素	
	Ce/Mg 比	Fe/Mg 比
-1	0.015	0.03
0	0.035	0.05
1	0.055	0.07

表 3-3 MgO-Ce-Fe 实验设计与结果

Table 3-3 Observed values for different levels of MgO-Ce-Fe absorbents experimental design

编号	规范变量		自然变量		响应/疏容
	X ₁	X ₂	Ce/Mg y ₁	Fe/Mg y ₂	
1	-1	-1	0.015	0.03	15.525
2	-1	1	0.015	0.07	16.168
3	1	-1	0.055	0.03	17.214
4	1	1	0.055	0.07	15.494
5	0	0	0.035	0.05	16.59
6	0	0	0.035	0.05	16.127
7	0	0	0.035	0.05	15.923
8	0	0	0.035	0.05	17.547
9	0	0	0.035	0.05	16.396

采用最小二乘法将一阶模型来拟和表 3-3 中的数据，求得以规范变量表示的下列模型：

$$y=18.0644+17.3375X_1-17.5375X_2$$

在表 3-3 中，中心点处的重复观察值用计算误差的估计量如下：

$$\sigma^2=0.739311$$

一阶模型假定变量 X₁ 和 X₂ 对响应有可加的效应。变量间的交互作用可用增加于模型的交叉乘积项 X₁X₂ 的系数 β₁₂ 来度量。此系数的最小二乘估计恰好是按普通 2² 析因

设计计算得到的交互作用效应的二分之一，或

$$\begin{aligned}\beta_{12} &= \frac{1}{4} [(1 \times 15.525) + (1 \times 15.494) + (-1 \times 16.168) + (-1 \times 17.214)] \\ &= \frac{1}{4} (-3.179) \\ &= -0.79475\end{aligned}$$

单自由度的交互作用平方和是

$$SS_{\text{交互作用}} = \frac{1}{4} (-3.179)^2 = 2.52651$$

比较 $SS_{\text{交互作用}}$ 和 σ^2 给出下列拟合不足统计量：

$$F = \frac{SS_{\text{交互作用}}}{\sigma^2} = \frac{2.52651}{0.739311} = 3.417386$$

查 $F_{0.05,1,4}$ 表值是 7.71， F 计算 $< F$ 表值。显然，交互作用是不显著的。

对直线模型适合性的另一个检测室比较设计的析因部分的四个点处的平均响应，即 $y_f = 17.48175$ ，和在设计的中心点处的平均响应，即 $y_c = 18.0444$ 。如果设计位于弯曲的曲面上，则 $y_f - y_c$ 是曲面的总弯曲性的度量。如果 β_{11} 与 β_{22} 是“纯二次”项 X_1^2 与 X_2^2 的系数，则 $y_f - y_c$ 是 $\beta_{11} + \beta_{22}$ 的一个估计量。在上述实验中，纯二次实验的一个估计量是

$$\beta_{11} + \beta_{22} = y_f - y_c = 17.48175 - 18.0444 = -0.56265$$

与零假设 $H_0: \beta_{11} + \beta_{22} = 0$ 相反。所以 X 与 y 之间存在线性关系。

单自由度的平方和是

$$SS_{\text{纯二次}} = \frac{n_f n_c (y_f - y_c)^2}{n_f + n_c} = \frac{(4)(5)(-0.56265)^2}{4 + 5} = 0.7035$$

其中 n_f 和 n_c 分别是析因部分的点数和中心点数。因

$$F = \frac{SS_{\text{纯二次}}}{\sigma^2} = \frac{0.7035}{0.739311} = 0.95164$$

将它与 $F_{0.05,1,4}$ 比较，没有显示纯二次项的影响。

此模型的方差分析概括在表 3-4 中。因此，此模型的交互作用和弯曲性检测都是不显著的。在总回归的分析中， $F_0 = 47.14 > F_{0.05,1,4}$ ，所以总回归的 F 检验时显著的。从以上讨论分析后得到，此一阶模型是适合的。

表 3-4 MgO-Ce-Fe 实验一阶模型的方差分析表

Table 3-4 Analysis of variance of the MgO-Ce-Fe absorbents experment results

变差来源	平方和	自由度	均方	F ₀
回归 (β ₁ , β ₂)	0.973054	2	0.486527	47.14 ^a
残差	6.187244	6		
(交互作用)	(2.5265)	1	2.5265	3.417386
(纯二次)	(0.7035)	1	0.7035	0.95164
(纯误差)	2.957244	4	0.739311	
总合	7.160298	8		

^a5%的显著性

(二)MgO-Ce-Fe 类硫转移剂成分含量优化

MgO-Ce-Fe 类硫转移剂的一阶回归方程为：

$$y=18.0644+17.3375X_1-17.5375X_2$$

要离开设计中心点(X₁=0, X₂=0), 沿最速上升路径移动, 就要对沿 X₂ 方向每移动 -17.5375 个单位, 我们将沿 X₁ 方向移动 17.3375 个单位。于是, 最速上升路径经过点 (X₁=0, X₂=0)且斜率为-17.5375 / 17.3375。本文以铈镁摩尔比 0.02 作为基本步长。用 ε₁ 和 ε₂ 之间的关系式, 知道铈镁摩尔比 0.02 等价于规范变量 X₁ 的步长为 ΔX₁=1。因此, 沿最速上升路径的步长是 ΔX₁=1.00 和 ΔX₂= (-17.5375/17.3375) ΔX₁= -1.01。

表 3-5 MgO-Ce-Fe 的最速上升实验

Table 3-5 Experimental design and observed values for steepest ascent of MgO-Ce-Fe absorbents

步长	规范变量		自然变量		响应/硫容
	X ₁	X ₂	ε ₁	ε ₂	
原点	0	0	0.035	0.05	16.517
Δ	1.00	-1.01	0.01	-0.0101	
原点+Δ	1.00	-1.01	0.045	0.0399	17.29
原点+2Δ	2.00	-2.02	0.055	0.0298	22.784
原点+3Δ	3.00	-3.03	0.065	0.0197	17.015
原点+4Δ	4.00	-4.04	0.075	0.0096	16.887

本研究计算了沿此路径的点并观察了在这些点处的硫容直至响应下降为至。其结果

见表 3-5。

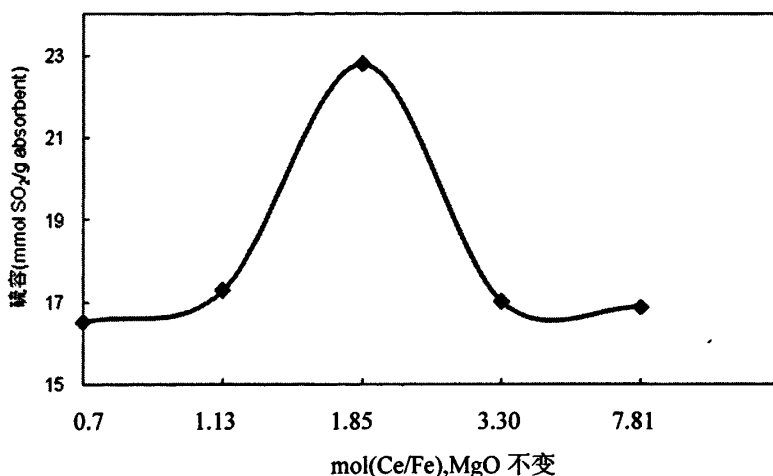


图 3-5 MgO-Ce-Fe 沿最速上升路径图

Fig. 3-5 Steepest ascent path of MgO-Ce-Fe absorbents

从图 3-5 中可以看出, MgO-Ce-Fe 类硫转移剂在 Ce/Mg 摩尔比为 0.055、Fe/Mg 摩尔比为 0.0298 时, MgO-Ce-Fe 类硫转移剂的实际最大硫容值为 22.784 mmol SO₂/g absorbent。

(三)MgO-Ce-Fe 类硫转移剂较优点处的单因素实验

从上述分析结果可知, MgO-Ce-Fe 类硫转移剂比 MgO-Ce-Cu、MgO-Ce-Zn 这两类硫转移剂的实际硫容均大, 即 MgO-Ce-Fe 类硫转移剂对 SO_x 的脱除能力更强。本部分中我们主要从详细的角度来研究 MgO-Ce-Fe 类硫转移剂的硫容微小变化, 即以上节中得到的 MgO-Ce-Fe 类硫转移剂的最大硫容值 22.784 mmol SO₂ / g absorbent 对应的 Ce/Mg 摩尔比为 0.055、Fe/Mg 摩尔比为 0.0298 为中心, 做 MgO-Ce-Fe 类硫转移剂的单因素实验。Ce、Fe 助剂的加入对硫转移剂的氧化吸硫和还原性能均有明显的促进作用, 考虑到 Ce 的昂贵成本和还原段热量损失的问题, 以下对 MgO-Ce-Fe 的 SO₂ 吸附—还原性能作进一步优化。

表 3-6 和图 3-6 是 Ce 含量对 MgO-Ce-Fe 硫转移剂 SO₂ 吸附性能的影响。从图 3-6 可以看出, 当 mol(Ce/Fe)=1.563 时, MgO-Ce-Fe 的硫容值达到最大值 24.929 mmol SO₂/g absorbent; 当 CeO₂ 含量增加到 0.045mol 时, 硫转移剂的氧化吸硫速率增加开始减慢, 所以综合因素考虑, 我们认为 Ce/Mg 摩尔比为 0.225、Fe/Mg 摩尔比 0.144 时, 是 MgO-Ce-Fe 比较合适的元素含量组成, 其氧化吸附性能最优。

表 3-6 Ce 含量与 MgO-Ce-Fe 硫容的关系

Table 3-6 Relationship between Ce content and SO₂ removal capacities of MgO-Ce-Fe absorbents

编号	步长	n(MgO)/mol	n(CeO ₂)/mol	n(Fe ₂ O ₃) /mol	硫容
	Δ		0.01		
MgO-Ce(-3)-Fe	原点-3Δ		0.025		20.321
MgO-Ce(-2)-Fe	原点-2Δ		0.035		20.531
MgO-Ce(-1)-Fe	原点-Δ		0.045		24.929
MgO-Ce(0)-Fe	原点	0.2	0.055	0.0288	22.784
MgO-Ce(1)-Fe	原点+Δ		0.065		22.923
MgO-Ce(2)-Fe	原点+2Δ		0.075		22.455

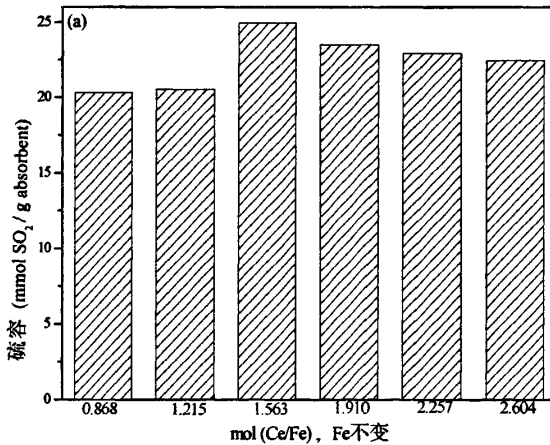


图 3-6 不同 Ce 含量的 MgO-Ce-Fe 硫转移剂 SO₂ 吸附性能

Fig. 3-6 SO₂ adsorption ability of different Ce content of MgO-Ce-Fe absorbent

以下考察 Fe₂O₃ 的引入量对硫转移剂性能的影响。表 3-7 和图 3-7 是 Fe 含量对 MgO-Ce-Fe 硫转移剂 SO₂ 吸附性能的影响。在图 3-7 中, MgO-Ce-Fe 在 mol(Ce/Fe)=1.396 时的最大硫容值是 22.784 mmol SO₂/g absorbent。当 Fe₂O₃ 含量增加到 0.0394mol 时, 硫转移剂的氧化吸硫速率增加开始减慢, 所以综合因素考虑, 我们认为 Ce/Mg 摩尔比为 0.275、Fe/Mg 摩尔比 0.197 时, 是 MgO-Ce-Fe 比较合适的元素含量组成, 其氧化吸附性能最优。

表 3-7 Fe 含量与 MgO-Ce-Fe 硫容的关系

Table 3-7 Relationship between Fe content and SO₂ removal capacities of MgO-Ce-Fe absorbents

编号	步长	n(MgO)/mol	n(CeO ₂)/mol	n(Fe ₂ O ₃) /mol	硫容
	Δ			0.0106	
MgO-Ce-Fe(-2)	原点-2Δ			0.0076	20.05
MgO-Ce-Fe(-1)	原点-Δ			0.0182	20.733
MgO-Ce-Fe(0)	原点	0.2	0.055	0.0288	22.784
MgO-Ce-Fe(1)	原点+Δ			0.0394	22.727
MgO-Ce-Fe(2)	原点+2			0.05	20.775
MgO-Ce-Fe(3)	原点+3			0.0606	18.58

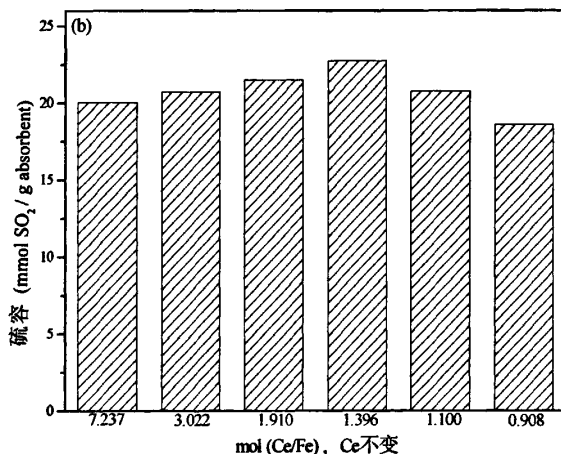


图 3-7 不同 Fe 含量的 MgO-Ce-Fe 硫转移剂 SO₂ 吸附性能

Fig. 3-7 SO₂ adsorption ability of different Fe content of MgO-Ce-Fe absorbent

在 MgO-Ce-Fe 类硫转移剂中，Fe₂O₃ 吸附 SO₂ 的研究机理探究为：先氧化后吸附。具体反应过程如下：



在上述过程中，其催化氧化作用的是 Fe，反应式(1-1)主要靠 Fe 来完成^[34]。MgO 中引入 Ce、Fe 后，增加了吸附氧的能力，促进了结晶氧在晶体相中的转移，从而明显地提高 MgO 的脱硫效果^[74]。

明显地，在 MgO 含量相同的条件下，Ce 含量增大比 Fe 含量增大对 MgO-Ce-Fe 硫

容量增加的贡献更大。结合图 4-2 可以看出，当 MgO 达到吸附的饱和极限值时会对应一个 Ce 掺杂量的最大值，即为 $\text{mol}(\text{Ce}/\text{Fe})=1.563$ ；再增加助剂的含量，就会相应地减少 MgO 含量，因此 MgO-Ce-Fe 的 SO_2 吸附硫容值略有下降；随着 Fe 掺杂量的增加，MgO 和 Ce 的相对含量减少，因此 MgO-Ce-Fe 的硫容值相对较低。Fe 含量的增加会导致裂化剂结焦量的增加，所以控制 Fe 的含量非常重要，不易过高。 Fe_2O_3 是很好的氧化还原反应的催化剂，在硫转移剂的作用机理中可以将 SO_2 氧化生成 SO_3 ，同时对硫酸盐的还原也具有催化作用。

3.3.3 MgO-Ce-Cu 类硫转移剂

(一)MgO-Ce-Cu 类硫转移剂中心组合实验设计

以下采用二因素三水平的中心组合实验设计，以 Ce/Mg 比、Cu/Mg 比二因素作为研究对象，考察它们对硫转移剂硫容值的影响。试验因素和水平见表 3-8，实验安排见表 3-9。

表 3-8 MgO-Ce-Cu 中心组合实验设计因素水平表

Table 3-8 Factors and levels of the independent variables used in design of the MgO-Ce-Cu absorbents reponse surface methodology

