

M/MnAl 类混合氧化物的合成及其 FCC 硫转移性能的研究

姜瑞雨, 山红红, 李春义, 井维健, 杨朝合

(中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室, 山东 青岛 266555)

摘要: 采用酸胶溶法制备不同金属氧化物硫转移剂, 用模拟 FCC 反应装置的微型固定床反应器, 重点考察了不同硫转移剂的氧化吸附性能及其含量对脱硫性能的影响。结果表明, 5 种硫转移剂均具有不同程度的氧化吸硫性能, 不同金属氧化物硫转移剂的吸附性能为: Co-MnAlO > Zn-MnAlO > Cu-MnAlO > Sr-MnAlO > Ba-MnAlO。

关键词: 硫转移剂; 混合氧化物; 酸胶溶法合成; 氧化吸附脱硫

中图分类号: TE624.41; O643.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)12-0057-03

Synthesis, characterization and evaluation of M/MnAl as novel transfer catalyst for SO_x removal

JIANG Rui-yu, SHAN Hong-hong, LI Chun-yi, JING Wei-jian, YANG Chao-he
(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (East China),
Qingdao 266555, China)

Abstract: The M/MnAl mixed oxides are prepared by acid-processed gelatin method with different metals and tested for SO₂ removal under conditions similar to those in FCC units. The property of oxidation adsorption of different sulfur-transfer agents and the effects of sulfur-transfer agent content on the sulfur transfer are studied. The results show that all of five sulfur-transfer agents have catalytic activity for SO₂ removal. The order of catalytic activity for SO₂ uptake is as follows: Co-MnAlO > Zn-MnAlO > Cu-MnAlO > Sr-MnAlO > Ba-MnAlO.

Key words: sulfur-transfer catalyst; mixed oxide; acid-gel method; SO_x oxidative adsorption

SO_x 是重要的空气污染物和酸雨形成的前兆, 据报道炼油厂产生的 SO₂ 占其总排放量的 6% ~ 7%, 仅催化裂化就占 SO₂ 总排放量的 4.50% ~ 5.25%^[1]; FCC 再生烟气中硫化物 (SO₂ 和 SO₃) 含量增加, 导致污染环境、危害人类健康, 同时也严重腐蚀装置^[2-3], 所以 FCC 排放物中硫化物倍受关注。而降低 FCC 再生器中的 SO_x 排放的主要方法有烟道气洗涤、原料油脱硫和催化法脱 SO_x (硫转移剂法)。相比之下, 采用催化法脱 SO_x 不需要改造装置, 且操作简便, 是一条既经济又有效的技术途径^[4-6], 因此向 FCC 催化剂中添加硫转移剂, 是减少 SO_x 污染的有效措施也是现今的研究热点之一。镁铝尖晶石或负载稀土的镁铝尖晶石型硫转移剂是近年发展比较成熟的一种硫转移剂, 已有研究者对其制备方法^[7]、组成、水热稳定性、脱硫效果、各活性组分的作用机理进行了探讨^[8-9], 也对部分产品进行了工业实验^[10]。而对比不同作者报道的结果, 很少对比报道不同金属氧化物硫转移剂的吸附能力。笔者以拟薄水铝石为铝源, 采用酸胶溶法制备 M/MnAl 类混合氧化物前驱体, 经焙烧制得混合氧化物类硫转移剂, 然后利用实验室自制的脱硫评价

设备, 初步确定了不同金属氧化物硫转移剂的吸附性能。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

拟薄水铝石, 中国铝业股份有限公司; SO₂ 气体 (含 SO₂ 5.17%), 山东省半导体研究所特种气体厂; 浓盐酸; 质量分数 50% 的 Mn(NO₃)₂ 溶液; Co(NO₃)₂、Cu(NO₃)₂、Zn(NO₃)₂、Sr(NO₃)₂ 和 Ba(NO₃)₂, 均为分析纯。

微型固定床反应器; 德国 Testo 公司 350 EPA 型烟气分析仪; 荷兰帕纳科公司 X'Pert PRO 衍射仪 (XRD), 采用 Cu K_α 靶; 美国 Termo Nicolet 公司 Nexu STM 型红外光谱仪 (FT-IR); 北京博渊精准科技发展有限公司 DTU-2A 型热分析仪 (TG-DTA)。

