



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112760123 A

(43) 申请公布日 2021.05.07

(21) 申请号 202011512451.5

(22) 申请日 2020.12.19

(71) 申请人 西安元创化工科技股份有限公司

地址 710061 陕西省西安市雁塔区雁翔路
99号

(72) 发明人 李选志 曹晓玲 潘喜强

(74) 专利代理机构 西安创知专利事务所 61213

代理人 马小燕

(51) Int. Cl.

C10G 29/16 (2006.01)

C10G 25/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

一种重石脑油脱硫剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种重石脑油脱硫剂,由以下质量百分含量的成分组成:活性氧化铝10%~50%,分子筛10%~50%,复合金属氧化物30%~60%;本发明还公开了一种重石脑油脱硫剂的制备方法,将复合金属氧化物对应的硝酸盐溶液滴加到铵盐溶液中反应,干燥后焙烧得到复合金属氧化物,再与载体原料、粘结剂和水混匀捏合成型,再依次经干燥和焙烧得到重石脑油脱硫剂。本发明的重石脑油脱硫剂采用复合金属氧化物结合采用活性氧化铝和分子筛作为载体,使得活性组分复合金属氧化物充分分散在载体中,提高了重石脑油脱硫剂的净化度和硫容;本发明采用化学沉淀法并以碳酸铵或碳酸氢铵为沉淀剂,避免引入杂质离子,便于工业生产。

1. 一种重石脑油脱硫剂, 其特征在于, 由以下质量百分含量的成分组成: 活性氧化铝 10%~50%, 分子筛 10%~50%, 复合金属氧化物 30%~60%。

2. 根据权利要求1所述的一种重石脑油脱硫剂, 其特征在于, 所述活性氧化铝为 γ - Al_2O_3 或 $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

3. 根据权利要求1所述的一种重石脑油脱硫剂, 其特征在于, 所述分子筛为 ZSM-5、Y 型和 13X 分子筛中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的一种重石脑油脱硫剂, 其特征在于, 所述复合金属氧化物的金属元素包括铜、锌、镁、钙、镍、铁和锰中的两种或三种。

5. 一种制备如权利要求1~权利要求4中任一权利要求所述的重石脑油脱硫剂的方法, 该方法包括以下步骤:

步骤一、将铜、锌、镁、钙、镍、铁和锰中的两种或三种金属元素的硝酸盐溶解于去离子水中, 然后加热至 40°C ~ 70°C , 得到溶液A;

步骤二、将铵盐溶解于去离子水中, 然后加热至 30°C ~ 50°C , 得到溶液B;

步骤三、在连续搅拌的条件下将步骤一中得到的溶液A滴加到步骤二中的溶液B中进行反应, 并控制反应体系的pH为7~10, 然后加热至 70°C ~ 90°C 静置 30min~120min, 得到的沉淀物经抽滤、洗涤得到滤饼;

步骤四、将步骤三得到的滤饼经干燥后进行焙烧, 得到复合金属氧化物;

步骤五、将步骤四中得到的复合金属氧化物与活性氧化铝粉、分子筛原粉、有机粘结剂的干粉和水加入到混料机中混匀并捏合得到待挤条料, 然后将待挤条料放置于成型机进行挤条成型, 得到条形料, 再将条形料依次进行干燥和焙烧, 得到重石脑油脱硫剂。

6. 根据权利要求5所述的方法, 其特征在于, 步骤一中所述溶液A中金属离子的总摩尔浓度为 0.1mol/L ~ 1.0mol/L 。

7. 根据权利要求5所述的方法, 其特征在于, 步骤二中所述铵盐为碳酸铵或碳酸氢铵, 所述溶液B的质量浓度为 10%~15%。

8. 根据权利要求5所述的方法, 其特征在于, 步骤四和步骤五中所述干燥的温度均为 80°C ~ 120°C , 时间均为 8h~12h, 所述焙烧的温度均为 300°C ~ 500°C , 时间均为 4h~6h。

9. 根据权利要求5所述的方法, 其特征在于, 步骤五中所述有机粘结剂为羧甲基纤维素、田菁粉或香豆粉, 所述有机粘结剂的质量为复合金属氧化物与活性氧化铝粉、分子筛原粉、有机粘结剂的干粉总质量的 3%。

10. 根据权利要求5所述的方法, 其特征在于, 步骤五中所述混料机为捏合机或碾料机, 所述混合均匀的时间为 20min~30min; 所述成型机为螺杆挤条机或油压挤条机。

