



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103100298 A

(43) 申请公布日 2013. 05. 15

(21) 申请号 201210548460. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 11. 09

B01D 53/82 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B01D 53/48 (2006. 01)

1160296 2011. 11. 10 FR

B01D 53/52 (2006. 01)

C10L 3/10 (2006. 01)

(71) 申请人 法国国家科学研究中心

地址 法国巴黎

申请人 IFP 新能源公司

(72) 发明人 V·吉拉尔 D·巴泽尔-巴希

D·希谢 A·博多 C·让泰

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 黄念 林森

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

用特定的捕获材料捕获含硫杂质的方法

(57) 摘要

本发明的主题是用于捕获存在于含 H_2 和 / 或 CO 的气体原料中的含硫杂质的方法, 该含硫杂质例如 H_2S 和 / 或 COS 和 / 或 CS_2 , 该方法包括:

a. 在 20–450 °C 的温度下, 通过使待处理的原料与含活性相的捕获材料接触来脱硫, 该活性相包含: – 至少一种来自第 VIIb、VIIIb、Ib 或 IIb 族的金属 (I) 的至少一种氧化物, 以及 – 至少一种选自 Cr、Mo、W 和稀土如 Pr、Nd、Ce 的金属 (II) 的至少一种氧化物, 该金属 (I) 与金属 (II) 的摩尔比为 0.6–20, b. 任选地, 使硫化的捕获材料惰性化, c. 使所述捕获材料氧化再生, d. 任选地, 使再生的捕获材料惰性化, e. 在 20–400 °C 的温度下, 通过使待处理的原料与已经被再生并惰性化的所述捕获材料接触来脱硫, 其特征在于, 所述捕获材料在 20–600 °C、优选在 250–550 °C, 并且更优选在 300–480 °C 的温度下进行再生。

1. 用于捕获存在于含 H_2 和 / 或 CO 的气体原料中的含硫杂质的方法, 所述含硫杂质如 H_2S 和 / 或 COS 和 / 或 CS_2 , 该方法包括:

a. 在 20-450°C 温度下, 通过使待处理的原料与含活性相的捕获材料接触来脱硫, 所述活性相包含:

- 至少一种来自第 VIIb、VIIIb、Ib 或 IIb 族的金属 (I) 的至少一种氧化物, 以及
 - 至少一种选自 Cr、Mo、W 和稀土如 Pr、Nd、Ce 的金属 (II) 的至少一种氧化物,
- 该金属 (I) 与金属 (II) 的摩尔比为 0.6-20,

b. 任选地, 使硫化的捕获材料惰性化,

c. 使所述捕获材料氧化再生,

d. 任选地, 使再生的捕获材料惰性化, 和

e. 在 20-450°C 的温度下, 通过使待处理的原料与已经被再生和惰性化的所述捕获材料接触来脱硫,

所述捕获材料已经在 20-600°C、优选在 250-550°C, 并且更优选在 300-480°C 的温度下进行再生。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于, 所述捕获材料含活性相, 该活性相包括下列物质的混合型氧化物,

- 至少一种来自第 VIIb、VIIIb、Ib 或 IIb 族的金属 (I), 以及
- 至少一种选自 Cr、Mo、W 和稀土如 Pr、Nd、Ce 的金属 (II),
- 所述活性相还任选包含金属 (I) 的氧化物,
- 其中该金属 (I) 与金属 (II) 的摩尔比为 0.6-20。

3. 根据权利要求 1 或 2 的任一项的方法, 其特征在于, 在 50-450°C, 优选 100-350°C 的温度下进行通过使待处理的原料与所述捕获材料接触使所述待处理的原料脱硫的步骤。

4. 根据前述权利要求任一项的方法, 其特征在于, 在 1-250 巴、优选 10-150 巴、更优选 15-80 巴的压力下进行通过使待处理的原料与所述捕获材料接触使待处理的原料脱硫的步骤。

5. 根据前述权利要求任一项的方法, 其特征在于, 在 $100-20000h^{-1}$ 、优选 $200-5000h^{-1}$ 、更优选 $300-3000h^{-1}$ 的时空速率 (HVR) 下进行通过使所述原料与所述捕获材料接触使待处理的原料脱硫的步骤。

6. 根据前述权利要求任一项的方法, 其特征在于, 所述捕获材料的金属 (I) 与金属 (II) 的摩尔比为 1-10, 优选 1-5, 更优选 1-2。

7. 根据前述权利要求任一项的方法, 其特征在于, 所述捕获材料的金属 (I) 选自锌、铜、和铁, 优选锌。

8. 根据前述权利要求任一项的方法, 其特征在于, 所述捕获材料的金属 (II) 是钼。

9. 根据前述权利要求任一项的方法, 其特征在于, 在 0.1-10 巴、优选在 0.5-3 巴的压力下, 通过使所述捕获材料与惰性气体, 优选氮气接触来进行使所述捕获材料惰性化的步骤。

