文章编号:1673-5005(2018)03-0170-07

doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2018.03.021

适用于流化催化裂化贫氧再生烟气的高效脱硫剂

张 强1,杨文慧2,金 萍3,刘 璐1

 (1.中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室,山东青岛 266580; 2.中国石油华东设计院有限公司, 山东青岛 266071; 3.山东京博石油化工有限公司,山东滨州 256500)

摘要:为改善硫转移剂在贫氧条件下的脱硫效果,采用硝酸铝、柠檬酸、活性炭等添加剂对氧化铈进行改性,通过 XRD、热重和微反等手段对改性前后氧化铈结构和脱硫活性的变化进行分析。结果表明:每种添加剂的引入都在一 定程度上降低了氧化铈的晶粒粒径,经多种添加剂复合改性后,氧化铈的晶粒从 28 nm 降到 6.5 nm;调节硝酸铝添 加剂用量,随着铝含量的增加,氧化铈的颗粒粒径不断降低,当铈铝比为 3/7 时,颗粒粒径为 4.3 nm,而储氧量则先 增加后降低;硫转移剂的脱硫活性与氧化铈的含量、储氧量、颗粒粒径密切相关;改性后硫转移剂的贫氧脱硫活性明 显高于未改性样品,在铈铝比为 7/3 时,硫转移剂的贫氧脱硫活性达到最优,饱和硫容时间是未改性样品的 1.4 倍。 关键词:硫转移剂;贫氧脱硫;流化催化裂化

中图分类号:TQ 032 文献标志码:A

引用格式:张强,杨文慧,金萍,等.适用于流化催化裂化贫氧再生烟气的高效脱硫剂[J].中国石油大学学报(自然科学版),2018,42(3):170-176.

ZHANG Qiang, YANG Wenhui, JIN Ping, et al. High efficient desulfurizing agents for FCC lean oxygen regenerated flue gas [J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science), 2018, 42(3):170–176.

High efficient desulfurizing agents for FCC lean oxygen regenerated flue gas

ZHANG Qiang¹, YANG Wenhui², JIN Ping³, LIU Lu¹

State Key Laboratory of Heavy Oil Processing in China University of Petroleum(East China), Qingdao 266580, China;
 CNPC East China Design Institute Company Limited, Qingdao 266071, China;

3. Shandong Chambroad Petrochemicals Company Limited, Binzhou 256500, China)

Abstract: In this study, the aluminum nitrate, citric acid and activated carbon were employed as promotors for cerium oxide to improve its desulfurization activity in oxygen-lean FCC flue gas condition. The physico-chemical properties of cerium oxide catalysts before and after promotion treatments were characterized by XRD, thermogravimetry analysis and micro-reaction technique. The results show that the particle size of catalysts is always decreased after the modifications with one or more additives, the latter of which is more effective and results in a significantly reduction of particle size from 28 to 6.5 nm. Further study indicates that the particle sizes of samples decrease with the increase in the additive amount of aluminium nitrate. The particle size is 4.3 nm, when Ce/Al ratio is 3/7. And the capacity of oxygen storage increased first and then decreased. It is also found that the desulfurization activity of catalysts strongly depends on the content of Ce₂O₃, capacity of oxygen storage, and particle size. And the desulfurization activity of the modified sulfur transfer agent is much higher than that of the unmodified one. When the Ce/Al ratio is 7/3, the maximum desulfurization activity can be reached, which is about 1.4 times than that of unmodified sample.

Keywords: sulfur transfer agent; lean oxygen condition; fluid catalytic cracking

基金项目:国家自然科学基金项目(21406270)

