



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112642396 B

(45) 授权公告日 2022.05.03

(21) 申请号 201910962508.2

B01D 53/48 (2006.01)

(22) 申请日 2019.10.11

B01D 53/50 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B01D 53/75 (2006.01)

申请公布号 CN 112642396 A

C01B 17/04 (2006.01)

C01B 17/16 (2006.01)

(43) 申请公布日 2021.04.13

F23G 7/06 (2006.01)

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

(56) 对比文件

地址 255408 山东省淄博市临淄区桓公路15号

CN 1324686 A, 2001.12.05

CN 102380311 A, 2012.03.21

专利权人 中国石油化工股份有限公司齐鲁分公司

CN 104190352 A, 2014.12.10

CN 109718758 A, 2019.05.07

(72) 发明人 徐翠翠 刘爱华 韩峰 刘剑利

US 5059406 A, 1991.10.22

刘增让 陶卫东 常文之 吕才山

Yanran Zuo et al. "Metal-Modified

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司 11283

Active Coke for Simultaneous Removal of SO₂ and NO_x from Sintering Flue Gas".

《Energy Fuels》.2014, 第29卷第377-383页.

代理人 刘依云 乔雪微

(续)

(51) Int. Cl.

审查员 吴桂莲

B01J 20/20 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

B01D 53/02 (2006.01)

权利要求书2页 说明书18页 附图2页

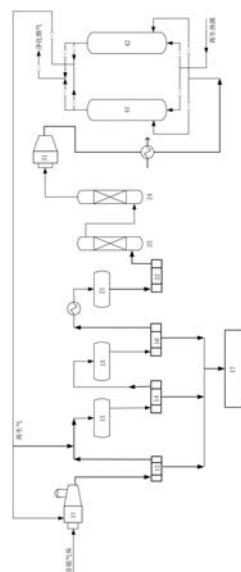
(54) 发明名称

容。

改性活性炭与复合材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及脱硫技术领域,公开了改性活性炭与复合材料及其制备方法和应用。所述改性活性炭含有活性炭、碱金属的氧化物和硅的氧化物,其中,所述活性炭、碱金属的氧化物和硅的氧化物之间的重量比为100:(0.2-3):(0.8-5)。所述复合材料含有活性炭、碱金属的氧化物、硅的氧化物、铁的氧化物和稀土元素的氧化物,其中,所述活性炭、碱金属的氧化物、硅的氧化物、铁的氧化物和稀土元素的氧化物之间的重量比为100:(0.2-3):(0.8-5):(0.5-5):(1-10)。本发明还公开了所述改性活性炭与复合材料的制备方法及它们在脱硫中的应用。本发明的改性活性炭制备的复合材料作为吸附剂具有较高的穿透硫



CN 112642396 B

[接上页]

(56) 对比文件

Yanran Zuo et al. "Metal-Modified Active Coke for Simultaneous Removal of SO₂ and NO_x from Sintering Flue Gas".

《Energy Fuels》.2014,第29卷第377-383页.

张蕾等.“金属负载型催化剂对烟气脱硫性能的影响”.《环境污染与防治》.2013,第35卷(第5期),第68-71页.

1. 一种制备用于吸附脱硫的复合材料的方法,其特征在于,该方法包括:

(1) 在溶剂存在的条件下,将活性炭、碱金属的前驱体、含硅粘结剂与可选的扩孔剂进行混捏、成型、干燥和焙烧,得到改性活性炭,其中,所述活性炭、碱金属的前驱体和含硅粘结剂的用量使所得改性活性炭中活性炭、碱金属元素和硅元素之间的重量比为100:(0.2-3):(0.8-5);

(2) 将活性组分的前驱体与所述改性活性炭接触,以使改性活性炭负载上活性组分,其中,所述活性组分的前驱体含有铁的前驱体和稀土元素的前驱体,所述活性组分的前驱体的用量使所得复合材料中活性炭、铁元素和稀土元素的重量比为100:(0.5-5):(1-10);

其中,碱金属元素、硅元素、铁元素和稀土元素的重量以氧化物;

其中,所述稀土元素的前驱体含有铈的前驱体和镧的前驱体且所述铈的前驱体和镧的前驱体的用量使所得复合材料中铈元素和镧元素的重量比为1-3。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述活性炭、碱金属的前驱体和含硅粘结剂的用量使所得改性活性炭中活性炭、碱金属元素和硅元素之间的重量比为100:(0.5-2):(1-2.8)。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述活性组分的前驱体含有铁的前驱体和稀土元素的前驱体,所述活性组分的前驱体的用量使所得复合材料中活性炭、铁元素和稀土元素的重量比为100:(1-2.2):(2-5)。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述活性炭的比表面积 $\geq 700\text{m}^2/\text{g}$ 。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中,碱金属的前驱体为碱金属的碳酸氢盐、碱金属的碳酸盐、碱金属的硝酸盐和碱金属的硫酸盐中的至少一种。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中,含硅粘结剂为二氧化硅和/或硅酸盐。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述活性炭与扩孔剂的重量比为100:(1-10)。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述扩孔剂为能够在不高于450°C的温度下分解的物质。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述铁的前驱体为可溶性铁盐。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述稀土元素的前驱体为可溶性稀土金属盐。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述干燥的方式为:先在40-80°C下干燥2-4h;再在100-160°C下干燥4-6h。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述焙烧的条件包括:焙烧温度为400-700°C,焙烧时间为3-8h。

13. 根据权利要求2所述的方法,其中,所述活性炭的比表面积为700-1000 m^2/g 。

14. 根据权利要求1或2或5所述的方法,其中,碱金属的前驱体为碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢钾和碳酸钾中的至少一种。

15. 根据权利要求1或2或6所述的方法,其中,含硅粘结剂为硅溶胶和/或水玻璃。

16. 根据权利要求1或2或8所述的方法,其中,所述扩孔剂为田菁粉、聚乙二醇、淀粉和柠檬酸中的至少一种。

17. 根据权利要求1或2或9所述的方法,其中,所述铁的前驱体为硝酸铁和/或氯化铁。

18. 根据权利要求1或2或10所述的方法,其中,所述稀土元素的前驱体稀土金属的硝酸盐和/或稀土金属的氯化物。

19. 根据权利要求1或2或11所述的方法,其中,所述干燥的方式为:先在40-80℃下干燥2-4h;再在110-130℃下干燥4-6h。

20. 根据权利要求1或2或12所述的方法,其中,所述焙烧的条件包括:焙烧温度为450-600℃,焙烧时间为4-6h。

21. 由权利要求1-20中任意一项所述的方法制得的复合材料。

22. 权利要求21所述的复合材料在吸附脱硫中的应用。

23. 一种脱硫的方法,其特征在于,该方法包括:将待处理的含硫气体与权利要求21所述的复合材料进行接触。

24. 根据权利要求23所述的方法,其中,所述含硫气体中二氧化硫的含量不高于6000mg/m³。

25. 根据权利要求23所述的方法,其中,当所述含硫气体中二氧化硫的含量高于6000mg/m³时,所述方法还包括在与复合材料接触之前使含硫气体中二氧化硫的含量降低至6000mg/m³以下。

26. 根据权利要求23所述的方法,其中,所述接触的条件包括:温度为100-150℃,气体体积空速为1500-2000h⁻¹。

27. 根据权利要求23所述的方法,其中,所述方法还包括:对所述复合材料进行再生。

28. 根据权利要求23所述的方法,其中,所述含硫气体为石油炼制工业加热炉烟气、硫磺尾气和催化裂化再生烟气中的至少一种。

29. 根据权利要求27所述的方法,其中,对所述复合材料进行再生的方式为热再生和/或水洗再生。

30. 根据权利要求29所述的方法,其中,所述热再生的方式为气体吹扫,气体吹扫的条件包括:气体体积空速为1000-1500h⁻¹,温度为150-250℃,吹扫的气体为氮气。

31. 根据权利要求29所述的方法,其中,所述水洗再生的条件包括:液时空速为0.5-1.5h⁻¹,温度为25-40℃。

32. 一种具有脱硫功能的系统,其特征在于,该系统包括:

氧化单元,用于处理含硫气体并回收硫磺;

加氢净化单元,与所述氧化单元连接,用于对氧化单元排出的氧化尾气进行加氢还原并回收加氢还原得到的还原产物中的硫化氢;

焚烧单元,用于焚烧加氢净化单元排出的净化尾气;

吸附单元,用于吸附焚烧得到的含SO₂的烟气中的SO₂,吸附单元中使用的吸附剂为权利要求21所述的复合材料。

33. 一种脱硫的方法,其特征在于,该方法包括:

(a) 氧化待处理的含硫气体并回收硫磺;

(b) 对氧化后的尾气进行加氢还原并回收加氢还原得到的还原产物中的硫化氢;

(c) 焚烧加氢还原后的尾气;

(d) 使焚烧得到的含SO₂的烟气与吸附剂接触以吸附SO₂,所述吸附剂为权利要求21所述的复合材料。

34. 根据权利要求33所述的方法,其中,所述方法在权利要求32中所述的系统中实施。

改性活性炭与复合材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及脱硫技术领域,具体涉及改性活性炭与复合材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] SO_2 是形成酸雨的最主要原因; SO_2 可破坏植物的生理机能,减缓农作物及树木生长;人体吸入较高浓度 SO_2 气体,会对呼吸道产生强烈的刺激作用。 SO_2 作为主要的大气污染物受到人们的广泛重视。据报道,以中国为例, SO_2 排放造成了40%的国土面积受到酸雨危害,每年因此造成的损失高达1100亿元。因此,控制污染、减少 SO_2 排放,是我国经济社会可持续发展的重要任务。