一种重石脑油脱硫剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于石油化工催化净化剂领域,具体涉及一种重石脑油脱硫剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 石脑油是炼化企业对原油或其它油品进行一次或二次加工过程的产物,根据馏分切取点的不同可分为轻石脑油和重石脑油。由于重石脑油中芳烃潜含量高,氮硫含量低,是生产高辛烷值汽油和芳烃的最重要原料。近几年来,由于重石脑油加工装置规模越来越大,原料需求量不断增加,供需矛盾日益突出。炼化企业将重质柴油、蜡油或混合柴蜡油进行加氢裂化处理,同时提高重石脑油的馏分切取点,以期获得更多的重石脑油原料。上述重石脑油生产工艺中由于原料的重质化和原料中硫形态的复杂化,导致重石脑油中的硫含量严重超标。分析认为重石脑油中一般总硫含量约为 $3\sim 5\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,其中 H_2S 含量占总硫的70%左右,其余为硫醇类有机硫。文献资料表明,以重石脑油为原料进行催化重整时,当重石脑油中的硫含量为 $1\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,重整催化剂的活性受到影响,C5以上的液体收率和氢产率降低。当重石脑油中的硫含量为 $1.5\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,重整催化剂活性下降约20%左右,催化剂使用周期缩短,同时液体产品中硫含量超标。同样重石脑油中含有过量的硫化物时,也会对异构化催化剂造成毒害,造成催化剂永久性失活。目前,研究者和业界普遍认为,当重石脑油中的硫含量低于 $0.5\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,才能满足再加工原料的要求,因而,重石脑油脱硫技术得到了重视。

[0003] 固定床干法脱硫技术由于流程简单,应用方便等优点也应用于重石脑油脱硫工艺。武光照等在《重石脑油脱硫技术应用》中采用ZnO脱硫剂脱除重石脑油中的硫化物;王健等在《石脑油脱硫剂使用效果评价》中介绍了氧化铁脱硫剂脱除石脑油中硫化氢的实验结果;卞杨燕等人以粘土/活性炭为脱硫剂进行了《中压加氢重石脑油脱硫吸附剂再生性能研究》。上述技术中,ZnO脱硫剂宜在高温下使用,在低温条件下使用时,硫容低,脱硫剂使用周期短;氧化铁脱硫剂脱硫精度低,达不到原料净化度的要求,且遇水易板结,泥化,影响使用寿命。活性炭吸附剂虽对重石脑油中的硫具有很好的脱除能力,但硫容量偏低,需要频发再生,工艺复杂。

[0004] 现有技术中也有采用多种金属氧化物载体于氧化铝上作为石脑油脱硫剂,如中国专利CN111410986A介绍了一种石脑油精脱硫剂的制备方法,该脱硫剂以硝酸铜、硝酸锌、硝酸铝和硝酸镍为原料配制成溶液,然后加入碳酸钠进行中和沉淀,待中和结束后将沉淀物过滤、洗涤、干燥、焙烧后得到重石脑油脱硫剂。该方法尚存在如下问题:硝酸盐溶液在中和过程中使用碳酸钠作为沉淀剂,使脱硫剂制备过程中引入了不希望出现的 Na^+ ,而在后续过程中要用大量的水洗涤除去,浪费水资源;工业脱硫剂在使用过程中必须将粉体制备成一定形状的颗粒才能装填到反应器内,以降低反应器阻力,而粉体成型对脱硫剂的孔结构、活性影响较大。该方法制备的脱硫剂粉体没有经过成型处理,尚不具备工业应用价值。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题在于针对上述现有技术的不足,提供了一种重石脑油脱硫剂。该重石脑油脱硫剂通过采用复合金属氧化物提高了活性组分中各金属氧化物的混匀程度,结合采用活性氧化铝和分子筛作为载体,使得复合金属氧化物充分分散在活性氧化铝和分子筛中,提高了活性组分的分散度,提供了更多的反应活性位点,从而提高了重石脑油脱硫剂的净化度和硫容。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案是:一种重石脑油脱硫剂,其特征在于,由以下质量百分含量的成分组成:活性氧化铝10%~50%,分子筛10%~50%,复合金属氧化物30%~60%。

[0007] 与现有技术中采用一种氧化物或两种氧化物粉末与氧化铝粉组成的脱硫剂相比,本发明的重石脑油脱硫剂由载体活性氧化铝、分子筛和活性组分复合金属氧化物组成,通过采用复合金属氧化物,提高了活性组分中各金属氧化物的混匀程度,结合采用活性氧化铝提供高比表面积,采用分子筛提供丰富的孔道和合适孔径,使得复合金属氧化物充分分散在活性氧化铝和分子筛中,提高了活性组分的分散度,提供了更多的反应活性位点,从而改善了重石脑油脱硫剂的脱硫性能,提高了重石脑油脱硫剂的净化度和硫容。

[0008] 上述的一种重石脑油脱硫剂,其特征在于,所述活性氧化铝为 γ - Al_2O_3 或 $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。该优选的活性氧化铝比表面积大,孔容高,更利于液相物料重石脑油的扩散和反应,实现更好的脱硫效果。

[0009] 上述的一种重石脑油脱硫剂,其特征在于,所述分子筛为ZSM-5、Y型和13X分子筛中的至少一种。该优选的分子筛孔道均匀,排列整齐,尤其是这三种分子筛孔径与液相物料重石脑油匹配,有利于硫化氢的吸附脱除。

[0010] 上述的一种重石脑油脱硫剂,其特征在于,所述复合金属氧化物的金属元素包括铜、锌、镁、钙、镍、铁和锰中的两种或三种。该优选的金属元素的氧化物对应的脱硫反应温度各不相同,即有的高温活性好,有的低温活性好,本发明采用2或3种金属元素的氧化物复合,兼顾了高、低温下的脱硫反应,且有利于复合金属氧化物的分散,从而该组成的重石脑油脱硫剂对原料及工艺条件适应性更强。

