



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101733112 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 03

(21) 申请号 200810225939. 2

CN 101049554 A, 2007. 10. 10, 实施例 1-12.

(22) 申请日 2008. 11. 07

CN 1498674 A, 2004. 05. 26, 说明书第 1 页倒数第 2 行至第 3 页第 14 行.

(73) 专利权人 浙江三龙催化剂有限公司

CN 101069852 A, 2007. 11. 14, 说明书第 4 第

地址 313225 浙江省德清县三合乡二都集镇

5 行至第 6 页第 3 行.

(72) 发明人 沈炳龙 沈雁军 沈雁鸣 沈雁来
王忠英

审查员 孟东

(74) 专利代理机构 北京思创毕升专利事务所
11218

代理人 郑莹

(51) Int. Cl.

B01J 23/88 (2006. 01)

B01J 29/14 (2006. 01)

B01D 53/50 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 7108842 B2, 2006. 09. 19, 实施例 1-6.

权利要求书 1 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

一种钛基克劳斯尾气加氢转化催化剂、制法和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种用于石油加工、煤化工加工等含酸性气体的钛基克劳斯尾气加氢转化催化剂、制备方法和应用。催化剂载体为 58—88% 重量二氧化钛和 10—40% 重量的层状结构铝硅酸盐及 2—10% 重量扩孔剂和润滑剂制成, 层状结构铝硅酸盐的结构为 $[Hz][Al_{2-x}H_x][Si_{4-y}Al_y]O_{10}(OH)_2$, $x = 0.15-0.2$, $y = 0.05-0.1$, $z = 2x+y$, 催化剂活性组份为 6—12% 重量的 MoO_3 和 0.8—3.5% 重量的 CoO 。在 220°C 下具有 SO_2 加氢转化率 >99%、有机硫水解率 >98% 的高催化活性的催化剂, 具有抗硫酸盐化及高温水蒸气下抗晶格塌陷的优良性能, 且层状结构铝硅酸盐价格便宜, 具有高性价比, 是更新一代的钛基克劳斯尾气加氢转化催化剂。

1. 一种用于石油加工或煤加工含酸气体的硫磺回收钛基克劳斯尾气加氢转化催化剂,其特征在于:

(1)、催化剂载体为 58—88% 重量二氧化钛和 10—40% 重量的层状结构铝硅酸盐及 2—10% 重量扩孔剂和润滑剂制成,层状结构铝硅酸盐的结构为 $[H_z][Al_{2-x}H_x][Si_{4-y}Al_y]O_{10}(OH)_2$, $x=0.15-0.2$ 、 $y=0.05-0.1$ 、 $z=2x+y$,所述的扩孔剂和润滑剂为田菁粉、Y 型分子筛、石油焦粉、羧甲基纤维素中的一种或几种的混合物;

(2)、催化剂活性组份为 6—12% 重量的 MoO_3 和 0.8—3.5% 重量的 CoO ;所述的催化剂是通过下述方法制备的:

A、钛载体的制备:

(1) 市售的偏钛酸用去离子水洗涤,将偏钛酸中夹带的硫酸根洗至偏钛酸重量的 2—3%,然后用板框过滤机进行压滤,得到的偏钛酸滤饼称为 A 料,一部份偏钛酸滤饼在 100—120℃ 下烘干、粉碎备用称为 B 料;

(2) 将上述所得 A 料和层状结构铝硅酸盐在捏合机中捏合或在碾压机中碾压,并视物料干湿度再补加适量 B 料,在捏合或碾压过程中加入扩孔剂和润滑剂;

(3) 将上述捏合过的物料放入挤条机挤条,条状物经烘干、切粒、过筛和焙烧后,即为需要的钛载体;

B、活性组份的担载:

将上述得到的钛载体,在测取其吸水率,在配置好的活性组份的浸渍液中浸渍,为了保持浸渍液的浓度和温度,浸渍液循环运转,直到浸渍结束;

C、催化剂的干燥和活化:

从 B 中得到的物料在下述条件下干燥和活化:

干燥温度为:80 ~ 120℃;干燥时间为:8 ~ 24 小时;

活化温度为:400 ~ 550℃、活化时间为:1 ~ 8 小时。

2. 根据权利要求 1 所述的用于石油加工或煤加工含酸气体的硫磺回收钛基克劳斯尾气加氢转化催化剂,其特征在于,催化剂活性组份还包括 0—5% 重量的 NiO 。

3. 根据权利要求 1 所述的用于石油加工或煤加工含酸气体的硫磺回收钛基克劳斯尾气加氢转化催化剂,其特征在于,催化剂活性组份为 7—9% 重量的 MoO_3 和 1—1.5% 重量的 CoO 。