[0003] 工业加热炉烟气、硫磺尾气和催化裂化再生烟气中都会产生含 SO_2 的废气,随着环保法规的日益严格, SO_2 减排任务迫在眉睫。目前,国内外烟气脱硫技术主要分为两个大的类别,第一种是湿法,即采用某种液体吸收剂、乳液吸收剂或者吸收溶液对废气进行处理,第二种是干法,采用粉状或粒状的吸附剂、吸收剂或催化剂来脱除烟道气中的二氧化硫。湿法脱硫技术中最具代表性、发展最快的是碱洗法脱硫,例如DuPontTM BELCO公司的LABSORBTM技术。采用烟气后碱洗的湿法脱硫技术可以实现 $50\text{mg}/\text{m}^3$ 以下的更低排放量,但是该类工艺产生新的二次污染物——含硫酸钠废水,该类废水无法直接排放,再处理工艺投资巨大。目前中石化已全面禁止各类装置新增烟气碱法脱硫工艺。干法脱硫因操作简单、设备投资少、无二次污染等特点近年来发展迅速,被认为是最具有应用前景的脱硫工艺。所以最近几年干法烟气脱硫技术的研究与开发受到国内外的普遍重视。如果能够采用一种成熟的干法脱硫技术用于烟气二氧化硫的脱除,就可以在降低 SO_2 排放量的同时,满足各类环保法规要求,保护大气环境。

[0004] 干法脱硫工艺的核心是吸附剂。干法吸附脱硫吸附剂主要有分子筛和活性炭。活性炭是以煤、木材和果壳等为原料,经高温(300-400℃)碳化、缺氧活化(920-960℃)后处理得到的吸附能力很强的炭。活性炭本身特有的疏水性、非极性以及对热稳定的性质使其在使用过程中很容易被改性和活化,且拥有独特的表面化学性质和空隙结构,从而增强其负载能力和吸附性能。活性炭内部孔隙发达,可吸附的微孔表面积占总表面积的分量超过95%,活性炭比表面积庞大,可以有效地吸附 SO_2 等含硫化合物。活性炭对 SO_2 的吸附受其孔径的形态、分布等表面性质的影响。普通活性炭硫容小、脱除率低、精度差,常将活性炭改性以达到更理想的脱硫效果。改变活性炭表面的化学性质,以提高其吸附率和硫容量,是目前活性炭脱硫的主要研究方向。

[0005] CN102059094A公开了含铜脱硫活性炭的制备方法,涉及脱除空气中含硫化合物领域,试图解决现有脱硫活性炭的脱硫效率低,生产成本高的问题。该发明提供的吸附剂用高纯度的 SO_2 、 H_2S 、空气和水蒸汽的混合气模拟工业烟气脱硫。CN101954284A公开了一种活性炭催化剂及其制备方法。提供的催化剂由活性炭载体和活性组分金属氧化物混合物组成,金属氧化物混合物为氧化铜、氧化铁、氧化铝、氧化镍、氧化锰、氧化钴及氧化锌的混合物。

[0006] 上述文献虽然报导了一些脱除含硫化合物的吸附剂和相应的脱硫方法,但具体应用中存在硫的脱除率低(饱和硫容通常在5-10%范围内)以及脱硫剂的穿透硫容低等问题。吸附容量有限,使吸附剂的用量以及净化装置体积庞大,增加了装置投入费用,频繁再生也使操作工艺复杂化。

发明内容

[0007] 本发明的目的是为了克服现有技术存在的难以兼顾脱硫率和穿透硫容的问题,提供一种改性活性炭与复合材料及其制备方法和应用。

[0008] 为了实现上述目的,本发明第一方面提供了一种改性活性炭,该改性活性炭含有活性炭、碱金属的氧化物和硅的氧化物,其中,所述活性炭、碱金属的氧化物和硅的氧化物之间的重量比为100:(0.2-3):(0.8-5)。

[0009] 本发明第二方面提供了一种制备改性活性炭的方法,该方法包括:在溶剂存在的条件下,将活性炭、碱金属的前驱体、含硅粘结剂与可选的扩孔剂进行混捏、成型、干燥和焙烧。

[0010] 本发明第三方面提供了一种由如上所述的方法制得的改性活性炭。

[0011] 本发明第四方面提供了一种复合材料,该复合材料含有活性炭、碱金属的氧化物、硅的氧化物、铁的氧化物和稀土元素的氧化物,其中,所述活性炭、碱金属的氧化物、硅的氧化物、铁的氧化物和稀土元素的氧化物之间的重量比为100:(0.2-3):(0.8-5):(0.5-5):(1-10)。

[0012] 本发明第五方面提供了一种制备复合材料的方法,该方法包括:在溶剂存在的条件下,将活性炭、碱金属的前驱体、含硅粘结剂、铁的前驱体、稀土元素的前驱体与可选的扩孔剂进行混捏、成型、干燥和焙烧。

[0013] 本发明第六方面提供了一种由如上所述的方法制得的复合材料。

[0014] 本发明第七方面提供了如上所述的改性活性炭或者复合材料在吸附脱硫中的应用。

[0015] 本发明第八方面提供了一种脱硫的方法,该方法包括:将待处理的含硫气体与如上所述的复合材料进行接触;

[0016] 或者,该方法包括:按照如上所述的方法制备复合材料;再将含硫气体与所得复合材料进行接触。

[0017] 本发明第九方面提供了一种具有脱硫功能的系统,该系统包括:

[0018] 氧化单元,用于处理含硫气体并回收硫磺;

[0019] 加氢净化单元,与所述氧化单元连接,用于对氧化单元排出的氧化尾气进行加氢还原并回收加氢还原得到的还原产物中的硫化氢;

[0020] 焚烧单元,用于焚烧加氢净化单元排出的净化尾气;

[0021] 吸附单元,用于吸附焚烧得到的含SO₂的烟气中的SO₂,吸附单元中使用的吸附剂为如上所述的复合材料。

[0022] 本发明第十方面提供了一种脱硫的方法,该方法包括:

[0023] (a) 氧化待处理的含硫气体并回收硫磺;

[0024] (b) 对氧化后的尾气进行加氢还原并回收加氢还原得到的还原产物中的硫化氢;

[0025] (c) 焚烧加氢还原后的尾气；

[0026] (d) 使焚烧得到的含SO₂的烟气与吸附剂接触以吸附SO₂，所述吸附剂为如上所述的复合材料。

[0027] 本发明与现有技术相比，优点如下：

[0028] (1) 采用本发明的改性活性炭制备的复合材料作为吸附剂具有较高的穿透硫容。复合材料的比表面积大于550m²/g、孔容大于0.35ml/g，保证了复合材料具有良好的吸附性，SO₂脱除率大于99%时，穿透硫容大于12%。

[0029] (2) 采用本发明的改性活性炭制备的复合材料具有良好的再生性能。

[0030] (3) 本发明的改性活性炭制备的复合材料制备工艺简单，制备过程无二次污染。

[0031] (4) 本发明的改性活性炭制备的复合材料可以促进干法脱硫技术的发展，提供一种清洁、无二次污染、符合环保要求的含硫废气治理方法。

附图说明

[0032] 图1是根据本发明一种优选实施方式的系统的结构示意图；

[0033] 图2是根据本发明另一种优选实施方式的系统的结构示意图。

[0034] 附图标记说明

[0035]	11 热反应炉	12 一级冷凝器
[0036]	13 一级催化转化器	14 二级冷凝器
[0037]	15 二级催化转化器	16 三级冷凝器
[0038]	17 液硫池	21 加氢反应器
[0039]	22 加氢尾气冷却器	23 急冷塔
[0040]	24 吸收塔	31 焚烧单元
[0041]	41 第一吸收塔	42 第二吸附塔
[0042]	111 尾气再热器	222 烟气换热器

具体实施方式

[0043] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0044] 本发明中，在未作相反说明的情况下，气体的体积以标准状况 (STP) (0°C (273K)、1.01×10⁵Pa) 下的体积表示；“硅铝比”是指硅元素和铝元素之间的摩尔比；“ppm”是体积浓度单位。

[0045] 本发明提供了一种改性活性炭，其特征在于，该改性活性炭含有活性炭、碱金属的氧化物和硅的氧化物，其中，所述活性炭、碱金属的氧化物和硅的氧化物之间的重量比为100:(0.2-3):(0.8-5)。

[0046] 根据本发明的改性活性炭，所述活性炭与碱金属的氧化物之间的重量比优选为100:(0.5-2)。

[0047] 根据本发明的改性活性炭，所述活性炭与硅的氧化物之间的重量比优选为100:

(1-2.8)。

[0048] 根据本发明,所述碱金属的氧化物可以为常见的不同价态的碱金属(如锂、钠、钾等)的氧化物,特别是常见的碱金属的前驱体经高温焙烧后所得的氧化物。优选地,碱金属的氧化物为 K_2O 和/或 Na_2O 。

