



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111621321 B

(45) 授权公告日 2023.05.19

(21) 申请号 202010495614.7

(22) 申请日 2020.06.03

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111621321 A

(43) 申请公布日 2020.09.04

(73) 专利权人 中国海洋石油集团有限公司

地址 100010 北京市东城区朝阳门北大街  
25号海油大厦1414房间

专利权人 中海石油炼化有限责任公司

中海油炼化化工科学研究院(北  
京)有限公司

中海油(青岛)重质油加工工程技  
术研究中心有限公司

中海石油中捷石化有限公司

(72) 发明人 张海洪 于群 辛靖 侯章贵

王文辰 王宁 陈松 刘剑

杨国明 张博

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司  
11332

专利代理师 巩克栋

(51) Int.Cl.

B01J 20/10 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

C10G 19/073 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101724435 A, 2010.06.09

CN 103386244 A, 2013.11.13

CN 1795980 A, 2006.07.05

CN 101269294 A, 2008.09.24

蒋鸿辉等. 有机泡沫前驱体制备泡沫陶  
瓷.《材料化学和无机非金属材料实验教程》.冶  
金工业出版社, 2018, 第211-212页.

朱洪法. 催化剂及载体成型用助剂.《催化剂  
手册》. 金盾出版社, 2008,

审查员 卢嫦凤

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

一种多孔泡沫状液相脱氯剂、其制备方法和  
用途

(57) 摘要

本发明公开了一种多孔泡沫状液相脱氯剂、  
其制备方法和用途。所述液相脱氯剂包括多孔泡  
沫陶瓷载体和形成于所述多孔泡沫陶瓷载体上  
的复合涂层,所述复合涂层包含粘结剂和纳米氧  
化物。本发明所述的液相脱氯剂具有氯容高、机  
械强度高、耐水性强、易制备等优点,脱氯剂的压  
碎强度>100N/cm,在50℃时的穿透氯容量可达  
到60%以上。

1. 一种液相脱氯剂,其特征在於,所述液相脱氯剂包括多孔泡沫陶瓷载体和形成于所述多孔泡沫陶瓷载体孔隙内和表面的复合涂层,所述复合涂层包含粘结剂和纳米氧化物;

所述多孔泡沫陶瓷载体的外部形状为扁圆柱型;

所述复合涂层主要存在于载体的孔隙中,所述纳米氧化物的平均粒径为1nm~100nm;

所述多孔泡沫陶瓷载体的内部为三维网状结构,包括氧化硅和氧化铝的混合物;

所述多孔泡沫陶瓷载体中,以氧化硅和氧化铝的总质量为100%计,氧化硅和氧化铝所占的质量百分比分别为10%~20%和80%~90%;

所述复合涂层的厚度为150 $\mu$ m~200 $\mu$ m;

所述纳米氧化物包括纳米氧化锌或纳米氧化锌钙;

所述纳米氧化物的质量为多孔泡沫陶瓷载体质量的50%~60%;

所述液相脱氯剂通过下述方法制备得到,所述方法包括以下步骤:

(1) 制备包含粘结剂和纳米氧化物的凝胶,所述凝胶中还包括表面活性剂,所述凝胶中表面活性剂的质量浓度为1%~3%;

(2) 对多孔泡沫陶瓷载体进行碱洗,然后用水洗涤至中性,干燥,备用,将多孔泡沫陶瓷载体浸渍在步骤(1)所述凝胶中,所述浸渍的时间为1h~2h,浸渍后取出多孔泡沫陶瓷载体,吹出孔道中的残留凝胶并干燥;

步骤(2)还包括重复20次~30次如下步骤直到达到要求的涂层厚度:将步骤(2)干燥后的多孔泡沫陶瓷载体浸渍在凝胶中,浸渍后取出多孔泡沫陶瓷载体,吹出孔道中的残留凝胶并干燥;

(3) 焙烧,得到液相脱氯剂;

其中,所述多孔泡沫陶瓷载体通过下述方法制备得到,所述方法包括以下步骤:

(a) 选择具有三维孔状结构的聚氨酯泡沫塑料模具,浸渍于制备好的原料混合浆料中,所述原料混合浆料为:氧化铝、氧化硅、田菁粉和稀硝酸和去离子水的混合物;

(b) 使混合浆料充分进入塑料模具内部,干燥,焙烧,塑料模具被烧掉,得到与泡沫塑料模具形貌对应的多孔泡沫陶瓷。

2. 根据权利要求1所述的液相脱氯剂,其特征在於,所述粘结剂包括硅溶胶和水玻璃中的至少一种。

3. 如权利要求1所述的液相脱氯剂的制备方法,其特征在於,所述方法包括以下步骤:

(1) 制备包含粘结剂和纳米氧化物的凝胶,所述凝胶中还包括表面活性剂,所述凝胶中表面活性剂的质量浓度为1%~3%;

(2) 将多孔泡沫陶瓷载体浸渍在步骤(1)所述凝胶中,所述浸渍的时间为1h~2h,浸渍后取出多孔泡沫陶瓷载体,吹出孔道中的残留凝胶并干燥;

步骤(2)还包括重复20次~30次如下步骤直到达到要求的涂层厚度:将步骤(2)干燥后的多孔泡沫陶瓷载体浸渍在凝胶中,浸渍后取出多孔泡沫陶瓷载体,吹出孔道中的残留凝胶并干燥;

(3) 焙烧,得到液相脱氯剂;

其中,所述多孔泡沫陶瓷载体通过下述方法制备得到,所述方法包括以下步骤:

(a) 选择具有三维孔状结构的聚氨酯泡沫塑料模具,浸渍于制备好的原料混合浆料中,所述原料混合浆料为:氧化铝、氧化硅、田菁粉和稀硝酸和去离子水的混合物;

(b) 使混合浆料充分进入塑料模具内部,干燥,焙烧,塑料模具被烧掉,得到与泡沫塑料模具形貌对应的多孔泡沫陶瓷。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述表面活性剂包括聚乙二醇、吐温-80和十六烷基三甲基溴化铵中的至少一种。

5. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述粘结剂包括硅溶胶和水玻璃中的至少一种,所述水玻璃为液体硅酸钠。

6. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,步骤(1)包括:将粘结剂、纳米氧化物、表面活性剂和水混合,搅拌,得到凝胶。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)中所述浸渍前的所述干燥的温度为 $100^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ ,时间为 $1\text{h}\sim 3\text{h}$ 。

8. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,步骤(3)所述焙烧的温度为 $300^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ 。

9. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,步骤(3)所述焙烧在空气气氛下进行。

10. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

(1) 将多孔泡沫陶瓷载体进行碱洗,除去载体表面的灰分及杂质,用去离子水洗涤至中性, $100^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 干燥 $1\text{h}\sim 3\text{h}$ ,备用;

(2) 将粘结剂、纳米氧化物、表面活性剂加入去离子水中,不断搅拌,得到乳白色凝胶,乳白色凝胶中表面活性剂的质量浓度为 $1\sim 3\%$ ;

(3) 将步骤(1)所得的多孔泡沫状陶瓷载体浸渍在步骤(2)的乳白色凝胶中 $1\text{h}\sim 2\text{h}$ ,取出后吹净孔道中的残留凝胶,烘干;

(4) 重复上述步骤(3),直到达到要求的涂层厚度;

(5) 经 $300^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ 空气气氛下焙烧,获得多孔泡沫状液相脱氯剂。

11. 如权利要求1或2所述的液相脱氯剂的用途,其特征在于,所述液相脱氯剂用于重整生成油的液相脱氯过程。

## 一种多孔泡沫状液相脱氯剂、其制备方法和用途

### 技术领域

[0001] 本发明属于脱氯剂领域,涉及一种液相脱氯剂及其制备方法和用途,尤其涉及一种高效多孔泡沫状液相脱氯剂、其制备方法和用途。

### 背景技术

[0002] 氯是工业常见的催化剂和吸附剂的毒物,对环境也造成污染。由于氯具有很高的电子亲和力和迁移性,易与金属离子反应,且常随工艺流体向下迁移,造成催化剂的永久性中毒,并且往往是全床层性的。对于重整生成油的液相脱氯来说,操作温度较低,一般不超过70℃。重整生成油中含有少量的水,而水对于以碱金属为活性组分的脱氯剂影响较大,这是因为在液相脱氯条件下,水会与脱氯后的物质如氯化钙、氯化镁等发生配合反应,造成脱氯剂结构破坏,内部孔道堵塞,另一方面,重整生成油的液相传质阻力较大,这些不利因素最终导致氯容降低。

[0003] 国内共混法脱氯剂的活性组分大多为 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{CaCO}_3$ 等碱金属及碱土金属的氧化物、氢氧化物及碳酸盐,部分产品采用有机胺类作为活性组分,同时载体大多为氧化铝、硅藻土、白土等廉价易得的多孔类物质,并加入有机及高分子添加剂,通过混捏、成型、干燥、焙烧之后制成脱氯剂产品。

[0004] 陆久民(CN101773768A)等提出一种制备脱氯剂的方法,以 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 为活性组分,交联膨润土为孔性助剂,甲基纤维素为发泡剂和助剂,混捏挤条后干燥焙烧,得到孔容为 $0.3\text{mL/g}\sim 0.4\text{mL/g}$ 、比表面积 $70\text{m}^2/\text{g}\sim 90\text{m}^2/\text{g}$ ,氯容为 $12.3\%\sim 19.1\%$ 的脱氯剂。