一种钛基克劳斯尾气加氢转化催化剂、制法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于石油加工、煤化工加工等含酸性气体的钛基克劳斯尾气加氢转化催化剂、制备方法和应用。

背景技术

[0002] 1) 克劳斯硫磺回收及尾气加氢转化是一项环境保护技术：

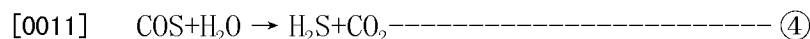
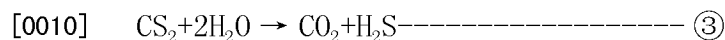
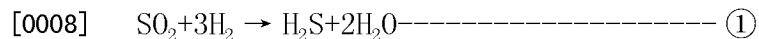
[0003] 1883年英国科学家C F Claus首先提出了原始的克劳斯工艺；1938年德国法本公司对克劳斯工艺作了重大改革；1944年第一套较现代化的改良克劳斯工业装置投产，它为现代硫磺回收工艺奠定了基础。克劳斯方法(Claus process)成为当今广泛用于从含H₂S酸性气体中回收硫磺的主要工业方法。

[0004] 随着原油硫含量和加工深度的增加、环保排放标准的日益严格，近三十年来，克劳斯硫磺回收装置的数量迅速增加，规模也向大型化发展。克劳斯硫磺回收已成为环境保护技术不可分割的一部份。现在这项技术在世界范围内已日臻完善，无论在基础理论、工艺流程、催化剂研制、设备结构、控制方案及分析仪表等方面都有了很大改进和发展。同样，我国在上述方面也取得了显著进步。部分较大规模和中等规模装置采用国外基础设计，引进部分设备、催化剂和仪表，技术水平已达到国外先进水平。但绝大部分中、小型装置技术水平仍较落后，硫回收率低、无尾气处理装置、自动化控制水平低、生产管理粗放。

[0005] 随着人们环保意识的增强、排放标准的严格、执法力度的加大。为了实现克劳斯硫磺回收工艺的“零”排放，新上的硫回收装置都增加了尾气处理装置，克劳斯尾气加氢转化催化剂也应运而生。相信在大家的重视和努力下，我国硫磺回收技术水平会全面接近或达到世界先进水平。

[0006] 2) 克劳斯尾气加氢转化反应的基本原理：

[0007] 克劳斯尾气加氢转化的基本工艺原理是：克劳斯反应过程中，为了使反应顺利进行，按2/3的H₂S和1/3的SO₂计量，SO₂总是要稍微多一点。因此，反应结束后尾气中SO₂总会是过量的。而这部份过量的SO₂排入大气，会对大气造成严重污染。为此，必须将这部份SO₂加氢转化成H₂S，然后用MDEA(二甲基二乙醇胺)吸收，通过解吸将H₂S引入酸气储罐，达到硫回收的“零”排放。用化学反应方程式可表示为：



[0012] 其中反应①②是在加氢反应器中进行的，在催化反应器中，除发生反应-①②外，还进行③④有机硫水解反应。

[0013] 3) 克劳斯硫磺尾气加氢催化剂发展动向：

[0014] 克劳斯硫磺尾气加氢催化剂的发展大致经历了二个阶段：第一阶段采用活性氧化铝为载体的钴-钼加氢催化剂；由于反应介质有大量的SO₂和水蒸汽，致使活性氧化铝产

生硫酸盐化和晶格塌陷。所以第二阶段的克劳斯尾气加氢催化剂采用二氧化钛为载体的钴-钼加氢催化剂,另外,在“节能减排”的大环境下,克劳斯尾气加氢催化剂有良好的低温活性,必将对加热设备的选型和日常操作的“节能减排”带来明显的经济效益。所以克劳斯尾气加氢催化剂的发展是一种必然的趋势。

[0015] 我们就是在这种原动力的驱使下,开发出了这种别具一格,在 220℃下具有 SO₂ 加氢转化率 >99%、有机硫水解率 >98% 的高催化活性的催化剂,且本发明钛基克劳斯尾气加氢转化催化剂的载体由于创造性地加入层状结构铝硅酸盐,其与二氧化钛一起形成的新型结构的载体能抗硫酸盐化及高温水蒸汽下能抗晶格塌陷的优良性能,且层状结构铝硅酸盐价格便宜,具有高性价比,是更新一代的钛基克劳斯尾气加氢转化催化剂。

