

催化裂化烟气硫转移剂的研究进展

冯锐, 王有和, 乔柯, 张颖, 刘欣梅, 阎子峰*

(中国石油大学 重质油国家重点实验室, CNPC 催化重点实验室, 山东 青岛 266555)

关键词: 催化裂化; 硫转移剂; 脱硫

中图分类号: TE624.41

文献标识码: A

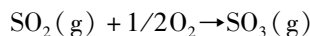
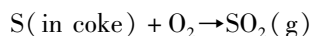
催化裂化装置(FCCU)是石油二次加工的重要手段,也是排放硫氧化物(SO_x)的主要源头之一。据报道,炼油厂排放的 SO_x 约占其总排放量的6%~7%,而催化裂化(FCC)就占总排放量的5%左右^[1]。催化裂化(FCC)过程中沉积在焦炭上的硫会转化为 SO_x (其中 SO_2 占90%以上,其余为 SO_3),随再生烟气排出,这是FCC装置 SO_x 排放的主要来源^[1-2]。FCC过程中产生的 SO_x 会造成设备腐蚀、增加装置能耗。排放后造成大气污染,形成的酸雨和迷雾则破坏生态环境,危害人类健康^[3]。近年来,世界各国对 SO_x 排放要求越来越严格,美国环保署(EPA)规定FCCU的 SO_2 排放量在25 $\mu\text{L/L}$ 以下,欧洲规定新建FCCU烟气中 SO_2 浓度为20~150 mg/m^3 ^[4]。我国颁布的HJ/T125-2003环保行业标准对 SO_x 的排放也作出更严格的限制^[5]。

因此,降低FCCU的 SO_x 排放,减轻大气的污染,已成为我国炼油企业的研究热点。在降低FCC烟气 SO_x 的所有方法中,硫转移剂脱硫技术对设备投资和操作费用要求最低,且可以回收硫磺,是最具应用前景的技术,可以大大降低烟气中 SO_x 的排放。但是,硫转移剂在FCC应用过程中仍存在着一定的技术瓶颈。^[2,6]

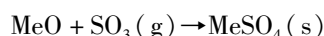
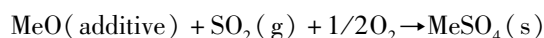
1 硫转移剂研究现状

硫转移剂脱硫过程主要涉及 SO_x 的产生、 SO_x 的氧化吸附、生成硫酸盐的还原分解三个过程,硫转移剂还原再生产生的 H_2S 经下游硫磺回收装置回收硫^[7-8]。

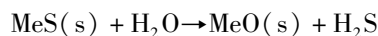
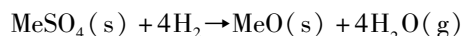
再生器(680~760 $^{\circ}\text{C}$)烧焦过程中产生 SO_x (SO_2 和 SO_3):



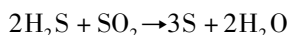
再生器中硫转移剂对 SO_x 的氧化吸附:



反应器(490~550 $^{\circ}\text{C}$)中硫物种的还原释放:



克劳斯反应回收硫磺:



由上述机理可知硫转移剂必须具备的几个技术指标是:①高活性,硫转移剂加入FCC系统会对裂化催化剂有一定的稀释作用,同时硫转移剂具有一定的碱性,对于裂化反应是不利的,需要严格控制其加入量;②高温热稳定性和水热稳定性,硫转移剂以及生成的硫酸盐物种能够在再生器的高温水热环境中不发生分解反应;③快速还原再生性,硫转移剂需要在反应-汽提器中的较短停留时间(1~2 min)内迅速还原再生,恢复活性;④物理性能,硫转移剂需具备适应FCCU的机械性能及筛分组成性能,保证较好的流化状态。

2 硫转移剂研究进展

人们最早开始研究应用的硫转移剂是金属氧化物和复合氧化物,在上世纪80年代中期,国外研究机构开始集中于不同尖晶石系列硫转移剂的研究,并在FCC过程中得到工业化应用,以类水滑石材料为前驱体制备硫转移剂已经成为目前研究的热点。

收稿日期: 2012-01-10; 修回日期: 2012-02-12.

作者简介: 冯锐,男,生于1987年,硕士研究生.

* 通讯联系人, Tel.: +86 532 86981295; E-mail: zfyancat@upc.edu.cn.

2.1 氧化物

以高温条件下脱除酸性气体 SO_x 为出发点,人们对硫转移剂的制备是从碱性金属氧化物着手研究的.通过对多种金属氧化物的 SO_x 吸附以及生成盐的分解、脱硫效果,硫转移剂再生效果的研究发现:CaO 脱硫效果好,但生成的 CaSO_4 分解温度太高,再生问题无法解决;MgO 密度小、耐磨性能很差,生成的 MgSO_4 分解温度也很高,再生困难; Al_2O_3 具有很好的机械性能,可以适应 FCC 系统,但是生成的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 在再生器温度下极易分解,无法有效脱硫.因此人们结合 MgO 和 Al_2O_3 的优点,制备出镁铝复合氧化物,但是其氧化吸硫速率及硫酸盐再生过程仍然存在很大问题,为此人们尝试加入一些调变助剂改善其性能^[9-10]. Kim 等^[11-12] 通过共沉淀法将 Ce、Co、Fe、Cu 助剂金属分别引入 MgO 颗粒,发现加入上述金属都可以在一定程度上促进 SO_x 的氧化吸附,但多次循环使用后易失活,在此基础上加入 Ti、Al、Zr 等可以提高再生抗失活能力^[13].

2.2 镁铝尖晶石

镁铝尖晶石具有热稳定性高,不易烧结,耐磨性好的优点,由其生成的硫酸盐易于还原,集中了氧化镁和氧化铝两种材料的优点,能够满足硫转移剂的大部分要求.

