



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108654630 B

(45) 授权公告日 2021.02.26

(21) 申请号 201710202348.2

B01J 37/20 (2006.01)

(22) 申请日 2017.03.30

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108654630 A

CN 103611544 A, 2014.03.05

CN 103611544 A, 2014.03.05

CN 105579556 A, 2016.05.11

(43) 申请公布日 2018.10.16

CN 101439289 A, 2009.05.27

(73) 专利权人 神华集团有限责任公司
地址 100011 北京市东城区安外西滨河路
22号神华大厦

CN 101214442 A, 2008.07.09

CN 102049261 B, 2013.03.27

专利权人 北京低碳清洁能源研究所

US 2016257646 A1, 2016.09.08

Cheng Peng et al.. A general

(72) 发明人 赵华博 田大勇 邓甜音 蒋明哲

precipitation strategy for large-scale

synthesis of molybdate nanostructures.

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司 11283

《Chem. Comm.》.2008, p5601-5603.

代理人 严政 刘依云

审查员 柳杨璐

(51) Int. Cl.

B01J 23/882 (2006.01)

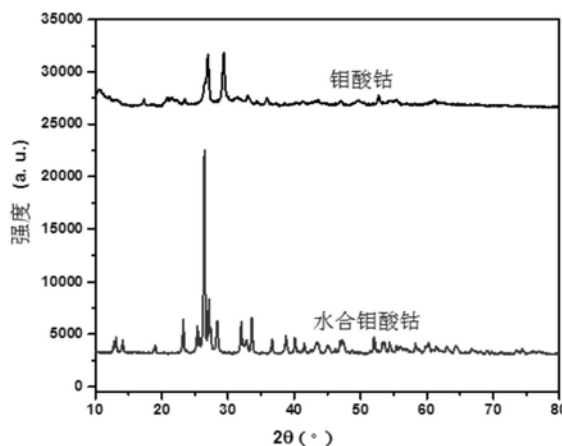
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

一种耐硫变换催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及水汽变换反应领域,公开了一种耐硫变换催化剂及其制备方法,该制备方法包括:将钼酸钴、载体原料和水进行混捏;将所述混捏得到的产物进行挤出成形,然后进行干燥、焙烧得到耐硫变换催化剂。本发明提供的制备方法金属利用率高、具有较好的稳定性和较高的活性,并且可以消除硝酸根分解带来的环境污染问题。



1. 一种耐硫变换催化剂的制备方法,包括:将钼酸钴、载体原料和水进行混捏;将所述混捏得到的产物进行挤出成形,然后进行干燥、焙烧得到耐硫变换催化剂;所述钼酸钴与载体原料的重量比为0.05-0.5:1。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,在所述混捏的过程中引入交联剂。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其中,所述交联剂选自有机酸和/或无机酸。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,所述载体原料包括镁铝尖晶石和/或镁铝尖晶石载体前驱体,所述镁铝尖晶石载体前驱体包括含镁化合物和含铝化合物,所述含镁化合物选自氧化镁、硝酸镁和氢氧化镁中的至少一种,所述含铝化合物为拟薄水铝石和/或氧化铝。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其中,所述含镁化合物与含铝化合物的重量比为0.1-1:1。

6. 根据权利要求4所述的制备方法,其中,所述载体原料还含有载体助剂,所述载体助剂选自氧化锆、氧化铈、氧化镧和氧化锰中的至少一种。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其中,所述载体助剂与所述含铝化合物的重量比为0.01-0.5:1。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,所述钼酸钴与载体原料的重量比为0.1-0.3:1。

9. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,所述焙烧温度为400-700℃,时间为3-8h。

10. 根据权利要求1-9中任意一项所述的制备方法,其中,所述方法还包括采用以下步骤(1)或者步骤(1)和(2)的过程制备钼酸钴:

(1) 将水溶性钴盐、水溶性钼盐与沉淀剂接触,然后进行过滤,得到水合钼酸钴;以及

(2) 将步骤(1)得到的水合钼酸钴焙烧。

11. 根据权利要求10所述的制备方法,其中,所述接触过程中还加有络合剂。

12. 根据权利要求11所述的制备方法,其中,所述络合剂选自柠檬酸、乙二胺四乙酸、氨水和氨基乙酸中的至少一种。

13. 根据权利要求11所述的制备方法,其中,所述络合剂的加入量与以钼元素计的水溶性钼盐的加入量的摩尔比为0.1-1:1。

14. 根据权利要求10所述的制备方法,其中,所述沉淀剂选自氨水、碳酸钠和氢氧化钠中的至少一种。

15. 根据权利要求10所述的制备方法,其中,所述接触的条件包括:在搅拌条件下进行,温度为50-80℃,时间为0.1-2h,pH为5-7。

16. 根据权利要求15所述的制备方法,其中,所述接触的条件包括:在搅拌条件下进行,温度为55-70℃,时间为0.25-1h,pH为6-7。

17. 根据权利要求10所述的制备方法,其中,以金属元素计,水溶性钴盐与水溶性钼盐的摩尔比为1-3:1。

18. 根据权利要求17所述的制备方法,其中,以金属元素计,水溶性钴盐与水溶性钼盐的摩尔比为1-1.5:1。

19. 根据权利要求10所述的制备方法,其中,所述水溶性钴盐选自硝酸钴、乙酸钴、硫酸钴和氯化钴中的至少一种;所述水溶性钼盐选自钼酸铵和/或钼酸钠。

20. 由权利要求1-19中任意一项所述的方法制备的耐硫变换催化剂。

一种耐硫变换催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及水汽变换反应领域,具体地,涉及一种耐硫变换催化剂的制备方法,以及由该方法制备的耐硫变换催化剂。

背景技术

[0002] CO与水蒸汽在催化剂的作用下发生反应,生成CO₂与H₂的过程,称为水汽变换(Water Gas shift,WGS)反应。水汽变换在化学工业中有非常重要的作用,广泛应用于氢气的生产、合成氨工业以及以合成气为原料进行的化工生产中氢碳比的调节等生产过程。

[0003] 水汽变换过程按生产的特点可被分为(1)高温变换(High Temperature Shift, HTS),常用催化剂为Fe-Cr催化剂,操作温度在300-500℃之间;(2)低温变换(Low Temperature Shift, LTS),一般以Cu-Zn材料为催化剂,操作温度在200-270℃之间;(3)耐硫变换(S-tolerant Shift),以含硫化氢的煤制合成气为原材料,一般采用Co-Mo催化剂。随着我国渣油、重油加氢和煤制氢气技术的发展,特别是近年来我国煤化工技术的迅速进步,对耐硫变换催化剂的需求量每年在2500吨以上。

[0004] 耐硫变换催化剂的制备工艺,可以主要使用混捏法和浸渍法。混捏法将Co、Mo前体与载体前驱体以及交联剂固态混合,挤条成形;浸渍法首先制备得到成形的催化剂载体,然后将Co、Mo分别配制成所需浓度的浸渍液,以共浸渍或分步浸渍的方式将Co、Mo负载在载体表面。上述方法中,活性组分常以Co、Mo可溶性盐,如硝酸盐、醋酸盐、铵盐等形式加入,如Co采用硝酸钴、醋酸钴等,Mo采用四钼酸铵、七钼酸铵等。然而这些可溶性盐,在催化剂制备后续的焙烧过程中将会分解产生如NO_x、CO_x、氨气等酸性废气,严重污染环境。已有技术通常在制备过程中设置对上述排放气体进行吸收处理,但增加制备成本。

[0005] 现有耐硫变换催化剂的制备工艺不能保证钴与钼充分接触,钴钼各自独立存在于载体表面形成富钴或富钼的筹区的几率很大,不能很好地发挥钴的修饰作用,进而影响耐硫变换催化剂的活性和稳定性。

[0006] CN1219500A公开了一种CO耐硫变换催化剂及制备方法,该催化剂采用混捏法,活性组分为Co、Ni、Mo、W可溶性盐,如硝酸盐、醋酸盐、铵盐等。先将催化剂载体的各组分混合均匀,然后加入活性组分可溶性盐的溶液,捏合均匀并成形,干燥、焙烧。后用0-200℃水蒸汽处理催化剂。该方法使用可溶性盐为原料,焙烧过程中会分解释放NO_x,直接排放影响环境,若增加NO_x吸收装置,则增加催化剂制备成本,另外,该方法不可避免的会形成部分富钴或富钼的筹区,不能很好地发挥钴的修饰作用。