水平	因素	
	Ce/Mg 比	Cu/Mg 比
-1	0.015	0.03
0	0.035	0.05
1	0.055	0.07

采用最小二乘法将一阶模型来拟和这些数据，求得以规范变量表示的下列模型：

$$y=20.80124+15.6625X_1-24.8375X_2$$

在表 3-7 中，中心点处的重复观察值用计算误差的估计量如下：

$$\sigma^2=1.054183$$

以下实验参数的计算方法同 3.3.1 章节中介绍的一样，如上依次可以得到：

$$\beta_{12}=\frac{1}{4} 3.423= 0.85575$$

$$SS_{交互作用}=\frac{1}{4} 3.423^2=2.929232$$

$$F = \frac{SS_{交互作用}}{\sigma^2} = \frac{2.929232}{1.054183} = 2.778677$$

查 F_{0.05,1,4} 表值是 7.71, F 计算 < F 表值。显然, 交互作用是不显著的。

$$y_f = 19.07575, y_c = 19.142$$

$$\beta_{11} + \beta_{22} = y_f - y_c = 19.07575 - 19.142 = -0.00975$$

$$SS_{纯二次} = \frac{n_f n_c (y_f - y_c)^2}{n_f + n_c} = \frac{(4)(5)(-0.00975)^2}{4 + 5} = 0.06625$$

$$F = \frac{SS_{纯二次}}{\sigma^2} = \frac{0.06625}{1.054183} = 0.00925$$

将 F 计算与 F_{0.05,1,4} 比较, 没有显示纯二次项的影响。

此模型的方差分析概括在表 3-10 中。因此, 此模型的交互作用和弯曲性检测都是不显著的。在总回归的分析中, F₀=22.30 > F_{0.05,1,4}, 所以总回归的 F 检验是显著的。从以上讨论分析后得到, 此一阶模型是适合的。

表 3-9 MgO-Ce-Cu 实验设计与结果

Table 3-9 Observed values for different levels of MgO-Ce-Cu absorbents experimental design

编号	规范变量		自然变量		响应/硫容
	X ₁	X ₂	Ce/Mg y ₁	Cu/Mg y ₂	
1	-1	-1	0.015	0.03	19.115
2	-1	1	0.015	0.07	17.410
3	1	-1	0.055	0.03	19.030
4	1	1	0.055	0.07	19.748
5	0	0	0.035	0.05	18.668
6	0	0	0.035	0.05	18.900
7	0	0	0.035	0.05	19.131
8	0	0	0.035	0.05	19.482
9	0	0	0.035	0.05	19.529

表 3-10 MgO-Ce-Cu 实验一阶模型的方差分析表

Table 3-10 Analysis of variance of the MgO-Ce-Fe absorbents experment results

变差来源	平方和	自由度	均方	F ₀
回归 (β ₁ , β ₂)	1.379528	2	0.689764	22.2995 ^a
残差	18.559062	6		
(交互作用)	(2.929232)	1	2.929232	2.778677
(纯二次)	(11.4131)	1	0.06625	0.00925
(纯误差)	4.21673	4	1.054183	
总合	19.93859	8		

^a5%的显著性

(二)MgO-Ce-Cu 类硫转移剂成分含量优化

MgO-Ce-Cu 类硫转移剂的一阶回归方程为：

$$y=20.80124+15.6625X_1-24.8375X_2$$

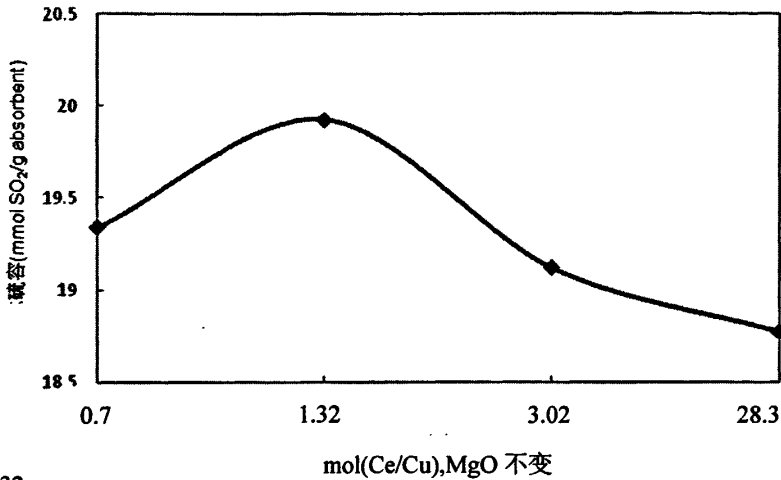
要离开设计中心点(X₁=0, X₂=0), 沿最速上升路径移动, 就要对沿 X₂ 方向每移动 -24.8375 个单位, 我们将沿 X₁ 方向移动 15.6625 个单位。于是, 最速上升路径经过点 (X₁=0, X₂=0)且斜率为-24.8375/15.6625。本文以铈镁摩尔比 0.02 作为基本步长。用 ε₁ 和 ε₂ 之间的关系式, 知道铈镁摩尔比 0.02 等价于规范变量 X₁ 的步长为 ΔX₁=1。因此, 沿最速上升路径的步长是 ΔX₁=1.00 和 ΔX₂=($-17.5375/17.3375$) ΔX₁= -1.59。

本研究计算了沿此路径的点并观察了在这些点处的硫容直至响应下降为至。其结果见表 3-11。

表 3-11 MgO-Ce-Cu 的最速上升实验

Table 3-11 Experimental design and observed values for steepest ascent of MgO-Ce-Cu absorbents

步长	规范变量		自然变量		响应/硫容
	X ₁	X ₂	ε ₁	ε ₂	
原点	0	0	0.035	0.05	19.342
Δ	1.00	-1.59	0.01	-0.0159	
原点+Δ	1.00	-1.59	0.045	0.0341	19.926
原点+2Δ	2.00	-3.18	0.055	0.0182	19.122
原点+3Δ	3.00	-4.77	0.065	0.0023	18.774



1.32

图 3-8 MgO-Ce-Cu 沿最速上升路径图

Fig. 3-8 Steepest ascent path of MgO-Ce-Cu absorbents

从图 3-8 中可以看出, MgO-Ce-Cu 类硫转移剂在 Ce/Mg 摩尔比为 0.045、Cu/Mg 摩尔比为 0.0341 时, MgO-Ce-Cu 类硫转移剂的实际硫容最大, 为 19.926 mmol SO₂ / g absorbent。

3.3.4 MgO-Ce-Zn 类硫转移剂

(一)MgO-Ce-Cu 类硫转移剂中心组合实验设计

在单因素实验的基础上, 采用二因素三水平的中心组合实验设计, 以 Ce/Mg 比、Zn/Mg 比二因素作为研究对象, 考察它们对硫转移剂硫容值的影响。试验因素和水平见表 3-12, 实验安排见表 3-13。

表 3-12 MgO-Ce-Zn 中心组合实验设计因素水平表

Table 3-12 Factors and levels of the independent variables used in design of the MgO-Ce-Zn absorbents reponse surface methodology

水平	因素	
	Ce/Mg 比	Zn/Mg 比
-1	0.015	0.03
0	0.035	0.05
1	0.055	0.07

表 3-13 MgO-Ce-Zn 实验设计与结果

Table 3-13 Observed values for different levels of MgO-Ce-Zn absorbents experimental design

编号	规范变量		自然变量		响应/硫容
	X ₁	X ₂	Ce/Mg y ₁	Zn/Mg y ₂	
1	-1	-1	0.015	0.03	18.622
2	-1	1	0.015	0.07	18.465
3	1	-1	0.055	0.03	19.277
4	1	1	0.055	0.07	19.215
5	0	0	0.035	0.05	16.345
6	0	0	0.035	0.05	18.598
7	0	0	0.035	0.05	19.249
8	0	0	0.035	0.05	19.154
9	0	0	0.035	0.05	18.484

采用最小二乘法将一阶模型来拟和这些数据，求得以规范变量表示的下列模型

$$y=19.13638+48.8125X_1-33.9875X_2$$

在表 3-11 中，中心点处的重复观察值用计算误差的估计量如下：

$$\sigma^2=2.296305$$

以下实验参数的计算方法同 3.3.1 章节中介绍的一样，如上依次可以得到：

$$\beta_{12}=\frac{1}{4}(-2.405)=-0.60125$$

$$SS_{交互作用}=\frac{1}{4}(-2.405)^2=1.446006$$

$$F=\frac{SS_{交互作用}}{\sigma^2}=\frac{1.446006}{2.296305}=0.62971$$

查 F_{0.05,1,4} 表值是 7.71，F 计算 < F 表值。显然，交互作用是不显著的。

$$y_f=19.51975, y_c=18.846$$

$$\beta_{11} + \beta_{22} = y_f - y_c = 19.51975 - 18.846 = 0.67375$$

$$SS_{纯二次} = \frac{n_f n_c (y_f - y_c)^2}{n_f + n_c} = \frac{(4)(5)(0.67375)^2}{4 + 5} = 1.00875$$

$$F = \frac{SS_{\text{纯二次}}}{\sigma^2} = \frac{1.00875}{2.296305} = 0.43929$$

将 F 计算与 $F_{0.05, 1, 4}$ 比较, 没有显示纯二次项的影响。

此模型的方差分析概括在表 3-14 中。因此, 此模型的交互作用和弯曲性检测都是不显著的。在总回归的分析中, $F_0=20.61 > F_{0.05, 1, 4}$, 所以总回归的 F 检验时显著的。从以上讨论分析后得到, 此一阶模型是适合的。

表 3-14 MgO-Ce-Zn 实验一阶模型的方差分析表

Table 3-14 Analysis of variance of the MgO-Ce-Zn absorbents experment results

变差来源	平方和	自由度	均方	F ₀
回归 (β ₁ , β ₂)	7.04626	2	3.52313	20.61 ^a
残差	10.25422	6		
(交互作用)	(0.62971)	1	1.446006	0.62971
(纯二次)	(0.43929)	1	1.00875	0.43929
(纯误差)	9.185222	4	2.296305	
总合	17.30048	8		

^a5%的显著性

3.3.4.2 MgO-Ce-Zn 硫转移剂成分含量优化

MgO-Ce-Zn 类硫转移剂的一阶回归方程为:

$$y = 19.13638 + 48.8125X_1 - 33.9875X_2$$

要离开设计中心点($X_1=0, X_2=0$), 沿最速上升路径移动, 就要对沿 X_2 方向每移动 -33.9875 个单位, 我们将沿 X_1 方向移动 48.8125 个单位。于是, 最速上升路径经过点 ($X_1=0, X_2=0$)且斜率为 -33.9875/48.8125。本文以铈镁摩尔比 0.02 作为基本步长。用 ε_1 和 ε_2 之间的关系式, 知道铈镁摩尔比 0.02 等价于规范变量 X_1 的步长为 $\Delta X_1=1$ 。因此, 沿最速上升路径的步长是 $\Delta X_1=1.00$ 和 $\Delta X_2=(-33.9875/48.8125)\Delta X_1=-0.70$ 。

本研究计算了沿此路径的点并观察了在这些点处的硫容直至响应下降为至。其结果见表 3-15。

表 3-15 MgO-Ce-Zn 的最速上升实验

Table 3-15 Experimental design and observed values for steepest ascent of MgO-Ce-Zn absorbents

步长	规范变量		自然变量		响应/硫容
	X_1	X_2	ϵ_1	ϵ_2	
原点	0	0	0.035	0.05	18.246
Δ	1.00	-0.70	0.01	-0.007	
原点+ Δ	1.00	-0.70	0.045	0.043	18.403
原点+2 Δ	2.00	-1.40	0.055	0.036	18.625
原点+3 Δ	3.00	-2.10	0.065	0.029	18.849
原点+4 Δ	4.00	-2.80	0.075	0.022	19.486
原点+5 Δ	5.00	-3.50	0.085	0.015	18.489
原点+6 Δ	6.00	-4.20	0.095	0.008	17.991
原点+7 Δ	7.00	-4.90	0.105	0.001	16.698

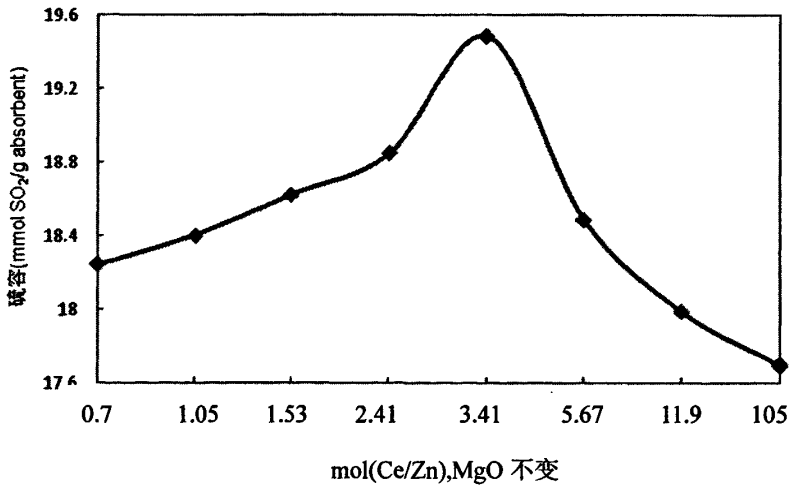


图 3-9 MgO-Ce-Zn 沿最速上升路径图

Fig 3-9 Steepest ascent path of MgO-Ce-Zn absorbents

从图 3-9 中可以看出, MgO-Ce-Zn 类硫转移剂在 Ce/Mg 摩尔比为 0.075、Zn/Mg 摩尔比为 0.022 时, MgO-Ce-Zn 类硫转移剂的实际硫容最大, 为 19.486 mmol SO₂/g absorbent.

从以上数据统计可以看到, MgO-Ce-Zn 的硫容值基本上都在 16.698~19.486 mmol

SO₂/g absorbent 的范围内, 随着 Ce 和 Fe 摩尔数的变化, 硫转移剂的硫容值变化程度较小, SO₂ 吸附性能改善不明显。所以说, MgO-Ce-Zn 类硫转移剂不随 ZnO 含量的变化而发生明显的变化, 但是鉴于 ZnSO₄ 的热稳定性较差, 在 500℃ 就发生分解, 当然不能在 700℃ 时存在, 所以不是很适合作为硫转移剂的助剂元素。说明 MgO-Ce 类硫转移剂的硫容相对降低是因为引入 Zn²⁺ 的缘故, ZnO 的引入对硫转移剂氧化吸硫贡献性很小。

3.3 本章小结

通过对掺杂助剂型硫转移剂的 SO_x 吸附性能研究, 主要得出如下结论:

(1) MgO-Ce 的实际硫容量最大, 其值接近 MgO-Me (Me 代指 Ce、Fe、Cu、Zn、La、Mn) 类硫转移剂硫容值的 10 倍左右; 同时也表明 Ce 掺入 MgO 中后, 使得 MgO 的实际吸附硫容值增大, 得以实现 MgO 的饱和吸附硫容, 稀土金属 Ce 是一种很好的氧化催化助剂。在二元助剂掺杂型硫转移剂 MgO-Ce-Me (Me 代指 Fe、Cu、Zn、La、Mn) 中, Fe、Cu、Zn 在 MgO-Ce 中的掺杂效果较 Mn 和 La 的更优良些。

(2) 本文选用的一阶相应面法进行硫转移剂组分含量优化, 方法快速得当、简便适用。当 Ce/Mg 摩尔比为 0.225、Fe/Mg 摩尔比为 0.144 时, MgO-Ce-Fe 类硫转移剂的实际硫容最大, 为 24.929 mmol SO₂/g absorbent。当 Ce/Mg 摩尔比为 0.045、Cu/Mg 摩尔比为 0.0341 时, MgO-Ce-Cu 类硫转移剂的实际硫容最大, 为 19.926 mmol SO₂/g absorbent。当 Ce/Mg 摩尔比为 0.075、Zn/Mg 摩尔比为 0.022 时, MgO-Ce-Zn 类硫转移剂的实际硫容最大, 为 19.486 mmol SO₂/g absorbent。

(3) MgO-Ce-Fe 的 SO₂ 氧化吸附性能较高。但是由于 MgO-Ce 材料具有耐磨度小和对密度小的弱点, 若其含量过多, 势必会对硫转移剂的对密度和耐磨性造成不利影响, 所以硫转移剂中镁和铈含量不宜过高。在 MgO-Ce 中掺杂助剂 Fe 可以增加其耐磨性。综合考虑以上各种因素, 我们选择 MgO-Ce-Fe 作为较优的硫转移剂。

(4) 从以上各物质的氧化吸附性大小可以看出, MgO 是影响硫转移剂硫容大小的主要因素; 从催化助剂方面考虑, CeO₂ 对硫转移剂硫容增强的贡献最大, 其次是 Fe₂O₃, 最弱的是 CuO 和 ZnO, 表明 CeO₂ 和 Fe₂O₃ 是较好的氧化催化型助剂。

