



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104667872 B

(45)授权公告日 2017.03.08

(21)申请号 201510077011.4

(22)申请日 2015.02.12

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104667872 A

(43)申请公布日 2015.06.03

(73)专利权人 江苏竹海活性炭有限公司

地址 213335 江苏省常州市溧阳市横涧镇
松山路3号

(72)发明人 李正元

(74)专利代理机构 南京知识律师事务所 32207

代理人 朱少华

(51)Int.Cl.

B01J 20/20(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

(56)对比文件

CN 101664689 A,2010.03.10,

CN 101664689 A,2010.03.10,

CN 101195778 A,2008.06.11,

CN 101993066 A,2011.03.30,

CN 101538038 A,2009.09.23,

CN 101804329 A,2010.08.18,

CN 102188954 A,2011.09.21,

审查员 金婷

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种高效深度脱硫活性炭及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种高效深度脱硫活性炭及其制备方法,属于改性活性炭材料领域。该高效深度脱硫活性炭以煤或椰壳为原料,经粉碎筛选后,加入煤焦油粘接剂挤压成型,在750-950℃下煅烧形成初级活性炭,初级活性炭经浸渍处理,均匀负载氢氧化物活性剂和环糊精助活性剂后,在过热水蒸气存在下,进行二次高温煅烧,得到高效脱硫活性炭产品。本方法制备得到的活性炭除具有硫容量大、脱硫速度快,使用周期长等优势外,还具有强度高,耐磨性好,物料透过性好、无粉尘等优点,不但可以用于燃油、天然气、煤气、液态烃、合成氨等石化产品的大规模深度脱硫净化,还可以用于制药气体灭菌、溶液过滤提纯、溶剂回收、水质净化和气体净化等领域。

1. 一种高效深度脱硫活性炭的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

- 1) 将含碳原料粉碎后过筛,除去杂质,形成具有较均匀粒径大小的颗粒;
- 2) 按步骤1)得到的原料颗粒的重量计,向所述原料颗粒中加入8-20%的粘接剂,搅拌均匀后,挤压成型为直径4.2-5mm的圆柱状;
- 3) 将步骤2)得到的原料颗粒成型物煅烧2-4小时形成初级活性炭;
- 4) 将步骤3)得到的初级活性炭与包含活性剂和助活性剂的混合水溶液按照体积比1:1~1:2的比例浸渍24-48小时,使混合溶液被初级活性炭充分吸收;

其中,所述的活性剂为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂中的一种或两种的混合物,所述的助活性剂为 α -环糊精、 β -环糊精、 γ -环糊精中的一种;

5) 将步骤4)得到的浸渍初级活性炭在过热水蒸气存在下进行二次煅烧,得到高效脱硫活性炭产品;其中,二次煅烧温度为800-950 $^{\circ}$ C,煅烧时间为2-4小时。

2. 如权利要求1所述的一种高效深度脱硫活性炭的制备方法,其特征在于:所述步骤1)中,所述的含碳原料为煤或椰壳;粉碎过筛后颗粒粒径为200目-325目。

3. 如权利要求1所述的一种高效深度脱硫活性炭的制备方法,其特征在于:所述步骤2)中,选用的粘接剂为煤焦油。

4. 如权利要求1所述的一种高效深度脱硫活性炭的制备方法,其特征在于:所述步骤3)中,采用的煅烧温度为750-950 $^{\circ}$ C。

5. 如权利要求1所述的一种高效深度脱硫活性炭的制备方法,其特征在于:所述步骤4)中,所述活性剂和助活性剂的混合水溶液,活性剂的浓度为8-20wt%,助活性剂的浓度为1-3wt%;浸渍温度为30-80 $^{\circ}$ C。

6. 由权利要求 1 -5中任一项所述的方法制备得到的高效深度脱硫活性炭,其特征在于:该脱硫活性炭的颗粒粒度是3.9-4.1mm,堆积密度是0.4-0.45kg/L,耐压强度是 ≥ 6 kg/m²,耐磨强度是 $\geq 98\%$,比表面积是1000-1400m²/g,饱和硫容量是750-950mg/g,碘吸附值是 ≥ 1100 mg/g,苯酚吸附值是 ≥ 550 mg/g。

一种高效深度脱硫活性炭及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及改性活性炭材料领域,具体地说,涉及一种高效深度脱硫活性炭及其制备方法。

