



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108067273 B

(45)授权公告日 2020.08.11

(21)申请号 201611011636.1

CN 102051483 A,2011.05.11

(22)申请日 2016.11.17

CN 1865460 A,2006.11.22

(65)同一申请的已公布的文献号

US 4657745 A,1987.04.14

申请公布号 CN 108067273 A

CN 102041388 A,2011.05.04

CN 105709853 A,2016.06.29

(43)申请公布日 2018.05.25

US 5254513 A,1993.10.19

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司

CN 101684523 A,2010.03.31

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22号

CN 101500944 A,2009.08.05

专利权人 中国石油化工股份有限公司抚顺  
石油化工研究院

刘公召等.从废加氢催化剂中提取钼的研究.  
《矿冶工程》.2010,第30卷(第2期),

张文朴.从废催化剂回收钨、钼、钴、铝的研究  
进展评述.《中国资源综合利用》.2005,(第11  
期),

(72)发明人 安晟 隋宝宽 刘文洁 彭冲

彭绍忠

李富荣等.废钼镍催化剂回收技术现状与分析.  
《中国资源综合利用》.2011,第29卷(第11  
期),

(51)Int.Cl.

B01J 27/19(2006.01)

B01J 23/94(2006.01)

C10G 45/08(2006.01)

C10G 49/04(2006.01)

施友富等.废催化剂中钼和钒的分离.《中国  
钼业》.2004,第28卷(第2期),

审查员 魏涛

(56)对比文件

CN 102925690 A,2013.02.13

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种加氢处理催化剂的制备方法

(57)摘要

本发明公开一种加氢处理催化剂的制备方法,包括如下内容:(1)将钼镍系废催化剂进行微波处理、粉碎;(2)将粉碎后的催化剂一部分与碱混合,得滤液1和固体1;另一部分在含硫化氢的水蒸气气氛下同酸进行反应,得到铝盐溶液和固体2;制备出碱式碳酸镍;(3)将步骤(2)中滤液1和铝盐溶液反应得到拟薄水铝石和滤液2;向滤液2中加入Na<sub>2</sub>S溶液,生成MoS<sub>3</sub>沉淀,过滤后制备成MoO<sub>3</sub>;(4)将步骤(2)中固体1加入酸,加入Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>制备成碱式碳酸镍;(5)将拟薄水铝石制备出所需的载体;将所得氧化钼和碱式碳酸镍配置成所需的钼镍磷溶液,制得催化剂。该方法利用钼镍系废催化剂制备加氢处理催化剂具有工艺简单,生产成本低等特点。

CN 108067273 B

1. 一种加氢处理催化剂的制备方法,其特征在于:包括如下内容:

(1) 将钼镍系废加氢催化剂进行抽提、微波处理、粉碎;

(2) 将粉碎后的催化剂两部分,一部分与碱混合,进行高温焙烧,将焙烧后催化剂进行热水浸渍、过滤,得滤液1和固体1;另一部分在含硫化氢的水蒸气气氛下同酸进行反应,反应完毕后过滤,得到铝盐溶液和固体2;将固体2进行氧化后加入水,过滤得到氧化钼和硫酸镍溶液;向硫酸镍溶液中加入碳酸盐,制备出碱式碳酸镍;

(3) 将步骤(2)中滤液1和铝盐溶液反应得到拟薄水铝石和滤液2;向滤液2中加入 $\text{Na}_2\text{S}$ 溶液,生成 $\text{MoS}_3$ 沉淀,过滤后制备成 $\text{MoO}_3$ ;

(4) 将步骤(2)中固体1加入酸,采用碱溶液调整pH值除去溶液中Al,然后加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  制备成碱式碳酸镍;

(5) 将拟薄水铝石制备出所需的载体;将所得氧化钼和碱式碳酸镍配置成所需的钼镍磷溶液,浸渍在载体上,经干燥、焙烧,制得催化剂;

其中,步骤(1)中,所述微波处理微波频率为915~2450 MHz,所述微波处理在气态甲醇和氮气的混合气氛下进行;

