



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101797508 B

(45) 授权公告日 2013.02.13

(21) 申请号 200910273123.1

2 段至第 6 页第 6 段 .

(22) 申请日 2009.12.08

US 2880171 , 1959.03.31, 说明书第 1 栏第 28-51 行, 实施例 1, 表 1.

(73) 专利权人 武汉科林精细化工有限公司
地址 430070 湖北省武汉市武昌珞珈路
543-2 号

US 2880171 , 1959.03.31, 说明书第 1 栏第 28-51 行, 实施例 1, 表 1.

专利权人 武汉理工大学

彭峰等. 烟气直接还原脱硫催化剂研究.《复旦学报(自然科学版)》.2003, 第 42 卷(第 03 期), 435-437.

(72) 发明人 王国兴 雷家珩 张先茂 王天元
王泽 刘志凯 赵志杰

侯远东. Co-Mo/γ-Al2O3 催化剂的改性和 FCC 汽油选择性加氢研究.《中国优秀硕士学位论文全文数据库》.2008, 22-26.

(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限公司 42102

审查员 史立红

代理人 王超

(51) Int. Cl.

B01J 23/882(2006.01)

B01J 23/887(2006.01)

C10K 1/34(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1302686 A, 2001.07.11, 说明书第 2 页第 4 段至第 3 页第 11 段 .

US 5244858 A, 1993.09.14, 实施例 1.

CN 1778873 A, 2006.05.31, 说明书第 5 页第

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种焦炉气加氢脱硫催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种焦炉气加氢脱硫催化剂及其制备方法,该催化剂是以 γ-Al₂O₃为载体,通过浸渍法将活性组分负载到催化剂载体上所制得的,其中活性组分包括铁的氧化物、钼的氧化物和钴的氧化物,且铁的氧化物重量含量为催化剂总量的 2%~10%,钼的氧化物重量含量为催化剂总量的 5%~20%,钴的氧化物重量含量为催化剂总量的 0.1%~5%,其余为 γ-Al₂O₃。本发明的催化剂具有脱硫活性高、甲烷化反应、CO 放化积碳反应少、热稳定性好等特点。

1. 一种焦炉气加氢脱硫催化剂,其特征在于:它是以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体,通过浸渍法将活性组分负载到催化剂载体上所制得的,其中活性组分包括铁的氧化物、钼的氧化物和钴的氧化物,且铁的氧化物重量含量为催化剂总量的2%~10%,钼的氧化物重量含量为催化剂总量的5%~20%,钴的氧化物重量含量为催化剂总量的0.1%~5%;分步浸渍时还引入助剂,助剂包括铯和/或镨的氧化物,且铯的氧化物重量含量为催化剂总量的0.01%~0.25%,镨的氧化物重量含量为催化剂总量的0.01%~0.25%;所述催化剂的其余组分为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

2. 根据权利要求1所述的催化剂,其特征在于使用前需预硫化处理。

3. 根据权利要求1所述的催化剂的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

1)选取已成型的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体,将其于120℃干燥2~10小时;

2)称取一定量的钼酸铵溶于去离子水,在不断搅拌下加入一定量的有机酸,然后加入钴盐,最后再加入铁盐,配得浸渍液A;

3)采用等量浸渍法将1)步所得的载体浸渍到2)步配制的浸渍液A中,浸渍时间2~12小时,然后于120℃烘干,再于500℃焙烧2~4小时得到催化剂前体;

4)将一定量的硝酸铯和/或硝酸镨溶于水中,搅拌均匀,配成浸渍溶液B;

5)采用等量浸渍法将3)步所得催化剂前体浸入4)步的浸渍溶液B中,浸渍时间2~12小时,然后于120℃烘干,最后于600℃焙烧2~4小时,制得焦炉气加氢脱硫催化剂。

4. 根据权利要求3所述的催化剂的制备方法,其特征在于:2)步中所述的浸渍液中Mo、Fe、Co、有机酸的摩尔比为(14~55):(10~50):(0.5~24):(19~57)。

5. 根据权利要求3所述的催化剂的制备方法,其特征在于:2)步中所述的钴盐和铁盐为硝酸盐、碳酸盐或醋酸盐。

6. 根据权利要求3所述的催化剂的制备方法,其特征在于:2)步中所述的有机酸为柠檬酸、乳酸或酒石酸。

一种焦炉气加氢脱硫催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种焦炉气加氢脱硫催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 焦炉气是在炼焦过程中产生的气体，其中包含氢气、甲烷、一氧化碳、二氧化碳、乙烷等可回收利用的化学产品。焦炉气在利用之前，必须要经过净化处理，尤其是其中的硫化物，因为硫对后序工段催化剂会造成毒害，使之永久性中毒失活。在现有的焦炉气脱硫工艺中，绝大部分 H₂S 在湿法脱硫过程中被除去，而羰基硫、硫醇、硫醚、噻吩等有机硫的脱除需采用加氢转化的方法，即在加氢脱硫催化剂的作用下，将有机硫转化为硫化氢，再用脱硫剂吸收 H₂S。

