



[12]发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92104524.7

[51] Int.Cl⁵

B01J 27 / 232

[43] 公开日 1993 年 3 月 10 日

[22]申请日 92.6.8

[71]申请人 湖北省化学研究所

地址 430074 湖北省武汉市武昌关山二路

[72]发明人 王国兴 孔渝华 王俊士

黄新伟 王先厚 李小定

李跃会 吴大天 王梦飞

[74]专利代理机构 湖北省专利事务所

代理人 张安国

B01D 53 / 36

说明书页数: 4 附图页数: 2

[54]发明名称 常温有机硫水解催化剂及制备

[57]摘要

一种常温有机硫水解催化剂及制备方法。该催化剂由含 2%—25% 载体重量的 K_2CO_3 和球形 $\gamma-Al_2O_3$ 载体组成。 K_2CO_3 含量最好为 4%—16%。其制备方法是将 $\gamma-Al_2O_3$ 载体以 K_2CO_3 水溶液浸渍到载体上 K_2CO_3 含量达到要求后,在室温至 120℃ 下干燥即成。本催化剂对 COS、 CS_2 、硫醇、硫醚等均具有很好的水解作用,同时对 H_2S 也有良好吸收作用。室温~50℃、COS 含量 1~5 毫克硫/米³,空速 2000 时⁻¹ 条件下,水解转化率>95%,可广泛用于石化行业水解有机硫。

权 利 要 求 书

1、一种常温有机硫水解催化剂，由含钾化合物和载体组成，其特征是含有载体重量2%—25% K_2CO_3 ，载体选用球形 $\gamma-Al_2O_3$ ，且需满足下列要求：

球形直径	2—8毫米
吸水率	0.35—0.65毫升/克
比表面积	150—350米 ² /克
机械强度	>30牛顿/颗。

2、如权利要求1所述的催化剂，其特征是 K_2CO_3 含量最好为4%—16%。

3、一种制备权利要求1所述催化剂的方法，该方法是将选自球形的 $\gamma-Al_2O_3$ 载体以 K_2CO_3 水溶液浸渍，当载体上 K_2CO_3 量达到要求值后，在室温至120℃干燥即成。

常温有机硫水解催化剂及制备

本发明涉及常温有机硫水解催化剂的制备和应用。

以煤或石油制取的化工原料气或城市煤气中，COS和CS₂是最主要的有机硫成份。氮肥厂半水煤气的有机硫分析结果表明，COS占总有机硫的95%左右，另5%左右为CS₂，未发现其它形态的有机硫。

COS和CS₂用通常的脱H₂S的方法如PDS(酞菁钴磺酸盐)法、栲胶法、活性炭法、氧化铁法难以除去。这些有机硫带到后续工段将导致催化剂中毒失活。如我国现用的C₂₀₇铜——锌体联醇催化剂正常使用寿命应为一年左右，但实际上由于硫中毒等影响，使用寿命仅为1—3个月。

COS和CS₂可用水解法除去。日本专利昭61—259755通过在Al₂O₃上添加钼盐，然后在600℃焙烧的方法制备了COS水解催化剂，昭63—224736制备COS水解催化剂则是在Al₂O₃上添加KOH或NaOH。但所发明的催化剂只能在高于100℃使用。至于CS₂的水解，一般需在300℃以上进行。新近公布的脱有机硫专利CN90105772.X采用以锰为主的催化剂，操作温度也要达300℃左右。

有机硫在高温下水解有以下缺点：(1)水解催化剂易发生硫酸盐化中毒⁽⁵⁾，寿命缩短，(2)水解反应是放热过程，高温下平衡转化率较低，(3)浪费能源，投资大，操作费用高，易带来烯烃聚合等付反应。常温水解则可避免上述缺点。英国ICI近年来开发出了常温水解催化2312，其主要成份是Al₂O₃。该催化剂在我国甲醇厂试用，8个月后活性明显下降，出口COS超标(>0.1毫克硫/米³)。