发明内容

[0007] 本发明的目的是为了克服现有耐硫变换催化剂制备过程中产生酸性或碱性废气污染环境以及耐硫变换催化剂活性和稳定性较低的问题,提供一种耐硫变换催化剂的制备方法以及由该方法制得的耐硫变换催化剂。

[0008] 为了实现上述目的,本发明提供一种耐硫变换催化剂的制备方法,包括:将钼酸

钴、载体原料和水进行混捏；将所述混捏得到的产物进行挤出成形，然后进行干燥、焙烧得到耐硫变换催化剂。

[0009] 本发明还提供了上述方法制备的耐硫变换催化剂。

[0010] 本发明直接采用钼酸钴作为耐硫变换催化剂的钴和钼的共同活性来源，克服了现有技术中活性金属Co和Mo形成部分富钴或富钼筹区的缺陷，提高了金属利用率，形成较多Co-Mo-S活性相，进而具有较好的稳定性和较高的活性；另外，以钼酸钴直接制备耐硫变换催化剂可以消除硝酸根分解带来的环境污染问题。

[0011] 本发明的其它特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

附图说明

[0012] 附图是用来提供对本发明的进一步理解，并且构成说明书的一部分，与下面的具体实施方式一起用于解释本发明，但并不构成对本发明的限制。在附图中：

[0013] 图1是本发明实施例1制备的水合钼酸钴以及钼酸钴的XRD衍射图谱。

具体实施方式

[0014] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是，此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明，并不用于限制本发明。

[0015] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0016] 本发明提供一种耐硫变换催化剂的制备方法，包括：将钼酸钴、载体原料和水进行混捏；将所述混捏得到的产物进行挤出成形，然后进行干燥、焙烧得到耐硫变换催化剂。

[0017] 钼酸钴也可称为氧化钴钼(CoMoO_4)，是钴和钼形成的混合氧化物，在水汽变换反应领域，耐硫变换催化剂多采用钴和钼的前驱体与载体通过混捏法和浸渍法制备，本发明中，采用钼酸钴直接作为耐硫变换催化剂的钴和钼的共同活性来源代替现有制备耐硫变换催化剂的混捏法和浸渍法，克服了现有技术中活性金属Co和Mo形成部分富钴或富钼筹区的缺陷，提高了金属利用率。

[0018] 需要说明的是，本发明所述的钼酸钴与钴钼杂多酸完全不同，本发明中钼酸钴的Co:Mo原子比为1:1，而钴钼杂多酸中Co:Mo原子比多在0.1-0.2之间，而本发明的发明人发现，采用钼酸钴作为钴和钼的共同活性来源更有利于提高耐硫变换催化剂活性和稳定性。

[0019] 在本发明中所述钼酸钴可以为无水钼酸钴，也可以为水合钼酸钴，本发明对此没有特别的限定。

[0020] 根据本发明，优选在混捏之前，将钼酸钴、载体原料和水进行球磨。本发明对所述球磨的条件没有特别的限定，只要使得钼酸钴和载体原料充分接触即可，所述球磨可以在球磨机中完成。

[0021] 本发明对所述混捏没有特别的限定，所述混捏可以在混捏机中完成，在本发明中，优选限定进行所述混捏的条件为酸性。

[0022] 根据本发明的一种优选实施方式，在所述混捏的过程中引入交联剂，例如，将钼酸

钴、载体、交联剂和水进行所述混捏。

[0023] 本发明对所述交联剂的没有特别的限定,可以为本领域常规使用的各种交联剂,优选由所述交联剂提供混捏过程中的酸性,例如,所述交联剂选自有机酸和/或无机酸。所述有机酸可以选自甲酸、乙酸和丙酸中的至少一种;所述无机酸可以选自硝酸、盐酸和硫酸中的至少一种。为了避免硝酸根分解带来的环境污染问题,优选所述交联剂不含有硝酸根,最优选地,所述交联剂为乙酸。