背景技术

[0002] 大量研究结果都表明,限制燃油等石油化工产品中的硫含量是减少大气中二氧化硫排放量,有效避免酸雨形成的最好方式。因此,为避免环境污染,世界各国长期以来都非常重视燃料油等石油化工产品脱硫技术的研究和开发,并且制定了严格的法律来限制油品中的硫含量。如欧洲规定,汽油、柴油的硫含量必须低于10ppm。而随着我国经济的高速发展,在国家对环境污染问题越来越重视,环保法规日益严格的大趋势下,燃料油、天然气等产品脱硫成为石化企业面临的首要问题之一。此外,在合成氨生产以及炼油厂回收氨过程中,也必须进行执行严格的脱硫工艺,从而避免合成氨催化剂的中毒失活,并消除氨产品中的硫臭味,增加安定性,提高产品质量。因此,无论是从保护环境角度,还是从提高石油化工产品质量角度,研究开发高效经济的深度和超深度脱硫技术,尽快达到低硫和无硫的产品质量标准,具有非常重要的价值和意义。

[0003] 目前,加氢脱硫是石化企业普遍采用的一种脱硫方法,通过加入氢将含硫化合物转变为 H_2S ,进而脱除油品馏分中的硫。但随着当前对燃油中硫含量限制标准的不断提高,在保证不显著改变油品质量的前提下,单靠加氢的方式来实现深度脱硫是可不能的,必须结合其他方法才能达到对油品的深度脱硫效果,如生物脱硫,选择性氧化/萃取脱硫,吸附脱硫等。生物脱硫是国内外研究较多的深度脱硫手段之一,其优势在于脱硫过程可在低温低压下进行,不需加氢,运行费用低。但是,由于石化产品中硫化物种类繁多,结构复杂,生物脱硫法对分解代谢某种或某些含硫化合物的效果很好,但对其他的一些硫化物却基本无效果,导致产品的总体脱硫效果不理想;此外,生物脱硫反应的速率和生物催化剂在运行过程中的稳定性较差,使其在大规模的工业化应用上存在很大困难。在各种深度脱硫技术中,吸附法深度脱硫技术因具有温和的操作条件、对各种复杂硫化物的良好吸附效果、以及较低的成本等优点,成为一种具有很强竞争力和广阔应用前景的深度脱硫工艺技术。而在众多的吸附基质材料中,由于活性炭具有很高的比表面积,发达的孔隙结构,性质稳定,能在不同温度和酸碱度环境中使用,同时可以循环再生使用等优势而受到广泛关注。此外,活性炭表面和孔隙中具有大量的官能团,可以进一步改性拓展使用范围。活性炭的这些优势使其成为吸附法深度脱硫技术中的优良吸附载体材料之一。

[0004] 经检索,中国专利ZL 201010153493.4公开了一种活性炭脱硫剂的制备方法,其用硝酸等强酸对活性炭进行氧化后,负载铜、银等金属氧化物,烘干后得到脱硫吸附剂。这种吸附剂对噻吩类有机硫化物的脱除效果较好,但对硫化物的总吸附容量较低,低于15mg硫化物/g活性炭。此外,中国专利ZL 02109886.7也公开了一种用于油品脱硫的活性炭吸附剂及其制备方法。该活性炭吸附剂的比表面积为 $800-1500m^2/g$,总孔容为 $0.2-1.5ml/g$,其中 $2-5nm$ 孔隙孔容占总孔容的65%。该活性炭吸附剂对硫化物的吸附容量可以达到 $0.2-0.3g/$

g活性炭。但其强度和耐磨性不高,对其实际工业应用造成了较大影响。

[0005] 然而从目前相关活性炭吸附剂的研究结果和实际应用效果来看,普遍存在活性炭产品强度不够,粉尘较多,负载的催化剂易堵塞活性炭孔隙,造成吸附设备进出口压差大,脱硫速度慢,使用周期短,再生循环使用次数少等系列问题;此外,不少相关活性炭吸附剂在制备过程中需要使用强酸作为氧化剂,给设备防腐和生产过程的安全环保问题提出了很高的要求,进一步增加了成本。这些不利因素的存在都使目前的深度脱硫活性炭吸附剂产品及其制备工艺难以在实际应用中得到推广。

发明内容

[0006] 本发明的目的是:克服现有相关活性炭产品及其制备技术的缺陷,提供一种具有高效深度脱硫功能活性炭及所述活性炭的制备方法。采用本发明方法制备活性炭吸附剂,不但生产过程简便、安全、环保,而且制备得到的活性炭产品具有强度高、无粉尘、脱硫速度快、吸附容量大、脱硫过程压差小、使用周期长等诸多优势。采用本发明方法生产制备得到的活性炭产品,可以用于燃油、天然气、煤气、液态烃、合成氨等石化产品的大规模深度脱硫净化;而且脱硫过程完成后,可以通过 N_2 或水蒸气再生回收大量的高纯度单质硫,实现良好的经济效益。此外,采用本发明方法制备的活性炭,还可以用于制药气体灭菌、溶液过滤提纯、溶剂回收、水质净化和气体净化等领域。

