



按照专利合作条约(PCT)所公布的国际申请

(51) 国际专利分类号 ⁶ : B01J 21/06, 21/04, 23/88, 23/76, 23/74, C01G 23/04, 23/047	A1	(11) 国际公布号: WO96/14152 (43) 国际公布日: 1996年5月17日 (17.05.96)
(21) 国际申请号: PCT/CN94/00087 (22) 国际申请日: 1994年11月4日 (04.11.94) (71) 申请人(对除美国以外的所有指定国): 德清县化工技术开发公司 (DEQING CHEMICAL INDUSTRY AND TECHNOLOGY DEVELOPMENT COMPANY) [CN/CN]; 中国浙江省德清县二都镇化工楼, 邮政编码: 313200, Zhejiang (CN)。 (72) 发明人; 及 (75) 发明人/申请人(仅对美国): 沈炳龙 (SHEN, Binglong) [CN/CN]; 中国浙江省德清县二都镇化工楼, 邮政编码: 313200, Zhejiang (CN)。李定一 (LI, Dingyi) [CN/CN]; 中国北京市安外安华里五区18楼, 邮政编码: 100011, Beijing (CN)。沈雁来 (SHEN, Yanlai) [CN/CN]; 中国浙江省德清县二都镇化工楼, 邮政编码: 313200, Zhejiang (CN)。 (74) 代理人: 永新专利商标代理事务所北京办事处 (NTD PATENT & TRADEMARK AGENCY LTD., BEIJING OFFICE); 中国北京市德外北三环中路6号10层, 邮政编码: 100011, Beijing (CN)。		(81) 指定国: AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, ES, FI, GB, GE, HU, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LT, LU, LV, MD, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SI, SK, TJ, TT, UA, US, UZ, VN, ARIPO专利 (KE, MW, SD, SZ), 欧洲专利 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI专利 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG) 本国际公布: 包括国际检索报告。
(54) Title: TITANIA (TiO ₂) SUPPORT AND PROCESS FOR ITS PREPARATION AND USE THE SAME (54) 发明名称: 二氧化钛载体及其制备方法和应用 (57) Abstract A support suitable for catalyst having a surface area in the range of from 80 to 200 m ² /g, a pore volume of from 0.3 to 0.5 ml/g, a side compression strength of from 70 to 240 N/cm and a pore diameter of from 60 to 200 Angstrom units. The support contains from 60% to 100% by weight titania (TiO ₂) and from 0% to 40% by weight alumina (Al ₂ O ₃). The support is produced by raw material of titania. The invention also provides process for producing said support and catalyst employing the same. (57) 摘要 一种适宜催化剂用的载体, 比表面积为80-200 m ² /g, 孔容为0.3-0.5 ml/g, 侧压强度为70-240 牛顿/cm和最可几孔径为60-200Å, 该载体含60-100%(wt)氧化钛 (TiO ₂)和0-40%(wt)氧化铝 (Al ₂ O ₃)。该载体以氧化钛为原料制备。本发明还提供了所述载体的制备方法和用途。		

以下内容仅供参考

在按照PCT所公布的国际申请小册子首页上所采用的PCT成员国国家代码如下:

AL 阿尔巴尼亚	CZ 捷克共和国	KP 朝鲜民主主义	MW 马拉维	TJ 塔吉克斯坦
AM 亚美尼亚	DE 德国	人民共和国	MX 墨西哥	TM 土库曼斯坦
AT 奥地利	DK 丹麦	KR 韩国	NE 尼日尔	TR 土耳其
AU 澳大利亚	EE 爱沙尼亚	KZ 哈萨克斯坦	NL 荷兰	TT 特立尼达和多
AZ 阿塞拜疆	ES 西班牙	LI 列支敦士登	NO 挪威	巴哥
BB 巴巴多斯	FI 芬兰	LK 斯里兰卡	NZ 新西兰	UA 乌克兰
BE 比利时	FR 法国	LR 利比里亚	PL 波兰	UG 乌干达
BF 布基纳法索	GA 加蓬	LS 莱索托	PT 葡萄牙	US 美国
BG 保加利亚	GB 英国	LT 立陶宛	RO 罗马尼亚	UZ 乌兹别克斯坦
BJ 贝宁	GE 格鲁吉亚	LU 卢森堡	RU 俄罗斯联邦	VN 越南
BR 巴西	GN 几内亚	LV 拉脱维亚	SD 苏丹	
BY 白俄罗斯	GR 希腊	MC 摩纳哥	SE 瑞典	
CA 加拿大	HU 匈牙利	MD 莫尔多瓦	SG 新加坡	
CF 中非共和国	IE 爱尔兰	MG 马达加斯加	SI 斯洛文尼亚	
CG 刚果	IS 冰岛	MK 前南斯拉夫马	SK 斯洛伐克	
CH 瑞士	IT 意大利	其顿共和国	SN 塞内加尔	
CI 科特迪瓦	JP 日本	ML 马里	SZ 斯威士兰	
CM 喀麦隆	KE 肯尼亚	MN 蒙古	TD 乍得	
CN 中国	KG 吉尔吉斯斯坦	MR 毛里塔尼亚	TG 多哥	

二氧化钛载体及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及一种新型的二氧化钛载体，其制备方法，及其在制备催化剂中的应用。

背景技术

二氧化钛是钛系的最重要产品之一，也是重要的化工原料。钛资源的大多数用于制造二氧化钛，其消耗量是衡量一个国家生活水平的标志之一。中国有丰富的钛和稀土资源，研究开发钛和二氧化钛以及稀土元素的应用范围有积极意义。