[0005] 肖天存等(CN103386244B)开发了一种脱氯剂,活性组分采用钙系、锌系、锰系碳酸盐或氧化物,载体采用弱酸盐、高岭土、拟薄水铝石或氧化铝等优良孔型结构的物质,加入有机造孔剂及助剂,通过加水混捏、成型、干燥焙烧之后制得氯容约为30%的脱氯剂。

[0006] CN105542836A提供了一种高精度液相脱氯剂,由如下组分组成:5~20%的 $\text{CuO}$ 、5~10%的 $\text{CaO}$ 、4~8%的 $\text{KOH}$ 、余量为改性活性炭;所述改性活性炭是经酸化和氧化处理过的活性炭。脱氯剂通过采用改性活性炭为载体,不仅能优化活性炭的孔道结构,提高孔容和比表面积,还可增大活性炭表面含氧官能团的含量,提高载体极性,增强载体与活性组分间的结合度,减少活性组分的流失,并且由于氯化氢为极性分子,更易于稳固吸附在同样具有较大极性的改性活性炭表面,有利于提高脱氯精度。同时,脱氯剂中上述三种活性物质的协同作用增大了脱氯剂与氯化氢的反应活性,有效实现了脱氯剂氯容的最大化,液相脱氯剂的氯容高达16%,脱氯精度低至0.5ppm以下。但该脱氯剂的氯容偏低,使用周期短,不能满足装置的长周期运行。

[0007] CN1724119A公开了一种脱氯剂的制备方法,该方法通过将聚己烯醇、膨润土和烷基铵盐在 $40\sim 80^\circ\text{C}$ 下与含有氢氧化钠、氢氧化镁、氢氧化铜的水溶液进行浆液合成反应,待反应完成后将反应产物挤压成型,在 $80\sim 100^\circ\text{C}$ 下烘干4h,然后在 $650^\circ\text{C}$ 下焙烧10h即制得脱氯剂。虽然上述技术中的脱氯剂在 $823\text{K}$ 、 $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ 的穿透氯容为55.3%,但其在常温下的穿

透氯容却很小,不足20%。

[0008] CN104437342A提供了一种高氯容液相脱氯剂及其制备方法和应用,适用于油品中无机氯的脱除,特别适合重整生成油中氯化氢的脱除。该脱氯剂的载体是碳分子筛,活性组分是碱金属和碱土金属的氧化物,助剂成分是氧化铜、氧化铁或氧化锌。制备方法是将可溶性铜盐、钙盐、镁盐、钡盐等浸渍到圆柱状的碳分子筛上后经过干燥及稳定化处理得到。该脱氯剂具有较高氯容,并且原料廉价易得,活性组分在载体上分布均匀,热稳定性好,耐水性强,机械强度高等优点,而且该脱氯剂同时具有脱硫、脱氮效果。但该脱氯剂采用碳分子筛作为载体,价格过高,无法满足工业要求。

[0009] CN 103386244公开的脱氯剂由以下材料制备而成:载体15~70%;活性组分15~60%;造孔剂1~10%;助挤剂1~5%;粘结剂2~10%;载体为弱酸盐、高岭土、拟薄水铝石或 $Al_2O_3$ 中的至少一种;将上述材料混合,加水混捏、挤条、干燥焙烧即可。该脱氯剂在常温下对高浓度或低浓度HCl吸附效率高,且脱氯精度高、氯容高达30%以上,同时对有机氯化物也有一定的吸附效果。该脱氯剂在气相脱氯过程中具有较高的氯容,但用于液相脱氯时脱氯剂的氯容较小。

[0010] CN 102357354公开的高氯容型脱氯剂是由氢氧化铝、氢氧化钠组成,其重量组份是氢氧化铝30~60%,氢氧化钠30~50%,经沉淀混合形成凝胶,凝胶再经晶化、洗涤、干燥和焙烧而成。该脱氯剂的孔容高,机械强度高,耐磨损,灰尘少,不阻塞设备管道,广泛用于脱氯工业塔中。但该专利在液相脱氯过程的氯容较小。

[0011] CN 109453735A(一种蜂窝状液相脱氯剂、其制备方法及其应用)提供的一种高精度液相脱氯剂,由如下组分组成:纳米氧化钙3-28%、余量为二氧化钛载体;脱氯剂通过采用二氧化钛为载体,硅溶胶和纳米氧化钙为复合涂层,液相脱氯剂的氯容为20%~30%。

[0012] 综上,目前国内外开发的脱氯剂主要用于气相脱氯过程,用于液相脱氯时的氯容仅为8~16%左右,氯容较低,耐水性差,机械强度差,易粉化和板结等缺点,不能满足装置长周期(12个月及以上)运转的需要。因此,如何对液相脱氯剂及其制备方法进行改进,以克服现有技术所存在的不足,依旧是本领域亟待解决的一个问题。