[0003] 焦炉气中含有大约 8% 的 CO 和 3% 的 CO₂，Co-Mo 催化剂在该环境中使用时容易使其发生甲烷化、CO 叔化积碳等强放热反应，这些反应放出的热量会导致床层温度飞升，工况剧烈波动，催化剂的使用寿命短。目前，焦炉气的加氢脱硫一般使用我国开发的 Fe-Mo/γ-Al₂O₃ 催化剂，因为该催化剂在使用过程中，甲烷化反应、CO 叔化积碳反应相对较少，但是 Fe 对 Mo 的助催化作用较弱，Fe-Mo/γ-Al₂O₃ 催化剂的加氢脱硫率仅为 60% 左右，且使用温度高，为 350℃～420℃，催化剂的活性也不稳定。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是：提供一种焦炉气加氢脱硫催化剂及其制备方法，该催化剂具有低温活性高，甲烷化、CO 叔化积碳反应少，热稳定性好的特点。

[0005] 本发明所采用的技术方案是：它是以 γ-Al₂O₃ 为载体，通过浸渍法将活性组分负载到催化剂载体上所制得的，其中活性组分包括铁的氧化物、钼的氧化物和钴的氧化物，且铁的氧化物重量含量为催化剂总量的 2%～10%，钼的氧化物重量含量为催化剂总量的 5%～20%，钴的氧化物重量含量为催化剂总量的 0.1%～5%，其余为 γ-Al₂O₃。

[0006] 本发明的另一个目的是提供一种上述焦炉气加氢脱硫催化剂的制备方法，本方法包括以下步骤：

[0007] 1) 选取已成型的 γ-Al₂O₃ 载体，将其于 120℃ 干燥 2～10 小时；

[0008] 2) 称取一定量的钼酸铵溶于去离子水，在不断搅拌下加入一定量的有机酸，然后加入钴盐，最后再加入铁盐，配得浸渍液；

[0009] 3) 采用等量浸渍法将 1) 步所得的载体浸渍到 2) 步配制的浸渍液中，浸渍时间 2～12 小时，然后于 120℃ 烘干，再于 500℃ 焙烧 2～4 小时即得焦炉气加氢脱硫催化剂。

[0010] 本发明的优点：本发明催化剂采用 Fe、Mo 以及一定量的 Co 为活性组分，同时添加微量稀土元素、碱金属作为助剂，采用浸渍法制备，活性组分分布均匀，利用率高。实验表明，该催化剂在焦炉气中使用，加氢脱硫率大于 90%，低温 300℃ 加氢脱硫率约 80%，甲烷化、CO 叔化积碳反应少，长周期运行性能稳定。

具体实施方式

[0011] 本发明催化剂采用 Fe、Mo 以及一定量的 Co 为活性组分，同时添加微量稀土元素、碱金属作为助剂，制备工艺采用浸渍法，选取已成型的 γ -Al₂O₃ 为载体，通过上述元素的可溶盐溶液进行浸渍，经过干燥、焙烧、硫化处理，得到三元金属硫化物活性相催化剂，活性组分分布均匀，利用率高。实验表明，该催化剂在焦炉气中使用，加氢脱硫率高达 96% 左右，低温 300℃ 加氢脱硫率达 80% 左右，甲烷化、CO 变化积碳反应少，长周期运行性能稳定。

[0012] 具体而言，本发明的催化剂是以 γ -Al₂O₃ 为载体，通过浸渍法将活性组分负载到催化剂载体上所制得的，其中活性组分包括铁的氧化物、钼的氧化物和钴的氧化物，且铁的氧化物重量含量为催化剂总量的 2%～10%，钼的氧化物重量含量为催化剂总量的 5%～20%，钴的氧化物重量含量为催化剂总量的 0.1%～5%，其余为 γ -Al₂O₃。

[0013] 本发明催化剂的制备方法，包括以下步骤：

[0014] 1) 选取已成型的 γ -Al₂O₃ 载体，将其于 120℃ 干燥 2～10 小时；

[0015] 2) 称取一定量的钼酸铵溶于去离子水，在不断搅拌下加入一定量的有机酸，然后加入钴盐，最后再加入铁盐，配得浸渍液；所述的有机酸可以为柠檬酸、乳酸或酒石酸，优选柠檬酸。所述的钴盐和铁盐可以为硝酸盐、碳酸盐或醋酸盐，优选硝酸盐。所配制浸渍液 A 中 Mo、Fe、Co、有机酸的摩尔比为 (14～55) : (10～50) : (0.5～24) : (19～57)。

