



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106916921 B

(45)授权公告日 2019.06.18

(21)申请号 201510996594.0

(22)申请日 2015.12.28

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106916921 A

(43)申请公布日 2017.07.04

(73)专利权人 正大能源材料(大连)有限公司

地址 116036 辽宁省大连市甘井子区营城子工业园营升路7号

(72)发明人 周彤 程鸿魁 王凤 周君梦

陈志坚 李丽 袁龙

(74)专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司

公司 21002

代理人 马驰

(51)Int.Cl.

C21C 7/06(2006.01)

(56)对比文件

CN 101147865 A,2008.03.26,全文.

CN 103223341 A,2013.07.31,全文.

CN 104785274 A,2015.07.22,全文.

US 2006/0183626 A1,2006.08.17,全文.

郭宪吉.“从失活的油脂加氢催化剂中回收镍”.《工业催化》.2003,第11卷(第4期),第41页左栏第13-18行、右栏第1-3行、右栏倒数第1-3行.

审查员 涂洵

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种利用废油脂加氢催化剂制备脱氧剂的方法

(57)摘要

本发明涉及一种回收利用废油脂加氢催化剂制备脱氧剂的方法。该方法采用由废油脂加氢催化剂制备的碳酸盐混合物、少量的粘结剂及去离子水作为原料,按照一定比例混合均匀,经过挤条机成型后制备成脱氧剂。与现有技术相比,本发明利用废油脂加氢催化剂作为原料,提供了一种新的废油脂加氢催化剂的制备脱氧剂的方法,不仅实现了废油脂加氢催化剂的再利用,而且简化了操作工艺,大大降低了生产成本,同时可以使产品脱氧剂达到高精度脱氧要求。

1. 一种废油脂加氢催化剂回收利用制备脱氧剂的方法,其特征在于:

将含有镍的废油脂加氢催化剂在300~600℃焙烧后,焙烧后的废油脂加氢催化剂与水配制成催化剂质量百分数为20%~50%的混合液,向混合液中加入酸进行酸溶,所述酸的加入量以酸溶后的混合液pH达到2~3为准;然后再向混合液中加入碱进行中和到液体pH=10~12,洗涤、过滤、烘干后得干粉;干粉中加入粘结剂及水进行混合后,经过挤条机成型后烘干、在300~450℃温度下焙烧2.5~4小时后制备成脱氧剂;所述的酸为硫酸或盐酸,投加的硫酸是硫酸质量百分数为10%~50%的硫酸水溶液,投加的盐酸是盐酸质量百分数为8%~18%的盐酸水溶液;酸与废油脂加氢催化剂的摩尔比为1:1.2~1.5。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述含有镍的废油脂加氢催化剂为用于油脂加氢反应后的镍基加氢催化剂,其主要活性组分为镍,废油脂加氢催化剂中镍元素的质量百分数为25%~78%。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于:废油脂加氢催化剂中还含有镁、硅、硫、钴、铝、钙、磷、铁或钛。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:废油脂加氢催化剂焙烧时间为2~4小时。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述的碱为碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠中的一种或二种以上。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述的粘结剂为高岭土、高硅大孔拟薄水铝石、硅溶胶、水泥、白炭黑、田菁粉、凹凸棒土、Na基膨润土、钙基膨润土的其中的一种或几种,其比例为烘干后的干粉的1~30wt%。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所加的水的质量为烘干后的干粉的40~60 wt%。

一种利用废油脂加氢催化剂制备脱氧剂的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种利用废油脂加氢催化剂进行焙烧、酸溶后加碱沉淀,洗涤、烘干后再加入粘结剂和水,挤条成型脱氧剂的方法。

背景技术

[0002] 油脂加氢是在镍基催化剂的作用下,将熔点较低的液态油脂加氢,使其转化成熔点较高的固态硬化油。该行业每年产生大量的废催化剂,调查发现,国内多家油脂加氢装置油脂氢化后产生的废催化剂被当作工业废料堆积在工厂中,既污染了环境,又浪费了资源。

[0003] 废油脂加氢催化剂的处理方法主要有酸煮法,焚烧法,皂化酸煮法和有机萃取法等。徐德林等采用酸煮法对加氢废催化剂进行再生,由于酸溶后的油脂只能通过萃取分离,分离不够完全会导致硫酸盐中还含有油脂。

[0004] 当前应用比较多的脱氧剂是铁系和锰系的,最大的脱氧能力只能达到ppm级,而镍基脱氧剂的最大脱氧能力能达到ppb级,且氧容量高达20ml/g。经文献调研发现,镍基脱氧剂的镍质量分数在20%~43%之间,而镍基废油脂加氢催化剂的组成中镍质量分数在25%-78%之间,完全符合化学脱氧剂的组成,因此,将废油脂加氢催化剂经过一系列处理后作为脱氧剂进行使用,既能使废油脂加氢催化剂得到回收利用,又能使制备的脱氧剂达到较高的氧容量和脱氧精度。