Yoo 等^[2] 研究发现 CeO_2/MgO 和 $\text{CeO}_2/\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ 的吸硫能力相当,远远高于 $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的吸硫能力,而且 $\text{CeO}_2/\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ 更易还原. Dimitriadis 等^[14] 进一步研究发现 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸收 SO_2 后形成的硫酸铝稳定性很差,在 430 °C 就发生逆向分解反应,短时间内很容易粉化成小颗粒. CeO_2/MgO 对 SO_3 的吸收能力比相应的 Al_2O_3 添加剂高 3.5 倍,形成硫酸盐 MgSO_4 在 670 °C 还原氛围下开始分解,其还原再生能力较低,存在活性位失活现象.为了改进硫转移剂的性能,人们尝试在尖晶石中添加氧化还原促进剂,其中最重要的助剂为 V_2O_5 和稀土氧化物 CeO_2 ,其它过渡金属组分,如 Fe、Ni、Cu、Zn 等也被引入硫转移剂中,可以提高活性组分的氧化吸硫能力和硫酸盐的低温快速分解再生能力^[15, 16].

硫转移剂的研究工作始于 20 世纪 70 年代后期,国外各大石油公司如 Amoc、Chevron、Engelhard、Arco、Katalistiks 和 Inter cat 等公司都开发了各自的硫转移剂.如 Davision 公司开发的 Addi-

tive R, Soxtrap-520, Engelhard 公司开发的 Ultrasox-560 可以使 SO_x 降低 80% 左右.目前全球生产和销售较多的硫转移剂产品是 Katalistiks 公司的 DeS- O_x 硫转移剂^[17, 18]. 国外关于硫转移剂的专利和文献到 1995 年明显减少,说明硫转移剂技术进入了一个稳定的阶段.我国的硫转移剂研究较国外稍晚,石油化工科学研究院(简称 RIPP)于 80 年代末最先开始研究硫转移剂,开发出第一代硫转移剂 RSO_x-7 ^[19] 和 CE-011. CE-011 以改性镁铝尖晶石微球为载体,浸渍稀土氧化物,工业化试验表明,它与 FCC 催化剂匹配较好,烟气脱硫率 50% 以上,但添加量占催化剂藏量 1.7% 时,出现轻油收率下降,干气、焦炭产率增加现象^[20]. 近年来又开发了第二代镁铝尖晶石硫转移剂 RFS-09,并于 2009 年 5 月应用于中国石化广州石化分公司蜡油催化装置^[21]. 标定结果表明,当添加 1.86% 质量分数的 RFS-09 后,烟脱硫率达到 77.39%,同时可降低汽柴油中硫含量.

2.3 类水滑石

因为 MgO 是吸收 SO_x 的主要活性组分,上世纪 80 年代末,具有高镁铝比的类水滑石系列硫转移剂开始成为研究的热点^[22, 23].

类水滑石是一种层状化合物^[24],其晶体属于六方晶系,它是一种由带有正电荷的金属氢氧化物和带有负电荷的阴离子及中性水分子组成的层状化合物,又被称为层状氢氧化物和阴离子粘土.对于 Mg-Al 水滑石而言,通式为 $[\text{Mg}_{8-x}\text{Al}_x(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)_{x/2}]^{2-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$,由 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 八面体相互共边形成层状化合物,层间通过氢键缔合.当 Mg^{2+} 被半径相似阳离子(如 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 等)取代时类水镁石层带正电,位于层间的负离子(如 CO_3^{2-})保持电荷平衡,层间其余空间以结晶水填充,最终形成层柱状结构^[25],研究发现,类水滑石加热升温到 550 °C 时,层间 OH^- 和 CO_3^{2-} 可以完全脱除,生成氧化镁结构和碱性的 Mg-Al 复合氧化物(Layer double oxide 简称 LDO),此时具有最大的比表面积和孔体积,进一步升温到 800 °C 以上则能形成 MgAl_2O_4 尖晶石.以类水滑石为前驱体制备的复合氧化物具有比表面积大、粒子小、热稳定性高、金属离子分散均匀等优点^[26, 27],表现出良好的硫转移剂性能. Henriques 等^[28, 29] 对类水滑石前驱体焙烧得到的镁铝氧化物的氧化还原性能进行了大量研究,发现该硫转移剂的脱硫效果取决于尖晶石中

Mg(Al)O 方沸石相和 MgAl₂O₄尖晶石相的有效匹配. Heriques 等^[30, 31]进一步用 Cu、Co、Cr、Fe、Mn 部分取代镁铝氧化物中 Mg 或 Al, 制备得到复合氧化物. 当 Mg/Al 摩尔比为 3, 分别加入 11 (n/n)% 的上述金属后得到的催化剂 M-MO 比表面积和孔容都有所下降, 但对 SO₂ 的吸收能力和 SO_x 吸收效率都有显著提高. 720 ℃ 饱和吸硫效果说明 Cu-MO、Co-MO 的 SO_x 吸硫效率在 90% 以上, Cr-Mo、Fe-Mo 吸硫效率也达到 50%, 远高于 Mn-MO(16%) 和未加金属的镁铝复合氧化物(2.3%). H₂(30%)/He(70%) 氛围下程序升温还原(TPR)显示, 加入 Fe-MO 起始还原温度最低、硫酸盐分解再生率最高(530 ℃, 84%), 好于 Cu-MO(580 ℃、74%)、Co-Mo(530 ℃、79%)、Cr-MO(650 ℃、77%) 和 Mn-MO(530 ℃、27%). 这里

需要说明的是, 硫容是指由 SO₂ 氧化吸附突破曲线积分得到的吸硫量, 单位为 (μmol SO₂/g) 或 (g SO₂/g); 最大硫容即理论硫容, 是以硫转移剂中 MgO 作为吸硫组分完全反应后的理论吸硫量; 硫转移剂的吸硫效率为实际硫容与理论硫容的比值. 硫酸盐分解率则是以是通过还原分解产物中硫化物含量(包括 H₂S 和 SO₂) 与实际硫容的比值计算得出.

