

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2012 年 12 月 6 日 (06.12.2012)



(10) 国际公布号
WO 2012/163232 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 23/745 (2006.01) *B01D 53/52* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) *C01G 49/02* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2012/075801
- (22) 国际申请日: 2012 年 5 月 21 日 (21.05.2012)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201110140460.0 2011 年 5 月 27 日 (27.05.2011) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 北京三聚环保
新材料股份有限公司 (BEIJING SJ ENVIRON-
MENTAL PROTECTION AND NEW MATERIAL
CO., LTD.) [CN/CN]; 中国北京市海淀区人大北路
33 号大行基业大厦 9 层, Beijing 100080 (CN)。
- (72) 发明人: 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 周彤 (ZHOU, Tong)
[CN/CN]; 中国北京市海淀区人大北路 33 号大行基
业大厦 9 层, Beijing 100080 (CN)。 赵刚 (ZHAO,
Gang) [CN/CN]; 中国北京市海淀区人大北路 33 号
大行基业大厦 9 层, Beijing 100080 (CN)。 洪福江
(HONG, Fujiang) [CN/CN]; 中国北京市海淀区人大

北路 33 号大行基业大厦 9 层, Beijing 100080 (CN)。
毛文君 (MAO, Wenjun) [CN/CN]; 中国北京市海淀区
人大北路 33 号大行基业大厦 9 层, Beijing 100080
(CN)。 高群仰 (GAO, Qunyang) [CN/CN]; 中国北
京市海淀区人大北路 33 号大行基业大厦 9 层,
Beijing 100080 (CN)。 李秉义 (LI, Bingyi) [CN/CN];
中国北京市海淀区人大北路 33 号大行基业大厦 9
层, Beijing 100080 (CN)。

(74) 代理人: 北京三聚阳光知识产权代理有限公司
(SUNSHINE INTELLECTUAL PROPERTY INTER-
NATIONAL CO., LTD.); 中国北京市海淀区彩和坊
路 11 号华一控股大厦 11 层 1103 室, Beijing 100080
(CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保
护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,
GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU,
LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO,
RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY,
TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
ZA, ZM, ZW。

[见续页]

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING BALL-TYPE DESULFURIZER WITH HIGH SULFUR CONTENT AND PRODUCT THEREOF

(54) 发明名称: 一种制备球型高硫容脱硫剂的方法及其产品

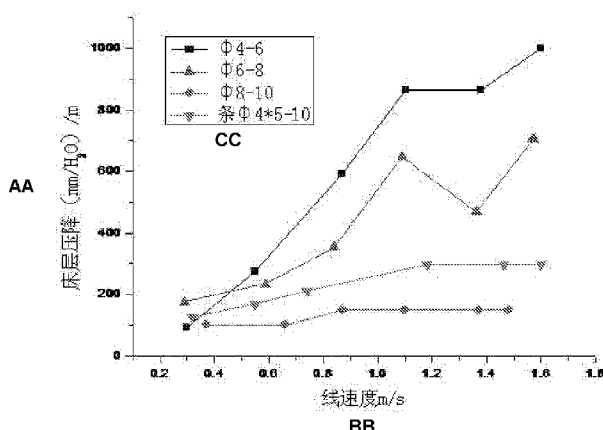


图 1 / FIG. 1

AA Pressure reduction in the bed layer
BB Linear speed
CC Strip

(57) Abstract: A process for preparing a ball-type desulfurizer with a high sulfur content, comprising the following steps: placing initial balls into a rolling device, the surface thereof being wetted by an aqueous solution of an organic binder; alternately adding thereto amorphous iron oxyhydroxide and the aqueous solution of the organic binder; gradually forming balls to obtain small spherical amorphous iron oxyhydroxide balls with different particle sizes and a high sulfur content; shaping the small balls obtained and then drying them in the air naturally or by heating. The desulfurizer prepared by the process has 0.98%-9.03% of the initial balls, 90.29%-98.62% of the amorphous iron oxyhydroxide, and 0.58%-0.89% of the organic binder, based on the total weight of the desulfurizer. The problems in the prior art that a desulfurizer with a high sulfur content has a high binder content, poor water resistance and poor diffusivity is solved, a process for preparing a desulfurizer with a high sulfur content is provided, and a desulfurizer with a high sulfur content, a low binder content, good water resistance and good diffusivity can be prepared.

(57) 摘要:

[见续页]

(84) **指定国** (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则 4.17 的声明:

- 关于申请人有权申请并被授予专利(细则 4.17(ii))
- 关于申请人有权要求在先申请的优先权(细则 4.17(iii))
- 发明人资格(细则 4.17(iv))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种球型高硫容脱硫剂的制备方法, 包括以下步骤: 将球母放入滚动设备中, 表面用有机粘结剂水溶液润湿, 再交替加入无定形羟基氧化铁和有机粘结剂水溶液, 逐步成球, 得到不同粒径的球型高硫容无定形羟基氧化铁小球; 对得到的小球整型后自然晾干或烘干; 此方法制备的脱硫剂, 球母占脱硫剂总质量的 0.98%-9.03%, 无定形羟基氧化铁占脱硫剂总质量的 90.29%-98.62%, 有机粘结剂占脱硫剂总质量的 0.58%-0.89%。解决了现有技术中的高硫容脱硫剂存在粘结剂含量高, 耐水性差, 扩散性能差的问题, 提供了一种制备高硫容脱硫剂的方法, 能够制备出粘结剂含量较低, 耐水性较好, 扩散性能较好的高硫容脱硫剂。