作者简介:张强(1979-),女,副教授,博士,研究方向为催化材料。E-mail:xyz@upc.edu.cn。

催化裂化系统中添加硫转移剂是一种有效降低 烟气中二氧化硫浓度的方法。硫转移剂能将再生烟 气中的二氧化硫固定在硫转移剂上,并在提升管中 以硫化氢的形式释放,随干气进入硫磺回收系统,增 产部分硫磺,具有成本低、无废物后处理并能变废为 宝的优势^[1-2]。硫转移剂脱硫效果与使用环境有一 定的关系^[3],在富氧的条件下,其具有较好的脱硫 性;在贫氧条件下,脱硫活性会有一定程度的降低。 硫转移剂中最关键的组分是氧化剂的选择. Deberry 等[4]提出了二氧化铈是一种优良的催化裂化烟气 硫转移剂助剂。张世超等^[5]通过对热力学计算证 明了具有可变价态的稀土元素铈是最有希望的脱硫 助剂氧化物。二氧化铈对二氧化硫的氧化促进作用 与其结构密不可分,通常认为二氧化铈具有面心立 方相萤石结构,可以形成 Ce(Ⅲ)和 Ce(Ⅳ)两种氧 化态,其晶体结构中的0空位缺陷具有独特的催化 活性,会产生很强的 0 传递作用[5-6];同时,晶胞中 心空隙大,对氧的移动阻碍小,晶格氧的移动能力优 于其他氧化物^[78],更适合作为烟气脱硫活性组分。 然而二氧化铈在应用中存在一定的弊端^[9],价格昂 贵,高温环境氧化铈立方萤石结构的破坏,最终导致 CeO, 储放氧性能的下降甚至丧失。改性氧化铈, 如 掺杂 Y、La、Pr、Nd、Tb、Dy、Eu, Cu、Mn、Fe、Ni、Co, Zr 等离子形成氧化铈的固溶体结构,用于提高 CeO, 的热稳定^[10]。以钒为助剂添加也可以在一定程度 上提高硫转移剂在贫氧环境下的脱硫能力,但钒的 毒性使具有环保作用的硫转移剂失去了环保意 义^[11]。以纳米级的氧化铝为阻隔剂的铈锆--铈铜固 溶体型新材料,可以有效阻止颗粒的生长^[12-13],还 能改善铈锆固溶体的储氧性能。孙淑敏等[14]采用 柠檬酸络合法合成了铈铝固溶体,并将其作为催化 剂用于柴油尾气中碳烟的氧化,结果发现相比于纯 铈氧化剂,铈铝固溶体表面晶格氧的移动性更好。 目前铈铝固溶体主要作为载体使用,笔者采用采用 硝酸铝、柠檬酸、活性炭等添加剂对氧化铈进行改 性,研究其结构变化和对硫转移剂脱硫性能的影响。

1 实 验

1.1 实验材料和仪器

实验材料:轻质氧化镁、硝酸铝、硝酸铈、柠檬酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;盐酸:36%~38%,莱阳经济技术开发区精细化工厂;拟薄水铝石,中国铝业股份有限公司。

实验仪器:电子天平、搅拌器、干燥箱、箱式电阻

炉。

1.2 试验方法

(1)制备氧化剂。未改性氧化剂:硝酸铈直接 溶于去离子水,焙烧制备氧化剂。硝酸铝改性氧化 剂:硝酸铈与硝酸铝按照一定比例加入去离子水中, 然后在80℃水浴加热搅拌3~4h,形成氧化剂前驱 体混合液,焙烧制备氧化剂。柠檬酸和硝酸铝改性 氧化剂:将硝酸铈,硝酸铝和柠檬酸按照一定的比例 加入到去离子水中,然后在80℃水浴中加热搅拌3 ~4h,形成氧化剂前驱体混合液,焙烧制备氧化剂。 复合改性氧化剂:将硝酸铈,硝酸铝和柠檬酸按照一 定的比例加入到去离子水中,添加活性炭,然后在 80℃水浴中加热搅拌3~4h,形成氧化剂前驱体混 合液,焙烧制备氧化剂。

(2)制备硫转移剂。镁铝凝胶的制备:采用溶 胶凝胶法制备镁铝凝胶,首先称取一定量的水,然后 边搅拌边加入拟薄水铝石,随后逐滴加入 37% 的盐 酸,并继续搅拌至形成半透明溶胶;然后加入轻质氧 化镁形成镁铝凝胶 A。

