



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113145103 B

(45) 授权公告日 2023.03.10

(21) 申请号 202110376752.8

B01J 23/34 (2006.01)

(22) 申请日 2021.04.08

B01J 23/755 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C10G 45/04 (2006.01)

申请公布号 CN 113145103 A

C10G 45/06 (2006.01)

(43) 申请公布日 2021.07.23

(56) 对比文件

(73) 专利权人 浙江工业大学

CN 1970696 A, 2007.05.30

地址 310006 浙江省杭州市下城区朝晖六
区潮王路18号

CN 111195525 A, 2020.05.26

(72) 发明人 王建国 李岩峰 张乐乐 孔祥宇
谢亮

魏昭彬等. 炭担载的Mo和CoMo加氢脱硫催化
剂.《催化学报》.1986,第16卷(第5期),第34-42
页.

(74) 专利代理机构 杭州浙科专利事务所(普通
合伙) 33213

魏昭彬等. 炭担载的Mo和CoMo加氢脱硫催化
剂.《催化学报》.1986,第16卷(第5期),第34-42
页.

专利代理师 周红芳

审查员 马芳

(51) Int. Cl.

B01J 23/28 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种加氢脱硫催化剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种加氢脱硫催化剂及其制备方法和应用,属于催化剂技术领域。本发明所述的加氢脱硫催化剂,通过将载体浸渍于前驱体的盐溶液中,待其浸渍完全,烘干后高温焙烧而成,本发明所述的前驱体包括镍盐、锰盐、钼盐等。本发明加氢脱硫催化剂的制备方法操作简单,金属盐浸渍剂廉价易得,可利用气源中存在的氢气对有机硫进行高效转化脱除,既能实现有机硫的高效脱除,又在节能减排环保方面具有显著的效果。

1. 一种加氢脱硫催化剂,所述脱硫催化剂用于脱有机硫,其特征在于以金属氧化物为活性组分,以介孔类材料为载体,将金属氧化物负载于载体上,按重量百分比计,金属氧化物2-4%,载体96%-98%,金属氧化物为氧化锰;所述加氢脱硫催化剂的制备方法包括如下步骤:

1) 按照载体负载量的2-4%称取一定质量的前驱体金属盐溶解于去离子水中,超声处理后,得到混合均匀的前驱体金属盐溶液,前驱体金属盐包括硝酸锰;

2) 将载体加入步骤1)的前驱体金属盐溶液中浸渍,充分搅拌后静置8-24h,放入箱式炉中于200-600℃下焙烧2-6h,焙烧结束后自然降至室温,得到加氢脱硫催化剂。

2. 根据权利要求1所述的加氢脱硫催化剂,其特征在于载体为兰炭、生物炭。

3. 根据权利要求1所述的加氢脱硫催化剂,其特征在于水与载体的投料质量比为2:1,超声处理时间为20-40min。

4. 根据权利要求1所述的加氢脱硫催化剂,其特征在于水与载体的投料质量比为2:1,超声处理时间为30min。

5. 根据权利要求1所述的加氢脱硫催化剂,其特征在于静置时长为12-16h。

6. 根据权利要求1所述的加氢脱硫催化剂,其特征在于箱式炉的焙烧温度为300-450℃,焙烧时间为3-4h。

7. 根据权利要求1或2所述的加氢脱硫催化剂在脱除有机硫中的应用。

一种加氢脱硫催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及有机硫净化脱除以及催化剂制备领域,具体为一种加氢脱硫催化剂及其制备方法和应用,应用于净化脱除水煤气、石油气、焦炉气以及高炉煤气中的含硫气相有机化合物方面。

背景技术

[0002] 在煤化工和石油化工中产生的焦炉气、水煤气、天然气和石油气中,存在着大量含硫杂质,不仅会造成环境污染、腐蚀金属管道及设备,还会导致下游催化剂因中毒而缩短寿命。工业气源中的大量含硫杂质主要分为无机硫和有机硫,其中无机硫主要为硫化氢(H_2S)气体,而有机硫主要为羰基硫(COS)、二硫化碳(CS_2)以及极少量的硫醇、噻吩等。