## 发明内容

[0013] 为了解决现有技术中液相脱氯剂存在的氯容较低,机械强度不高等缺陷,本发明的目的在于提供一种液相脱氯剂及其制备方法和用途,尤其涉及一种高效多孔泡沫状液相脱氯剂、其制备方法和用途。本发明的液相脱氯剂的氯容高、机械强度高,耐水性好,使用周期长,可满足装置长周期(12个月及以上)运转的需求。

[0014] 为达上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0015] 第一方面,本发明提供一种液相脱氯剂,所述液相脱氯剂包括多孔泡沫陶瓷载体和形成于所述多孔泡沫陶瓷载体孔隙内和表面的复合涂层,所述复合涂层包含粘结剂和纳米氧化物。

[0016] 本发明的液相脱氯剂,多孔泡沫陶瓷载体具有强度高、孔隙率高以及传质能力好的特点,在其上设置包含粘结剂和纳米氧化物的复合涂层,该复合涂层是一种凝胶涂层,在浸渍的过程中,在载体的表面和孔隙中均存在,但主要存在于载体的孔隙中,粘结剂促使更好的分散和浸渍,超细粒径的纳米氧化物可以保证氧化物均匀的分散在载体中,上述各因

素综合配合,使所得脱氯剂具有氯容高、机械强度高,耐水性好,使用周期长的优点。

[0017] 以下作为本发明优选的技术方案,但不作为对本发明提供的技术方案的限制,通过以下优选的技术方案,可以更好的达到和实现本发明的技术目的和有益效果。

[0018] 本发明对多孔泡沫陶瓷载体的外部形状不作限定,优选为扁圆柱型。

[0019] 优选地,所述多孔泡沫陶瓷载体的内部为三维网状结构,包括氧化硅和氧化铝的混合物。

[0020] 优选地,所述多孔泡沫陶瓷载体中,以氧化硅和氧化铝的总质量为100%计,氧化硅和氧化铝所占的质量百分比分别为10%~20%(例如10%、12%、15%、18%或20%等)和80%~90%(例如80%、82%、85%、88%或90%等)。部分氧化硅替代氧化铝有助于提高硬度,增加氧化硅的含量,有助于提高脱氯剂的强度,但是太多了不利于载体成型。

[0021] 优选地,所述复合涂层的厚度为5 $\mu$ m~500 $\mu$ m,例如5 $\mu$ m、10 $\mu$ m、20 $\mu$ m、35 $\mu$ m、50 $\mu$ m、60 $\mu$ m、70 $\mu$ m、85 $\mu$ m、100 $\mu$ m、120 $\mu$ m、130 $\mu$ m、150 $\mu$ m、170 $\mu$ m、180 $\mu$ m、200 $\mu$ m、220 $\mu$ m、245 $\mu$ m、270 $\mu$ m、300 $\mu$ m、330 $\mu$ m、360 $\mu$ m、400 $\mu$ m、430 $\mu$ m、455 $\mu$ m、470 $\mu$ m或500 $\mu$ m等,优选50 $\mu$ m~100 $\mu$ m。所述厚度可以通过测厚仪测试得到。

[0022] 优选地,所述粘结剂包括硅溶胶和水玻璃(也即液体硅酸钠)中的至少一种。

[0023] 优选地,所述纳米氧化物包括纳米氧化锌、纳米氧化钙和纳米氧化镁中的至少一种。

[0024] 优选地,所述纳米氧化物的平均粒径为1nm~200nm,例如1nm、3nm、5nm、8nm、10nm、15nm、20nm、30nm、35nm、50nm、60nm、80nm、100nm、115nm、130nm、150nm、170nm、180nm或200nm等,优选为……。

[0025] 优选地,所述纳米氧化物的质量为多孔泡沫陶瓷载体质量的5%~70%,例如5%、10%、15%、18%、20%、25%、30%、34%、38%、42%、46%、50%、55%、60%、65%或70%等,优选为5%~40%。

[0026] 复合涂层的厚度以及纳米氧化物的含量影响氯容和脱氯剂强度,为了获得更好的综合性能,优选上述的厚度和含量范围。

[0027] 本发明的多孔泡沫状液相脱氯剂,粘结剂和纳米氧化物复合涂层与多孔泡沫陶瓷载体之间的结合度高,涂层表面平整、不龟裂;复合涂层的厚度可控制在5 $\mu$ m~500 $\mu$ m之间,优选50 $\mu$ m~100 $\mu$ m,液相脱氯过程的传质阻力很小,氯容可达60%以上,使用周期长。

