



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102773108 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 14

(21) 申请号 201110120741. X

C01B 3/06 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 05. 11

C01B 31/26 (2006. 01)

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

申请人 中国石油化工股份有限公司石油化
工科学研究院

(72) 发明人 关莉莉 汪颖 吴佳 舒兴田

慕旭宏 罗一斌

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 王景朝 庞立志

(51) Int. Cl.

B01J 27/02 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种硫化氢制氢气催化剂的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种硫化氢制氢气催化剂的制备方法,包括:(1)用预沉淀剂水溶液和沉淀剂水溶液反应,得到预沉淀混浊液;(2)将金属盐水溶液加入到步骤(1)的预沉淀混浊液中,反应生成沉淀,经过滤、洗涤、干燥、焙烧,得到金属盐氧化物;(3)将步骤(2)的金属氧化物进行硫化处理后,得到产品;所述预沉淀剂中的阳离子能与沉淀剂阴离子形成沉淀,所形成的沉淀的溶度积大于金属离子与沉淀剂阴离子形成的沉淀的溶度积;所述沉淀剂是能在水中产生 OH^- 、 CO_3^{2-} 或 OOC^-COO^- 的物质;所述的金属选自VIB族和VIII族过渡金属中的一种或几种。采用本发明方法制备的催化剂是由金属硫氧化物组成的体相催化剂,该催化剂的成本低、催化活性高。

1. 一种硫化氢制氢气催化剂的制备方法,包括:

(1) 用预沉淀剂水溶液和沉淀剂水溶液反应,得到预沉淀混浊液;

(2) 将金属盐水溶液加入到步骤(1)的预沉淀混浊液中,反应生成沉淀,经过滤、洗涤、干燥、焙烧,得到金属盐氧化物;

(3) 将步骤(2)的金属氧化物进行硫化处理后,得到产品;

所述预沉淀剂中的阳离子能与沉淀剂阴离子形成沉淀,所形成的沉淀的溶度积大于金属离子与沉淀剂阴离子形成的沉淀的溶度积;所述沉淀剂是能在水中产生 OH^- 、 CO_3^{2-} 或 $^-\text{OOC}\text{COO}^-$ 的物质;所述的金属选自VIB族和VIII族过渡金属中的一种或几种。

2. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的金属为Cr、Mo、W、Fe、Co和Ni中的一种或几种。

3. 按照权利要求2所述的方法,其特征在于,所述的金属为Co和Ni,Co与Ni的摩尔比为0.05~20。

4. 按照权利要求3所述的方法,其特征在于,Co与Ni的摩尔比为0.10~10。

5. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,预沉淀剂为镁盐、钙盐和锰盐中的一种或几种。

6. 按照权利要求5所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,预沉淀剂为氯化镁、硝酸镁、氯化钙、硝酸钙、氯化锰和硝酸锰中的一种或几种。

7. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,沉淀剂为氨水、尿素、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铵、碳酸氢铵、草酸、草酸钠和草酸钾中的一种或几种。

8. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,沉淀剂水溶液的浓度为0.05~3mol/L。

9. 按照权利要求8所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,沉淀剂水溶液的浓度为0.5~2mol/L。

10. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,预沉淀剂水溶液的浓度为0.01~3mol/L。

11. 按照权利要求10所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,预沉淀剂水溶液的浓度为0.5~2mol/L。

12. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,预沉淀剂与沉淀剂的摩尔比为0.2:1~2:1。

13. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,反应温度为10~95℃。

14. 按照权利要求13所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,反应温度为30~60℃。

15. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,反应时间为0.1~24h。

16. 按照权利要求15所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,反应时间为0.5~2h。

17. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)中,金属盐为硝酸盐、氯化盐、溴化盐、碘化盐和硫酸盐中的一种或几种。

18. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)中,金属盐水溶液的浓度为0.05~3mol/L。

19. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)中,金属盐水溶液的浓度为0.5~2mol/L。

20. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,沉淀剂与金属盐的摩尔比为 1 : 1 ~ 3 : 1。
21. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 (2) 中,反应温度为 10 ~ 95℃。
22. 按照权利要求 21 所述的方法,其特征在于,步骤 (2) 中,反应温度为 30 ~ 60℃。
23. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 (2) 中,反应时间为 0.1 ~ 24h。
24. 按照权利要求 23 所述的方法,其特征在于,步骤 (2) 中,反应时间为 3 ~ 8h。
25. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 (2) 中,干燥温度为 80 ~ 130℃;焙烧温度为 300 ~ 600℃,焙烧时间为 2 ~ 8h。
26. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 (3) 中,使用硫化氢对金属氧化物进行硫化处理。
27. 按照权利要求 26 所述的方法,其特征在于,硫化处理温度为 150℃ ~ 500℃,硫化氢对金属氧化物的体积空速为 60h^{-1} ~ 3600h^{-1} ,硫化处理的时间为 1 ~ 15h。
28. 硫化处理温度为 180℃ ~ 350℃,硫化氢对金属氧化物的体积空速为 120h^{-1} ~ 1800h^{-1} ,硫化处理的时间为 2 ~ 10h。
29. 一种由硫化氢制备氢气的方法,包括:将硫化氢和一氧化碳的混合气体与权利要求 1-28 中任一方法制备的催化剂接触反应,硫化氢和一氧化碳的摩尔比为 1 : 1 ~ 1 : 10,反应温度为 100℃ ~ 500℃,反应压力为 0 ~ 10atm,混合气体对催化剂的体积空速为 60h^{-1} ~ 3600h^{-1} 。
30. 按照权利要求 29 所述的方法,其特征在于,硫化氢和一氧化碳的摩尔比为 1 : 1 ~ 1 : 6。
31. 按照权利要求 29 所述的方法,其特征在于,反应温度为 150℃ ~ 350℃。
32. 按照权利要求 29 所述的方法,其特征在于,反应压力为 0 ~ 5atm。

一种硫化氢制氢气催化剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种硫化氢制氢气催化剂的制备方法。

背景技术

[0002] 硫化氢是一种有臭鸡蛋气味的剧毒气体,主要来源于石油加工和劣质的天然气田。随着原油重质化和劣质化的加剧以及大量劣质天然气田的开采,我国的硫化氢排放量逐年增加。传统的利用硫化氢的方法是克劳斯方法,将硫化氢选择氧化成硫磺和水。克劳斯法中,硫化氢中的硫元素被转化为硫磺,氢元素则被转化为低附加值的水。氢气是炼油中必须使用的一种重要的原料,炼厂的需氢量逐年增加。传统的制备氢气的方法为煤、低碳烃或甲烷的重整,不但消耗碳氢燃料,还会排放大量的温室气体二氧化碳。如果能利用硫化氢在制备硫磺的同时获得氢气,无疑会增加过程的经济效益。

[0003] 硫化氢直接热分解制备硫磺和氢气的反应是一个吸热可逆反应,在室温下反应不能自发进行,当反应温度达到 1000℃ 以上时,硫化氢的平衡转化率也很低。采用一氧化碳和硫化氢反应可以在比较温和的反应条件下获得羰基硫和氢气,是一种比较有前景的利用硫化氢生产氢气的方法。

[0004] 硫化氢和一氧化碳反应是一个放热的可逆反应,反应的催化剂对提高氢气产率非常重要,目前文献报道的对于这一反应有效的催化剂种类较少,较有效的催化剂主要是体相过渡金属硫化物和负载型金属硫化物,其中体相过渡金属硫化物催化剂的催化活性不高。

[0005] 专利号为 US4496531 的美国专利发明了一种利用贵金属改性的金属硫氧化物催化剂催化硫化氢和一氧化碳反应制备氢气和羰基硫的过程,所使用的为负载型催化剂,以大比表面积的氧化铝为催化剂载体。该专利中发明的催化剂组分较多,需经过多次浸渍和焙烧的过程,制备过程复杂,并且贵金属的使用提高了催化剂的成本。