10. 根据前述权利要求任一项的方法, 其特征在于, 通过将待再生的捕获材料与含氧 (O_2) 气体接触来进行氧化再生步骤, 特别地, 该气体具有 0.5-20 体积% 的 O_2 含量, 优选 2.5-20 体积% 的 O_2 含量, 并且更优选 5-20 体积% 的 O_2 含量。

11. 根据前述权利要求任一项的方法, 其特征在于, 氧化再生步骤在 0.1-10 巴、优选

0.1-5 巴,并更优选 1-3 巴的压力下进行。

12. 根据前述权利要求任一项的方法,其特征在于,氧化再生步骤在 $100-20000\text{h}^{-1}$,优选 $200-5000\text{h}^{-1}$,并更优选 $300-3000\text{h}^{-1}$ 的时空速率 (HVR) 下进行。

13. 根据前述权利要求任一项的方法,其特征在于,相对于所述捕获材料的总重量,所述活性相占 30-100 重量%,优选占 40-95 重量%,更优选占 50-90 重量%。

14. 根据前述权利要求任一项的方法,其特征在于,除了所述活性相外,所述捕获材料还包含至少一种矿物填料,例如氧化铝或氧化铝前体、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、粘土(膨润土、高岭石、蒙脱土或蒙皂石)、氧化锆或二氧化钛。

15. 根据前一权利要求的方法,其特征在于,所述矿物填料为 α -氧化铝和/或粘土(膨润土、高岭石、蒙脱土或蒙皂石),例如 Provins 粘土。

16. 根据权利要求 12 或 13 的方法,其特征在于,相对于所述固体的总重量,所述矿物填料以 0.1-70 重量%、优选 5-60% 重量,并更优选 10-50 重量%的含量存在于所述捕获材料中。

17. 根据前述权利要求任一项的方法,其特征在于,所述捕获材料以颗粒、压实物、挤出物、珠或整料的形式存在。

18. 用于捕获含硫杂质如 H_2S 和/或 COS 和/或 CS_2 的材料,其包含式 $\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_z$ 的活性相,其中

-A 是来自第 VIIb、VIIIb、Ib 或 IIb 族的金属 (I),以及

-B 是选自 Cr、Mo、W 和稀土如 Pr、Nd、Ce 的金属 (II),

-所述活性相还任选包含式 AtO_u 的金属 (I) 氧化物,

其中元素 A 和 B 的摩尔比,即 $(x+t) : y$ 比为 0.6-20。

19. 根据权利要求 18 的捕获材料,其特征在于,所述活性相包含混合型氧化物 ZnMoO_4 ,并且还任选包含来自第 VIIb、VIIIb、Ib 或 IIb 族的金属 (I) 的氧化物,记为 AtO_u ,使得(锌+元素 A):钼摩尔比为 0.6-20,即,使得 $(1+t)$ 为 0.6-20。

20. 根据权利要求 18 或 19 的捕获材料,其特征在于,所述活性相包含 ZnMoO_4 混合型氧化物,并且还任选包含氧化锌,使得锌:钼摩尔比为 0.6-20,优选 1-10,更优选 1-5,还更优选 1-2。

21. 根据权利要求 18-20 任一项的捕获材料的用途,用于使气体原料,如天然气或合成气,特别是含有 H_2 和/或 CO 的气体脱硫。

用特定的捕获材料捕获含硫杂质的方法

[0001] 本发明涉及捕获含在气体原料中的含硫杂质的方法,所述含硫杂质例如 H_2S 和 / 或 COS 和 / 或 CS_2 ,所述气体原料如天然气或合成气,特别是含 H_2 和 / 或 CO 的气体。

[0002] 含硫杂质存在于大量工业气体中,例如来自克劳斯反应的流出物、天然气、合成气,以及意欲蒸汽重整、氢气制备或由通过受控氧化制备合成气的烃原料。

[0003] 例如,通常利用如蒸汽重整、自热重整、部分氧化或甲醇分解的方法由天然气、碳、重油残渣或生物质的转化来获得合成气。还可以由生物质和 / 或碳和 / 或石油残渣混合物气化得到合成气(通过共处理获得合成气)。这些合成气偶尔包含一氧化碳、氢气、水蒸汽以及二氧化碳。根据从获得它们的原材料的性质,合成气可以含有不同水平的含硫杂质,如 H_2S 和 / 或 COS 和 / 或 CS_2 。

[0004] 在费-托合成方法中,这些杂质易使使用的催化剂中毒。而且,含硫化物可降低用于燃料电池中的材料的性能。最后,存在于工业气体,特别是合成气中的含硫杂质在这些气体被使用时,可能引起某些问题。

[0005] 实际上,当它们用于例如整体煤气化联合循环(IGCC)单元中的燃气轮机中时,含硫杂质可以引起装置加速腐蚀。而且,废热发电厂产生的气体还必须满足与工艺下游或环境约束相关联的特定规范。