[0024] 在本发明中,对所述载体原料没有特别的限定,只要能提供本领域常规使用的载体组成即可,所述载体原料中可以包括成品载体,也可以包括载体前驱体,载体前驱体在催化剂制备过程中的焙烧过程可以转化为成品载体。

[0025] 根据本发明,优选所述载体原料包括镁铝尖晶石和/或镁铝尖晶石载体前驱体,所述镁铝尖晶石载体前驱体包括含镁化合物和含铝化合物。

[0026] 本发明对所述含镁化合物和含铝化合物没有特别的限定,只要在焙烧条件下能够生成镁铝尖晶石即可。优选所述含镁化合物选自氧化镁、硝酸镁和氢氧化镁中的至少一种,所述含铝化合物为拟薄水铝石和/或氧化铝镁铝尖晶石即可,优选地,所述含镁化合物选自氧化镁、硝酸镁和氢氧化镁中的至少一种,所述含铝化合物为拟薄水铝石和/或氧化铝,最优选地,所述含镁化合物为氧化镁,所述含铝化合物为拟薄水铝石。

[0027] 根据本发明,优选所述载体原料为镁铝尖晶石载体前驱体,采用该种优选实施方式更有利于提高催化剂的活性和稳定性。

[0028] 本发明对载体原料中含镁化合物与含铝化合物重量比的选择范围较宽,优选所述含镁化合物与含铝化合物的重量比为0.1-1:1,进一步优选为0.2-0.4:1。

[0029] 为了更进一步提高耐硫变换催化剂的稳定性和活性,优选所述载体原料还含有载体助剂,所述载体助剂选自氧化锆、氧化铈、氧化镧和氧化锰中的至少一种。

[0030] 只要添加载体助剂就可以提高耐硫变换催化剂的稳定性和活性,对载体助剂的用量的选择范围较宽,优选所述载体助剂与所述含铝化合物的重量比为0.01-0.5:1,进一步优选为0.07-0.35:1。

[0031] 当所述载体原料中还含有载体助剂时,对所述载体助剂的引入时机没有特别的限定,可以是将钼酸钴、含镁化合物、含铝化合物、载体助剂和水共同混捏,也可以是将钼酸钴和载体助剂混合后焙烧、研磨,再与含镁化合物、含铝化合物和水共同混捏,本发明对此没有特别的限定,优选将钼酸钴、含镁化合物、含铝化合物、载体助剂和水共同混捏。

[0032] 本发明对所述钼酸钴与载体原料的用量的选择范围较宽,可以根据对金属活性组分的含量要求进行确定,优选所述钼酸钴与载体原料的重量比为0.05-0.5:1;进一步优选为0.1-0.3:1,更进一步优选为0.1-0.2:1。

[0033] 根据本发明,为了更有利于后续挤出成形操作,优选该方法还包括在混捏过程中引入助挤剂。本发明对所述助挤剂没有特别的限制,优选为田菁粉。

[0034] 本发明对所述助挤剂的添加量的选择范围较宽,优选所述助挤剂的添加量为钼酸钴和载体原料总重量的1-3%。

[0035] 根据本发明,挤出成形用于将所述混捏得到的产物进一步成型为催化剂。可以通过挤出成型的方法,在挤出机上将所述混捏得到的产物成型为条形剂,横截面的直径可以为1-5mm。成形的条形剂进一步进行干燥和焙烧。

[0036] 本发明对所述干燥的条件没有特别的限定,优选干燥的温度为室温-100℃,时间为3-24h。

[0037] 根据本发明,所述焙烧的过程中,载体前驱体(例如,镁铝尖晶石载体前驱体)转化为相应的载体(例如,镁铝尖晶石载体),并且使得金属活性组分Co和Mo与载体结合。优选情况下,所述焙烧温度为400-700℃,时间为3-8h;进一步优选地,温度为500-600℃,时间为4-6h。

