

# MgAlZnFeCe 类水滑石水热合成、表征及其 FCC 硫转移性能的研究

赵月昌<sup>1</sup>, 刘玲<sup>1</sup>, 程文萍<sup>1</sup>, 吴海虹<sup>1</sup>, 杨建国<sup>1,2</sup>, 何鸣元<sup>1</sup>

(1. 华东师范大学 化学系, 上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室, 上海 200062; 2. Energy Institute, College of Earth and Mineral Sciences, Pennsylvania State University, University Park, PA 16802, USA)

**摘要:** 分别以 MgO 为镁源, 拟薄水铝石为铝源, 以 Zn、Fe、Ce 的氯化盐为助剂, 水热法合成了 MgAlZnFeCe 类水滑石前驱体, 经过 700℃ 焙烧 6h 后, 制得新型 FCC 硫转移剂 MgAlZnFeCe 复合氧化物。运用 XRD、TG-DTA 等对硫转移剂及其前驱体的结构和物化性能进行了表征; 在模拟 FCC 反应再生条件下, 采用改装的 WRP-3 热重天平评价了硫转移剂的氧化吸硫和还原脱硫的性能。结果表明, 采用水热法合成的前驱体材料具有典型的类水滑石结构, 但 MgO 不能完全进入水滑石相, 以 Mg(OH)<sub>2</sub> 的形式存在; 类水滑石材料经过焙烧后得到复合氧化物 MgAlZnFeCe-LDOs, 在 FCC 再生烟气硫转移中具有良好的饱和吸附硫容量和氧化吸硫速率, 10min 可达到 1.16g/g 的饱和吸附能力, 同时具有较强的还原脱硫能力。

**关键词:** 硫转移剂; 类水滑石; 水热合成; 氧化吸硫; 还原脱硫

中图分类号: O643

文献标识码: A

## Hydrothermal Synthesis of MgAlZnFeCe Hydrotalcite-like Precursors and Their Complex Oxides for Application in FCC De-SO<sub>x</sub>

ZHAO Yue-Chang<sup>1</sup>, LIU Ling<sup>1</sup>, CHENG Wen-Ping<sup>1</sup>, WU Hai-Hong<sup>1</sup>, YANG Jian-Guo<sup>1,2</sup>, HE Ming-Yuan<sup>1</sup>

(1. Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Process, Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062, China; 2. Energy Institute, College of Earth and Mineral Sciences, Pennsylvania State University, University Park, PA 16802, USA)

**Abstract:** MgAlZnFeCe hydrotalcite-like precursors were prepared by a hydrothermal method using MgO as magnesium resource and pseudoboehmite as aluminum resource, and using metal chlorides of Zn, Fe and Ce as catalytic additives. MgAlZnFeCe complex oxides were prepared by decomposition of MgAlZnFeCe hydrotalcite-like precursors at 700℃ for 6h, which were used for the removal of SO<sub>x</sub> from FCC flue gas. XRD, TG-DTA analysis show that hydrotalcite-like compound is the major component while the minor phase is Mg(OH)<sub>2</sub> as the impure phase. The results of SO<sub>x</sub> adsorption-reduction test show that the novel catalyst MgAlZnFeCe-LDO reaches 1.16g/g of total saturation adsorption capacity in 10min in the condition similar to that of a typical FCC, which achieves high oxidative adsorption rate, short saturation time, and large reductive capacity.

**Key words:** sulfur transfer catalyst; hydrotalcite-like compound; hydrothermal method; SO<sub>x</sub> oxidative adsorption; reductive desorption

硫化催化裂化(FCC)是炼油厂生产汽柴油的主要方法之一。随着高硫原料加工量的提高以及 FCC 装置进料中渣油和重质油的比例不断增加, FCC 再生烟气中 SO<sub>x</sub> 含量增加, 导致装置腐蚀严重, 同时污染环境、危害人类健康<sup>[1,2]</sup>。降低 FCC 再生器中的 SO<sub>x</sub>

排放的主要方法有烟道气的洗涤、原料油加氢脱硫和催化法脱 SO<sub>x</sub>(硫转移剂)。相比之下, 采用催化法脱 SO<sub>x</sub> 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<sup>[3,4]</sup>。因此硫转移剂的制备已成为现今的研究热点之一。

近年来以类水滑石为硫转移剂的前驱体,在烟道气催化脱硫方面表现出良好的活性,也逐渐被人们所关注<sup>[5,6]</sup>.目前,类水滑石的制备主要采用以可溶性金属盐作为起始原料的共沉淀方法.然而这种制备方法存在的主要问题是原料的有效利用率非常低,废水量大,固体收率也很低,这对实际生产过程不利.另外目前已商业化的硫转移剂普遍采用钒元素作为助剂<sup>[7,8]</sup>,但钒元素不仅剧毒,而且价格昂贵,同时流失的钒会转移到 FCC 主催化剂,引起分子筛的结构崩塌,造成催化剂部分永久性失活.