说明书

一种制备球型高硫容脱硫剂的方法及其产品

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备脱硫剂的方法及其产品。具体地说是一种制备球型高硫容脱硫剂的方法及其产品。

背景技术

[0002] 众所周知，污水处理、造纸、石油加工、化肥制造、化学纤维制造以及一些化工原料制造行业中排放出大量的硫化氢，不仅造成环境污染，也容易导致催化剂中毒失活，因此降低工业生产中硫化氢的排放量成为当今世界工业生产中需要解决的几大难题之一。

[0003] 目前，为了有效的较少硫化氢对工业生产及环境的影响，市场上推出了多种硫化氢脱硫剂，有铁系脱硫剂、氧化锰系脱硫剂、固碱脱硫剂、液相脱硫剂及活性炭脱硫剂等，其中又以铁系脱硫剂为主，主要活性组分为四氧化三铁、三氧化二铁及水合氧化铁的一种或几种。

[0004] 美国专利文献 US5102636A 中的复合脱硫剂就是由氧化铁与铁构成。这些铁系脱硫剂普遍存在硫容较低、脱硫效果不理想等现象，基本上硫容最高只达 27%左右，并且铁系脱硫剂多数不具备较高的机械强度及较好的耐水性能，床层压降较低，因此当应用在含水的炼油气脱硫、变换气脱硫及液化气脱硫等工况中时，易水泡粉化或板结，导致床层压降过大甚至堵塔。本申请人的一篇公开专利申请 CN101584962A 中提供了一种高强度羟基氧化铁脱硫剂及其制备方法，通过将载体、无定形羟基氧化铁、有机粘结剂混合，再挤条成型制得脱硫剂产品，该脱硫剂产品由 50-95%的无定形羟基氧化铁，0-45%的载体，5-50%的有机粘结剂组成，具有硫容高，机械强度高的特点，其中，有机粘结剂溶于水，含量较高时遇水易膨胀变形，耐水性较差，而挤压成型造成脱硫剂物料中空隙较小，不利于烟气在其中的扩散，因此现有技术中的脱硫剂由于有机粘结剂含量高并且挤压成型，存在耐水性较差，扩散性能较差的缺点。如果降低粘结剂含量，现有技术中的脱硫剂制备方法又得不到成型的、机械强度较强、抗挤压的脱硫剂产品。

发明内容

[0005] 为此，本发明所要解决的技术问题在于，现有技术中的高硫容脱硫剂存在粘结剂含量高则耐水性较差、扩散性能差，粘结剂含量低则脱硫剂产品难以成型、机械强度低的问题。从而提供了一种制备高硫容脱硫剂的方法，能够使用较低含量的粘结剂制备出耐水性好，扩散性好且机械强度较高的高硫容脱硫剂。

说明书

[0006] 为解决上述技术问题，本发明的一种球型高硫容脱硫剂的制备方法，包括以下步骤：将球母放入滚动设备中，将球母表面用有机粘结剂水溶液润湿，再交替加入无定形羟基氧化铁和有机粘结剂水溶液，无定形羟基氧化铁通过有机粘结剂附着，逐步成球，得到不同粒径的球型高硫容无定形羟基氧化铁小球；对上述步骤中得到的小球进行整型，自然晾干或烘干。

[0007] 所述球母占脱硫剂总质量的 0.98%-9.03%，所述无定形羟基氧化铁占脱硫剂总质量的 90.29%-98.62%，所述有机粘结剂占脱硫剂总质量的 0.58%-0.89%。

[0008] 所述球母为氧化铝小球，珍珠岩粉，黄米，小米的一种或多种。

[0009] 所述粘结剂水溶液中，有机粘结剂占所述有机粘结剂水溶液总质量的 1-3%。

[0010] 所述球型高硫容无定形羟基氧化铁小球直径为 4-10mm。

[0011] 一种由上述的制备方法得到的球型高硫容脱硫剂。

[0012] 一种球型高硫容脱硫剂的制备方法，包括以下步骤：将球母放入滚动设备中，将球母表面用有机粘结剂水溶液润湿，再交替加入无定形羟基氧化铁和活性炭粉的混合物、以及有机粘结剂水溶液，无定形羟基氧化铁和活性炭粉的混合物通过有机粘结剂附着，逐步成球，得到不同粒径的球型高硫容无定形羟基氧化铁小球；对上述步骤中得到的小球进行整型，自然晾干或烘干。

[0013] 所述球母占脱硫剂总质量的 0.49%-7.35%，所述无定形羟基氧化铁占脱硫剂总质量的 82.76%-93.69%，所述有机粘结剂占脱硫剂总质量的 0.61%-0.89%，所述活性炭粉占脱硫剂总质量的 4.93%-9.20%。

[0014] 所述球型高硫容无定形羟基氧化铁小球直径为 4-10mm。

[0015] 一种由上述的制备方法得到的球型高硫容脱硫剂。

[0016] 本发明的上述技术方案相比现有技术具有以下优点。

[0017] 1. 本发明中的球型高硫容脱硫剂的制备方法，将所述有机粘结剂水溶液和所述无定形羟基氧化铁交替加入所述滚动设备中，能够使用较少的粘结剂成型出球型脱硫剂，成型过程中无挤压，得到的脱硫剂产品有较好的扩散性能、机械性能及耐水性能，颗粒点抗压碎力平均值（即点压强度）可达 40-110N，粘结剂含量大幅度下降，耐水性能（即抗泥化性能）大幅度改善，有效活性组分提高，穿透硫容提高至 46%以上。而现有技术的脱硫剂制备方法中，需要较高含量的粘结剂才能成型出脱硫剂，要达到较强的机械强度需要较高含量的粘结剂，从而降低了活性物质的含量，降低了脱硫效果，并且有机粘结剂含量较高时，脱硫剂遇水易膨胀变形，耐水性较差；对脱硫剂挤压成型，挤压过程会影响脱硫剂的扩散性能和机械