发明内容

[0005] 本发明是一种利用废油脂加氢催化剂进行焙烧、酸溶后加碱沉淀,洗涤、烘干后再加入粘结剂和水,挤条成型为脱氧剂的方法。该方法的具体工艺如下:

[0006] (1) 将废油脂加氢催化剂进行元素分析,主要测定其中Ni、Mg、Si的含量。并根据其中的Ni含量来判断该废油脂加氢催化剂原料经处理后是否能达到脱氧剂使用指标。

[0007] (2) 将废油脂加氢催化剂在300~600℃温度下焙烧后,配成20~50wt%的浓度后加入体积分数10%~50%的酸进行酸溶,再加入一定量的碱进行中和到PH值为10~12后,洗涤、过滤、烘干后得干粉,加入粘结剂及水进行混合后,经过挤条机成型后烘干,在300~450℃下焙烧后制备成脱氧剂。

[0008] 所述的酸为硫酸、盐酸。

[0009] 所述的碱为碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠。

[0010] 所述的粘结剂为高岭土、高硅大孔拟薄水铝石、硅溶胶、水泥、白炭黑、低硅大孔拟薄水铝石、田菁粉、凹凸棒土、Na基膨润土、钙基膨润土等其中的一种。含量为烘干后的干粉的1~30wt%。

[0011] 当加入粘结剂并混合均匀后,所加入的水量为烘干后的干粉的40~60wt%。

[0012] 本发明的优点在于本发明利用废油脂加氢催化剂作为原料,提供了一种新的废油脂加氢催化剂的综合利用方法,不仅实现了废油脂加氢催化剂的再利用,而且简化了操作工艺,大大降低了生产成本,同时可以使产品脱氧剂达到了高氧容,高脱氧精度的要求:强

度能达到100N/cm,脱氧容量最高可达23g/ml,脱氧精度能达到10ppb以下。

附图说明

[0013] 图1为实施例12及13,在350℃及400℃焙烧温度下XRD谱图。

[0014] 表1废油脂加氢催化剂经焙烧后的XRF分析结果

[0015]

名称	含量%
NiO	83.23
SiO ₂	11.66
MgO	3.59
SO ₃	0.69
CoO	0.38
Al ₂ O ₃	0.09
CaO	0.07
P ₂ O ₅	0.05
Fe ₂ O ₃	0.02
TiO ₂	71ppm
Cl	0.07

[0016] 该样品进行电感耦合等离子体光谱仪(ICP-AES)元素分析,结果如表2所示:

[0017] 表2废油脂加氢催化剂经焙烧后的ICP元素分析结果

[0018]

名称	含量
镍(Ni)	41.92%
Mg	1.337%
Si	4.799%
Co	1961mg/kg
Ca	237mg/kg
Cu	未检出*
Fe	13mg/kg
Pb	未检出*
Sr	4mg/kg
Zn	18mg/kg
Al	378mg/kg
Na	357mg/kg
K	25mg/kg
P	96mg/kg

[0019] 表3不同实施例所制备的样品强度、氧容量及脱氧精度(脱氧条件为温度为400度下,原料气氧含量为2013.4ppm,空速为2000h⁻¹)

实施例	径向抗压碎强度N/cm	脱氧容量ml/g	脱氧精度ppb
1	18.5	16.07	6.5
2	97.8	11.06	8.2
3	44.8	12.35	7.3
4	74.8	11.66	5.7
5	66.6	13.59	15.1
6	80.7	14.78	15.4
[0020] 7	69.3	15.5	10.8
8	58.5	10.24	9.8
9	227.2	8.71	9.6
10	81.4	13.6	9.5
11	145.34	17.97	7.5
12	117.77	21.16	5.4
13	125.85	23.29	5.3
14	122.30	21.78	6.7
15	140.78	18.5	8.5

具体实施方式

[0021] 下面通过具体实施例对利用由废油脂加氢催化剂制备脱氧剂的方法予以进一步说明,但本发明并不因此而受到任何限制。以下所述使用的废油脂加氢催化剂(表1和表2)中经ICP检测镍质量分数为41.92%。

[0022] 实施例1

[0023] 将废油脂加氢催化剂在400℃温度下焙烧3小时后,配成质量浓度30%的浓度后加入质量分数30%的硫酸进行酸溶至PH=2,再加入碳酸钠进行中和到PH值为10后,洗涤、过滤、烘干后得干粉,加入干粉质量15%的高岭土及干粉质量50%的水进行混合后,经过挤条机成型后烘干、在350℃下焙烧3小时后制备成脱氧剂。