金属负载型催化剂，其金属和载体之间的作用是影响催化剂活性、选择性等因素之一，载体对催化剂性能起重要作用。由于 S.T. Taustar 等 [J. Am. Chem. Soc. 100, 170 (1978)] 发现二氧化钛与金属发生强相互作用 (Strong Metal-Support Interaction, 即 SMSI) 极大地影响催化剂的性能。此后，这方面的研究逐渐成为一个活跃的领域。二氧化钛作为一种新催化材料而受到重视。通过这方面的研究，人们希望得到比现在已广泛应用的氧化铝载体性能优越的载体。但到目前为止，对它的研究还停留在理论和基础研究上，未见有实际应用价值的报道。

另外，要使二氧化钛作为有实际应用价值的工业催化剂载体，其必须有良好的物理和机械性能，还要在经济上可行，以满足不同催化剂的要求。现已商品化的氧化钛，如市售钛白粉，尚不能满足以上要求。下述载体中含有钛的催化剂，也正因为有上述原因而远未达到其工业化应用的阶段。

欧洲专利申请 0339640A 给出了一种可用作催化剂或催化剂载体的共沉淀铝-钛组合物，其中，以 TiO_2 计，钛的重量为该组合物重量的 0.5%-50%，均匀分布的钛粒子的平均尺寸小于 $50\text{\AA}$ ，当共沉淀的铝-钛组合物在超过约 300°C 下烧结后，用 X-光衍射法不能分辨在铝阵列中均匀分布的钛粒子。由于这种铝-钛组合物是采用水溶性的钛盐 (如 TiCl_3 , TiOSO_4 , TiOCl_2) 和水溶性的铝盐 (如铝酸钠，铝酸钾，或 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) 共沉淀制备的，原料成本较高，在经济上不可行。

其他在载体中含有钛的催化剂有如下文献报道:

Mauldin et al. 的US 4992406提供了一种形成转化合成气成为烃的催化剂的载体, 该载体含有钛, 其中, 加入了选自铝或锆的一种无机氧化物粘合剂, 其粘合剂的量为基于钛-粘合剂载体总重量的0.1%至约20%(重量), 所提供的钛-粘合剂载体的孔容为约0.2cc/g至0.5cc/g的范围, 表面积为约8m²/g至约70m²/g。将催化有效量的金属, 如钴或钴与其他金属分散在该载体上得到的催化剂用于Fischer-Tropsch合成。

Behrmann et al. 的US 4962078 提供了一种钴-钛催化剂及其制备方法, 该催化剂用于从合成气制备烃。该催化剂是将作为催化活性层的钴分散或嵌入在载体上, 该载体含有至少约80%(wt)的钛。

Wang et al. 的US5130285提供了一种以钛-锆-钼混合氧化物为载体的钴-钼催化剂, 用于燃料油的氢化脱硫。其中, 载体的制备采用的是钛、锆、钒化合物, 如氯化物, 无水溶液中加入氨水以产生共沉淀而制成的。

Wilson et al. 的US 4196101 采用的是四氯化钛或有机-钛化合物, 如Ti(OR)₄制备含钛的铝丸(片), 以及采用这种含钛的铝丸(片)的催化剂, 该铝丸(片)中以TiO₂表示的钛的含量为以Al₂O₃表示铝和以TiO₂表示的钛的总量的约1-40%。

Quayle的US4465790 提供了一种在采用共沉淀的铝和钛(其中, 氧化钛的含量为5-40%)的载体上含有催化金属, 如钼和镍的氢化脱氮催化剂。

此外, CN103900A(申请号为89104390)以及日本专利JP 53095893, 指出的用钛酰氯、氯化钛等水解制得的氧化钛不仅在性能上、而且从经济上考虑都达不到工业应用的要求。

二氧化钛除了上述独特的SMSI效应外, 还易于失去氧, 也易于得到氧, 能吸附硫化氢等。故, 在催化剂中, 二氧化钛既是载体、也可成为一种活性组分。可见, 进一步对二氧化钛载体进行研究、寻找一种简单且又经济的制备途径是非常必要的。

发明内容

本发明的目的就是要克服现有技术的不足, 提供一种具有工

业应用价值的，并以廉价二氧化钛为原料制备的二氧化钛载体，使之具有较好的物理性能和机械性能。

本发明的另一个目的是提供上述载体的制备方法。

本发明的还提供上述载体在制备催化剂方面的应用，提供利用本发明载体制备的加氢脱硫催化剂和甲烷化催化剂。

本发明的目的通过如下方式实现：

本发明提供一种以钛氧化物为原料制备的催化剂载体，该载体含有二氧化钛，其比表面积为 $80-200\text{米}^2/\text{克}$ ，孔容为 $0.3-0.5$ 毫升/克，侧压强度为 $70-240$ 牛顿/厘米，最可几孔径为 $60-200\text{\AA}$ ，其范围可控制较窄，如 $80-100\text{\AA}$ 或 $100-120\text{\AA}$ 。

本发明的催化剂载体，优选在载体含有 $60-100\%$ （重量）的二氧化钛和 $0-40\%$ （重量）氧化铝；该载体的比表面积可分别分布在 $60-100\text{米}^2/\text{克}$ 或 $80-120\text{米}^2/\text{克}$ 。

本发明的催化剂载体是按如下方法制备，即将作为基础原料的钛氧化物和铝氧化物，以及占原料总重量为 $0-10\%$ 的成型添加剂， $0-5\%$ 的扩孔剂，以及 $0.1-0.3\%$ 的晶型转换剂的混合物成型后，在 $80-120^\circ\text{C}$ 下烘 $8-16$ 小时，再在 $0-50\text{ mm H}_2\text{O}$ 、 $350-650^\circ\text{C}$ 下焙烧 $1-6$ 小时。