[0016] 3) 采用等量浸渍法将 1) 步所得的载体浸渍到 2) 步配制的浸渍液中，浸渍时间 2～12 小时，然后于 120℃ 烘干，再于 500℃ 焙烧 2～4 小时即得焦炉气加氢脱硫催化剂。

[0017] 本发明的催化剂，分步浸渍时还可以引入助剂，助剂包括铯和 / 或镨的氧化物；且铯的氧化物重量含量为催化剂总量的 0.01%～0.25%，镨的氧化物重量含量为催化剂总量的 0.01%～0.25%。此时焦炉气加氢脱硫催化剂的制备方法如下：

[0018] 1) 选取已成型的 γ -Al₂O₃ 载体，将其于 120℃ 干燥 2～10 小时。

[0019] 2) 称取一定量的钼酸铵溶于去离子水，在不断搅拌下加入一定量的有机酸，然后加入钴盐，最后再加入铁盐，配得浸渍液 A。所述的有机酸可以为柠檬酸、乳酸或酒石酸，优选柠檬酸。所述的钴盐和铁盐可以为硝酸盐、碳酸盐或醋酸盐，优选硝酸盐。所配制浸渍液 A 中 Mo、Fe、Co、有机酸的摩尔比为 (14～55) : (10～50) : (0.5～24) : (19～57)。

[0020] 3) 采用等量浸渍法将 1) 步的载体浸入 2) 步的溶液中，浸渍时间 2～12 小时，然后于 120℃ 烘干，再于 500℃ 焙烧 2～4 小时，得催化剂前体。

[0021] 4) 将一定量的硝酸铯和 / 或硝酸镨溶于水中，搅拌均匀，配成浸渍溶液 B。

[0022] 5) 将 3) 步所得的催化剂前体浸渍到 4) 步配制的浸渍溶液 B 中，浸渍时间 2～12 小时，然后于 120℃ 烘干，最后于 600℃ 焙烧 2～4 小时，得到焦炉气加氢脱硫催化剂。

[0023] 本发明催化剂在使用前需用 CS₂ 或 H₂S 硫化。

[0024] 下面结合具体实施例进一步说明本发明，但是本发明所定义的发明范围并不局限于下列实施例。

[0025] 实施例 1

[0026] 1) 称取在 120℃ 条件下干燥 2～10 小时的 γ -Al₂O₃ 载体 100g，备用；

[0027] 2) 称取 24.5g 的钼酸铵溶于 50ml 去离子水，在不断搅拌下加入 30g 的柠檬酸，然后加入 0.35g 硝酸钴，最后再加入 25.3g 硝酸铁，制得浸渍液 A，其中 Mo、Fe、Co、有机酸的摩尔比为 55 : 25 : 2.4 : 57；

[0028] 3) 将 1) 步得到的载体浸渍到 2) 步的浸渍液 A 中, 浸渍时间 2 ~ 12 小时, 然后于 120℃ 烘干, 再于 500℃ 焙烧 2 ~ 4 小时, 得催化剂 FC-1, 其中钼的氧化物、铁的氧化物、钴的氧化物所占的质量分数分别为 20%, 5%, 0.5%。

[0029] 实施例 2

[0030] 1) 称取在 120℃ 条件下干燥 2 ~ 10 小时的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体 100g, 备用;

[0031] 2) 称取 6.13g 的钼酸铵溶于 50ml 去离子水, 在不断搅拌下加入 10g 的柠檬酸, 然后加入 0.35g 硝酸钴, 最后再加入 10.1g 硝酸铁, 制得浸渍液 A, 其中 Mo、Fe、Co、有机酸的摩尔比为 14 : 10 : 0.5 : 19;

[0032] 3) 将 1) 步得到的载体浸渍到 2) 步得到浸渍液 A 中, 浸渍时间 2 ~ 12 小时, 然后于 120℃ 烘干, 再于 500℃ 焙烧 2 ~ 4 小时, 得催化剂前体;

[0033] 4) 称取硝酸铯 0.013g, 加入到 60ml 的去离子水中, 配成浸渍液 B;

