



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 02144948.1

[45] 授权公告日 2005 年 6 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1205310C

[22] 申请日 2002.12.19 [21] 申请号 02144948.1
 [71] 专利权人 中国石油化工股份有限公司
 地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号
 共同专利权人 中国石油化工股份有限公司抚顺
 石油化工研究院
 [72] 发明人 王仙体 张舒冬 孙万富 韩崇仁
 审查员 宋 岩

[74] 专利代理机构 抚顺宏达专利代理有限责任公
 司
 代理人 李 微

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 一种烃类脱硫吸附剂

[57] 摘要

本发明公开了一种用于脱除烃类所含硫化物的脱硫吸附剂，包含二氧化钛、三氧化二铝、二氧化硅和镍、钼双金属组分。该脱硫吸附剂采用了对硫化物具有强吸附性的氧化钛，脱硫率高，可处理较高硫含量的汽油（有机硫含量不大于 100 μg/g）；不使用贵金属，价格便宜；可在低温、非临氢条件下脱除烃类中的有机硫化物和硫化氢，使脱硫汽油的硫含量小于 0.2 μg/g。适用于汽油、烃类气体、氢气以及氢气和烃类混合气体的脱硫，尤其适用于汽油燃料电池系统的汽油原料脱硫。

ISSN 1008-4274

1、一种用于脱除烃类所含硫化物的脱硫吸附剂，包含二氧化钛、三氧化二铝、二氧化硅和镍、钼双金属组分，以吸附剂的重量为基准，二氧化钛含量为 10~50%，三氧化二铝含量为 5~40%，二氧化硅含量为 0~20%，以 NiO 计的镍含量为 20~50%，以 MoO₃ 计的钼含量为 10~40%；所述吸附剂的比表面积为 20~200m²/g，孔容为 0.3~0.5ml/g，可几孔径为 6~20nm。

2、按照权利要求 1 所述的脱硫吸附剂，其特征是以吸附剂的重量为基准，二氧化钛含量为 15~40%；三氧化二铝含量为 10~30%；二氧化硅含量为 5~10%。

3、按照权利要求 1 所述的脱硫吸附剂，其特征是以吸附剂的重量为基准，金属组分的组成为：以 NiO 计的镍含量为 30~40%；以 MoO₃ 计的钼含量为 15~25%。

4、权利要求 1~3 任一项所述的脱硫吸附剂的制备方法，其步骤包括：（1）将水合氧化铝、氧化钛粉、二氧化硅或含硅化合物与助挤剂或复合助挤剂混合，然后加入硝酸或乙酸溶液、水，捏合，捏合过程中加入含钼化合物、含镍化合物，捏合至呈可塑状；（2）挤条成型；（3）成型后的湿条干燥、焙烧；（4）装入筒式反应器，通入氢气还原；（5）卸出，封存备用。

5、按照权利要求 4 所述的脱硫吸附剂的制备方法，其特征是步骤（1）中所述的氧化钛粉为经酸处理、水解、洗涤、干燥、粉碎的氧化

钛粉，其中洗涤是用水洗至 pH 值为 6.5~7.5，干燥是在 100~120℃ 下干燥 6~10 小时。

6、按照权利要求 4 所述的脱硫吸附剂的制备方法，其特征是步骤（1）中所述的含钼化合物选自三氧化钼、钼酸铵、仲钼酸铵、七钼酸铵或多聚钼酸铵，含镍化合物选自硝酸镍、氧化镍、碱式碳酸镍、氯化镍、乙酸镍或草酸镍。

7、按照权利要求 4 所述的脱硫吸附剂的制备方法，其特征是步骤（1）中所述的助挤剂为田菁粉或柠檬酸，复合助挤剂为田菁粉与柠檬酸的混合物，其中田菁粉的重量占 40~80%，柠檬酸的重量占 20~60%；助挤剂或复合助挤剂的加入量为吸附剂重量的 3~7%。

8、按照权利要求 4 所述的脱硫吸附剂的制备方法，其特征是步骤（3）中所述的干燥温度为 105~130℃，时间为 4~8 小时；焙烧的温度为 550~750℃，时间为 6~10 小时。