[0006] 在这方面,气体纯度方面要求是非常严格的。某些应用,例如费-托合成,要求 H_2S 的含量按重量计一般低于 10ppb。

[0007] 通常用于从气体原料中除去含硫杂质的方法之一是使用吸收 H_2S 的固体(或捕获材料)。根据这种方法,待脱除的杂质与捕获材料中所含的金属氧化物化学作用形成硫化物。用作捕获材料的固体包括具有铜、锌、镁、铁或锰基的固体。氧化铝和二氧化硅也可用作载体或粘合剂。

[0008] 在除去存在于气体原料中的含硫化物的方法中,这些固体形成硫化物并逐渐失去其性能。结果是,一方面需要使用大量的吸收性固体-其昂贵并且需要超大型装置,并且另一方面需要再生硫化的固体。

[0009] 可进行原位再生或异位再生。异位,对于脱硫方法的连续性存在技术问题,因为必须从反应器中移除固体从而将其再循环。原位,必须通过使硫化物固体与含氧气体接触进行氧化再生。氧气与所使用的捕获材料的金属硫化氧化物化学作用从而重形成金属氧化物。

[0010] 文献 US-B-4, 729, 889 描述了,例如,可以进行再生并且可用于高温脱硫反应的 H_2S 捕获材料。这些捕获材料包含二元金属氧化物相,其特征在于,它们在脱硫温度下形成低共熔物。所以,在脱硫反应期间(700°C 左右),二元金属氧化物相熔化使得有助于吸收 H_2S 。

[0011] 对于文献 US-B-5, 252, 528, 其提出了可用于高温脱硫反应的其它可再生的 H_2S 捕获材料。这些捕获材料含 1-20 重量%的二元金属氧化物相并且在 550-700°C 的温度下可再生。

[0012] 然而,这些捕获材料不适于更现代的脱硫方法,由于在脱硫反应和再生反应之间的温度差过大,这些脱硫方法特别是在低于 450°C 的温度下操作。该温度差实际上对方法的

总能效有负面影响。

[0013] 因此,存在对使用易于原位再生的捕获材料在中等温度特别是小于 450℃下进行的气体原料脱硫方法的需求。

[0014] 申请人发现,通过使用可以在 300–600℃的温度下进行再生的特定捕获材料使得使用这样的方法成为可能。

[0015] 所以,根据第一方面,本发明的主题是用于捕获存在于气体原料中含硫杂质的方法,该含硫杂质例如 H_2S 和 / 或 COS 和 / 或 CS_2 ,所述气体原料如天然气或合成气,特别是含 H_2 和 / 或 CO 的气体,该方法包括:

[0016] a. 在 20–450℃的温度下,通过使待处理的原料与含活性相的捕获材料(retaining material)接触来脱硫,该活性相包含:

[0017] –至少一种来自第 VIIb、VIIIb、Ib 或 IIb 族的金属 (I) 的至少一种氧化物,以及

[0018] –至少一种选自 Cr、Mo、W 和稀土如 Pr、Nd、Ce 的金属 (II) 的至少一种氧化物,

[0019] 其中所述金属 (I) 与所述金属 (II) 的摩尔比为 0.6–20,

[0020] b. 任选地,使硫化的捕获材料惰性化,

[0021] c. 使所述捕获材料氧化再生,

[0022] d. 任选地,使再生的捕获材料惰性化,和

[0023] e. 在 20–450℃的温度下,通过使待处理的原料与所述已经再生过和惰性化的捕获材料接触来脱硫,其中所述捕获材料已经在 20–600℃,优选 250–550℃,更优选 300–480℃的温度下再生。

[0024] 本发明的主题还是用于含硫杂质例如 H_2S 和 / 或 COS 和 / 或 CS_2 的捕获材料,其包含式 $A_xB_yO_z$ 的活性相,其中

[0025] –A 是来自第 VIIb、VIIIb、Ib 或 IIb 族的金属 (I),以及

[0026] –B 是选自 Cr、Mo、W 和稀土如 Pr、Nd、Ce 的金属 (II),

[0027] –所述活性相还任选包含式 $AtOu$ 的金属 (I) 氧化物,

[0028] 其中元素 A 和 B 的摩尔比,即 $(x+t) : y$ 比为 0.6–20。

[0029] 最后,根据第三方面,本发明的主题是如上文定义的材料用于使气体原料如天然气或合成气,特别是含 H_2 和 / 或 CO 的气体脱硫的用途。

[0030] 气体原料

[0031] 根据本发明的方法可用于纯化所有包含尤其硫化物如 H_2S 和 / 或 COS 和 / 或 CS_2 的气体原料。

[0032] 可以通过根据本发明的方法处理的气体原料包括含 H_2 和 / 或 CO 的合成气,可能地天然气。

[0033] 根据优选实施方案,通过本发明方法处理的原料是含 H_2 和 / 或 CO 的合成气。

[0034] 方法的应用

[0035] 根据本发明的方法,例如,可以用于纯化废热发电厂(如 IGCC 发电厂)、化学合成设备,例如甲醇合成的那些,或费–托合成设备中使用的气体原料。

[0036] 可以在各种类型的反应器中完成脱硫,该反应器例如固定床或循环床反应器、径流式反应器或流化床反应器。

[0037] 在固定床反应器、径流式反应器或流化床反应器工艺的情况下,实际上,可以将许

多反应器连接在一起并且并行操作。

[0038] 根据这种类型的应用,反应器可以一种交替的方式或者不协同运行,使得一个或多个反应器可用于使待处理的原料脱硫,同时一个或多个反应器处于使在前面脱硫步骤中已经用过的捕获材料惰性化和 / 或再生的阶段。在这种运行模式中,根据本发明的方法总是处于工作状态,从而进行对待处理原料的脱硫。