[0011] 另外,本发明还公开了一种制备上述的重石脑油脱硫剂的方法,该方法包括以下步骤:

[0012] 步骤一、将铜、锌、镁、钙、镍、铁和锰中的两种或三种金属元素的硝酸盐溶解于去离子水中,然后加热至40℃~70℃,得到溶液A;

[0013] 步骤二、将铵盐溶解于去离子水中,然后加热至30℃~50℃,得到溶液B;

[0014] 步骤三、在连续搅拌的条件下将步骤一中得到的溶液A滴加到步骤二中的溶液B中进行反应,并控制反应体系的pH为7~10,然后加热至70℃~90℃静置30min~120min,得到的沉淀物经抽滤、洗涤得到滤饼;

[0015] 步骤四、将步骤三得到的滤饼经干燥后进行焙烧,得到复合金属氧化物;

[0016] 步骤五、将步骤四中得到的复合金属氧化物与活性氧化铝粉、分子筛原粉、有机粘结剂的干粉和水加入到混料机中混匀并捏合得到待挤条料,然后将待挤条料放置于成型机进行挤条成型,得到条形料,再将条形料依次进行干燥和焙烧,得到重石脑油脱硫剂。

[0017] 本发明采用化学沉淀法,以铵盐为沉淀剂,与金属元素的硝酸盐进行酸碱中和反

应同时进行分子重排和二次结晶,且晶粒大小均匀,得到复合金属氧化物前驱体为主要成分的沉淀物,由于铵盐中的 NH_4^+ 和 NO_3^- 均易溶于水,后续仅需少量水洗涤沉淀物即可除去大部分吸附在沉淀物中的沉淀剂成分即 NH_4^+ 和 NO_3^- ,得到滤饼,滤饼中残留的少部分的 NH_4^+ 和 NO_3^- 在后续焙烧工艺中容易分解除去,从而避免在重石脑油脱硫剂中引入杂质离子,减少了洗涤次数,节约用水量,便于工业生产;同时,滤饼经焙烧后得到的复合金属氧化物与活性氧化铝粉、分子筛原粉混合成型并干燥焙烧,高度分散到重石脑油脱硫剂的内部形成分布均匀的活性位点,而具有大比表面积的活性氧化铝和具有丰富孔道的分子筛对硫化氢和硫醇均具有很强的吸附、扩散能力,有效促进了复合金属氧化物对硫化物的反应脱除能力,大大提高了重石脑油脱硫剂的净化度和硫容。

[0018] 上述的方法,其特征在于,步骤一中所述溶液A中金属离子的总摩尔浓度为 $0.1\text{mol/L}^{-1}\sim 1.0\text{mol/L}^{-1}$ 。通过对溶液A中金属离子的总摩尔浓度的控制,有利于有效控制后续加热静置工艺中的反应速率,从而得到结晶度更好的沉淀物。

[0019] 上述的方法,其特征在于,步骤二中所述铵盐为碳酸铵或碳酸氢铵,所述溶液B的质量浓度为 $10\%\sim 15\%$ 。通过对溶液B的质量浓度的控制以有效控制后续加热静置工艺中的反应速率,从而得到结晶度更好的沉淀物。

[0020] 上述的方法,其特征在于,步骤四和步骤五中所述干燥的温度均为 $80^\circ\text{C}\sim 120^\circ\text{C}$,时间均为 $8\text{h}\sim 12\text{h}$,所述焙烧的温度均为 $300^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$,时间均为 $4\text{h}\sim 6\text{h}$ 。该干燥和焙烧的工艺参数分别有利于滤饼中的水得到充分挥发,复合金属氧化物中的有机质得到充分分解,从而形成均匀的介孔结构。

[0021] 上述的方法,其特征在于,步骤五中所述有机粘结剂为羧甲基纤维素、田菁粉或香豆粉,所述有机粘结剂的质量为复合金属氧化物与活性氧化铝粉、分子筛原粉、有机粘结剂的干粉总质量的 3% 。该优选种类的粘结剂分子量适中,粘结性好,同时在高温下分解成气体逸出后会形成介孔孔道,改善脱硫剂孔结构。

[0022] 上述的方法,其特征在于,步骤五中所述混料机为捏合机或碾料机,所述混合均匀的时间为 $20\text{min}\sim 30\text{min}$;所述成型机为螺杆挤条机或油压挤条机。该优选的混合均匀的时间在充分保证各物料均匀混合的同时,节约了生产时间,提高了生产效率。

[0023] 本发明与现有技术相比具有以下优点:

[0024] 1、本发明通过采用复合金属氧化物提高了活性组分中各金属氧化物的混匀程度,结合采用活性氧化铝和分子筛作为载体,使得复合金属氧化物充分分散在活性氧化铝和分子筛中,提高了活性组分的分散度,提供了更多的反应活性位点,从而提高了重石脑油脱硫剂的净化度和硫容。