9、按照权利要求 4 所述的脱硫吸附剂的制备方法，其特征是步骤（4）中所述的还原条件为：温度 300~400℃，时间 5~20h，气剂体积比 100~1000。

一种烃类脱硫吸附剂

技术领域

本发明涉及一种烃类精制脱硫吸附剂及其制备方法，特别涉及一种汽油非临氢脱硫吸附剂及其制备方法。

背景技术

目前，随着环保法规的严格，对炼厂气及汽油中硫含量的要求日益严格；另外，高效、洁净、低噪音的燃料电池及燃料电池汽车作为一种新的能源利用方式正日益引起人们的关注，但汽油燃料电池汽车要商业化必须解决汽油随车制氢及汽油脱硫的问题。

目前工业汽油制氢通常使用低温制氢活性较低的含镍催化剂，装置的操作温度较高(800℃左右)。如此高的操作温度在工厂是可行的，但用于汽油燃料电池汽车，显然很难实现，且存在很多危险。

为了降低汽油水蒸汽重整制氢的反应温度，有专利 W0 9948805 提出使用贵金属（铂、钯、铑或钌）催化剂，可将反应温度降低至 400-650℃。但是贵金属催化剂对硫非常敏感，原料油中硫极易使催化剂上的贵金属组分中毒，因此对原料油硫含量要求非常严格，一般要求不大于 0.2 μg/g。一般的汽油产品均达不到如此低的硫含量，这样大大限制了其选用原料油的范围；另外，原料油中硫含量稍有波动就会对制

氢催化剂的活性产生影响。

美国雪弗龙公司（US 4163708）针对催化重整原料油开发了一种汽油液相非临氢吸附脱硫保护床技术，并开发了含铜脱硫吸附剂，其载体主要是采用氧化铝和氧化硅。该脱硫吸附剂的硫容量低，有待进一步改进。

US 4336130 和 US 4419224 开发了硫容量高于铜脱硫剂的镍-钼-铂型脱硫剂和镍-铂型脱硫剂，在较高空速下可将催化重整汽油的硫含量脱至低于 $0.5 \mu\text{g/g}$ 。这两种使用贵金属脱硫剂的汽油液相非临氢吸附脱硫保护床技术脱硫效果虽然较好，但由于使用贵金属，价格比较昂贵。

CN 86100015A 公开了一种烃类低温液相脱硫剂，该脱硫剂使用镍金属组分，以硅藻土、二氧化硅和三氧化二铝为载体，以田菁粉、有机酸、无机酸和表面活性剂为复合改进剂。该脱硫吸附剂的脱硫率及硫容量较低，不能用于脱除有机硫含量较高的汽油。

技术内容

本发明的目的是提供一种非贵金属脱硫吸附剂及其制备方法，该吸附剂的硫容量高、吸附无机硫和有机硫的能力强，特别适用于脱除汽油中的有机硫化物。

本发明的脱硫吸附剂包含二氧化钛、三氧化二铝、二氧化硅和镍、钼双金属组分。以吸附剂的重量为基准，二氧化钛含量为 10~50%，以 15~40%为好；三氧化二铝含量为 5~40%，以 10~30%为好；二氧化硅

含量为 0~20%，以 5~10%为好；以 NiO 计的镍含量为 20~50%，以 30~40%为好；以 MoO₃ 计的钼含量为 10~40%，以 15~25%为好。

具体实施本发明的方法时，所述的脱硫吸附剂比表面积为 20~200 m²/g，孔容为 0.3~0.5 ml/g，可几孔径为 6~20 nm。

本发明的脱硫吸附剂是采用混捏法制备的，其步骤如下：（1）将计量的水合氧化铝、氧化钛粉、二氧化硅或含硅化合物与助挤剂（田菁粉或柠檬酸）或复合助挤剂（田菁粉与柠檬酸的混合物）混合，最好使用复合助挤剂。然后加入计量的硝酸或乙酸溶液、水，捏合。捏合过程中再加入计量的含钼化合物、含镍化合物，捏合至呈可塑状；（2）挤条成型，其形状由孔板决定；（3）成型后的湿条在 105-130℃干燥 4-8 小时；置于高温炉中，焙烧 6-10 小时，焙烧温度为 550-750℃，最好为 600-700℃；（4）装入筒式反应器，通入氢气还原；（5）卸出，封存备用。