第四章 SO_x 吸附硫转移剂再生性研究

硫转移剂的 SO_x 吸附—再生的总体性能,是衡量硫转移剂催化强弱和使用寿命的一项重要指标,其 SO_x 吸附性高低、再生性难易程度和硫转移剂的组成成分有很密切的关系。现代硫转移剂研究的热点是加入不同的助剂来降低其再生温度,这样不仅可以避免脱硫剂的高温烧结和结焦,同时还可以节约资源,降低脱硫过程的费用。为使脱硫剂更具有实用性及降低脱硫费用,需要对脱硫剂进行再生。再生是使脱硫剂反复使用的必要步骤,硫转移剂良好的再生性能可以极大地提高脱硫剂的活性和使用寿命。对于 FCC 硫转移剂来说,应该具有较高的脱硫活性,而且可以循环再生。

4.1 硫转移剂的再生性

4.1.1 再生温度

硫转移剂是在 FCC 装置的反应器和再生器之间循环使用,在反应器中被还原得以再生,反应器的温度范围在 480℃~530℃之间。因此好的硫转移剂必须能够在反应器的温度区间和还原气氛中得以再生,以便下一次循环脱硫使用。纯 MgO 吸附 SO_x 后形成 MgSO₄ 热稳定性很高,分解形成 MgO 必须达到 1124℃ 的高温,在 FCC 反应器的温度条件下,显然这个过程无法实现。以对 MgO 剂硫转移剂的再生性改善为目的,本小节将同时掺杂稀土助剂 Ce 和过渡金属助剂 Fe、Cu、Zn 的 MgO-Ce-Fe、MgO-Ce-Cu、MgO-Ce-Zn 类硫转移剂作为考察对象,研究助剂对硫转移剂的再生性的影响。

图 4-1 是金属掺杂型硫转移剂的再生性研究。如图 4-1 所示,吸附 SO₂ 后的 MgO-Ce 在 TPR 过程中始终没有 H₂S 产生,表明该硫转移剂的还原性能极差,稀土金属 Ce 的掺入对 MgO 的再生性能毫无改善作用,无法在 H₂ 气氛中被还原;当 Fe、Cu、Zn 的掺入到 MgO-Ce 中后,MgO-Ce-Fe、MgO-Ce-Cu、MgO-Ce-Zn 类硫转移剂随即就有大量的 H₂S 产生,同时伴随不同温度下 H₂S 释放量的不同;与吸附 SO₂ 后的 MgO-Ce 再生性相比,有 Fe、Cu、Zn 掺入的吸附 SO₂ 后 MgO-Ce 基硫转移剂的还原性明显加强,还原温度明显降低,因此改善了 MgO 基硫转移剂难还原的弱点。特别地,Fe 掺入的硫转移剂 MgO-Ce-Fe 从 500℃ 开始出现 H₂S 气体,到 600℃ 时 H₂S 气体浓度达到最高,还原速率最快;而 Cu、Zn 掺入的 Mg-Ce-Zn、MgO-Ce-Cu 还原温度在 580℃~710℃ 之间;相比较而言,还原速率也较慢。

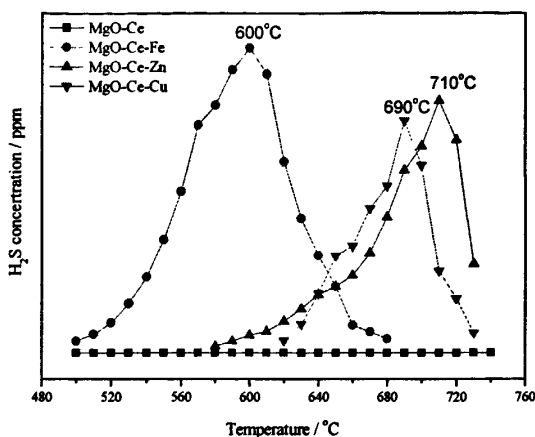


图 4-1 使用后掺杂双金属的 MgO 基硫转移剂还原性能

Fig. 4-1 Regeneration ability of used MgO-based promoted with Ce, Fe, Cu and Zn

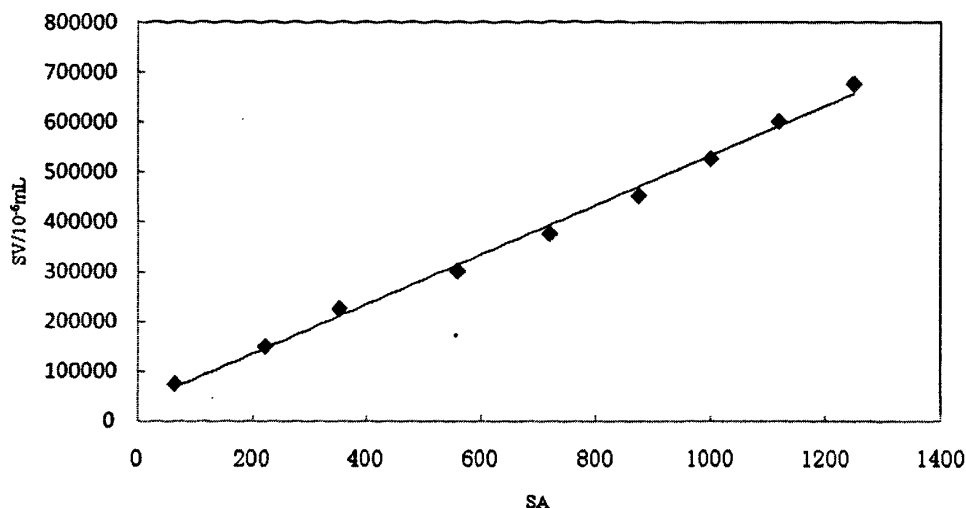
我们从以上结论中得出, Fe_2O_3 、 CuO 、 ZnO 存在于硫转移剂中, 对 MgSO_4 还原起了很重要的催化作用^[41,78]。如果 MgSO_4 在升温过程中没有 Fe_2O_3 、 CuO 、 ZnO 存在时, 单纯的 MgSO_4 不能被 H_2 还原成 MgO 。这就表明对 MgSO_4 而言, Fe_2O_3 、 CuO 、 ZnO 是一种催化还原助剂。特别地, Fe_2O_3 掺杂型硫转移剂的还原性能更优异些, 大大降低了硫转移剂的再生温度和解决难还原的缺点; 而 CuO 、 ZnO 对硫转移剂的还原催化助剂作用比较小。由于 FCC 反应器的温度最高一般不超过 675°C , 温度太高容易引起严重的热量损失。所以由于 MgO-Ce 、 MgO-Ce-Cu 、 MgO-Ce-Zn 的还原性较弱, 都不是很适合做再生性能优良硫转移剂, 因此我们主要选取再生性能优良的 MgO-Ce-Fe 类硫转移剂作为研究的对象, 以下考察 Fe_2O_3 作为还原催化助剂时, 其掺杂含量对硫转移剂再生性的影响。

4.1.2 再生产物

(一) H_2S 标准曲线

吸附 SO_x 后的硫转移剂使用 H_2 进行还原的再生产物主要为金属氧化物和气体 H_2S , 本论文对还原产物 H_2S 浓度的计算采用 H_2S 标准曲线法。

H_2S 标准曲线的计算方法为: 用 $500\mu\text{L}$ 的气体色谱针分别取 $50\mu\text{L}$ 、 $100\mu\text{L}$ 、 $150\mu\text{L}$ 、 $200\mu\text{L}$ 、 $250\mu\text{L}$ 、 $300\mu\text{L}$ 、 $350\mu\text{L}$ 、 $400\mu\text{L}$ 、 $450\mu\text{L}$ 的 H_2S 标准气体各 5 次, 采用气相色谱法检测分析, 所得的色谱数据采用 2.2.2 章节中介绍的方法即可得到 H_2S 标准曲线如下图 4-2 所示。

图 4-2 H₂S 标准曲线图[●]Fig. 4-2 The curves of standard H₂S

●SA 代指色谱峰面积平方根值，SV 代指 H₂S 气体进样的硫含量(绝对值)。

H₂S 标准曲线回归方程为：

$$SV = 496.4 \times SA + 36055$$

其中，回归系数 $a=496.4$ ， $b=36055$ ， $R^2 = 0.9952$

则以下研究中 H₂S 气体样中任何体积的硫含量(SV_x)可采用如下方程计算：

$$SV_x = 496.44SA_x + 36055$$

最后任意试样中 H₂S 气体的浓度(C_x/ppm)为：C_x=SV_x/V_x。

(二)吸附 SO_x 硫转移剂的再生产物分析

根据上述内容可以得出各种组成的硫转移剂吸附 SO_x 后的使用 H₂ 进行还原的再生产物 H₂S 的浓度变化图。通过分析各硫转移剂还原产物 H₂S 的浓度伴随温度和时间的变化关系，我们可以得到各硫转移剂还原能力的强弱程度。

图 4-3 是吸附 SO_x 的 MgO-Ce-Fe 的还原产物 H₂S 产生速率在不同温度下随时间变化的关系图。当还原时间持续到大约 22min、600℃时其还原产物 H₂S 的浓度达到最高，还原速率最快；在大约 12min、550℃时的产生速率最大，达到 137 ppm/min；当温度超过 550℃时，H₂S 的产生变得缓慢，最后伴随 MgSO₄ 的还原接近完全，所以 H₂S 的产生速率降低，硫转移剂的再生过程即将终止。

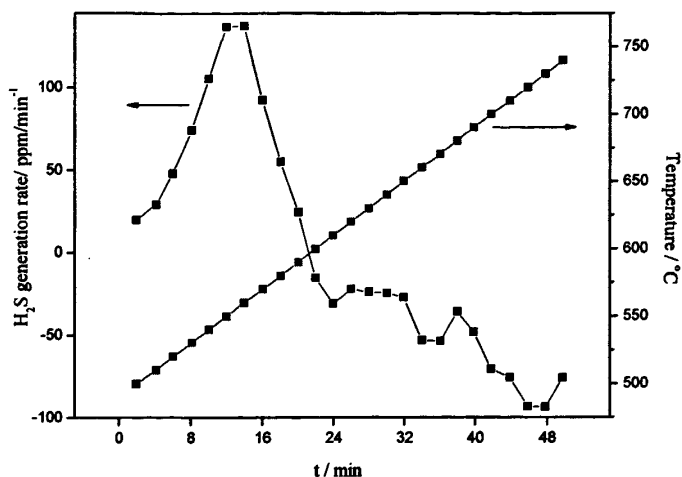


图 4-3 使用后 MgO-Ce-Fe 还原速率

Fig. 4-3 The H₂S of used MgO-Ce-Fe reduction rate

图 4-4 是吸附 SO_x 的 MgO-Ce-Cu 的还原产物 H₂S 产生速率在不同温度下随时间变化的关系图。当还原时间持续到大约 18.72min、690℃时其还原产物 H₂S 的浓度达到最高，还原速率最快；在大约 8min、640℃时 H₂S 的产生速率最大，达到 214.5 ppm/min；当温度超过 640℃时，H₂S 的产生变得缓慢，最后伴随 MgSO₄ 的还原接近完全，所以 H₂S 的产生速率降低，硫转移剂的再生过程即将终止。

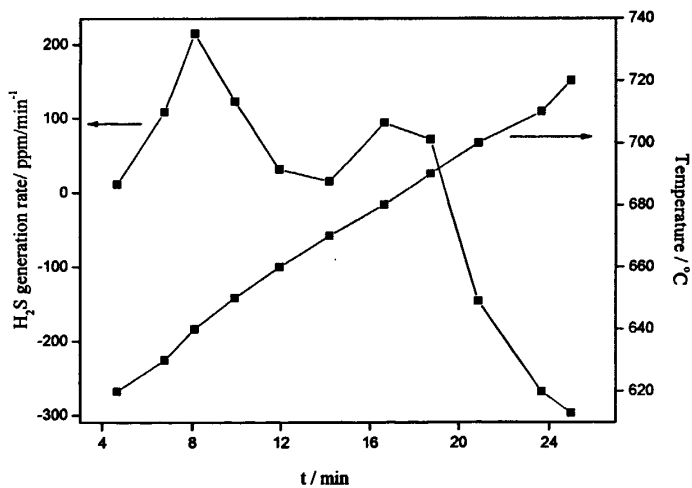


图 4-4 使用后 MgO-Ce-Cu 还原速率

Fig. 4-4 The H₂S of used MgO-Ce-Cu reduction rate

图 4-5 是吸附 SO_x 的 MgO-Ce-Zn 的还原产物 H₂S 产生速率在不同温度下随时间变化的关系图。当还原时间持续到大约 26.5min、710℃时其还原产物 H₂S 的浓度达到最高，

还原速率最快；在大约 24.5min、700℃时 H₂S 的产生速率最大，达到 192 ppm/min；当温度超过 700℃时，H₂S 的产生变得缓慢，最后伴随 MgSO₄ 的还原接近完全，所以 H₂S 的产生速率降低，硫转移剂的再生过程即将终止。

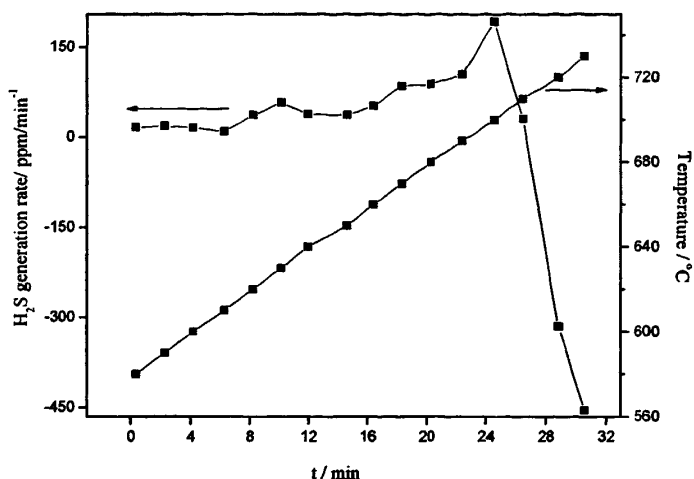


图 4-5 使用后 MgO-Ce-Zn 还原速率

Fig. 4-5 The H₂S of used MgO-Ce-Zn reduction rate

从以上三类硫转移剂的 H₂S 产生速率变化图得出，吸附 SO_x 的 MgO-Ce-Fe 类硫转移剂再生时所需时间较短，550℃时的再生速率最快，还原产物 H₂S 产生浓度值较高，起始再生温度点较低，还原周期较短；MgO-Ce-Cu、MgO-Ce-Zn 的还原速率较慢，还原周期较长、H₂S 浓度释放量较低，还原不完全。因此，MgO-Ce-Fe 类硫转移剂的再生性能相对较优越。

4.2 MgO-Ce-Fe 类硫转移剂的再生性

由上述内容得到 MgO-Ce-Fe 类硫转移剂的再生性能相对较优越，是因为 Fe₂O₃ 助剂掺杂的缘故，Fe₂O₃ 作为硫转移剂的还原催化助剂，以下将对 Fe₂O₃ 的掺杂量对吸附 SO_x 的 MgO-Ce-Fe 类硫转移剂再生性影响强弱进行考察。

4.2.1 再生温度

图 4-6 是对 MgO-Ce-Fe 吸附 SO₂ 后样品(表 3-7 中的实验设计方案)做 H₂ 气氛下的还原性考察。当 MgO 和 CeO₂ 的摩尔量一定时，随着 Fe 摩尔数的增加，吸附 SO₂ 后 MgO-Ce-Fe 的起始还原点温度和 H₂S 浓度达到最高时的温度均呈现逐渐降低的趋势，但是变化过程比较缓慢。当 mol(Ce/Fe)为 1.910 时，MgO-Ce-Fe 起始还原温度为 480℃、

最高还原温度在 600℃ 以下；此后随着 Fe 含量增大，还原温度、H₂S 的产生量和浓度基本上变化不大。起始还原浓度点较早，还原周期较短。在 FCC 装置中，提升管反应器的温度在 530℃~675℃ 之间，再生温度太高会导致烟气离开时带走的热量增加、超温和结焦现象出现；因此，Fe 掺杂对硫转移剂还原温度的降低具有积极的适用性。从下图中可以看出，MgO-Ce-Fe 的还原程度不断增大，说明在 600℃，有 Fe₂O₃ 存在时，MgSO₄ 可以被 H₂ 完全还原，而且还原速率较快，这些足以表明 Fe₂O₃ 对硫转移剂的还原有很好的催化作用。