[0025] 2、本发明采用化学沉淀法并以铵盐为沉淀剂,利用铵盐中的 NH_4^+ 和金属硝酸盐中 NO_3^- 均易溶于水的特性,在实现中和反应的同时通过少量水洗涤和后续焙烧除去吸附残留的沉淀剂,从而避免在脱硫剂中引入杂质离子,便于工业生产。

[0026] 3、本发明将复合金属氧化物与活性氧化铝粉、分子筛原粉混合成型并干燥焙烧,使其高度分散到脱硫剂的内部形成分布均匀的活性位点,而具有大比表面积的活性氧化铝和具有丰富孔道的分子筛对硫化氢和硫醇均具有很强的吸附、扩散能力,进一步促进了复合金属氧化物对硫化物的反应脱除能力,大大提高了重石脑油脱硫剂的净化度和硫容。

[0027] 4、本发明制备的重石脑油脱硫剂比表面大,硫容高,对原料适应性强,性能稳定,

易于工业化生产。

[0028] 下面通过实施例对本发明的技术方案作进一步的详细描述。

具体实施方式

[0029] 实施例1

[0030] 本实施例的重石脑油脱硫剂由以下质量百分含量的成分组成： γ - Al_2O_3 50%，ZSM-5分子筛10%，复合金属氧化物40%；所述复合金属氧化物中的金属元素为铜和镍。

[0031] 本实施例的重石脑油脱硫剂制备方法包括以下步骤：

[0032] 步骤一、将1000g硝酸铜和500g硝酸镍溶解于去离子水中，然后加热至40℃，得到溶液A；所述溶液A中金属离子的总摩尔浓度为 0.1mol/L^{-1} ；

[0033] 步骤二、将650g碳酸铵溶解于去离子水中，然后加热至50℃，得到质量浓度为10%的溶液B；

[0034] 步骤三、在连续搅拌的条件下将步骤一中得到的溶液A滴加到步骤二中的溶液B中进行反应，并控制反应体系的pH为7，然后加热至70℃静置30min，得到的沉淀物经抽滤，采用去离子水冲洗3次得到滤饼；

[0035] 步骤四、将步骤三得到的滤饼在80℃干燥12h，然后在300℃焙烧6h，得到复合金属氧化物；

[0036] 步骤五、将640g步骤四中得到的复合金属氧化物与800g的 γ - Al_2O_3 、150g的ZMS-5分子筛原粉、48g羧甲基纤维素和650mL水加入到捏合机中混匀并捏合20min得到待挤条料，然后将待挤条料放置于双螺杆挤条机中进行挤条成型，得到 $\Phi 3\text{mm} \times 5\text{mm}$ （直径 $\times$ 长度）的条形料，再将条形料在120℃干燥8h，经500℃焙烧4h，得到重石脑油脱硫剂，记为DS-1。

[0037] 实施例2

[0038] 本实施例的重石脑油脱硫剂由以下质量百分含量的成分组成： $\text{Al}100\text{H} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 10%，13X分子筛50%，复合金属氧化物40%；所述复合金属氧化物中的金属元素为铜、锌和镍。

[0039] 本实施例的重石脑油脱硫剂制备方法包括以下步骤：

[0040] 步骤一、将500g硝酸铜、600g硝酸锌和200g硝酸镍溶解于去离子水中，然后加热至70℃，得到溶液A；所述溶液A中金属离子的总摩尔浓度为 0.5mol/L^{-1} ；

[0041] 步骤二、将600g碳酸铵溶解于4200mL去离子水中，然后加热至30℃，得到质量浓度为12.5%的溶液B；

[0042] 步骤三、在连续搅拌的条件下将步骤一中得到的溶液A滴加到步骤二中的溶液B中进行反应，并控制反应体系的pH为8.5，然后加热至90℃静置75min，得到的沉淀物经抽滤，采用去离子水冲洗3次得到滤饼；

[0043] 步骤四、将步骤三得到的滤饼在100℃干燥10h，然后在400℃焙烧5h，得到复合金属氧化物；

[0044] 步骤五、将550g步骤四中得到的复合金属氧化物与230g的 $\text{Al}100\text{H} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、700g的13X分子筛原粉、45g田菁粉和600mL水加入到捏合机中混匀并捏合25min得到待挤条料，然后将待挤条料放置于双螺杆挤条机中进行挤条成型，得到 $\Phi 3\text{mm} \times 5\text{mm}$ （直径 $\times$ 长度）的条形料，再将条形料在80℃干燥12h，经300℃焙烧6h，得到重石脑油脱硫剂，记为DS-2。

[0045] 实施例3

[0046] 本实施例的重石脑油脱硫剂由以下质量百分含量的成分组成： γ - Al_2O_3 35%，Y型分子筛35%，复合金属氧化物30%；所述复合金属氧化物中的金属元素为锰、铁和镍。

[0047] 本实施例的重石脑油脱硫剂制备方法包括以下步骤：

[0048] 步骤一、将450g硝酸锰、450g硝酸铁和420g硝酸镍溶解于去离子水中，然后加热至55℃，得到溶液A；所述溶液A中金属离子的总摩尔浓度为 1.0mol/L^{-1} ；