[0038] 本发明中,所述钼酸钴可以是现有的各种规格的钼酸钴,可以通过商购获得,也可以通过现有的各种方法获得。优选情况下,所述方法还包括采用以下步骤(1)或者步骤(1)和(2)的过程制备钼酸钴:

[0039] (1) 将水溶性钴盐、水溶性钼盐与沉淀剂接触,然后进行过滤,得到水合钼酸钴;以及

[0040] (2) 将步骤(1)得到的水合钼酸钴焙烧。

[0041] 钼酸钴的制备过程中,在过滤后,可以进行焙烧,也可以不进行焙烧,不焙烧时,得到的是水合钼酸钴;当焙烧时,所述焙烧的温度可以为400-700℃,时间可以为3-8h;优选地,温度为500-600℃,时间为4-6h。

[0042] 根据本发明,优选对过滤所得固体产物进行洗涤和干燥。所述洗涤和干燥可以按照本领域常规技术手段进行。例如,所述干燥在室温下进行3-24h。

[0043] 根据本发明的一种优选实施方式,所述接触过程中还加有络合剂。添加络合剂可以更加有效地控制钼酸钴的晶粒尺寸,进而更加有利于提高耐硫变换催化剂的活性和稳定性。

[0044] 本发明对络合剂的加入时机没有特别的限定,可以为先将水溶性钴盐和水溶性钼盐混合后,然后加入络合剂,最后加入沉淀剂;也可以为先将络合剂与水溶性钴盐或水溶性钼盐中的一种混合后,然后加入剩余另一种,最后加入沉淀剂;还可以是将部分络合剂与水溶性钴盐混合,部分络合剂与水溶性钼盐混合,然后将含有络合剂的水溶性钴盐和水溶性钼盐溶液混合,最后加入沉淀剂。

[0045] 根据本发明,优选地,所述络合剂选自柠檬酸、乙二胺四乙酸、氨水和氨基乙酸中的至少一种,最优选为柠檬酸。

[0046] 根据本发明,优选地,所述络合剂的加入量与以钼元素计的水溶性钼盐的加入量的摩尔比为0.1-1:1,进一步优选为0.2-0.8:1,最优选为0.2-0.35:1。

[0047] 根据本发明,优选所述接触的条件包括:在搅拌条件下进行,温度为50-80℃,时间为0.1-2h,pH为5-7;进一步优选地,温度为55-70℃,时间为0.25-1h,pH为6-7;更进一步优选时间为0.5-1h,pH为6.2-6.5。

[0048] 本发明对所述沉淀剂的种类和添加量没有特别的限定,只要使得水溶性钴盐和水溶性钼盐能够充分进行共沉淀反应即可,优选所述沉淀剂为碱性沉淀剂,更进一步优选所述沉淀剂选自氨水、碳酸钠和氢氧化钠中的至少一种。

[0049] 本发明中,优选沉淀剂的添加量使得所述接触在pH为5-7条件下进行,进一步优选pH为6-7,更进一步优选pH为6.2-6.5。

[0050] 本发明对所述水溶性钴盐和水溶性钼盐的相对用量的选择范围较宽,优选地,以金属元素计,水溶性钴盐与水溶性钼盐的摩尔比为1-3:1,进一步优选为1-1.5:1,最优选为

1:1。采用该种优选实施方式不仅能够保证钼酸钴反应的顺利进行,而且更有利于原料的有效利用。

[0051] 在本发明提供的所述方法中,所述水溶性钴盐可以选用本领域常规的钴化合物,优选地,所述水溶性钴盐选自硝酸钴、乙酸钴、硫酸钴、氯化钴和碳酸钴中的至少一种;最优选地,所述水溶性钴盐为硝酸钴和/或乙酸钴,如六水合硝酸钴和/或四水合乙酸钴。

[0052] 在本发明提供的所述方法中,所述水溶性钼盐可以选用本领域常规的钼化合物,优选地,所述水溶性钼盐选自钼酸铵和/或钼酸钠;进一步优选地,所述水溶性钼盐为钼酸铵,最优选地,所述水溶性钼盐为七钼酸铵,如四水合七钼酸铵。