[0049] 根据本发明,所述硅的氧化物可以为常见的不同价态的硅的氧化物,特别是常见的硅的前驱体经高温焙烧后所得的氧化物。优选地,硅的氧化物为 SiO_2 。

[0050] 根据本发明的优选实施方式,所述改性活性炭的比表面积 $\geq 600m^2/g$,更优选为 $650-750m^2/g$ 。

[0051] 根据本发明的优选实施方式,所述改性活性炭的孔容 $\geq 0.4ml/g$,更优选为 $0.4-0.45ml/g$ 。

[0052] 本发明提供了一种制备改性活性炭的方法,其特征在于,该方法包括:在溶剂存在的条件下,将活性炭、碱金属的前驱体、含硅粘结剂与可选的扩孔剂进行混捏、成型、干燥和焙烧,所述活性炭、碱金属的前驱体和含硅粘结剂的用量使所得改性活性炭中活性炭、碱金属元素和硅元素之间的重量比为 $100:(0.2-3):(0.8-5)$,其中,碱金属元素和硅元素的重量以氧化物计。

[0053] 根据本发明的制备改性活性炭的方法,所述活性炭和碱金属的前驱体的用量使所得改性活性炭中活性炭与碱金属元素之间的重量比优选为 $100:(0.5-2)$ 。

[0054] 根据本发明的制备改性活性炭的方法,所述活性炭和含硅粘结剂的用量使所得改性活性炭中活性炭和硅元素之间的重量比优选为 $100:(1-2.8)$ 。

[0055] 根据本发明的制备改性活性炭的方法,所述活性炭可以为各种常见的活性炭,优选情况下,所述活性炭的比表面积 $\geq 700m^2/g$,更优选为 $700-1000m^2/g$ 。

[0056] 根据本发明的制备改性活性炭的方法,对所述碱金属的前驱体没有特别的限制,可以为各种常见的含碱金属的水溶性化合物,优选地,所述碱金属的前驱体为碱金属的碳酸氢盐、碱金属的碳酸盐、碱金属的硝酸盐和碱金属的硫酸盐中的至少一种,更优选为碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸钠和碳酸钾中的至少一种。

[0057] 根据本发明的制备改性活性炭的方法,对所述含硅粘结剂没有特别的要求,优选地,含硅粘结剂为二氧化硅和/或硅酸盐,更优选为硅溶胶和/或水玻璃。本领域技术人员公知的是,水玻璃通常指硅酸钠($Na_2O \cdot nSiO_2$)的水溶液,因此其即可作为含硅粘结剂提供Si,也可作为碱金属的前驱体提供Na,此时,水玻璃与碱金属(钠)的前驱体的总用量使所得产品中 Na_2O 的含量在上述范围内。

[0058] 根据本发明的制备改性活性炭的方法,所述扩孔剂为选择性使用的物质,扩孔剂的使用能够进一步提高改性活性炭的比表面积。对所述扩孔剂的用量没有特别的要求,但优选地,所述活性炭与扩孔剂的重量比为 $100:(1-10)$ 。

[0059] 根据本发明的制备改性活性炭的方法,所述扩孔剂可以为已有的各种扩孔剂,优选地,所述扩孔剂为能够在不高于 $450^\circ C$ 的温度下分解的物质。更优选地,所述扩孔剂为田菁粉、聚乙二醇、淀粉和柠檬酸中的至少一种。

[0060] 根据本发明的制备改性活性炭的方法,对干燥的方式没有特别的要求,但为了进一步改善所得改性活性炭的性能,采用分程干燥法进行干燥。优选情况下,所述干燥的方式为:先在 $40-80^\circ C$ 下干燥2-4h;再在 $100-160^\circ C$ (优选 $110-130^\circ C$)下干燥4-6h。

[0061] 根据本发明的制备改性活性炭的方法,对焙烧的条件没有特别的要求,但优选地,所述焙烧的条件包括:焙烧温度为400-700℃,更优选为450-600℃。仍优选地,所述焙烧的条件还包括:焙烧时间为3-8h,更优选为4-6h。

[0062] 根据本发明的制备改性活性炭的方法,对溶剂没有特别的要求,可以为常见的有机溶剂和/或无机溶剂。但优选情况下,所述溶剂为水。本领域技术人员可以根据混捏和成型的要求控制溶剂的用量,在此不再赘述。

[0063] 根据本发明的制备改性活性炭的方法,可以采用常规的方式进行混捏、成型,例如,可以借助成型设备,如挤条机等。

[0064] 本发明还提供了由如上所述的方法制得的改性活性炭。

[0065] 根据本发明的一种实施方式,本发明提供了一种复合材料,其特征在于,该复合材料含有活性炭、碱金属的氧化物、硅的氧化物、铁的氧化物和稀土元素的氧化物,其中,所述活性炭、碱金属的氧化物、硅的氧化物、铁的氧化物和稀土元素的氧化物之间的重量比为100:(0.2-3):(0.8-5):(0.5-5):(1-10)。根据本发明的该实施方式,所述复合材料可以由所有前驱体经混捏、成型、干燥和焙烧得到。在该实施方式中,优选地,所述复合材料的比表面积 $\geq 560\text{m}^2/\text{g}$,更优选为 $570-600\text{m}^2/\text{g}$ 。优选地,所述复合材料的孔容 $\geq 0.38\text{ml}/\text{g}$,更优选为 $0.38-0.42\text{ml}/\text{g}$ 。优选地,所述复合材料的饱和疏容 $\geq 15\%$,更优选为 $18-20\%$ 。优选地,所述复合材料的穿透疏容 $\geq 12\%$,更优选为 $12-15\%$ 。

[0066] 根据本发明的另一种实施方式,本发明提供了一种复合材料,其特征在于,该复合材料含有改性活性炭和负载于所述改性活性炭上的活性组分,其中,所述改性活性炭含有活性炭、碱金属的氧化物和硅的氧化物且所述活性炭、碱金属的氧化物和硅的氧化物之间的重量比为100:(0.2-3):(0.8-5);所述活性组分含有铁的氧化物和稀土元素的氧化物且所述活性炭、铁的氧化物和稀土元素的氧化物之间的重量比为100:(0.5-5):(1-10)。根据本发明的该实施方式,可以先制备改性活性炭,再负载活性组分而得到所述复合材料。在该实施方式中,优选地,所述复合材料的比表面积 $\geq 550\text{m}^2/\text{g}$,更优选为 $560-590\text{m}^2/\text{g}$ 。优选地,孔容 $\geq 0.35\text{ml}/\text{g}$,更优选为 $0.36-0.4\text{ml}/\text{g}$ 。优选地,饱和疏容 $\geq 18\%$,更优选为 $20-25\%$ 。优选地,穿透疏容 $\geq 12\%$,更优选为 $15.5-16\%$ 。

[0067] 根据本发明,所述活性炭与碱金属的氧化物之间的重量比优选为100:(0.5-2),如100:0.5、100:0.6、100:1、100:1.2、100:1.5、100:1.7、100:1.8、100:2或上述数值之间的任意值。

[0068] 根据本发明,所述活性炭与硅的氧化物之间的重量比优选为100:(1-2.8),如100:1、100:1.5、100:1.6、100:1.7、100:2、100:2.2、100:2.5、100:2.8或上述数值之间的任意值。

[0069] 根据本发明,所述活性炭与铁的氧化物之间的重量比优选为100:(1-2.2),如100:1、100:1.5、100:1.7、100:2、100:2.1、100:2.2或上述数值之间的任意值。

[0070] 根据本发明,所述活性炭与稀土元素的氧化物之间的重量比优选为100:(2-5),如100:2、100:2.2、100:2.5、100:3、100:3.5、100:3.8、100:4、100:4.5、100:5或上述数值之间的任意值。

[0071] 根据本发明的复合材料,所述碱金属的氧化物可以为常见的不同价态的碱金属(如锂、钠、钾等)的氧化物,特别是常见的碱金属的前驱体经高温焙烧后所得的氧化物。优

选地,碱金属的氧化物为 K_2O 和/或 Na_2O 。

[0072] 根据本发明的复合材料,所述硅的氧化物可以为常见的不同价态的硅的氧化物,特别是常见的硅的前驱体经高温焙烧后所得的氧化物。优选地,硅的氧化物为 SiO_2 。

[0073] 根据本发明的复合材料,所述铁的氧化物可以为常见的不同价态的铁的氧化物,特别是常见的铁的前驱体经高温焙烧后所得的氧化物。优选地,铁的氧化物为 Fe_2O_3 。

[0074] 根据本发明的复合材料,所述稀土元素的氧化物可以为常见的不同价态的稀土元素(如镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu)、钇(Y)和钪(Sc))的氧化物,特别是常见的稀土元素的前驱体经高温焙烧后所得的氧化物。优选地,稀土元素的氧化物为 CeO_2 和/或 La_2O_3 。进一步优选地,所述稀土元素的氧化物为 CeO_2 和 La_2O_3 且 CeO_2 与 La_2O_3 的重量比为1-3。选择优选的稀土元素的氧化物能够进一步提高复合材料的吸附性能。

[0075] 根据本发明的优选实施方式,所述改性活性炭的比表面积 $\geq 600m^2/g$,更优选为 $650-750m^2/g$ 。

[0076] 根据本发明的优选实施方式,所述改性活性炭的孔容 $\geq 0.4ml/g$,更优选为 $0.4-0.45ml/g$ 。

[0077] 根据本发明的一种实施方式,本发明提供了一种制备复合材料的方法,其特征在于,该方法包括:在溶剂存在的条件下,将活性炭、碱金属的前驱体、含硅粘结剂、铁的前驱体、稀土元素的前驱体与可选的扩孔剂进行混捏、成型、干燥和焙烧,所述活性炭、碱金属的前驱体、含硅粘结剂、铁的前驱体和稀土元素的前驱体的用量使所得复合材料中活性炭、碱金属元素、硅元素、铁元素和稀土元素之间的重量比为 $100:(0.2-3):(0.8-5):(0.5-5):(1-10)$,其中,碱金属元素、硅元素、铁元素和稀土元素的重量以氧化物计。在该实施方式中,所述干燥的方式优选为:先在 $40-80^\circ C$ 下干燥2-4h;再在 $100-160^\circ C$ (更优选 $110-130^\circ C$)下干燥4-6h。优选地,所述焙烧的条件包括:焙烧温度为 $400-700^\circ C$,更优选为 $450-600^\circ C$ 。优选地,所述焙烧的条件还包括:焙烧时间为3-8h,更优选为4-6h。