氧化钛粉可以选用杂质含量较低、氧化钛含量大于 98.5wt%的钛白粉；也可以选用氧化钛含量较低的钛白粉，经酸处理、水解、洗涤、干燥、粉碎得到的氧化钛粉。最好是选用氧化钛含量较低的钛白粉，采用常用的酸处理和水解处理后得钛氧化物，用水洗涤至 pH 值为 6.5~7.5，在 100~120℃下干燥 6~10 小时，粉碎过筛，取小于 150 目的粉体。

水合氧化铝可以采用任何合适的市售产品，包括一水氧化铝和三水氧化铝。优选一水氧化铝（拟薄水铝石，分子式为 Al₂O₃·H₂O），包

括氯化铝和氨水高温连续沉淀法生产的拟薄水铝石，偏铝酸钠和硝酸中和生产的拟薄水铝石以及硫酸铝与铝酸盐连续沉淀生产的拟薄水铝石。

二氧化硅或含硅化合物包括水解氧化硅、硅藻土、硅胶或硅酸铵、硅酸等含硅化合物。优选二氧化硅含量大于 85wt% 的市售硅藻土。

含钼化合物选自三氧化钼、钼酸铵、仲钼酸铵、七钼酸铵、多聚钼酸铵或其它含钼金属盐，最好选用七钼酸铵。

含镍化合物选自硝酸镍、氧化镍、碱式碳酸镍、氯化镍、乙酸镍、草酸镍或其它含镍金属盐，最好选用硝酸镍。

所述复合助挤剂为田菁粉与柠檬酸的混合物，田菁粉含量 40~80%，最好为 50~70%；柠檬酸含量 20~60%，最好为 30~50%。助挤剂或复合助挤剂的加入量为 3~7%（以吸附剂重量为基准），最好为 4~6%。

本发明的脱硫吸附剂的还原条件为：氢气纯度不小于 80v%，氢气中氧含量不大于 0.5v%，温度 300~400℃，时间 5~20h，气剂体积比 100~1000。

该脱硫吸附剂用于汽油燃料电池的原料脱硫时，低温脱硫器床层温度 100~200℃，压力 0.5~3MPa，进料体积空速 1~20h⁻¹。

本发明方法所制备脱硫吸附剂不仅适用于汽油燃料电池系统的原料脱硫，包括经过加氢预处理的直馏汽油或催化重整、加氢裂化、催化裂化、焦化等工艺生产的汽油，汽油中有机硫含量可放宽至 100 μ

g/g; 还可用于烃类气体、氢气以及氢气和烃类混合气体的脱硫。但特别适用于直馏汽油做为燃料电池系统进料时的吸附脱硫, 可将汽油的硫含量脱至小于 $0.2 \mu\text{g/g}$ 。

根据本发明方法所得到的脱硫吸附剂具有如下优点: 由于氧化钛对硫具有较强的吸附力, 因此吸附剂中加入氧化钛, 大大增强了吸附剂对硫化物的吸附能力, 吸附剂的脱硫率及硫容量高; 使用非贵金属, 价格便宜; 制备过程简单; 原料油中硫含量短时间内巨幅波动不会对脱硫效果产生影响。

具体实施方式

为进一步说明本发明诸要点, 列举以下实施例。

例中所说的脱硫吸附剂运转终点是指经过长时间运转, 脱硫油中含硫量上升, 达到原料油含硫量的 20wt%。原料油及脱硫油的含硫量均用微库仑法分析。脱硫吸附剂的硫容量以吸附的硫化氢及有机硫重量占脱硫剂重量的百分比计。

实施例 1

称取氧化钛含量为 98wt% 的钛白粉 500 克, 加入去离子水 750 克, 加入 65wt% 的硝酸溶液 60ml 进行酸化处理, 混合均匀后, 在搅拌的条件下, 加入 3N 氨水溶液至 pH 值为 7.0, 沉化 10 小时后, 用去离子水洗涤 2~3 次, 再用氨水溶液调节 pH 值为 7.0 后过滤, 在 110°C 下干燥 8 小时, 粉碎过筛, 取小于 150 目的氧化钛粉 60 克、拟薄水铝石 94.1 克、硅藻土 (其中二氧化硅占 85wt%) 60 克放入混捏机, 加入 20 克复