[0028] 第二方面,本发明提供如第一方面所述的液相脱氯剂的制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0029] (1) 制备包含粘结剂和纳米氧化物的凝胶;

[0030] (2) 将多孔泡沫陶瓷载体浸渍在步骤(1)所述凝胶中,浸渍后取出多孔泡沫陶瓷载体,吹出孔道中的残留凝胶并干燥;

[0031] (3) 焙烧,得到液相脱氯剂。

[0032] 本发明的方法简单,通过浸渍即可使包含粘结剂和纳米氧化物的凝胶负载到多孔泡沫陶瓷载体的表面及三维网状结构内部,获得性能优异的液相脱氯剂。

[0033] 本发明中,多孔泡沫陶瓷载体的制备方法为现有技术,本领域技术人员可参照现有技术公开的方法进行制备,示例性的制备方法包括:

[0034] 选择具有三维孔状结构的聚氨酯泡沫塑料模具,浸渍于制备好的原料(厂家一般

采用氧化铝、氧化硅、碳化硅、氧化锆等材料)混合浆料中,使混合浆料充分进入塑料模具内部,然后干燥,然后一定温度下焙烧,塑料模具被烧掉,然后得到与泡沫塑料模具形貌对应的多孔泡沫陶瓷。

[0035] 作为本发明所述方法的优选技术方案,步骤(1)所述凝胶中还包括表面活性剂。表面活性剂的加入可以使得后续干燥过程中凝胶涂层表面平整、不龟裂,有效地提高了涂层的热稳定性。

[0036] 优选地,所述表面活性剂包括聚乙二醇、吐温-80和十六烷基三甲基溴化铵中的至少一种。

[0037] 优选地,所述凝胶中表面活性剂的质量浓度为1%~3%,例如1%、1.3%、1.5%、1.7%、2%、2.2%、2.5%、2.8%或3%等。若质量浓度小于1%,会导致纳米氧化物分散不均匀,影响浸渍效果;若质量浓度大于3%,则会增加脱氯剂的成本。

[0038] 优选地,所述粘结剂包括硅溶胶和水玻璃(也即液体硅酸钠)中的至少一种。

[0039] 粘结剂和表面活性剂的选择会影响产品的性能,为了进一步提高产品的平整性、稳定性和致密性,优选前述的粘结剂和表面活性剂种类。

[0040] 优选地,步骤(1)包括:将粘结剂、纳米氧化物、表面活性剂和水混合,搅拌,得到凝胶。

[0041] 优选地,步骤(2)所述浸渍的时间为1h~2h,例如1h、1.2h、1.5h、1.8h或2h等。

[0042] 作为本发明所述方法的优选技术方案,步骤(2)所述多孔泡沫陶瓷载体在使用之前先经过步骤(1'),具体包括:对多孔泡沫陶瓷载体进行碱洗,然后用水洗涤至中性,干燥,备用。

[0043] 此优选技术方案,通过碱洗,除去载体表面的灰分及杂质,有利于提高凝胶与多孔泡沫陶瓷载体表面的结合度。碱洗使用的碱液例如可以是质量分数40%的氢氧化钠溶液。

[0044] 优选地,步骤(1')所述干燥的温度为100℃~120℃,例如100℃、105℃、110℃、115℃或120℃等;时间为1h~3h,例如1h、1.5h、2h或3h等。

[0045] 作为本发明所述方法的又一优选技术方案,步骤(2)还包括重复至少1次如下步骤直到达到要求的涂层厚度:将步骤(2)干燥后的多孔泡沫陶瓷载体浸渍在凝胶中,浸渍后取出多孔泡沫陶瓷载体,吹出孔道中的残留凝胶并干燥。

[0046] 本发明中,采用单次长时间浸渍的方式难以达到目标纳米氧化物含量。优选按照此优选技术方案进行重复步骤,且更优选在第一层快干的时候再浸渍才能挂第二层,以此类推。

[0047] 由于多孔泡沫陶瓷载体是致密的,可以通过控制浸渍凝胶的次数来控制复合涂层的厚度,降低液相脱氯过程的传质阻力。

[0048] 优选地,所述重复的次数为1次~30次,例如1次、2次、3次、5次、6次、8次、10次、12次、15次、17次、19次、20次、22次、24次、25次、28次或30次等。

[0049] 为了进一步保证产品氯容,重复的次数优选为1次~30次,进一步优选为5次~30次。

[0050] 优选地,步骤(3)所述焙烧的温度为300℃~500℃,例如300℃、325℃、350℃、370℃、380℃、400℃、425℃、440℃、460℃、480℃或500℃等。

[0051] 优选地,步骤(3)所述焙烧在空气气氛下进行。

[0052] 作为本发明所述方法的进一步优选技术方案,所述方法包括以下步骤:

[0053] (1)将多孔泡沫陶瓷载体进行碱洗,除去载体表面的灰分及杂质,用去离子水洗涤至中性,100℃~120℃干燥1h~3h,备用;

[0054] (2)将粘结剂、纳米氧化物、表面活性剂加入去离子水中,不断搅拌,得到乳白色凝胶,乳白色凝胶中表面活性剂的质量浓度为1~3%;

[0055] (3)将步骤(1)所得的多孔泡沫状陶瓷载体浸渍在步骤(2)的乳白色凝胶中1h~2h,取出后吹净孔道中的残留凝胶,烘干;

[0056] (4)重复至少1次步骤(3),直到达到要求的涂层厚度;

[0057] (5)经300℃~500℃空气气氛下焙烧,获得多孔泡沫状液相脱氯剂。

[0058] 第三方面,本发明提供一种如第一方面所述的液相脱氯剂的用途,所述液相脱氯剂用于重整生成油的液相脱氯过程。例如用于催化重整工段中液相产物脱除HCl。

[0059] 本发明未提及的技术均参照现有技术。

[0060] 与已有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0061] 本发明的多孔泡沫状液相脱氯剂,粘结剂和纳米氧化物复合涂层与多孔泡沫陶瓷载体之间的结合度高,涂层表面平整、不龟裂;复合涂层的厚度可控制在5μm~500μm之间,优选50μm~100μm,所述的脱氯剂的压碎强度>100N/cm,液相脱氯过程的传质阻力很小,在50℃时的穿透氯容可达60%以上,使用周期长。

[0062] 本发明所述的液相脱氯剂具有氯容高、机械强度高、耐水性强、易制备等优点,具有广阔的应用前景。

### 具体实施方式

[0063] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。

[0064] 为了更好地理解本发明,下面结合实施例进一步阐明本发明的内容,但本发明的内容不仅仅局限于下面的实施例。其目的仅在于更好的理解本发明的内容,而非限制本发明的保护范围。

[0065] 实施例中,粘结剂中的硅溶胶、水玻璃(液体硅酸钠)和表面活性剂中的聚乙二醇、吐温-80或十六烷基三甲基溴化铵均为市售常规试剂,容易得到;

[0066] 多孔泡沫陶瓷载体按照下述方法制备,所述方法包括:

[0067] (a)选择具有三维孔状结构的聚氨酯泡沫塑料模具,浸渍于制备好的原料混合浆料中,所述原料混合浆料为:氧化铝、氧化硅、田菁粉和稀硝酸(质量分数6%)和去离子水的混合物。

[0068] (b)使混合浆料充分进入塑料模具内部,120℃干燥10h,550℃焙烧6h,塑料模具被烧掉,得到与泡沫塑料模具形貌对应的多孔泡沫陶瓷。

[0069] 每100g多孔泡沫陶瓷,各原料的添加量为:氧化铝90g,氧化硅10g,田菁粉10g,稀硝酸(质量分数6%)50g,去离子水23g。

[0070] 将实施例中制备的脱氯剂压碎成一定目数的颗粒,量取一定数量的压碎过筛后的样品,振实填充于一定高径比的石英反应管中,置于定制加热炉内,调节反应温度50℃;混合气体通入反应管,进气浓度15000ppm,进气空速3000h<sup>-1</sup>,采用微机库伦测定仪取样测定尾端出口气HCl浓度,出口气体≤0.5ppm时判定穿透。

[0071] 实施例1

[0072] 本实施例提供一种液相脱氯剂,脱氯剂中硅溶胶和纳米氧化锌复合涂层的厚度为50 $\mu\text{m}$ ,纳米氧化锌的质量为多孔泡沫陶瓷载体质量的20%。

[0073] 所述液相脱氯剂的制备方法包括以下步骤:

[0074] (1) 将多孔泡沫陶瓷载体采用40%的氢氧化钠溶液浸泡清洗,除去载体表面的灰分及杂质,用去离子水洗涤至中性,在110 $^{\circ}\text{C}$ 干燥2h备用;

[0075] (2) 将硅溶胶、纳米氧化锌、聚乙二醇加入去离子水中,不断搅拌,得到乳白色凝胶;所述的凝胶中聚乙二醇的浓度为1%;

[0076] (3) 将步骤(1)所得的多孔泡沫陶瓷载体浸渍在步骤(2)的凝胶中1h,取出后吹净孔道中的残液,干燥10h,根据需要重复浸渍和干燥5次,直到达到要求的涂层负载量(也即达到要求的涂层厚度和纳米氧化锌含量),然后经500 $^{\circ}\text{C}$ 空气气氛下焙烧4h,获得多孔泡沫状液相脱氯剂。