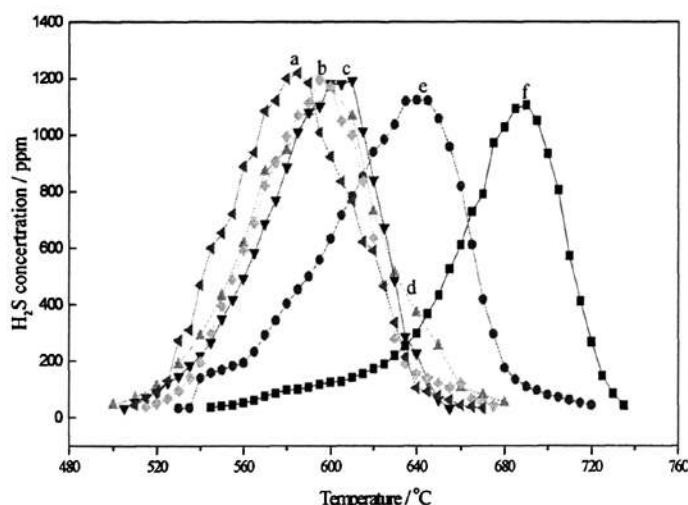


图 4-6 使用后 MgO-Ce-Fe 硫转移剂的再生性能

Fig. 4-6 Regeneration ability of used MgO-Ce-Fe absorbent

a) MgO-Ce-Fe(3), b) MgO-Ce-Fe(2), c) MgO-Ce-Fe(1),

d) MgO-Ce-Fe(0), e) MgO-Ce-Fe(-1), f) MgO-Ce-Fe(-2)

4.2.2 再生产物

图 4-7、图 4-8 和图 4-9 分别是对 MgO-Ce-Fe 吸附 SO₂ 后样品(表 3-7 中的实验设计方案)做 H₂ 气氛下的还原速率随温度和时间的考察结果。表 4-1 是对图 4-7、图 4-8 和图 4-9 分析结果的统计。

结合图 4-7、图 4-8、图 4-9 和表 4-1 分析得知，随着 Fe₂O₃ 含量的减少，各 MgO-Ce-Fe 类硫转移剂的还原性能变化不是很大，基本上都是在 20min 左右时，硫转移剂的还原程度达到最大，温度均接近 590℃。同时，从 MgO-Ce-Fe(0) 开始到 MgO-Ce-Fe(3) 样，Fe₂O₃ 含量的增加并没有较大程度的影响硫转移的还原性，还原产物 H₂S 的产生速率基本上均在 130ppm/min~260ppm/min 中间，保持了较大的还原速率。所以，Fe₂O₃ 含量的增加并

不能无限制的降低硫转移剂的还原温度和促进硫转移剂的还原性为进行。结合 3.3.2 章节中的内容分析, 因为 Fe_2O_3 含量的增加会大大降低硫转移剂的 SO_2 吸附容量。所以我们选择 MgO-Ce-Fe 类硫转移剂的 SO_2 吸附和还原性均相对较优越的含量组成确定为较优的硫转移剂, 经过比对, 发现由 3.3.2 章节中优选出的 MgO-Ce-Fe 类硫转移剂, 当 Ce/Mg 在摩尔比为 0.275、 Fe/Mg 摩尔比 0.197 时的最大硫容值是 $22.784 \text{ mmol SO}_2 / \text{g absorbent}$, 此时硫转移剂的还原性能最好。

表 4-1 使用后 MgO-Ce-Fe 类硫转移剂的还原性

Table 4-1 The regeneration of used MgO-Ce-Fe absorbents

名称	MgO-Ce-Fe(3)	MgO-Ce-Fe(2)	MgO-Ce-Fe(1)	MgO-Ce-Fe(0)
时间 min/最高还原温度 $^{\circ}\text{C}$	18.3/585	20.3/595	21.4/610	22/600
最大再生速率 $\text{ppm}\cdot\text{min}^{-1}$	124	261.2	241.3	137
时间/温度	10.94/550	13.0/560	15.8/580	12/550

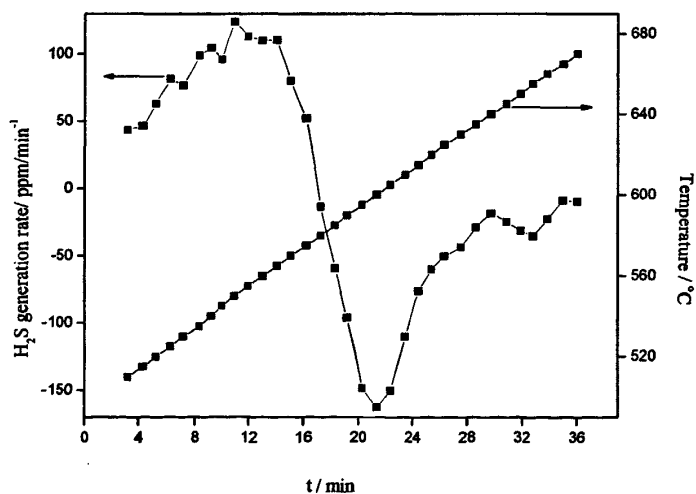


图 4-7 使用后 MgO-Ce-Fe(3) 还原速率

Fig. 4-7 The H_2S of used MgO-Ce-Fe(3) reduction rate

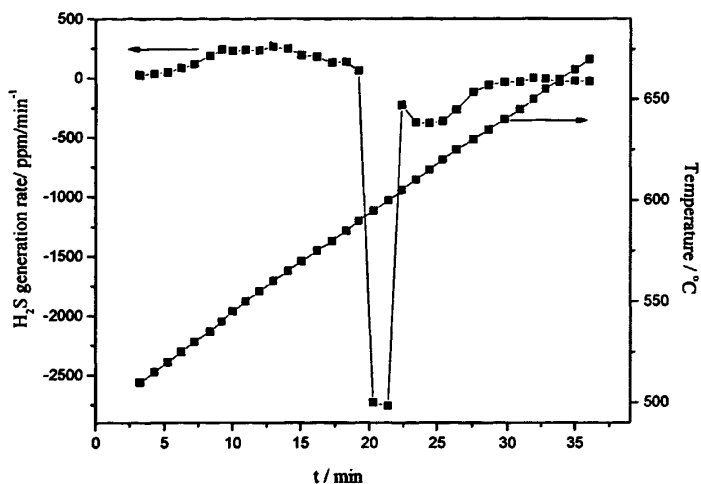


图 4-8 使用后 MgO-Ce-Fe(2)还原速率

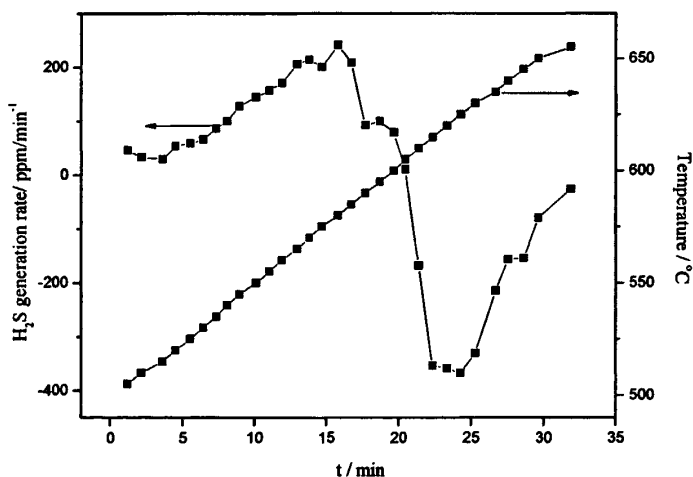
Fig. 4-8 The H₂S of used MgO-Ce-Fe(2) reduction rate

图 4-9 使用后 MgO-Ce-Fe(1)还原速率

Fig. 4-9 The H₂S of used MgO-Ce-Fe(1) reduction rate

4.3 MgO-Ce-Fe 类硫转移剂的循环性

硫转移剂的寿命是衡量硫转移剂总体性能的重要指标^[79]。在 FCC 反应中, SO_x 转移剂和裂化催化剂一起加入反应器中进行各自的反应和再生过程, 因此 SO_x 转移剂的循环再生性也是评价其性能的重要指标。硫转移剂在第一次脱硫—再生完成后, 以下循环使用的次数直接关系到硫转移剂的寿命。本小节中将硫转移剂进行了 10 次再生实验, 直到色谱测出的 H₂S 浓度低于 100ppm 时每次再生结束, 实验结果如图 4-10 所示。从图

4-10 中可以看出, 样品第一次循环后的再生效率为 98%左右, 在 FCC 中, 为了维持催化剂的最佳活性水平, 催化装置应该适时地卸出部分催化剂和补充新鲜催化剂, 这样也可以弥补催化剂的单耗; 因此就要求新鲜硫转移剂的初活性损失较低, 这样催化剂的置换率和使用效率可以达到较好的利用效果。此特点可以满足 FCC 工艺对硫转移剂的再生要求。

从图 4-10 中还得出, 硫转移剂初活性很高, 随着循环次数的增加, 硫转移剂的活性缓慢下降, 6 次循环后, 硫转移剂的硫容基本上停留在某一水平, 此时其硫容是新鲜硫转移剂硫容的 62.2%, 以下循环中硫容下降很少。随着氧化—还原循环次数的增加, 硫转移剂的活性会有所下降, 但由于再生效率提高, 仍可维持在 62.2%以上的水平。

从对 MgO-Ce-Fe 的热稳定性、氧化吸硫与还原脱硫活性以及其循环使用情况的考察可知, MgO-Ce-Fe 中引入 Ce、Fe 以后, 不仅 MgO-Ce-Fe 的热稳定性显著提高, 而且其氧化吸硫与还原脱硫活性也得到了明显改善。

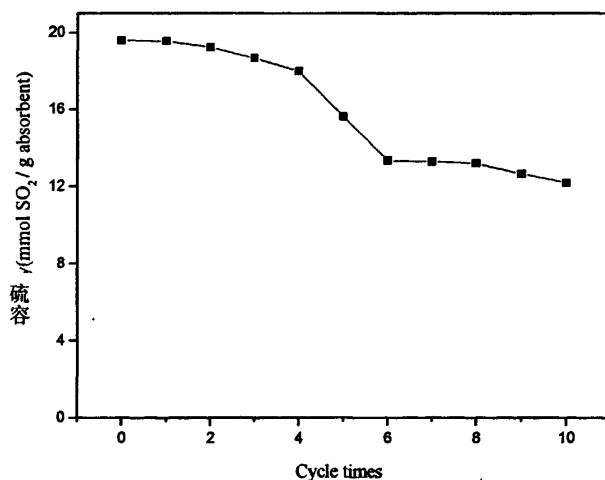


图 4-10 MgO-Ce-Fe 硫转移剂的重复使用性

Fig. 4-10 SO₂ adsorption-reduction cycle test of MgO-Ce-Fe adsorbent

4.4 本章小结

(1) CeO₂ 对 MgSO₄ 的还原没有贡献; 硫转移剂 MgO-Ce-Fe 从 500℃开始发生还原反应, 580℃时 H₂S 浓度最高; 而 Mg-Ce-Zn、MgO-Ce-Cu 还原温度在 580℃~700℃之间; 相比较而言, MgO-Ce-Fe 类硫转移剂的还原温度降低, 还原速率较快, 还原性能更优异。

(2) 当 Ce 摩尔量一定时, 随着 Fe 摩尔数增加, MgO-Ce-Fe 的还原温度逐渐降低; MgO-Ce-Fe 起始还原温度为 480℃、最高还原温度在 600℃ 以下; 此后随着 Fe 含量增大, 还原温度基本不再变化。

(3) MgO-Ce-Fe 样品第一次循环后的再生效率为 98% 左右, 前两次硫转移剂的活性损失大约在 1%~2% 左右; 可以满足 FCC 工艺对硫转移剂的不断补充时的再生要求。经过 10 次吸附—再生的循环中, 经 6 次循环后, 硫转移剂的硫容基本上停留在某一水平, 此时其硫容是新鲜硫转移剂硫容的 68.2%, 以下循环中硫容下降很少。随着氧化—还原循环次数的增加, 硫转移剂的活性会有所下降, 但由于再生效率提高, 仍可维持在 62.2% 以上的水平。

第五章 硫转移剂的结构及性能研究

硫转移剂的结构是探讨硫转移剂性能和催化机理的重要指标之一，化学反应的发生和催化剂的结构密切相关，所有化学反应过程中都伴随着物种和结构等的变化。可以说，硫转移剂的性能与结构具有互相对应的关系，随着吸附—再生反应的反复进行，硫转移剂的结构会发生剧烈变化；因此，本文从不同方面对硫转移剂的结构进行表征，分析硫转移剂脱硫性能的本质，更彻底地剖析硫转移剂脱硫反应的历程和催化的机理。

5.1 硫转移剂结构与 SO_x 吸附性能的关系

5.1.1 ICP 分析

硫转移剂在制备过程中组成物质元素的流失在考察物质含量对硫转移剂 SO_x 脱除能力的影响具有参考性意义。以下将以两组对比试验来分析化学组成差异性大小。

首先将样品研磨至粉末状，然后将盐酸溶解片刻后再加硝酸可使之完全溶解，稀释一定倍数后在 ICP 中利用元素的特征谱线强弱程度来确定样品中该元素的质量百分率。将所得到的质量百分率转化为该物质的摩尔数，即可得到如表 5-1 和表 5-2 所示的值。

从表 5-1 和表 5-2 中可以发现，由共沉淀法合成的硫转移剂基本上不存在组分流失现象，硫转移剂中实际所测得各物质组分的摩尔数与初始设计值一样，因此该项测试结果对于后续研究硫转移剂的结构与性能提供了基础保障。

表 5-1 MgO-Me 类硫转移剂的元素分析

Table 5-1 Element analysis of MgO-Me absorbents

MgO-Me ^①	Composition/mol				
	MgO/n	CeO ₂ /n	Fe ₂ O ₃ /n	CuO/n	ZnO/n
(20:1) ^②					
MgO-Ce	195.8	9.62	—	—	—
MgO-Fe	194.9	—	9.74	—	—
MgO-Cu	196.4	—	—	9.71	—
MgO-Zn	195.2	—	—	—	9.69

^①Me 代指 Ce、Fe、Cu、Zn。

^②(20:1)是指初始设计硫转移剂时 MgO 和 Me 的摩尔比。

表 5-2 MgO-Ce-Me 类硫转移剂的元素分析

Table 5-2 Element analysis of MgO-Me absorbents

MgO-Ce-Me ^①	Composition				
	MgO/n	CeO ₂ /n	Fe ₂ O ₃ /n	CuO/n	ZnO/n
(20 : 0.75 : 1) ^②					
MgO-Ce-Fe	196.5	7.47	9.73	—	—
MgO-Ce-Cu	194.8	7.39	—	9.68	—
MgO-Ce-Zn	195.9	7.32	—	—	9.62

^①Me 代指 Fe、Cu、Zn。

^②(20 : 0.75 : 1)是指初始设计硫转移剂时 MgO、Ce、Me 三者的摩尔比。

5.1.2 XRD 分析

图 5-1 为 MgO 分别掺杂助剂 Ce、Fe、Cu、Zn 后所得各种新鲜硫转移剂的 XRD 谱图。观察图中四种硫转移剂的 XRD 图谱发现，不同硫转移剂的衍射峰形均呈现狭窄而尖的特点，说明样品的晶相单一，晶面生长的有序度高，结晶度较好。再看图 5-1(a)、图 5-1(b)和图 5-1(c)后发现，其不同成分的硫转移剂得到的 XRD 谱图基本上一样；出现了在同一衍射角下只是衍射峰的宽窄程度略有不同的峰形；经过 XRD 标准卡片比对后发现，这三种硫转移剂共同出现衍射峰对应的物质是 MgO，说明 Fe、Cu、Zn 得引入对 MgO 无不利影响。将 Fe、Cu 和 Zn 作为 MgO 基硫转移剂的助剂，取其微量引入到 MgO 中后，利用共沉淀法合成的硫转移剂是一种多金属复合氧化物。在各自对应的硫转移剂中并没有出现各掺杂助剂 Fe、Cu、Zn 的特征衍射峰，谱图中只是出现了单独的 MgO 典型特征峰，据估计是原因有两个方面：一是在本论文的制备条件下，Fe₂O₃、CuO、ZnO 可能以取代(置换)或填隙的方式进入到 MgO 晶格中，但由于 Fe₂O₃、CuO、ZnO 的掺杂量较少，物质晶相过小，所以不出现特征衍射峰；二是掺杂物可能以非晶态形式均匀分布在脱硫剂的表面，所以没出现掺杂物衍射峰^[80]。掺杂助剂 Fe、Cu、Zn 分别与 Mg 形成了结构稳定而均匀的 MgO-Fe、MgO-Cu、MgO-Zn 类复合氧化物型硫转移剂^[81,82]，并不是 Fe₂O₃、CuO、ZnO 与 MgO 形成简单的混合相。从另一方面来讲，Fe₂O₃、CuO 和 ZnO 在本研究制备的硫转移剂中无 XRD 特征衍射峰出现，也说明这三种物质的含量在一定范围内是可调的，对 MgO 基硫转移剂的物相结构影响不是很大。