说明书

性能；本发明中制备方法解决了上述问题并且生产效率较高，生产能力在 200-300kg/h。

[0018] 2. 选择小米或黄米作为球母，无需单独制备球型载体，简化了制备工艺，节省了制备成本，仍然能得到脱硫效果较好的脱硫剂。

[0019] 3. 粘结剂水溶液中，有机粘结剂占所述有机粘结剂水溶液总质量的 1-3%。如果粘结剂溶液超过该浓度，则粘结剂溶液黏度过大，无法采用机械化进行喷胶。优选田菁粉为粘结剂，具有较强的机械强度、扩散性能、耐水性能且硫容较高。

[0020] 4. 该球型脱硫剂的直径为 4-10mm，具备较优的机械强度和抗分化能力，直径优选为 6-8mm，经一段时间水泡处理后，仍然抗挤压且无粉化现象。

[0021] 5. 本发明的球型高硫容脱硫剂，所述球母占脱硫剂总质量的 0.98%-9.03%，所述无定形羟基氧化铁占脱硫剂总质量的 90.29%-98.62%，所述有机粘结剂占脱硫剂总质量的 0.58%-0.89%。活性组分无定形羟基氧化铁含量较高，使本产品具有较好的脱硫性能，此处的有机粘结剂通过物理作用对活性组分进行吸附，有机粘结剂含量低但不影响机械强度，因此本产品具有较强的机械强度。另外，本发明中的球型高硫容脱硫剂，在制备之初将球母加入起到便于后续脱硫剂成型的作用。

[0022] 6. 本发明的球型高硫容脱硫剂中还包括活性炭粉，有效提高了该脱硫剂的扩散性能。

附图说明

[0023] 为了使本发明的内容更容易被清楚的理解，下面根据本发明的具体实施例并结合附图，对本发明作进一步详细的说明，其中

图 1 是本发明的球型高硫容脱硫剂床层压降与线速度及气体空速的关系。

具体实施方式

[0024] 实施例 1

(1) 将 2kg 氧化铝小球作为球母放入造粒机中滚动，喷入少量田菁粉水溶液将球母表面润湿，再加入无定形羟基氧化铁开始成球，田菁粉占田菁粉水溶液总质量的 1%；再视成球大小及表面干湿程度向所述造粒机中交替加入田菁粉水溶液和无定形羟基氧化铁，加入无定形羟基氧化铁的量由少增多，小球表面完全被无定形羟基氧化铁覆盖时需要喷粘结剂水溶液，小球表面被粘结剂水溶液润湿时需要加入无定形羟基氧化铁，该步骤中共加入 200kg 无定形羟基氧化铁及 150kg 田菁粉水溶液，用时 1h，制备产品规格为直径 Φ 为 8-10mm；

(2) 将球型高硫容羟基氧化铁脱硫剂放入抛圆机中进行整型 30min，将上述整型后的脱硫剂在 45℃ 条件下自然晾干，即可得本发明所述的球型羟基氧化铁脱硫剂 A。

说明书

[0025] 所得产品 A 中, 所述球母氧化铝小球占脱硫剂总质量的 0.98%, 所述无定形羟基氧化铁占脱硫剂总质量的 98.28%, 所述有机粘结剂田菁粉占脱硫剂总质量的 0.74%。

[0026] 本实施例为优选实施例, 所得产品 A 的点压强高达 121.0N, 硫容为 46.8%, 具有较好的耐水性能和耐粉化性能, 水泡 15 天后, 手捏不碎, 没有膨胀。

[0027] 实施例 2

(1) 将 1.5kg 珍珠岩粉作为球母放入糖衣机中滚动, 喷入少量羧甲基纤维素钠 CMC 的水溶液将球母表面润湿, 再加入无定形羟基氧化铁开始成球, 其中有机粘结剂 CMC 占 CMC 水溶液总质量的 2%; 再视成球大小及表面干湿程度向所述糖衣机中交替加入 CMC 水溶液和无定形羟基氧化铁, 加入无定形羟基氧化铁的量由少增多, 小球表面完全被无定形羟基氧化铁覆盖时需要喷粘结剂水溶液, 小球表面被粘结剂水溶液润湿时需要加入无定形羟基氧化铁, 该步骤中共加入 150kg 无定形羟基氧化铁及 60kg CMC 水溶液, 用时 1h, 制备产品规格为 $\Phi 8-10\text{mm}$;

(2) 将球型高硫容羟基氧化铁脱硫剂放入造粒机中进行整型 30min, 将上述整型后的脱硫剂在 20℃ 条件下自然晾干, 即可得本发明所述的球型羟基氧化铁脱硫剂 B。

[0028] 所得产品 B 中, 所述球母珍珠岩粉占脱硫剂总质量的 0.98%, 所述无定形羟基氧化铁占脱硫剂总质量的 98.23%, 所述有机粘结剂 CMC 占脱硫剂总质量的 0.79%。