在上述的制备方法中，所述的作为基础原料的钛氧化物的量优选以最终载体中的二氧化钛计为载体总重量的 $60-100\%$ ，所述的铝氧化物的量优选以最终载体中的氧化铝计为载体总重量的 $0-40\%$ 。

本发明可以市售的廉价钛白作为原料，在与其他原料混合之前，先除去其中的杂质并粉碎成小于或等于 160 目的粉料。

用于改善催化剂性能的其他辅助原料中，所述的成型添加剂选自硫酸、盐酸、硝酸、铝溶胶和铝凝胶、钛胶中的一种或其组合，所述的扩孔剂选自聚乙烯醇、田菁粉、羧甲基纤维素、活性炭、淀粉、糖类或硬脂酸盐中的一种或其组合，所述的晶型转换剂选自锌盐或氢氧化锌。

以下对本发明作进一步的说明：

本发明提出的二氧化钛载体的制法是以钛氧化物和铝氧化物为基础原料，其中，市售的低档钛白粉原料经处理后即可作为原料使用，在加入成型添加剂、扩孔剂、晶型转换剂等辅料，经混

合、捏合、成型、焙烧等步骤制得，其中，焙烧温度控制在350-500°C，焙烧时间4-5小时，成型可采用本领域熟知的方法，如挤出的方法等，成型为条状物（如三叶状条状物或圆柱体）以及其他适合工业上应用的形状。

本发明的催化剂载体，优选其中的二氧化钛含量高于载体总重量的60-100%。当载体中二氧化钛含量低于60%时，其载体催化剂仍有好的性能，同样优于 Al_2O_3 载体的同类催化剂，但其综合经济技术指标不如二氧化钛含量在60%以上的载体催化剂。

载体组成中二氧化钛的量优选在60-100%之间调节，氧化铝优选在40%以下的范围调节。进而得到满足不同需要的一系列氧化钛载体。

根据所用原料的用量、成型条件、焙烧温度等的选择，可得到不同物理性能、机械性能、不同外型的载体。

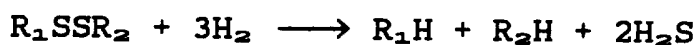
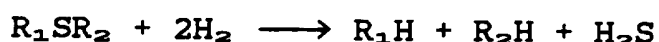
成型添加剂、扩孔剂、晶型转换剂等辅料的加入量的调节，是根据制备不同载体的要求确定的，这种量的选择是本领域的技术人员所熟知的。

通过上述方法，可制成比表面积控制在80-200米²/克，孔容控制在0.3-0.5毫升/克，最可几孔径在60-200Å，其分布控制在较窄的范围，如80-100Å，100-120Å，侧压强度控制在70-240 牛顿/厘米的催化剂载体。

上述方法制成的载体可代替现有的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为载体用于制备各种不同类型的催化剂，并大大提高催化剂的性能，如用于制备加氢脱硫催化剂和甲烷化催化剂。

作为本发明的载体的实际应用的实例，本发明选择加氢脱硫催化剂和甲烷化催化剂加以说明，但不应理解为对本发明的限制。

烃类原料，如天然气、油田气、石油产品等，一般含有少量杂质，如硫化物，包括有机硫和无机硫化物，会引起催化剂中毒而失活。所以，必须除去硫化物。一般来说，无机硫化物易除去，而有机硫化物难脱除。除去有机硫化物所依据的基本原理是先将原料烃中含有的少量有机硫化物与氢反应，使其转换为硫化氢，然后，将硫化氢除去。有机硫化物转化为硫化氢的化学反应必须通过加氢催化剂。烃类原料中有机硫化物在催化剂作用下，加氢转化的主要反应如下：



式中, R、R₁、R₂表示烷基。

目前, 用于有机硫转化的加氢催化剂主要有钼酸钴、钼酸镍和钼酸铁等, 其中, 钼酸钴催化剂性能更佳, 而其中绝大多数选用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体。

以氧化铝为载体的钴钼加氢脱硫催化剂有以下不足之处: (1) 使用前必须进行预硫化, 否则催化剂无活性 (如低于 300 °C 时) 或活性较低 (如低于 350 °C 时); (2) 当原料烃中硫含量较低时, 要对原料进行补硫处理, 否则会降低催化剂的活性; (3) 加氢转化脱硫反应需要的温度较高; (4) 催化剂上载钴、钼的量较多, 一般钴为 2-3 wt.%, MoO_3 11-13 wt.%。

针对上述不足, 在此提出用本发明制备的二氧化钛载体代替常用的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体, 优选用锐钛型二氧化钛载体, 并采用动态共浸渍法担载钼、钴活性成分, 活性组分用量比 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的同类催化剂大为减少 (减少约 1/3), 而催化活性大为提高。用噻吩硫转化率表示, 转化率提高近一倍, 成本降低。

以下例举为上述的加氢脱硫催化剂的制备步骤:

选用锐钛型, 且成型为 $\phi 3 \times 6 \sim 10$ 毫米条状的上述二氧化钛载体。

浸渍液 (活性物溶液) 的配制: 先将固体钼酸铵溶解在氨水中, 然后在 45-50 °C 下加入硝酸钴溶液, 充分搅拌, 加入稳定剂乙二胺, 继续搅拌, 溶液即为活性浸渍液。该浸渍液活性组分间的配比 (摩尔比) 为:

$$\text{Co/Mo} = 0.19 - 0.36$$

加氢脱硫催化剂的制备: 采用动态共浸法, 将选用的二氧化钛载体置于不锈钢带孔容器内, 浸入浸渍液中, 使浸渍液处于流动状态, 浸渍温度为室温到 60 °C, 优选为 35-45 °C, 浸渍时间为 1 到 5 小时, 优选为 4-5 小时, 浸渍完毕后, 将容器提起, 进行固液分离, 分离后的催化剂进行干燥, 干燥温度 80 至 150 °C, 优选为