以未改性氧化铈作为氧化剂的硫转移剂的制备:首先将硝酸铈加入到去离子水中,形成氧化剂溶液 B。将氧化剂前驱体混合溶液 B 加入到镁铝凝胶胶 A 中,搅拌,烘干,焙烧,制成催化剂。

以复合改性氧化铈作为氧化剂的硫转移剂的制备:首先将硝酸铈、硝酸铝和柠檬酸按照一定的比例加入到去离子水中,加入活性炭,然后在80℃水浴中加热搅拌3~4h,形成氧化剂前驱体混合溶液B。 将氧化剂前驱体混合溶液B加入到镁铝凝胶A中,搅拌,烘干,焙烧,制成催化剂。

(3) 硫转移剂脱硫活性的评价。硫转移剂的脱 硫活性评价在微型固定床反应器中进行。采用模拟 配气的形式完成,通过质量流量计调节含二氧化硫 气体、空气及氮气的配比,使模拟烟气中 O₂ 的体积 分数为 0.8%, SO₂ 质量浓度保持 5 712 mg/m³。将 混合气通入模拟催化裂化再生器环境的固定床反应 器中进行脱硫反应,反应前和反应后气体中 SO₂ 的 质量浓度均由 TESTO 350 EPA 型烟气分析仪进行 分析。反应温度为 700 ℃,助剂的装填量为 0.50 g, 反应器两端均用石英砂填充。脱硫率=(反应前二 氧化硫质量浓度–反应后二氧化硫质量浓度)/反应 前二氧化硫质量浓度。

1.3 分析测试

(1)物相结构表征(XRD)。采用 Panalytical 公司(荷兰)的 X'Pert PRO 衍射仪表征实验样品的物

相结构。测定条件:Cu 靶 Kα 射线,管电流 40 mA, 管电压 45 kV, 2θ 在 5°~75°范围记录谱图。

(2) TPR 程序升温分析。利用天津先权公司 TP -5079 化学吸附仪进行程序升温还原测试。称取约 100 mg 样品放入石英管中,首先升温至 200 ℃ 对样 品进行预处理,目的是脱除样品表面物理吸附的杂 质,然后在氦气流中降温至 80 ℃,切换 10% H₂(体 积分数)-90% N₂(体积分数),走基线,待基线走平 (10 mV 标准下)后记录热导池检测器(TCD)信号。 气体流量为 30 mL/min,升温速率为 10 ℃/min。

2 结果分析

2.1 以单一氧化铈作为氧化剂的脱硫性能

硫转移剂在工业应用过程中的脱硫效果与再生 器的氧含量密切相关,为此,研究了以未改性氧化铈 作为氧化剂时硫转移剂在不同氧含量条件下的脱硫 效果。图1为不同氧含量下仅以氧化铈为氧化剂时 硫转移剂的脱硫活性。可以看出,当没有氧气时,硫 转移剂在短时间内迅速失活,仅30 min 二氧化硫脱 除率就降为21%;贫氧条件(0.8%氧)时,保持 100%脱硫率的饱和硫容时间为70 min。随着氧气 的增加,硫转移剂保持100%脱硫率的时间不断延 长,当氧气体积分数增加到5%时,保持100%脱硫 率的饱和硫容时间为130 min,氧气继续增加对脱硫 效果的增加不再明显。由此可见,硫转移剂的脱硫 活性与烟气中的氧气含量密切相关,仅以未改性氧 化铈为氧化剂时,硫转移剂需要在较高的氧气含量 下才能长时间保持较高的脱硫活性。