[0029] 实施例 3

(1) 将 20kg 黄米作为球母放入造粒机中滚动, 喷入少量田菁粉水溶液将球母表面润湿, 再加入无定形羟基氧化铁开始成球, 田菁粉占田菁粉水溶液总质量的 3%; 再视成球大小及表面干湿程度向所述造粒机中交替加入田菁粉水溶液和无定形羟基氧化铁, 加入无定形羟基氧化铁的量由少增多, 小球表面完全被无定形羟基氧化铁覆盖时需要喷粘结剂水溶液, 小球表面被粘结剂水溶液润湿时需要加入无定形羟基氧化铁, 该步骤中共加入 200kg 无定形羟基氧化铁及 50kg 田菁粉水溶液, 用时 1h, 制备产品规格为 $\Phi 4-6\text{mm}$;

(2) 将球型高硫容羟基氧化铁脱硫剂放入造粒机中进行整型 30min, 将上述整型后的脱硫剂进行烘干, 烘干温度为 80℃, 烘干时间为 1 小时, 即可得本发明所述的球型羟基氧化铁脱硫剂 C。

[0030] 所得产品 C 中, 所述球母黄米占脱硫剂总质量的 9.03%, 所述无定形羟基氧化铁占脱硫剂总质量的 90.29%, 所述有机粘结剂田菁粉占脱硫剂总质量的 0.68%。

[0031] 实施例 4

(1) 将 20kg 小米作为球母放入造粒机中滚动, 喷入少量羧甲基纤维素钠 CMC 水溶液将

说明书

球母表面润湿，再加入无定形羟基氧化铁开始成球，有机粘结剂 CMC 占 CMC 水溶液总质量的 3%；再视成球大小及表面干湿程度向所述造粒机中交替加入 CMC 水溶液和无定形羟基氧化铁，加入无定形羟基氧化铁的量由少增多，小球表面完全被无定形羟基氧化铁覆盖时需要喷粘结剂水溶液，小球表面被粘结剂水溶液润湿时需要加入无定形羟基氧化铁，该步骤中共加入 200kg 无定形羟基氧化铁及 50kgCMC 水溶液，用时 1h，制备产品规格为 $\Phi 6-8\text{mm}$ ；

(2) 将球型高硫容羟基氧化铁脱硫剂放入抛圆机中进行整型 30min，将上述整型后的脱硫剂进行烘干，烘干温度为 90℃，烘干时间为 50min，即可得本发明所述的球型羟基氧化铁脱硫剂 D。

[0032] 所得产品 D 中，所述球母小米占脱硫剂总质量的 2.42%，所述无定形羟基氧化铁占脱硫剂总质量的 96.85%，所述有机粘结剂 CMC 占脱硫剂总质量的 0.73%。

[0033] 实施例 5

(1) 将 10kg 黄米作为球母放入造粒机中滚动，喷入少量田菁粉水溶液将球母表面润湿，再加入无定形羟基氧化铁开始成球，田菁粉占田菁粉水溶液总质量的 2.5%；再视成球大小及表面干湿程度向所述造粒机中交替加入田菁粉水溶液和无定形羟基氧化铁，加入无定形羟基氧化铁的量由少增多，小球表面完全被无定形羟基氧化铁覆盖时需要喷粘结剂水溶液，小球表面被粘结剂水溶液润湿时需要加入无定形羟基氧化铁，该步骤中共加入 300kg 无定形羟基氧化铁及 72kg 田菁粉水溶液，用时 1h，制备产品规格为 $\Phi 6-8\text{mm}$ ；

(2) 将球型高硫容羟基氧化铁脱硫剂放入造粒机中进行整型 20min，将上述整型后的脱硫剂在 -5℃ 条件下自然晾干，即可得本发明所述的球型羟基氧化铁脱硫剂 E。

[0034] 所得产品 E 中，所述球母黄米占脱硫剂总质量的 3.21%，所述无定形羟基氧化铁占脱硫剂总质量的 96.22%，所述有机粘结剂田菁粉占脱硫剂总质量的 0.58%。

[0035] 实施例 6

(1) 将 25kg 小米作为球母放入造粒机中滚动，喷入少量田菁粉水溶液将球母表面润湿，再加入无定形羟基氧化铁开始成球，田菁粉占田菁粉水溶液总质量的 2.5%；再视成球大小及表面干湿程度向所述造粒机中交替加入田菁粉水溶液和无定形羟基氧化铁，加入无定形羟基氧化铁的量由少增多，小球表面完全被无定形羟基氧化铁覆盖时需要喷粘结剂水溶液，小球表面被粘结剂水溶液润湿时需要加入无定形羟基氧化铁，该步骤中共加入 300kg 无定形羟基氧化铁及 80kg 田菁粉水溶液，用时 1h20min，制备产品规格为 $\Phi 4-6\text{mm}$ ；

(2) 将球型高硫容羟基氧化铁脱硫剂放入抛圆机中进行整型 60min，将上述整型后的脱硫

说明书

剂进行烘干，烘干温度为 60℃，烘干时间为 9h，即可得本发明所述的球型羟基氧化铁脱硫剂 F。

[0036] 所得产品 F 中，所述球母小米占脱硫剂总质量的 7.65%，所述无定形羟基氧化铁占脱硫剂总质量的 91.74%，所述有机粘结剂田菁粉占脱硫剂总质量的 0.61%。