90-110°C, 干燥时间4至16小时, 优选为10-14小时; 干燥后的催化剂在380-600°C的条件下活化1至6小时, 优选为在450-500°C下活化2至3小时, 自然冷却, 即得到加氢脱硫催化剂。其中, 活性组分含量为 $\text{MoO}_3 < 9 \text{ wt.}\%$ 、 $\text{Co} < 1.5 \text{ wt.}\%$;

外观 $\phi 3 \text{毫米} \times 6 \sim 10 \text{毫米}$ 浅灰色条状物

堆积密度 0.9~1.1克/毫升

侧压强度 $\geq 80 \text{牛顿/厘米}$

磨损率 $< 3\%$ 。

所得到的催化剂有良好的物理性能和机械性能。

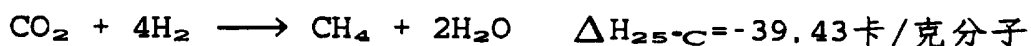
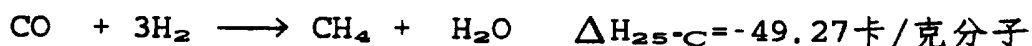
本发明的加氢脱硫催化剂具有很高的催化活性, 以噻吩硫转化率表示能达到90-100%。

应用本发明的加氢脱硫催化剂, 能使烃类原料中有机硫含量由100-200ppm降至0.1ppm以下, 在氨厂和制氢厂生产中, 可省去预硫化工序, 对环境不产生污染。在原料中硫含量低的情况下, 仍可使用, 而不需要采取补硫措施。另外, 其低温性能好, 250°C时的活性高于以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体的同类催化剂350°C时的活性。

此外, 上述催化剂用在焦炉气、半水煤气为原料, 即 $\text{CO} + \text{CO}_2 > 15\%$ 的加氢脱硫时没有发生甲烷化反应和飞温现象, 有机硫加氢转化率达97%。

作为本发明二氧化钛载体的第二个应用实例是制备甲烷化催化剂。

甲烷化催化剂一般用来净化合成气中存在的少量 CO 、 CO_2 以免催化剂中毒而失活。除去 CO 、 CO_2 的原理是在催化剂的作用下使其甲烷化。甲烷化过程是一种强放热反应。在绝热条件下, 氢或氢氮气中, 每1%的 CO 的反应会使温度升高74°C; 每1%的 CO_2 会使温度升高60°C。另外, 原料中的氧气会与催化剂中的活性镍起氧化反应, 与氢气发生燃烧反应, 放出大量热量, 每1% O_2 的反应会使温度升高160°C, 所以, 必须严格控制 CO 、 CO_2 、 O_2 的量, 同时要求甲烷化催化剂必须具有很好的耐热性。脱除 CO 、 CO_2 的主要反应原理如下:



甲烷化催化剂的传统制法是将镍、镁、稀土元素、铝等组分混合在一起，通过压片、烧结而成。也有用浸渍法将活性组分负载到 γ - Al_2O_3 载体上的方法。但不论是什么方法制得的甲烷化催化剂，不足之处是：(1)低温活性较差，必须提高操作温度，如 300°C 以上，才能维持较好的活性；(2)抗结炭性能较差；(3)在较低的温度下，如 240°C 以下，生成极毒的羰基镍，不仅使催化剂失活，且对人体有毒害；(4)镍的含量高，如有的高达25wt.%以上，低镍甲烷化催化剂镍含量也在17wt.%左右，势必造成催化剂的成本增加。

针对以上不足，本发明对甲烷化催化剂作了改进研究。采用本发明的二氧化钛载体代替常用的 γ - Al_2O_3 载体，并用动态共浸渍法负载镍、稀土元素活性组分，使活性组分的用量比 γ - Al_2O_3 载体的同类催化剂大大减少（减少约2/3），而活性大大提高，成本降低。

利用本发明的二氧化钛载体制备甲烷化催化剂的步骤如下：

选用本发明的二氧化钛载体。

浸渍液（活性物溶液）的配制：先将稀土金属氧化物溶解在硝酸中，制成稀土氧化物的硝酸溶液，再把硝酸镍溶解在水中，然后将这两种溶液混合在一起，充分搅拌，使其均匀混合，制得活性物溶液。该浸渍液活性组分间的配比（摩尔比）为：

$$\text{Re(稀土)} : \text{Ni} = 0.21 \sim 0.35$$

稀土元素氧化物(Re_2O_3)可以选择氧化镧(La_2O_3)、氧化铈(Ce_2O_3)、氧化镨(Pr_2O_3)或氧化铒(Er_2O_3)等氧化物或富镧稀土。

甲烷化催化剂的制备：采用动态共浸法，将选用的二氧化钛载体，置于不锈钢带孔容器内，浸入浸渍液中，使浸渍液处于流动状态。浸渍温度为 $60-90^\circ\text{C}$ ，优选为 $70-90^\circ\text{C}$ ，浸渍时间1-5小时，优选为3-4小时，浸渍完毕后，将容器提起，进行固液分离，分离后的催化剂在 $80-130^\circ\text{C}$ 干燥8-16小时，优选在 $90-110^\circ\text{C}$ 干燥10-12小时，自然冷却，即制得甲烷化催化剂。催化剂中活性组分含量为： $\text{Ni} < 7 \text{ wt.}\%$ ， $\text{Re} < 3 \text{ wt.}\%$ 。