[0039] 在使用循环床类型反应器的应用中,至少两个反应器可以以下列方式连接。将活性捕获材料,即含金属氧化物的捕获材料,与待净化的气体原料引入到 No. 1 直立型管式反应器的底部。在 No. 1 反应器中发生气体原料的脱硫步骤。

[0040] 选择待净化的气体原料向上流动,使得向反应器顶部输送和排出捕获材料。反应器的顶部出口装有使捕获材料从脱硫气体中分离的系统。

[0041] 利用重力实现固 / 气分离的设备是优选的,特别是具有旋风式分离器类型几何结构的设备。

[0042] 然后,硫化的捕获材料由于重力落入第二管式反应器中,在其中进行捕获材料的再生。向上或以重力方式进行固体与含氧的再生流体在再生反应器中的循环。

[0043] 作为固体函数的流体循环方向可以是顺流(例如当循环的方向是向上时)或逆流(例如,如果固体的循环方向是沿重力方向时)。

[0044] 然后通过固 / 气分离将再生的捕获材料与耗尽氧的再生气体分离。随后将捕获材料再次引入上述脱硫反应器中。

[0045] 用于脱硫步骤或再生步骤的操作条件在说明书中详述的那些相同。

[0046] 脱硫

[0047] 根据本发明的方法中的第一步由通过使待处理的气体原料与在反应器中的所述捕获材料接触使待处理气体原料脱硫(或净化)组成。

[0048] 脱硫步骤通过将待处理的原料在 20-450℃ 的温度下与含活性相的捕获材料接触来进行,该活性相包含:

[0049] - 至少一种来自第 VIIb、VIIIb、Ib 或 IIb 族的金属 (I) 的至少一种氧化物,以及

[0050] - 至少一种选自 Cr、Mo、W 和稀土如 Pr、Nd、Ce 的金属 (II) 的至少一种氧化物,

[0051] 所述金属 (I) 与所述金属 (II) 的摩尔比为 0.6-20。

[0052] 根据优选实施方案,在 50-450℃,优选 100-350℃ 的温度进行待处理原料的脱硫。

[0053] 进一步地,可以在 1-250 巴、优选 10-150 巴,更优选 15-80 巴的压力下进行原料的脱硫。

[0054] 在该步骤中,有利地,将原料以 $100-20000\text{h}^{-1}$, 优选 $200-5000\text{h}^{-1}$, 更优选 $300-3000\text{h}^{-1}$ 的时空速率 (HVR, 表示为在工艺操作条件下输送的实际气体与反应器容积的比率) 下引入反应器中。

[0055] 根据具体实施方案,当将根据本发明的方法用于纯化费-托合成设备的原料时,合成气的脱硫步骤优选在 10-100 巴的压力,并在 100-280℃ 的温度下进行。

[0056] 根据另外的实施方案,在甲醇合成的背景下,脱硫步骤通常在 10-150 巴、优选 50-100 巴的压力并在 150-300℃、优选 220-280℃ 的温度下进行。

[0057] 最后,再根据其他的实施方案,当将根据本发明的方法用于废热发电厂 (cogeneration plant) 时,脱硫步骤通常在 1-150 巴,优选 15-50 巴的压力下、在

150℃ -450℃, 优选 170-350℃ 的温度下进行。

[0058] 捕获材料的再生

[0059] 根据本发明的方法还包括硫化的捕获材料在 20-600℃, 优选 250-550℃, 更优选 300-530℃, 甚至 300-480℃, 并且更特别地 300-450℃ 的温度下的氧化再生步骤。

[0060] 再生步骤可以特别地通过将硫化的固体与含氧气体接触来实施。

[0061] 根据特定的实施方案, 再生气体含 0.5-20 体积%, 优选 2.5-20 体积%, 更优选地 5-20 体积% 的氧气。

[0062] 再生步骤优选在 0.1-10 巴, 优选 0.1-5 巴, 更优选 1-3 巴的压力下进行。

[0063] 在该步骤中, 有利地, 将再生气体以 $100-20000\text{h}^{-1}$, 优选 $200-5000\text{h}^{-1}$, 更优选 $300-3000\text{h}^{-1}$ 的时空速率 (HVR, 表示为在方法操作条件下输送的实际气体与反应器容积的比率) 引入反应器中。