[0077] 本实施例得到的液相脱氯剂具有下列性能:脱氯剂用于重整生成油的液相脱氯过程的氯容为35%。机械强度为150N/cm。

[0078] 实施例2

[0079] 本实施例提供一种液相脱氯剂,脱氯剂中硅溶胶和纳米氧化锌复合涂层的厚度为150 $\mu\text{m}$ ,纳米氧化锌的质量为多孔泡沫陶瓷载体质量的50%。

[0080] 所述液相脱氯剂的制备方法包括以下步骤:

[0081] (1) 将多孔泡沫陶瓷载体采用40%的氢氧化钠溶液浸泡清洗,除去载体表面的灰分及杂质,用去离子水洗涤至中性,在110 $^{\circ}\text{C}$ 干燥2h备用;

[0082] (2) 将硅溶胶、纳米氧化锌、吐温-80加入去离子水中,不断搅拌,得到乳白色凝胶;所述的凝胶中吐温-80的浓度为2%;

[0083] (3) 将步骤(1)所得的多孔泡沫陶瓷载体浸渍在步骤(2)的凝胶中1h,取出后吹净孔道中的残液,干燥10h,根据需要重复浸渍和干燥20次,直到达到要求的涂层负载量(也即达到要求的涂层厚度和纳米氧化锌含量),然后经500 $^{\circ}\text{C}$ 空气气氛下焙烧4h,获得多孔泡沫状液相脱氯剂。

[0084] 本实施例得到的液相脱氯剂具有下列性能:脱氯剂用于重整生成油的液相脱氯过程的氯容为60%。机械强度为105N/cm。

[0085] 实施例3

[0086] 本实施例提供一种液相脱氯剂,脱氯剂中硅溶胶和纳米氧化锌复合涂层的厚度为200 $\mu\text{m}$ ,纳米氧化锌的质量为多孔泡沫陶瓷载体质量的60%。

[0087] 所述液相脱氯剂的制备方法包括以下步骤:

[0088] (1) 将多孔泡沫陶瓷载体采用40%的氢氧化钠溶液浸泡清洗,除去载体表面的灰分及杂质,用去离子水洗涤至中性,在110 $^{\circ}\text{C}$ 干燥2h备用;

[0089] (2) 将硅溶胶、纳米氧化锌、吐温-80加入去离子水中,不断搅拌,得到乳白色凝胶;所述的凝胶中吐温-80的浓度为3%;

[0090] (3) 将步骤(1)所得的多孔泡沫陶瓷载体浸渍在步骤(2)的凝胶中1h,取出后吹净孔道中的残液,干燥10h,根据需要重复浸渍和干燥30次,直到达到要求的涂层负载量(也即达到要求的涂层厚度和纳米氧化锌含量),然后经500 $^{\circ}\text{C}$ 空气气氛下焙烧4h,获得多孔泡沫

状液相脱氯剂。

[0091] 本实施例得到的液相脱氯剂具有下列性能:脱氯剂用于重整生成油的液相脱氯过程的氯容为65%。机械强度为100/cm。

[0092] 实施例4

[0093] 本实施例提供一种液相脱氯剂,脱氯剂中硅溶胶和纳米氧化钙复合涂层的厚度为100 $\mu\text{m}$ ,纳米氧化钙的质量为多孔泡沫陶瓷载体质量的50%。

[0094] 所述液相脱氯剂的制备方法包括以下步骤:

[0095] (1) 将多孔泡沫陶瓷载体采用40%的氢氧化钠溶液浸泡清洗,除去载体表面的灰分及杂质,用去离子水洗涤至中性,在110 $^{\circ}\text{C}$ 干燥2h备用;

[0096] (2) 将硅溶胶、纳米氧化钙、十六烷基三甲基溴化铵加入去离子水中,不断搅拌,得到乳白色凝胶;所述的凝胶中十六烷基三甲基溴化铵的浓度为3%;

[0097] (3) 将步骤(1)所得的多孔泡沫陶瓷载体浸渍在步骤(2)的凝胶中1h,取出后吹净孔道中的残液,干燥10h,根据需要重复浸渍和干燥5次,直到达到要求的涂层负载量(也即达到要求的涂层厚度和纳米氧化钙含量),然后经500 $^{\circ}\text{C}$ 空气气氛下焙烧4h获得多孔泡沫状液相脱氯剂。

[0098] 本实施例得到的液相脱氯剂具有下列性能:脱氯剂用于重整生成油的液相脱氯过程的氯容为30%。机械强度为120N/cm。

[0099] 实施例5

[0100] 本实施例提供一种液相脱氯剂,脱氯剂中硅溶胶和纳米氧化镁复合涂层的厚度为150 $\mu\text{m}$ ,纳米氧化镁的质量为多孔泡沫陶瓷载体质量的40%。