Fig. 1 Desulfurized activity of sulfur transfer agent with unmodified CeO_2

从硫转移剂的作用机制可以看出,硫转移剂的 整个脱硫过程主要分为3步:第一步是二氧化硫在 硫转移剂上的吸附;第二步是吸附的二氧化硫氧化 成三氧化硫的过程;第三步是三氧化硫与镁反应生 成硫酸盐的过程。其中最重要的一步是硫转移剂上 的氧化剂将 SO₂ 氧化成 SO₃ 的过程:SO₂+1/2O₂→ SO₃,此过程中氧化剂的氧化能力决定了硫转移剂 的脱硫能力。在氧化的过程中,需要消耗一定的氧。 Wang 等^[15] 通过红外等实验推测指出,氧化脱硫过 程的氧活性位为晶格氧,该晶格氧可以来自氧化剂, 也可以来自尖晶石晶胞变形^[16]。因为烟气中的氧 会转化成吸附氧,吸附氧又向晶格氧转化。当硫转 移剂处于富氧环境时,氧化剂的氧化能力对脱硫效 果影响不是特别明显;而当硫转移剂处于贫氧环境 时,氧化剂吸附并转化补充晶格氧的能力尤为重要, 决定了硫转移剂的脱硫能力。因此,实验中烟气中 的氧气含量较低时硫转移剂的脱硫效果较差。这说 明采用单一的氧化铈作为氧化剂的硫转移剂在贫氧 条件下的脱硫能力急需改进。

2.2 添加不同的添加剂对氧化铈进行改性

图 2 给出了添加不同添加剂制备的氧化铈样品 的 XRD。所有方法制备所得的 CeO, 晶型没有较大 的区别,样品在28.5°、33.0°、47.5°、56.4°等处的衍 射峰分别归属于立方相 CeO, 的(311)、(220)、 (111)、(200)晶面。同时在 23.5°、33.5°、41.4°、 60.0°等处无任何衍射峰,表明不存在 CeAlO,物相, 这与王保伟和于强强等[17-18] 结论相同。样品1为 无任何添加剂制备的氧化铈,该方法制备的氧化铈 的衍射峰强度高、峰宽窄,说明氧化铈的颗粒比较完 整,通过计算得出样品的颗粒粒径为28.1 nm,尺寸 较大。样品2为采用相同的制备方法,但在制备过 程中添加了硝酸铝。从 XRD 谱图中可以看出, 与样 品1相比,引入铝后,样品仍具有氧化铈的典型特征 峰,但是氧化铈的结晶度显著降低,半峰宽变大,计 算得出样品的颗粒粒径为14.7 nm,晶粒明显降低。 Al³⁺的半径为 0.057 nm, Ce⁴⁺的半径为 0.097 nm, Al³⁺很难嵌入到氧化铈的晶格中形成新结构。孙淑 敏等[14]采用固体核磁共振的方法研究了铈铝复合 氧化物,发现其中的铝物种仍以 γ-Al,O, 的形式存 在,证明铝很难插入氧化铈的晶格中。氧化铝主要 起阻隔作用,氧化铈和氧化铝晶体结构的非完整性 增大,颗粒变小,混合均匀,从而调变和改善了各自 的性能^[19]。也有研究者在铈锆固溶体中加入氧化 铝^[20],使固溶体具有更高的氧化促进作用。也是由 于 Al, O, 的添加, 产生了屏障效应, 干预了 Ce-Zr-O 纳米尺度层状结构,从而抑制铈锆固溶体的烧 结^[21],促进 Ce、Zr 的分散,提高热稳定性、储氧量以 及氧释放速率高,从而增强氧化作用。更有利的是,

在氧化铝和氧化铈的结合过程中,会使氧化铈由团 聚态向三维结构转化,更有益于铈的分散^[22]。因 此,铝作为阻隔剂阻止 CeO₂ 粒子的接触、聚集以及 长大,有效分散了氧化铈的晶体,降低了氧化铈的颗 粒粒径。



图 2 添加不同添加剂制备的氧化铈样品的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of CeO₂ samples

prepared with different additives

表 1 Scherrer 公式计算样品中 CeO₂ 的颗粒粒径 Table 1 Crystallite size of CeO₂ calculated according to Scherrer's equation