为了解决上述问题,本工作以 MgO 为镁源,以拟薄水铝石为铝源,以 Zn、Fe、Ce 的氯化盐为助剂,采用水热法合成了 MgAlZnFeCe-LDHs 类水滑石前驱体,再经过焙烧制得 MgAlZnFeCe-LDOs 硫转移剂.

## 1 实验部分

### 1.1 硫转移剂的合成

首先用水热法制备 MgAlZnFeCe 类水滑石.在搅拌的条件下将 MgO、拟薄水铝石的混合物加入到 70℃ 的去离子水中,之后继续搅拌 30min,得浆液 A;将一定量的 ZnCl<sub>2</sub>、FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、CeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 配成水溶液得浆液 B;在强力搅拌下将浆液 B 滴加到浆液 A 中;滴加结束后用饱和 NaOH 溶液调节溶液的 pH 值在 9~10 之间,得浆液 C;将浆液 C 在 150℃ 下老化一定时间,然后冷却、抽滤、洗涤至中性,80℃ 干燥 12h 得 MgAlZnFeCe 类水滑石.经过 700℃ 焙烧 6h 后得到硫转移剂.

### 1.2 硫转移剂的表征

采用德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪对催化剂的物相进行表征. Cu Kα 为射线源 (λ = 0.15406nm),石墨单色器,管电压 40kV,管电流 40mA,扫描速率 6°/min,扫描角度 5°~70°,扫描步长 0.01°.

采用瑞士 TGA/SDTA851° 型热分析仪进行样品的热稳定性分析.分析条件:空气气氛,升温速率为 20℃/min,分析范围为 25~900℃.

### 1.3 硫转移剂的活性评价

利用改装的 WRP-3 热重天平模拟 FCC 装置的反应条件,评价硫转移剂的性能.第一阶段:称取 2.0 mg 左右的样品放入热分析天平的瓷坩埚中,通氮气 40mL/min,以 20℃/min 的速率升温至 700℃;第二阶段:氧化吸硫,通入 SO<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> 体积比为 2:8:90 的混合气,气体总流量为 50mL/min,700℃ 恒温 40min;第三阶段:还原脱硫,热天平的温度降至 600℃,通入 H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> 体积比为 33:67 的混合气,气体总流量为 50mL/min,600℃ 恒温 40min.

活性评价参数按下式计算:

$$\text{SO}_2 \text{ 吸附容量} = \frac{\text{硫转移剂吸附时增重量}}{\text{硫转移剂的质量}}$$

$$\text{SO}_2 \text{ 脱附率} = \frac{\text{硫转移剂脱附时失重量}}{\text{硫转移剂吸附时增重量}}$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 表征

从图 1 可以看出,合成的材料具有类水滑石结构的 (003)、(006) 和 (110) 三个晶面特征衍射峰,表明合成的样品具有典型的水滑石特征,层状结构明显.在 150℃ 老化下,随着老化时间增加,样品的特征衍射峰强度呈增强的趋势,表明结晶度逐渐增强,当老化 40h 后,特征衍射峰的强度不再增大;从图 2 可以看出,当老化时间为 40h 时,样品的特征衍射峰强度随老化温度的升高而增强,但是考虑到老化温度继续升高时,会导致类水滑石层间水的脱除,不利于水滑石相的形成<sup>[9]</sup>.因此,水热合成 MgAlZnFeCe 类水滑石材料适宜的条件为:150℃ 下老化 40h.从图 1 可以看出,水热合成类水滑石材料时有微弱的水镁石 Mg(OH)<sub>2</sub> 的特征衍射峰存在,这是由 MgO 的水解产物 Mg(OH)<sub>2</sub> 未完全形成类水滑石相的原因<sup>[10]</sup>;在水滑石中引入铁和锌元素后,并没有明显的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ZnO 等晶体特征峰出现,说明铁和锌均匀分散于水滑石中.在 2θ = 28.78° 处出现了 CeO<sub>2</sub> 的特征衍射峰<sup>[11]</sup>,说明 Ce<sup>3+</sup> 离子形成的 Ce(OH)<sub>3</sub> 在干燥过程中从类水滑石相中游离出来,形成了 CeO<sub>2</sub>,表明 Ce<sup>3+</sup> 不易与镁铝锌铁形成类水滑石相,形成的是 CeO<sub>2</sub> 和镁铝锌铁类水滑石的混合相,虽然 CeO<sub>2</sub> 并不在类水滑