本发明的目的是提供一种用浸渍法制备负载型即球形的常温有机硫水解催化剂，该催化剂应具有常温活性好，强度高、阻力小、成本低等优点。

本发明的目的是通过下述方法实现的，以 γ - Al_2O_3 为载体，且满足下列要求：

球形直径：2—8毫米

吸水率：0.35—0.65毫升/克 水中浸30分钟滤低擦干、称重法

比表面积：150—350米²/克 BET法

机械强度：>30牛顿/颗 QCY—602型强度仪测定

通过在上述 Al_2O_3 上浸渍钾盐如 K_2CO_3 、 KHCO_3 、KAC、柠檬酸钾等，最好为 K_2CO_3 水溶液，然后在低于120℃，通常是30—120℃的温度下干燥而得到。添加到 Al_2O_3 上的 K_2CO_3 是 Al_2O_3 重量2%—25%的最好为4%—16%。

催化剂的活性测试在玻璃反应器中进行，条件是反应管直径30毫米，催化剂粒度为 ϕ 2—5毫米球，体积为30毫升，反应温度70℃，空速3000时⁻¹，常压，原料气为半水煤气，活性以COS水解转化率表示。

本发明的催化剂可用于合成氨，甲醇、低碳醇，费托合成油，部分甲烷化煤气，合成聚丙烯及其它化工原料气的精脱硫。

下面以附图、比较例和实施例详细说明本发明。

图1， K_2CO_3 含量对催化剂活性的影响

图2，干燥温度对催化剂活性的影响

图3，本发明的EH—IQ与ICI2312的活性对比

图4，温度对 CS_2 转化率的影响

比较例1，

将 ϕ 2—5毫米的球状 γ - Al_2O_3 100克在120℃的鼓风干燥箱中干燥2小时，得到无钾

盐的催化剂A。其活性见表1。

实施例1

取比较例1中所用 Al_2O_3 100克 $\times$ 6份，分放入6个500毫升烧瓶中，分别称取 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 KOH 、 NaOH 、 CH_3COOK 和 KNO_3 各10克，加水溶解至47毫升，分别滴加到 Al_2O_3 上，浸渍2小时，然后在120℃鼓风干燥2小时，得到分别含有10% K_2CO_3 (B)， Na_2CO_3 (C)， KOH (D)， NaOH (E)， CH_3COOK (F)和 KNO_3 (G)的催化剂，其活性见表1，由表中数据可见负载 K_2CO_3 的催化剂对COS具有最好的水解活性。

实施例2

按照实施例1的方法，改变 K_2CO_3 的量为1克(H)、3克(I)、5克(J)、15克(K)、20克(L)和25克(M)，得到催化剂H—(M)。其活性见图1，可以看出， $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 3—0.04—0.16为更好，转化率大于95%。

实施例3

按照催化剂B的制备方法，改变干燥温度为30℃(N)、80℃(O)、180℃(P)、270℃(Q)、370℃(R)、470℃(S)和570℃(T)制得催化剂N—T，图2示出了它们的活性，在30—120℃干燥，活性更好，干燥温度高于180℃，活性明显下降。

实施例4

工业试生产。按照催化剂B的制备方法，扩大设备和投料量，共生产催化剂6米³，该催化剂命名为EH—1Q。其工业使用结果见表2。

实施例5

取EH—1Q和ICI2312各30毫升，放入 ϕ 30毫米玻璃反应器中，常压，空速1000时⁻¹，原料气为半水煤气加氮气，COS含量30毫克硫/米³。不同温度下的活性见图3。EH—1Q的活性明显高于英国ICI2312。