特别地，当在 MgO 中引入稀土金属铈以后，从图 5-1(d)中我们发现，图 5-1(d)的物相衍射峰与图 5-1(a)、图 5-1(b)和图 5-1(c)明显不同。图 5-1(d)中除过具有和图 5-1(a)、图 5-1(b)、图 5-1(c)相同衍射角下的 MgO 特征衍射峰之外，在 $2\theta = 28.78^\circ$ 处还出现了显

著的 CeO_2 特征衍射峰，同时 Ce 的引入使得 MgO 的特征衍射峰有所增强，但仍然保持着氧化镁的特征谱图。这就表明在 MgO-Ce 类硫转移剂中含有结晶结构明显的 CeO_2 ，并且 Ce 的掺杂对 MgO 没有不利影响。利用共沉淀法合成硫转移剂时，所得到得硫转移剂前驱体为多金属混合氢氧化物。在含有 Ce 的硫转移剂中， $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 在干燥过程中从 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶相中游离出来，形成的是 CeO_2 和 MgO 的混合相。

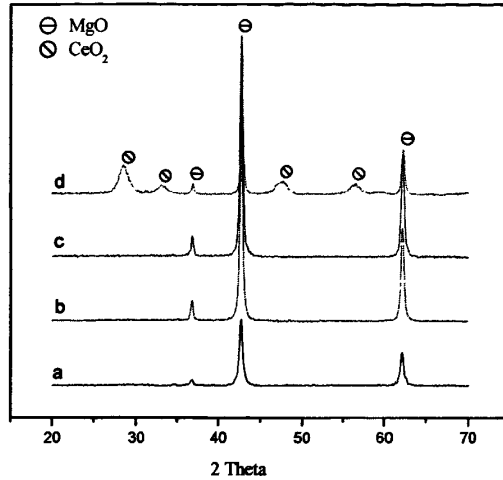


图 5-1 新鲜的不同助剂掺杂 MgO 基硫转移剂 XRD 谱

Fig.5-1 XRD pattern of fresh MgO-based absorbents with different promoters

a) MgO-Fe, b) MgO-Cu, c) MgO-Zn, d) MgO-Ce

图 5-2 为新鲜 MgO-Ce-Fe 类硫转移剂的 XRD 图谱。从图 5-2 观察所得，MgO-Ce-Fe 的 XRD 图谱中存在明显的 MgO 特征衍射峰，但是无 Fe_2O_3 的特征衍射峰，此结果同图 5-1(a) 中的表现一致。在 MgO-Ce-Fe 的 XRD 图谱中同样出现了 CeO_2 的特征衍射峰。此现象又同图 5-1(d) 所示，表明 Ce 在 MgO-Ce-Fe 类硫转移剂中呈现同 MgO-Ce 规律一致的物相分布。

参考上述分析和图 5-1、图 5-2 可以得到以下结论，不管是一元助剂掺杂(代指 MgO-Me, Me 指 Ce、Fe、Cu、Zn)型硫转移剂还是二元助剂掺杂(代指 MgO-Ce-Me, Me 指 Fe、Cu、Zn)型硫转移剂：第一，只要 MgO 基硫转移剂中含有过渡金属 Fe、Cu、Zn，在形成的硫转移剂 XRD 图谱中均无各元素对应金属氧化物的特征衍射峰，说明 Fe_2O_3 、CuO、ZnO 与 MgO 形成了一种结构稳定，助剂分散度高、物相均匀的多金属氧化物固溶体；第二，只要 MgO 基硫转移剂中含有稀土元素 Ce，在形成的硫转移剂 XRD 图谱中存在明显的 CeO_2 特征衍射峰，并且 CeO_2 与其它金属氧化物形成了多金属氧化物

的混合相结构；第三，在 MgO 基硫转移剂中，均有 MgO 的特征衍射峰，表明 MgO 晶面生长的有序度高，结晶度较好，晶体特征显著。

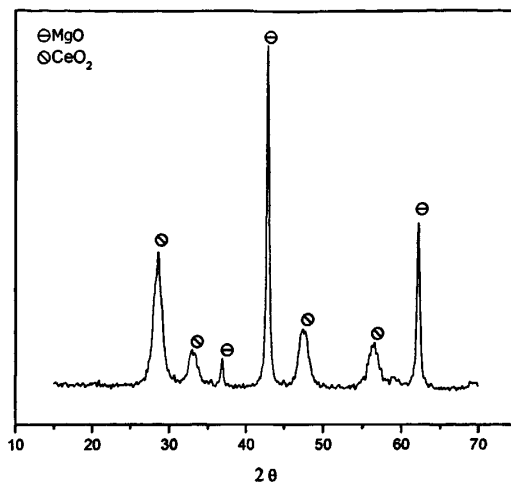


图 5-2 Fresh MgO-Ce-Fe 硫转移剂的 XRD 谱

Fig.5-2 XRD pattern of fresh MgO-Ce-Fe

将图 5-1 和图 5-2 中硫转移剂的 XRD 图谱用 Jade 5.0 程序计算处理后可以得到硫转移剂中各物相的平均粒径值如表 5-3 所示。与纯 MgO 相比，掺杂助剂的 MgO 基硫转移剂粒径均减小，特别地掺杂 Fe 的硫转移剂粒径减小程度为最大。

表 5-3 硫转移剂的粒径分析

Table 5-3 Textural characteristics of MgO-based absorbents

Sample	XS(nm)	
	MgO	CeO
MgO	30.3	—
MgO-Ce	23.5	10.1
MgO-Fe	19.0	—
MgO-Cu	23.17	—
MgO-Zn	23.67	—
MgO-Ce-Fe	21.73	9.8

在 MgO-Ce 中引入 Fe^{3+} 后，Fe 均匀的分布于 MgO 基硫转移剂中，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 SO_3 生成，使体相中大量生成了 $MgSO_4$ ，从而增加了硫转移剂的饱和吸附硫容。

而 MgO-Cu 类硫转移剂的体相中没有促进氧化反应的催化剂,产生化学吸附生成 MgSO_4 的反应也主要发生在复合氧化物的表层,没有完全进入到体相中,所以不仅其氧化吸硫速率较慢,而且饱和吸附硫容也较低。从表 5-3 可看出, MgO 中加入稀土元素 Ce 后,使晶体大小和孔径分布更为均匀,孔隙增大,有利于提高催化剂的整体性能。将图 5-1 和图 5-2、图 5-3 中表明现象与 3.2.1 章节中所述的表 3-1 和表 3-3 的内容联系起来,先看用固定床法确定的 MgO 的实际摩尔硫容为 $2.2196 \text{ mmol SO}_2 / \text{g absorbent}$ 、MgO-Ce 的为 $21.806 \text{ mmol SO}_2 / \text{g absorbent}$ 、MgO-Ce-Fe 的为 $21.6 \text{ mmol SO}_2 / \text{g absorbent}$,从上述数据就会发现,掺杂了助剂 Ce 和 Fe 后,虽然 MgO 的有效含量减少了,但是与纯 MgO 相比, MgO-Ce 和 MgO-Ce-Fe 类硫转移剂的实际吸附硫容大大增加,将近是 MgO 的 10 倍; Ce 形成的在 MgO-Ce 的复合氧化物中, CeO_2 能够均匀分散于体相中,这样能使 SO_2 更加有利于进入体相中,从而形成硫酸盐。同时也说明 CeO_2 暴露在催化剂的孔道表面上,这样就起到了反应活性中心的作用^[70]。

由此就说,单纯的 MgO 做硫转移剂,不可能完全发挥 MgO 对 SO_x 饱和吸附硫容很大的这个优势,但是在 MgO 中添加了助剂 Ce 和 Fe 后,就表现出了很优异的 SO_x 脱硫能力,再联系 1.3 章节中的硫转移剂反映机理反应式(1-1)、(1-2)和 (1-3),由于反应式(1-3)发生的前提是反应式(1-1)、(1-2)的充分供给原料 SO_3 ,才会出现如本小节图 5-2 所体现的大量 MgSO_4 的特征衍射峰;再回到反应式(1-2)中,此反应快速发生时一般需要加催化剂 V_2O_5 ,现在 V_2O_5 不存在,就缺少了这种催化作用,但是从 MgO、MgO-Ce 和 MgO-Ce-Fe 这三类硫转移剂的硫容变化就可知,这种催化作用已经出现了,反应式(1-2)的产物 SO_3 特别容易在 MgO 上吸附,生成 MgSO_4 ;因此,从以上推理可知,掺杂助剂 Ce 和 Fe 对 SO_2 在氧化条件下转化为 SO_3 具有催化作用,才会导致 MgO 基硫转移剂 SO_x 脱除能力的迅速提升。

5.1.3 比表面积和孔结构分析

一般而言,若假设催化剂表面上的活性中心均匀分布,则催化剂的比表面积越大催化剂的活性就越高,但是由于催化活性的面积只是催化剂比表面积中的一小部分,加之活性中心一般具有一定的结构,受催化剂制备条件影响,活性分布和结构都可能发生变化,就是说催化剂的比表面积大,并不意味着催化剂的高活性^[83]。从表 5-4 的数据看,掺杂了助剂的 MgO 硫转移剂,经过焙烧的催化剂的比表面积比纯 MgO 的比表面积有所增大。从 Ce-MgO 与 Fe-Ce-MgO 的比表面积比较发现,尽管后者总的掺杂助剂的含量

有所增加, 但比表面积却比前者大。这表明助剂的加入, 可以有效改善 MgO 中掺杂助剂的分布状态, 增加比表面积, 从而提高硫转移剂的硫容性能。而对于 MgO-Ce-Fe, 由于 Ce 的掺入, 致使比表面积有一定程度的增大。表 5-4 中 MgO-Ce-Zn、MgO-Ce-Cu 具有相对较小的比表面积, 但是大于纯 MgO 和 MgO-Ce, 所以 Zn 和 Cu 的高度分散, 也增加了硫转移剂的表面积; 而 CeO₂ 的特殊晶形及 Fe 在 MgO 中的高度分散, 所以 MgO-Ce-Fe 的比表面积最大。出现这种变化的原因可能是 MgO 中引入 Ce³⁺以后, 形成的 Ce(OH)₃ 热稳定性很差, 在 100℃ 烘干就会分解转化成 CeO₂, 致使 MgO 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℃ 上升到 403℃ 附近, 这可能是由于 CeO₂ 具有稳定粒子的作用引起的。与纯 MgO 相比, 掺杂助剂的 MgO 基硫转移剂比表面积和孔容均增大, 特别地掺杂 Fe、Ce 的硫转移剂表面积和孔容增加程度为最大。

观察表 5-5 的结果, 发现随着 Ce 的引入, MgO-Ce-Fe 类硫转移剂的比表面积和孔容均增加了, 这样也很好的印证了硫转移剂中 Ce 对 SO₂ 转化 SO₃ 有很好的促进作用, 所以硫转移剂的硫容值呈现增大现象。

观察表 5-6 的结果, 发现随着 Fe 的引入量增加, MgO-Ce-Fe 类硫转移剂的比表面积和孔容均减少了, 可能是由于 Fe₂O₃ 的含量增大时, 会引起粒子团聚现象。

表 5-4 MgO 基硫转移剂的比表面和孔容

Table 5-4 Textural characteristics of MgO-based absorbents

Sample	S _{BET} (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)
MgO	34.02	0.1042
MgO-Ce	42.46	0.5470
MgO-Ce-Fe	61.41	0.7431
MgO-Ce-Cu	44.04	0.1987
MgO-Ce-Zn	53.24	0.3417

BET 中, 比表面积和孔容开始减少可结合 SEM 图说明是由于复合氧化物的粒子出现少量的团聚造成的。从 BET 表征发现, Ce、Fe、Cu、Zn 的加入有效地改善了 MgO 基硫转移剂的比表面积和孔结构, 使 MgO 的晶粒变小, 比表面积增大, 同时防止了晶粒增大, MgO 基硫转移剂的结构更加稳定, 热稳定性也加强。经耐磨性测试发现, 添加助剂的 MgO 基硫转移剂的机械性能增强, 耐磨性能变大。由此可以说, Ce、Fe、Cu、

Zn 也是一种结构型助剂，使得硫转移剂的孔结构发生了新的变化，孔径减小。

表 5-5 MgO 基硫转移剂的比表面和孔容

Table 5-5 Textural characteristics of MgO-based absorbents

Sample	$S_{BET}(m^2/g)$	Pore volume (cm^3/g)
MgO-Ce(-3)-Fe	52.73	0.5764
MgO-Ce(-2)-Fe	56.41	0.6761
MgO-Ce(-1)-Fe	57.21	0.7715
MgO-Ce(0)-Fe	61.41	0.7431
MgO-Ce(1)-Fe	61.21	0.8200
MgO-Ce(2)-Fe	64.29	0.9094

表 5-6 MgO 基硫转移剂的比表面和孔容

Table 5-6 Textural characteristics of MgO-based absorbents

Sample	$S_{BET}(m^2/g)$	Pore volume (cm^3/g)
MgO-Ce-Fe(-2)	76.93	0.8143
MgO-Ce-Fe(-1)	62.22	0.8717
MgO-Ce-Fe(0)	61.41	0.7431
MgO-Ce-Fe(1)	53.57	0.6053
MgO-Ce-Fe(2)	54.95	0.5876
MgO-Ce-Fe(3)	53.73	0.6344

图 5-3 是各类硫转移剂根据 BJH 模型计算的得到的孔径分布图。从图 5-3 中可以得出各硫转移剂的平均孔径：MgO-Ce 125.3nm、MgO-Ce-Fe 126.5nm、MgO-Ce-Cu 127.8nm、MgO-Ce-Zn 125.3nm。所以基本上来说，各物质的孔径分布一致。统计图 5-3 中粒子的孔径分布范围，发现这三类硫转移剂中微孔具多，占全部孔形的 90%；介孔和大孔非常少，各占 5%。说明本研究中合成的硫转移剂孔径较小，基本上呈现微孔状态，从而硫转移剂的催化活性部位较多，接触面积广，因此微孔可能更有利于 SO₂ 在硫转移剂上的发生化学催化吸附行为。

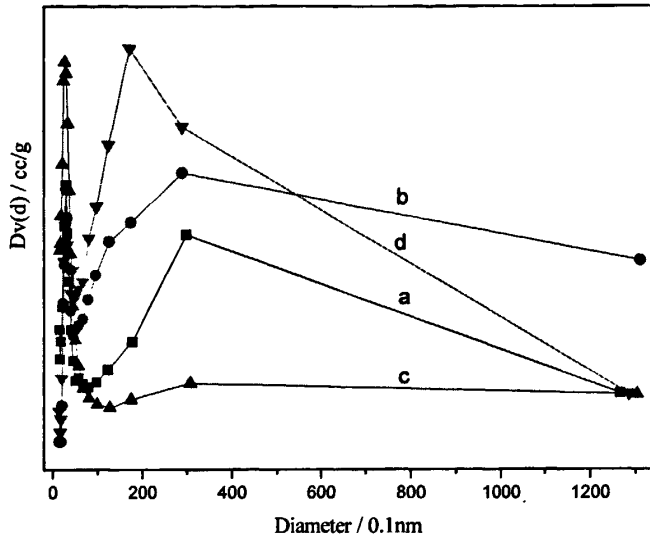


图 5-3 各类新鲜硫转移剂的孔径分布图 (1)

Fig. 5-3 The diameter distribution of fresh absorbents

a) MgO-Ce, b) MgO-Ce-Fe, c) MgO-Ce-Cu, d) MgO-Ce-Zn

图 5-4 是对图 5-3 的一个局部放大图, 选取了硫转移剂孔径分布在 0~10nm 之间的范围。从图 5-4 看出, 孔径多分布在 1nm~10nm 之间, 所以由本实验的共沉淀法制备的硫转移剂孔径极小, 有利于 SO₂ 在硫转移剂上的吸附。