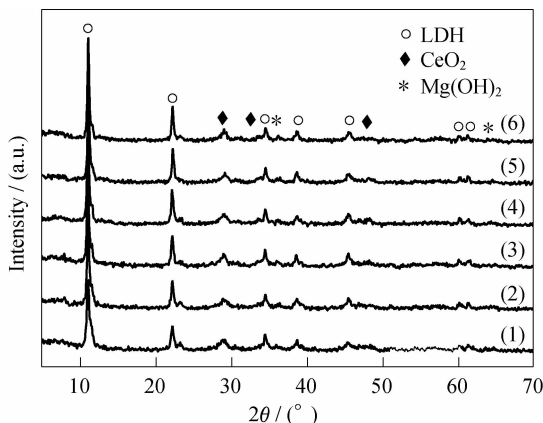


图1 150℃ 下老化不同时间的 MgAlZnFeCe-LDHs 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of MgAlZnFeCe-LDHs samples aged at 150℃ for different times

(1) MgAlZnFeCe-LDH-12h; (2) MgAlZnFeCe-LDH-19h; (3) MgAlZnFeCe-LDH-31h; (4) MgAlZnFeCe-LDH-40h; (5) MgAlZnFeCe-LDH-55h; (6) MgAlZnFeCe-LDH-62h (LDHs- Layered double hydroxides.)

石的层板上,但也是这种材料的一部分<sup>[12]</sup>.  
经过 700℃ 焙烧 6 h 后,样品的 XRD 谱(图 3)上显示有  $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$  的晶相生成,同时有尖晶石相  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  和  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  形成<sup>[3]</sup>,  $2\theta$  值为  $35.5^\circ$ 、 $62.32^\circ$ 、 $30.1^\circ$ 和 $57.2^\circ$ . 这表明焙烧后的产物已经完全失去了水滑石的层状结构,层间的  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  和羟基脱除,成为复合金属氧化物. 图 3 中没有出现铁和锌氧化物的特征峰,说明所制得的硫转移剂中的复合氧化物高度分散.  
**2.2 热重表征**  
MgAlZnFeCe 类水滑石样品的热重分析见图 4. 从图中可以看出,该材料主要有两个大的失重区间. MgAlZnFeCe 类水滑石在  $25 \sim 250^\circ\text{C}$  之间的失重为类水滑石材料的物理吸附水和层间结构水的脱除: $120^\circ\text{C}$ 左右的失重峰为类水滑石材料物理吸附水的脱除,在  $205^\circ\text{C}$ 左右的失重峰为类水滑石材料层间结构

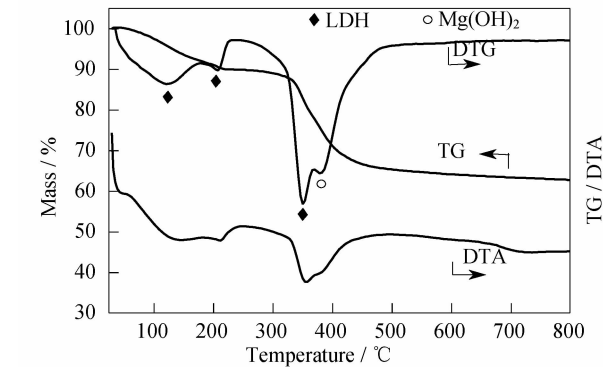


图 4 MgAlZnFeCe-LDH 样品的 TG-DTA 曲线  
Fig. 4 TG-DTA curves of MgAlZnFeCe-LDH samples

水的脱除;在  $300 \sim 450^\circ\text{C}$  的峰为脱除类水滑石层间的羟基,但在该范围内也出现了两次明显的失重峰,这也和类水滑石的失重有些区别<sup>[13,14]</sup>,在  $380^\circ\text{C}$  的失重峰是  $\text{MgO}$  水解之后未能形成水滑石相的水镁石  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的脱水失重,这点也可以从 XRD 分析和后面的还原脱硫中可以证明.