实施例6

取EH—1Q357毫升，装入 ϕ 50毫米的玻璃反应器中，空速 1400时^{-1} ，常压，原料气为脱碳后的变换气， CS_2 含量1毫克硫/米³左右。不同温度下 CS_2 的水解转化率见图4。在 120°C ， CS_2 水解转化率大于99%，这一温度比用传统的催化剂水解 CS_2 的温度 $300\text{—}400^\circ\text{C}$ 低 200°C 左右。

实施例7

工业试用，在 ϕ 1800毫米的反应器中装入EH—1Q型水解催化剂6米³，原料气为脱碳后的变换气， COS 含量1—5毫克硫/米³，反应条件为：空速 2000时^{-1} ，压力0.5MPa，温度 $40\text{—}50^\circ\text{C}$ 。5个月的运行结果列于表2，可以看出，EH—1Q不但能水解有机硫，而且还能吸收水解生成的 H_2S 。

表1 不同添加剂对水解催化剂活性的影响

催化剂	A	B	C	D	E	F	G
添加物	无	K_2CO_3	Na_2CO_3	KOH	NaOH	CH_3COOK	KNO_3
COS转化率(%)	51.2	98.1	80.3	91.0	85.7	87.4	55.8

表2 EH—1Q有机硫水解催化剂工业试用结果

运行时间(日)	水解塔进口		水解塔出口	
	$\text{H}_2\text{S}(\text{mg}/\text{m}^3)$	$\text{COS}(\text{mg}/\text{m}^3)$	$\text{H}_2\text{S}(\text{mg}/\text{m}^3)$	$\text{COS}(\text{mg}/\text{m}^3)$
1	0.06	2.80	<0.05	<0.05
30	0.11	2.74	<0.05	<0.05
60	0.15	3.12	<0.05	<0.05
90	0.23	2.43	<0.05	<0.05
120	0.31	2.62	<0.05	<0.05
150	0.40	2.19	<0.05	<0.05