[0078] 根据本发明的另一种实施方式,本发明提供了一种制备复合材料的方法,其特征在于,该方法包括:

[0079] (1) 在溶剂存在的条件下,将活性炭、碱金属的前驱体、含硅粘结剂与可选的扩孔剂进行混捏、成型、干燥和焙烧,得到改性活性炭,其中,所述活性炭、碱金属的前驱体和含硅粘结剂的用量使所得改性活性炭中活性炭、碱金属元素和硅元素之间的重量比为 $100:(0.2-3):(0.8-5)$;

[0080] (2) 将活性组分的前驱体与所述改性活性炭接触,以使改性活性炭负载上活性组分,其中,所述活性组分的前驱体含有铁的前驱体和稀土元素的前驱体,所述活性组分的前驱体的用量使所得复合材料中活性炭、铁元素和稀土元素的重量比为 $100:(0.5-5):(1-10)$;

[0081] 其中,碱金属元素、硅元素、铁元素和稀土元素的重量以氧化物计。

[0082] 在该实施方式的步骤(1)中:所述干燥的方式优选为:先在 $40-80^\circ C$ 下干燥2-4h;再在 $100-160^\circ C$ (更优选 $110-130^\circ C$)下干燥4-6h。优选地,所述焙烧的条件包括:焙烧温度为 $400-700^\circ C$,更优选为 $450-600^\circ C$ 。所述焙烧的条件还包括:焙烧时间为3-8h,更优选为4-6h。

[0083] 在该实施方式的步骤(2)中,可以采用常规的方法使分子筛复合物负载上活性组

分,优选情况下,使改性活性炭负载上活性组分的方式为:用含有活性组分的前驱体的溶液对改性活性炭进行等体积浸渍,干燥浸渍物,并将干燥产物进行焙烧。

[0084] 更优选地,等体积浸渍的条件包括:温度为5-40℃,进一步优选为20-30℃。更优选地,等体积浸渍的条件还包括:时间为20min-3h,进一步优选为0.5-1h。

[0085] 更优选地,干燥浸渍物的条件包括:温度为80-160℃,进一步优选为110-130℃。更优选地,干燥浸渍物的条件还包括:时间为2-10h,进一步优选为4-6h。

[0086] 更优选地,将干燥产物进行焙烧的条件包括:焙烧温度为300-500℃,进一步优选为350-450℃。更优选地,将干燥产物进行焙烧的条件还包括:焙烧时间为2-10h,进一步优选为3-5h。

[0087] 根据本发明的方法,所述活性炭与碱金属的前驱体的用量使所得复合材料中活性炭与碱金属元素之间的重量比优选为100:(0.5-2),如100:0.5、100:0.6、100:1、100:1.2、100:1.5、100:1.7、100:1.8、100:2或上述数值之间的任意值。

[0088] 根据本发明的方法,所述活性炭与含硅粘结剂的用量使所得复合材料中活性炭与硅元素之间的重量比优选为100:(1-2.8),如100:1、100:1.5、100:1.6、100:1.7、100:2、100:2.2、100:2.5、100:2.8或上述数值之间的任意值。

[0089] 根据本发明的方法,所述活性炭与铁的前驱体的用量使所得复合材料中活性炭与铁元素之间的重量比优选为100:(1-2.2),如100:1、100:1.5、100:1.7、100:2、100:2.1、100:2.2或上述数值之间的任意值。

[0090] 根据本发明的方法,所述活性炭与稀土元素的前驱体的用量使所得复合材料中活性炭与稀土元素之间的重量比优选为100:(2-5),如100:2、100:2.2、100:2.5、100:3、100:3.5、100:3.8、100:4、100:4.5、100:5或上述数值之间的任意值。

[0091] 根据本发明的制备复合材料的方法,所述活性炭可以为各种常见的活性炭,优选情况下,所述活性炭的比表面积 $\geq 700\text{m}^2/\text{g}$,更优选为700-1000 m^2/g 。

[0092] 根据本发明的制备复合材料的方法,对所述碱金属的前驱体没有特别的限制,可以为各种常见的含碱金属的水溶性化合物,优选地,碱金属的前驱体为碱金属的碳酸氢盐、碱金属的碳酸盐、碱金属的硝酸盐和碱金属的硫酸盐中的至少一种,更优选为碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢钾和碳酸钾中的至少一种。

[0093] 根据本发明的制备复合材料的方法,对所述含硅粘结剂没有特别的要求,优选地,含硅粘结剂为二氧化硅和/或硅酸盐,更优选为硅溶胶和/或水玻璃。本领域技术人员公知的是,水玻璃通常指硅酸钠($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$)的水溶液,因此其即可作为含硅粘结剂提供Si,也可作为碱金属的前驱体提供Na,此时,水玻璃与碱金属(钠)的前驱体的总用量使所得产品中 Na_2O 的含量在上述范围内。

[0094] 根据本发明的制备复合材料的方法,所述扩孔剂为选择性使用的物质,扩孔剂的使用能够进一步提高复合材料的比表面积。对所述扩孔剂的用量没有特别的要求,但优选地,所述活性炭与扩孔剂的重量比为100:(1-10)。

[0095] 根据本发明的制备复合材料的方法,所述扩孔剂可以为已有的各种扩孔剂,优选地,所述扩孔剂为能够在不高于450℃的温度下分解的物质。更优选地,所述扩孔剂为田菁粉、聚乙二醇、淀粉和柠檬酸中的至少一种。

[0096] 根据本发明的制备复合材料的方法,所述铁的前驱体可以为各种常见的含铁的水

溶性化合物。优选情况下,所述铁的前驱体为可溶性铁盐,优选为硝酸铁和/或氯化铁。

[0097] 根据本发明的制备复合材料的方法,所述稀土元素的前驱体可以为各种已有的含稀土元素的水溶性化合物,优选地,所述稀土元素的前驱体为可溶性稀土金属盐,更优选为稀土金属的硝酸盐和/或稀土金属的氯化物。

[0098] 进一步优选地,所述稀土元素的前驱体含有铈的前驱体和镧的前驱体且所述铈的前驱体和镧的前驱体的用量使所得复合材料中铈元素和镧元素的重量比为1-3。如前所述,所述铈的前驱体优选为硝酸铈和/或氯化铈;所述镧的前驱体优选为硝酸镧和/或氯化镧。

[0099] 根据本发明的制备复合材料的方法,对溶剂没有特别的要求,可以为常见的有机溶剂和/或无机溶剂。但优选情况下,所述溶剂为水。本领域技术人员可以根据混捏和成型的要求控制溶剂的用量,在此不再赘述。

[0100] 根据本发明的制备复合材料的方法,可以采用常规的方式进行混捏、成型,例如,可以借助成型设备,如挤条机等。

[0101] 本发明还提供了由如上所述的方法制得的复合材料。

[0102] 本发明还提供了如上所述的改性活性炭或者复合材料在吸附脱硫中的应用,尤其是在对硫含量较低的样品(如二氧化硫含量不高于0.2体积%(即6000mg/m³)的气体样品,例如烟气)进行吸附脱硫中的应用。

[0103] 本发明还提供了一种脱硫的方法,其特征在于,该方法包括:将待处理的含硫气体与如上所述的复合材料进行接触;

[0104] 或者,该方法包括:按照如上所述的方法制备复合材料;再将含硫气体与所得复合材料进行接触。

[0105] 根据本发明的脱硫方法特别适用于硫含量较低的样品中硫的脱除,因此,优选地,所述含硫气体中二氧化硫的含量不高于0.2体积%。另一方面,当所述含硫气体中二氧化硫的含量高于0.2体积%时,所述方法优选还包括在与复合材料接触之前使含硫气体中二氧化硫的含量降低至0.2体积%以下。

[0106] 根据本发明的脱硫方法,对接触的条件没有特别的要求,但优选地,所述接触的条件包括:温度为100-150℃。优选地,所述接触的条件还包括:气体体积空速为1500-2000h⁻¹。

[0107] 根据本发明,所述复合材料不仅具有良好的吸附性,还具有优异的再生性能。因此,所述方法还包括:对所述复合材料进行再生。对再生的方法没有特别的要求,例如,所述再生的方式可以为热再生和/或水洗再生。可以采用常规的条件对本发明的复合材料进行热再生和/或水洗再生。

[0108] 更优选地,所述热再生的方式为气体吹扫,气体吹扫的条件包括:气体体积空速为1000-1500h⁻¹,温度为150-250℃,吹扫的气体为非活性气体(如氮气)。

[0109] 更优选地,所述水洗再生的条件包括:液时空速为0.5-1.5h⁻¹,温度为25-40℃。

[0110] 根据本发明的脱硫方法,所述含硫气体为石油炼制工业加热炉烟气、硫磺尾气和催化裂化再生烟气中的至少一种。

[0111] 本发明还提供了一种具有脱硫功能的系统,其特征在于,该系统包括:

[0112] 氧化单元,用于处理含硫气体并回收硫磺;

[0113] 加氢净化单元,与所述氧化单元连接,用于对氧化单元排出的氧化尾气进行加氢还原并回收加氢还原得到的还原产物中的硫化氢;

[0114] 焚烧单元,用于焚烧加氢净化单元排出的净化尾气;

[0115] 吸附单元,用于吸附焚烧得到的含SO₂的烟气中的SO₂,吸附单元中使用的吸附剂为如上所述的复合材料。

[0116] 根据本发明的系统,为了便于再生吸附单元中的复合材料,所述吸附单元包括再生物的入口和出口,从而方便将热源或水洗水引入吸附单元对复合材料进行再生。

[0117] 根据本发明的系统,为了实现系统的连续运行,优选地,所述吸附单元包括至少两个吸附塔(如第一吸附塔41和第二吸附塔42),用于交替使用以连续吸附焚烧得到的含SO₂的烟气中的SO₂。当采用热再生的方式对复合材料进行再生时,如图1所示,热气(如热氮)可以从吸附塔的底部引入,产生的再生气从吸附塔的顶部排出,可以进一步引入氧化单元进行再处理。当采用水洗再生的方式对复合材料再生时,如图2所示,水洗水可以从吸附塔的顶部引入,产生的再生稀酸从吸附塔的底部排出,可以进一步引入氧化单元进行再处理。

[0118] 根据本发明的系统,所述氧化单元可以包括液硫池17和依次连接的热反应炉11、一级冷凝器12和催化转化器,所述液硫池17与一级冷凝器12和催化转化器相连,用于收集冷却后的液体硫磺。为了更有效地回收硫磺,优选地,所述氧化单元包括液硫池17和依次连接的热反应炉11、一级冷凝器12、一级催化转化器13、二级冷凝器14、二级催化转化器15和三级冷凝器16,所述液硫池17分别与一级冷凝器12、二级冷凝器14和三级冷凝器16相连,用于收集冷却后的液体硫磺。

[0119] 根据本发明的系统,所述加氢净化单元可以包括依次连接的加氢反应器21、加氢尾气冷却器22、急冷塔23和吸收塔24。氧化单元排出的氧化尾气在加氢反应器21中进行加氢还原,然后进入加氢尾气冷却器22和急冷塔23中被冷却,再进入吸收塔24中吸收还原产物中的硫化氢。

[0120] 根据本发明的系统,所述焚烧单元可以为焚烧炉和/或催化焚烧反应器。

[0121] 根据本发明的系统,所述氧化单元、加氢净化单元和焚烧单元用于降低含硫气体中二氧化硫的含量,而设置有吸附材料的吸附单元用于进一步降低二氧化硫的含量。

[0122] 本发明还提供了一种脱硫的方法,其特征在于,该方法包括:

[0123] (a) 氧化待处理的含硫气体并回收硫磺;

[0124] (b) 对氧化后的尾气进行加氢还原并回收加氢还原得到的还原产物中的硫化氢;

[0125] (c) 焚烧加氢还原后的尾气;

[0126] (d) 使焚烧得到的含SO₂的烟气与吸附剂接触以吸附SO₂,所述吸附剂为如上所述的复合材料。

[0127] 根据本发明,步骤(d)中,对接触的条件没有特别的要求,但优选地,所述接触的条件包括:温度为100-150℃。优选地,所述接触的条件还包括:气体体积空速为1500-2000h⁻¹。

[0128] 根据本发明,所述复合材料不仅具有良好的吸附性,还具有优异的再生性能。因此,所述方法还包括对吸附剂进行再生。对再生的方法没有特别的要求,例如,所述再生的方式可以为热再生和/或水洗再生。可以采用常规的条件对本发明的复合材料进行热再生和/或水洗再生。

[0129] 更优选地,所述热再生的方式为气体吹扫,气体吹扫的条件包括:气体体积空速为1000-1500h⁻¹,温度为150-250℃,吹扫的气体为非活性气体(如氮气)。

[0130] 更优选地,所述水洗再生的条件包括:液时空速为0.5-1.5h⁻¹,温度为25-40℃。

[0131] 对于再生的时间,本领域技术人员能够对其进行选择,只要能够使再生后的复合材料的硫容恢复至原始状态的95%以上即可。

[0132] 根据本发明,对步骤(a)中的氧化没有特别的要求,只要能够使含硫气体发生克劳斯反应从而得到硫磺即可。例如,氧化的方式可以为:将含硫气体依次进行燃烧、一级冷却和催化反应。

[0133] 优选地,所述燃烧的条件包括:温度为900-1400℃,停留时间为2-3s。本发明中,“停留时间”是指含硫气体在燃烧容器内的停留时间,即气体从进炉到出炉的时间,也就是气体的反应时间。

[0134] 优选地,所述一级冷却的条件使得冷却后的气体的温度为120-180℃。

[0135] 优选地,所述催化反应的条件包括:催化剂为氧化铝基催化剂和/或氧化钛基催化剂,气体体积空速为500-1000h⁻¹,温度为200-350℃。

[0136] 更优选地,所述催化反应的方式为依次进行一级催化反应、二级冷却、二级催化反应和三级冷却。进一步优选地,所述一级催化反应的条件包括:催化剂为氧化铝基催化剂和/或氧化钛基催化剂,气体体积空速为600-800h⁻¹,温度为290-330℃。进一步优选地,所述二级冷却的条件使得冷却后的气体的温度为130-160℃。进一步优选地,所述二级催化反应的条件包括催化剂为氧化铝基催化剂,气体体积空速为600-800h⁻¹,温度为220-250℃。进一步优选地,所述三级冷却的条件使得冷却后的气体的温度为130-160℃。

[0137] 本发明中,氧化铝基催化剂的主要成分为Al₂O₃,比表面积≥350m²/g,孔容≥0.45ml/g,可以通过商购获得,例如,购自山东齐鲁科力化工研究院有限公司的LS-02催化剂。氧化钛基催化剂的主要成分为TiO₂,比表面积≥180m²/g,孔容≥0.3ml/g,可以通过商购获得,例如,购自山东齐鲁科力化工研究院有限公司的LS-981催化剂。

[0138] 根据本发明,步骤(b)中,所述加氢还原的条件可以包括:加氢催化剂为Co-Mo系尾气加氢催化剂,气体体积空速为500-1000h⁻¹,温度为220-350℃。优选地,回收加氢还原得到的还原产物中的硫化氢的方式为:使加氢还原得到的还原产物降温至30-40℃,并使用胺液吸收降温后的产物中的硫化氢。胺液中氨的浓度可以为20-50重量%。

[0139] 本发明中,Co-Mo系尾气加氢催化剂可以是以改性Al₂O₃为载体,以钴、钼等为活性金属组份的克劳斯尾气低温加氢催化剂,比表面积≥200m²/g,可以通过商购获得,例如,购自山东齐鲁科力化工研究院有限公司的LSH-02催化剂。Co-Mo系尾气加氢催化剂还可以是以改性Al₂O₃为载体,以钴、钼为活性金属组份的克劳斯尾气加氢专用催化剂,比表面积≥300m²/g,可以通过商购获得,例如,购自山东齐鲁科力化工研究院有限公司的LS-951T催化剂。

[0140] 根据本发明,步骤(c)中,所述焚烧的条件可以包括温度为600-800℃,停留时间为2-3s。

[0141] 根据本发明,步骤(c)中,所述焚烧可以为常规的焚烧方式。优选地,所述焚烧的方式为催化焚烧,所述催化焚烧的条件包括:催化剂为含有铁和钒的催化焚烧催化剂,温度为250-350℃,空速为500-1000h⁻¹。所述含有铁和钒的催化焚烧催化剂的具体组成为:Fe₂O₃ 2-8重量%,V₂O₅为1-4重量%,余量为白炭黑。

[0142] 根据本发明,所述含硫气体中CO₂的含量为3-5%、SO₂的体积含量为20-1000ppm、NO_x的体积含量为20-150ppm、O₂的含量为3-5%、H₂O的含量为3-10重量%。