### 2.3 硫转移剂的活性评价

硫转移剂的吸硫和还原性能见图 5. 从图 5(a) 可以看到,在氧化吸硫阶段, MgAlZnFeCe 复合氧化物硫转移剂具有较快的氧化吸硫能力, 10min 后增重曲线达到平台,继续通入  $\text{SO}_2$  和  $\text{O}_2$  混合气体时重量也基本不再发生变化,说明此时已达到饱和吸附,其饱和硫容量为  $1.16\text{g/g}$ ;在还原脱硫阶段还原再生较快. 这说明采用水热法合成的类水滑石经  $700^\circ\text{C}$  焙烧 4h 后得到的复合氧化物作为硫转移剂性能良好. 在还原脱硫阶段初期,还原速度较快, 9min 后还原率达到 76%,随后还原速率有所下降,但仍可以完全还原. 结合 TG-DTA 分析,还原速率下降的原因是有部分  $\text{MgO}$  未完全进入形成复合氧化物,  $\text{MgO}$  吸硫后还原速率较慢,低于  $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$  和尖晶石的还原速率<sup>[15]</sup>. Xu 等<sup>[10]</sup>在研究 LDH 的形成和生长中也发现:以  $\text{MgO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  水热合成水滑石材料,无论是中性介质还是碱性介质,原料中的  $\text{MgO}$  均无法完全反应进入水滑石材料中,以  $\text{MgO}$  或  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的形式存在. 从图 5(b) 可以看出,这并不影响硫转移的循环使用. 综上所述可以看出, MgAlZnFeCe 复合氧化物硫转移剂具有良好的吸硫和还原性能,是一种性能优良的新型硫转移剂.

### 3 结论

1) 以  $\text{MgO}$  为镁源,以拟薄水铝石为铝源,以 Zn、Fe、Ce 的氯化盐为助剂水热合成了类水滑石材料,并以此为前驱体制备了新型 FCC 再生烟气硫转移剂 MgAlZnFeCe 复合氧化物.

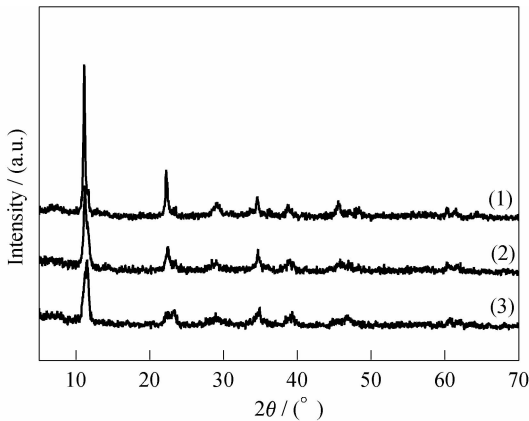


图 2 不同温度老化 40h 的 MgAlZnFeCe-LDHs 样品的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD patterns of MgAlZnFeCe-LDHs samples aged at different temperatures for 40h  
(1) MgAlZnFeCe-LDH-150℃; (2) MgAlZnFeCe-LDH-120℃; (3) MgAlZnFeCe-LDH-100℃

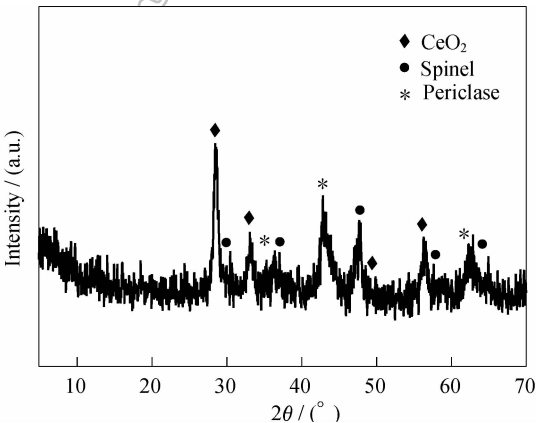


图 3 MgAlZnFeCe-LDO 样品的 XRD 图谱  
Fig. 3 XRD pattern of sample MgAlZnFeCe-LDO  
(LDO- Layered double oxide.)