[0049] 步骤二、将600g碳酸铵溶解于3400mL去离子水中，然后加热至40℃，得到质量浓度为15%的溶液B；

[0050] 步骤三、在连续搅拌的条件下将步骤一中得到的溶液A滴加到步骤二中的溶液B中进行反应，并控制反应体系的pH为8.5，然后加热至80℃静置120min，得到的沉淀物经抽滤，采用去离子水冲洗3次得到滤饼；

[0051] 步骤四、将步骤三得到的滤饼在120℃干燥8h，然后在500℃焙烧4h，得到复合金属氧化物；

[0052] 步骤五、将688g步骤四中得到的复合金属氧化物与800g的 γ - Al_2O_3 、700g的Y型分子筛原粉、70g香豆粉和950mL水加入到碾料机中混匀并捏合30min得到待挤条料，然后将待挤条料放置于双螺杆挤条机中进行挤条成型，得到 $\Phi 3\text{mm} \times 5\text{mm}$ （直径 $\times$ 长度）的条形料，再将条形料在80℃干燥12h，经300℃焙烧6h，得到重石脑油脱硫剂，记为DS-3。

[0053] 实施例4

[0054] 本实施例的重石脑油脱硫剂由以下质量百分含量的成分组成： $\text{Al}100\text{H} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 20%，13X分子筛10%，Y型分子筛10%，复合金属氧化物60%；所述复合金属氧化物中的金属元素为铜、铁和锰。

[0055] 本实施例的重石脑油脱硫剂制备方法包括以下步骤：

[0056] 步骤一、将600g硝酸铜、600g硝酸铁和500g硝酸锰溶解于去离子水中，然后加热至70℃，得到溶液A；所述溶液A中金属离子的总摩尔浓度为 1.0mol/L^{-1} ；

[0057] 步骤二、将900g碳酸铵溶解于5100mL去离子水中，然后加热至50℃，得到质量浓度为15%的溶液B；

[0058] 步骤三、在连续搅拌的条件下将步骤一中得到的溶液A滴加到步骤二中的溶液B中进行反应，并控制反应体系的pH为10，然后加热至90℃静置120min，得到的沉淀物经抽滤，采用去离子水冲洗3次得到滤饼；

[0059] 步骤四、将步骤三得到的滤饼在110℃干燥10h，然后在450℃焙烧5h，得到复合金属氧化物；

[0060] 步骤五、将895g步骤四中得到的复合金属氧化物与400g的 $\text{Al}100\text{H} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、150g的13X分子筛原粉、150g的Y型分子筛粉、45g羧甲基纤维素和600mL水加入到碾料机中混匀并捏合20min得到待挤条料，然后将待挤条料放置于双螺杆挤条机中进行挤条成型，得到 $\Phi 3\text{mm} \times 5\text{mm}$ （直径 $\times$ 长度）的条形料，再将条形料在110℃干燥10h，经350℃焙烧6h，得到重石脑油脱硫剂，记为DS-4。

[0061] 实施例5

[0062] 本实施例的重石脑油脱硫剂由以下质量百分含量的成分组成： γ - Al_2O_3 27.5%，Y型分子筛17.5%，ZMS-5分子筛10%，复合金属氧化物45%；所述复合金属氧化物中的金属

元素为铜、钙和锌。

[0063] 本实施例的重石脑油脱硫剂制备方法包括以下步骤：

[0064] 步骤一、将500g硝酸铜、600g硝酸钙和400g硝酸锌溶解于去离子水中，然后加热至60℃，得到溶液A；所述溶液A中金属离子的总摩尔浓度为1.0mol/L⁻¹；

[0065] 步骤二、将700g碳酸铵溶解于6300mL去离子水中，然后加热至40℃，得到质量浓度为10%的溶液B；

[0066] 步骤三、在连续搅拌的条件下将步骤一中得到的溶液A滴加到步骤二中的溶液B中进行反应，并控制反应体系的pH为10，然后加热至80℃静置90min，得到的沉淀物经抽滤，采用去离子水冲洗3次得到滤饼；

[0067] 步骤四、将步骤三得到的滤饼在90℃干燥10h，然后在450℃焙烧6h，得到复合金属氧化物；

[0068] 步骤五、将590g步骤四中得到的复合金属氧化物与350g的 γ -Al₂O₃、225g的Y型分子筛原粉、125g的ZMS-5分子筛、40g羧甲基纤维素和650mL水加入到碾料机中混匀并捏合15min得到待挤条料，然后将待挤条料放置于双螺杆挤条机中进行挤条成型，得到Φ3mm×5mm（直径×长度）的条形料，再将条形料在120℃干燥8h，经400℃焙烧5h，得到重石脑油脱硫剂，记为DS-5。

[0069] 实施例6

[0070] 本实施例的重石脑油脱硫剂由以下质量百分含量的成分组成： γ -Al₂O₃ 43%，ZSM-5分子筛9%，Y型分子筛9%，13X分子筛9%，复合金属氧化物30%；所述复合金属氧化物中的金属元素为锌和铁。