[0037] 实施例 7

(1) 将 7kg 黄米作为球母放入造粒机中滚动，喷入少量田菁粉水溶液将球母表面润湿，再加入无定形羟基氧化铁开始成球，田菁粉占田菁粉水溶液总质量的 3%；再视成球大小及表面干湿程度向所述造粒机中交替加入田菁粉水溶液和无定形羟基氧化铁，加入无定形羟基氧化铁的量由少增多，小球表面完全被无定形羟基氧化铁覆盖时需要喷粘结剂水溶液，小球表面被粘结剂水溶液润湿时需要加入无定形羟基氧化铁，该步骤中共加入 140kg 无定形羟基氧化铁及 40kg 田菁粉水溶液，用时 1h20min，制备产品规格为 $\Phi 6-8\text{mm}$ ；

(2) 将球型高硫容羟基氧化铁脱硫剂放入造粒机中进行整型 60min，将上述整型后的脱硫剂进行烘干，烘干温度为 90℃，烘干时间为 8h，即可得本发明所述的球型羟基氧化铁脱硫剂 G。

[0038] 所得产品 F 中，所述球母黄米占脱硫剂总质量的 4.72%，所述无定形羟基氧化铁占脱硫剂总质量的 94.47%，所述有机粘结剂田菁粉占脱硫剂总质量的 0.81%。

[0039] 本实施例为优选实施例，所得产品 G 的点压强为 58N，硫容为 47.7%，具有较好的耐水性能和耐粉化性能，水泡 15 天后形态良好，手捏不碎，没有膨胀。

[0040] 实施例 8

(1) 将 1kg 黄米作为球母放入造粒机中滚动，喷入少量有田菁粉水溶液将球母表面润湿，再加入无定形羟基氧化铁开始成球，田菁粉占田菁粉水溶液总质量的 3%；视再视成球大小及表面干湿程度向所述造粒机中交替加入田菁粉水溶液和无定形羟基氧化铁，加入无定形羟基氧化铁的量由少增多，小球表面完全被无定形羟基氧化铁覆盖时需要喷粘结剂水溶液，小球表面被粘结剂水溶液润湿时需要加入无定形羟基氧化铁，该步骤中共加入 200kg 无定形羟基氧化铁及 60kg 田菁粉水溶液，用时 1h20min，制备产品规格为 $\Phi 8-10\text{mm}$ ；

(2) 将球型高硫容羟基氧化铁脱硫剂放入造粒机中进行整型 60min，将上述整型后的脱硫剂进行烘干，烘干温度为 90℃，烘干时间为 8h，即可得本发明所述的球型羟基氧化铁脱硫剂 H。

[0041] 所得产品 H 中，所述球母黄米占脱硫剂总质量的 4.93%，所述无定形羟基氧化铁占脱硫剂总质量的 98.62%，所述有机粘结剂田菁粉占脱硫剂总质量的 0.89%。

说明书

[0042] 实施例 9

(1) 将 1kg 黄米作为球母放入造粒机中滚动, 喷入少量田菁粉水溶液将球母表面润湿, 再加入无定形羟基氧化铁和活性炭粉的混合物开始成球, 田菁粉占田菁粉水溶液总质量的 3%; 再视成球大小及表面干湿程度向所述造粒机中交替加入田菁粉水溶液及无定形羟基氧化铁和活性炭粉的混合物, 加入无定形羟基氧化铁和活性炭粉的量由少增多, 小球表面完全被无定形羟基氧化铁和活性炭粉的混合物覆盖时需要喷粘结剂水溶液, 小球表面被粘结剂水溶液润湿时需要加入无定形羟基氧化铁和活性炭粉的混合物, 该步骤给中共加入 190kg 无定形羟基氧化铁、10kg 活性炭粉及 60kg 田菁粉水溶液, 用时 1h, 制备产品规格为 $\Phi 6-8\text{mm}$;

(2) 将球型高硫容羟基氧化铁脱硫剂放入造粒机中进行整型 60min, 将上述整型后的脱硫剂进行烘干, 烘干温度为 90°C , 烘干时间为 8h, 即可得本发明所述的球型羟基氧化铁脱硫剂 I。

[0043] 所得产品 I 中, 所述球母黄米占脱硫剂总质量的 0.49%, 所述无定形羟基氧化铁占脱硫剂总质量的 93.69%, 所述有机粘结剂田菁粉占脱硫剂总质量的 0.89%, 所述活性炭粉占脱硫剂总质量的 4.93%。

[0044] 本实施例为优选实施例, 所得产品 I 的点压强为 51.2N, 硫容为 46.8%, 具有较好的耐水性能和耐粉化性能, 水泡 15 天后, 手捏不碎, 没有膨胀; 渗透率高。

[0045] 实施例 10

(1) 将 16kg 黄米作为球母放入造粒机中滚动, 喷入少量田菁粉水溶液将球母表面润湿, 再加入无定形羟基氧化铁和活性炭粉的混合物开始成球, 田菁粉占田菁粉水溶液总质量的 3%; 再视成球大小及表面干湿程度向所述造粒机中交替加入田菁粉水溶液及无定形羟基氧化铁和活性炭粉的混合物, 加入无定形羟基氧化铁和活性炭粉混合物的量由少增多, 该步骤中共加入 180kg 无定形羟基氧化铁、20kg 活性炭粉及 50kg 田菁粉水溶液, 用时 1h, 制备产品规格为 $\Phi 4-6\text{mm}$;

(2) 将球型高硫容羟基氧化铁脱硫剂放入造粒机中进行整型 60min, 将上述整型后的脱硫剂进行烘干, 烘干温度为 90°C , 烘干时间为 8h, 即可得本发明所述的球型羟基氧化铁脱硫剂 J。