[0064] 使惰性化

[0065] 根据本发明方法可以还包括在脱硫步骤后用于使硫化的捕获材料惰性化的步骤, 或在再生步骤后使该再生的捕获材料惰性化的步骤。

[0066] 实际上, 一旦脱硫或再生步骤完成, 通过使捕获材料与惰性气体, 优选氮气接触, 特别地在 0.1-10 巴, 优选 0.5-3 巴的压力下, 可以使吸收性材料惰性化。

[0067] 特别地, 该步骤可以通过使惰性气体 (例如氮气) 通过反应器, 优选在落入应用脱硫和再生步骤的温度范围内的温度下, 来进行。

[0068] 用于使惰性化的步骤特别地在固定床、径向流动或流化床反应器中进行, 但特别的是, 当在使用循环床类型技术的反应器内发生反应时, 该步骤是多余的。

[0069] 捕获材料

[0070] 根据本发明的用于捕获含硫杂质的方法使用含活性相的捕获材料, 该活性相包含:

[0071] - 至少一种来自第 VIIb、VIIIb、Ib 或 IIb 族的金属 (I) 的至少一种氧化物, 以及

[0072] - 至少一种选自 Cr、Mo、W 和稀土如 Pr、Nd、Ce 的金属 (II) 的至少一种氧化物,

[0073] 所述金属 (I) 与所述金属 (II) 的摩尔比为 0.6-20,

[0074] 事实上, 值得注意的是, 申请人已经证明了, 这些包含特定摩尔比的金属 (I) 与金属 (II) 的氧化物相的捕获材料在中等温度, 特别是低于 450℃ 的温度下具有一流的捕获含硫杂质 (特别是 H_2S) 的能力, 并且能在极低的温度 (20-600℃, 优选 250-550℃, 更优选 300-480℃) 下再生。

[0075] 根据优选的实施方案, 根据本发明的捕获材料含活性相, 该活性相包括下列物质的混合型氧化物,

[0076] - 至少一种来自第 VIIb、VIIIb、Ib 或 IIb 族的金属 (I), 以及

[0077] - 至少一种选自 Cr、Mo、W 和稀土如 Pr、Nd、Ce 的金属 (II),

[0078] - 所述活性相还任选包含金属 (I) 的氧化物

[0079] 其中所述金属 (I) 与所述金属 (II) 的摩尔比为 0.6-20。

[0080] 混合型氧化物的特征是金属 (I) 与 (II) 的固溶体形式的尖晶石、钙钛矿或任何其他整合类型相的外观。

[0081] 氧化物相的性质 (nature) 可通过现有技术方法, 特别是 X 射线衍射来表征。可以

通过将实验衍射图与 ICDD (国际衍射数据中心) 的 X-射线衍射图数据库中的文件作比较来确定结晶相的性质 (单一的或混合的)。

[0082] 特别地,与含由金属 (I) 或金属 (II) 组成的单一型氧化物相的捕获材料相比,根据本发明的这些捕获材料尤其允许更有效吸收含硫化合物特别是 H_2S 。它们还可以在较低的温度下进行再生,从而显著减小了脱硫反应与再生反应之间的温差,从而有助于改善脱硫方法的能效。

[0083] 根据特别优选的实施方案,根据本发明的捕获材料的金属 (I) 与金属 (II) 的摩尔比为 1-10,优选 1-5,更优选 1-2。

[0084] 文献中描述了许多允许获得来自第 VIIb、VIIIb、Ib 和 IIb 族的金属氧化物 (I) 的方法,例如,通过金属前体的分解,通过溶胶-凝胶法,通过在水性介质中沉淀,通过使用络合方法,通过自燃的合成或通过 Pechini 方法。这些氧化物也可以是商业来源。

[0085] 捕获材料的金属 (I) 优选地选自锌、铜和铁,优选锌。

[0086] 氧化锌可以例如在商业上获得,并且可以是两种大规模生产方法的结果:间接 (或法国) 方法和直接 (或美国) 方法。

[0087] 首先优选地,法国方法基本上由将锌加热到接近其沸点组成。通过在空气中燃烧来氧化由此产生的蒸汽。通过风机抽出锌花 (zinc bloom) 并送入大的腔室中,在其中根据它们尺寸通过隔板 (partitions) 来将颗粒分级。该方法获得很高纯度的产品,其质量仅取决于金属的最初纯度。

[0088] 直接法追溯到 1852 年 (新泽西州锌公司)。在这种情况下,原料是锌矿,即通常是锌的硫化物、碳酸盐或硅酸盐。这种与碳混合的矿石进料入熔炉中,空气流通穿过该熔炉。产生自碳燃烧的热量使得矿石的还原以及锌气化。然后通过二氧化碳或氧饱和物氧化这些蒸气。如法国方法一样,将氧化物烟抽出并送到大的空间中以回收按尺寸分级的颗粒。尽管是更经济的,该方法却获得较低纯度的锌。