[0071] 本实施例的重石脑油脱硫剂制备方法包括以下步骤：

[0072] 步骤一、将500g硝酸锌和400g硝酸铁溶解于去离子水中，然后加热至70℃，得到溶液A；所述溶液A中金属离子的总摩尔浓度为1.0mol/L⁻¹；

[0073] 步骤二、将330g碳酸氢铵溶解于1900mL去离子水中，然后加热至50℃，得到质量浓度为15%的溶液B；

[0074] 步骤三、在连续搅拌的条件下将步骤一中得到的溶液A滴加到步骤二中的溶液B中进行反应，并控制反应体系的pH为7，然后加热至85℃静置100min，得到的沉淀物经抽滤，采用去离子水冲洗3次得到滤饼；

[0075] 步骤四、将步骤三得到的滤饼在110℃干燥12h，然后在450℃焙烧6h，得到复合金属氧化物；

[0076] 步骤五、将340g步骤四中得到的复合金属氧化物与500g的 γ -Al₂O₃、100g的ZMS-5分子筛原粉、100g的Y型分子筛原粉、100g的13X分子筛原粉、35g田菁粉和450mL水加入到碾料机中混匀并捏合20min得到待挤条料，然后将待挤条料放置于油压挤条机中进行挤条成型，得到Φ3mm×5mm（直径×长度）的条形料，再将条形料在110℃干燥12h，经450℃焙烧6h，得到重石脑油脱硫剂，记为DS-6。

[0077] 实施例7

[0078] 本实施例的重石脑油脱硫剂由以下质量百分含量的成分组成： γ -Al₂O₃ 23%，13X分子筛37%，复合金属氧化物40%；所述复合金属氧化物中的金属元素为镁和铜。

[0079] 本实施例的重石脑油脱硫剂制备方法包括以下步骤：

[0080] 步骤一、将700g硝酸镁和800g硝酸铜溶解于去离子水中,然后加热至70℃,得到溶液A;所述溶液A中金属离子的总摩尔浓度为 1.0mol/L^{-1} ;

[0081] 步骤二、将650g碳酸铵溶解于3680mL去离子水中,然后加热至50℃,得到质量浓度为15%的溶液B;

[0082] 步骤三、在连续搅拌的条件下将步骤一中得到的溶液A滴加到步骤二中的溶液B中进行反应,并控制反应体系的pH为7.5,然后加热至85℃静置90min,得到的沉淀物经抽滤,采用去离子水冲洗4次得到滤饼;

[0083] 步骤四、将步骤三得到的滤饼在100℃干燥12h,然后在450℃焙烧6h,得到复合金属氧化物;

[0084] 步骤五、将530g步骤四中得到的复合金属氧化物与300g的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、500g的13X分子筛原粉、27g香豆粉和550mL水加入到碾料机中混匀并捏合20min得到待挤条料,然后将待挤条料放置于双螺杆挤条机中进行挤条成型,得到 $\Phi 3\text{mm} \times 5\text{mm}$ (直径 $\times$ 长度)的条形料,再将条形料在80℃干燥12h,经350℃焙烧6h,得到重石脑油脱硫剂,记为DS-7。

[0085] 实施例8

[0086] 本实施例的重石脑油脱硫剂由以下质量百分含量的成分组成: $\text{Al}100\text{H} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 36%,13X分子筛14%,复合金属氧化物50%;所述复合金属氧化物中的金属元素为钙和镍。

[0087] 本实施例的重石脑油脱硫剂制备方法包括以下步骤:

[0088] 步骤一、将1000g硝酸钙和500g硝酸镍溶解于去离子水中,然后加热至60℃,得到溶液A;所述溶液A中金属离子的总摩尔浓度为 1.0mol/L^{-1} ;

[0089] 步骤二、将700g碳酸铵溶解于4900mL去离子水中,然后加热至50℃,得到质量浓度为12.5%的溶液B;

[0090] 步骤三、在连续搅拌的条件下将步骤一中得到的溶液A滴加到步骤二中的溶液B中进行反应,并控制反应体系的pH为10,然后加热至80℃静置60min,得到的沉淀物经抽滤,采用去离子水冲洗3次得到滤饼;

[0091] 步骤四、将步骤三得到的滤饼在120℃干燥8h,然后在500℃焙烧4h,得到复合金属氧化物;

[0092] 步骤五、将546g步骤四中得到的复合金属氧化物与540g的 $\text{Al}100\text{H} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、150g的3X分子筛原粉、30g羧甲基纤维素和500mL水加入到捏合机中混匀并捏合30min得到待挤条料,然后将待挤条料放置于双螺杆挤条机中进行挤条成型,得到 $\Phi 3\text{mm} \times 5\text{mm}$ (直径 $\times$ 长度)的条形料,再将条形料在120℃干燥8h,经450℃焙烧6h,得到重石脑油脱硫剂,记为DS-8。

[0093] 实施例9

[0094] 本实施例的重石脑油脱硫剂由以下质量百分含量的成分组成: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 30%,Y型分子筛10%,复合金属氧化物60%;所述复合金属氧化物中的金属元素为铜和锌。

[0095] 本实施例的重石脑油脱硫剂制备方法包括以下步骤:

[0096] 步骤一、将1000g硝酸铜和950g硝酸锌溶解于去离子水中,然后加热至70℃,得到溶液A;所述溶液A中金属离子的总摩尔浓度为 1.0mol/L^{-1} ;