2.4 硫转移剂制备方法

化学计量的镁铝尖晶石和镁过量的固溶体制备方法主要有热共缩合法, 沉淀法和共胶法等. 合成类水滑石的主要方法有共沉淀法、离子交换法、水热法和溶胶-凝胶法等(见表 1), 最后将类水滑石焙烧得到复合氧化物. 其它助剂金属的加入可采用共沉淀法, 也可以采用浸渍法.

表 1 硫转移剂制备方法对比
Table 1 The comparison of sulfur transfer preparations

Name	Method	Condition	Advantages	Disadvantages
Spinel	Cocondensation of oxides ^[32]	Active alumina and MgO are calcined above 1 200 ℃	Prepare stoichiometric MgAl ₂ O ₄	No production of solid solution; energy consumption
	Coprecipitation of hydroxides ^[33]	Precipitate synthesized by Mg ²⁺ and NaAlO ₂ under alkaline condition	Prepare MgAl ₂ O ₄ of arbitrary Mg/Al	The precipitate solution is of high viscosity and difficult to be filtered; high washing water consumption
	Co-gel formation (acidic region preparation) ^[34, 35]	Boehmite and MgO suspension peptize by addition of protonic acid	Low raw material consumption, high surface area and pore volume, high desulfurization efficiency; suitable for industrial production	-
	Spray drying ^[32]	Mixed suspension spray, drying and calcination	Direct shaping, suitable for industrial production	Heterocrystal phase
Hydrotalcite-like Compounds	Low saturation coprecipitation ^[32, 33]	(M(Ⅱ)、M(Ⅲ)) mixed solution and alkaline solution dropwise simultaneously into the container	pH is strictly controllable	Low utilization of raw material and low solid productivity
	High saturation coprecipitation ^[30, 31]	(M(Ⅱ)、M(Ⅲ)) mixed solution is added into alkaline solution under stirring	High solid productivity; short precipitation time	associated hydroxides
	Hydrothermal method ^[30, 31, 34, 35]	Amorphous precipitate is thermally treated	Crystalline phase and size are controllable	Long-term synthesis
	Ion-exchange method ^[36]	Anion interchangeability: NO ₃ ⁻ ≥ Cl ⁻ > SO ₄ ²⁻ > CO ₃ ²⁻	Unsolvable metals are introduced	The properties of products are similar

Sun 等^[37]采用共沉淀-水热处理法制备纳米尖晶石,首先用氨水沉淀镁铝混合盐溶液,然后将沉淀在 180 ~ 200 °C 条件下反应 5 ~ 20 h,产物在 750 °C 焙烧后得到了直径约 6 nm 的纳米棒状尖晶石. Xu 等^[34]和 Valente 等^[35]报道了利用金属氧化物水溶液直接合成类水滑石,然后在 500 °C 焙烧 4 h 后,得到比表面积在 140 ~ 256 m²/g 的复合氧化物.

3 硫转移剂各组分作用机理

近年来,人们采用实验手段对各种添加组分的作用机理进行了大量研究,对各种金属氧化物和过渡金属氧化物的作用机理进行了总结.

3.1 活性相

目前常见的硫转移剂的主要组成是 MgAl₂O₄ 尖晶石及富镁固溶体尖晶石,或是类水滑石前驱体得到的 Mg, Al 混合氧化物. XRD 谱图显示前者成分中 MgAl₂O₄ 为主要成分,后者中既有 Mg(Al, M)O 方沸石相(M 为添加的其它助剂金属,有时不会出现在 XRD 谱图中),也有 MgAl₂O₄ 尖晶石相(焙烧温度高于 700 °C 时出现)^[31,38]. 虽然两者成分有所差别,但是 Mg 是氧化吸硫的主要物质,二者反应都形成 MgSO₄ 相. 值得注意的是,在此过程 Mg, Al 混合氧化物中 Mg(Al, M)O 方沸石相峰消失,参与反应,再生后 MgSO₄ 相消失, Mg(Al, M)O 方沸石相峰恢复;而尖晶石中 MgAl₂O₄ 并不参与反应. 可见,尖晶石氧化吸硫时只是利用了尖晶石中少量的游离态 MgO 相,或者此处形成的硫酸盐被固定在尖晶石的晶格之内,并未破坏 MgAl₂O₄ 相,因此尖晶石作硫转移剂时的硫容低,需要制备富镁 MgO · MgAl₂O₄ 尖晶石^[6,39],同时解释了为何 MgAl₂O₄ 相中的硫酸盐比 Mg(Al, M)O 方沸石相硫酸盐更易得到还原^[31]. 虽然 MgO 是硫转移剂中吸收 SO_x 的主要活性组分,但硫转移剂的脱硫效果不是随 MgO 的含量越高越好. 当 Mg/Al 比为 1 时,样品组成介于镁铝固溶体尖晶石和 MgO · MgAl₂O₄ 相之间,此时具有最大的晶胞参数和较强的碱性,对于 SO₃ 的吸附最有利.

3.2 活性相的性质

硫转移剂成分的不同以及制备方法的差异,造成硫转移剂的比表面积和孔容、孔径差别很大,但从其脱硫效果来看,宏观结构的作用效果不是很大,因而文献中也很少对这些指标进行考察.