外观 $\phi 5$ 毫米 $\times 8-12$ 毫米 浅灰色条状物

堆积密度 1.0~1.2克/毫升

侧压强度 ≥ 150 牛顿/厘米

磨耗率 < 8%。

应用上述甲烷化催化剂，能使合成气中少量的CO、CO₂（一般CO+CO₂<0.8wt%）除到1 ppm以下；低温活性好，250℃时的活性高于以 γ -Al₂O₃为载体的同类催化剂300℃的活性；抗羰基镍生成速度优于以 γ -Al₂O₃为载体的同类催化剂近十倍；抗结炭性能优于以 γ -Al₂O₃为载体的同类催化剂数倍；使烷基化反应有利于向较长碳链发展，从而为开发有机原料提供了新的来源，该甲烷化催化剂还可以制取代用天然气及城市煤气。

本发明的最佳实施方式

以下实施例中使用的铝氧化物为市售的固含量为50-65%的铝氧化物，其他化学原料，除特别说明以外，均为市售的工业品。

实施例1

二氧化钛载体的制备

(1)预处理：用市售低档钛白经硫酸处理，用晶种水解后除去母液所得钛氧化物（固含量30-50%），经水洗，其pH7.0±0.5，然后在110±10℃烘8-14小时，再粉碎为<150目的粉料备用。

(2)配料、加工：用(1)制得的钛氧化物100份，加5%的田菁粉，0.3%的碳酸锌，用混料器充分混匀。然后加3%的铝凝胶和3%的羧甲基纤维素，充分捏合，挤切成直径3毫米×6~8毫米的三叶条状物或圆柱体，在110±10℃烘8-12小时。

(3)焙烧：将上述三叶形条状物送入焙烧炉中，在0-50 mmH₂O下，450-550℃，焙烧4-5小时，即得TiO₂载体。

实施例2

二氧化钛载体的制备

(1)预处理：同实施例1 步骤(1)制得的钛氧化物（固含量 50-65%），然后在110±10℃烘8-14小时，然后送万能粉碎机中粉碎为160目的粉料备用。

(2)配料、加工：用(1)制得的钛氧化物80份，加铝氧化物20份，5%的田菁粉，2%的羧甲基纤维素，0.2%的碳酸锌，用混料器充分混匀。然后加5%硝酸40份充分捏合，挤切成直径5毫米×8~12毫

米的圆柱体，在 $110 \pm 10^\circ\text{C}$ 烘8-14小时。

(3)焙烧：将上述圆柱体送入焙烧炉中，在0-50 mm H_2O 下， $450-550^\circ\text{C}$ ，焙烧4-5小时，即得 TiO_2 载体。

实施例3

二氧化钛载体的制备

(1)预处理：用市售低档氯化法钛白，以及同实施例2 制得的铝氧化物，备用。

(2)配料、加工：用上述钛氧化物12.4千克，铝氧化物7.6 千克，田菁粉1千克，碳酸锌0.06千克，混匀后加5%的硝酸7.5千克和羧甲基纤维素0.6千克，充分捏合，挤切成直径3毫米 $\times$ 6~ 10毫米或直径5毫米 $\times$ 8~12毫米的圆柱体，在 $110 \pm 10^\circ\text{C}$ 烘8-12 小时。

(3)焙烧：将上述圆柱体送入焙烧炉中，在0-50 mm H_2O 下， $450-550^\circ\text{C}$ ，焙烧4-5小时，即得 TiO_2 载体。

实施例4

加氢脱硫催化剂的制备

(1)浸渍液制备：先将19.6克钼酸铵($\text{NH}_4\text{Mo}_4\text{O}_{24}$)溶解在15%的氨水中，然后在 $45-50^\circ\text{C}$ 下加入含13.5克硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)的水溶液，搅拌使其均匀后，加入1.38毫升乙二胺，继续搅拌，得到含活性组分的浸渍液备用。

(2)催化剂制备：将实施例1 制成的直径3毫米 $\times$ 6~10毫米的载体100克置于一个不锈钢吊篮内，放入浸渍液中，使浸渍液循环流动，浸渍温度 $35-45^\circ\text{C}$ ，浸渍时间4-5小时。浸渍完毕，将吊篮提起，沥干，然后将湿的催化剂移至烘箱内烘干，干燥温度为 $100 \pm 10^\circ\text{C}$ ，干燥时间10小时左右。干燥后的催化剂放到活化炉中活化，活化温度 450°C ，保持2小时，即得加氢脱硫催化剂。该催化剂中活性组分的含量为： MoO_3 8.56 wt%，Co 1.40 wt%。

外 观 ϕ 3毫米 $\times$ 6~10毫米 灰蓝色条状物

堆积密度 1.06克/毫升

侧压强度 ≥ 80 牛顿/厘米

磨 耗 率 $< 3\%$ 。

比表面积 约100米²/克

孔 容 约0.35毫升/克

评价: 采用脉冲-微反-色谱装置测定催化剂活性。检测结果: 350°C下噻吩硫转化率为91.1-100%。

实施例5

加氢脱硫催化剂的制备

(1)浸渍液制备: 先将98千克钼酸铵溶解在300升16%的氨水中, 然后将66千克硝酸钴溶解在137升16%的氨水中, 待全部溶解后, 将这两种溶液充分混合, 并加入7升乙二胺, 搅拌, 保持在45±3°C备用。