[0097] 步骤二、将850g碳酸铵溶解于7650mL去离子水中,然后加热至40℃,得到质量浓度为10%的溶液B;

[0098] 步骤三、在连续搅拌的条件下将步骤一中得到的溶液A滴加到步骤二中的溶液B中

进行反应,并控制反应体系的pH为8,然后加热至85℃静置120min,得到的沉淀物经抽滤,采用去离子水冲洗3次得到滤饼;

[0099] 步骤四、将步骤三得到的滤饼在110℃干燥10h,然后在350℃焙烧6h,得到复合金属氧化物;

[0100] 步骤五、将830g步骤四中得到的复合金属氧化物与410g的 γ - Al_2O_3 、135g的Y型分子筛原粉、30g羧甲基纤维素和600mL水加入到碾料机中混匀并捏合20min得到待挤条料,然后将待挤条料放置于双螺杆挤条机中进行挤条成型,得到 $\Phi 3\text{mm} \times 5\text{mm}$ (直径 $\times$ 长度)的条形料,再将条形料在110℃干燥12h,经450℃焙烧4h,得到重石脑油脱硫剂,记为DS-9。

[0101] 对比例1

[0102] 本对比例的重石脑油脱硫剂由以下质量百分含量的成分组成: γ - Al_2O_3 30%,膨润土10%,复合金属氧化物60%;所述复合金属氧化物中的金属元素为铜和锌。

[0103] 本对比例的重石脑油脱硫剂制备方法包括以下步骤:

[0104] 步骤一、将1000g硝酸铜和950g硝酸锌溶解于去离子水中,然后加热至70℃,得到溶液A;所述溶液A中金属离子的总摩尔浓度为 1.0mol/L^{-1} ;

[0105] 步骤二、将850g碳酸铵溶解于7650mL去离子水中,然后加热至40℃,得到质量浓度为10%的溶液B;

[0106] 步骤三、在连续搅拌的条件下将步骤一中得到的溶液A滴加到步骤二中的溶液B中进行反应,并控制反应体系的pH为8,然后加热至85℃静置120min,得到的沉淀物经抽滤,采用去离子水冲洗3次得到滤饼;

[0107] 步骤四、将步骤三得到的滤饼在110℃干燥10h,然后在350℃焙烧6h,得到复合金属氧化物;

[0108] 步骤五、将830g步骤四中得到的复合金属氧化物与410g的 γ - Al_2O_3 、144g的膨润土、30g羧甲基纤维素和600mL水加入到碾料机中混匀并捏合20min得到待挤条料,然后将待挤条料放置于双螺杆挤条机中进行挤条成型,得到 $\Phi 3\text{mm} \times 5\text{mm}$ (直径 $\times$ 长度)的条形料,再将条形料在110℃干燥12h,经450℃焙烧4h,得到重石脑油脱硫剂,记为CDS-1。

[0109] 对比例2

[0110] 本对比例的重石脑油脱硫剂由以下质量百分含量的成分组成: γ - Al_2O_3 30%,Y型分子筛10%,氧化铜30%,氧化锌30%。

[0111] 本对比例的重石脑油脱硫剂制备方法为:将415g氧化铜粉、415g氧化锌粉与410g的 γ - Al_2O_3 、135g的Y型分子筛原粉、30g羧甲基纤维素和600mL水加入到碾料机中混匀并捏合20min得到待挤条料,然后将待挤条料放置于双螺杆挤条机中进行挤条成型,得到 $\Phi 3\text{mm} \times 5\text{mm}$ (直径 $\times$ 长度)的条形料,再将条形料在110℃干燥12h,经450℃焙烧4h,得到重石脑油脱硫剂,记为CDS-2。

[0112] 对比例3

[0113] 本对比例的重石脑油脱硫剂由以下质量百分含量的成分组成: γ - Al_2O_3 30%,Y型分子筛10%,复合金属氧化物60%;所述复合金属氧化物中的金属元素为铜和锌。

[0114] 本实施例的重石脑油脱硫剂制备方法包括以下步骤:

[0115] 步骤一、将1000g硝酸铜和950g硝酸锌溶解于去离子水中,然后加热至70℃,得到溶液A;所述溶液A中金属离子的总摩尔浓度为 1.0mol/L^{-1} ;

[0116] 步骤二、将850g碳酸钠溶解于7650mL去离子水中,然后加热至40℃,得到质量浓度为10%的溶液B;

[0117] 步骤三、在连续搅拌的条件下将步骤一中得到的溶液A滴加到步骤二中的溶液B中进行反应,并控制反应体系的pH为8,然后加热至85℃静置120min,得到的沉淀物经抽滤,采用去离子水冲洗3次得到滤饼;

[0118] 步骤四、将步骤三得到的滤饼在110℃干燥10h,然后在350℃焙烧6h,得到复合金属氧化物;

[0119] 步骤五、将830g步骤四中得到的复合金属氧化物与410g的 γ - Al_2O_3 、135g的Y型分子筛原粉、30g羧甲基纤维素和600mL水加入到碾料机中混匀并捏合20min得到待挤条料,然后将待挤条料放置于双螺杆挤条机中进行挤条成型,得到 $\Phi 3\text{mm} \times 5\text{mm}$ (直径 $\times$ 长度)的条形料,再将条形料在110℃干燥12h,经450℃焙烧4h,得到重石脑油脱硫剂,记为CDS-3。