Bhattacharyya 等^[2]认为 MgO 及尖晶石的 -Mg-O- 才是吸附 SO₃ 的活性成分. MgO 表面原子配位不饱和时会带有正电荷或负电荷,其中带有负电荷的表面活性位是供电子体,这是 MgO 表面具有高强度碱性的原因. 一般金属氧化物表面的碱性位有两种,表面碱性羟基和不饱和配位的氧离子(O²⁻位)^[40]. 但前者为弱碱性,在高温条件下处理(大于 500 °C 脱羟基),可以使表面产生各种缺陷,是原来六配位的 O 原子变成三至五配位,增加了 O 的电荷密度,因此 O²⁻ 是吸附 SO_x 的主要活性位^[41,42].

一般而言,碱金属和碱土金属氧化物的碱性强度随其原子序数的增加而增加^[43],阳离子半径大,氧配位数较多的稀土氧化物加入到 MgO 中,可以提高 MgO 的碱性^[44]. 田部浩三^[45]认为向 MgO 中引入离子半径接近 Mg²⁺ 的金属阳离子后,类似同晶取代,可以导致 MgO 晶格变形和碱量增加. Mg(Al)O 具有 MgO 结构,其碱性分布情况与 MgO 相似^[46],但因部分 Mg²⁺ 被 Al³⁺ 取代,造成碱性中心数目减少;同时 Al³⁺ 会造成骨架缺陷,补偿电荷的不饱和 O²⁻,使碱强度增加^[47]. Polato 等^[28]认为 MgO(包括 CaO、BaO)的碱性太强,镁铝尖晶石和镁铝复合氧化的碱性为中等碱性,形成的硫酸盐稳定性适中,所以只能采用后者作硫转移剂,但是这种说法没有实验及理论依据,且与前述矛盾.

因此,可以初步确定影响硫转移剂使用的主要因素是碱性. 但是硫转移剂氧化吸硫过程中都是形成了硫酸盐相,为何前后两者的还原温度差别如此之大,此外,碱性强弱与硫转移效果之间的关系,以及 MgO, MgAl₂O₄, Mg(Al)O 三者结构和碱性对脱硫效果的影响等问题的还没有详细报道.

3.3 SO₂ 氧化吸附金属助剂

李承烈等^[48]采用原位热重技术对含铈镁铝尖晶石的氧化脱硫性能进行分析,发现反应温度上升,虽然对于反应: SO₂ + O₂ = 1/2SO₃, 热力学上不利^[49],但是 SO₂ 在 Mg-Al 尖晶石上有弱吸附态和强吸附态^[50],温度升高,晶格氧活性提高,吸附由弱到强. 因此,随氧化温度升高, MgAl₂O₄ · MgO 的氧化吸硫能力增加. 此外,当氧气存在时尖晶石的氧化吸硫能力比无氧条件下可提高 4 ~ 6 倍,实验发现尖晶石中的晶格氧和表面吸附氧均参与吸硫反应^[51].

铈在晶格内传输晶格氧的能力很强,加入

CeO₂可明显提高尖晶石的氧化吸硫能力,且氧化吸硫能力主要取决于氧晶格缺陷的多少.李承烈等^[39]采用程序升温还原(TPR)及俄歇电子能谱,进一步研究 CeO₂/MgAl₂O₄ 催化剂表面的氧物种,发现其表面存在三种可以相互转化的氧物种:表面吸附氧(O⁻)、和载体相互作用的表面晶格氧(O²⁻),以及负载多层 CeO₂后形成的氧物种,如图 1 所示.

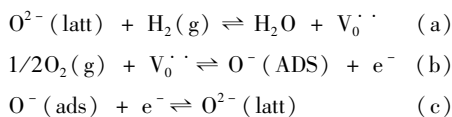


图 1 CeO₂/MgAl₂O₄ 催化剂表面的氧物种

Fig. 1 The Oxygen species on the surface of CeO₂/MgAl₂O₄

式(a)为表面晶格氧的还原反应,由于电中性,生成的氧空位(V₀)束缚两个类自由电子;当氧空位吸附氧分子后,形成吸附氧离子,如式(b)所示,吸附氧进一步捕获电子转化为较稳定的晶格氧,通过改变反应条件,可以完成氧物种的转化.Cheng等^[52]发现 MgO 与 CeO₂ 机械混合后也可以提高 MgO 的吸硫效果,他认为 CeO₂ 可将吸附的 SO₂ 氧化为 SO₃,MgO 再对 SO₃ 进行吸附,这与 MgO 吸附 SO₂,然后通过晶格氧氧化的观点不同.虽然 CeO₂ 可与 SO_x 反应生成硫酸盐,但是作为助剂时并未观察到 Ce₂(SO₄)₃ 的生成^[13, 28],可能是 CeO₂ 作助剂时形成的硫酸盐量很少且硫酸铈易分解,不容易被检测到^[53].

对于 SO_x 氧化吸附而言,硫转移剂活性组分表面的氧物种处于活性状态,直接参与 SO₂、SO₃ 的吸附过程,加入助剂金属一方面可以增加活性组分表面的氧空位数量、另一方面利用其价态的变化,不断地从气体氛围中补充 SO₂ 氧化所需要的氧物种^[31, 54].SO_x 氧化吸附速率的高低实际反映了助剂金属对氧物种的转化能力.但并不是所有的变价金属都可以作助剂,例如加入贵金属 Pt、Pd 后,其强氧化性会对裂化反应产生不利影响,同时会将烟气中的 NO_x 氧化为 NO₂,污染大气;加入 V₂O₅ 后,其与高温水蒸气形成挥发性钒酸会破坏分子筛结构^[55].目前,SO_x 的快速氧化吸附问题已经得以解决,而如何解决短停留时间内硫转移剂的快速还原再生性能仍然是硫转移剂工业应用中面临的重要难

题^[50].