发明内容

[0016] 本发明一种用于石油加工或煤加工等含酸气体的硫磺回收钛基克劳斯尾气加氢转化催化剂,包括如下组分:

[0017] (1)、催化剂载体为 58—88% 重量二氧化钛和 10—40% 重量的层状结构铝硅酸盐及 2—10% 重量扩孔剂和润滑剂制成,层状结构铝硅酸盐的结构为 $[Hz][Al_{2-x}H_x][Si_{4-y}Al_y]O_{10}(OH)_2$, $x = 0.15-0.2$, $y = 0.05-0.1$, $z = 2x+y$,所述的扩孔剂和润滑剂为田菁粉、Y 型分子筛、石油焦粉、羧甲基纤维素中的一种或几种的混合物;

[0018] (2)、催化剂活性组份为 6—12% 重量的 MoO₃, 优选含量为 7—9% 重量的 MoO₃; 0.8—3.5% 重量的 CoO, 优选含量为 1—1.5% 重量的 CoO; 催化剂活性组份还包括 0—5% 重量的 NiO。

[0019] 本发明中所采用的结构式为 $[Hz][Al_{2-x}H_x][Si_{4-y}Al_y]O_{10}(OH)_2$, $x = 0.15-0.2$, $y = 0.05-0.1$, $z = 2x+y$, 的层状结构铝硅酸盐是以蒙脱土为原料,采用选矿除砂经浓硫酸酸化洗去可溶性 Al、Mg、Fe、Ca、Na 等元素和有机物,再中和调节 PH 值,经离心分离、烘干、粉碎而制得。其结构为一种由两层硅氧四面体中间夹了一层铝氧八面体的多孔物质组成。该物质结构稳定,与二氧化钛和 MoO₃, CoO, NiO 一起组成的催化剂在 220℃下具有 SO₂ 加氢转化率 >99%、有机硫水解率 >98% 的高催化活性的催化剂,催化剂在 SO₂ 加氢及有机硫化物水解活性及克劳斯反应活性上具有突出的效果。本发明所使用的原料为天然层状结构的二八面体蒙脱土,其结构式为 $[E_{x+y}]\{Al_{2-x}Mg_x\}(Si_{4-y}Al_y)O_{10}[OH]_2 \cdot nH_2O$ 同为层六方结构,其中 E 代表钙、镁或铁的阳离子。用离子交换方法把结构中的层间水合钙离子及八面体片中二价的镁与铁用 H 离子取代,再在 300~400 度煅烧后,得到本发明层状结构的铝硅酸盐。其结构与天然层状结构的二八面体蒙脱土结构雷同。不同只是原结构中二价阳离子钙镁铁等被氢取代,二八面体的基本层结构未变,煅烧处理后失去层间水,成为结构式为 $[Hz][Al_{2-x}H_x][Si_{4-y}Al_y]O_{10}(OH)_2$, $x = 0.15-0.2$, $y = 0.05-0.1$, $z = 2x+y$, 的层状结构铝硅酸盐。其为一市售产品,以蒙脱土为原料,采用选矿除砂经浓硫酸酸化洗去可溶性 Al、Mg、Fe、Ca、Na 等元素和有机物的离子交换过程,该过程可以由上游厂家进行,经调节 pH 值,离心分离、烘干粉碎而制得后,作为产品出售。

[0020] 本发明一种用于石油加工或煤加工等含酸气体的硫磺回收钛基克劳斯尾气加氢转化催化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0021] A、钛载体的制备:

[0022] (1) 市售的偏钛酸 $[\text{TiO}(\text{OH})_2]$ 用去离子水洗涤, 将偏钛酸中夹带的硫酸根洗至偏钛酸重量的 2—3%, 然后用板框过滤机进行压滤, 得到的偏钛酸滤饼称为 A 料, 一部份偏钛酸滤饼在 100—120°C 下烘干、粉碎备用称为 B 料。

[0023] (2) 将上述所得 A 料和层状结构铝硅酸盐在捏合机中进行捏合或在碾压机中碾压, 并视物料干湿度再补加适量 B 料, 在捏合或碾压过程中加入扩孔剂和润滑剂。