[0007] 为了实现上述目的,本发明提供如下技术方案:

[0008] 一种高效深度脱硫活性炭的制备方法,包括以下步骤:

[0009] 1)将含碳原料粉碎后过筛,除去杂质,形成具有较均匀粒径大小的颗粒;

[0010] 2)按步骤1)得到的原料颗粒的重量计,向所述原料颗粒中加入8-20%的粘接剂,搅拌均匀后,挤压成型为直径4.2-5mm的圆柱状;

[0011] 3)将步骤2)得到的原料颗粒成型物煅烧2-4小时形成初级活性炭;

[0012] 4)将步骤3)得到的初级活性炭与包含活性剂和助活性剂的混合水溶液按照体积比1:1~1:2的比例浸渍24-48小时,使混合溶液被初级活性炭充分吸收;

[0013] 5)将步骤4)得到的浸渍初级活性炭在过热水蒸气存在下进行二次煅烧,得到高效脱硫活性炭产品。

[0014] 优选地,步骤1)中,选用的含碳原料为煤或椰壳;粉碎过筛后颗粒粒径为200目-325目。

[0015] 优选地,步骤2)中,选用的粘接剂为煤焦油。

[0016] 优选地,步骤3)中,采用的煅烧温度为750-950℃。

[0017] 优选地,步骤4)中,选用的活性剂为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂中的一种或两种的混合物;助活性剂为 α -环糊精、 β -环糊精、 γ -环糊精中的一种;活性剂和助活性剂的混合水溶液中,活性剂的浓度为8-20wt%,助活性剂的浓度为1-3wt%;浸渍温度为30-80℃。

[0018] 优选地,步骤5)中,通入的过热水蒸气的温度为800-950℃;二次煅烧温度为800-950℃,煅烧时间为2-4小时。

[0019] 本发明方法制备得到的高效深度脱硫活性炭具有如下特征指标及性能:

[0020] 颗粒粒度:3.9-4.1mm

- [0021] 干燥减重: $\leq 5\%$
- [0022] 灼烧残留: $\leq 13\%$
- [0023] 堆积密度: $0.4-0.45\text{kg/L}$
- [0024] 耐压强度: $\geq 6\text{kg/m}^2$
- [0025] 耐磨强度: $\geq 98\%$
- [0026] 比表面积: $1000-1400\text{m}^2/\text{g}$
- [0027] 总孔容积: 0.9cc/g
- [0028] 饱和硫容量: $750-950\text{mg/g}$
- [0029] 碘吸附值: $\geq 1100\text{mg/g}$
- [0030] 苯酚吸附值: $\geq 550\text{mg/g}$ 。

[0031] 本发明方法具有流程短,工艺过程控制简便,所需设备和原料易得等优势。为了有效提高活性炭产品的力学性能和深度脱硫效果,本发明方法采取了系列措施:在一次煅烧得到初级活性炭后,为使金属氢氧化物活化剂在活性炭中分布得更加均匀,使用了环糊精作为助活化剂,利用环糊精独特的空腔结构,在辅助活性炭改性的同时,使氢氧化物活性剂能够深入活性炭内部孔隙中,避免了活性剂富集于活性炭表面阻塞孔隙结构的问题,这对于提高活性炭催化脱硫效果,延长使用周期,增加循环再生次数是非常有利的;为进一步提升活性炭综合性能,本发明方法还采取了过热水蒸气存在下的二次煅烧工艺,二次高温煅烧使活性炭产品的强度、耐磨性和物料透过性等性能得到了大大提高;另一方面,二次煅烧过程中,过热水蒸气的存在使活性剂和助活性剂的分布更加均匀的同时,活性剂和助活性剂对活性炭孔隙表层的活化反应也进行得更为顺利,有利于加快羟基、羧基等极性官能团在活性炭孔隙表面的生成,从而赋予活性炭孔隙表面更多的活性位点,使活性炭产品的脱硫速度、最大硫容量、使用周期等关键指标都获得了显著提升。

[0032] 有益效果

[0033] 与现有技术相比,本发明具有如下显著优点:

[0034] 1、利用本发明方法制备出的活性炭除具有硫容量大、脱硫速度快,使用周期长等优势外,还具有强度高,耐磨性好,物料透过性好、无粉尘等优点,在天然气、合成氨等深度脱硫的实际应用中,进气压力可以增加至20公斤以上,大大提高了生产速度和生产效率,节约了成本,产生显著的经济效益;