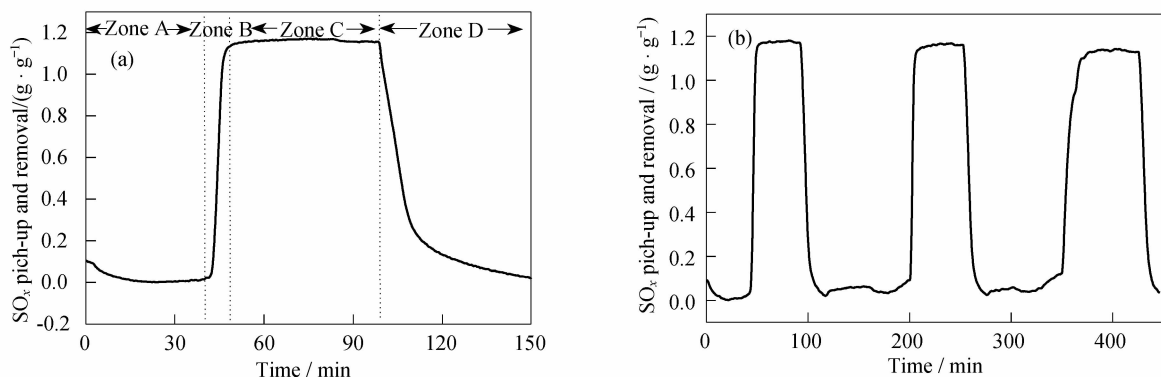


图5 MgAlZnFeCe-LDO 样品的吸硫和还原性能曲线

Fig.5 SO<sub>x</sub> Adsorption and reduction ability of MgAlZnFeCe-LDO samples

Zone A: Temperature rise period; Zone B: SO<sub>x</sub> adsorption period; Zone C: Adsorption saturation period; Zone D: SO<sub>x</sub> reduction desorption period

2) 采用水热法合成的前驱体材料具有典型的类水滑石结构,但 MgO 不能完全进入水滑石相,以 Mg(OH)<sub>2</sub> 的形式存在.

3) FCC 硫转移剂 MgAlZnFeCe 复合氧化物具有较大的饱和硫容量和较快的氧化吸硫速率,10min 即达到饱和吸附,其饱和硫容量为1.16g/g,并具有较强的还原脱硫能力,是一种性能优良的新型硫转移剂.

#### 参考文献:

- [1] Jae L S, Jun H K, Jung S Y, *et al.* *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**(26): 9973-9978.
- [2] Wang J A, Chen L F, Li C L. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 1999, **139**(2): 315-323.
- [3] Cheng W P, Yu X Y, Wang W J, *et al.* *Catalysis Communications*, 2008, **9**(6): 1505-1509.
- [4] Cantú M, López-Salinas E, Valente J S. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, **39**(24): 9715-9720.
- [5] Armor J N, Braymer T A, Farris T S, *et al.* *Appl. Catal. B*, 1996, **7**(3-4): 397-406.
- [6] Pérez-Ramírez J, Overijnder J, Kapteijn F, *et al.* *Appl. Catal. B*, 1999, **23**(1): 59-72.
- [7] 温斌,何鸣元,宋家庆,等. *环境化学*, 2000, **19**(3): 197-203.
- [8] 朱仁发,李承烈. *化工进展*, 2000, **19**(3): 22-29.
- [9] 任庆利,罗强,陈寿田,等. *西安交通大学学报*, 2005, **39**(2): 187-190.
- [10] Xu Z P, Lu G Q. *Chem. Mater.*, 2005, **17**(5): 1055-1062.
- [11] 温斌,何鸣元,宋家庆,等. *催化学报*, **21**(1): 31-34.
- [12] Cantú M, López-Salinas E, Valente J S, *et al.* *Environ. Sci. Technol.*, 2005, **39**(24): 9715-9720.
- [13] Greenwell H C, Holliman P J, Jones W, *et al.* *Catal. Today*, 2006, **114**(4): 397-402.
- [14] 程文萍,王雯娟,刘玲,等. *催化学报*, 2007, **12**(28): 1112-1116.
- [15] Bhattacharyya A A, Woltermann G M, Yoo J S, *et al.* *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1988, **27**(8): 1356-1360.