[0024] 实施例2

[0025] 将废油脂加氢催化剂在350℃温度下焙烧3小时后,配成10%的质量浓度后加入质量分数50%的硫酸进行酸溶,再加入碳酸钾进行中和到PH值为10后,洗涤、过滤、烘干后得干粉,加入干粉质量15%的高岭土及干粉质量50%的水进行混合后,经过挤条机成型后烘干、在350℃下焙烧3小时后制备成脱氧剂。

[0026] 实施例3

[0027] 将废油脂加氢催化剂在350℃温度下焙烧2.5小时后,配成20%的质量浓度后加入质量分数40%的硫酸进行酸溶,再加入碳酸钠进行中和到PH值为11后,洗涤、过滤、烘干后得干粉,加入干粉质量15%的高硅大孔拟薄水铝石及干粉质量50%的水进行混合后,经过挤条机成型后烘干、在350℃下焙烧后3.5小时制备成脱氧剂。

[0028] 实施例4

[0029] 将废油脂加氢催化剂在350℃温度下焙烧2小时后,配成10%的质量浓度后加入质量分数18%的盐酸进行酸溶,再加入碳酸钠进行中和到PH值为11后,洗涤、过滤、烘干后得干粉,加入干粉量15%的水泥及干粉质量50%的水进行混合后,经过挤条机成型后烘干、在350℃下焙烧2小时后制备成脱氧剂。

[0030] 实施例5

[0031] 将废油脂加氢催化剂在400℃温度下焙烧3小时后,配成30%的质量浓度后加入体积分数10%的盐酸进行酸溶,再加入碳酸钠进行中和到PH值为11后,洗涤、过滤、烘干后得干粉,加入干粉量15%的高岭土及干粉质量50%的水进行混合后,经过挤条机成型后烘干、在350℃下焙烧4小时后制备成脱氧剂。

[0032] 实施例6

[0033] 将废油脂加氢催化剂在500℃温度下焙烧4小时后,配成30%的质量浓度后加入质量分数10%的盐酸进行酸溶,再加入碳酸钠进行中和到PH值为11后,洗涤、过滤、烘干后得干粉,加入干粉量2%的硅溶胶及干粉质量40%的水进行混合后,经过挤条机成型后烘干、在350℃下焙烧3小时后制备成脱氧剂。

[0034] 实施例7

[0035] 将废油脂加氢催化剂在600℃温度下焙烧2小时后,配成40%的质量浓度后加入质量分数5%的盐酸进行酸溶,再加入碳酸钠进行中和到PH值为11后,洗涤、过滤、烘干后得干粉,加入干粉量5%的高岭土及干粉质量40%的水进行混合后,经过挤条机成型后烘干、在350℃下焙烧3小时后制备成脱氧剂。

[0036] 实施例8

[0037] 将废油脂加氢催化剂在600℃温度下焙烧3小时后,配成50%的质量浓度后加入质量分数10%的硫酸进行酸溶,再加入碳酸钠进行中和到PH值为11后,洗涤、过滤、烘干后得干粉,加入干粉量15%的高岭土及干粉质量50%的水进行混合后,经过挤条机成型后烘干、在450℃下焙烧2小时后制备成脱氧剂。

[0038] 实施例9

[0039] 将废油脂加氢催化剂在500℃温度下焙烧3小时后,配成30%的质量浓度后加入质量分数12%的盐酸进行酸溶,再加入一定量的碳酸钠进行中和到PH值为11后,洗涤、过滤、烘干后得干粉,加入干粉量15%的白炭黑及干粉质量60%的水进行混合后,经过挤条机成型后烘干、在450℃下焙烧2小时后制备成脱氧剂。

[0040] 实施例10

[0041] 将废油脂加氢催化剂在500℃温度下焙烧3小时后,配成30%的质量浓度后加入质量分数12%的盐酸进行酸溶,再加入一定量的碳酸钠进行中和到PH值为11后,洗涤、过滤、烘干后得干粉,加入干粉量15%的低硅大孔拟薄水铝石及干粉质量50%的水进行混合后,经过挤条机成型后烘干、在400℃下焙烧3小时后制备成脱氧剂。

[0042] 实施例11

[0043] 将废油脂加氢催化剂在500℃温度下焙烧3小时后,配成30%的质量浓度后加入质量分数12%的盐酸进行酸溶,再加入碳酸钠进行中和到PH值为11后,洗涤、过滤、烘干后得干粉,加入干粉量15%的田菁胶及干粉质量50%的水进行混合后,经过挤条机成型后烘干、在450℃下焙烧3小时后制备成脱氧剂。