[0053] 本发明还提供了由上述方法制备的耐硫变换催化剂。该耐硫变换催化剂不仅稳定性好、使用寿命长,且活性较好。并且以钼酸钴直接制备耐硫变换催化剂可以消除硝酸根分解带来的环境污染问题。

[0054] 以下通过实施例和对比例对本发明作进一步详细描述。

[0055] 实施例1

[0056] (1) 钼酸钴的制备

[0057] 称取35.6g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于20mL去离子水中,然后加入6g一水合柠檬酸,得到含有柠檬酸的钴盐溶液;称取21.8g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解于30mL去离子水中得到钼盐溶液;在55℃水浴中,在搅拌条件下,将含有柠檬酸的钴盐溶液滴加到钼盐溶液中,同时滴加氨水(浓度为25重量%)使得体系pH保持在6.2-6.5,反应0.5h,过滤得到固体产物,然后用去离子水洗涤后,得到水合钼酸钴,然后于500℃下焙烧3h,得到钼酸钴,对钼酸钴和500℃焙烧前的水合钼酸钴进行XRD分析,XRD衍射图谱如图1所示,本发明制得的钼酸钴与ICSD-23808标准晶体结构相一致,具有单斜晶相;

[0058] (2) 耐硫变换催化剂的制备

[0059] 取步骤(1)所得钼酸钴27g、拟薄水铝石140g、氧化镁50g、氧化锆30g和田菁粉3g在混捏机中混合,加入去离子水50g和乙酸5g捏合,形成均匀混合物;将混合物在挤条机上成形(直径为3mm的条形),室温干燥3h,然后于500℃焙烧5h,得到耐硫变换催化剂C-1。

[0060] 实施例2

[0061] (1) 钼酸钴的制备

[0062] 称取35.6g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于20mL去离子水中,然后加入10.5g一水合柠檬酸,得到含有柠檬酸的钴盐溶液;称取21.8g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解于30mL去离子水中,然后加入10.5g一水合柠檬酸,得到含有柠檬酸的钼盐溶液;在60℃水浴中,在搅拌条件下,将含有柠檬酸的钴盐溶液滴加到含有柠檬酸的钼盐溶液中,同时滴加氢氧化钠溶液(浓度为25重量%)使得体系pH保持在6.2-6.5,反应1h,过滤得到固体产物,然后用去离子水洗涤后,于500℃下焙烧3h,得到钼酸钴;

[0063] (2) 耐硫变换催化剂的制备

[0064] 取步骤(1)所得钼酸钴27g、拟薄水铝石140g、氧化镁28g和氧化锆10g在混捏机中混合,加入去离子水50g、乙酸5g和田菁粉3g捏合,形成均匀混合物;将混合物在挤条机上成形(直径为3mm的条形),室温干燥5h,然后于600℃焙烧4h,得到耐硫变换催化剂C-2。

[0065] 实施例3

[0066] (1) 钼酸钴的制备

[0067] 称取32.8g $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解于20mL去离子水中,得到钴盐溶液;称取21.8g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解于30mL去离子水中,然后加入10.5g一水合柠檬酸,得到含有柠檬酸的钼盐溶液;在70℃水浴中,在搅拌条件下,将钴盐溶液滴加到含有柠檬酸的钼盐溶液中,同时滴加1mol/L的碳酸钠溶液使得体系pH保持在6.2-6.5,反应0.5h,过滤得到固体产物,然后用去离子水洗涤;

[0068] (2)耐硫变换催化剂的制备

[0069] 取步骤(1)所得钼酸钴水合物27g与氧化锆50g混合后于室温干燥3h,然后于500℃焙烧3h,研磨至200目以下与拟薄水铝石140g、氧化镁56g、去离子水40g、乙酸5g和田菁粉3g捏合,形成均匀混合物;将混合物在挤条机上成形(直径为3mm的条形),室温干燥5h,然后于550℃焙烧6h,得到耐硫变换催化剂C-3。