[0003] 无机硫目前在工业上已经可以实现精准高效的脱除,相对而言,有机硫因分子极性差,通过简单的脱除无机硫的方法无法有效的脱除。因此煤气脱除净化有机硫的研究中,加氢转化脱除法具有脱除有机硫精度高、操作简单,并且可以直接利用煤气中的 H_2 而无需外加气源,加氢脱硫法是目前有机硫高效脱除领域最合适的方法,其反应方程式为: $COS+H_2 \rightarrow CO+H_2S$ 以及 $CS_2+2H_2+CO_2 \rightarrow 2CO+2H_2S$,加氢脱硫其本质就是通过催化剂将 COS/CS_2 转化成 H_2S ,因为气体本身也需要进行无机硫的脱除步骤,所以可先将有机硫转化为 H_2S ,再使用氧化锌脱硫剂对无机硫(H_2S)进行脱除。

[0004] 兰炭作为一种新型的炭素材料,以其固定炭高、吸附性好、化学活性高、含灰份低、比表面积高、含硫量低、价格便宜等优势,已逐步取代冶金焦而广泛运用于电石、铁合金、硅铁、碳化硅等产品的生产以及作为载体应用于尾气净化等方面。

[0005] 木屑、秸秆、畜禽粪便等农、林、养殖业剩余物料或者植物残体为生物质原料,生物质原料在高温氮气氛围下热解得到的一种黑色稳定的高含碳固体化合物,即为生物炭。生物炭是一种廉价且高效的吸附剂,广泛应用于土壤改良、二氧化碳封存、尾气净化、资源回收利用等领域。

[0006] 综上所述,有机硫脱除技术也日臻成熟。以兰炭或生物炭为载体制备的加氢脱硫催化剂,可适应较宽的温度范围且价格低廉,该加氢脱硫催化剂非常适用于工业化脱除有机硫。

[0007] 中国专利CN111432924A公开了供一种能够提高低温下的 COS 转化率的 COS 水解用催化剂及其制造方法,该催化剂是以二氧化钛为载体,以氧化钡为活性组分,但是该催化剂的稳定性一般以及成本问题并不适用于工业化放大脱硫。

发明内容

[0008] 针对上述现有技术的不足,本发明提供了一种加氢脱硫催化剂及其制备方法和应用,该加氢脱硫催化剂具有呈颗粒状、比表面积高、选择性好等优点,并且该脱硫剂脱除率高,且脱除成本低、效率高,并且适用于工业化使用。

[0009] 本发明一种加氢脱硫催化剂,其特征在于以金属氧化物为活性组分,以介孔类材

料为载体,将金属氧化物负载于载体上,按重量百分比计,金属氧化物0.1%-10%,载体90%-99.9%。

[0010] 进一步地,本发明限定的载体为兰炭、生物炭。

[0011] 进一步地,本发明还公开了所述加氢脱硫催化剂的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

[0012] 1)按照载体负载量的1-8%称取一定质量的前驱体金属盐溶解于去离子水中,超声处理后,得到混合均匀的前驱体金属盐溶液;

[0013] 2)将载体加入步骤1)的前驱体金属盐溶液中浸渍,充分搅拌后静置8-24h,放入箱式炉中于200-600℃下焙烧2-6h,焙烧结束后自然降至室温,得到加氢脱硫催化剂。

[0014] 本发明制备方法中,进一步地限定了水与载体的投料质量比为2:1,超声处理时间为20-40min,优选为30min。

[0015] 本发明制备方法中,进一步地限定了静置时长为12-16h。

[0016] 本发明制备方法中,进一步地限定了前驱体金属盐包括镍盐、锰盐或钼盐。

[0017] 本发明制备方法中,进一步地限定了载体为兰炭或生物炭。

[0018] 本发明制备方法中,更进一步地限定了前驱体金属盐包括钼、锰、镍对应的硝酸盐。

[0019] 本发明制备方法中,进一步地限定了箱式炉的焙烧温度为300-450℃,焙烧时间为3-4h。

[0020] 更进一步地,本发明还公开了所述的加氢脱硫催化剂在脱除有机硫中的应用。

[0021] 本发明的高效加氢脱硫催化剂采用浸渍法制备,具体步骤如下:

[0022] (1)在室温下,取适量的金属氧化物的前驱体金属盐以不同的质量比溶解于去离子水中,然后将其置于超声中超声处理,使其充分溶解并分散均匀,得到金属盐溶液;

[0023] (2)取一定质量的载体,将载体使用去离子水进行水洗,洗去表面的灰分和杂质,并使被堵塞的孔道暴露出来,方便后期的负载改性,然后将洗净的载体放置于烘箱中,并于120℃的温度下干燥一定的时间,干燥完成之后将载体取出备用;

[0024] (3)在步骤(1)得到的溶液中加入处理过的载体,再使用超声处理,然后用机械搅拌器搅拌,最后将其在室温下静置12h使其充分浸渍;

[0025] (4)将步骤(3)得到的产品置于烘箱中进行干燥,干燥好之后将其放入箱式炉中,于200-600℃下焙烧,优选焙烧温度为300-450℃;焙烧时间为2-6h,优选3-4h。

[0026] (5)焙烧结束后,待其自然降温,得到产品加氢脱硫催化剂。

[0027] 本发明的催化剂制备过程中所使用的试剂均为分析纯。

[0028] 该催化剂的活性测试是在固定床反应器中进行的,将待测试性能的催化剂取一定质量置于固定床石英管吸附柱中,实验采用混合气源进行模拟工业上的含硫气(其中COS/CS₂浓度都为500mg/m³,剩余气体为N₂:94%、H₂:2%、CO₂:2%、CO:2%),混合模拟气从气体钢瓶经减压阀进入流量计,以一定气体流速进入固定床吸附单元,有机硫高效脱除过程在一个的石英管吸附柱中进行,加热炉和吸附柱的温度由程序温控仪和温控仪配以热电偶进行控制反应温度,进出口气体的有机硫浓度使用配有FPD检测器的专业气相色谱仪器,来进行实时分析检测其中的有机硫含量。

[0029] 具体为:将10g的加氢脱硫催化剂置于内径2cm的固定床石英管吸附柱中,加氢脱

硫催化剂的柱高为6cm左右,其孔隙率在30%左右,反应温度为250-350℃,混合模拟气流量为300 mL/min,加氢脱硫催化剂是活性以固定时间内的有机硫脱除率进行表示。

[0030] 本发明的加氢脱硫催化剂与现有技术相比具有以下优点:

[0031] 本发明采用限定方法得到的加氢脱硫催化剂对有机硫的脱除转化率高、选择性好、当催化剂连续通含硫标气24h后仍可维持90%以上的转化率,其中色谱出气口的COS/CS₂浓度高于50mg/m³时视为穿透;并且制备时所使用的原料为兰炭或生物炭,载体价格低廉、来源广泛,并且生物炭载体属于废物利用,其本身的附加值较低,经制备成加氢脱硫催化剂之后,提升了其本身的附加值,不但实现了废物利用还是具有非常大的环保意义以及经济意义。

具体实施方式

[0032] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明,但本发明的保护范围并不限于此。

[0033] 本发明提供了一种加氢脱硫催化剂及制备方法。

[0034] 实施例中未注明具体实验步骤或条件者,按照本领域内的文献所描述的常规实验步骤的操作或条件即可进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规试剂产品。

[0035] 分别称取500g的兰炭以及生物炭,将其分别置于1500mL的去离子水中冲洗,将载体分别使用去离子水进行水洗处理,并洗去载体表面的灰分和杂质,并使被堵塞的孔道暴露出来,方便后期金属离子的负载改性,然后将洗净的载体放置于烘箱中,并于120℃的温度下干燥一定的时间,干燥完成之后将载体取出备用。

[0036] 实施例1-3:负载不同活性组分时的兰炭加氢脱硫催化剂

[0037] 称取3份15g经水洗处理过的兰炭,分别按照15g兰炭质量的2%分别称取一定质量的硝酸钼、硝酸锰、硝酸镍使用,先将不同质量的硝酸盐前驱体溶解于40mL的去离子水中,并超声处理15min使其充分溶解,然后将提前称取的15g兰炭加入配好的硝酸盐溶液中,机械搅拌15min之后,开始静置10h,静置结束后置于烘箱中于100℃干燥5h,干燥结束后于箱式炉中350℃焙烧3h。