(2)催化剂制备: 将实施例1 制成的载体300千克, 置于一个不锈钢吊篮内, 放入浸渍液中, 使浸渍液循环流动, 浸渍温度35-45°C, 浸渍时间4-5小时。浸渍完毕, 将吊篮提起, 沥干, 然后将湿的催化剂移至烘箱内烘干, 干燥温度为100±10°C, 干燥时间12~14小时左右。干燥后的催化剂放到活化炉中活化, 活化温度450~500°C, 保持2~3小时, 即得加氢脱硫催化剂。该催化剂中活性组分的含量为: MoO₃ 7.56 wt%, Co 1.20 wt%。

外 观 ϕ 3毫米×6~10毫米三叶形条状物 灰蓝色

堆积密度 1.06克/毫升

侧压强度 $\geq$ 80牛顿/厘米

磨 耗 率 < 3%。

比表面积 约100米²/克

孔 容 约0.35毫升/克

评价: 按HG/T2514标准评价, 噻吩硫转化率为94%。

实施例6

甲烷化催化剂的制备

(1)浸渍液的制备: 称取100克硝酸镍和6.6克氧化镧, 将 6.6克氧化镧溶于16毫升浓度为1:1的硝酸中, 将硝酸镍溶于200毫升水中。然后将两种溶液充分混匀, 得到含活性组分的浸渍液备用。

(2)催化剂的制备: 将实施例2 制备的直径5毫米×8~12毫米的载体置于不锈钢吊篮中, 放入浸渍液中, 使浸渍液循环流动,

浸渍温度70-90°C, 浸渍时间1-3小时。浸渍完毕, 将吊篮提起, 沥干, 然后将湿的催化剂移至烘箱内烘干, 干燥温度为90-110°C, 干燥时间10~12小时左右。干燥后的催化剂放到活化炉中活化, 活化温度400~500°C, 活化3~4小时, 即得甲烷化催化剂。该催化剂中活性组分的含量为: Ni 5.6 wt%, La 1.9 wt%。

外观 ϕ 5毫米 $\times$ 8~12毫米浅灰色圆柱体

堆积密度 1.08克/毫升

侧压强度 $\geq$ 180牛顿/厘米

磨损率 6% (< 8%)

比表面积 约100米²/克

孔隙容 约0.35毫升/克

评价: 采用中华人民共和国部颁标准HGI-1203-79评价活性, 结果为250°C时进口CO₂为0.8%, 出口CO₂<1ppm。

实施例7

甲烷化催化剂的制备

(1)浸渍液的制备: 先将500千克硝酸镍用150升水溶解后, 再将和33千克富镧稀土用80升(1:1 HNO₃)溶解, 然后将两种溶液充分混匀。该浸渍液的活性组分间的配比为:

Re (稀土) : Ni = 0.21~0.27

(2)催化剂的制备: 采用动态共浸法, 将实施例3 制备的直径5毫米 $\times$ 8~12毫米的载体300千克置于不锈钢吊篮中, 放入浸渍液中, 使浸渍液循环流动, 浸渍温度60-90°C, 浸渍时间1-5小时。浸渍完毕, 将吊篮提起, 进行固液分离, 分离后的湿催化剂在80-130°C干燥时间8~16小时左右。干燥后的催化剂在380~600°C的条件下活化1~6小时, 自然冷却即得到制得的甲烷化催化剂。该催化剂中活性组分的含量为: Ni 5.9 wt%, Re 1.9 wt%。

外观 ϕ 5毫米 $\times$ 8~12毫米浅灰色条状物

堆积密度 1.16克/毫升

径向耐粉碎强度 242牛顿/厘米

磨损率 6% (< 8%)

评价: 采用中华人民共和国化工部化肥催化剂行业标准进行评价活性, 结果出口CO₂为 29×10^{-6} 。

工业应用性

实验例1

加氢脱硫催化剂在合成氨生产装置上的应用

原料是含 CH_4 97.4%的天然气, 使用条件: 温度 $230-280^\circ\text{C}$, 压力 $1.1-1.5\text{MPa}$, 空速 $400-1000\text{h}^{-1}$ 。当催化剂床层温度达到 $270-280^\circ\text{C}$ 时, 即投入使用。运行情况良好。进口总有机硫化物含量 $0.324-2.304\text{ mg/m}^3$, 出口总有机硫化物含量 $0.05-0.12\text{ mg/m}^3$, 总有机硫转化率约90%, 完全能满足合成氨生产中原料脱硫的要求。

同样条件下, 氧化铝为载体的加氢脱硫催化剂总有机硫转化率为50%左右。

实验例2

甲烷化催化剂在合成氨装置上的应用

原料是含 CH_4 97.4%的天然气, 经脱硫, 一、二段转化、中变、低变后进入甲烷化反应器。使用条件: 温度 $290-300^\circ\text{C}$, 压力 $2.4-2.8\text{ MPa}$, 空速 $1600-3600\text{ h}^{-1}$ 。当温度升到 280°C 时, 即投入使用, 运行情况良好。进甲烷化反应器前 $\text{CO}+\text{CO}_2=0.2\sim0.8\%$, 反应后出口 $\text{CO}_2<1\text{ppm}$ 。用Uras-3G型红外线气体分析仪进行测定, 完全能满足合成氨生产中脱除合成气中少量 CO 、 CO_2 的要求, 同样条件下, 氧化铝为载体的甲烷化催化剂出口 CO_2 20-30ppm。

实验例3

甲烷化催化剂在合成氨生产装置侧线考核实例

在下述条件下考核了本发明实施例7制得的以二氧化钛为载体的甲烷化催化剂与以 Al_2O_3 载体的甲烷化催化剂(J105)在合成氨生产装置侧线上的使用情况, 结果表明, 本发明的以二氧化钛为载体的甲烷化催化剂之性能明显优于以 Al_2O_3 载体的甲烷化催化剂的性能。实验结果见表1。