[0089] 文献中描述了许多其他制备方法,例如将通过沉淀获得的氢氧化锌脱水,通过各种商业上或通过预先沉淀获得的锌前体的分解。

[0090] 捕获材料的金属 (II) 特别地选自 Cr、Mo、W 和稀土如 Pr、Nd、Ce,并优选钼。

[0091] 特别地可以利用金属 (I) 和 (II) 的单一型氧化物制备捕获材料。

[0092] 可替代地,根据本发明的捕获材料还可以由混合型氧化物获得,所述混合型氧化物包含至少一种金属 (I) 的氧化物和至少一种金属 (II) 的氧化物,所述金属 (I) 来自第 VIIb、VIIIb、Ib 或 IIb 族,并优选锌,所述金属 (II) 选自 Cr、Mo、W 和稀土如 Pr、Nd、Ce,并优选钼。

[0093] 文献中描述了许多允许获得这些混合型氧化物的方法,例如通过金属前体的分解,通过混合和煅烧相应的单一型氧化物 (simple oxide),通过相应的单一型氧化物的研磨和煅烧,通过溶胶-凝胶法,通过在水性介质中沉淀,通过使用复合方法,通过自燃的合成或通过 Pechini 方法。这些氧化物也可以是商业来源的。

[0094] 根据特别优选的实施方案,捕获材料的金属 (I) 是锌并且捕获材料的金属 (II) 是钼。

[0095] 根据另一方面,本发明的主题是用于捕获含硫杂质如 H_2S 和 / 或 COS 和 / 或 CS_2 的材料,其含式为 $\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_z$ 的活性相,其中:

[0096] -A 是来自第 VIIb、VIIIb、Ib 或 IIb 族的金属 (I), 以及

[0097] -B 是选自 Cr、Mo、W 和稀土如 Pr、Nd、Ce 的金属 (II),

[0098] -所述活性相也任选包含式 A_tO_u 的金属 (I) 的氧化物,

[0099] 其中元素 A 和 B 的摩尔比, 即比率 $(x+t) : y$ 为 0.6-20。

[0100] 根据优选的实施方案, 所述活性相包含混合型氧化物 $ZnMoO_4$, 并且可能也包含来自第 VIIb、VIIIb、Ib 或 IIb 族的金属 (I) 的氧化物, 记为 A_tO_u , 使得摩尔比 (锌 + 元素 A) : 钼为 0.6-20, 即 $(1+t)$ 为 0.6-20。

[0101] 根据特别优选的实施方案, 所述活性相包含混合型氧化物 $ZnMoO_4$, 并且任选也包含氧化锌, 使得锌 : 钼摩尔比为 0.6-20, 优选为 1-10, 更优选为 1-5, 并还更优选为 1-2。

[0102] 捕获材料的活性相相对于捕获材料的总重量可以例如为 30-100 重量%、优选 40-95 重量%, 并更优选 50-90 重量%。相对于捕获材料的总重量, 活性相的含量超过 30 重量%、优选超过 40 重量%、甚至超过 50 重量%的事实, 使得可以如在本发明定义的相对低温的范围内易于再生。实际上, 具有高含量活性相 (即以重量计, 含量超过 30%, 优选超过 40%, 甚至超过 50%) 的事实允许通过在捕获材料上集中该氧化再生的放热效果, 并且因而降低了再生温度。

[0103] 当活性相不占捕获材料的 100% 时, 后者可以特别地包含至少一种作为粘合剂或载体的矿物填料, 以有助于其形成, 并为其提供好的机械稳定性。

[0104] 这种矿物填料特别地可以是氧化铝或氧化铝前体、二氧化硅、二氧化硅 - 氧化铝、粘土 (膨润土、高岭石、蒙脱土或蒙皂石)、氧化锆或二氧化钛。

[0105] 矿物填料优选氧化铝, 更优选为 α -氧化铝和 / 或粘土 (膨润土、高岭石、蒙脱土或蒙皂石), 例如 Provins 粘土。

[0106] 有利地, 也可以使用有机辅助剂 (在捕获材料煅烧步骤中除去), 例如纤维素衍生物, 聚乙二醇, 单脂族羧酸, 烷基化芳族化合物, 磺酸盐, 脂肪酸, 聚乙烯吡啶 (pyridine polyvinyl), 聚乙烯醇, 甲基纤维素及其他本领域技术人员已知的添加剂。

[0107] 相对于该固体的总重量, 矿物填料可以以 0.1-70 重量%、优选 5-60 重量%、更优选 10-50 重量% 的含量存在于捕获材料中。

[0108] 而且, 捕获材料可以采取颗粒, 压实物, 挤出物、珠或整料的形式。

[0109] 捕获材料的制备

[0110] 根据本发明的捕获材料可以通过常用的并且允许获得二元混合型氧化物或单一型氧化物的混合物的任何技术, 如挤出、制片、造粒或雾化进行成型。

[0111] 根据本发明特别优选的方面, 捕获材料可以通过共混氧化物并然后挤出的方法获得, 该方法包括以下步骤;

[0112] a. 将两种单一型氧化物或混合型氧化物或其前体以粉末形式预混合, 金属 (I) 与金属 (II) 的摩尔比为 0.6-20;

[0113] b. 任选地, 加入矿物填料, 例如选自氧化铝, 粘土, 二氧化硅, 二氧化钛, 其含量为相对于固体总重量的 0.1-70 重量%, 优选 5-60 重量%, 并更优选 10-50 重量%;