3.4 硫酸盐还原再生金属助剂

硫酸盐的还原过程比较复杂, Kim 等^[56]最早提出硫酸盐还原过程中 S⁶⁺ 到 S²⁻ 是一个连续的反应过程, Henriques 等^[30-31]部分实验现象可以验证此过程.但是对于 SO₂ 是由 H₂S 或 H₂ 将硫酸盐还原得到的,还是还原过程中形成的,并没有明确的结论.一般认为,硫转移剂中加入过渡金属氧化物后,形成的硫酸盐物种中存在比较弱的 S-O-M 键,还原时 H₂ 会首先进攻此键,与氧结合生成 H₂O,促进硫酸盐物种的还原反应,同时氧空位得到再生^[57].

Yoo 等^[58]发现 MgO·MgAl₂O₄ 中加入一定量 Fe 后硫转移性能要好于 Ce/MgO·MgAl₂O₄, 而后的 Al³⁺ 被 Fe³⁺ 部分取代后,可以显著降低其起始氧化吸硫温度,提高 SO_x 吸附能力,促进硫酸盐在较低温度下还原. Wang 等^[57]采用多种测试手段研究 Mg-Fe-Al-O 混合尖晶石的硫转移性能,观察到氧化吸硫阶段铁离子直接参与形成硫酸盐,还原时催化剂中的铁以 Fe³⁺、Fe^{2.5+}、Fe²⁺、Fe⁰ 多种价态存在,还原产物主要为 H₂S,并伴生少量的 SO₂,他认为反应中生成的 S-O-Fe 键非常容易断裂,因此可以提高硫转移剂的再生性能.

通常,实验室中模拟 FCC 还原气氛的常用气体为 C₃H₈ 或 H₂^[29-30],由于 C₃H₈ 需要活化 C-H 键才可以发挥还原作用,因此 C₃H₈ 比 H₂ 的起始还原温度高,还原程度差;另外,两者作还原气体时都有少量 SO₂ 的生成,但 H₂ 条件下 SO₂ 的生成量明显少.除了硫酸盐的稳定性原因之外, Dimitriadis 等^[14]认为硫转移剂在提升管中再生时,裂化反应产生的焦炭会在硫转移剂上迅速沉积,造成硫转移剂内部的硫物种无法及时还原,这也是造成硫转移剂再生困难的原因.

传质效果对于硫容和硫酸盐再生也有很大的影响. Jiang 等^[59]模拟 FCC 环境,研究不同晶粒大小的 CeO₂ 和 MgO 混合后的硫转移效果,发现 MgO 吸硫后同时生成表面硫酸镁和体相硫酸镁. MgO 晶粒吸收 SO₃ 后形成的 MgSO₄ 层,此时 MgO 的摩尔体积增大 4 倍,随着反应时间延长 MgSO₄ 层厚度增加,增加了 SO₃ 向体相的扩散阻力,使 SO_x 吸收速率和硫容都降低.因此在较短的反应时间内,最大吸附硫容取决于 MgO 晶粒度的大小. Wang 等^[33]采用 AES 技术检测硫转移剂上硫物种随 Ar⁺ 刻蚀深度的

关系发现, SO_2 氧化吸附生成的硫酸盐浓度在催化剂表面浓度最高, 随 Ar^+ 刻蚀深度增加逐渐下降; 当催化剂在 500°C 采用 H_2 进行还原后发现表层及次表层硫酸盐可以被彻底还原, 随着深度增加硫酸盐的浓度增大并在 20 nm 深度处浓度最高, 通过对比可以发现大于 20 nm 深度处的硫酸盐难以被还原. 这说明 20 nm 可能是镁铝尖晶石硫转移剂的饱和吸附硫容的深度和再生还原的临界尺寸. 这与 Wang 等^[50] 采用红外测试 MgAl_2O_4 上 SO_2 的氧化吸附及硫酸盐的再生性能结果相一致. 因此, 体相硫还原是提高镁铝尖晶石硫转移剂再生复活的关键因素之一, 控制硫转移剂的晶粒度可能有利于提高硫转移剂的再生性能.

对于活性相 MgO 吸附 SO_x 而言, 碱性位是主要的^[2,42]. 在普通的立方相氧化镁晶体非极性的(100)晶面是最多最稳定的, 而纳米 MgO 中会产生更多的非极性(110)晶面和(111)晶面, 具有更高的比表面能, 可以降低与 SO_x 的结合能, 对于提高其吸附性能有很大帮助. 例如, MgO 纳米粒子在氯气中的吸附量高达 13%, 高于商业 MgO 吸附量(4%), 按吸附密度计算已经超出了 4 nm 粒径边角缺陷位数目^[60]. 对于 FCC 过程, 高温水热及油气共存的复杂环境下纳米粒子烧结是不可避免的问题. 目前, 气溶胶法是合成纳米超细 MgO 、 CaO 的主要方法^[61, 62]. 采用改进气溶胶法制备的多孔 MgO 纳米晶粒, 其平均粒径为 4 nm 、比表面高达 $400\sim500\text{ m}^2/\text{g}$ 、孔容达 0.85 mL/g , 但是该纳米粒子在高温下易烧结. 而采用 Ballistic Deposition Technique 技术在硅载体上已经合成的纳米 MgO 膜具有高比表面(约 $1\,000\text{ m}^2/\text{g}$)和孔隙度(90%)、耐高温(1200K), 虽然该膜上仍然以(100)晶面为主, 但是化学活性很高^[63]. 另外, 对一些工业应用的 MgO 中添加少量的过渡金属可以提高纳米 MgO 中(110)、(111)晶面的稳定性, 同时有利于氧空位的形成, 这也是加入助剂金属的重要原因. 但是, 目前尚未见到纳米超细 MgO 和纳米超细 MgAl 尖晶石或复合氧化物作为 FCC 烟气硫转移剂应用方面的报道.