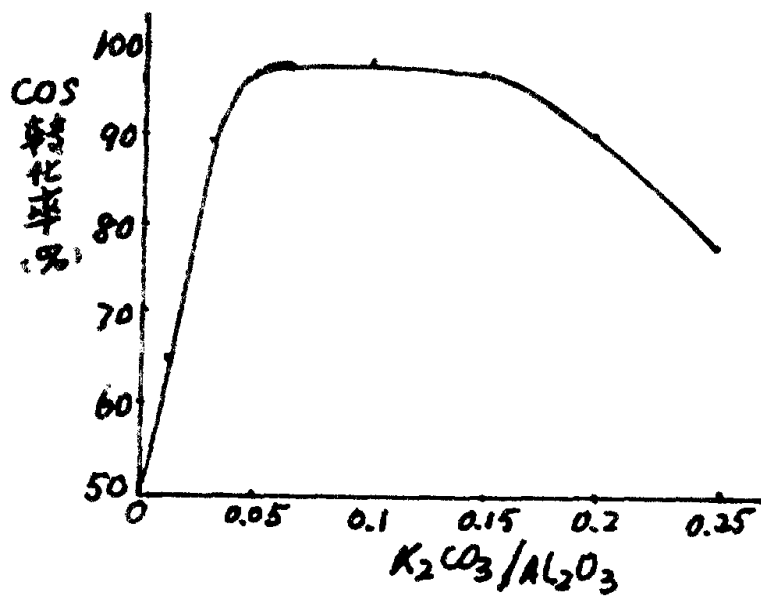


图 1

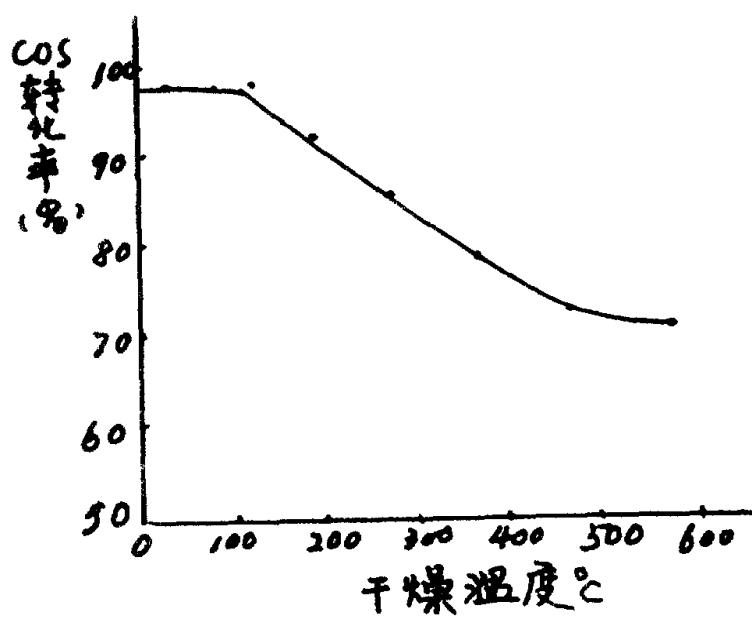


图 2

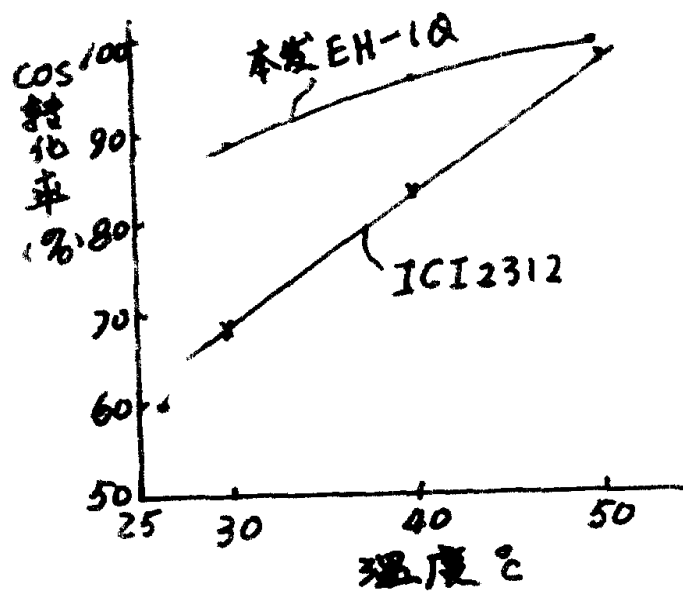


图 3

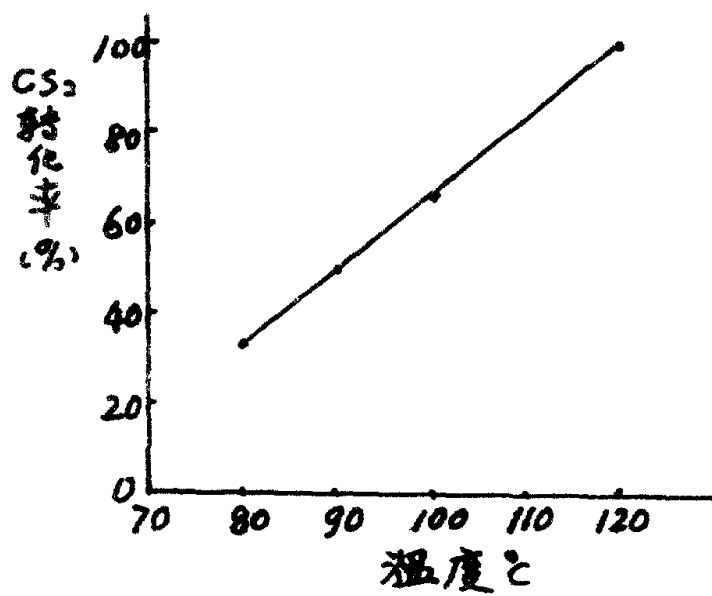


图 4