[0046] 所得产品 J 中, 所述球母黄米占脱硫剂总质量的 7.35%, 所述无定形羟基氧化铁占脱硫剂总质量的 82.76%, 所述有机粘结剂田菁粉占脱硫剂总质量的 0.69%, 所述炭粉占脱硫剂总质量的 9.20%。

[0047] 实施例 11

说明书

(1) 将 1.5kg 黄米作为球母放入造粒机中滚动, 喷入少量羧甲基纤维素钠 CMC 水溶液将球母表面润湿, 再加入无定形羟基氧化铁和活性炭粉的混合物开始成球, 羧甲基纤维素钠 CMC 占 CMC 水溶液总质量的 2.5%; 再视成球大小及表面干湿程度向所述造粒机中交替加入 CMC 水溶液和无定形羟基氧化铁, 加入无定形羟基氧化铁的量由少增多, 小球表面完全被无定形羟基氧化铁和活性炭粉的混合物覆盖时需要喷粘结剂水溶液, 小球表面被粘结剂水溶液润湿时需要加入无定形羟基氧化铁和活性炭粉的混合物, 该步骤中共加入 185kg 无定形羟基氧化铁、15kg 活性炭粉及 50kgCMC 水溶液, 用时 1h, 制备产品规格为 $\Phi 8-10\text{mm}$;

(2) 将球型高硫容羟基氧化铁脱硫剂放入造粒机中进行整型 60min, 将上述整型后的脱硫剂进行烘干, 烘干温度为 90°C , 烘干时间为 8h, 即可得本发明所述的球型羟基氧化铁脱硫剂 K。

[0048] 所得产品 K 中, 所述球母黄米占脱硫剂总质量的 0.74%, 所述无定形羟基氧化铁占脱硫剂总质量的 91.25%, 所述有机粘结剂 CMC 占脱硫剂总质量的 0.61%, 所述炭粉占脱硫剂总质量的 7.40%。

[0049] 对比例

(1) 将 180kg 无定形羟基氧化铁及 20kg 田菁粉加入捏合机中共混 10min 后缓慢加入约 40kg 水, 物料的干湿程度利于挤条即可。将混好的物料经过 $\Phi 4$ 挤条机挤条, 压力在 0.8MPa 左右;

(2) 将上述条型脱硫剂进行烘干, 烘干温度为 90°C , 烘干时间为 8h, 再将该条型产品破碎为 5-10cm 的小条, 即可得条型羟基氧化铁脱硫剂 L。

[0050] 所得产品 L 中, 所述无定形羟基氧化铁占脱硫剂总质量的 90%, 所述有机粘结剂占脱硫剂总质量的 10%。

[0051] 活性评价

(1) 硫容评价及点压强度测试: 以现有技术中的经条形挤压得到的脱硫剂作为对比例, 取上述实施例 1 至实施例 11 制备得到的脱硫剂 A—K 各 1g, 对比例制备得到的脱硫剂 1g, 在常温(指环境温度, 通常为 -5°C 至 45°C) 常压(环境压力, 通常为 1 个大气压)下, 用含有硫化氢 4% 的标准气进行硫容评价测试。

[0052] 其中, 定性检测可自配 1% 硝酸银溶液对出口硫进行检测; 定量检测可采用国产 WK-2C 综合微库仑仪进行检测, 该仪器的最低检测量为 0.2ppm。对于上述实施例中制备得到的脱硫剂机械强度的检测通过对其测压强度进行评价来测定, 其中颗粒点抗压碎力平均值按 HG/T2782 标准执行测定。检测结果如下所示。

说明书

实施例 编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	对比例
脱硫剂 编号	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
产品规格 (Φ /mm)	8-10	8-10	4-6	6-8	6-8	4-6	6-8	8-10	6-8	4-6	8-10	$\Phi 4 \times 5-10$
硫容%	46.8	45.8	46.2	45.9	44.3	44.8	47.7	45.2	46.8	45.7	46.2	42.1
点压强 N	121.0	81.5	11.3	44.6	38.2	25.3	58	118.7	51.2	80	79	40
堆比重 $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$	1.06	1.06	0.91	1.01	1.01	0.91	1.01	1.06	0.93	0.89	0.91	0.71
粘结剂 含量%	0.77	0.79	0.68	0.73	0.58	0.61	0.81	0.89	0.89	0.69	0.61	10

[0053] (2) 扩散性能评价测试：取实施例 4 及实施例 9 中的小球（相同规格）及对比例中条形挤压产品进行扩散性能评价测试。此评价测试共进行 1 小时 20min，当实施例 9 中的球完全变黑时，停止实验，根据现象进行分析，得出以下结论：

加入活性炭粉的实施例 9 中的球的渗透性比实施例 4 中的球渗透性能要好，氧化速率也略快，两种球的渗透性能比条型挤压产品要好。以加入活性炭的实施例 9 中的球完全变黑为基准（除去小球母部分），可以推断：加活性炭的实施例 9 中的球渗透率为 100%，实施例 4 中的球渗透率为 90%，条形挤压产品的渗透率为 76.5%。

[0054] (3) 耐水性能评价测试：取实施例 1-8 中不同规格的小球进行水泡，水泡 15 天发现： $\Phi 4-6\text{mm}$ 的小球破碎，露出球母； $\Phi 6-8\text{mm}$ 的小球形态良好，没有膨胀，手捏不碎，强度良好； $\Phi 8-10\text{mm}$ 的小球出现层状脱落，但手捏不碎，没有膨胀；条形挤压产品已完全膨胀，粉化。