[0070] 实施例4

[0071] 按照实施例1的方法,不同的是钼酸钴的制备过程中,不加入一水合柠檬酸。得到耐硫变换催化剂C-4。

[0072] 实施例5

[0073] 按照实施例2的方法,不同的是钼酸钴的制备过程中,滴加氢氧化钠溶液使得体系pH保持在6.6-7。得到耐硫变换催化剂C-5。

[0074] 实施例6

[0075] 按照实施例2的方法,不同的是钼酸钴的制备过程中,滴加氢氧化钠溶液使得体系pH保持在5.8-6。得到耐硫变换催化剂C-6。

[0076] 实施例7

[0077] 按照实施例1的方法,不同的是耐硫变换催化剂的制备过程中,不使用氧化锆,用相同质量的拟薄水铝石代替氧化锆。得到耐硫变换催化剂C-7。

[0078] 实施例8

[0079] 按照实施例1的方法,不同的是,不包括步骤(1)钼酸钴的制备,步骤(2)中钼酸钴为商购自安耐吉化学公司的市售品。得到耐硫变换催化剂C-8。

[0080] 对比例1

[0081] 称取35.6g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于20mL去离子水中,得到钴盐溶液;称取21.8g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解于30mL去离子水中,得到钼盐溶液;将钴盐溶液、钼盐溶液、拟薄水铝石140g、氧化镁50g、在混捏机中混合,加入去离子水50g和乙酸5g捏合,形成均匀混合物;将混合物在挤条机上成形(直径为3mm的条形),室温干燥3h,然后于500℃焙烧5h,得到耐硫变换催化剂D-1。

[0082] 对比例2

[0083] 称取35.6g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于20mL去离子水中,得到钴盐溶液;称取21.8g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解于30mL去离子水中,得到钼盐溶液;将钴盐溶液、钼盐溶液、拟薄水铝石140g、氧化镁50g、氧化锆30g和田菁粉3g在混捏机中混合,加入去离子水50g和乙酸5g捏合,形成均匀混合物;将混合物在挤条机上成形(直径为3mm的条形),室温干燥3h,然后于500℃焙烧5h,得到耐硫变换催化剂D-2。

[0084] 对比例3

[0085] 称取35.6g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于20mL去离子水中,加入6g一水合柠檬酸,得到含

有柠檬酸的钴盐溶液；称取21.8g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解于30mL去离子水中，得到钼盐溶液；将含有柠檬酸的钴盐溶液、钼盐溶液、拟薄水铝石140g、氧化镁50g、氧化锆30g和田菁粉3g在混捏机中混合，加入去离子水50g和乙酸5g捏合，形成均匀混合物；将混合物在挤条机上成形（直径为3mm的条形），室温干燥3h，然后于500℃焙烧5h，得到耐硫变换催化剂D-3。

[0086] 对比例4

[0087] 称取28.92g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解于260mL去离子水中，加热升温至150℃，将5.8g的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于30mL去离子水和3mL双氧水（体积分数30%）中；将以上两种溶液混合，并在150℃溶液中反应1h，再经过过滤，蒸发浓缩，多次过滤，结晶，得到初级产物。接着将初级产物溶于去离子水中，加热溶解后，继续蒸发浓缩，热过滤，静置，结晶，过滤，置于干燥箱中在80℃保持2h，最后分离出墨绿色晶体和蓝绿色晶体，其中墨绿色晶体为 CoMo_{10} 杂多酸；

[0088] 取步骤(1)所得 CoMo_{10} 杂多酸13.5g、拟薄水铝石70g、氧化镁25g、氧化锆15g和田菁粉1.5g在混捏机中混合，加入去离子水25g和乙酸2.5g捏合，形成均匀混合物；将混合物在挤条机上成形（直径为3mm的条形），室温干燥3h，然后于500℃焙烧5h，得到耐硫变换催化剂D-4。

[0089] 测试例1

[0090] 评估耐硫变换催化剂的活性和稳定性：

[0091] 在微型反应评价装置上进行。催化剂填装量为0.5g，20~40目。

[0092] 催化剂使用前使用3% (v/v) $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (H_2S 和 H_2 的混合气， H_2S 的体积含量为3%) 在硫化温度250℃下进行硫化，时间5h。

[0093] 催化剂评价条件：400℃，0.1MPa，原料气组成 (v/v) 为 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}/\text{N}_2/\text{H}_2/\text{H}_2\text{S} = 49.89\%/40.76\%/4.33\%/4.86\%/0.15\%$ 。