[0038] 焙烧结束后,待其自然降温取出产品,使用固定床依次进行测试实施例1-3中的3份加氢脱硫催化剂的转化脱除率性能,分别依次将10g的加氢脱硫催化剂置于内径为2cm的固定床石英管吸附管中,催化剂的柱高为6cm左右,固定床中催化剂加氢脱除的反应温度为250℃,混合模拟气流速为300 mL/min,实验测试中采用的COS标气(其中COS/CS₂浓度都为500mg/m³,剩余气体为N₂:94%、H₂:2%、CO₂:2%、CO:2%),实施例1-3中的3份加氢脱硫催化剂固定测试时长为24h,经固定床转化脱除后的混合模拟气经色谱进行每隔10min检测分析一次有机硫的含量,催化剂的性能取最后1h的6次平均有机硫转化率为该催化剂的脱除率,其结构如表1所示。

[0039] 表1 催化剂的脱除率结果表

[0040]

	兰炭	负载量	硝酸钼	硝酸锰	硝酸镍	COS 脱除率
实施例 1	15g	2%	0.3g	0	0	94.07%
实施例 2	15g	2%	0	0.3g	0	98.51%
实施例 3	15g	2%	0	0	0.3g	95.29%

[0041] 通过实验检测发现,当固定载体为兰炭、负载量为2%、焙烧活化温度为350℃、催化剂加氢脱硫的工作温度为250℃时,分别负载硝酸钼、硝酸锰、硝酸镍的兰炭加氢脱硫催化剂的有机硫转化率为94.07%、98.51%、95.29%。

[0042] 实施例4-6:负载不同活性组分时的生物炭加氢脱硫催化剂

[0043] 称取3份15g经水洗处理过的生物炭,分别按照15g生物炭质量的2%分别称取一定质量的硝酸钼、硝酸锰、硝酸镍使用,先将不同质量的硝酸盐前驱体溶解于40mL的去离子水中,并超声处理15min使其充分溶解,然后将提前称取的15g生物炭加入配好的硝酸盐溶液中,机械搅拌15min之后,开始静置10h,静置结束后置于烘箱中于100℃干燥5h,干燥结束后于箱式炉中350℃焙烧3h。

[0044] 焙烧结束后,待其自然降温取出产品,使用固定床依次进行测试实施例4-6中的3份加氢脱硫催化剂的转化脱除率性能,分别依次将10g的加氢脱硫催化剂置于内径为2cm的固定床石英管吸附管中,催化剂的柱高为4.5cm左右,固定床中催化剂加氢脱除的反应温度为250℃,混合模拟气流速为300 mL/min,实验测试中采用的COS标气(其中COS/CS₂浓度都为500mg/m³,剩余气体为N₂:94%、H₂:2%、CO₂:2%、CO:2%),实施例4-6中的3份加氢脱硫催化剂固定测试时长为24h,经固定床转化脱除后的混合模拟气经色谱进行每隔10min检测分析一次有机硫的含量,催化剂的性能取最后1h的6次平均有机硫转化率为该催化剂的脱除率,结果如表2所示。

[0045] 表2 催化剂的脱除率结果表

[0046]

	生物炭	负载量	硝酸钼	硝酸锰	硝酸镍	COS 脱除率
实施例 4	15g	2%	0.3g	0	0	90.74%
实施例 5	15g	2%	0	0.3g	0	96.52%
实施例 6	15g	2%	0	0	0.3g	91.38%

[0047] 通过实验检测发现,当固定载体为生物炭、负载量为2%、焙烧活化温度为350℃、催化剂加氢脱硫的工作温度为250℃时,分别负载硝酸钼、硝酸锰、硝酸镍的兰炭加氢脱硫催化剂的有机硫转化率为90.74%、96.52%、91.38%。