[0055] (4) 原粒压降评价例：反应器直径为 300mm，高度为 6500mm，脱硫剂堆比为 0.8-1.05kg/L，此次实验采用压缩空气，下进上出的方法，具体数据见下表，空速 GHSV 是指单位时间里通过单位体积脱硫剂的压缩空气的量。

[0056] 工业原粒压降试验

说明书

粒径 mm	装填高度 h	流量 m ³ /h	空速 GHSV	线速度 m/s	床层压降	
					总压降 atm	每米压降 mm/H ₂ O
实施例 3 Φ4-6	5.5	77	198	0.30	0.05	91
	5.5	140	360	0.55	0.15	273
	5.5	220.5	566	0.87	0.325	591
	5.5	280	720	1.10	0.475	864
	5.5	305	900	1.38	0.475	864
	5.5	406	1044	1.60	0.55	1000
实施例 4 Φ6-8	4.25	73.5	245	0.29	0.075	176
	4.25	150.5	501	0.59	0.1	235
	4.25	213.5	712	0.84	0.15	353
	4.25	276.5	922	1.09	0.275	647
	4.25	346.5	1155	1.36	0.2	470
	4.25	399	1330	1.57	0.3	705
实施例 1 Φ8-10	4.95	94.7	270	0.37	0.05	100
	4.95	168	480	0.66	0.05	100
	4.95	220.5	630	0.87	0.075	150
	4.95	280	800	1.10	0.075	150
	4.95	350	1000	1.37	0.075	150
	4.95	378	1080	1.48	0.075	150
对比例 条型产品 Φ4*5-10	5.9	80.5	230	0.32	0.075	127
	5.9	140	336	0.55	0.1	169
	5.9	210	504	0.74	0.125	212
	5.9	301	722	1.18	0.175	297
	5.9	371	890	1.46	0.175	297
	5.9	406	974	1.60	0.175	297

如附图 1 所示, 在相同线速度下, Φ6-8mm 的球型产品床层压降最小, 较条型产品的压降低, 其床层压降大小顺序如下: Φ4-6mm> Φ6-8 mm> Φ4*5-10mm > Φ8-10mm。

[0057] 通过上述实施例结合活性评价及原粒压降测试结果, 可以清晰地看到,, 本发明的球型高硫容羟基氧化铁脱硫剂, 在常温常压下使用, 其硫容可高达 47.7%, 其点压强度可以高达 121N, 且渗透性能及耐水性能良好。

说明书

[0058] 显然，上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例，而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说，在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1. 一种球型高硫容脱硫剂的制备方法，包括以下步骤：

将球母放入滚动设备中，将球母表面用有机粘结剂水溶液润湿，再交替加入无定形羟基氧化铁和有机粘结剂水溶液，无定形羟基氧化铁通过有机粘结剂附着，逐步成球，得到不同粒径的球型高硫容无定形羟基氧化铁小球；

对上述步骤中得到的小球进行整型，自然晾干或烘干。

2. 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于：所述球母占脱硫剂总质量的0.98%-9.03%，所述无定形羟基氧化铁占脱硫剂总质量的90.29%-98.62%，所述有机粘结剂占脱硫剂总质量的0.58%-0.89%。

3. 根据权利要求2所述的制备方法，其特征在于：所述球母为氧化铝小球，珍珠岩粉，黄米，小米的一种或多种。

4. 根据权利要求1-3中任意一项所述的制备方法，其特征在于：所述粘结剂水溶液中，有机粘结剂占所述有机粘结剂水溶液总质量的1-3%。

5. 根据权利要求1-3中任意一项所述的制备方法，其特征在于：所述球型高硫容无定形羟基氧化铁小球直径为4-10mm。

6. 一种由权利要求1至5任意一项所述的制备方法得到的球型高硫容脱硫剂。

7. 一种球型高硫容脱硫剂的制备方法，包括以下步骤：

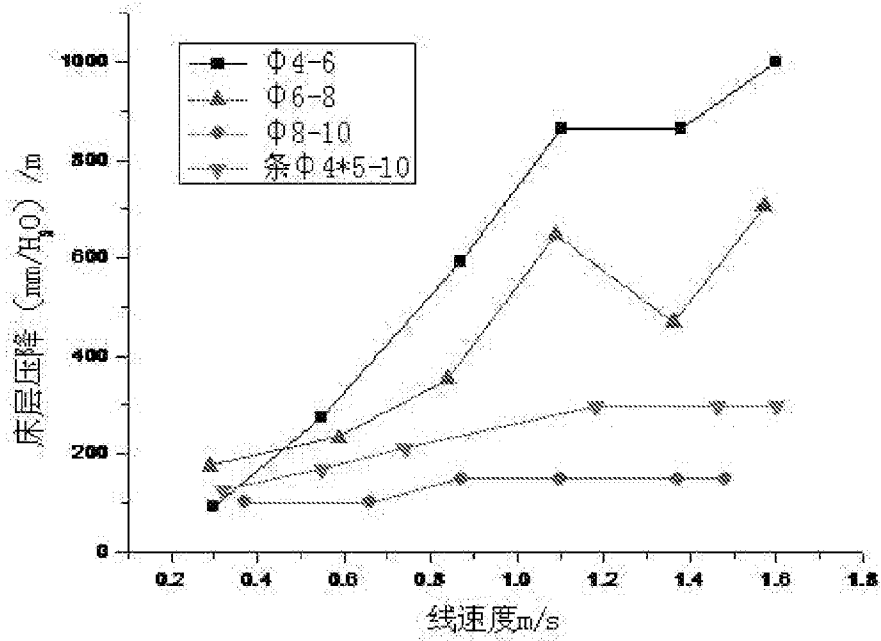
将球母放入滚动设备中，将球母表面用有机粘结剂水溶液润湿，再交替加入无定形羟基氧化铁和活性炭粉的混合物、以及有机粘结剂水溶液，无定形羟基氧化铁和活性炭粉的混合物通过有机粘结剂附着，逐步成球，得到不同粒径的球型高硫容无定形羟基氧化铁小球；