[0044] 实施例12

[0045] 将废油脂加氢催化剂在400℃温度下焙烧3小时后,配成30%的质量浓度后加入质量分数30%的硫酸进行酸溶,再加入碳酸钠进行中和到PH值为10后,洗涤、过滤、烘干后得干粉,加入干粉量15%的凹凸棒土及干粉质量50%的水进行混合后,经过挤条机成型后烘干、在400℃下焙烧3小时后制备成脱氧剂。

[0046] 实施例13

[0047] 将废油脂加氢催化剂在400℃温度下焙烧3小时后,配成30%的质量浓度后加入质量分数30%的硫酸进行酸溶,再加入碳酸钠进行中和到PH值为10后,洗涤、过滤、烘干后得干粉,加入干粉量15%的钠基膨润土及干粉质量50%的水进行混合后,经过挤条机成型后烘干、在350℃下焙烧3小时后制备成脱氧剂。

[0048] 实施例14

[0049] 将废油脂加氢催化剂在400℃温度下焙烧3小时后,配成30%的质量浓度后加入质量分数30%的硫酸进行酸溶,再加入碳酸钠进行中和到PH值为10后,洗涤、过滤、烘干后得干粉,加入干粉量15%的钠基膨润土及干粉质量50%的水进行混合后,经过挤条机成型后烘干、在350℃下焙烧3小时后制备成脱氧剂。

[0050] 实施例15

[0051] 将废油脂加氢催化剂在400℃温度下焙烧3小时后,配成30%的质量浓度后加入质量分数30%的硫酸进行酸溶,再加入碳酸钠进行中和到PH值为10后,洗涤、过滤、烘干后得干粉,加入干粉量30%的钠基膨润土及干粉质量60%的水进行混合后,经过挤条机成型后烘干、在400℃下焙烧3小时后制备成脱氧剂。

[0052] 与现有技术相比,本发明利用利用废油脂加氢催化剂作为原料,提供了一种新的废油脂加氢催化剂的综合利用方法,不仅实现了废油脂加氢催化剂的再利用,而且简化了操作工艺,大大降低了生产成本,同时可以使产品脱氧剂达到了高氧容,高脱氧精度的要求:强度能达到100N/cm,脱氧容量最高可达23g/ml,脱氧精度能达到10ppb以下。

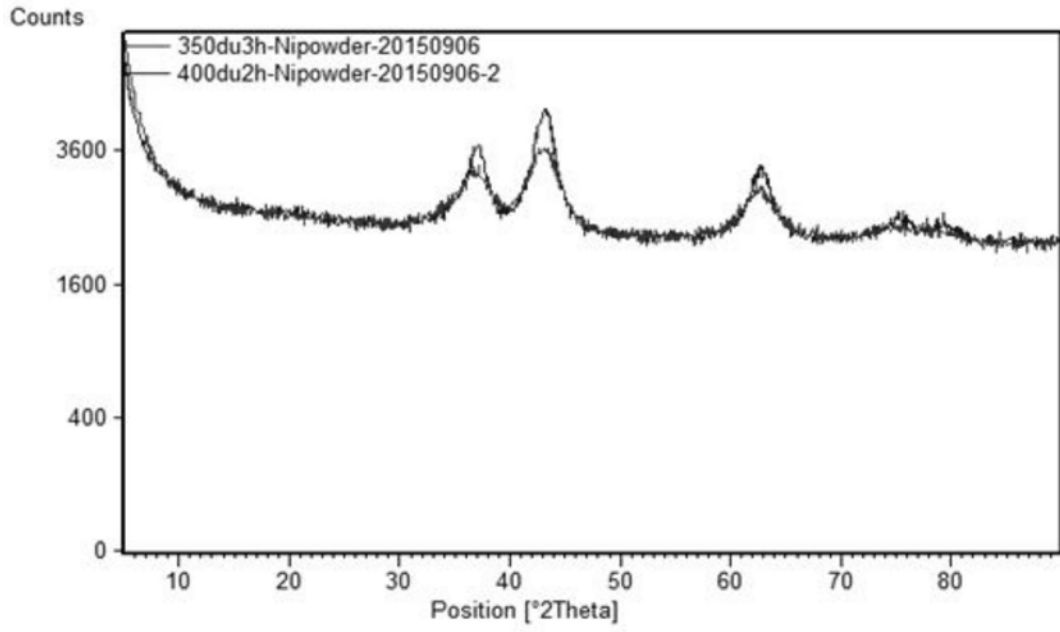


图1