[0035] 2、利用本发明专利制备得到的活性炭产品,不但可以用于燃油、天然气、煤气、液态烃、合成氨等石化产品的大规模深度脱硫净化,还可以用于制药气体灭菌、溶液过滤提纯、溶剂回收、水质净化和气体净化等领域。

具体实施方式

[0036] 下面结合实施例对本发明作进一步详细的说明。

[0037] 实施例1

[0038] 一种高效深度脱硫活性炭的制备方法,包括以下步骤:

[0039] 1)将煤原料在粉碎机中粉碎至200目过筛,除去杂质,得到具有较均匀粒径大小的煤颗粒;

[0040] 2)按重量比,向煤原料颗粒中加入8%的煤焦油,搅拌均匀后,挤压成型为直径5mm

的圆柱状煤条；

[0041] 3)将圆柱煤条在750℃下煅烧4小时后,自然冷却得到初级活性炭；

[0042] 4)将初级活性炭与浓度分别为8wt%,1wt%的氢氧化钠和beta-环糊精混合水溶液按照体积比1:2的比例,在30℃下浸渍48小时；

[0043] 5)在活性剂和助活性剂混合溶液被初级活性炭充分吸收后,通入800℃过热水蒸气,在800℃温度下对初级活性炭进行二次煅烧,煅烧4小时后,自然冷却,得到脱硫活性炭产品。

[0044] 实施例2

[0045] 一种高效深度脱硫活性炭的制备方法,包括以下步骤:

[0046] 1)将煤原料在粉碎机中粉碎至250目过筛,除去杂质,得到具有较均匀粒径大小的煤颗粒；

[0047] 2)按重量比,向煤原料颗粒中加入12%的煤焦油,搅拌均匀后,挤压成型为直径4.8mm的圆柱状煤条；

[0048] 3)将圆柱煤条在800℃下煅烧3.5小时后,自然冷却得到初级活性炭；

[0049] 4)将初级活性炭与浓度分别为12wt%,1.5wt%的氢氧化钾和alpha-环糊精混合水溶液按照体积比1:1.6的比例,在50℃下浸渍40小时；

[0050] 5)在活性剂和助活性剂混合溶液被初级活性炭充分吸收后,通入850℃过热水蒸气,在850℃温度下对初级活性炭进行二次煅烧,煅烧3.5小时后,自然冷却,得到脱硫活性炭产品。

[0051] 实施例3

[0052] 一种高效深度脱硫活性炭的制备方法,包括以下步骤:

[0053] 1)将煤原料在粉碎机中粉碎至300目过筛,除去杂质,得到具有较均匀粒径大小的煤颗粒；

[0054] 2)按重量比,向煤原料颗粒中加入16%的煤焦油,搅拌均匀后,挤压成型为直径4.5mm的圆柱状煤条；

[0055] 3)将圆柱煤条在900℃下煅烧3小时后,自然冷却得到初级活性炭；

[0056] 4)将初级活性炭与浓度分别为16wt%,2wt%的氢氧化钾和gamma-环糊精混合水溶液按照体积比1:1.3的比例,在65℃下浸渍32小时；

[0057] 5)在活性剂和助活性剂混合溶液被初级活性炭充分吸收后,通入900℃过热水蒸气,在900℃温度下对初级活性炭进行二次煅烧,煅烧3小时后,自然冷却,得到脱硫活性炭产品。

[0058] 实施例4

[0059] 一种高效深度脱硫活性炭的制备方法,包括以下步骤:

[0060] 1)将煤原料在粉碎机中粉碎至325目过筛,除去杂质,得到具有较均匀粒径大小的煤颗粒；

[0061] 2)按重量比,向煤原料颗粒中加入20%的煤焦油,搅拌均匀后,挤压成型为直径4.2mm的圆柱状煤条；

[0062] 3)将圆柱煤条在950℃下煅烧2小时后,自然冷却得到初级活性炭；

[0063] 4)将初级活性炭与浓度分别为20wt%,3wt%的氢氧化钠和beta-环糊精混合水溶

液按照体积比1:1的比例,在80℃下浸渍24小时;

[0064] 5)在活性剂和助活性剂混合溶液被初级活性炭充分吸收后,通入950℃过热水蒸气,在950℃温度下对初级活性炭进行二次煅烧,煅烧2小时后,自然冷却,得到脱硫活性炭产品。

[0065] 本发明提供了一种制备高效深度脱硫活性炭的思路及方法,具体实现该技术方案的方法和途径很多,以上所述仅是本发明的优选实施方式。