因此, 助剂通过改变原有催化剂的物理性能, 改变助剂与催化剂之间的作用方式、调变晶胞参数、改善晶格氧的数目和活性等提高催化剂的脱硫效果. 尽管关于助剂的作用机理研究已经很多, 但是目前来说还停留在实验现象的假设推理阶段, 关

于 SO_2 氧化吸附以及硫酸盐还原分解的动力学研究也很少.

4 硫转移剂与汽油脱硫的矛盾

硫转移剂引入 FCC 系统后, 形成的硫酸盐在提升管反应器中还原造成混合油气中 H_2S 含量上升, 增加 H_2S 与烯烃反应的几率, 造成了 FCC 汽油中硫含量的上升. 如果不对这种现象进行抑制, 一定程度上会增加 FCC 汽油后续加工处理的难度, 对清洁油品的生产带来不利影响. 传统的汽油脱硫处理方法, 如 FCC 汽油加氢精制则会因烯烃饱和造成汽油辛烷值损失, 难以经济合理地生产清洁汽油. 另一种常用的方法是在 FCCU 中加入汽油降硫助剂, 其主要成分是 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 该催化剂表面具有大量的酸性位, 可与 FCC 汽油中的噻吩类化合物中的硫原子发生吸附, 进一步反应脱硫^[64-66]. 现有汽油降硫助剂的制备途径虽有差别, 但在应用过程中都显示出良好降硫效果. 美国 Grace Davison 公司^[64] 以 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为主要活性组分, 开发的 GSR21 降硫助剂, 在欧洲和北美地区得到了广泛应用, 可降低汽油的硫含量 15%~20%. 专利 CN01136971^[65] 报道了一种降低汽油硫含量功能的 FCC 催化剂 $\text{La-USY}/\text{ZnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 与单独 FCC 催化剂相比, 可使汽油硫含量降低 43.5%. Myrstal 等^[66] 研究发现, 镁铝尖晶石自身没有 FCC 汽油脱硫活性, 但对其浸渍 10% Zn 后, 在原料转化率为 75% 时, 可以使汽油脱硫率降低 20%~25%, 低于 10% $\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 硫转移剂, 说明加入 Zn 后可以提高尖晶石上原有 Lewis 酸的酸性.

5 结论与展望

目前使用的硫转移剂存在的主要问题是硫转移效率低, 关键在于硫酸盐的还原再生性能差. 如果单纯增加硫转移剂的用量, 不但增加了生产成本, 而且造成使产品的分布和质量下降, 在经济效益上得不偿失. 因此如何提高硫转移剂的体相利用率、解决相应硫酸盐的再生性能是解决问题的关键. 超细或纳米硫转移剂对提高硫转移效率具有巨大的研究及应用前景. 另外, 同时具有烟气脱硫和 FCC 汽油降硫的双功能硫转移剂在应用方面也很有吸引力, 但是需要对双功能作用机理进行深入研究, 合理匹配酸性与碱性之间的关系, 达到最佳的脱硫效果.

参考文献:

- [1] Corma A, Palomares A E, Rey F. Optimization of SO_x additives of FCC catalysts based on MgO-Al₂O₃ mixed oxides produced from hydrotalcites [J]. *Appl. Catal. B*, 1994, **4**: 29–43
- [2] Bhattacharyya A A, Woltermann G M, Yoo J S, *et al.* Catalytic SO_x abatement: the role of magnesium aluminate spinel in the removal of SO_x from fluid catalytic cracking (FCC) flue gas [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1988, **27** (8): 1 356–1 360
- [3] Yang De-feng (杨德凤). Studying stress corrosion and stress fracture in FCC regenerator by flue gas analysis (从催化裂化烟气分析结果探讨再生设备的腐蚀开裂) [J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals* (石油炼制与化工), 2000, **32** (3): 49–53
- [4] Vierheilg A A. Sulfur oxide removing additive for partial oxidation conditions. US [P], 20080145291, 2008
- [5] HJ/T125–2003, Cleaner production standard-Petroleum refinery industry (清洁生产标准-石油炼制业) [S]
- [6] Yoo J S, Bhattacharyya A A, Radlowski C A. De-SO_x catalyst: an XRD study of magnesium aluminate spinel and its solid solutions [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1991, **30**: 1 444–1 448
- [7] Dupain X, Rogier L J, Gamas E D, *et al.* Cracking behavior of organic sulfur compounds under realistic FCC conditions in a microriser reactor [J]. *Appl. Catal. A*, 2002, **6 191**: 1–16
- [8] Rodolfo E R, Mauri J B C, Yiu L L, *et al.* FCC SO_x additives deactivation [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, **45**: 2 646–2 650
- [9] Lowell P S, Schwitzgebel K, Parsons T B. Selection of metal oxides for removing SO₂ from flue gas [J]. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, 1971, **10** (3): 384–390
- [10] Bertolacini R J, Chesterton, Lehmann G M, *et al.* Catalytic cracking with reduced emission of sulfur oxides. US [P], 3835031, 1973
- [11] Jae L S, Jun H K, Kim J C, *et al.* Regnerable MgO-based SO_x removal sorbents promoted with cerium and iron oxide in RFCC [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**, 9 973–9 978
- [12] Lee S J, Jung S Y, Lee S C, *et al.* SO₂ removal and regeneration of MgO–Based sorbents promoted with titanium oxide [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, **48**, 2 691–2 696
- [13] Lee S J, Lee S C, Jung S Y, *et al.* Improving the SO₂ absorption rate of CeFeMg-based sorbent promoted with titanium promoter [J]. *Korean J. Chem. Eng.*, 2009, **26** (5): 1 286–1 290
- [14] Dimitriadis V D, Vasalos I A. Evaluation and kinetics of commercially available additives for SO_x control in fluid catalytic cracking units [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1992, **31**: 2 741–2 748
- [15] Wen B, He M-Y, Costello C. Simultaneous catalytic removal of NO_x, SO_x and CO from FCC regenerator [J]. *Energy Fuels*, 2002, **16**: 1 048–1 053
- [16] Corma A, Palomares A E, Rey F, *et al.* Simultaneous catalytic removal of SO_x and NO_x with hydrotalcite–derived mixed oxides containing copper, and their possibilities to be used in FCC units [J]. *J. Catal.*, 1997, **170**: 140–149
- [17] NPRA, AM–88–49
- [18] Ke Xiao-ming (柯晓明). Techniques for controlling SO_x emission in FCC flue gas (控制催化裂化烟气中 SO_x 排放的技术) [J]. *Petroleum Refinery Engineering* (炼油设计), 1999, **29** (8): 50–54
- [19] Qian Bo-zhang (钱伯章). The present development of sulfur transfer additives in FCC (催化裂化硫转移助剂发展现状) [J]. *Natural Gas and Oil* (天然气与石油), 2003, **66**
- [20] Chen De-sheng (陈德胜), Hou Dian-guo (侯典国). Commercial application of promoter for SO_x removal in FCC flue gas (催化裂化烟气 SO_x 转移助剂的工业应用) [J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals* (石油炼制与化工), 2003, **34** (4): 43–48
- [21] Tian Hui-ping (田辉平). Sulfur management in FCC process—latest application of catalyst technology (FCC 过程的硫管理——催化剂技术的新应用). *Acta Petroleisica* (*Petroleum Processing Section* (石油学报 (石油加工))), 2010 (增刊): 82–87
- [22] van Broekhoven E H. Catalyst composition and absorbent which contain an anionic clay. US [P], 4866019, 1989
- [23] Vierheilg A A. Process for making, and use of, anionic clay materials. US [P], 7112313, 2006
- [24] Yang Piao-ping (杨飘萍), Wu Tong-hao (吴通好). The structural properties, synthesis and catalytic application of hydrotalcites (水滑石的结构性质、合成及催化应用) [J]. *Petrochemical Technology & Application* (石化技术与应用), 2005, **23** (1): 61–66
- [25] Waccar Angelo. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays [J]. *Catal. Today.*, 1998, **42**: 53
- [26] Canani F, Trifiro F, Vaccari A. Hydrotalcite-type anio-