合助挤剂（田菁粉与柠檬酸的混合物，其中田菁粉的重量占40%），加入 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 687.0 克、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 467.0 克，再加入3wt%的硝酸溶液 250ml 和 200ml 水，充分捏合；捏合成可塑体后挤条成型。在空气中干燥过夜后在 120℃干燥 6 小时；再置于高温炉中，于 650℃焙烧 10 小时。得到 MoO_3 含量 20wt%、 NiO 含量 30wt%的脱硫吸附剂。其比表面积为 180 m^2/g ，孔容为 0.46 ml/g ，可几孔径为 10 nm。装入内径为 10 毫米的筒式反应器，通入氢纯度 80 v%（其余 20 v%为氮气）的氢气还原，气剂体积比 1000:1,还原温度 350℃，还原时间 20 小时。卸出，封存备用。样品编号 ABS 1#。

实施例 2

取如实施例 1 方法制备的小于 150 目的氧化钛粉 120 克、拟薄水铝石 43 克、硅藻土（其中二氧化硅占 85wt%）23.5 克放入混捏机，加入 16 克复合助挤剂（田菁粉与柠檬酸的混合物，其中田菁粉的重量占 60%），加入 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 515.2 克、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 622.7 克，再加入 5wt%的乙酸溶液 280ml 和 200ml 水，充分捏合；捏合成可塑体后挤条成型。在空气中干燥过夜后在 120℃干燥 6 小时；再置于高温炉中，于 650℃焙烧 10 小时。得到 MoO_3 含量 15wt%、 NiO 含量 40wt%的脱硫吸附剂。其比表面积为 160 m^2/g ，孔容为 0.43 ml/g ，可几孔径为 12 nm。装入内径为 10 毫米的筒式反应器，通入氢纯度 95 v%（其余 5 v%为氮气）的氢气还原，气剂体积比 100:1,还原温度 300℃，还原时间 10 小时。卸出，封存备用。样品编号 ABS 2#。

实施例 3

取如实施例 1 方法制备的小于 150 目的氧化钛粉 156.5 克、拟薄水铝石 47 克、硅藻土（其中二氧化硅占 85wt%）23.5 克放入混捏机，加入 18 克复合助挤剂（田菁粉与柠檬酸的混合物，其中田菁粉的重量占 60%），钼酸铵 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 276.7 克、碱式碳酸镍 $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 705.1 克，再加入 3wt% 的硝酸溶液 280ml 和 200ml 水，充分捏合；捏合成可塑体后挤条成型。在空气中干燥过夜后在 120℃干燥 6 小时；再置于高温炉中，于 650℃焙烧 10 小时。得到 MoO_3 含量 15%、NiO 含量 30%（重量）的脱硫吸附剂，其比表面积为 $155 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔容为 0.40 ml/g，可几孔径为 11.5 nm。装入内径为 10 毫米的筒式反应器，通入氢纯度 90 v%（其余 10 v%为氮气）的氢气还原，气剂体积比 500:1，还原温度 400℃，还原时间 5 小时。卸出，封存备用。样品编号 ABS 3#。

实施例 4

取如实施例 1 方法制备的小于 150 目的氧化钛粉 80 克、拟薄水铝石 90.0 克、硅藻土（其中二氧化硅占 85wt%）23.5 克放入混捏机，加入 18 克复合助挤剂（田菁粉与柠檬酸的混合物，其中田菁粉的重量占 80%），加入三氧化钼 MoO_3 100 克、乙酸镍 $\text{NiCO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 274.2 克，再加入 3wt% 的硝酸溶液 280ml 和 200ml 水，充分捏合；捏合成可塑体后挤条成型。在空气中干燥过夜后在 120℃干燥 6 小时；再置于高温炉

中，于 650℃焙烧 10 小时。得到 MoO₃ 含量 25wt%、NiO 含量 30wt% 的脱硫吸附剂，其比表面积为 190 m²/g，孔容为 0.49 ml/g，可几孔径为 10.5 nm。装入内径为 10 毫米的筒式反应器，通入氢纯度 90 v%（其余 10 v%为氮气）的氢气还原，气剂体积比 800:1，还原温度 350℃，还原时间 10 小时。卸出，封存备用，样品编号 ABS 4#。