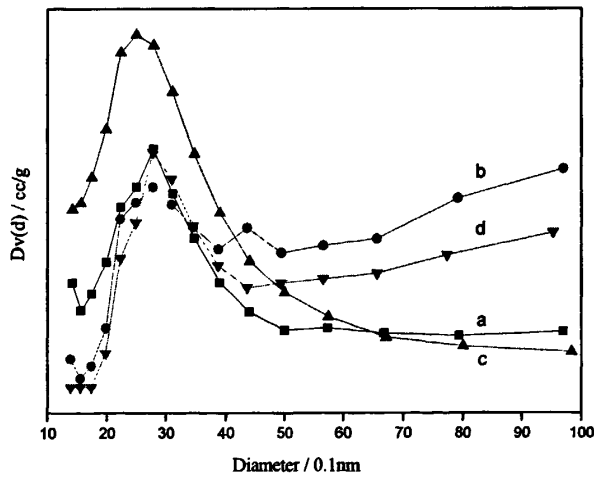


图 5-4 各类新鲜硫转移剂的孔径分布图 (2)

Fig. 5-4 The diameter distribution of fresh absorbents

a) MgO-Ce, b) MgO-Ce-Fe, c) MgO-Ce-Cu, d) MgO-Ce-Zn

5.1.4 SEM 分析

为了研究硫转移剂在添加助剂后的形貌变化,我们选择了几组样品对其进行了 SEM 表征。以下将以 MgO 中添加 Ce、Fe 为例来探究其变化。

图 5-5 就是对不同样品的 SEM 表征图。图 5-5(a)是对未使用的 MgO 的表征,从图中发现, MgO 的颗粒晶粒大小不一,有少量的团聚现象,且层状结构较厚,块状明显;图 5-5(b)是对未使用的 MgO 中添加助剂 Ce 后的表征,与图 5-5(a)比较,层状结构得到薄片化,达到得全部为片状粒子,而且粒子的粒度也明显变小,粒度分布较窄;可以看到粒子团聚现象极少,变成了比较规整的片状结构,但是粒度分布比较均匀;图 5-5(b)中粒子的烧结现象不是很严重,说明引入 CeO₂ 以后, MgO 的热稳定性明显提高。

图 5-6 是对未使用的 MgO 中添加助剂 Ce、Fe 后的表征,与图 5-5(a)、5-5(b)比较,从图 5-6 中可以发现, MgO 的颗粒晶形比较规整,大小分布也很均匀,基本上都呈针状细粉且数目较多,粒子粒径比较小,说明成分单一,粒度分布均匀。同时, CeO₂ 含量的多少对 MgO-Ce-Fe 粒子的形貌有一定的影响。并且复合金属氧化物中各金属呈均匀分散状态。从图扫描电镜照片可以看出,在引入的 CeO₂、Fe₂O₃ 以后,细粉状较多,层状结构明显且薄,硫转移剂粒子尺寸明显减小,说明其热稳定性得到了改善, Fe₂O₃ 和 CeO₂ 能够增加硫转移剂的抗烧结性能。硫转移剂微粒变细,会使得硫转移剂的比表面积和孔容有所增加,促进了 SO₂ 向体相中扩散,所以其氧化吸硫速率和饱和吸附硫容较高。

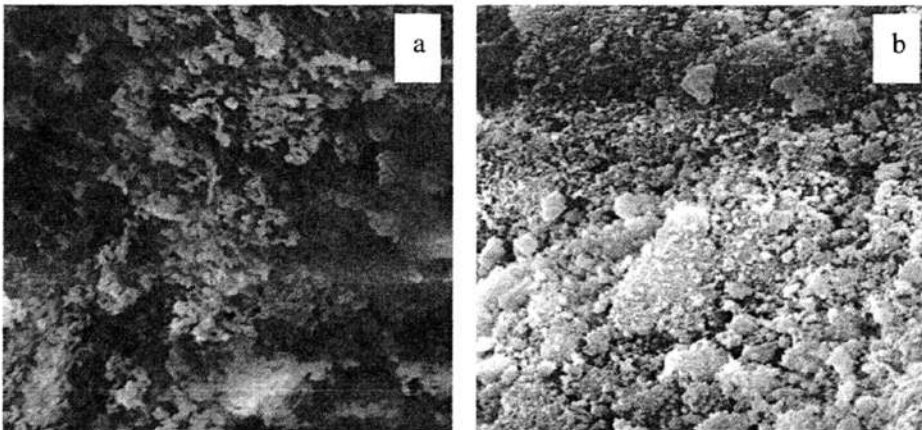


图 5-5 不同硫转移剂的 SEM 图 (1:1)(×5000)

Fig. 5-5 SEM patterns of absorbents

a)fresh MgO, b) fresh MgO-Ce

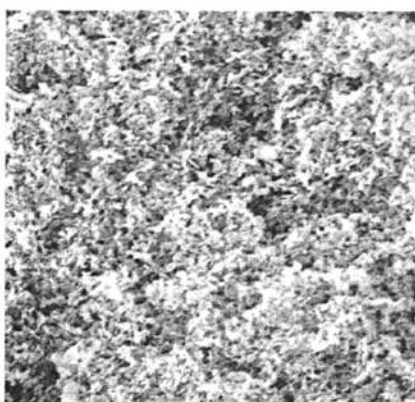


图 5-6 新鲜 MgO-Ce-Fe 的 SEM 图 (1:1) (×5000)

Fig. 5-6 SEM patterns of fresh MgO-Ce-Fe

5.2 硫转移剂吸附—再生后的结构变化

5.2.1 硫转移剂吸附 SO₂ 后的结构与组成

(一)XRD 分析

图 5-7 为 MgO-Ce 类硫转移剂吸附 SO₂ 后的 XRD 图谱。图 5-8 为 MgO-Ce-Fe 类硫转移剂吸附 SO₂ 后的 XRD 图谱。在图 5-7 和图 5-8 中看到在吸附 SO₂ 后的 MgO-Ce-Fe、MgO-Ce 中只有 MgSO₄ 的特征衍射峰，并无其它物相吸收峰出现，这又从另一个角度表明 MgO-Ce-Fe、MgO-Ce 类硫转移剂在吸附 SO_x 之后只有一种产物就是 MgSO₄，同时又体现了 MgO 是吸附 SO_x 的主要组元；并且对于掺杂的稀土元素 Ce 和过渡金属助剂 Fe 而言，它们并没有参与硫转移机理中的反应(1-2)式，即它们的金属氧化物没有直接与 SO₃ 作用产生各自相对应的金属硫酸盐。

以下图 5-9、图 5-10 分别是对 MgO-Ce-Cu、MgO-Ce-Zn 吸附 SO₂ 后的 XRD 图谱表征。同图 5-7 与 5-8 一样，同样只出现了一种 MgSO₄ 的产物衍射峰；因此可以推断，MgO-Ce-Me(Me 代指 Fe、Cu、Zn)类硫转移剂吸附 SO_x 的机理均一样，它们的共同点是：(1)MgO 是吸附 SO_x 的主要组元；(2)对于在 MgO 中掺杂的金属助剂 Ce、Fe、Cu、Zn 而言，它们都没有参与硫转移机理中的反应(1-2)式，即它们的金属氧化物没有直接与 SO₃ 作用产生各自相对应的金属硫酸盐；(3)掺杂助剂 Ce、Fe、Cu、Zn 对 SO₂ 转化为 SO₃ 具有催化作用。

在再生器中，积炭上的有机硫被氧化生成 SO_x(SO₂ 约占 90%，SO₃ 约占 10%)，由于亚硫酸盐的热稳定性较差，SO₂ 必须在硫转移剂催化下被快速氧化生成 SO₃，然后再和

金属氧化物 MO 反应生成热稳定的金属硫酸盐 MSO_4 。我们制备的硫转移剂的活性组分为 MgO-Ce-Fe ，根据 MgO-Ce-Fe 的氧化吸硫活评价可知， MgO 都不是将 SO_3 氧化成 SO_2 的催化剂，其作用的是 CeO_2 、 Fe_3O_4 和 ZnO 。 MgSO_4 的热稳定性很高，在 1124°C 才发生分解，而且 MgO 又是碱性氧化物，所以硫转移剂中的 MgO 是吸收 SO_3 的活性组分。而 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 ZnSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 的热稳定性较差，所以硫转移剂中 Al_2O_3 、 ZnO 、 Fe_2O_3 和 CeO_2 都不是吸收 SO_3 的活性组分。

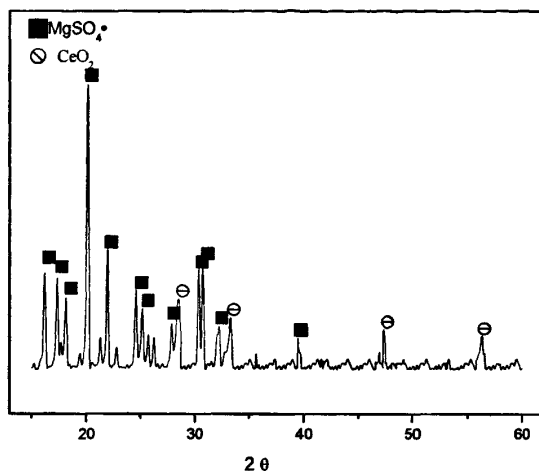


图 5-7 使用后 MgO-Ce 的 XRD 谱

Fig. 5-7 XRD pattern of used MgO-Ce

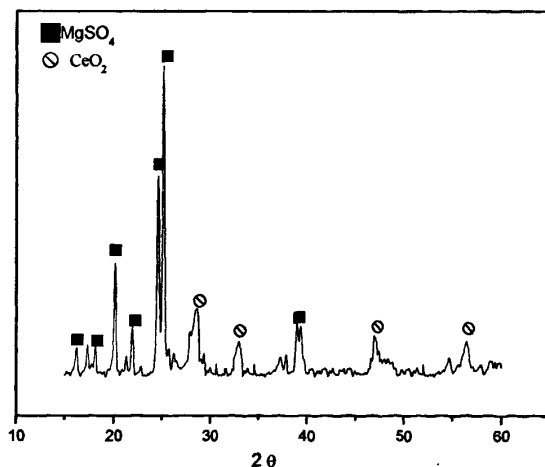


图 5-8 使用后 MgO-Ce-Fe 硫转移剂的 XRD 谱

Fig. 5-8 XRD pattern of used MgO-Ce-Fe

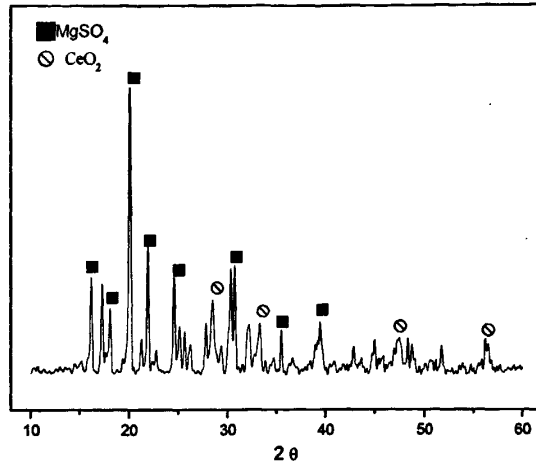


图 5-9 使用后 MgO-Ce-Cu 的 XRD 谱

Fig. 5-9 XRD pattern of used MgO-Ce-Cu

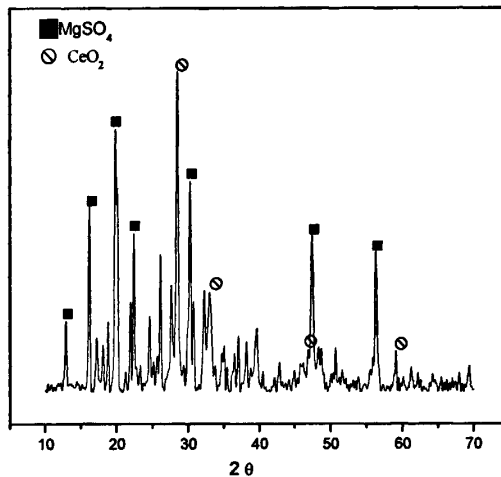


图 5-10 使用后 MgO-Ce-Zn 的 XRD 谱

Fig. 5-10 XRD pattern of used MgO-Ce-Zn

在以上 4 个图中，还有一个共同点就是 XRD 图谱中均出现了 CeO_2 的特征衍射峰，这就表明 CeO_2 没有参与 SO_2 的吸附过程，只是在其中起到了氧化 SO_2 到 SO_3 ，促进硫转移剂的氧化吸硫性能。

(二)比表面积和孔结构分析

从表 5-7 中可以看出，硫转移剂硫转移剂的比表面积和孔容均呈现不同程度的下降趋势。计算得出 MgO-Ce-Fe 吸附 SO_2 后的平均孔径为 16.48nm，与新鲜的硫转移剂相比，其值明显增大。主要是由于硫转移剂吸附的 SO_2 占据了硫转移剂的有效接触面积，并且

进入了硫转移剂的物相内部和填充在孔道结构中，形成了充孔现象，所以也使得硫转移剂的孔容减少。

表 5-7 使用后 MgO 基硫转移剂的比表面和孔容

Table 5-7 Textural characteristics of used MgO-based absorbents

Sample	$S_{BET}(m^2/g)$	Pore volume (cm^3/g)
MgO-Ce-Fe	10.424	0.0321
MgO-Ce-Cu	9.864	0.0269
MgO-Ce-Zn	8.998	0.0209

表 5-8 使用后 MgO 基硫转移剂的比表面和孔容

Table 5-8 Textural characteristics of used MgO-based absorbents

Sample	$S_{BET}(m^2/g)$	Pore volume (cm^3/g)
MgO-Ce(-3)-Fe	8.477	0.0200
MgO-Ce(-2)-Fe	7.983	0.0189
MgO-Ce(-1)-Fe	8.041	0.0211
MgO-Ce(0)-Fe	7.342	0.0189
MgO-Ce(1)-Fe	8.143	0.0178
MgO-Ce(2)-Fe	8.142	0.0176

(三)SEM 分析

再看图 5-11 对使用后的 MgO-Ce-Fe 的表征图，出现了大块的结晶颗粒，还有一些团聚现象，厚度增大。与新鲜的硫转移剂相比，形貌变化很大，说明发生了物相上的根本变化。

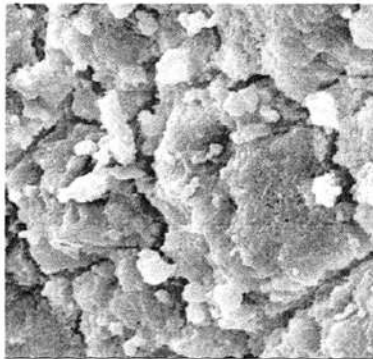


图 5-11 使用后 MgO-Ce-Fe 的 SEM 图 (1:1)($\times 5000$)

Fig. 5-11 SEM patterns of used absorbents

(四)FT-IR 分析

图 5-12 是使用后的硫转移剂的 FT-IR 图谱,从图 5-12 中的 a、b、c 线中可以发现都在 1648cm^{-1} , 1091cm^{-1} 和 615cm^{-1} 处有特征吸收峰,这些吸收峰均属于 SO_4^{2-} 的特征吸收谱带。其中, 1648cm^{-1} , 1091cm^{-1} 处均对应于 S-O 键的反对称伸缩振动吸收带,这充分说明在 700°C , O_2 和 SO_2 存在的条件下, SO_2 被 O_2 氧化,与金属氧化物吸附后形成 SO_4^{2-} 官能团并以桥式配位的方式化学吸附于硫转移剂的表面,形成热稳定性优良的硫酸盐。

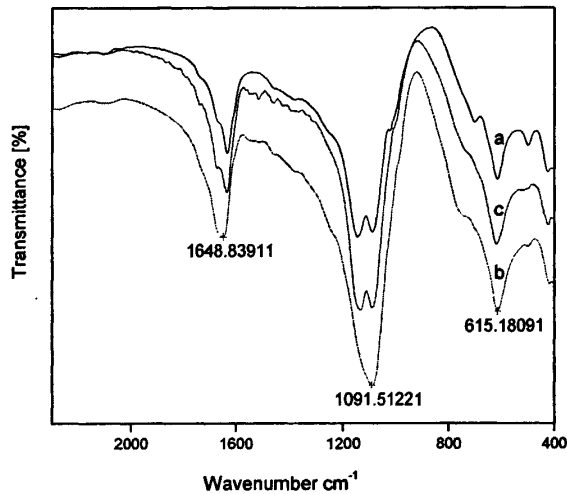


图 5-12 不同样品的红外谱图

Figure 5-12 Infrared spectra of the De-Sox absorbents

a) used MgO-Ce-Fe, b) used MgO- Ce-Cu, c) used MgO- Ce-Zn

5.2.2 SO_x 吸附硫转移剂再生后的结构变化

(一)XRD 分析

以下将 MgO-Ce-Fe 吸附 SO_x 后形成的硫酸镁在 H_2 气氛下被还原再生后得到的硫转移剂物相做以分析研究。以 MgO-Ce-Fe 为例,吸附 SO_x 的 MgO-Ce-Fe 在还原后的 XRD 图谱如图 5-13 所示。从图 5-13 中只看到 MgO 和 CeO_2 的特征衍射峰,也并无任何其它物相峰出现。从理论上讲,还原得到的硫转移剂应该与新鲜硫转移剂物相表征相同。由此,我们对照图 5-13 发现,衍射特征峰的出现物相是一致的。所以在 H_2 条件下, MgO-Ce-Fe 类硫转移剂还原后得到的物质在物理特性表征上相同,还原性能优越和还原程度彻底;同时得到了较好的再生型 MgO-Ce-Fe 类硫转移剂,保证了下次循环时硫转