对上述步骤中得到的小球进行整型，自然晾干或烘干。

8. 根据权利要求7所述的制备方法，其特征在于：所述球母占脱硫剂总质量的0.49%-7.35%，所述无定形羟基氧化铁占脱硫剂总质量的82.76%-93.69%，所述有机粘结剂占脱硫剂总质量的0.61%-0.89%，所述活性炭粉占脱硫剂总质量的4.93%-9.20%。

9. 根据权利要求7或8所述的制备方法，其特征在于：所述球型高硫容无定形羟基氧化铁小球直径为4-10mm。

10. 一种由权利要求7或8或9所述的制备方法得到的球型高硫容脱硫剂。



【图号】 图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2012/075801

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

see the extra sheet

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)

IPC: B01J23/745; B01J37/-; B01D53/52; C01G49/02

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)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: desulfurizer, desulfurization, absorbent, ball, sphere, ferric oxyhydroxide, iron hydroxide, sul?ur

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	HUO Chao et al. A Fractal Simulation on the Making Process of the Solid Desulfurizer, Environmental Protection, Aug. 1998, no.8, pages 47-48, ISSN 0253-9705	1-10
Y	CN101584962A (BEIJING SJ ENVIRONMENTAL PROTECTION&NE) 25 Nov. 2009 (25.11.2009) description page 2 the last paragraph to page 3 paragraph 4	1-10
A	US5102636A (KAWASAKI JUKOGYO KABUSHIKI KAISHA) 07 Apr. 1992 (07.04.1992) description embodiments	1-10
A	WO2010/139104A1 (BEIJING SJ ENVIRONMENTAL PROTECTION&NE) 09 Dec. 2010 (09.12.2010) description embodiments	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 03 Aug. 2012 (03.08.2012)	Date of mailing of the international search report 30 Aug. 2012 (30.08.2012)
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10)62019451	Authorized officer FAN, Peiwei Telephone No. (86-10)82245341

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2012/075801

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN101584962A	25.11.2009	None	
US5102636A	07.04.1992	US5160708A	03.11.1992
		JP6093969B	24.11.1994
		EP0386596B1	11.05.1994
		EP0386596A2	12.09.1990
		JP2258013A	18.10.1990
		JP2229519A	12.09.1990
		DE69008757E	16.06.1994
		JP8013325B	14.02.1996
WO2010/139104A1	09.12.2010	EP2438986A1	11.04.2012
		CN101898108A	01.12.2010
		US2010210449A1	19.08.2010

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/075801

continuation of: A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/745 (2006.01) i

B01J37/02 (2006.01) i

B01D53/52 (2006.01) i

C01G49/02 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2012/075801

A. 主题的分类

参见附加页

按照国际专利分类(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(标明分类系统和分类号)

IPC: B01J23/745; B01J37/-; B01D53/52; C01G49/02

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, 和使用的检索词(如使用))

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 脱硫剂, 球, 羟基氧化铁, 滚动, 滚球, 成球, desulfurization, absorbent, ball, sphere, ferric oxyhydroxide, iron hydroxide oxide, sulfur

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	霍超 等, 固体脱硫剂制备过程的分形模拟, 环境保护, 8 月 1998, 第 8 期, 第 47-48 页, ISSN 0253-9705	1-10
Y	CN101584962A (北京三聚环保新材料股份有限公司) 25.11 月 2009 (25.11.2009) 说明书第 2 页最后 1 段至第 3 页第 4 段	1-10
A	US5102636A (KAWASAKI JUKOGYO KABUSHIKI KAISHA) 07.4 月 (07.04.1992) 说明书实施例	1-10
A	WO2010/139104A1 (北京三聚环保新材料股份有限公司) 09.12 月 2010 (09.12.2010) 说明书具体实施方式	1-10



其余文件在 C 栏的续页中列出。



见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

03.8 月 2012 (03.08.2012)

国际检索报告邮寄日期

30.8 月 2012 (30.08.2012)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

授权官员

樊培伟

电话号码: (86-10) **82245341**

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2012/075801

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN101584962A	25.11.2009	无	
US5102636A	07.04.1992	US5160708A	03.11.1992
		JP6093969B	24.11.1994
		EP0386596B1	11.05.1994
		EP0386596A2	12.09.1990
		JP2258013A	18.10.1990
		JP2229519A	12.09.1990
		DE69008757E	16.06.1994
		JP8013325B	14.02.1996
WO2010/139104A1	09.12.2010	EP2438986A1	11.04.2012
		CN101898108A	01.12.2010
		US2010210449A1	19.08.2010

续: A. 主题的分类

B01J23/745 (2006.01) i

B01J37/02 (2006.01) i

B01D53/52 (2006.01) i

C01G49/02 (2006.01) i