- [0143] 根据本发明,所述方法在如上所述的系统中的实施。
- [0144] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。以下实施例中:
- [0145] 活性炭购自苏州炭旋风活性炭有限公司;
- [0146] 碱性硅溶胶购自青岛中能硅化工有限公司;
- [0147] 聚乙二醇的分子量为1900-2200,购自无锡市亚泰联合化工有限公司;
- [0148] 田菁粉的分子量为20.6万,购自河南省兰考县植物胶厂;
- [0149] 淀粉的分子量为5.5万,购自山东恒仁工贸有限公司;
- [0150] 水玻璃中SiO₂含量为26.5重量%,购自蚌埠市精诚化工有限责任公司;
- [0151] 挤条机的型号为ZYDJ-30,厂家为淄博悦诚机械有限公司;
- [0152] 元素组成的测定方法为X射线荧光法,具体检测参照GB/T 30905-2014;
- [0153] 比表面积和孔容的检测方法参照GB/T6609.35-2009。
- [0154] 实施例1
- [0155] 本实施例用来说明本发明的复合材料(或吸附剂)及其制备方法。
- [0156] 称取925g比表面积为906m²/g的椰壳活性炭、32.67g纯度为99重量%的碳酸氢钠、28g纯度为99重量%的聚乙二醇,三者混合均匀形成物料A。
- [0157] 称取66.67g碱性硅溶胶(SiO₂含量为30重量%),将硅溶胶溶入360g去离子水中,搅拌均匀,配制成粘结剂。
- [0158] 将粘结剂加入到物料A中,在挤条机上挤条成型,得到 $\phi 3-5\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的长条形物料,所得长条物料先在60℃干燥3小时,然后在120℃干燥5h,然后在550℃焙烧4小时,制得改性活性炭(或吸附剂载体),对其比表面积和孔容进行测定,结果见表4。
- [0159] 称取45.43g硝酸铁(Fe(NO₃)₃),26.58g六水硝酸镧(La(NO₃)₃·6H₂O),50.45g六水硝酸铈(Ce(NO₃)₃·6H₂O)溶解于去离子水中,搅拌均匀形成稳定溶液,根据吸附剂载体的加入量定容即得活性组分浸渍液,在25℃下按照等体积浸渍法浸渍吸附剂载体,浸渍时间为1h,浸渍后的物料在120℃干燥6小时、400℃焙烧4h,制得吸附剂,吸附剂的元素组成测定结果见表2,比表面积和孔容的测定结果见表4。
- [0160] 实施例2-11
- [0161] 按照实施例1的各个步骤与条件制备吸附剂,只是改变组成、制备条件或浸渍溶液浓度,具体制备条件见表1,最终制得的吸附剂产品中各个金属氧化物和活性炭的含量如表2所示,比表面积等的测定结果见表4。

[0162] 表1

实施例编号	粘结剂	扩孔剂	碱金属的前驱体	载体干燥	载体焙烧	浸渍	浸渍后干燥	浸渍后焙烧
实施例 2	硅溶胶	聚乙二醇	碳酸氢钠	60℃, 3h 120℃, 5h	550℃, 4h	25℃, 1h	120℃, 6h	400℃, 4h
实施例 3	硅溶胶	聚乙二醇	碳酸氢钠	60℃, 3h 120℃, 5h	550℃, 4h	25℃, 1h	120℃, 6h	400℃, 4h
实施例 4	硅溶胶	聚乙二醇	碳酸氢钠	60℃, 3h 120℃, 5h	550℃, 4h	25℃, 1h	120℃, 6h	400℃, 4h
实施例 5	硅溶胶	聚乙二醇	碳酸氢钠	60℃, 3h 120℃, 5h	550℃, 4h	25℃, 1h	120℃, 6h	400℃, 4h
实施例 6	硅溶胶	聚乙二醇	碳酸氢钠	60℃, 3h 120℃, 5h	550℃, 4h	25℃, 1h	120℃, 6h	400℃, 4h

[0163]

[0164]	实施例 7	硅溶胶	聚乙二醇	碳酸氢钠	60℃, 3h 120℃, 5h	550℃, 4h	25℃, 1h	120℃, 6h	400℃, 4h
	实施例 8	水玻璃	田菁粉	碳酸氢钠	80℃, 2h 160℃, 4h	600℃, 3h	35℃, 40min	140℃, 3h	450℃, 2h
	实施例 9	水玻璃	淀粉	碳酸钠	40℃, 7h 100℃, 6h	450℃, 6h	30℃, 1h	110℃, 6h	380℃, 4h
	实施例 10	硅溶胶	柠檬酸	碳酸钾	50℃, 3h 130℃, 4h	500℃, 5h	20℃, 1.5h	80℃, 10h	350℃, 8h
	实施例 11	硅溶胶	田菁粉	碳酸氢钾	70℃, 2.5h 110℃, 5h	480℃, 5.5h	10℃, 2h	130℃, 4h	420℃, 3h

[0165] 表2

[0166]	实施例编号	Na ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CeO ₂	La ₂ O ₃	活性炭
	实施例1	1	2	1.5	2	1	余量
	实施例2	1	2	1	1	1	余量
	实施例3	1	2	2	3	1	余量
	实施例4	1	1	1.5	2	2	余量
	实施例5	0.5	2	1.5	2.5	1	余量
	实施例6	1.5	2.5	1.5	1.5	1.5	余量
	实施例7	1	1.5	1.5	2	1.5	余量
	实施例8	1	1	1.5	3	3	余量
	实施例9	0.5	2	1.5	0.5	1	余量
	实施例10	(K ₂ O) 1	2	2.5	2	1	余量
	实施例11	(K ₂ O) 1	2	0.5	2	1	余量

[0167] 实施例12

[0168] 混合比表面积为906m²/g的椰壳活性炭、纯度为99重量%的碳酸氢钠、纯度为99重量%的聚乙二醇、碱性硅溶胶(SiO₂含量为30重量%)、硝酸铁、六水硝酸镧、六水硝酸铈和去离子水,相对于100g的活性炭,聚乙二醇的用量为2g,去离子水的用量为12g,其他成分的用量使所得吸附剂中活性炭、碱金属元素、硅元素、铁元素和稀土元素之间的重量比同实施例1。将所得混合物在挤条机上挤条成型,得到3-5mm×10mm的长条形物料,然后,先在60℃干燥3小时,再在120℃干燥5h,然后在550℃焙烧4小时,制得吸附剂,比表面积的测定结果见表4。

[0169] 实施例13

[0170] 混合比表面积为906m²/g的椰壳活性炭、纯度为99重量%的碳酸氢钠、纯度为99重量%的聚乙二醇、碱性硅溶胶(SiO₂含量为30重量%)、硝酸铁、六水硝酸镧、六水硝酸铈和去离子水,相对于100g的活性炭,聚乙二醇的用量为5g,去离子水的用量为12g,其他成分的用量使所得吸附剂中活性炭、碱金属元素、硅元素、铁元素和稀土元素之间的重量比同实施例5。将所得混合物在挤条机上挤条成型,得到3-5mm×10mm的长条形物料,然后,先在60℃干燥3小时,再在120℃干燥5h,然后在550℃焙烧4小时,制得吸附剂,比表面积的测定结果见表4。

[0171] 实施例14

[0172] 按照实施例1的各个步骤与条件制备吸附剂,不同的是,将聚乙二醇替换为等重量的纤维素。

[0173] 对比例1-6

[0174] 按照实施例1的各个步骤与条件制备吸附剂,只是改变了浸渍溶液浓度,使得最终制得的吸附剂产品中各个金属氧化物和活性炭的含量如表3所示,比表面积等的测定结果见表4。

[0175] 表3

编号	Na ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CeO ₂	La ₂ O ₃	活性炭
对比例1	1	2	0	2	1	余量
对比例2	1	2	1	0	1.5	余量
对比例3	1	2	2	3	0	余量
对比例4	1	2	1.5	0	0	余量
对比例5	1.5	0	1.5	1.5	1.5	余量
对比例6	0	1.5	1.5	2	1.5	余量

[0177] 对比例7-9

[0178] 按照实施例1的各个步骤与条件制备吸附剂,不同的是,将硝酸铁分别替换为等重量(以金属氧化物计)的硝酸铜、硝酸锰和硝酸锌。

[0179] 对比例10

[0180] 按照实施例1的各个步骤与条件制备吸附剂,不同的是,将六水硝酸镧和六水硝酸铈替换为等重量(以金属氧化物计)的硝酸镍。

[0181] 对比例11

[0182] 按照实施例1的各个步骤与条件制备吸附剂,不同的是,将碱性硅溶胶替换为等重量的浓硫酸。

[0183] 测试例1

[0184] 对实施例和对比例制备的吸附剂进行吸附活性评价:

[0185] 微反装置的反应器由内径为20mm的不锈钢管制成,反应器放置在恒温箱内。吸附剂装填量为10ml,上部装填相同粒度的石英砂进行混合预热。采用AC公司生产的形态硫色谱仪分析反应器入口及出口气体中SO₂的含量。

[0186] 色谱操作条件如下:

[0187] 色谱柱:安捷伦7890B

[0188] 检测器:Antek 7090 (SCD)

[0189] 色谱柱:不锈钢柱长30m,内径0.32mm,液膜厚度4μm;液膜规格PDMS-1

[0190] 柱温度:250℃

[0191] 检测器温度:950℃

[0192] 气化室温度:275℃

[0193] 载气(N₂)流速:90ml/min;

[0194] 进样量:1μL

[0195] 入口气体体积组成为CO₂ 3体积%、SO₂ 0.03体积% (900mg/m³)、H₂O 3体积%,其余为N₂,气体体积空速为1750h⁻¹,反应温度为120℃。

[0196] 根据下式计算吸附剂对SO₂的脱除率ηSO₂:

$$[0197] \quad \eta_{\text{SO}_2} = \frac{N_0 - N_1}{N_0} \times 100\%$$

[0198] 其中 N_0 和 N_1 则分别代表入口及出口处 SO_2 的体积浓度。

[0199] 根据下式计算硫容：

$$[0200] \quad Y = \frac{M_{\text{硫}}}{M_{\text{催}}} \times 100\%$$

[0201] 其中 $M_{\text{硫}}$ 表示活性炭吸附硫的重量， $M_{\text{催}}$ 表示用于吸附硫的吸附剂的重量；饱和硫容指单位重量脱硫剂所能吸收硫的最大量，即将新鲜的吸附剂持续与含硫气体接触，当与吸附剂接触前后的含硫气体的硫含量相等时，吸附剂吸附的硫含量占吸附剂的百分比即为饱和硫容。