[0024] (3) 将上述捏合过的物料放入挤条机挤条, 条状物经烘干、切粒、过筛和焙烧后, 即为需要的钛载体。

[0025] 所述的扩孔剂和润滑剂为田菁粉、Y 型分子筛、石油焦粉、羧甲基纤维素中的一种或几种的混合物, 这些物质在捏合或挤条过程中起润滑剂作用, 挤条后在催化剂的干燥、活化过程中, 当温度升高到 450°C 时, 所加的这些有机物发生碳化, 碳化后留下的孔隙起到了扩孔剂的作用。一般的添加量田菁粉 2—5% 重量、Y 型分子筛 0—10% 重量、石油焦粉 0—7% 重量、羧甲基纤维素 0—5% 重量; 有时还可加入加强剂如氢氧化钙, 添加量为 0—10% 重量。

[0026] B、活性组份的担载:

[0027] 将上述得到的钛载体, 在测取其吸水率, 在配置好的活性组份的浸渍液中浸渍, 为了保持浸渍液的浓度和温度, 浸渍液循环运转, 直到浸渍结束; 通常的做法是, 将准备好的钛载体, 先测定其吸水率, 即可按活性组份的上量配置浸渍液。配制好的浸渍液放在一个可循环的浸渍罐中, 将需要浸渍活性组份的载体放入一个不锈钢网的吊篮中。然后用吊车将吊篮放入浸渍罐中。为了保持浸渍液的浓度和温度, 浸渍液在泵的输送下, 一直在循环运转, 直到浸渍结束。

[0028] C、催化剂的干燥和活化:

[0029] 从 B 中得到的物料在下述条件下干燥和活化:

[0030] 干燥温度为: 80 ~ 120°C, 优选 90 ~ 110°C; 干燥时间为: 8 ~ 24 小时; 优选 10 ~ 14 小时; 活化温度为: 400 ~ 550°C, 优选 450 ~ 500°C; 活化时间为: 1 ~ 8 小时, 优选: 2 ~ 3 小时。

[0031] 本发明一方面要保证克劳斯硫磺尾气加氢转化催化剂的机械强度, 另一方面要防止在活化中因条件选择的差异而有部份锐钛型二氧化钛生成金红石型二氧化钛, 从而降低催化剂的 SO_2 加氢转化活性和有机硫水解活性。为此, 必须严格控制催化剂的干燥及活化条件。

[0032] 克劳斯尾气加氢转化催化剂活性评价装置:

[0033] 1. 催化剂活性评价装置:

[0034] 催化剂活性评价在 5ml 微型反应装置上进行, 反应器由内径为 14mm 的不锈钢管制成, 反应炉采用电加热方式, 近似等温炉体。催化剂装填量为 5ml, 催化剂上部装填相同粒度的石英砂进行混合预热。采用日本岛津 GC—204 气相色谱仪在线分析反应器入口及出口气体中 H_2S 、 SO_2 、 CS_2 的含量, 采用装填 GDX—301 担体的色谱柱分析硫化物, 柱温 120°C, 采用热导检测器, 以氢气作载气, 柱后流速 28ml/min。

[0035] 2. 催化剂 SO_2 加氢活性评价:

[0036] 试验装置经试密合格后, 对催化剂进行常规干法预硫化。硫化条件为: 压力为 0.1MPa, 体积空速为 1200h^{-1} , 所用硫化气为氢气加 2% 体积的硫化氢。

[0037] 硫化步骤:用氮气升温,按空速调整好氮气量,以 50℃/h 升温至 200℃,切断氮气,切换为硫化气,并调整气量,继续升温至 250℃,恒温 3h,待反应器出入口硫化氢平衡后,结束硫化,切换为反应气。反应气组成为 SO₂1.0%,H₂6%,其余为氮气。以 3H₂+SO₂→H₂S+2H₂O 为指标反应,考察催化剂的 SO₂ 加氢活性。气体体积空速为 1200h⁻¹,反应温度为 220℃、240℃。根据下式计算催化剂的 SO₂ 加氢活性:

$$[0038] \quad \eta_{\text{SO}_2} = \frac{M_0 - M_1}{M_0} \times 100\%$$

[0039] 其中 M₀、M₁ 分别代表反应器入口及出口处 SO₂ 的体积浓度。

[0040] 3. 催化剂有机硫水解活性评价

[0041] 试验装置经试密合格后,对催化剂进行常规干法预硫化。硫化条件为:压力为常压,体积空速为 1200h⁻¹,所用硫化气为氢气加 2% 体积的硫化氢。

[0042] 硫化步骤:用氮气升温,按空速调整好氮气量,以 50℃/h 升温至 200℃,切断氮气,切换为硫化气,并调整气量,继续升温至 250℃,恒温 3h,待反应器出入口硫化氢平衡后,结束硫化,切换为反应气。反应气体积组成为 CS₂0.6%,H₂O30%,H₂6%,其余为氮气。以 CS₂+2H₂O→CO₂+2H₂S 为指标反应,考察催化剂的有机硫水解活性。气体体积空速为 1200h⁻¹,反应温度为 220℃、240℃。根据下式计算催化剂的水解率:

$$[0043] \quad \eta_{\text{CS}_2} = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\%$$

[0044] 其中 C₀、C₁ 分别为反应器入口及出口处 CS₂ 的体积浓度。

[0045] 按照上述评价方法,每个条件评价 10 小时,每两小时分析一次,分析结果取平均值。

[0046] 实施例

[0047] 实施例 1.

[0048] 购买市售的偏钛酸 [TiO(OH)₂] 先用去离子水进行水洗,将偏钛酸中夹带的硫酸根洗至偏钛酸重量的 2—3%,然后用板框过滤机进行压滤。得到的偏钛酸滤饼(称为 A 料)一部份偏钛酸滤饼在 100—120℃ 下烘干、粉碎备用(称为 B 料)。

[0049] 称取 A 料 1200g(含 TiO₂40%) 放在捏合机中,加入市售的 360g 的层状结构铝硅酸盐在捏合机中捏合,并视物料干湿度再补加 B 料 100g。在捏合过程加入田菁粉 40g。捏合时间约 40 分钟,直至手感有韧性。然后将此料放入挤条机中进行挤条。

[0050] 条状物放入电烘箱中,温度控制在 85℃,干燥 8 小时,再在 105℃,干燥 4 小时。然后在程序升温的马弗炉中进行焙烧,在 480℃ 下停留 2 小时。此时取样测得载体吸湿率为 55%(吸湿率为 100g 载体吸附水的重量的百分数)

[0051] 浸渍液的配制:

[0052] 根据吸湿率的大小,可配制一定浓度的浸渍液,使载体浸后的金属上量符合催化剂设计要求。

[0053] 称取硝酸钴 5.8g、钼酸铵 13.1g,放入 1000ml 烧杯中,加入 37ml 的水、57ml 的浓氨水、1ml 的乙二胺,配成一种稳定的浸渍液。该浸渍液含 Co0.44g/100ml、MoO₃11.0g/100ml。

[0054] 活性组份的担载:

[0055] 将盛有浸渍液的玻璃烧杯置于 50℃ 的恒温水浴中,将上述制备好的钛基载体慢慢倒入浸渍液中,让它在浸渍液中充分吸附 2 小时,然后将多余的浸渍液和湿催化剂分离。

[0056] 湿催化剂的干燥和活化：

[0057] 湿催化剂放入搪瓷盘中，然后送入烘箱在 100℃ 下烘干 8 小时、烘干后的催化剂再送进带顺序升温控制的活化炉中进行焙烧，焙烧条件：每小时温升 40℃、在 480℃ 下停留 2 小时。

[0058] 催化剂物化性能和活性评价：

[0059] 用该方法制备的催化剂经测试比表面 180m²/g、孔容 0.32ml/g 堆比重 0.82kg/l、强度 153N/cm；CoO 含量 1.15% (W)、MoO₃ 含量 7.2% (W)；活性评价：220℃ 下，SO₂ 转化率 92%、有机硫水解率 95%。（见表 1）

[0060] 实施例 2

[0061] 称取 A 料 1300g（含 TiO₂40%）放在捏合机中，加入市售的 320g 的层状结构铝硅酸盐在捏合机中捏合，并视物料干湿度再补加 B 料 180g。在捏合过程加入石油焦粉 40g。捏合时间约 40 分钟，直至手感有韧性。然后放入挤条机中挤条。

[0062] 条状物放入电烘箱中，在 85℃ 下干燥 8 小时，再在 105℃，干燥 4 小时。然后在程序升温的马弗炉中进行焙烧，在 480℃ 下停留 2 小时。制得的钛载体吸湿率为 50%。