表1

催化剂		J105	实施例7制备之催化剂
条件	温度 压力 空速 进口 CO+CO ₂	300°C 2.8MPa 1000h ⁻¹ < 0.7%	280°C 2.8MPa 1500h ⁻¹ < 0.7%
出口	CO CO ₂	≤20ppm ≤10ppm	≤ 2ppm ≤ 1ppm
催化剂		J105	实施例7制备之催化剂
条件	温度 压力 空速 进口 CO+CO ₂	300°C 2.8MPa 1000h ⁻¹ < 0.7%	260°C 2.8MPa 1500h ⁻¹ < 0.7%
出口	CO CO ₂	≤23ppm ≤20ppm	≤ 3ppm ≤1.5ppm
催化剂		J105	实施例7制备之催化剂
条件	温度 压力 空速 进口 CO+CO ₂	300°C 2.8MPa 1000h ⁻¹ < 0.7%	500°C耐热后 2.8MPa 1500h ⁻¹ < 0.7%
出口	CO CO ₂	≤22ppm ≤15ppm	≤ 3ppm 0ppm

另外, 当温度升至600°C、保温30分钟后降至300°C, 实施例7制备之催化剂的活性仍然很好。

实验例4

加氢脱硫催化剂在合成氨生产装置侧线考核实例

在下述条件下考核了本发明实施例6 制得的以二氧化钛为载体的加氢脱硫催化剂在合成氨生产装置侧线上的使用情况, 结果表明, 在原料气中CO、CO₂含量很高时, 没有甲烷化反应、没有升温现象, 反映出本发明的以二氧化钛为载体的加氢脱硫催化剂的良好性能。实验结果见表2。

表2

原料 半水煤气

条件 温度: 260-340°C, 压力: 0.2MPa, 空速: 1000 h⁻¹

	进口气体组成 (V%)	出口气体组成 (V%)
H ₂	38.47	42.68
N ₂	23.80	21.56
CO	23.69	22.17
CO ₂	12.42	12.09
CH ₄	1.36	1.48

有机硫转化率 97% (用微库仑仪测定)。

权利要求

1、一种以钛氧化物为原料制备的催化剂载体，其特征是所述的载体含有二氧化钛，该载体的比表面积为80-200米²/克，孔容为0.3-0.5毫升/克，侧压强度为70-240牛顿/厘米，最可几孔径为60-200Å。

2、如权利要求1所述的催化剂载体，其特征是所述的载体含有60-100%(重量)的二氧化钛和0-40%(重量)的氧化铝。

3、如权利要求2所述的催化剂载体，其特征在于：所述载体的比表面积为60-100米²/克。

4、如权利要求2所述的催化剂载体，其特征在于：所述载体的比表面积为80-120米²/克。

5、一种制备催化剂载体的方法，其特征在于，将作为基础原料的钛氧化物和铝氧化物，以及占原料总重量为0-10%的成型添加剂，0-5%的扩孔剂，以及0.1-0.3%的晶型转换剂的混合物成型后，在80-120℃下烘8-16小时，再在0-50 mm H₂O、350-650℃下焙烧1-6小时。

6、如权利要求5的方法，其特征在于，所述的作为基础原料的钛氧化物的使用量以最终载体中的二氧化钛计为载体总重量的60-100%，所述的铝氧化物以最终载体中的氧化铝计为载体总重量的和0-40%。

7、如权利要求5或6所述的方法，其特征在于：所述的钛氧化物为钛白，在与其他原料混合之前，先除去其中的杂质并粉碎成粒度小于或等于160目的粉料。

8、如权利要求5或6方法，其特征在于，所述的成型添加剂选自硫酸、盐酸、硝酸、铝溶胶和铝凝胶、钛胶中的一种或其组合，所述的扩孔剂选自聚乙烯醇、田菁粉、羧甲基纤维素、活性炭、淀粉、糖类或硬脂酸盐中的一种或其组合，所述的晶型转换剂选自锌盐或氢氧化锌。

9、一种以权利要求1至4之一的载体或以权利要求5至8之一方法制成的载体作为其载体的催化剂。

10、如权利要求9所述的催化剂，其特征在于：所述的催化剂为所述的载体上载负有按催化剂总重量计低于1.5%的钴和按

MoO₃计低于9%的钼作为活性组分的加氢催化剂。

1 1、如权利要求9所述的催化剂，其特征在于：所述的催化剂为所述的载体上载负有按催化剂总重量计低于7%的镍和低于3%的至少一种选自镧、铈、镨或钕的稀土元素或富镧稀土作为活性组分的甲烷化催化剂。

1 2、如权利要求1 0 或1 1 所述的催化剂，其特征在于：所述的活性组分是通过动态浸渍法附着在所述载体上的。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN 94/00087

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 21/06,21/04,23/88,23/76,23/74,C01G 23/04,23/047

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 21/06,21/04,23/88,23/76,23/74

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CPRS,CAPS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US.A.4687,757(Phillips Petroleum Company) 18 August 1987(18.08.87)	1-8
Y	US.4953,014(Exxon Research and Engineering Co.,) 03 June 1986(03.06.86)	1-8
Y	US 4465,790(American Cyanamid Company) 14 August 1984(14.08.84)	9-12
Y	US,4179,410(Union Oil Company) 18 December 1979(8.12.79)	9-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claims(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 July 1995(31.07.95)

Date of mailing of the international search report

03 AUG 1995 (03.08.95)

Name and mailing address of the ISA/

Chinese Patent Office, 6 Xitucheng Rd. Jimen Bridge,
Haidian District, 100088 Beijing, China