- nic clays: Preparation, properties and applications [J]. *Catal. Today.*, 1991, **11**(2): 173–301
- [27] Yang Xi-yao (杨锡尧), Ren Shao-ling (任韶玲), He Hui (何 晖), *et al.* Preparation and physicochemical characterization of novel catalyst material Mg-Al complex oxides (新型催化剂载体材料—镁铝复合氧化物的制备及其物理化学性质)[J]. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化), 1996, **10**(2): 88–94
- [28] Polato C M S, Henriques C A, Neto A A, *et al.* Synthesis, characterization and evaluation of CeO_2/Mg , Al – mixed oxides as catalysts for SO_x removal[J]. *J. Mol. Catal. A.*, 2005, **241**: 184–193
- [29] Polato C M S, Henriques C A, Rodrigues A C C, *et al.* De- SO_x additives based on mixed oxides derived from Mg, Al-hydrotalcite-like compounds containing Fe, Cu, Co or Cr[J]. *Catal. Today.*, 133–135 (2008) 534–540
- [30] Polato C M S, Rodrigues A C C, Monteiro J L F, *et al.* Monteiro J L F, *et al.* High surface area Mn, Mg, Al-spinels as catalyst additives for SO_x abatement in fluid catalytic cracking units [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **49**: 1 252–1 258
- [31] Pereira H B, Polato C M S, Monteiro J L F, *et al.* Mn/Mg/Al-spinels as catalysts for SO_x abatement; Influence of CeO_2 incorporation and catalytic stability[J]. *Catal. Today*, 2010, 149: 309–315
- [32] Zhu Hong-fa (朱洪法). The preparation and application technologies of catalyst support(催化剂载体制备及应用技术) [M]. Beijing: Pet Ind Press(北京: 化学工业出版社), 2002
- [33] Wang J A, Chen L F, Limas-Ballesteros R, *et al.* Evaluation of crystalline structure and SO_2 storage capacity of a series of composition-sensitive De- SO_2 catalysts[J]. *J. Mol. Catal. A*, 2003, **194**: 181–193
- [34] Xu Z P, Lu G Q. Hydrothermal synthesis of layered double hydroxides (LDHs) from mixed MgO and Al_2O_3 : LDH formation mechanism[J]. *Chem. Mater.*, 2005, **17**: 1 055–1 062
- [35] Valente J S, Cantu M S, Figueras F. A simple environmentally friendly method to prepare versatile hydrotalcite-like compounds [J]. *Chem. Mater.*, 2008, **20**: 1 230–1 232
- [36] Constantino V R L, Pinnavaia T J. Basic properties of $\text{Mg}_{1-x}^{2+}\text{Al}_x^{3+}$ layered double hydroxides intercalated by carbonate hydroxide, chloride, and sulfate anions [J]. *Inorg. Chem.*, 1995, **34**: 883–892
- [37] Sun G, Sun L, Wen H, *et al.* From layered double hydroxide to spinel nanostructures: facile synthesis and characterization of nanoplatelets and nanorods [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**: 13 375–13 380
- [38] Cheng W P, Yu X Y, Wang W J, *et al.* Synthesis, characterization and evaluation of Cu/MgAlFe as novel transfer catalyst for SO_x removal [J]. *Catal. Commun.*, 2008, **9**: 1 505–1 509
- [39] Wang J A, Chen L F, Limas-Ballesteros R, *et al.* Evaluation of crystalline structure and SO_2 storage capacity of a series of composition-sensitive De- SO_2 catalysts [J]. *J. Mol. Catal. A*, 2003, **194**: 181–193
- [40] Zecchina A, Lamberti C, Bordiga S. Surface acidity and basicity: general concepts [J]. *Catal. Today*, 1998, **41**: 169–177
- [41] Busca G. Bases and basic materials in industrial and environmental chemistry: a review of commercial processes [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, **48**: 6 486–6 511
- [42] Menezes A O, Silva P S, Hernandez E P, *et al.* Tuning surface basic properties of nanocrystalline MgO by controlling the preparation conditions. *Langmuir*[J], 2010, **26**(5): 3 382–3 387
- [43] Tanabe, K.; Misono, M.; Ono, Y.; Hattori, H. Acid and base centers: structure and acid – base property [M]. *Studies in the Surface Science and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 1989, **51**: 27–30
- [44] Climent M J, Corma A, Iborra S, *et al.* Activated hydrotalcites as catalysts for the synthesis of chalcones of pharmaceutical interest [J]. *J. Catal.*, 2004, **221**(2): 474–482
- [45] Kodansha, *et al.* (田部浩三(日)等主编). Zheng Lubin, *et al.* transl(郑禄彬, 译). New solid acids and bases their catalytic properties(新固体酸和碱及其催化作用)[M]. Beijing: Chem Ind Press(北京: 化学工业出版社), 1992
- [46] Jiang De-en (江德恩), Zhao Bi-ying (赵璧英), Xie You-chang(谢有畅). Thermal decomposition behavior of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and basicity of $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (硝酸镁在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的热分解及 $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的碱性) [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 2000, **16**(2): 105–112
- [47] Yang X Y, Ren S L, He H, *et al.* Preparation and Physicochemical Characterization of Novel Catalyst Material Mg-Al Complex Oxides[J]. *J. Mol. Catal. (China)*, 1996, **10**(2): 88–94
- [48] Zhu Ren-fa (朱仁发), Dai Ya (戴 亚), Li Cheng-lie (李承烈). Study on oxidization absorb sulphur of De- SO_x additives by in situ-TG (脱硫助剂氧化吸硫原位还