样品	添加剂	晶粒粒径/nm
样品1	无添加剂	28.1
样品2	添加铝	14.7
样品3	添加柠檬酸和铝	7.2
样品4	添加柠檬酸、活性炭和铝	6.5

为了进一步降低氧化铈的颗粒粒径,在样品 2 的组成基础上又添加了柠檬酸制备了样品 3;在样 品 3 的基础上又添加了活性炭制备了样品 4。从 XRD 谱图可以看出,与样品 2 相比,样品 3 的衍射 峰强度降低,颗粒尺寸明显变小,颗粒粒径已经降到 了 7.2 nm,说明柠檬酸的加入可以明显降低颗粒粒 径。柠檬酸是一种络合剂,有 3 个羧基(—COOH) 和一个羟基(—OH),羧基解离后易与金属离子形 成络合物,形成立体网络结构,从而使金属阳离子分 散更均匀^[23-25]。与未添加活性炭的样品 3 相比,样 品 4 中 CeO₂ 的衍射峰强度略低,半峰宽略大,计算 得到的颗粒更小,达 6.5 nm,这表明添加活性炭后 中氧化铈结晶度较低。这是因为制备过程中添加的 活性炭起到了硬模板的作用,阻隔了微晶颗粒在焙 烧过程中颗粒间的团聚,使颗粒变小。

 2.3 复合添加剂改性氧化铈过程中氧化铝添加量 的影响

由于硫转移剂的脱硫效果与氧化剂的含量密切

相关,氧化铈的含量对硫转移剂的脱硫效果有重要 的影响,而氧化铝的添加毕竟会降低氧化铈的含量, 为此研究了制备过程中氧化铝含量的影响,制备了 具有不同 Ce/Al 比的样品。制得样品的 XRD 谱图 如图3所示。由图3看出,样品中虽然添加了Al₂O₃ 成分,但谱图中仍仅存在 CeO,的晶相衍射峰,且随 着 Ce/Al 比的增大, CeO, 的特征峰强度增强, 峰变 得既窄又尖,晶体完整性增强。根据 Scherrer 公式, 利用 Jade5.0 软件,计算不同 Ce/Al 比样品中氧化 铈晶相的颗粒粒径,可以发现 Ce/Al 比从 3/7 增大 到 7/3,样品的颗粒粒径从 4.3 nm 增大到 4.5 nm, 然后变到 6.5 nm。可见随着铝物种加入量的增加, 样品中 CeO, 晶体颗粒不断变小, 但当氧化铝的量 增加到一定程度后,再增加氧化铝的量氧化铈颗粒 减小的幅度变小。说明适量的氧化铝能很好地分散 阻隔氧化铈颗粒,若再增加氧化铝的量并无更大的 作用。此外,过多的氧化铝的引入会大量降低氧化 中心的数量。



图 3 不同铈铝比的氧化物的 XRD 谱图





图 4 不同铈铝比的样品的 TPR 曲线

Fig. 4 TPR spectrum of samples with various Ce/Al ratio

氧化物的氧化还原性能是通过程序升温还原 (TPR)技术进行表征,从而表示出不同样品储氧量 的差异。在程序升温还原过程中,样品通常进行了 2种还原过程^[26-27];一种是 H₂ 与氧化物表面反应, 用于表征表面氧或吸附氧的量;另一种是 H₂ 与氧 化物体相中的氧空位进行反应,用于表征体相氧的 量。从图 4 中未改性氧化铈的 TPR 曲线可以看出, 在程序升温过程中.400 和 500 ℃ 附近各有一个小 峰,分别表征表面氧和体相氧的量,从中可以看出对 于没有改性的氧化铈,表面氧和体相氧的量都非常 少,而且在大于600℃后仍有很大的峰,并且该峰尾 一直延伸到800℃仍没有下落趋势,说明在氧化铈 中有大量非常难移动或更深层的体相氧存在。铝引 入后,各样品的初始还原温度基本不变,说明铝的引 入没有改变开始发生还原反应的初始温度。但是与 纯氧化铈相比,引入铝后,从开始还原到最高峰结 束,各样品的峰面积增加,说明能在低温下发生还原 反应的氧化物的量增多,样品的储氧量增加。这是 因为引入氧化铝后样品的颗粒粒径减小,更多的深 层体相氧变为表面氧或次表面氧,使在未改性氧化 铈中部分高温难于反应的一部分深层的体相氧现在 可以在700 ℃前发生反应。随铝含量增加, TPR 曲 线的峰顶温度依次升高,分别为569、625和645℃, 且样品还原速率也降低。样品的峰面积先增加后降 低,在 Ce/Al 为 5/5 时达到最大值, Ce/Al 为 7/3 的 样品具有较多的低温活性氧。说明铝的引入减小了 氧化铈的颗粒粒径,增加了储氧量;但是过量铝的引 入减少了氧化组分的含量,反而降低了样品的储 氧量。