[0063] 浸渍液的配制：

[0064] 同实施例 1，按载体吸湿率 50%，配成一种稳定的浸渍液。该浸渍液含 Co01.5g/100ml，Mo0312.0g/100ml。

[0065] 活性组份的担载：

[0066] 同实施例 1，将盛有浸渍液的玻璃烧杯置于 50℃ 的恒温水浴中，将上述制备好的钛基载体慢慢倒入浸渍液中，让它在浸渍液中充分吸附 2 小时，然后将多余的浸渍液和湿催化剂分离。

[0067] 湿催化剂的干燥和活化：

[0068] 同实施例 1，湿催化剂放入搪瓷盘中，然后送入烘箱在 100℃、烘干 8 小时、烘干后的催化剂再送进带程序升温控制的活化炉中进行焙烧，焙烧条件：每小时温升 40℃、480℃ 下停留 2 小时，让催化剂上的硝酸盐分解为金属氧化物。

[0069] 催化剂物化性能和活性评价：

[0070] 用该方法制备的催化剂：比表面 165m²/g、孔容 0.32ml/g 堆比重 0.90kg/l、强度 130N/cm；CoO 含量 1.1% (W)、MoO₃ 含量 7.1% (W)；活性评价：220℃ 下，SO₂ 转化率 95%、有机硫水解率 97%。（见表 1）

[0071] 实施例 3

[0072] 称取 A 料 1400g（含 TiO₂40%）放在捏合机中，加入市售的 260g 的层状结构铝硅酸盐在捏合机中捏合，并视物料干湿度再补加 B 料 170g。在捏合过程加入田菁粉 30g。捏合时间约 40 分钟，直至手感有韧性，然后放入挤条机中挤条。

[0073] 条状物放入电烘箱中，温度控制在 85℃，干燥 8 小时，再在 105℃，干燥 4 小时。然后在程序升温的马弗炉中进行焙烧，480℃ 下停留 2 小时。制得的钛载体吸湿率为 55%。

[0074] 浸渍液的配制：

[0075] 同实施例 1，按载体吸湿率 55%，配成一种稳定的浸渍液。该浸渍液含 Co02.20g/100ml、Mo0314.4g/100ml。

[0076] 活性组份的担载：

[0077] 同实施例 1, 将盛有浸渍液的玻璃烧杯置于 50℃ 的恒温水浴中, 将上述制备好的钛基载体慢慢倒入浸渍液中, 让它在浸渍液中充分吸附 2 小时, 然后将多余的浸渍液和湿催化剂分离。

[0078] 湿催化剂的干燥和活化:

[0079] 同实施例 1, 湿催化剂放入搪瓷盘中, 然后送入烘箱在 100℃、烘干 8 小时、烘干后的催化剂再送进带程序升温控制的活化炉中焙烧, 焙烧条件: 每小时温升 40℃、480℃ 下停留 2 小时。

[0080] 催化剂物化性能和活性评价:

[0081] 所得催化剂: 比表面 169m²/g、孔容 0.30ml/g 堆比重 0.87kg/l、强度 132N/cm; CoO 含量 1.51% (W)、MoO₃ 含量 9.03% (W); 活性评价: 220℃ 下, SO₂ 转化率 99%、有机硫水解率 98%。(见表 1)

[0082] 实施例 4

[0083] 称取 B 料 760g (含 TiO₂96%) 放在捏合机中, 再加入市售的 280g 的层状结构铝硅酸盐在捏合机中捏合, 在捏合过程加入田菁粉 30g、捏合时间约 40 分钟, 直至手感有韧性。然后放入挤条机中挤条。

[0084] 条状物放入电烘箱中, 温度控制在 85℃, 干燥 8 小时, 再在 105℃, 干燥 4 小时。然后在程序升温的马弗炉中进行焙烧, 480℃ 下停留 2 小时。制得的钛载体吸湿率为 55%。

[0085] 浸渍液的配制:

[0086] 同实施例 1, 按载体吸湿率 55%, 配成一种稳定的浸渍液。该浸渍液含 CoO 2.20g/100ml、MoO₃ 11.2g/100ml。

[0087] 活性组份的担载:

[0088] 同实施例 1, 将盛有浸渍液的玻璃烧杯置于 50℃ 的恒温水浴中, 将上述制备好的钛基载体慢慢倒入浸渍液中, 让它在浸渍液中充分吸附 2 小时, 然后将多余的浸渍液和湿催化剂分离。

[0089] 湿催化剂的干燥和活化:

[0090] 同实施例 1, 湿催化剂放入搪瓷盘中, 然后送入烘箱烘干、烘干后的催化剂再送进带程序升温控制的活化炉中焙烧, 焙烧条件: 每小时温升 40℃、480℃ 下停留 2 小时。

[0091] 催化剂物化性能和活性评价:

[0092] 所得的催化剂: 比表面 172m²/g、孔容 0.31ml/g 堆比重 0.85kg/l、强度 138N/cm; CoO 含量 1.49%、MoO₃ 含量 7.10%; 活性评价: SO₂ 转化率 99%、有机硫水解率 98%。(见表 1)

[0093] 实施例 5

[0094] 称取 A 料 1400g (含 TiO₂40%) 放在捏合机中, 再加入市售的 265g 的层状结构铝硅酸盐在捏合机中捏合, 并视物料干湿度再补加 B 料 198g。在捏合过程加入田菁粉 30g、硝酸钙 50g。捏合时间约 40 分钟, 直至手感有韧性。然后将此料放入挤条机中进行挤条。

[0095] 条状物放入电烘箱中, 温度控制在 85℃, 干燥 8 小时, 再在 105℃, 干燥 4 小时。然后在程序升温的马弗炉中进行焙烧, 480℃ 下停留 2 小时。制得的钛载体吸湿率为 50%。

[0096] 浸渍液的配制:

[0097] 同实施例 1, 按载体吸湿率 50%, 配成一种稳定的浸渍液。该浸渍液含

CoO₂. 22g/100ml、MoO₃15. 8g/100ml。

[0098] 活性组份的担载：

[0099] 同实施例 1, 将盛有浸渍液的玻璃烧杯置于 50℃ 的恒温水浴中, 将上述制备好的钛基载体慢慢倒入浸渍液中, 让它在浸渍液中充分吸附 2 小时, 然后将多余的浸渍液和湿催化剂分离。

[0100] 湿催化剂的干燥和活化：

[0101] 同实施例 1, 湿催化剂放入搪瓷盘中, 然后送入烘箱在 100℃、烘干 8 小时、烘干后的催化剂再送进带程序升温控制的活化炉中进行焙烧, 焙烧条件：每小时温升 40℃、480℃ 下停留 2 小时, 让催化剂上的硝酸盐分解为金属氧化物。

[0102] 催化剂物化性能和活性评价：

[0103] 所得的催化剂：比表面 166m²/g、孔容 0. 29ml/g 堆比重 0. 86kg/l、强度 135N/cm；CoO 含量 1. 08% (W)、MoO₃ 含量 9. 05% (W)；活性评价：220℃ 下, SO₂ 转化率 98%、有机硫水解率 97%。(见表 1)

[0104] 实施例 6

[0105] 称取 A 料 1300g (含 TiO₂40%) 放在捏合机中, 加入市售的 180g 的层状结构铝硅酸盐在捏合机中捏合, 并视物料干湿度再补加 B 料 250g。在捏合过程加入羧甲基纤维素 30g。捏合时间约 40 分钟, 直至手感有韧性。然后放入挤条机中挤条。

[0106] 条状物放入电烘箱中, 温度控制在 85℃, 干燥 8 小时, 再在 105℃, 干燥 4 小时。然后在程序升温的马弗炉中进行焙烧, 480℃ 下停留 2 小时。制得的钛载体吸湿率为 50%。

[0107] 浸渍液的配制：

[0108] 同实施例 1, 按载体吸湿率 50%, 配成一种稳定的浸渍液。该浸渍液含 CoO1. 30g/100ml、MoO₃12. 5g/100ml、NiO4. 45g/100ml。

[0109] 活性组份的担载：

[0110] 同实施例 1, 将盛有浸渍液的玻璃烧杯置于 50℃ 的恒温水浴中, 将上述制备好的钛基载体慢慢倒入浸渍液中, 让它在浸渍液中充分吸附 2 小时, 然后将多余的浸渍液和湿催化剂分离。

[0111] 湿催化剂的干燥和活化：

[0112] 同实施例 1, 湿催化剂放入搪瓷盘中, 然后送入烘箱在 100℃、烘干 8 小时、烘干后的催化剂再送进带顺序升温控制的活化炉中进行焙烧, 焙烧条件：每小时温升 40℃、480℃ 下停留 2 小时, 让催化剂上的硝酸盐分解为金属氧化物。