- 原研究[J]. *J. Norm. Anhui Uni. Natural Science*(安徽师范大学学报(自然科学版)), 1999, **22**(4): 342–345
- [49] Can F, Travert A, Ruaux V, *et al.* FCC gasoline sulfur reduction additives: mechanism and active sites[J]. *J. Catal.*, 2007, **249**: 79–92
- [50] Wang J A, Li C L. SO₂ adsorption and thermal stability and reducibility of sulfates formed on the magnesium-aluminate spinel sulfur-transfer catalyst [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2000, **161**: 406–416.
- [51] Buchanan J S, Stern D L, Nariman K E, *et al.* *Ind. Eng. Chem. Res.* [J], 1996, **35**(5): 2 495–2 499
- [52] Cheng W C, Kim G, Peters A W, *et al.* Environmental fluid catalytic cracking technology [J]. *Catal. Rev.*, 1998, **40**: 39–79
- [53] Luo T, Gorte R J. Characterization of SO₂-poisoned ceria-zirconia mixed oxides [J]. *Appl. Catal. B*, 2004, **53**: 77–85
- [54] Jiang R Y, Shan H H, Li C Y, *et al.* Preparation and characterization of Mn/MgAlFe as transfer catalyst for SO_x abatement [J]. *J. Nat. Gas Chem.*, 2011, **20**: 191–197
- [55] Roncolatto R E, Cardoso M J B, Lam Y L, *et al.* FCC SO_x additive deactivation [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, **45**: 2 646–2 650
- [56] Kim G, Juskelis M V. Catalytic reduction of SO₃ stored in SO_x transfer catalysts A temperature – programmed reaction [J]. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1996, **101**: 137–142
- [57] Wang J A, Zhu Z L, Li C L. Pathway of the cycle between the oxidative adsorption of SO₂ and the reductive decomposition of sulfate on the MgAl_{2-x}Fe_xO₄ catalyst [J]. *J. Mol. Catal. A*, 1999, **139**: 31–41
- [58] Yoo J S, Bhattacharyya A A, Radlow sk C A. De-SO_x catalyst: The role of iron in iron mixed solid solution spinels MgO MgAl_{2-x}Fe_xO₄ [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1992, **31**(5): 1 252–1 258
- [59] Jang L, Wei M, Xu X, *et al.* SO_x oxidation and adsorption by CeO₂/MgO: synergistic effect between CeO₂ and MgO in the fluid catalytic cracking process [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, **50**: 4 398–4 404
- [60] Sun N, Klabunde K J. Nanocrystal metal oxide-chlorine adducts: selective catalysts for chlorination of alkanes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**: 5 587–5 588
- [61] Koper O B, Lagadic I, VOlochin A, *et al.* Alkaline-earth oxide nanoparticles obtained by aerogel methods. Characterization and rational for unexpectedly high surface chemical reactivities [J]. *Chem. Mater.*, 1997, **9**: 2 468–2 480
- [62] Klabunde K J, Stark J, Koper O, *et al.* . Nanocrystals as stoichiometric reagents with unique surface chemistry [J]. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**: 12 142–12 153
- [63] Dohn lek Z, Smith R S, Kay B D. Adsorption dynamics and desorption kinetics of argon and methane on MgO (110) [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**: 8 360–8 366
- [64] Wormsbecher R F, Kim G. Sulfur reduction in FCC gasoline. US [P], 5376608, 1994
- [65] Li Chun-yi(李春义), Shan Hong-hong(山红红), Ma An(马安), *et al.* CN[P]. 01136971 (中国专利), 2002
- [66] Myrstad T, Engan H, Seljestokken, B, *et al.* Sulphur reduction of fluid catalytic cracking (FCC) naphtha by an in situ Zn/Mg(Al)O FCC additive[J]. *Appl. Catal. A*, 1999, **187**: 207–212