[0034] 5) 将 3) 步得到的催化剂前体加入到 4) 步配得的浸渍液 B 中浸渍, 浸渍时间 2 ~ 12 小时, 然后于 120℃ 烘干, 再于 600℃ 焙烧 2 ~ 4 小时, 得到催化剂 FC-2, 其中铯的氧化物、钼的氧化物、铁的氧化物、钴的氧化物所占的质量分数分别为 0.01%, 5%, 2%, 0.1%。

[0035] 实施例 3

[0036] 1) 称取在 120℃ 条件下干燥 2 ~ 10 小时的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体 100g, 备用;

[0037] 2) 称取 12.26g 的钼酸铵溶于 50ml 去离子水, 在不断搅拌下加入 18g 的柠檬酸, 然后加入 1.05g 硝酸钴, 最后再加入 25.3g 硝酸铁, 制得浸渍液 A, 其中 Mo、Fe、Co、有机酸的摩尔比为 28 : 25 : 1.5 : 34.5;

[0038] 3) 将 1) 步得到的载体浸渍到 2) 步得到浸渍液 A 中, 浸渍时间 2 ~ 12 小时, 然后于 120℃ 烘干, 再于 500℃ 焙烧 2 ~ 4 小时, 得催化剂前体;

[0039] 4) 称取硝酸铯 0.325g, 加入到 60ml 的去离子水中, 配成浸渍液 B;

[0040] 5) 将 3) 步得到的催化剂前体加入到 4) 步配得的浸渍液 B 中浸渍, 浸渍时间 2 ~ 12 小时, 然后于 120℃ 烘干, 再于 600℃ 焙烧 2 ~ 4 小时, 得到催化剂 FC-3。其中铯的氧化物、钼的氧化物、铁的氧化物、钴的氧化物所占的质量分数分别为 0.25%, 10%, 5%, 0.3%。

[0041] 实施例 4

[0042] 1) 称取在 120℃ 条件下干燥 2 ~ 10 小时的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体 100g, 备用;

[0043] 2) 称取 24.5g 的钼酸铵溶于 50ml 去离子水, 在不断搅拌下加入 24g 的柠檬酸, 然后加入 17.5g 硝酸钴, 最后再加入 50.6g 硝酸铁, 制得浸渍液 A, 其中 Mo、Fe、Co、有机酸的摩尔比为 55 : 50 : 24 : 46;

[0044] 3) 将 1) 步得到的载体浸渍到 2) 步得到浸渍液 A 中, 浸渍时间 2 ~ 12 小时, 然后于 120℃ 烘干, 再于 500℃ 焙烧 2 ~ 4 小时, 得催化剂前体;

[0045] 4) 称取硝酸镨 0.025g, 加入到 60ml 的去离子水中, 配成浸渍液 B;

[0046] 5) 将 3) 步得到的催化剂前体加入到 4) 步配得的浸渍液 B 中浸渍, 浸渍时间 2 ~ 12 小时, 然后于 120℃ 烘干, 再于 600℃ 焙烧 2 ~ 4 小时, 得到催化剂 FC-4。其中镨的氧化物、钼的氧化物、铁的氧化物、钴的氧化物所占的质量分数分别为 0.01%, 20%, 10%, 5%。

[0047] 实施例 5

[0048] 1) 称取在 120℃ 条件下干燥 2 ~ 10 小时的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体 100g;

[0049] 2) 称取 18.4g 的钼酸铵溶于 50ml 去离子水, 在不断搅拌下加入 24g 的柠檬酸, 然

后加入 1.75g 硝酸钴, 最后再加入 25.3g 硝酸铁, 制得浸渍液 A, 其中 Mo、Fe、Co、有机酸的摩尔比为 42 : 25 : 2.5 : 46;

[0050] 3) 将 1) 步得到的载体浸渍到 2) 步得到浸渍液中, 浸渍时间 2 ~ 12 小时, 然后于 120℃ 烘干, 再于 500℃ 焙烧 2 ~ 4 小时, 得催化剂前体;

[0051] 4) 称取硝酸镨 0.625g, 加入到 60ml 的去离子水中, 配成浸渍液 B;

[0052] 5) 将将 3) 步得到的催化剂前体加入到 4) 步配得的浸渍液 B 中浸渍, 浸渍时间 2 ~ 12 小时, 然后于 120℃ 烘干, 再于 600℃ 焙烧 2 ~ 4 小时, 得到催化剂 FC-5。其中镨的氧化物、钼的氧化物、铁的氧化物、钴的氧化物所占的质量分数分别为 0.25%, 15%, 5%, 0.5%。

[0053] 实施例 6

[0054] 1) 称取在 120℃ 条件下干燥 2 ~ 10 小时的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体 100g;