[0006] CN101289162A 提出了一种由硫化氢生产氢气和二硫化碳的方法,其中包括硫化氢和一氧化碳反应制备氢气和羰基硫的过程,反应所使用的催化剂为分别从第 VI 族金属 Cr、Mo、W 和第 VIII 族金属 Fe、Co、Ni 中任意选取两个金属元素以任意比例混合而成,其载体为 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 中的任意一种或几种以任意比例混合而成。该专利并未给出催化剂的制备方法以及催化剂的制备对其催化性质的影响。

[0007] Fukuda 等人使用一些金属硫化物如硫化钛、硫化铜和硫化镍等作为硫化氢和一氧化碳反应制氢的催化剂 (Journal of Catalysts, 49, 379 (1977); and Bulletin of Chemistry for Japan, 51, 150 (1978)), 该催化剂的催化活性也不理想。

发明内容

[0008] 本发明要解决的技术问题是提供一种由硫化氢制氢气催化剂的制备方法,该催化剂催化硫化氢与一氧化碳反应制备氢气和羰基硫时,具有高的催化活性。本发明进一步要解决的技术问题是提高该催化剂的低温催化活性。

- [0009] 一种硫化氢制氢气催化剂的制备方法,包括:
- [0010] (1) 用预沉淀剂水溶液和沉淀剂水溶液反应,得到预沉淀混浊液;
- [0011] (2) 将金属盐水溶液加入到步骤(1)的预沉淀混浊液中,反应生成沉淀,经过滤、洗涤、干燥、焙烧,得到金属盐氧化物;
- [0012] (3) 将步骤(2)的金属氧化物进行硫化处理后,得到产品;
- [0013] 所述预沉淀剂中的阳离子能与沉淀剂阴离子形成沉淀,所形成的沉淀的溶度积大于金属离子与沉淀剂阴离子形成的沉淀的溶度积;所述沉淀剂是能在水中产生 OH^- 、 CO_3^{2-} 或 OOC^-COO^- 的物质;所述的金属选自VIB族和VIII族过渡金属中的一种或几种。
- [0014] 所述的金属优选为Cr、Mo、W、Fe、Co和Ni中的一种或几种,更优选为Co和/或Ni,进一步优选为Co和Ni。
- [0015] 当所述的金属为Co和Ni时,Co与Ni的摩尔比优选为0.05~20,更优选为0.10~10。
- [0016] 步骤(1)中,预沉淀剂优选为镁盐、钙盐和锰盐中的一种或几种,更优选为氯化镁、硝酸镁、氯化钙、硝酸钙、氯化锰和硝酸锰中的一种或几种。
- [0017] 步骤(1)中,沉淀剂优选为氨水、尿素、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铵、碳酸氢铵、草酸、草酸钠和草酸钾中的一种或几种。
- [0018] 步骤(1)中,沉淀剂水溶液的浓度优选为0.05~3mol/L,更优选为0.5~2mol/L。
- [0019] 步骤(1)中,预沉淀剂水溶液的浓度优选为0.01~3mol/L,更优选为0.5~2mol/L。
- [0020] 步骤(1)中,预沉淀剂与沉淀剂的摩尔比优选为0.2:1~2:1。
- [0021] 步骤(1)中,反应温度优选为10~95℃,更优选为30~60℃。
- [0022] 步骤(1)中,反应时间优选为0.1~24h,更优选为0.5~2h。
- [0023] 步骤(2)中,金属盐优选为硝酸盐、氯化盐、溴化盐、碘化盐和硫酸盐中的一种或几种。
- [0024] 步骤(2)中,金属盐水溶液的浓度优选为0.05~3mol/L,更优选为0.5~2mol/L。
- [0025] 沉淀剂与金属盐的摩尔比优选为1:1~3:1。
- [0026] 步骤(2)中,反应温度优选为10~95℃,更优选为30~60℃。
- [0027] 步骤(2)中,反应时间优选为0.1~24h,更优选为3~8h。
- [0028] 步骤(2)中,干燥温度优选为80~130℃;焙烧温度优选为300~600℃,焙烧时间优选为2~8h。
- [0029] 步骤(3)中,优选使用硫化氢对金属氧化物进行硫化处理。本发明也可以采用其他含硫化合物对金属氧化物进行硫化处理,如二硫化碳。
- [0030] 当使用硫化氢对金属氧化物进行硫化处理时,硫化处理温度优选为150℃~500℃,更优选为180℃~350℃;硫化氢对金属氧化物的体积空速优选为 60h^{-1} ~ 3600h^{-1} ,更优选为 120h^{-1} ~ 1800h^{-1} ;硫化处理的时间优选为1~15h,更优选为2~10h。
- [0031] 一种由硫化氢制备氢气的方法,包括:将硫化氢和一氧化碳的混合气体与上述方法制备的催化剂接触反应,硫化氢和一氧化碳的摩尔比为1:1~1:10,反应温度为