移剂的活性，便于实验顺利进行。MgO-Ce-Fe 类硫转移剂还原后 MgO 的平均粒径为 15.12nm，与新鲜 MgO-Ce-Fe 中 MgO 的平均粒径相比，减少了大约 30.5%。所以再生后的硫转移剂二次循环吸附 SO₂ 是硫容值有所降低。

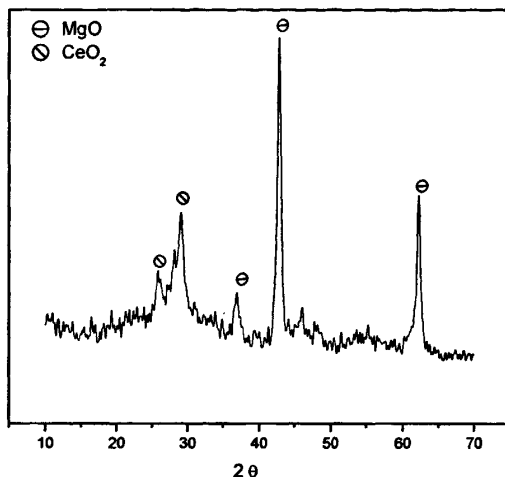


图 5-13 Regenerated MgO-Ce-Fe 的 XRD 谱

Fig.5-13 XRD pattern of regenerated MgO-Ce-Fe

(二)比表面积和孔结构分析

从表 5-9 和表 5-10 中可以看出，吸附 SO₂ 后的硫转移剂经 H₂ 还原再生后的比表面积和孔容均呈现轻微的下趋势。

表 5-9 再生硫转移剂的比表面和孔容

Table 5-9 Textural characteristics of regenerated absorbents

Sample	S _{BET} (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)
MgO-Ce-Fe	56.49	0.3254
MgO-Ce-Cu	32.05	0.1003
MgO-Ce-Zn	50.88	0.2499

将表 5-9 和表 5-10 的数据和 5.1.3 章节中新鲜硫转移剂的比表面积和孔容相比，不同程度上大约减少了 10%。说明利用 H₂ 还原的效果基本上来说比较显著，还原性能较好，再结合 4.4 章节中硫转移剂的循环再生性表现，均体现了硫转移剂良好的还原再生性。还原后的硫转移剂比表面积和孔结构略微减少的原因可能是由于硫转移剂烧结想象所致，或者是硫转移剂吸收了 SO_x 后形成了化学结构非常稳定，难于还原的 MgSO₄，这些顽固物质在 H₂ 的还原过程中并没有发生还原反应，并且进入了硫转移剂的物相内部

和填充在孔道结构中，同时也使得硫转移剂的孔容减少。所以相对程度上减少了硫转移剂的有效比表面积和孔道结构，使硫转移剂的有效活性位减少。

表 5-10 Regenerated MgO 基硫转移剂的比表面和孔容

Table 5-10 Textural characteristics of regenerated absorbents

Sample	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	Pore volume (cm^3/g)
MgO-Ce-Fe(-2)	58.22	0.8143
MgO-Ce-Fe(-1)	54.69	0.7717
MgO-Ce-Fe(0)	59.41	0.6431
MgO-Ce-Fe(1)	69.57	0.5053
MgO-Ce-Fe(2)	40.95	0.6876
MgO-Ce-Fe(3)	74.93	0.8344

(二)FT-IR 分析

图 5-14 是新鲜的 MgO-Ce-Fe 硫转移剂与还原的 MgO-Ce-Fe 硫转移剂的 FT-IR 红外谱图对照。从图 5-14 中可以发现这两种物质的红外谱图非常接近，出现的微小吸收峰谱带也基本相同，这就表明 MgO-Ce-Fe 在经 H_2 还原后得到了与原始新鲜硫转移剂结构相近的物质，即吸附 SO_x 后的 MgO-Ce-Fe 硫转移剂可以完全地被还原，这样也便于硫转移剂在 FCC 装置中循环使用，减少成本和提高效益。

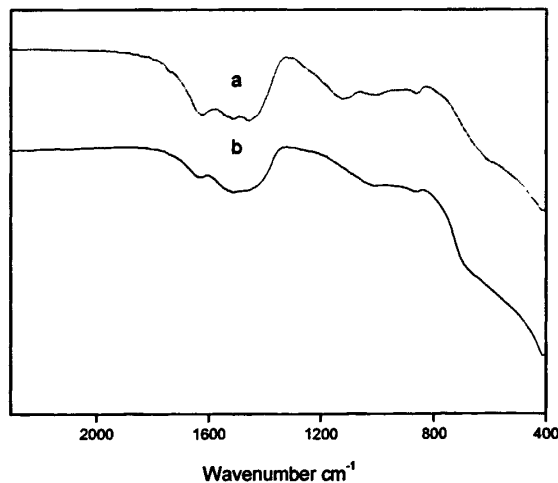


图 5-14 MgO-Ce-Fe 的红外谱图

Fig. 5-14 Infrared spectra of MgO-Ce-Fe

a) fresh MgO-Ce-Fe, b) regenerated MgO-Ce-Fe

5.3 本章小结

(1) 掺杂助剂与 MgO 形成的结构对硫转移剂的 SO_x 脱除过程有很大影响, 直接表现为硫容的大小和可再生性能的高低。通过研究不同助剂掺杂的 MgO 基硫转移剂的结构与性能的影响, 发现掺杂助剂 Me(代指 Fe、Cu、Zn) 均高度分散于 MgO 相或 MgO 和 CeO₂ 的混合相之中, 并且凡是有 MgO 和 CeO₂ 存在的硫转移剂类型中, 均会出现显著的、晶形结构明了的 MgO 和 CeO₂ 的对应特征衍射峰。

(2) MgO 是吸附 SO_x 的主要组元; 对于在 MgO 中掺杂的金属助剂 Ce、Fe、Cu、Zn 而言, 它们都没有参与硫转移机理中的反应(1-2)式, 即它们的金属氧化物没有直接与 SO₃ 作用产生各自相对应的金属硫酸盐; 掺杂助剂 Ce、Fe 对 SO₂ 在氧化条件下转化为 SO₃ 具有催化作用, 才会导致 MgO 基硫转移剂 SO_x 脱除能力的迅速提升。在 H₂ 条件下, MgO-Ce-Fe 类硫转移剂还原后得到的物质在物理特性表征上相同, 还原性能优越和还原程度彻底。硫转移剂中含有少量的微孔和大量的介孔, 因此介孔可能更有利于 SO₂ 在此类硫转移剂上的发生吸附。

(3) Ce、Fe、Cu、Zn 的加入有效地改善了 MgO 基硫转移剂的比表面积和孔结构, 使 MgO 的晶粒变小, 比表面积增大, 同时防止了晶粒增大, MgO 基硫转移剂的结构更加稳定, 热稳定性也加强。所以说, Ce、Fe、Cu、Zn 也是一种结构型助剂, 使得硫转移剂的孔结构发生了新的变化, 孔径减小。

(4) 在 700℃, O₂ 和 SO₂ 存在的条件下, SO₂ 被 O₂ 氧化, 与金属氧化物吸附后形成 SO₄²⁻官能团并以桥式配位的方式化学吸附于硫转移剂的表面, 形成热稳定性优良的硫酸盐。MgO-Ce-Fe 在经 H₂ 还原后得到了与原始新鲜硫转移剂结构相近的物质, 即吸附 SO_x 后的 MgO-Ce-Fe 硫转移剂可以完全地被还原。

第六章 总结与展望

6.1 结论

本论文设计了一种新型的 FCC 硫转移剂, 以镁为活性组分, 过渡金属和稀土元素为助剂, 利用共沉淀法和热处理得到了硫转移剂。通过固定床吸附 SO_x 后解决了 SO_x 的排放问题, 在利用程序升温还原法再生后得到了高效循环的硫转移剂, 也降低了硫转移剂的毒性和成本问题。研究结果表明:

(1) MgO-Ce 的实际硫容量最大, 其值接近 MgO-Me (Me 代指 Ce、Fe、Cu、Zn、La、Mn) 类硫转移剂硫容值的 10 倍左右; 同时也表明 Ce 掺入 MgO 中后, 使得 MgO 的实际吸附硫容值增大, 得以实现 MgO 的饱和吸附硫容, 稀土金属 Ce 是一种很好的氧化催化助剂。在二元助剂掺杂型硫转移剂 MgO-Ce-Me (Me 代指 Fe、Cu、Zn、La、Mn) 中, Fe、Cu、Zn 在 MgO-Ce 中的掺杂效果较 Mn 和 La 的更优良些。

(2) 在硫转移剂的成分含量优化方面, 本文采用了一阶相应面法来逼近各成分含量的最大值。最终得到 MgO-Ce-Fe 、 MgO-Ce-Cu 、 MgO-Ce-Zn 的较优摩尔硫容值分别为 $24.929 \text{ mmol SO}_2 / \text{g absorbent}$ (约为 $1.60 \text{ g SO}_2 / \text{g absorbent}$)、 $19.926 \text{ mmol SO}_2 / \text{g absorbent}$ 和 $19.486 \text{ mmol SO}_2 / \text{g absorbent}$, 此时对应以上各硫转移剂的组成为: 在 MgO 摩尔数一定时, $\text{mol}(\text{Ce/Fe})$ 、 $\text{mol}(\text{Ce/Cu})$ 和 $\text{mol}(\text{Ce/Zn})$ 、分别为 1.56、1.32 和 3.41。 MgO-Ce-Fe 的 SO_2 氧化吸附性能较高, 是优良的硫转移剂类型。从以上各物质的氧化吸附性大小可以看出, MgO 是影响硫转移剂硫容大小的主要因素; 从催化助剂方面考虑, CeO_2 对硫转移剂硫容增强的贡献最大, 其次是 Fe_2O_3 , 最弱的是 CuO 和 ZnO , 表明 CeO_2 和 Fe_2O_3 是较好的氧化催化型助剂。

(3) CeO_2 对 MgSO_4 的还原没有贡献; Fe 掺入的硫转移剂 MgO-Ce-Fe 从 500°C 开始发生还原反应, 580°C 时 H_2S 浓度最高; 而 Cu、Zn 掺入的 Mg-Ce-Zn 、 MgO-Ce-Cu 还原温度在 $580^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$ 之间; 相比较而言, Fe 掺杂型硫转移剂的还原性能更优异。Ce 和 Fe 同时掺入的 MgO-Ce-Fe 硫转移剂有优异的 SO_2 吸附—还原性能。当 MgO 摩尔数一定、 $\text{mol}(\text{Ce/Fe})$ 等于 1.396 时, 此组分的 MgO-Ce-Fe 吸附和还原性能达到最大; 此时 MgO-Ce-Fe 的摩尔硫容为 $22.784 \text{ mmol SO}_2 / \text{g absorbent}$, 还原温度为 $480^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ 。

(4) MgO-Ce-Fe 样品第一次循环后的再生效率为 98% 左右, 前两次硫转移剂的活性损失大约在 1%~2% 左右, 可以满足 FCC 工艺对硫转移剂的不断补充时的再生要求。经

过 10 次吸附—再生的循环中，经 6 次循环后，硫转移剂的硫容基本上停留在某一水平，此时其硫容是新鲜硫转移剂硫容的 68.2%，以下循环中硫容下降很少。随着氧化—还原循环次数的增加，硫转移剂的活性会有所下降，但由于再生效率提高，仍可维持在 62.2% 以上的水平。

(5) 围绕硫转移剂结构与性能关系这一关键问题，利用多种物理表征技术进行探究，结果发现：硫转移剂中引入 Ce、Fe、Cu、Zn 后，对 MgO 的离子烧结现象又一定的抑制现象，同时，增大了硫转移剂的比表面积和孔容，硫转移剂的热稳定性有显著增高，氧化吸硫能力大大增加，使用后的硫转移剂的还原再生性能明显得到改善，还原温度提前，循环使用性能加强。

(6) 结果表明，MgO 是吸附 SO₂ 的唯一活性组元，最后形成了稳定的 MgSO₄；CeO₂ 是一种很好的氧化 SO₂ 的促进剂，但对 MgSO₄ 的还原没有贡献；Fe₂O₃ 既是氧化 SO₂ 的促进剂又是还原 MgSO₄ 的促进剂；CuO 与 ZnO 对氧化吸硫与还原脱硫贡献较小。MgO-Ce-Fe 类硫转移剂是兼具 SO₂ 吸附性和再生性优良的硫转移剂。

本论文的工作为 FCC 硫转移剂的制备和研究提供了有意义的数据和理论参考，同时也为硫转移剂的工业应用提供了有价值的借鉴依据。

6.2 创新点

本论文的创新点：第一，本论文中对硫转移剂元素含量优化是采用数学方法模拟，准确而快速。第二，主要是优选出 Ce 和 Fe 作为硫转移剂的氧化催化型助剂，以及 Fe 还是硫转移剂的还原催化助剂；同时将这两种类型的助剂添加到 MgO 基材料中，合成了综合性能优良的 MgO-Ce-Fe 类硫转移剂，对其氧化吸硫性能和还原再生性能进行研究；根据本论文的研究结果，表明 MgO-Ce-Fe 型硫转移剂的最大硫容为 1.6g SO₂/g absorbents，该结果比 Lee Soo Jae 学者研究的 MgO 基硫转移剂的硫转移综合性能优良，是同时期研究水平上以 MgO 作硫转移剂基体时较高的一个值。

6.3 存在问题及展望

本论文是基于实验室水平进行的基础应用研究，对工业上的应用有一定的局限性。

随着全世界环境污染问题的日益加剧，国际环保法规已经逐渐完善和加强，人们对健康问题也非常的重视。所以 SO_x 作为环境污染的主要来源，我们应该在这方面多做研究，加强 SO_x 减排问题。针对 FCC 中产生的 SO_x 气体，现在研究方法中比较热门的就

是硫转移剂技术，鉴于硫转移技术脱硫具有很独特的优势，估计硫转移技术将会在石化企业中发挥重要作用。目前国内外很多研究机构和公司已经开展了硫转移剂这方面的工作，开发了很多中 FCC 硫转移剂。但是这些硫转移剂普遍存在的问题就是耐磨指数差，与 FCC 裂化催化剂掺杂在一起后，使得 FCC 裂化催化剂的浓度稀释，导致裂化产物的分布不良。因此，研究高效脱硫和再生型的多功能硫转移剂将会成为现代 FCC 脱硫的研究热点。针对本论文的研究情况和国内现在的研究现状，如何更好的实现 FCC 烟气中脱除 SO_x 、 NO_x 、CO 和生产低硫汽油的问题，是未来 FCC 硫转移剂技术的一个跨域和突破。