1.2 硫转移剂的制备

首先按照比例称取一定量的拟薄水铝石, 缓缓加入烧杯中, 之后加入适量蒸馏水, 搅拌 3 ~ 5 min; 称一定量的盐酸, 逐滴加入到搅拌的浆液中, 待形成均匀的凝胶后, 放入 65℃ 水浴中调节 pH 至适宜范围; 取出凝胶加入一定量的硝酸锰搅拌均匀, 并按硫

收稿日期: 2010-07-14

作者简介: 姜瑞雨 (1980-), 男, 博士生; 李春义 (1969-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事石油加工方面的研究, 通讯联系人, 0532-86981862, chyli@upc.edu.cn。

转移剂组成的不同称取一定量的硝酸钴、硝酸铜、硝酸锌、硝酸锶和硝酸钡分别加入到凝胶中,充分搅拌 2 h,放入 140℃ 烘箱中干燥 8 h,再放入 700℃ 马弗炉中焙烧 2 h,然后研磨并筛分 80 ~ 120 目的颗粒,制得硫转移剂备用。

1.3 硫转移剂的活性评价

利用模拟 FCC 反应装置的微型固定床反应器,评价硫转移剂的性能。首先称取 0.500 g 左右的样品加入固定床反应器,通 200 mL/min 氮气同时升温至 700℃;其次分别控制 SO₂ 和空气流量混合通入固定床反应器,流量分别为 20 mL/min、200 mL/min,混合 SO₂ 体积分数为 1 900 × 10⁻⁶。

2 结果与讨论

2.1 硫转移剂活性评价实验

2.1.1 金属氧化物硫转移剂的影响

将 0.500 g 左右样品加入反应器,考察不同金属氧化物硫转移剂对 SO₂ 的脱除影响,结果见表 1。

表 1 不同体系硫转移剂脱硫效果

样品	SO ₂ 体积分数/10 ⁻⁶				
	S ₀ -1	S ₀ -2	S ₀ -3	S ₀ -4	S ₀ -5
	Co-MnAlO	Zn-MnAlO	Cu-MnAlO	Sr-MnAlO	Ba-MnAlO
0 ~ 20 min	5	8	5	7	6
20 ~ 40 min	5	16	137	263	454
40 ~ 60 min	55	298	395	777	1800
60 ~ 80 min	710	1651	1796	1843	—
80 ~ 100 min	1806	—	—	—	—

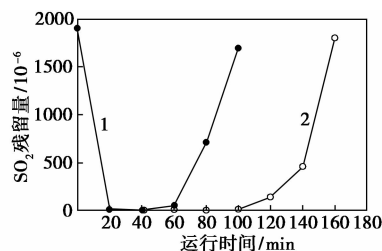
注:样品按 Al/(Al + Mn + M²⁺) = 0.5, M²⁺/Mn = 0.3 制备。

据文献[11]报道,硫吸收水平的理论计算假设认为只有含镁混合氧化物能吸收硫,形成硫酸盐。该实验中 5 种硫转移剂均具有不同程度的氧化吸硫性能,脱硫性能对比趋势见表 1 所示,结果表明 SO_x 吸附性能顺序是: S₀-1 > S₀-2 > S₀-3 > S₀-4 > S₀-5。

2.1.2 金属比例对氧化脱硫的影响

将 0.500 g 左右样品加入反应器,考察不同比例对氧化脱硫的影响,结果如图 1 所示。

随着比例关系 Al/(Al + Mn + M²⁺) = 0.25 的减小、Mn、Co 含量的增加,SO₂ 的脱除效果有增加趋势,即图 1 中曲线 2 所示结果。S₁-1 具有较高的脱硫效率,较低的 SO₂ 含量可维持 120 min 基本不变。而 Polato C M S、Pereira H B 等^[5-6]曾报道 Al/(Al +