[0114] c. 制备糊料, 通过使预混合的粉末与可能含酸性或碱性胶溶剂的溶液接触, 从而获得糊料 (胶溶作用);

[0115] d. 以这种方法实现糊料的混合;

- [0116] e. 在 3-10Mpa 的压力下挤出所述糊料；
- [0117] f. 在 70-160℃温度下将步骤 c) 中获得的挤出物干燥 1-24 小时的时间；
- [0118] g. 在含氧气流下, 在 200-800℃温度下煅烧干燥过的挤出物 1-6 小时的时间。
- [0119] 步骤 c 中所用的酸或碱性胶溶剂特别地能够促进粉剂的再分散。
- [0120] 有利地, 可以用压实或造粒步骤或本领域技术人员已知的允许从步骤 a) 的粉末预混物产生具有毫米级尺寸 (例如 0.8-4mm, 优选 1-3mm) 的制品的任何方法替换混合与挤出步骤。
- [0121] 根据另外的实施方案, 可以通过混合挤压方法从在至少一种金属 (II) 氧化物溶液中的氧化物和前体获得捕获材料, 该方法包括以下步骤:
- [0122] a. 将至少一种来自第 VIIb、VIIIb、Ib 或 IIb 族的金属 (I) 的氧化物与至少一种金属 (II) 的至少一种氧化物的前体预混合, 该金属 (II) 选自 Cr、Mo、W 和稀土例如 Pr、Nd、Ce, 该金属 (I) 与金属 (II) 之间的摩尔比为 0.6-20;
- [0123] b. 任选地, 加入矿物填料, 例如选自氧化铝, 粘土, 二氧化硅, 二氧化钛, 其含量为相对于固体的总重量的 0.1-70 重量%, 优选 5-60 重量%, 更优选 10-50 重量%;
- [0124] c. 制备糊料, 通过使所预混合粉末与任选含酸性或碱性胶溶剂的溶液接触, 从而获得糊状物 (胶溶作用);
- [0125] d. 以这种方法获得的糊料混合;
- [0126] e. 在 3-10Mpa 的压力下挤出该糊料;
- [0127] f. 在 70-160℃的温度下干燥步骤 e) 中获得的挤出物 1-24 小时的时间;
- [0128] g. 在含氧气流下, 200-800℃的温度下煅烧干燥过的挤出物 1-6 小时的时间。
- [0129] 在这种方法中, 金属 (II) 前体可以不以粉末的形式加入, 但在步骤 c 中使用的溶液中分散或溶解之后加入。
- [0130] 有利地, 可以使用这种操作方式以从金属 (II) 氧化物和氧化锌前体制备根据本发明的捕获材料。
- [0131] 根据另一实施方案, 捕获材料可以通过另一种包括以下步骤的方法获得:
- [0132] a. 形成至少一种来自第 VIIb、VIIIb、Ib 或 IIb 族的金属 (I) 的氧化物 (通过制片, 混合, 挤出, 造粒等), 优选 ZnO, 使得获得具有毫米级尺寸的颗粒 (例如 0.8-4mm, 优选 1-3mm), 或使用至少一种来自第 VIIb、VIIIb、Ib 或 IIb 族的金属 (I) 的氧化物, 该氧化物为其尺寸和稳定性适于在固定床反应器中使用的颗粒形式;
- [0133] b. 在金属 (I) 氧化物载体上浸渍具有至少一种金属 (II) 的前体, 该金属 (II) 选自 Cr、Mo、W 和稀土例如 Pr、Nd、Ce, 优选 Mo, 该金属 (I) 与金属 (II) 的摩尔比为 0.6-20;
- [0134] c. 熟化;
- [0135] d. 在 80-200℃, 优选 80-120℃的温度下干燥;
- [0136] e. 在 300-800℃, 优选 400-600℃, 更优选 400-550℃的温度下煅烧。
- [0137] 熟化例如可以在密封容器中, 在室温下进行 6-48 小时, 优选 12-24 小时。
- [0138] 另一种优选的操作方式由在惰性载体 (氧化铝, 氧化锆, 二氧化硅或二氧化硅-氧化铝或二氧化钛型) 上浸渍金属 (I) 的前体与金属 (II) 的前体的混合物组成, 所述金属 (I) 来自第 VIIb、VIIIb、Ib 或 IIb 族 (优选 Zn), 所述金属 (II) 选自 Cr、Mo、W 和稀土例如 Pr、Nd、Ce (优选 Mo)。

[0139] 用途

[0140] 根据另一个方面,本发明的主题是用于捕获含硫杂质如 H_2S 和 / 或 COS 和 / 或 CS_2 的材料用于使气体原料如天然气或合成气,更特别为含有 H_2 和 / 或 CO 的气体脱硫的用途,该材料含式 $\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_z$ 的活性相,其中:

[0141] -A 是来自第 VIIb、VIIIb、Ib 或 IIb 族的金属 (I),并且

[0142] -B 是选自 Cr、Mo、W 和稀土例如 Pr、Nd、Ce 的金属 (II),

[0143] -所述活性相也任选地包含式为 AtO_u 的金属 (I) 的氧化物,

[0144] 其中元素 A 和 B 的摩尔比,即比率 $(x+t) : y$ 为 0.6-20。

[0145] 本发明在以下实施例中更详细地举例说明,但不限于此。

[0146] 实施例

[0147] 制备三种捕获材料:

[0148] -第一种, M1, 用于对比, 其含有包含单一型氧化物 ZnO 的活性相;

[0149] -第二种, M2, 根据本发明, 其含有包含单一型氧化物 ZnO-MoO_3 的混合物的活性相;

[0150] -第三种, M3, 根据本发明, 其含有包含混合型氧化物 ZnMoO_4 的活性相。

[0151] 制备第一种捕获材料 M1 (用于对比)

[0152] 通过热解市售的碳酸锌 $(\text{ZnCO}_3)_2 \cdot (\text{Zn}(\text{OH})_2)_3$ (Aldrich, 纯度 $> 58\% \text{ Zn}$) 制备氧化锌。

[0153] 为此, 将前体 $(\text{ZnCO}_3)_2 \cdot (\text{Zn}(\text{OH})_2)_3$ 放入瓷舟 (porcelain boat) 中, 然后在马弗炉内空气条件下加热。升温梯度为 $4^\circ\text{C} / \text{分钟}$, 在最高达到 500°C 的水平下持续 2 小时。

[0154] 以上是如何获得第一种捕获材料 M1 (对比的)。

[0155] 根据本发明, 制备第二种捕获材料 M2:

[0156] 按照与捕获材料 M1 相同的方法制备氧化锌。

[0157] 可商购的氧化钼 (Sigma-Aldrich, 纯度 $\geq 99.5\%$) 也用于制备第二捕获材料。

[0158] 将两种上述的单一型氧化物物理混合 (研磨) 以获得单一氧化物 ZnO-MoO_3 等摩尔 ($\text{Zn} : \text{Mo} = 1$ 的比率) 的混合物。

[0159] 以上是如何获得第二种捕获材料 M2 (根据本发明)。

[0160] 第三种捕获材料 M3 的制备

[0161] 按照与捕获材料 M1 相同的方法制备氧化锌, 并且选择用于制备捕获材料 M2 的可商购的氧化钼 (Sigma-Aldrich, 纯度 $\geq 99.5\%$)。

[0162] 进行三个研磨周期, 随后在 500°C 、在空气下将 ZnO-MoO_3 的等摩尔混合物煅烧 8 小时以获得混合型氧化物 ZnMoO_4 。

[0163] 通过 X 射线衍射表征实施例的所有固体 (ZnO 、 ZnO-MoO_3 以及 ZnMoO_4), 并且通过将实验的衍射图与 ICDD (国际衍射数据中心) 的 X 射线衍射图数据库的文件对比来确定晶相。在实施例的固体颗粒的情况下, 能用于这些表征的文件号是, 例如, 如下: 01-070-8070 (ZnO)、04-012-8070 (MoO_3) 以及 01-070-5387 (ZnMoO_4)。

[0164] 在热重力测试床 (脱硫和再生步骤) 上评估每种固体。在 350°C 的温度下, 按照 $10^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 的温度升高, 在惰性气体 (HE) 以及 1 巴的压力下, 使用由在 H_2 中 0.9 体积%的 H_2S 组成的气体进行脱硫。

[0165] 对于每种固体,利用由在氮气中 5 体积%的 O_2 组成的气体,在 450-650℃的温度、1 巴的压力下进行再生。再生进行 1 小时。

[0166] 在第一次再生之后,根据第一步骤中描述的硫化工序对每种捕获材料第二次评估。

[0167] 对于每种固体,在三个步骤中的每个(第一次硫化、再生,第二次硫化)之后,通过元素分析(在 900℃下的固体燃烧和所形成的 SO_2 的色谱分析)进行硫含量定量。

[0168] 表 1 示出了对实施例三中三种捕获材料在每步之后并且作为再生温度的函数所测量的值。

[0169] 表 1:实施例中各个步骤后的硫含量变化

[0170]

捕获材料	在 350℃下进行的第一次脱硫后的硫含量(重量%)	再生温度(℃)	第一次再生之后硫含量(重量%)	在 350℃下进行的第二次脱硫后的硫含量(重量%)
M1	31.1	480	31.1	-
		625	0.2	30.8
M2	14.3	480	0.1	14.2
M3	15.3	450	0.04	14.9

[0171] 这些结果表明,在实施例的条件下, M1 捕获材料的再生只在高于或等于 625℃的温度下是可能的。

[0172] M2 的再生,对它来说,在 480℃的温度下是可能的。

[0173] 最后,在从 450℃以上再生 M3 是可能的。

[0174] 在第二次脱硫后对 M1, M2, M3 进行的分析表明,固体一旦被再生就可以再次用于脱硫方法中。