[0094] 加速失活条件为：500℃，3.0MPa，原料气组成同上不变，保持5h。

[0095] 将硫化好的催化剂作为新鲜剂在上述评价条件下进行评价测试，实验结果如表1所示。然后在上述加速失活条件下进行加速失活，得到失活剂，并在上述评价条件下进行评价测试。实验结果如表2所示。

[0096] 表1

	实施例	编号	活性 (CO 转化率, %)
[0097]	实施例 1	C-1	65.8
	实施例 2	C-2	64.5
	实施例 3	C-3	65.2
	实施例 4	C-4	62.8
	实施例 5	C-5	62.5
	实施例 6	C-6	62.0
	实施例 7	C-7	61.2
	实施例 8	C-8	63.2

[0098]	对比例 1	D-1	57.9
	对比例 2	D-2	56.8
	对比例 3	D-3	55.2
	对比例 4	D-4	53.2

[0099] 表2

	活性 (CO 转化率, %)		活性保留率 (%)	
	新鲜剂	失活剂		
[0100]	实施例 1	65.8	60.5	91.9
	实施例 4	62.8	58.5	93.2
	实施例 6	62.0	57.0	91.9
	对比例 1	57.9	52.0	89.8
	对比例 4	53.2	47.5	89.3

[0101] 从上述实施例、对比例和表1、表2的数据可以看出,本发明提供的耐硫变换催化剂直接采用钼酸钴作为耐硫变换催化剂的钴和钼的共同活性来源,克服了现有技术中活性金属Co和Mo形成部分富钴或富钼筹区的缺陷,提高了金属利用率,催化剂具有更好的活性和稳定性。

[0102] 特别地,从实施例1和实施例4的对比结果可以看出,在钼酸钴制备过程中,添加络合剂更有利于提高催化剂的活性和稳定性;从实施例1和实施例6的对比结果可以看出,在钼酸钴制备过程中,采用本发明优选的水溶性钴盐、水溶性钼盐接触条件更有利于提高催化剂的活性和稳定性。

[0103] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,包括各个技术特征以任何其

他的合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于本发明的保护范围。

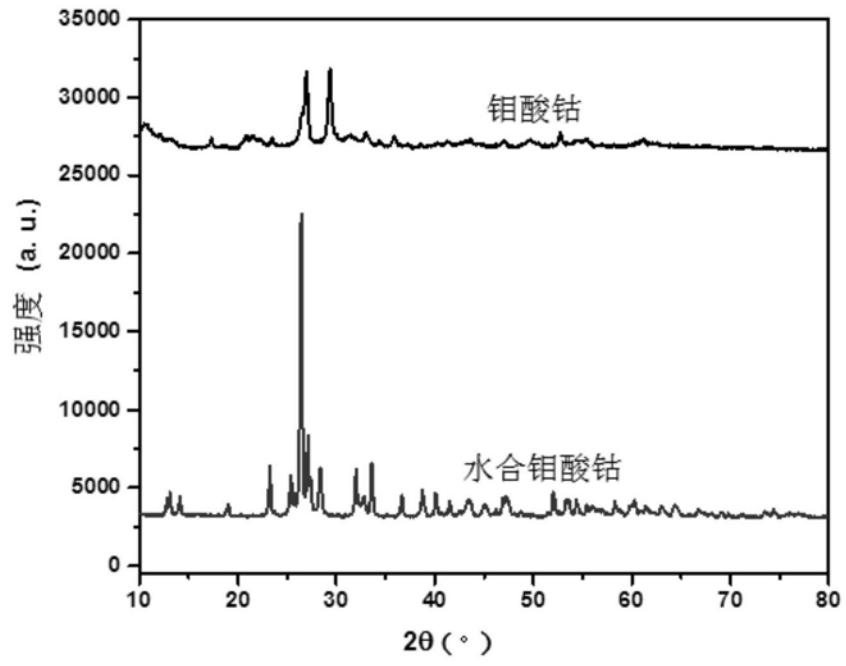


图1