2.4 改性前后硫转移剂的脱硫活性

采用相同的方法制备以未改性氧化铈或铈铝复 合物为氧化剂的硫转移剂样品,其中氧化剂占硫转 移剂总质量的 5.0% 和 10%,考察硫转移剂在贫氧 条件下(0,体积分数为0.8%)的脱硫活性。当氧 化剂的体积分数分别为5%和10%时,氧化铝含量 变化对硫转移剂脱硫影响规律类似,即硫转移剂的 饱和硫容时间顺序为:Ce/Al 为7/3 的样品大于 Ce/ Al 比为 5/5 的样品,大于 Ce/Al 比为 3/7 的样品,大 于未改性的样品,说明 Ce/Al 比为 7/3 的硫转移剂 脱硫活性最高。这与前面得到的 Ce/Al = 7/3 的样 品的具有低温还原峰较大,活性氧较多相一致。当 Ce/Al 比不变,氧化剂的体积分数从 5% 增加到 10%时,硫转移剂的脱硫能力都相应增加,说明氧化 剂在硫转移剂中的比例增加时,硫转移剂的脱硫能 力增强。这与其他研究结论^[28]一致,即在氧化铈一 定范围内增加,硫转移剂的脱硫效果增加。

但是当氧化剂含量固定时,添加了改性氧化铈 的硫转移剂中实际的氧化铈的含量都低于未改性氧 化铈,但是其脱硫活性却都大于未改性氧化铈,说明 氧化铈作为氧化剂在硫转移剂中的含量只是影响脱 硫性能的因素之一。在相同氧化铈含量下,颗粒越 小其脱硫能力越强。这主要是由于尽管氧化剂含量低,但是晶粒尺寸越小,其分散性越好,可形成更多的表面活性中心,更快速地促进二氧化硫氧化成三氧化硫。此外,较小的晶粒尺寸可以提高储氧量及氧活动性,从而提高了脱硫率。所以,在保证硫转移剂中氧化铈含量的前提下,可以通过添加助剂的方式降低氧化铈的颗粒尺寸,不仅可以减少氧化铈用量,降低硫转移剂的成本,还可以显著提高贫氧条件下的脱硫能力。



图 5 具有不同性质氧化剂的硫转移剂的脱硫活性 Fig. 5 SO_x removal efficiency of sulfur transfer additives samples with different oxidation promoters

3 结 论

(1)采用氧化铝、柠檬酸和活性炭等作为添加 剂修饰氧化铈,添加剂的加入可以明显降低氧化铈 的晶粒尺寸,颗粒粒径从 28 nm 降到 6.5 nm,同时 明显提高储氧能力和活性氧的数量。

(2)无论氧化剂是否经过改性,随着氧化剂在 硫转移剂中比例的增加,硫转移剂的贫氧脱硫活性 都明显增加;当固定氧化剂在硫转移剂中的含量,调 整氧化剂中氧化铈和氧化铝的比例,少量添加氧化 铝(Ce/Al 比为7/3)时,可以显著提高脱硫活性,可 以在减少氧化铈含量的同时达到较高的脱硫效果。

参考文献:

- [1] 张书凯. RFS09 硫转移剂茂名分公司 3[#]催化裂化装置应用[J]. 山东化工,2016,45(13):126-131.
 ZHANG Shukai. The application of RFS09 sulfur transfer agent in Maoming FCC unit [J]. Shandong Chemical Industry, 2016,45(13):126-131.
- [2] 许鹏,张忠东,张涛,等.FCC 再生烟气硫转移助剂的 研究现状和工业应用[J].应用化工,2016,45(9):

1752-1759.

XU Peng, ZHANG Zhongdong, ZHANG Tao, et al. The current research situation and industrial application of sulfur transfer agent in FCC regenerator flue gas [J]. Applied Chemical Industry, 2016,45(9):1752-1759.