[0202] 穿透硫容：在一定使用条件下，吸附剂在确保工艺净化度指标时所能吸收硫的重量百分比。换言之，即当出口工艺气中硫含量出现大于工艺净化度指标时，立即卸下全部废催化剂，取平均样测定的硫容叫穿透硫容。本发明中， SO_2 脱除率降至99%时即认为达到穿透，即本发明中的穿透硫容是指 SO_2 脱除率降至99%时吸附剂的硫容，达穿透硫容时吸附剂使用的总时间定义为吸附时长。

[0203] 分析结果见表4。

[0204] 表4

[0205]

	载体		吸附剂		吸附时长, h	饱和硫容, %	穿透硫容, %
	比表面积, m^2/g	孔容, ml/g	比表面积, m^2/g	孔容, ml/g			
实施例 1	678	0.42	572	0.38	142	23.8	15.9
实施例 2	692	0.43	580	0.38	138	21.5	15.6
实施例 3	665	0.42	562	0.37	140	22.8	15.8
实施例 4	670	0.40	582	0.36	137	22.6	15.7
实施例 5	659	0.42	569	0.38	136	21.8	15.6
实施例 6	681	0.44	581	0.39	138	22.6	15.7
实施例 7	652	0.42	558	0.37	139	23.3	15.7
实施例 8	648	0.43	578	0.37	112	18.8	12.5
实施例 9	669	0.41	588	0.36	110	18.6	12.3
实施例 10	652	0.42	568	0.37	128	20.5	14.5
实施例 11	663	0.43	572	0.38	122	19.8	14.2
实施例 12	—	—	591	0.4	118	19.3	13.1
实施例 13	—	—	585	0.41	111	19.0	12.7

[0206]	实施例 14	632	0.38	545	0.34	95	14.2	10.1
	对比例 1	670	0.43	598	0.4	82	13.5	9.5
	对比例 2	690	0.45	604	0.4	88	14.3	9.8
	对比例 3	682	0.42	586	0.38	80	12.9	9.3
	对比例 4	675	0.42	572	0.37	78	13.4	9.2
	对比例 5	651	0.38	545	0.33	102	15.2	10.8
	对比例 6	658	0.4	552	0.36	99	14.9	10.2
	对比例 7	668	0.42	570	0.38	93	11.9	9.5
	对比例 8	671	0.43	559	0.37	78	10.2	8.9
	对比例 9	669	0.41	561	0.36	92	12.1	9.2
	对比例 10	658	0.43	559	0.38	72	10.9	8.5
	对比例 11	662	0.4	562	0.36	93	12.8	9.2
	椰壳活性炭	—	—	—	—	45	6.8	5.2

[0207] 从表4的结果可以看出,本发明的复合材料具有较高的穿透硫容。

[0208] 测试例2

[0209] 对实施例1和对比例1制备的吸附剂进行脱除SO₂试验(具体方法同测试例1),当吸附剂对SO₂的吸附发生穿透,达到吸附剂的穿透硫容时,停止对含SO₂气体的吸附,转换氮气对吸附剂进行再生性能考察。再生条件为:空速1200h⁻¹,温度为200℃,吹扫气体为氮气,再生时间为6h。用再生后的吸附剂进行脱除SO₂试验,达穿透硫容时又进行再生,对吸附剂连续进行了5次再生,每次再生后的吸附剂SO₂穿透硫容结果见表5。

[0210] 表5

再生次数	穿透硫容, %	
	实施例 1	对比例 1
[0211] 1	15.8	9
2	15.8	8.8
3	15.7	8.2
[0212] 4	15.7	7.5
5	15.7	6.9

[0213] 从表5中的数据可以看出本发明的吸附剂的穿透硫容基本保持不变,本发明的复合材料表现出良好的再生性能。进一步的实验证明,实施例2-7所得的吸附剂的再生性能与实施例1类似(结果未示出)。

[0214] 测试例3

[0215] 使用本发明的系统进行脱硫,如图1所示,所述系统包括:

[0216] 氧化单元,用于处理含硫气体并回收硫磺,包括液硫池17和依次连接的热反应炉11、一级冷凝器12、一级催化转化器13、二级冷凝器14、二级催化转化器15和三级冷凝器16,

所述液硫池17分别与一级冷凝器12、二级冷凝器14和三级冷凝器16相连,用于收集冷却后的液体硫磺;

[0217] 加氢净化单元,与所述氧化单元连接,用于对氧化单元排出的氧化尾气进行加氢还原并回收加氢还原得到的还原产物中的硫化氢,包括依次连接的加氢反应器21、加氢尾气冷却器22、急冷塔23和吸收塔24;

[0218] 焚烧单元31,用于焚烧加氢净化单元排出的净化尾气;

[0219] 吸附单元,用于吸附焚烧得到的含SO₂的烟气中的SO₂,吸附单元中使用的吸附剂为本发明制得的复合材料,包括第一吸附塔41和第二吸附塔42,两个吸附塔可以交替使用以实现连续吸附;

[0220] 换热单元,包括尾气再热器111和烟气换热器222,所述尾气再热器111设置在氧化单元和加氢净化单元之间,用于加热氧化单元排出的氧化尾气;所述烟气换热器222设置在焚烧单元和吸附单元之间,用于降低焚烧产生的烟气的温度。

[0221] 脱硫的步骤如下(具体操作条件如表6所示):

[0222] (a) 在氧化单元处理含硫气体并回收硫磺

[0223] 热反应单元为含85体积%硫化氢的酸性气(CO₂的含量为10体积%、烃的含量为2体积%,NH₃的含量为3体积%) 在热反应炉11中部分燃烧转化为二氧化硫:在高温下,硫化氢与二氧化硫发生克劳斯反应生成元素硫和过程气,经一级冷凝器12冷却后元素硫进入液硫池17得到液体硫磺;

[0224] 过程气依次进入催化反应单元的一级催化转化器13、二级冷凝器14、二级催化转化器15和三级冷凝器16。经Claus催化转化后,元素硫经由二级冷凝器14和三级冷凝器16进入液硫池17;反应后的Claus尾气进入尾气净化单元。

[0225] (b) 在加氢净化单元对氧化后的尾气进行加氢还原并回收加氢还原得到的还原产物中的硫化氢

[0226] Claus尾气经尾气再热器111加热至236℃后进入加氢反应器21,在加氢反应器21内加氢催化剂的作用下,含硫化合物加氢转化为硫化氢,然后经加氢尾气冷却器22、急冷塔23降温,进入具有胺液的吸收塔24,吸收加氢尾气中的硫化氢,得到净化尾气。

[0227] (c) 在焚烧单元焚烧加氢还原后的尾气

[0228] 净化尾气引入焚烧单元(焚烧炉) 31中焚烧,产生含SO₂的烟气,烟气引入吸附单元。

[0229] (d) 在吸附单元使焚烧得到的含SO₂的烟气与吸附剂接触以吸附SO₂

[0230] 烟气经烟气换热器222换热至145℃后进入处于吸附状态的第一吸附塔41,吸附其中的SO₂后,净化烟气经烟囱排放,净化烟气中SO₂排放控制指标为20mg/m³。运行初期,净化烟气中未检测到SO₂,运行650h后,烟气中出现SO₂且浓度为1mg/m³,继续运行至780h后,烟气中SO₂达到8mg/m³,继续运行至900h后,烟气中SO₂达到20mg/m³,切除第一吸附塔41,切换第二吸附塔42对焚烧尾气进行吸附。同时对第一吸附塔41通入再生热氮进行热再生,再生产含SO₂的再生气,再生气引入一级催化转化器13进行再处理。再生时间为100h(相对于20m³的吸附剂)。待第二吸附塔42排出的净化烟气中SO₂达20mg/m³时,切换再生后的第一吸附塔41进行吸附。最终通过控制20mg/m³吸附精度,可以实现硫磺回收装置烟气SO₂排放浓度低于20mg/m³,满足目前最严格环保法规规定的烟气SO₂降至50mg/m³以下的要求。而且,再生方式

简单,整个处理过程连续清洁。

[0231] 测试例4

[0232] 按照测试例3的系统和方法对酸性气进行脱硫,不同的是,将焚烧单元的焚烧炉替换为催化焚烧反应器,再生的方式为水洗再生,如图2所示,水洗再生的方式为:往第一吸附塔41通入水洗水进行吸附剂再生,再生产生再生稀酸,再生稀酸引入热反应炉11进行再处理。再生时间为140h。各个步骤的具体操作条件如表6所示。