[0101] 所述液相脱氯剂的制备方法包括以下步骤:

[0102] (1) 将多孔泡沫陶瓷载体采用40%的氢氧化钠溶液浸泡清洗,除去载体表面的灰分及杂质,用去离子水洗涤至中性,在110 $^{\circ}\text{C}$ 干燥2h备用;

[0103] (2) 将硅溶胶、纳米氧化镁、十六烷基三甲基溴化铵加入去离子水中,不断搅拌,得到乳白色凝胶;所述的凝胶中十六烷基三甲基溴化铵的浓度为3%;

[0104] (3) 将步骤(1)所得的多孔泡沫陶瓷载体浸渍在步骤(2)的凝胶中1h,取出后吹净孔道中的残液,干燥10h,根据需要重复浸渍和干燥20次,直到达到要求的涂层负载量(也即达到要求的涂层厚度和纳米氧化镁含量),然后经500 $^{\circ}\text{C}$ 空气气氛下焙烧4h,获得多孔泡沫状液相脱氯剂。

[0105] 本实施例得到的液相脱氯剂具有下列性能:脱氯剂用于重整生成油的液相脱氯过程的氯容为40%。机械强度为115N/cm。

[0106] 实施例6

[0107] 本实施例提供一种液相脱氯剂,脱氯剂中水玻璃和纳米氧化锌钙复合涂层的厚度为180 $\mu\text{m}$ ,纳米氧化锌钙的质量为多孔泡沫陶瓷载体质量的55%。

[0108] 所述液相脱氯剂的制备方法包括以下步骤:

[0109] (1) 将多孔泡沫陶瓷载体采用40%的氢氧化钠溶液浸泡清洗,除去载体表面的灰分及杂质,用去离子水洗涤至中性,在110 $^{\circ}\text{C}$ 干燥2h备用;

[0110] (2) 将水玻璃、纳米氧化锌和纳米氧化钙、十六烷基三甲基溴化铵加入去离子水中,不断搅拌,得到乳白色凝胶;所述的凝胶中十六烷基三甲基溴化铵的浓度为3%;

[0111] (3) 将步骤(1)所得的多孔泡沫陶瓷载体浸渍在步骤(2)的凝胶中1h,取出后吹净孔道中的残液,干燥10h,根据需要重复浸渍和干燥30次,直到达到要求的涂层负载量(也即达到要求的涂层厚度和纳米氧化锌含量),然后经500℃空气气氛下焙烧4h,获得多孔泡沫状液相脱氯剂。

[0112] 本实施例得到的液相脱氯剂具有下列性能:脱氯剂用于重整生成油的液相脱氯过程的氯容为65%。机械强度为110N/cm。

[0113] 实施例7

[0114] 除了不加入聚乙二醇,其他制备方法和条件与实施例1相同。

[0115] 本实施例得到的液相脱氯剂具有下列性能:脱氯剂用于重整生成油的液相脱氯过程的氯容为30%。机械强度为150N/cm。

[0116] 比较例1

[0117] 按照中国专利CN 109453735A(一种蜂窝状液相脱氯剂、其制备方法及其应用)提供的一种高精度液相脱氯剂,由如下组分组成:纳米氧化钙3%~28%、余量为二氧化钛载体;脱氯剂通过采用二氧化钛为载体,硅溶胶和纳米氧化钙为复合涂层,液相脱氯剂的氯容为20%~30%。

[0118] 对比例2

[0119] 本对比例为市售液相脱氯剂。

[0120] 在实验室氯容评价实验时,如果压降高了就代表脱氯剂可能板结,耐水性差。经过试验,本发明实施例的脱氯剂的压降 $\leq 0.01\text{MPa}$ ,不存在板结的现象。对比例2采用了市售常见脱氯剂进行了同等条件试验,压降为 $0.05\text{MPa}$ ,出现板结现象。由此说明,本发明的液相脱氯剂的耐水性好,优于市售产品。

[0121] 从实施例和比较例的对比来看,本发明采用扁圆柱型的、内部为三维网状的多孔泡沫陶瓷载体,其组成包含氧化硅和氧化铝混合物,所得脱氯剂的机械强度明显高于单一的氧化钛载体,且本发明采用的载体为多孔泡沫状,传质能力优于蜂窝状载体。本发明优选采用以纳米氧化锌为主的活性金属氧化物浸渍负载在载体上,氧化锌的脱氯能力明显优于碳酸钙,氯容可达60%以上,优于对比例技术的液相脱氯剂的氯容。

[0122] 本发明的实施例可以理解在不脱离本发明的原理和精神的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型,本发明的范围由所附权利要求及其等同物限定。

[0123] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的详细方法,但本发明并不局限于上述详细方法,即不意味着本发明必须依赖上述详细方法才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。