Facsimile No. (86-1)2019451

Authorized officer

Liu KeKuan

Telephone No. 2093896

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN 94/00087

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US, 4128,505(Mobil Oil Corporation) 05 December 1978(05. 12. 78)	9-12
Y	US, 4097,413(Union Oil Company) 27 June 1978(27. 06. 78)	9-12
Y	EP-A-0370757(Exxon Research and engineering Company) 30 May 1990(30. 05. 90)	9-12
Y	EP-A-0339640(The Harshaw Chemical Company) 02 November 1989(02. 11. 89)	1-8
A	EP-A-0542,527(Exxon Research and Engineering Company) 19 May 1993(19. 05. 93)	1-8
A	US, 5128,291(Michael J.) 07 July 1992(07. 07. 92)	1-8
A	US, 4196,101(Filtrol Corporation) 04 January 1980(04. 01. 80)	1-12
A	US, 4012,340(Chiyoda Kako Kensetsu Kabushiki Kaisha) 15 March 1977(15. 03. 77)	8-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information patent family members

International application No.

PCT/CN 94/00087

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US,A,4687,757	18. 08. 87	EP-A-0239056 JP,A,62-221446 US 4734,168	
US,A,4593014		None	
US,A,4179410		None	
US 4128505		None	
EP-A-0339640	02. 11. 89	JP,A,02-14818	
EP-A-0370757	30. 05. 90	AU 8945329 NO 8904168 JP,A,02-191549 US 4992,406	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN 94/00087

A. 主题的分类 B01J 21/06, 21/04, 23/88, 23/76, 23/74, C01G23/04, 23/047

按照国际专利分类表 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献 (标明分类体系和分类号)

B01J21/06, 21/04, 23/88, 23/76, 23/74

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称和, 如果实际可行的, 使用的检索词)

CPRS CAPS

C. 相关文件

类 型	引用文件, 必要时, 包括相关段落的说明	相关的权利要求编号
Y	US. A. 4687, 757 (Phillips Petroleum Company) 18. 8月. 1987 (18. 08. 87)	1 - 8
Y	US. A. 4593, 014 (Exxon Research and Engineering Co.) 03. 6月. 1986 (03. 06. 86)	1 - 8
Y	US4465, 790 (American Cyanamid Company.) 14. 8月. 1984 (14. 08. 84)	9 - 12
Y	US4179, 410 (Union Oil Company) 18. 12月. 1979 (18. 12. 79)	9 - 12
Y	US4128, 505 (Mobiloil Corporation) 05. 12月. 1978 (05. 12. 78)	9 - 12

☐ 其余文件在C栏的续页中列出

见同族专利附件。

• 引用文件的专用类型:

- 'A' 明确表示了一般现有技术, 不认为是特别相关的文件
- 'E' 在先文件, 但是在国际申请日的同一日或之后公布的
- 'L' 对优先权要求可能产生怀疑或者用来确定另一篇引用文件的公布日期或其它特殊理由而引用的文件 (如详细说明)
- 'O' 涉及口头公开、使用、展览或其它手段的文件
- 'P' 在国际申请日之前但迟于所要求的优先权日公布的文件

• 'T' 在国际申请日或优先权日之后公布的在后文件, 它与申请不相抵触, 但是引用它是为了理解构成发明基础的理论或原理

• 'X' 特别相关的文件; 当该文件被单独使用时, 要求保护的发明不能认为是新颖的或不能认为具有创造性

• 'Y' 特别相关的文件; 当该文件与其它一篇或多篇这类文件结合在一起, 这种结合对本领域技术人员是显而易见的, 要求保护的发明不能认为具有创造性

• '&' 同族专利成员的文件

国际检索实际完成日期

31. 7月 1995 (31. 07. 95)

国际检索报告邮寄日期

03. 8月 1995 (03. 08. 95)

国际检索单位名称和通讯地址 中国专利局
100088 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号

传真号 (86-10) 2019451

授权官员 刘克宽

电话号码 (86-10) 2093896

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN 94/00087

C(续). 相关文件		
类 型	引用文件, 必要时, 包括相关段落的说明	相关的权利要求编号
Y	US4097,413 (Union Oil Company) 27. 6月. 1978 (27. 06. 78)	9-12
Y	EP-A-0370757 (Exxon Research and Engineering Company) 30. 5 月. 1990 (30. 05. 90)	9-12
Y	EP-A-0339640 (The Harshaw Chemical Company) 02. 11月. 1989 (02. 11. 89)	1-8
A	EP-A-0542527 (Exxon Research and Engineering Company) 19. 5月. 1993 (19. 05. 93)	1-8
A	US5128,291 (Michael J.) 07. 7月. 1992 (07. 07. 92)	1-8
A	US4196,101 (Filtrol Corporation) 04. 1月. 1980 (04. 01. 80)	1-12
A	US 4012340 (Chiyoda Kako kensetsu Kabushiki Kaisha) 15. 3月. 1977 (15. 03. 77)	8-12

国际检索报告
同族专利成员的情报

国际申请号
PCT/CN 94/00087

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利成员	公布日期
US. A. 4687. 757	18. 08. 87	EP-A-0239056 JP. A. 62-221446 US4734168	30. 09. 87 29. 09. 87 29. 03. 88
US4593. 014		无	
US4179410		无	
US4128505		无	
EP-A-0339640	02. 11. 89	JP. A. 02-14818	18. 01. 90
EP-A-0370757	30. 05. 90	AU8945329 NO8904168 JP. A. 02-191549 US4992. 406	08. 08. 89 08. 08. 89 27. 07. 90 12. 01. 91