[0055] 2) 称取 18.4g 的钼酸铵溶于 50ml 去离子水, 在不断搅拌下加入 24g 的柠檬酸, 然后加入 1.75g 硝酸钴, 最后再加入 25.3g 硝酸铁, 制得浸渍液 A, 其中 Mo、Fe、Co、有机酸的摩尔比为 42 : 25 : 2.5 : 46;

[0056] 3) 将 1) 步得到的载体浸渍到 2) 步得到浸渍液中, 浸渍时间 2 ~ 12 小时, 然后于 120℃ 烘干, 再于 500℃ 焙烧 2 ~ 4 小时, 得催化剂前体;

[0057] 4) 称取硝酸铯 0.13g, 硝酸镨 0.25g, 加入到 60ml 的去离子水中, 配成浸渍液 B;

[0058] 5) 将将 3) 步得到的催化剂前体加入到 4) 步配得的浸渍液 B 中浸渍, 浸渍时间 2 ~ 12 小时, 然后于 120℃ 烘干, 再于 600℃ 焙烧 2 ~ 4 小时, 得到催化剂 FC-6。其中铯的氧化物、镨的氧化物、钼的氧化物、铁的氧化物、钴的氧化物所占的质量分数分别为 0.1%, 0.1%, 15%, 5%, 0.5%。

[0059] 现有技术的比较例 1

[0060] 1) 称取在 120℃ 条件下干燥 2 ~ 10 小时的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体 100g;

[0061] 2) 称取 18.4g 的钼酸铵溶于 50ml 去离子水, 在不断搅拌下加入 12g 的柠檬酸, 然后加入 25.3g 硝酸铁, 配得浸渍液;

[0062] 3) 将 1) 步得到的载体浸渍到 2) 步配得的浸渍液中, 浸渍时间 2 ~ 12 小时, 然后于 120℃ 烘干, 再于 500℃ 焙烧 2 ~ 4 小时, 得催化剂 FM, 其中钼、铁所占的质量分数分别为 15%, 5%。

[0063] 实验结果:

[0064] 列出了上述各例催化剂的性能评价结果。上述催化剂在反应温度 350℃、反应压力 2.0Mpa、体积空速 1000h⁻¹、原粒度的评价条件下, 以模拟焦炉气进行活性评价, 副反应评价以及稳定性试验, 同时在 300℃ 考察了催化剂的低温活性。模拟焦炉气成分为 H₂:50v%、CO:8v%、CO₂:2v%、CH₄:20v%、N₂:10v%、总硫:100mg/m³, H₂S:50mg/m³、COS:20mg/m³、CS₂:15mg/m³、噻吩:15mg/m³, 催化剂的有机硫转化率按下面式子计算:

[0065]

$$\text{转化率} = \frac{S_{\text{反应前}} - S_{\text{反应后}}}{S_{\text{反应前}}} \times 100\%$$

[0066] 其中, S_{反应前} 为原料气中的硫含量, 单位为 mg/m³; S_{反应后} 为反应后气体中的硫含量, 单位为 mg/m³。

[0067] 催化剂脱硫活性及甲烷化副反应情况见表 1, 稳定性试验结果见表 2。

[0068] 表 1 催化剂评价结果

[0069]

催化剂	脱硫率/%		甲烷化量/% t =350℃
	t =350℃	t =300℃	
FC-1	96.0	78.7	1.12
FC-2	92.4	75.3	0.17
FC-3	97.3	85.2	0.09
FC-4	98.1	87.5	0.22
FC-5	97.8	86.0	0.20
FC-6	98.9	88.4	0.07
FM	67.6	57.4	0.61

[0070] 表 2 催化剂稳定性试验结果

[0071]

催化剂	脱硫转化率/% (t =350℃)			积碳量/% 300h
	8h	100h	300h	
FC-1	96.0	92.1	87.9	1.2
FC-2	92.4	92.2	92.1	0.21
FC-3	97.3	95.4	91.6	0.15
FC-4	98.1	97.8	97.0	0.27
FC-5	97.8	97.6	97.5	0.23
FC-6	98.9	98.8	98.8	0.1
FM	67.6	65.3	58.5	0.74

[0072] 由表 1 可以看出,本发明催化剂与参比催化剂相比,钴的加入使有机硫加氢转化率提高 30% 左右,但甲烷化及 CO 歧化副反应加剧;铯的加入能够明显抑制甲烷化副反应的发生,但对加氢性能有一定影响;镨的加入可较好的提高催化剂的低温性能,在 300℃ 时,仍具有良好的活性,有机硫加氢转化率约 80%;表 2 的稳定性试验说明,铯的加入能够明显抑制 CO 歧化副反应的发生,催化剂经长时间运行基本不积碳。