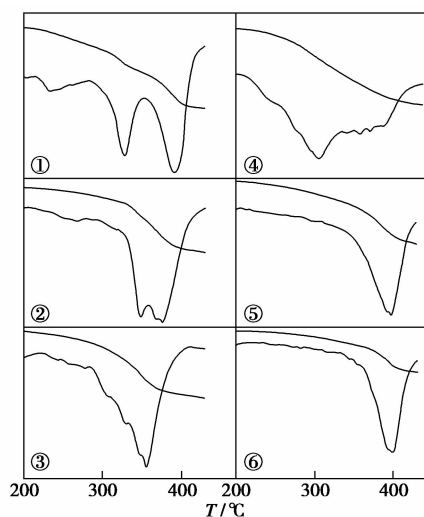
1—S₀-1 [Al/(Al + Mn + M²⁺) = 0.5, M²⁺/Mn = 0.3];
2—S₁-1 [Al/(Al + Mn + M²⁺) = 0.25, M²⁺/Mn = 0.3]

图 1 不同金属比例硫转移剂脱硫效果图

Mn + M²⁺) = 0.5 的比例关系氧化吸附 SO₂ 的效果较好,该实验中研究结果不同,可能与制备方法不同有关。导致不同程度氧化吸硫性能的原因是 Al/(Al + Mn + M²⁺) > 0.33 时,相邻的 Al³⁺ 数量增加,增加的阳离子之间的排斥力扩大了 Al³⁺ 之间的距离,不同金属离子扩散到样品的晶格结构中,不断沉积在内孔壁上,影响脱硫效果。

2.2 TG-DTA 分析

将 140℃ 干燥的硫转移剂前驱体分别做 TG-DTA 分析,结果见图 2。



1—MnAl-HT; 2—CoMnAl-HT; 3—ZnMnAl-HT;
4—CuMnAl-HT; 5—SrMnAl-HT; 6—BaMnAl-HT

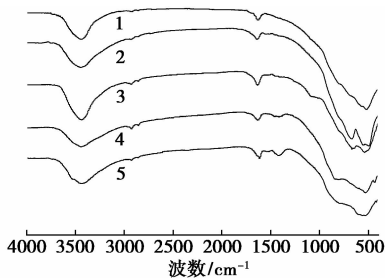
图 2 不同硫转移剂前驱体 TG-DTA 谱

从图 2 可知,其中 MnAl-HT 主要有 2 个大的失重区间,在 200℃ 左右出现失重峰,失重率为 3.2%,失重部分应是未被完全蒸发的物理吸附水;直到 350℃ 前后出现 2 个很强的失重峰,应是 MnAl-HT 的分解,从 230 ~ 400℃ 失重率为 27.6%,失重部分应为层间结构水;650℃ 以后 MnAl-HT 具有好的热稳定性。CoMnAl-HT 在 350℃ 出现 2 个应是 CoMnAl-HT 分解峰,而其他 4 种硫转移剂出现的是

单峰,且分解温度差别不大。另外,考虑到 FCC 再生器温度,选用 700℃ 作为焙烧温度。

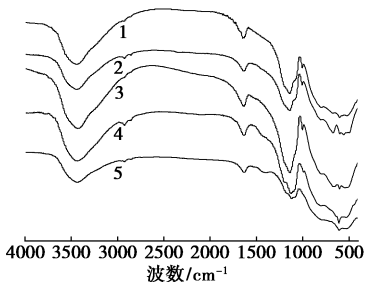
2.3 FT-IR 分析

金属氧化物的红外吸收信号主要分布在中红外和远红外区,并且主要集中于 1 150 ~ 50 cm⁻¹ 范围内。图 3 为不同金属体系硫转移剂的红外光谱,各样品具有相似的红外光谱特征。经热处理后,高频区的一OH 伸缩振动尖峰消失^[12],表明金属氢氧化物已经完全分解为金属氧化物,但谱图中 3 500 ~ 3 400 cm⁻¹ 仍出现宽峰应为 H₂O 的一OH 伸缩振动,由样品的物理吸附水引起的;其次在 668. 16、537. 87 cm⁻¹, 668. 52、549. 67 cm⁻¹, 514. 06 cm⁻¹, 530. 86、433. 87 cm⁻¹, 529. 17 cm⁻¹ 附近出现的峰应该分别代表复合氧化物中部分金属 Co、Zn、Cu、Sr 和 Ba 与氧形成的 Co—O、Zn—O、Cu—O、Sr—O 和 Ba—O 特征峰,其可利用金属形成的一O—M—O—桥键与其他金属通过化学键形成网络结构。另外,红外光谱吸收带频率的变化说明,振动吸收频率与 M—O 之间的键作用力有关,随着体系组成的变化,金属分布状况应该发生了改变。