[3] 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(自然科学版),
 2009,33(5):151-156.

CUI Qiukai, ZHANG Qiang, LI Chunyi, et al. Effects of regeneration condition on desulfuration activity of sulfur transfer additive[J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science), 2009,33(5):151-156.

- [4] DEBERRY D W, SLADEK K J. Rates of reaction of SO₂ with metal oxides [J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1971,49(6):781-785.
- [5] 张世超,刘葆俊,李洪钟,等. 稀土氧化物与二氧化硫 反应的热力学研究[J].稀土,1997,18(3):18-22.
 ZHANG Shichao, LIU Baojun, LI Hongzhong, et al. Thermodynamic study of reactions between rare earth oxides and sulfur dioxide [J]. Rare Earth, 1997,18(3): 18-22.
- [6] 刘逸锋,沈本贤,皮志鹏,等. CeO₂ 表面氧化转移 FCC 烟气中 SO₂ 的反应过程[J].化工学报,2016,67(12): 5015-5026.

LIU Yifeng, SHEN Benxian, PI Zhipeng, et al. Oxidation transferring mechanism of SO_2 in FCC flue gas over CeO_2 surface [J]. CIESC Journal, 2016,67(12):5015-5026.

- [7] KOFSTAD P. Nonstoichiometry, diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxides [J]. Materials and Corrosion, 1974,25(10):801-802.
- [8] 王敏.低铈型稀土储氧材料的制备与性能研究[D].成都:四川大学,2005.
 WANG Min. Preparation and characterization of low cerium content rare earth oxygen storage material [D]. Chengdu: Sichuan University, 2005.
- [9] 王欣全. 过渡金属改性铈基材料电子结构及储放氧机 制研究[D]. 天津:天津大学,2009.
 WANG Xinquan. Study of electronic structure and oxygen storage/release mechanism on transition metal doped ceria-based materials [D]. Tianjin: Tianjin University, 2009.
- [10] 张礼,翁端,王斌,等. 多元铈锆基复合氧化物储氧材料的研究进展[J].材料导报,2010,24(7):20-24.
 ZHANG Li, WENG Duan, WANG Bin, et al. Research development of CeO₂-ZrO₂ mixed oxides as oxygen storage materials [J]. Materials Review, 2010,24(7):20-

24.

- [11] 高明明,黄洁,许人军,等. 镁铝尖晶石基硫转移剂的 制备及其性能[J]. 石油化工,2015,44(5):590-597.
 GAO Mingming, HUANG Jie, XU Renjun, et al. Preparation and performances of magnesia-alumina spinel sulfur transfer agents [J]. Petrochemical Technology, 2015,44(5):590-597.
- [12] BOARO M, GIORDANO F, RECCHIA S, et al. On the mechanism of fast oxygen storage and release in ceriazirconia model catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004,52(3):225-237.
- [13] WU X D, LIN F, WENG D, et al. Effect of SO₂ treatment at high temperature on soot oxidation activity of Cu-Ce-Al mixed oxides [J]. Catalysis Letters, 2009, 131 (3/4):463-468.
- [14] 孙淑敏,楚文玲,杨惟慎. 高热稳定性的铈铝复合氧 化物用于柴油机尾气中碳烟的消除[J]. 催化学报, 2009,30(7):685-689.
 SUN Shumin, CHU Wenling, YANG Weishen. Ce-Al mixed oxide with high thermal stability for diesel soot combustion [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2009,30 (7):685-689.
- [15] WANG J, CHEN L, LI C. Roles of cerium oxide and the reducibility and recoverability of the surface oxygen species in the CeO₂/MgAl₂O₄ catalysts [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1999, 139 (2):315-323.
- [16] WANG J, ZHU Z, LI C. Pathway of the cycle between the oxidative adsorption of SO₂ and the reductive decomposition of sulfate on the MgAl₂-xFexO₄ catalyst [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1999,139 (1):31-41.
- [17] 王保伟,尚玉光,丁国忠,等. 铈铝复合载体对钼基催 化剂耐硫甲烷化催化性能的研究. 燃料化学学报
 [J],2012,40(11):1390-1396.
 WANG Baowei, SHANG Yuguang, DING Guozhong, et al. Ceria-alumina composite support on the sulfur-resistant methanation activity of Mo-based catalyst [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012,40(11): 1390-1396.
- [18] 于强强,董园园,廖卫平,等. CeO₂-Al₂O₃负载金催化 剂用于水煤气变换的催化活性[J].燃料化学学报, 2010,38(2):223-229.