[0048] 实施例7-10:不同氧化锰负载量时的兰炭催化剂

[0049] 称取4份15g经水洗处理过的兰炭,分别按照15g兰炭质量的1%、2%、4%、8%分别称取两份不同质量的硝酸锰使用,先将4份不同质量的硝酸锰溶解于40mL的去离子水中,然后使用超声处理15min使其充分溶解,然后将提前称取的15g兰炭加入配好的硝酸锰溶液中,机

械搅拌15min之后,开始静置10h,静置结束后置于烘箱中于100℃干燥5h,干燥结束后于箱式炉中350℃焙烧3h。

[0050] 焙烧结束后,待其自然降温取出产品,使用固定床依次进行测试实施例7-10中的4份加氢脱硫催化剂的转化脱除率性能,分别依次将10g的加氢脱硫催化剂置于内径为2cm的固定床石英管吸附管中,催化剂的柱高为6cm左右,固定床中催化剂加氢脱除的反应温度为250℃,混合模拟气流速为300 mL/min,实验测试中采用的COS标气(其中COS/CS₂浓度都为500mg/m³,剩余气体为N₂:94%、H₂:2%、CO₂:2%、CO:2%),实施例7-10中的加氢脱硫催化剂固定测试时长为24h,经固定床转化脱除后的混合模拟气经色谱进行每隔10min检测分析一次有机硫的含量,催化剂的性能取最后1h的6次平均有机硫转化率为该催化剂的脱除率,结果如表3所示。

[0051] 表3 催化剂的脱除率结果表

	兰炭	负载量	硝酸锰	COS 脱除率
实施例 7	15g	1%	0.15g	97.14%
实施例 8	15g	2%	0.3g	98.43%
实施例 9	15g	4%	0.6g	98.86%
实施例 10	15g	8%	1.2g	94.23%

[0052] 通过实验检测发现,当固定载体为兰炭、活性组分为氧化锰、焙烧活化温度为350℃、催化剂加氢脱硫的工作温度为250℃时,兰炭加氢脱硫催化剂负载量分别为1%、2%、4%、8%时的有机硫转化率为97.14%、98.43%、98.86%、94.23%。

[0053] 实施例11-14:不同氧化锰负载量时的生物炭催化剂

[0054] 称取4份15g经水洗处理过的生物炭,分别按照15g生物炭质量的1%、2%、4%、8%分别称取两份不同质量的硝酸锰使用,先将4份不同质量的硝酸锰溶解于40mL的去离子水中,然后使用超声处理15min使其充分溶解,然后将提前称取的15g生物炭加入配好的硝酸锰溶液中,机械搅拌15min之后,开始静置10h,静置结束后置于烘箱中于100℃干燥5h,干燥结束后于箱式炉中350℃焙烧3h。

[0055] 焙烧结束后,待其自然降温取出生物炭催化剂产品,使用固定床依次进行测试实施例11-14中的4份加氢脱硫催化剂的转化脱除率性能,分别依次将10g的加氢脱硫催化剂置于内径为2cm的固定床石英管吸附管中,催化剂的柱高为4.5cm左右,固定床中催化剂加氢脱除的反应温度为250℃,混合模拟气流速为300 mL/min,实验测试中采用的COS标气(其中COS/CS₂浓度都为500mg/m³,剩余气体为N₂:94%、H₂:2%、CO₂:2%、CO:2%),实施例11-14中的加氢脱硫催化剂固定测试时长为24h,经固定床转化脱除后的混合模拟气经色谱进行每隔10min检测分析一次有机硫的含量,催化剂的性能取最后1h的6次平均有机硫转化率为该催化剂的脱除率,结果如表4所示;

[0056] 表4 催化剂的脱除率结果表

	生物炭	负载量	硝酸锰	COS 脱除率
[0058] 实施例 11	15g	1%	0.15g	92.27%
实施例 12	15g	2%	0.3g	96.37%
实施例 13	15g	4%	0.6g	94.81%
实施例 14	15g	8%	1.2g	88.95%

[0059] 通过实验检测发现,当固定载体为生物炭、活性组分为氧化锰、焙烧活化温度为350℃、催化剂加氢脱硫的工作温度为250℃时,兰炭加氢脱硫催化剂负载量分别为1%、2%、4%、8%时的有机硫转化率为92.27%、96.37%、94.81%、88.95%。