1—S₀-3; 2—S₀-2; 3—S₀-1; 4—S₀-4; 5—S₀-5

图 3 不同硫转移剂的 FT-IR 谱



1—S₀-3; 2—S₀-2; 3—S₀-1; 4—S₀-4; 5—S₀-5

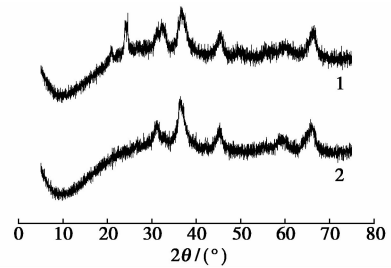
图 4 不同硫转移剂使用后的 FT-IR 谱

为确定 SO₂ 在吸附脱硫后的变化,用 FT-IR 测定了不同体系吸附后的样品,见图 4。5 个吸附后的样品在 1 140、1 020 cm⁻¹ 附近均出现 S=O 双键和 O—S—O 单键的伸缩振动吸收峰。这表明该系列样品应该存在由 SO₂ 产生强烈吸附和反应的活

性位。

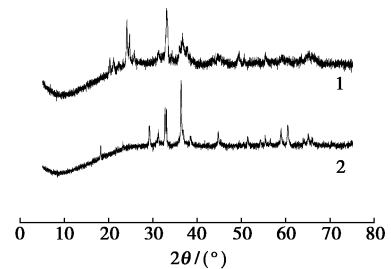
2.4 XRD 分析

图 5、图 6 是不同比例金属氧化物对氧化脱硫影响的 XRD 分析。图 5 中曲线 2 明显可见游离态 Al₂O₃、Mn₃O₄、Co₃O₄ 的特征峰,峰型比较明显,且焙烧后 Mn、Co 都存在 +2、+3 2 个价态。对比曲线 1 Mn³⁺ 已经全部转化成 Mn²⁺,以 MnSO₄ 形式存在。可见, Mn 的引入有利于 SO₂ 的氧化吸附形成 MnSO₄,在氧化吸附中 Mn³⁺ 应是活性中心,过量的氧气把 Mn²⁺ 氧化成 Mn³⁺,当 SO₂ 氧化成 SO₃ 时, Mn³⁺ 被还原成 Mn²⁺ 从而形成 MnSO₄。而游离态的 Al₂O₃、Co₃O₄ 在反应前后基本没有明显变化。



1—S₀-1 使用前; 2—S₀-1 使用后

图 5 S₀-1 混合氧化物使用前后 XRD 谱 [Al/(Al + Mn + M²⁺) = 0.5]



1—S₁-1 使用前; 2—S₁-1 使用后

图 6 S₁-1 混合氧化物使用前后 XRD 谱 [Al/(Al + Mn + M²⁺) = 0.25]

随着 Al 含量的减少, XRD 谱图没有明显的 Al₂O₃ 特征峰,见图 6 中曲线 1 和曲线 2,表明 Al 在该体系中应该具有较好的分散度;且焙烧后 Mn、Co 都存在 +2、+3 2 个价态,峰型比较明显。曲线 2 中 Mn³⁺ 已经全部转化成 Mn²⁺, Co³⁺ 也有部分转化成 Co²⁺,以硫酸盐形式存在。可见, Co 的引入也有利于 SO₂ 的氧化吸附,在氧化吸附中 Co³⁺ 应该是活性中心,过量的氧气把 Co²⁺ 氧化成 Co³⁺,当 SO₂ 氧化成 SO₃ 时, Co³⁺ 被还原成 Co²⁺ 从而形成 CoSO₄。

(下转第 61 页)

售分析纯试剂。美国 Agilent 公司 HP1100 型液相色谱仪;美国 phenomenex 公司 Luna C18 (2) 液相色谱柱。

1.2 实验方法

参考文献[4]中消旋正丁基苯酐的化学拆分方法:先将消旋正丁基苯酐(1)在氢氧化钠水溶液中开环,然后酸化,得到开环产物(2)的溶液,之后与左旋 α -苯乙胺(3)形成2个非对映异构体胺盐的混合物,即化合物(4)和化合物(5),然后将二者用丙酮重结晶2次得到左旋正丁基苯酐(6)的左旋 α -苯乙胺盐(4),再将该胺盐解离,在酸性条件下重新环合得到左旋正丁基苯酐(6)。反应式如图1所示。