YU Qiangqiang, DONG Yuanyuan, LIAO Weiping, et al. Preparation of ceria-alumina and catalytic activity of gold catalyst supported on ceria-alumina for water gas shift reaction [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2010,38(2):223-229.

- [19] ROYER S, DUPREZ D, KALIAGUINE S. Oxygen mobility in LaCoO₃ perovskites [J]. Catalysis Today, 2006,112(1):99-102.
- [20] ALIFANTI M, BAPS B, BLANGENOIS N, et al. Characterization of CeO₂-ZrO₂ mixed oxides, comparison of the citrate and sol-gel preparation methods [J]. Chemistry of Materials, 2003,15(2):395-403.
- [21] ROSSIGNOL S, DESCORME C, KAPPENSTEIN C, et al. Synthesis, structure and catalytic properties of Zr-Ce-Pr-O mixed oxides [J]. Journal of Materials Chemistry, 2001,11(10):2587-2592.
- [22] KHALIL K M S. Synthesis and characterization of mesoporous ceria/alumina nanocomposite materials via mixing of the corresponding ceria and alumina gel precursors [J]. J Colloid Interface Sci, 2007,307(1):172-180.
- [23] 张迎春,王秀,周香娜,等. 柠檬酸用量对溶胶-凝胶法制备 ZnNb₂O₆ 陶瓷粉体工艺的影响[J]. 黑龙江科技学院学报,2008,18(3):161-163.
 ZHANG Yingchun, WANG Xiu, ZHOU Xiangna, et al. Effects of CA/Nb⁵⁺ on grain size of ZnNb₂O₆ ceramics powders by Sol-Gel route [J]. Journal of Heilongjiang Institute of Science & Technology, 2008,18(3):161-163.
- [24] 李意峰,黄剑锋,曹丽云,等. 柠檬酸络合法制备
 La₂CuO₄ 纳米晶[J]. 无机化学学报,2011,27(11):
 2157-2161.

LI Yifeng, HUANG Jianfeng, CAO Liyun, et al. Preparation of La_2CuO_4 nanocrystallites by citric acid chela-

ting process [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2011,27(11):2157-2161.

- [25] 沈秋婉,郑瑛,罗聪,等. EDTA-柠檬酸法合成的 Sr-Co_{0.8} Fe_{0.2}O₃-δ 钙钛矿的结构及制氧性能研究[J],燃料化学学报,2015,43(7):890-896.
 SHEN Qiuwan, ZHENG Ying, LUO Cong, et al. Oxygen production performance and structure of SrCo_{0.8} Fe_{0.2}O₃-δ synthesized by combined EDTA-citrate complexing process[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015,43(7):890-896.
- [26] 许萍, 普志英, 郑遗凡. 不同形貌 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂-δ 复合 氧化物的制备与催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43 (7):897-903.

XU Ping, PU Zhiying, ZHENG Yifan, et al. Preparation and catalytic activity of $Ce_{0.8} Zr_{0.2} O_2 - \delta$ mixed Oxides with different morphologies [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2015,43(7):897-903.

- [27] WU X D, LIANG Q, FAN J. Structure and oxygen storage capacity of Pr/Nd doped CeO₂-ZrO₂ mixed oxides
 [J]. Solid State Sci, 2007,9(7):636-643.
- [28] 井维健. 尖晶石型复合氧化物的制备、表征及作为催化裂化环保助剂的研究[D]. 青岛:中国石油大学(华东),2011.

JING Weijian. Synthesis, characterization and evaluation of spinel type mixed oxides as environment protection additive for FCC process [D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2011.

(编辑 刘为清)