100℃~500℃,反应压力为0~10atm,混合气体对催化剂的体积空速为 60h^{-1} ~ 3600h^{-1} 。

[0032] 硫化氢和一氧化碳的摩尔比优选为1:1~1:6。

[0033] 反应温度优选为150℃~350℃。

[0034] 反应压力优选为0~5atm。

[0035] 混合气体对催化剂的体积空速优选为 120h^{-1} ~ 1800h^{-1} 。

[0036] 本发明中,所有压力均指相对压力。

[0037] 现有技术中,催化硫化氢和一氧化碳反应的催化剂主要是体相过渡金属硫化物和负载型金属硫化物。体相过渡金属硫化物催化剂的催化活性还不理想。负载型催化剂的组分较多,需多次浸渍和焙烧,制备过程复杂,催化剂的成本较高。本发明方法制备的催化剂是由金属硫化物组成的体相催化剂,该催化剂的成本低、催化活性高,特别是钴镍复合金属体相催化剂的低温催化活性高。

具体实施方式

[0038] 以下通过实施例进一步说明本发明。实施例中,催化剂的评价使用固定床反应器,将一定量的催化剂放入管式反应器的恒温区,两侧用石英棉或石英砂隔开,硫化氢和一氧化碳按照一定的摩尔配比在一定的温度下通入反应器,反应产物通过气相色谱检测。催化剂的比表面积和孔体积采用氮吸附BET法测定,催化剂的成分分析采用X射线荧光法测定。硫化氢的转化率由原料中硫化氢的浓度减去产物中硫化氢的浓度的差值再除以原料中硫化氢的浓度计算得到。 COS/H_2 由产物中COS和 H_2 的浓度之比得到。

[0039] 实施例1

[0040] 本实施例用来说明催化剂的制备。

[0041] 量取1.0mol/L的草酸钾溶液100mL,控制溶液温度为60℃。另配制1.0mol/L的硝酸钙溶液30mL,加入上述的草酸钾溶液中,在60℃混合搅拌0.5h。再配制1.0mol/L的硝酸镍溶液100mL,预热到60℃后加入到上述的混合溶液中,生成草酸镍沉淀。加料完毕后,混合物继续在60℃搅拌老化7h。老化后将混合物过滤,用去离子水洗涤,并在120℃烘干得草酸镍粉末。将上述的草酸镍粉末在350℃焙烧4h,得到黑绿色的固体粉末,将氧化镍粉末压片,过筛,取20-40目颗粒,置于反应管的恒温区,并在氧化镍的上下分别用石英棉堵住。将反应温度升高到300℃,并通入硫化氢气体对氧化镍进行硫化。硫化氢的体积空速为 600h^{-1} ,硫化时间为4h。

[0042] 实施例2

[0043] 本实施例用来说明催化剂的制备。

[0044] 采用实施例1相同的方法制备催化剂,只是硫化氢的体积空速为 1000h^{-1} ,硫化时间为3h。

[0045] 实施例3

[0046] 本实施例用来说明催化剂的制备。

[0047] 采用实施例1相同的方法制备催化剂,只是将草酸钾换成碳酸钠,将硝酸镍换成氯化钴,硫化氢的体积空速为 120h^{-1} ,硫化时间为6h。

[0048] 实施例4

[0049] 本实施例用来说明催化剂的制备。

[0050] 采用实施例 1 相同的方法制备催化剂,只是将草酸钾换成氢氧化钠,并且浓度变为 2.0mol/L,将硝酸镍水溶液换成硝酸镍和氯化钴的水溶液,钴和镍的摩尔比为 0.13 : 1,硫化氢的体积空速为 150h⁻¹,硫化时间为 5h。