[0113] 催化剂物化性能和活性评价：

[0114] 所得的催化剂：比表面 165m²/g、孔容 0. 32ml/g 堆比重 0. 90kg/l、强度 130N/cm；CoO 含量 1. 08% (W)、MoO₃ 含量 7. 15% (W)、NiO 含量 2. 04% (W)；活性评价：220℃ 下, SO₂ 转化率 99%、有机硫水解率 98%。(见表 1)

[0115] 实施例 7

[0116] 称取 A 料 1400g (含 TiO₂40%) 放在捏合机中, 加入市售的 150g 的层状结构铝硅酸盐在捏合机中捏合, 并视物料干湿度再补加 B 料 260g。在捏合过程加入 Y 型分子筛 (选用 NH₄ 型、比表面 610m²/g、孔容 0. 33ml/g) 50g。捏合时间约 40 分钟, 直至手感有韧性。然后将此料放入挤条机中进行挤条。

[0117] 条状物放入电烘箱中,温度控制在 85℃,干燥 8 小时,再在 105℃,干燥 4 小时。然后在程序升温的马弗炉中进行焙烧,480℃下停留 2 小时。制得的钛载体吸湿率为 60%。

[0118] 浸渍液的配制:

[0119] 与实施例 1 相同,按载体吸湿率 60%,配成一种稳定的浸渍液。该浸渍液含 NiO 9.60g/100ml、MoO₃ 22.8g/100ml、WO₃ 36g/100ml。

[0120] 活性组份的担载:

[0121] 同实施例 1,将盛有浸渍液的玻璃烧杯置于 50℃的恒温水浴中,将上述制备好的钛基载体慢慢倒入浸渍液中,让它在浸渍液中充分吸附 2 小时,然后将多余的浸渍液和湿催化剂分离。

[0122] 湿催化剂的干燥和活化:

[0123] 同实施例 1,湿催化剂放入搪瓷盘中,然后送入烘箱在 100℃、烘干 8 小时、烘干后的催化剂再送进带程序升温控制的活化炉中进行焙烧,焙烧条件:每小时温升 40℃、480℃下停留 2 小时,让催化剂上的硝酸盐分解为金属氧化物。

[0124] 催化剂物化性能和活性评价:

[0125] 所得的催化剂:比表面 162m²/g、孔容 0.30ml/g 堆比重 0.95kg/l、强度 130N/cm; NiO 含量 4.00% (W)、MoO₃ 含量 9.5% (W)、WO₃ 15.0% (W);活性评价:220℃下,SO₂ 转化率 99%、有机硫水解率 98%。(见表 1)

[0126] 表 1 实施例催化剂物性一览表

[0127]

催化剂 编号	NiO % (w)	CoO % (w)	MoO ₃ % (w)	强度 N/cm	孔容 ml/g	比表面 m ² /g
实施例 1	----	1.15	7.20	153	0.32	180
实施例 2	----	1.10	7.10	130	0.32	165
实施例 3	----	1.51	9.03	132	0.30	169
实施例 4	----	1.49	7.10	138	0.31	172
实施例 5	----	1.08	9.05	135	0.29	166
实施例 6	2.04	1.08	7.15	130	0.32	162
实施例 7	4.0	WO ₃ 15	9.50	130	0.30	162

[0128] 实施例催化剂活性评价一览表

[0129] 按照上述评价方法,每个条件评价 10 小时,每两小时分析一次,分析结果取平均值。评价结果见表 2。

[0130] 表 2 实施例催化剂与进口剂活性对比结果

[0131]

温度/℃	项目	实施例 1	实施例 3	进口剂 C534	进口剂 C29
220	SO ₂ 加氢转化率, %	92	≥99	80	75
	CS ₂ 水解率, %	95	≥98	78	72
240	SO ₂ 加氢转化率, %	≥99	≥99	93	88
	CS ₂ 水解率, %	≥98	≥98	90	86
260	SO ₂ 加氢转化率, %	-	-	≥99	≥99
	CS ₂ 水解率, %	-	-	≥98	≥98

[0132] 从表 2 结果可以看出,本发明催化剂在反应温度 240℃时,二氧化硫加氢活性大于 99%和有机硫水解活性大于 98% (即使用色谱检测不到非硫化氢的含硫化合物),在反应温度 220℃时,本发明催化剂的二氧化硫加氢活性、有机硫水解活性也明显优于进口剂 C-534 催化剂和 C29 催化剂,其中,C-534 在镇海炼化 7 万吨 / 年硫回收装置上使用,C29 催化剂在金陵石化 5 万吨 / 年硫回收装置上使用。