[0120] 实施例10

[0121] 本实施例的重石脑油脱硫剂由以下质量百分含量的成分组成: γ - Al_2O_3 35%,13X型分子筛20%,复合金属氧化物45%;所述复合金属氧化物中的金属元素为铜和铁。

[0122] 本实施例的重石脑油脱硫剂制备方法包括以下步骤:

[0123] 步骤一、将400g硝酸铜和600g硝酸铁溶解于去离子水中,然后加热至70℃,得到溶液A;所述溶液A中金属离子的总摩尔浓度为 1.0mol/L^{-1} ;

[0124] 步骤二、将450g碳酸铵溶解于2550mL去离子水中,然后加热至30℃,得到质量浓度为15%的溶液B;

[0125] 步骤三、在连续搅拌的条件下将步骤一中得到的溶液A滴加到步骤二中的溶液B中进行反应,并控制反应体系的pH为7,然后加热至80℃静置60min,得到的沉淀物经抽滤,采用去离子水冲洗4次得到滤饼;

[0126] 步骤四、将步骤三得到的滤饼在120℃干燥8h,然后在350℃焙烧6h,得到复合金属氧化物;

[0127] 步骤五、将560g步骤四中得到的复合金属氧化物与450g的 γ - Al_2O_3 、250g的13X型分子筛原粉、25g羧甲基纤维素和500mL水加入到碾料机中混匀并捏合20min得到待挤条料,然后将待挤条料放置于双螺杆挤条机中进行挤条成型,得到 $\Phi 3\text{mm} \times 5\text{mm}$ (直径 $\times$ 长度)的条形料,再将条形料在100℃干燥10h,经400℃焙烧4h,得到重石脑油脱硫剂,记为DS-10。

[0128] 经本发明实施例1~实施例10和对比例1~对比例3中的重石脑油脱硫剂分别破碎至20~40目,然后分别称取3mL装填于 $\Phi 10\text{mm} \times 600\text{mm}$ (直径 $\times$ 长度)的不锈钢反应器的中部恒温区,且不锈钢反应器的两端用20~40目的石英砂填充,再在反应温度150℃、压力常压、重石脑油进料量20mL/h的条件下对重石脑油进行脱硫处理,并考察重石脑油脱硫剂的净化度和硫容,其中,原料重石脑油中的硫化氢含量为 $4.75\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,硫醇含量为 $2\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$;当不锈钢反应器出口总硫含量超过 $0.5\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 时认为已经穿透,停止脱硫处理,取出脱硫剂并分析各重石脑油脱硫剂的硫容,结果如下表1所示。

[0129] 硫容计算公式为:

$$[0130] \quad S\% = \frac{(C_1 - C_2) \times Q}{m \times 10^6} \times 100\%$$

[0131] 式中:S---硫容,表示脱硫剂脱除硫化氢的容量,单位%

[0132] C_1 ---不锈钢反应器进口处重石脑油硫含量,单位 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$;

[0133] C_2 ---不锈钢反应器出口处重石脑油硫含量,单位 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$;

[0134] Q ---穿透时通过脱硫剂的重石脑油总质量,单位g;

[0135] m ---重石脑油脱硫剂的重量,单位g。

[0136] 表1

[0137]	催化剂 编号	不锈钢反应器进口 总硫含量 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	不锈钢反应器出口 总硫含量 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	重石脑油脱硫 剂硫容 (%)
	DS-1	6.75	未检出	13.2
	DS-2	6.75	未检出	15.3
	DS-3	6.75	未检出	14.5
	DS-4	6.75	0.21	12.2
	DS-5	6.75	未检出	13.6
	DS-6	6.75	0.26	11.8
	DS-7	6.75	0.15	12.7
[0138]	DS-8	6.75	未检出	13.6
	DS-9	6.75	未检出	14.2
	CDS-1	6.75	0.31	10.8
	CDS-2	6.75	0.43	9.8
	CDS-3	6.75	0.35	11.4
	DS-10	6.75	未检出	13.4

[0139] 注:表1中的总硫含量采用库伦仪法测定,硫容采用燃烧法测定。

[0140] 从表1可以看出,本发明实施例1~实施例10中的重石脑油脱硫剂对硫化物的反应脱除能力较好,大大提高了重石脑油脱硫剂的净化度和硫容;其中,实施例9的重石脑油脱硫剂DS-9的硫容和净化度均高于对比例1~对比例3中CDS-1~CDS-3的硫容和净化度,说明本发明通过采用复合金属氧化物提高了活性组分中各金属氧化物的混匀程度,结合采用活性氧化铝和分子筛作为载体,使得复合金属氧化物充分分散在活性氧化铝和分子筛中,提高了活性组分的分散度,提供了更多的反应活性位点,从而提高了重石脑油脱硫剂的净化度和硫容。

[0141] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例,并非对本发明作任何限制。凡是根据发明技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、变更以及等效变化,均仍属于本发明技术方案的保护范围。