[0233] 表6

	操作条件	测试例 3	测试例 4	
[0234]	氧化单元	热反应炉	温度为 1250℃ 停留时间为 2s	温度为 900℃ 停留时间为 3s
		一级冷凝器	出口温度为 162℃	出口温度为 180℃
		一级冷凝器出口过程气中含硫化化合物的体积含量	H ₂ S: 7.56%, SO ₂ : 3.78%, 有机硫: 0.5%	H ₂ S: 7.38%, SO ₂ : 3.61%, 有机硫: 0.6%
		一级催化转化器	催化剂为: 氧化铝基催化剂(购自山东齐鲁科力化工研究院有限公司, 牌号为 LS-02) 气体体积空速为 800h ⁻¹ 温度为 306℃	催化剂为: 氧化钛基催化剂(购自山东齐鲁科力化工研究院有限公司, 牌号为 LS-981) 气体体积空速为 600h ⁻¹ 温度为 290℃
		二级冷凝器	出口温度为 153℃	出口温度为 130℃
		二级催化转化器	催化剂为氧化铝基催化剂(购自山东齐鲁科力化工研究院有限公司, 牌号为 LS-02) 气体体积空速为 800h ⁻¹ 温度为 246℃	催化剂为氧化铝基催化剂(购自山东齐鲁科力化工研究院有限公司, 牌号为 LS-02) 气体体积空速为 600h ⁻¹ 温度为 220℃
		三级冷凝器	出口温度为 145℃	出口温度为 145℃
		尾气中含硫化化合物的体积含量	H ₂ S: 1.28%, SO ₂ : 0.51%, 有机硫: 0.05%	H ₂ S: 1.52%, SO ₂ : 0.75%, 有机硫: 0.04%
[0234]	加氢净化单元	加氢反应器	催化剂为: Co-Mo 系尾气加氢催化剂(购自山东齐鲁科力化工研究院有限公司, 牌号为 LSH-02) 气体体积空速为 500h ⁻¹ 温度为 236℃	催化剂为: Co-Mo 系尾气加氢催化剂(购自山东齐鲁科力化工研究院有限公司, 牌号为 LS-951T) 气体体积空速为 1000h ⁻¹ 温度为 350℃
		加氢尾气冷却器	出口温度为 145℃	出口温度为 155℃
		急冷塔	出口温度为 38℃	出口温度为 32℃
		吸收塔	胺液的浓度为 38 重量% 温度为 38℃	胺液的浓度为 42 重量% 温度为 35℃
[0234]	焚烧单元	尾气中含硫化化合物的体积含量	H ₂ S: 82ppm, COS: 16ppm, 未检测到其他含硫化化合物	H ₂ S: 85ppm, COS: 28ppm, 未检测到其他含硫化化合物
		焚烧炉	温度为 700℃, 停留时间为 2.5s	—
		催化焚烧反应器	—	催化剂为含有铁和钒的催化焚烧催化剂(购自山东齐鲁科力化工研究院有限公司, 牌号为 LS-941), 温度为 300℃, 空速为 800h ⁻¹
[0235]	再生	产生的烟气中 SO ₂ 的含量	256mg/m ³	305mg/m ³
		吸附单元	吸附剂: 实施例 1 温度为 150℃ 气体体积空速为 2000h ⁻¹ 运行时间为 900h 时烟气中 SO ₂ 达到 20mg/m ³	吸附剂: 实施例 1 温度为 100℃ 气体体积空速为 1500h ⁻¹ 运行时间为 820h 时烟气中 SO ₂ 达到 20mg/m ³
		热再生	气体体积空速为 1200h ⁻¹ 温度为 200℃	—
		水洗再生	—	液时空速为 1h ⁻¹ , 温度为 26℃

[0236] 测试例5

[0237] 按照测试例3的系统和方法对酸性气进行脱硫,不同的是,吸附单元的温度为80℃,气体体积空速为 1000h^{-1} 。运行时间为720h时烟气中 SO_2 达到 $20\text{mg}/\text{m}^3$ 。

[0238] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于本发明的保护范围。

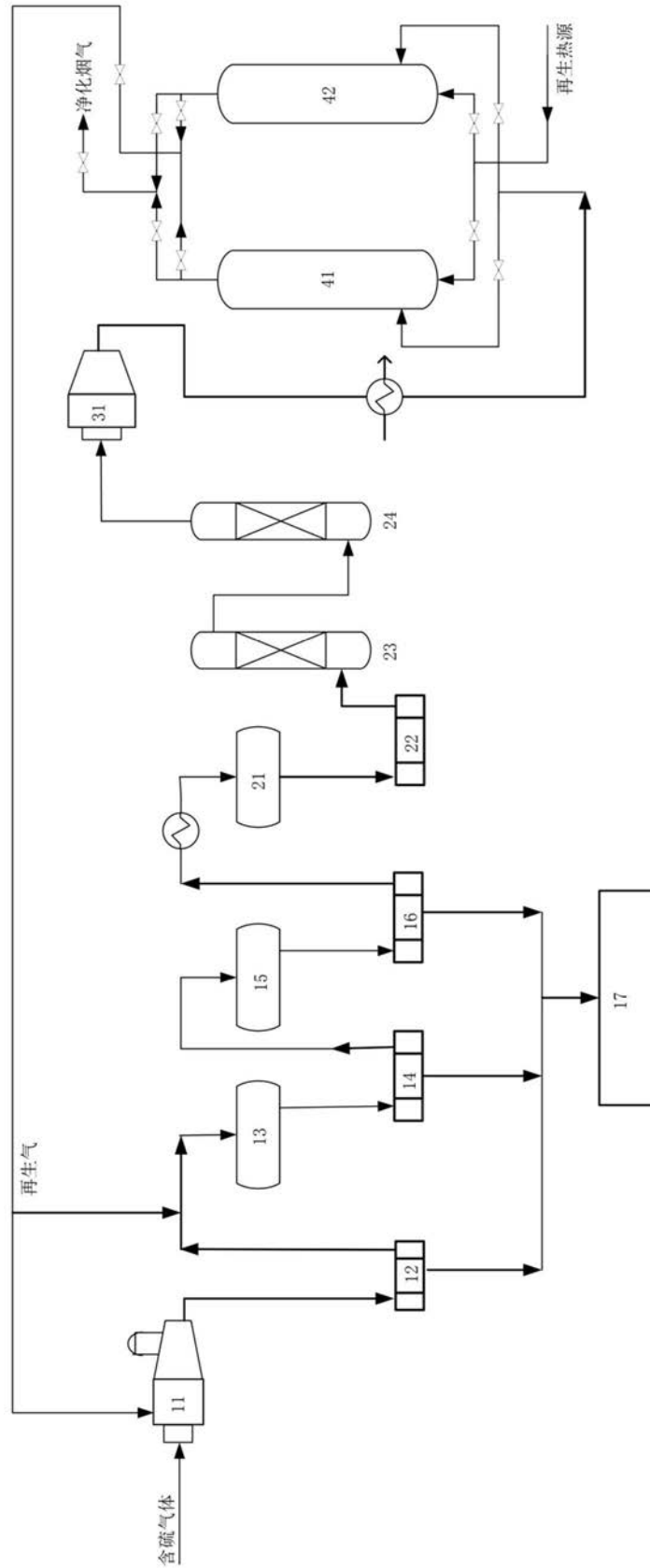


图1

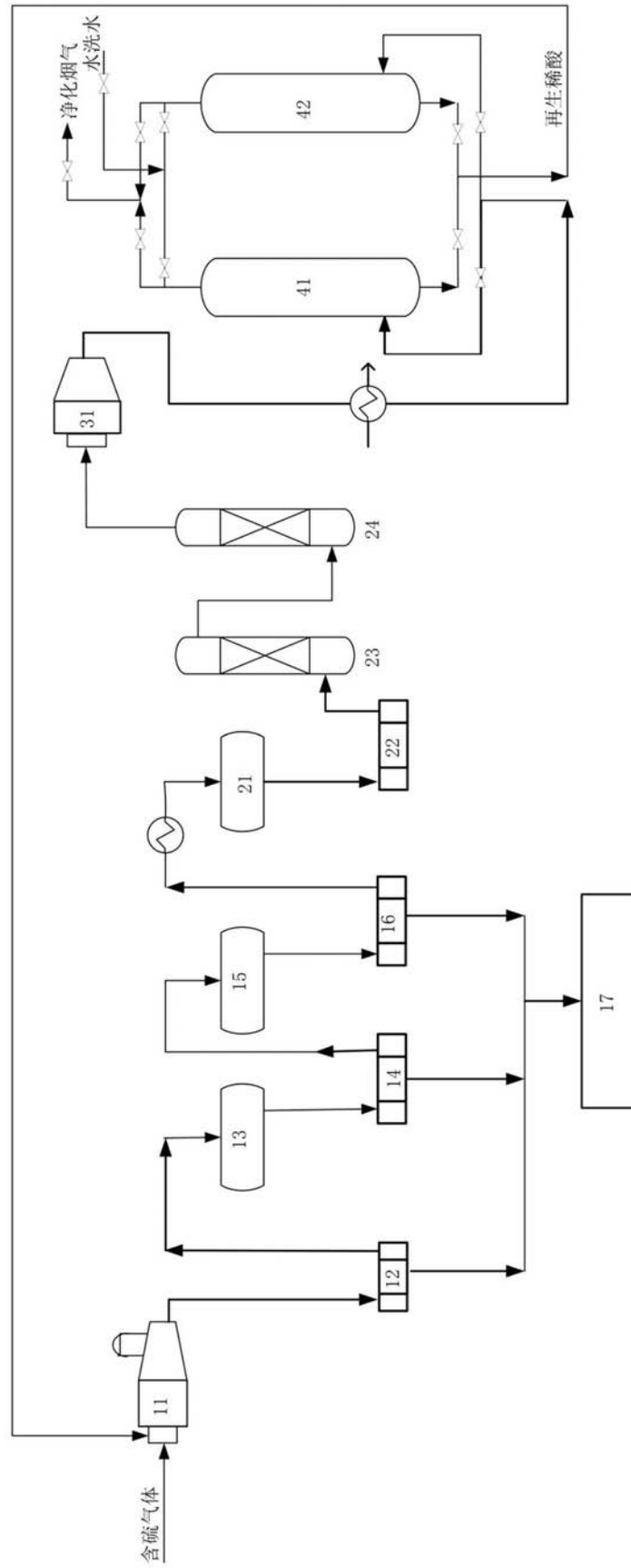


图2