实施例 5~7

试验用油为馏程 60~170℃的直馏汽油，该油经过加氢精制、低压分离和汽提，有机硫含量小于 0.5 μ g/g。在原料油中加入己硫醇，配制油中有机硫含量分别为 10、50、100 μ g/g 的试验油 1#、2#、3#。

在管式反应器内装入实施例 1 制备的脱硫剂样品 ABS 1# 100ml，床层温度升至 120℃。

以 2.0h⁻¹ 的空速 (v) 先后通入有机硫含量分别为 10、50、100 μ g/g 的试验油 1#、2#、3#。经过 300 小时的运转，脱硫油的硫含量均小于 0.2 μ g/g。运转终点脱硫吸附剂的硫容量为 25%。

实施例 5~7 的结果表明，对于有机硫含量不大于 100 μ g/g 的汽油，本发明脱硫剂均可将硫含量脱至小于 0.2 μ g/g，脱硫率较高。

实施例 8~10

试验用油为精制后的直馏汽油（与实施例 5~7 所用原料油相同）。在试验用油中加入正丁硫醇，配制两种原料油。一种为正常试验油 4 #,油中硫含量 10 μ g/g，另外一种为硫含量 150 μ g/g 的试验油 5#。正

常试验过程采用硫含量 $10 \mu\text{g/g}$ 的试验油 4#, 短时间 (10 分钟) 进料硫含量 $150 \mu\text{g/g}$ 的试验油 5#, 之后恢复进试验油 4#, 考察短时间内原料油硫含量异常波动脱硫剂及脱硫效果的影响。采用实施例 2 制备的脱硫剂 ABS 2#。试验结果见表 1。

表 1 原料油硫含量异常波动对脱硫效果的影响

| 实施例 | 8 | 9 | 10 |
|--------------------------|--------|----------|-----------------|
| 时 间 | 硫含量波动前 | 硫含量波动过程中 | 硫含量波动停止 200 小时后 |
| 原料油 | 4# | 5# | 4# |
| 原料油硫含量/ $\mu\text{g/g}$ | 10 | 150 | 10 |
| 床层温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 120 | 120 | 120 |
| 脱硫油硫含量/ $\mu\text{g/g}$ | <0.2 | <0.2 | <0.2 |

实施例 8~10 的结果表明, 短时间内原料油硫含量异常波动对脱硫效果没有影响, 说明本发明的低温脱硫剂可以起到保护下游贵金属制氢催化剂的作用。

实施例 11

试验用油为精制后的直馏汽油 (与实施例 5~7 所用原料油相同)。在原料油中充入硫化氢, 使其无机硫含量增加至 $500 \mu\text{g/g}$, 以 2.0 h^{-1} (v) 空速通过 ABS1#脱硫剂床层, 油中硫含量小于 $0.2 \mu\text{g/g}$ 。说明本发明的脱硫吸附剂可以有效脱除原料油中的无机硫。运转终点脱硫吸附剂的硫容量为 30.1%。

实施例 13

试验用油为精制后的直馏汽油（与实施例 5~7 所用原料油相同）。在原料油中加入正丁硫醇和噻吩（以重量百分比计，正丁硫醇 70%、噻吩 30%），使其有机硫含量为 $30 \mu\text{g/g}$ ，以 $2.0 \text{ h}^{-1}(\text{v})$ 空速通过 ABS2# 脱硫剂床层，油中硫含量小于 $0.2 \mu\text{g/g}$ 。本实施例说明本发明的脱硫吸附剂可以有效脱除杂环硫化物。

实施例 14

管式反应器装入 3# 脱硫吸附剂 100ml。

试验用油为精制后的直馏汽油（与实施例 5~7 所用原料油相同）。在原料油中加入正丁硫醇和硫化氢，使其总硫含量增至 $200 \mu\text{g/g}$ ，以 $2.0 \text{ h}^{-1}(\text{v})$ 空速通过 ABS3# 脱硫剂床层，脱硫油中硫含量小于 $0.2 \mu\text{g/g}$ 。运转终点脱硫吸附剂的硫容量为 26.3%。

实施例 15

脱硫吸附剂为 4#。其他条件同例 14。运转 1000 小时内，脱硫油中硫含量均小于 $0.2 \mu\text{g/g}$ 。运转终点脱硫吸附剂的硫容量为 31.2%。