[0051] 实施例 5

[0052] 本实施例用来说明催化剂的制备。

[0053] 采用实施例 1 相同的方法制备催化剂,只是将草酸钾换成氢氧化钠,并且浓度变为 2.0mol/L,硝酸镍水溶液换成硝酸镍和氯化钴的水溶液,钴和镍的摩尔比为 1.15 : 1,硫化氢的体积空速为 200h⁻¹,硫化时间为 8h。

[0054] 实施例 6

[0055] 本实施例用来说明由实施例 1 ~ 3 制备的催化剂的评价效果。

[0056] 硫化氢和一氧化碳的催化反应在固定床微反装置上进行,原料气硫化氢和一氧化碳的摩尔配比为 1 : 1,反应在不同的温度下进行,反应压力为常压,硫化氢和一氧化碳的体积空速为 180h⁻¹。反应后的产物经过装有双 TCD 检测器的安捷伦 7890 色谱检测。试验条件和结果见表 1。

[0057] 表 1

[0058]

催化剂	实施例 1	实施例 1	实施例 1	实施例 2	实施例 3
组成	Ni _{0.092} S _{0.08}	NiO _{0.92} S _{0.08}	NiO _{0.92} S _{0.08}	NiO _{0.90} S _{0.10}	CoO _{1.17} S _{0.15}
比表面积/(m ² /g)	142	142	142	130	50
孔体积/(mL/g)	0.270	0.270	0.270	0.260	0.217
反应温度/°C	177	207	300	300	200
硫化氢转化率/%	13.0	18.1	21.9	18.8	19.0
COS/H ₂	1.01	0.96	0.90	0.95	0.96

[0059]

[0060] 表 1 的结果表明,按照本发明提供的方法制备的金属硫氧化物催化剂,在 300°C 下催化硫化氢和一氧化碳反应,硫化氢的转化率基本可以达到平衡转化率的水平。

[0061] 实施例 7

[0062] 本实施例用来说明由实施例 4、5 制备的催化剂的评价效果。

[0063] 硫化氢和一氧化碳的催化反应在固定床微反装置上进行,反应在不同的原料气摩尔配比和不同的温度下进行,反应压力为常压,硫化氢和一氧化碳的体积空速为 180h⁻¹。反应后的产物经过装有双 TCD 检测器的安捷伦 7890 色谱检测。试验条件和结果见表 2。

[0064] 表 2

[0065]

催化剂	实施例 4	实施例 4	实施例 5	实施例 5	实施例 5
组成	$\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{1.10}\text{S}_{0.07}$	$\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{1.10}\text{S}_{0.07}$	$\text{Co}_{1.15}\text{Ni}_{2.44}\text{S}_{0.09}$	$\text{Co}_{1.15}\text{Ni}_{2.44}\text{S}_{0.09}$	$\text{Co}_{1.15}\text{Ni}_{2.44}\text{S}_{0.09}$
比表面积 / (m^2/g)	151	151	123	123	123
孔体积 / (mL/g)	0.278	0.278	0.460	0.460	0.460
反应温度 / $^{\circ}\text{C}$	300	250	300	200	250
$\text{H}_2\text{S} : \text{CO}$ (体积比)	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 3
硫化氢转化率 / %	18.5	14.8	19.7	21.2	33.1
COS/H_2	0.86	0.87	0.98	0.93	0.90

[0066] 从表 2 的试验数据可见,本发明所提供的复合金属硫氧化物体相催化剂的一个特点是低温反应活性高,有利于提高硫化氢和一氧化碳这一放热平衡反应的转化率。