参考文献

- [1] 朱根权, 夏道宏, 阙国和. 催化裂化过程中硫化物的分布及转化规律[J]. 石油化工高等学校学报, 2000, 13(2): 40-44
- [2] 范维唐. 能源现状与发展趋势[J]. 山西能源与节能, 2004, 34(3): 1-4
- [3] 林西平. 石油催化裂化概论[A]. 北京: 石油工业出版社, 2008
- [4] 杨一青. 催化裂化催化剂新材料的合成、表征及其裂化反应性能的研究. 西北师范大学博士学位论文, 2009
- [5] 陈俊武. 催化裂化工艺与工程[A]. 第2版. 北京: 中国石化出版社, 2005
- [6] 胡锐. 硫转移剂在催化裂化装置中的运用[J]. 广东化工, 2003, 2: 69-71
- [7] 汤海涛, 凌珑, 王龙延. 含硫原油加工过程中的硫转化规律[J]. 炼油设计, 1999, 29(8): 9-15
- [8] 徐志达, 单石灵. 加工含硫原油的设备腐蚀与对策[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(4): 250-252
- [9] 杨一青, 庞新梅, 刘从华, 等. 催化裂化烟气硫转移助剂的研究进展[J]. 炼油与化工, 2008, 19(3): 1-4
- [10] 温斌, 何鸣元, 宋家庆, 等. 硫化催化裂化中 DeSO_x 催化剂的研究[J]. 环境化学, 2000, 19(3): 197-203
- [11] 刘涛, 孙书红, 庞新梅, 等. 催化裂化烟气硫转移助剂的研究进展[J]. 中外能源, 2007, 12(2): 64-67
- [12] 张玉. 铁屑法烟气脱硫工艺及 $\text{Fe}(n)$ 催化氧化 $\text{S}(\text{W})$ 动力学研究. 大连理工大学博士学位论文, 2003
- [13] 高鹏, 马新灵, 毛金波, 等. 金属氧化物在烟气脱硫技术中的应用及发展前景[J]. 华中电力, 2005, 18(5): 1-4
- [14] 罗永刚. 易再生高比表面脱硫脱硝剂的设计及其机理研究. 东南大学博士学位论文, 2003
- [15] 杨年兴, 王勇, 韩德武. 催化裂化沉降器结焦过程的研究进展[J]. 广州化工, 2008, 36(1): 15-17
- [16] 钱伯章. 催化裂化硫转移助剂发展现状[J]. 天然气与石油, 2003, 66
- [17] 杨嘉谟, 苏青青, 高凤, 等. 吸附法脱除烟气中二氧化硫的实验研究[J]. 武汉工程大学学报, 2008, 30(2): 54-57,
- [18] 张义玲, 胡文宾, 唐昭峥. 硫回收技术进展[J]. 硫酸工业, 23(3): 1-5
- [19] 刘忠生, 林大泉. 催化裂化装置排放的二氧化硫问题及对策[J]. 石油炼制与化工, 1999, 30(3): 44-49

- [20] 秦新超. 含氧条件下还原脱硫催化剂的性能研究. 天津大学硕士学位论文, 2005
- [21] 颜志茂, 毛卉. 催化裂化原料加氢预处理技术的应用. 石油炼制与化工, 1997, 28(3): 17-20
- [22] 梁美生. 铁酸锌高温煤气脱硫行为及气氛效应研究. 太原理工大学博士学位论文, 2005
- [23] 于心玉. 新型 FCC 再生烟气硫转移剂的制备、表征及其性能的研究. 华东师范大学博士论文, 2007
- [24] Lee Soo Jae, Hee Kwon Jun, Suk Yong Jung, et al. Regenerable MgO-Based SO_x Removal Sorbents Promoted with Cerium and Iron Oxide in RFCC [J]. Ind. Eng. Chem. Res. 2005, 44: 9973-9978
- [25] Wang J. A. , Chen L. F. , C. L. . Roles of cerium oxide and the reducibility and recoverability of the surface oxygen species in the CeO₂/MgAl₂O₄ absorbents[J]. Mol. Catal. A 1999,139,315. absorbent.Appl.Surf.Sci.2000,161,406.。
- [26] Wang J. A. , Li C. L. .SO₂ adsorption and thermal stability reducibility of sulfates formed on the magnesium-aluminate spinel sulfur-transfer absorbent[J]. Applied surface Science, 2000, 161: 406-416
- [27] Manuel Cantu, Esteban Lopez-Salinas, Jaime S. Valente, Ramon Montiel, Environ. Sci. Technol. , 2005, 39: 9715
- [28] 罗珍. 减少催化裂化 SO_x 排放的硫转移助剂[J]. 炼油设计, 2000, 30(11): 60-62
- [29] LT-8 催化裂化硫转移助剂[J]. 中国环保产业, 2002
- [30] 冯明, 杨彬. HL-9 硫转移剂的工业应用[J]. 齐鲁石油化工, 2002, 30(1): 16-18
- [31] W. P. Cheng, X. Y. Yu, W. J. Wang. Synthesis, characterization and evaluation of Cu/MgAlFe as novel transfer absorbent for SO_x removal[J]. Catalysis Communications, 2008, 9: 1505-1509
- [32] 程文萍, 王雯娟, 刘玲, 等. FCC 硫转移剂 MgAlCuFe 复合氧化物的结构与性能: 金属盐前体的影响[J]. 催化学报, 2007, 28(12): 1112-1116
- [33] 程文萍, 梁学正, 杨建国, 等. FCC 硫转移剂 MgAlCuFe 复合氧化物的结构与性能: Fe 和 Cu 含量的影响[J]. 催化学报, 2009, 30(1): 31-36
- [34] 陈银飞, 卓广澜, 葛忠华, 等. MgAlFe 复合氧化物高温下脱除低浓度 SO₂ 的性能[J]. 高校化学工程学报, 2000, 14(4): 346-350
- [35] Wen Ping cheng, Jian Guo Yang, Ming Yuan He. Evaluation of crystalline structure and SO₂ Removal capacity of a series of MgAlFeCu mixed oxides as sulfur transfer absorbents[J]. Catalysis Communications, 2009, 10: 784-787
- [36] 李晓, 谭乐成, 李承烈. 镁铝尖晶石作为催化裂化双功能助剂的研究[J]. 石油学报, 2001, 17(3): 57-61

- [37] Jin S. Yoo, A. A. Bhattacharyya, C. A. Radlowski, etc. Mixed Spinels with cerium-SO_x emission control from fluid catalytic cracking (FCC) regenerator[J], *New Frontiers in catalysis*, 1992, 1391-1403
- [38] Kim G. SO_x control compositions. U. S. Patent 5, 627, 123, 1997
- [39] Carla Maria Salerno Polato, Cristiane Assumpcao Henriques, Alexandre Carlos Camacho Rodrigues. De-SO_x additives based on mixed oxides derived from Mg,Al-hydroxalcalite-like compounds containing Fe, Cu, Co or Cr[J]. *Catalysis Today*, 2008, 133-135-534-540
- [40] Palomares A. E. , Lopez-Nieto J. M. , Lazaro F. J. , etc. .Reactivity in the removal of SO₂ and NO_x on Co/Mg/Al mixed oxides derived form hydroxalcalites[J]. *Appl. Catal. B*, 1999, 20, 257
- [41] Yoo J. S. , Bhattacharyya A. A. , Radlowski C. A. . Advanced De-SO_x absorbent: Mixed solid solution spinels with cerium oxide[J]. *Appl. Catal. B*, 1992, 1: 169-189.
- [42] Corma A. , Palomares A. E. , Rey F. . Optimization of SO_x additives of FCC absorbents based on MgO-Al₂O₃ mixed oxides produced form hydroxalcalites[J]. *Appl. Catal. B*, 1994, 4: 29-43
- [43] Yoo J. S. , Bhattacharyya A. A. , Radlowski C. A. . De-SO_x absorbent: an XRD study of magnesium aluminate spinel and its solid solutions[J]. *Ind. Eng. Chem. Res. ,* 1991, 30: 1444
- [44] Albers E. W. . Hydroxalcalite contact materials. U. S. Patent 6, 338, 831, 2000
- [45] Strehlau W. . Storage material for sulfur oxides. U. S. Patent 6, 338, 945, 2002
- [46] Chen S. L. F. . Layered SO_x tolerant NO_x trap absorbents and methods of making and using the same. U. S. Patent 6, 923, 945, 2005
- [47] Lisa Kylhammar, Per-Anders Carlsson, Hanna Harelind Ingelsten, etc.. Regenerable ceria-based SO_x traps for sulfur removal in lean exhausts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 84: 268-276
- [48] 赵月昌, 刘玲, 程文萍, 等. MgAlZnFeCe 类水滑石水热合成、表征及其 FCC 硫转移性能的研究[J]. *无机材料学报*, 2009, 24(1): 171-174
- [49] 陈银飞, 黄海凤, 吕德伟. 一种可循环吸附 SO₂ 的复合氧化物[J]. *煤矿环境保护*, 2000, 14(5): 33-35
- [50] Palomares A. E. , Lopez-Nieto J. M. , Lazaro F. J. , etc. .Reactivity in the removal of SO₂ and NO_x on Co/Mg/Al mixed oxides derived form hydroxalcalites[J]. *Appl. Catal. B*, 1999, 20: 257
- [51] Joh annessen T. , Koutsopoulos S. . One-Step Flame Synthesis of an Active Pt/TiO₂ Absorbent for SO₂ Oxidation-A Possible Alternative to Traditional Methods for Parallel Screening[J]. *Catal. ,* 2001, 205-404
- [52] Dawody J. , Skoglundh M.. The effect of metal oxide additives (WO₃, MoO₃, V₂O₅, Ga₂O₃) on the

- oxidation of NO and SO₂ over Pt/Al₂O₃ and Pt/BaO/Al₂O₃ absorbents[J]. Mol. Catal. A , 2004, 209-215
- [53] Wang Y. , Liu Z. , Zhan L. , Huang Z. , etc. , Performance of an activated carbon honeycomb supported V₂O₅ absorbent in simultaneous SO₂ and NO removal[J]. Chem. Eng. Sci. , 2004, 59, 5283
- [54] Corma A. , Palomares A. E. , Rey F. . Optimization of SO_x additives of FCC absorbents based on MgO-Al₂O₃ mixed oxides produced from hydrotalcites[J]. Appl. Catal. B, 1994, 4, 29
- [55] Yoo J. S. , Bhattacharyya A. A. , Radlowski C. A. . De-SO_x absorbent: an XRD study of magnesium aluminate spinel and its solid solutions[J]. Ind. Eng. Chem. Res. , 1991, 30, 1444
- [56] McCauley J. R. . Catalytic cracking with reduced emission of sulfur oxide. U. S. Patent 6, 129, 833, 2000
- [57] Wang J. A. , Chen L. F. , Limas-Ballesteros. R. . Evaluation of crystalline structure and SO₂ storage capacity of a series of composition-sensitive De-SO₂ absorbents[J]. Mol. Catal. A, 2003, 194-181
- [58] 崔秋凯, 张强, 李春义, 等. 再生条件对硫转移剂脱硫性能的影响[J]. 中国石油大学学报, 2009, 33(5): 151-155
- [59] 王斌, 王涛. 催化裂化再生烟气 SO_x 转移剂 RFS 的开发[J]. 石油炼制与化工, 2002, 33(6): 37-40
- [60] 郭如新. 轻烧氧化镁和氢氧化镁在环保领域中的应用[J]. 化工环保, 1997, 17(4): 206-210
- [61] H.Mizutani, Y.Korai, I.Mochida, Behavior of sulfur species present in atmospheric residue in fluid catalytic Cracking, Fuel 86(2007)2898-2905
- [62] Yoo Jin S. , Radlowski Ceelia A. , Karch John A. . Metal-containing spinel composition and process of using same [P]. Bhattacharyya Alakananda.Katalistiks International, Inc. , USP 4, 790, 982, 1988, 12
- [63] 陈银飞, 葛忠华, 吕德伟. 不同制备方法对 MgAl 氧化物催化吸附 SO₂ 性能的影响[J]. 化工学报, 2001, 52(5): 429-433
- [64] 郑淑琴, 索继栓, 张永明, 等. 钒对裂化催化剂的影响及流化催化裂化抗钒助剂的开发[J]. 现代化工, 2002, 22(2): 29
- [65] 桂跃强. 抑制裂化催化剂钒中毒的固钒剂[J]. 炼油设计, 2001, 3(4): 56
- [66] 王芳珠, 卓润生, 孙在春, 等. 稀土钝钒剂对钒污染催化剂活性与再生性能的影响[J]. 石油大学学报, 1998, 22(5): 79
- [67] 于心玉. 新型 FCC 再生烟气硫转移剂的制备、表征及其性能的研究[D]. 华东师范大学理工学院化学系, 2007: 19-22
- [68] 李芬. 纳米锌基脱硫剂室温脱硫效能及再生研究. 哈尔滨工业大学博士学位论文, 2007
- [69] 靳春玲, 张志海, 刘应杰, 等. 应用于工业催化剂表征中的几种表面分析技术[J]. 山西化工,

2006, 26(6): 34-36

- [70] 卢伟光, 龙军, 田辉平. 镧和铈改性对氧化铝性质的影响[J]. 催化学报, 2003, 24(8): 574
- [71] 蒋政, 李进军, 郝郑平, 等. 镧掺杂粘土源含铜氧化物催化剂的制备、表征及催化性能[J]. 中国稀土学报, 2004, 22(4): 532
- [72] 陈吉祥, 邱业君, 张继炎, 等. La_2O_3 和 CeO_2 对 $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 重整 Ni/MgO 催化剂结构和性能的影响[J]. 物理化学学报, 2004, 20(1): 76
- [73] 程文萍, FCC 再生烟气硫转移剂 CuMgAlFe 的制备、表征及其性能的研究, 华东师范大学博士学位论文, 2008
- [74] 陈良, 施力. 燃料化学学报, 2005, 33(1): 83
- [75] 朱仁发, 戴亚, 李承烈. 脱硫助剂氧化吸硫原位还原研究[J]. 安徽师范大学学报, 1999, 22(4): 342-344
- [76] Hugo B. Pereira, Carla M. S. Polato, Jose Luiz F. Monterio, etc. . Mn/Mg/Al-spinels as absorbents for SO_x abatement Influence of CeO_2 incorporation and catalytic stability[J]. Catalysis Today, 2010,149: 309-315
- [77] 杨庆利, 海滨棉葵种子油脂提取剂制备生物柴油研究[D]. 中国科学院博士学位论文, 2008
- [78] Jun H. K. , Lee T. J. , Kim J. C. . Role of Iron Oxide in the Promotion of Zn-Ti-Based Desulfurization Sorbents during Regeneration at Middle Temperatures[J]. Ind. Eng. Chem.Res. , 2002,41(19): 4733
- [79] 沈本贤, 陈清. 提高 USY 型 FCC 催化剂硫转移和催化裂化活性的研究[J]. 燃料化学学报, 2006, 34(2): 166-169
- [80] 朱仁发, 王思玉, 李承烈, 等. 酸法 Ce-Mg-Al-Fe-O 脱硫添加剂的活性及性能研究[J]. 石油学报 (石油加工), 2001, 17(2): 18-23
- [81] 赵月昌. 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. 华东师范大学硕士论文, 2008
- [82] 陈银飞, 刘华彦. MgFe 氧化物催化氧化吸附 SO_2 的研究[J]. 宁夏大学学报, 2001, 22(2): 178-180
- [83] 王雁, $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 干法烟气脱硫研究. 华中科技大学博士学位论文, 2005
- [84] Douglas C. Montgomery. Design and analysis of experiments. 实验设计与分析[M]. 汪仁宫, 陈荣昭. 中国统计出版社, 1998

攻读硕士学位期间取得的科研成果

- [1] 杨凯宁, 徐龙, 马晓迅. FCC 硫转移剂 MgO 基复合氧化物的性能及助剂的影响[J]. 西北大学自然科学版, 2010 (已收录)

致谢

本论文是在导师马晓迅教授、指导老师曹彬讲师的悉心指导和关怀下完成的。能够投身于马晓迅教授门下学习，幸运之余倍感荣幸。三年来，两位老师那渊博的学识、严谨的治学态度、忘我的工作热情和高尚的人格魅力，无时无刻不在感染着我，使我无论在学术上还是在为人方面都受益匪浅。兹此谨向先生致以崇高的敬意和最衷心的感谢！

在论文完成过程中，大至方案设计，小至实验中的每一个细节，马老师和曹老师都要与我进行认真的讨论和总结。在生活上，两位老师给了我无微不至的帮助，我们之间既有学术上严谨细致的讨论，又有生活中轻松愉快的谈心和对人生的感悟。两位老师那渊博的学识和积极认真的工作态度，使我终生难忘，在此表示最衷心的感谢！徐龙教授在工作和生活中给予了无私的关心和帮助，特此表示最诚挚的感谢！

在学习期间，本实验室的褚雅志老师、陈斌老师、张欣老师、宋一鸣、马志超、孙鸣、向小凤等博士，为本论文的完成提供了诸多帮助，在此对他们表示感谢！

本论文的完成还要感谢师妹师弟郝婷、崔扬、马燕星、王汝成、高鹏在样品分析表征方面提供的帮助。感谢同门刘巧霞、李亚娥、马聪、宋金融、彭军和学友李白存、张耀忠、张超等的共勉和帮助！

最后，感谢家人对我无限的关爱和支持！我特别要感谢我和我的家人对我无微不至的关心和照顾！

非常感谢在百忙之中抽出时间来评阅本论文的专家和教授！