笔者在实验中发现,采用该法进行正丁基苯酐的拆分,产物(6)的收率和光学纯度难以同时达到理想结果。经分析认为,造成拆分结果不理想的主要原因是当重结晶温度偏低时,2个非对映异构体胺盐化合物(4)和化合物(5)在丙酮中的溶解度差异不足以使二者很好地分离,而温度过高又容易导致化合物(4)分解后环合生成化合物(6),留在丙酮中无法单独分离,从而影响收率。

基于此,笔者对这一拆分方法进行了改进,利用可逆反应的平衡移动原理,使用丙酮与一定量的

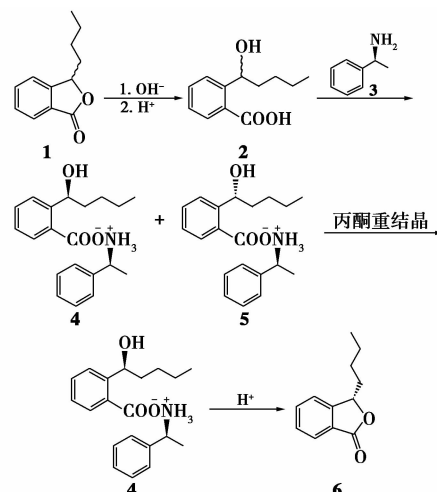


图1 消旋正丁基苯酐的拆分方法

左旋 α -苯乙胺(3)的混合溶液在高于40℃的温度下对化合物(4)和化合物(5)的混合物进行重结晶,使化合物(4)的热分解反应逆向进行,从而抑制了该反应的发生,进而提高了化合物(6)的收率及其光学纯度。

1.2.1 (±)-2-(1-羟戊基)苯甲酸(2)的制备

在5 L反应瓶中,投入化合物(1)190.24 g (1.00 mol),去离子水1 000 mL,氢氧化钠60.0 g (1.50 mol),搅拌20 min,固体完全溶解。将体系

(上接第59页)

而游离态 Al_2O_3 含量的多少,是影响Co在该体系中能否形成活性中心的重要原因。

3 结语

①以拟薄水铝石为铝源制得新型FCC硫转移剂,不同硫转移剂的吸附性能顺序为: $S_0-1 > S_0-2 > S_0-3 > S_0-4 > S_0-5$;且当 $Al/(Al + Mn + M^{2+}) = 0.25$ 、 $Co/Mn = 0.3$ 时,氧化吸附脱硫效果较好;

②采用酸胶溶法制得的硫转移剂,通过FT-IR、XRD验证Mn、Co都具有脱硫的性能,且分别形成硫酸盐;混合氧化物是具有良好性能的新型硫转移剂。

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] Jae L S, Jun H K, Jung S Y, 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.
- [3] Wang J A, Chen L F, Li C L. Roles of cerium oxide and the reducibility and recoverability of the surface oxygen species in the CeO₂/MgAl₂O₄ catalysts[J]. J Mol Catal, 1999, 139: 315-323.

- [4] 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: 1505-1509.
- [5] Polato C M S, Rodrigues A C C, 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: 1252-1258.
- [6] 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 CeO₂ incorporation and catalytic stability[J]. Catal Today, 2010, 149: 309-315.
- [7] 钱明生, Awad A N, 谭乐成, 等. 脱硫催化剂的酸法制备及性能研究[J]. 华东理工大学学报, 1997, 23(2): 182-186.
- [8] 朱仁发, 王思珏, 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.
- [9] 崔秋凯, 冉晓丽, 许孝玲, 等. FCC镁铝尖晶石硫转移剂的脱硫效果及稳定性研究[J]. 石化技术与应用, 2008, 26(6): 536-540.
- [10] 蒋文斌, 冯维成, 谭映临, 等. RFS-C硫转移剂的试生产及工业试用[J]. 石油炼制与化工, 2003, 34(12): 21-25.
- [11] Polato C M S, Henriques C A, Neto A A. Synthesis, characterization and evaluation of CeO₂/Mg, Al-mixed oxides as catalysts for SO_x removal[J]. J Mol Catal A, 2005, 241: 184-193.
- [12] 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]. Applied Surface Science, 2000, 161: 406-416. ■