步骤(2)中,粉碎后的一部分催化剂与碱混合时,碱与该部分催化剂按 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 计的摩尔比值为4~1,所述高温焙烧的温度为850℃~1000℃。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(1)所述的钼镍系废加氢催化剂按重量含量计含有催化剂固体70~90%,石油馏分10~30%,抽提后的催化剂中氧化镍的重量含量为3~10%,氧化钼的重量含量为10~25%。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述抽提采用的有机溶剂为甲苯、石油醚、乙醇中的一种或几种,抽提温度为80~110℃。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述微波处理的时间为3~8h,所述粉碎为粉碎粒度至200~400目。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述混合气氛,气态甲醇和氮气的体积比为1:3~1:5。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(2)中粉碎后的催化剂按照质量比2:1~4:1分为两部分;碱为氢氧化钠或碳酸钠,热水浸渍温度为85~110℃,热水浸渍时,热水与焙烧后催化剂的液固体积比为7~3。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(2)中含硫化氢的水蒸气气氛同硫化氢的体积比范围为9:1~20:1,反应温度110~180℃,压力为2~10 MPa;酸为硫酸、盐酸、硝酸中的一种或几种,碳酸盐为碳酸钠或碳酸氢钠。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(3)中 $\text{Na}_2\text{S}$ 溶液质量浓度为5~30%。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(4)中pH值控制在5.2~7.0。

10. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(5)中干燥温度为100~180℃,干燥时间为2~5h,焙烧温度为400~600℃,焙烧时间为2~4h。

## 一种加氢处理催化剂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种加氢处理催化剂的制备方法,具体地说涉及一种利用钼镍系废催化剂制备加氢处理催化剂的方法,特别是针对馏分油钼镍系加氢催化剂。

### 技术背景

[0002] 在现代炼油和化学工业中,90%以上的化学反应时通过催化过程实现的,催化剂成为实现炼油与化工的新工艺新产品的开发关键。但是催化剂转变为废催化剂时,对环境势必造成一定的危害。目前渣油加氢催化剂基本寿命为8000小时,每套渣油加氢装置每年要产生几百吨的废催化剂,国内目前已有渣油加氢装置十几套,每年国内渣油废催化剂可达上万吨。渣油加氢催化剂上钼镍活性金属含量相对其他催化剂低,催化剂回收企业目前主要考虑的是金属回收问题,对于氧化铝载体基本作为废渣给水泥或者陶瓷企业使用,载体利用率太低。活性金属和氧化铝回收再利用成为目前催化剂研究的一个重要方向。

[0003] 目前关于铝基废催化剂回收金属的技术比较多。CN941106479.6提出火法回收废催化剂中的Ni,该方法需要较高的焙烧温度。CN200910020761.2提出从含钼废催化剂中回收金属的方法,该方法是将催化剂粉碎,然后与纯碱混合反应等提出Mo。CN200910020761.2公布了一种催化剂铝基废催化剂中回收钼的方法,该方法也是将催化剂粉碎,与碱混合煅烧等,提取钼。CN200410050503.6公布了一种利用含钒废催化剂生产五氧化二钒的方法,该方法是先脱除沉积油,粉碎,浸出等回收依次钒酸钠和钼酸钠,再焙烧,浸出,二次回收钒酸钠和钼酸钠,最后制得五氧化钒。US4544533公开了从废负载型加氢处理催化剂中回收金属的方法,该方法采用焙烧出去焦炭和含硫残渣,然后从废催化剂中浸取金属。US4514369公开了通过液液萃取分离等方法获得废催化剂上的金属。现有的废催化剂再利用,主要是考虑金属的回收或者更换装置再次利用,金属单纯的回收,导致大量的氧化铝载体浪费,而废催化剂更换装置是无法满足所有废旧催化剂再利用。

### 发明内容

[0004] 针对现有技术不足,本发明提供一种钼镍废催化剂回收制备新催化剂的方法。本方法具有工艺简单,处理成本低等特点。

[0005] 一种加氢处理催化剂的制备方法,包括如下内容:

[0006] (1)将钼镍系废催化剂进行抽提、微波处理、粉碎;

[0007] (2)将粉碎后的催化剂两部分,一部分与碱混合,进行高温焙烧,将焙烧后催化剂进行热水浸渍、过滤,得滤液1和固体1;另一部分在含硫化氢的水蒸气气氛下同酸进行反应,反应完毕后过滤,得到铝盐溶液和固体2;将固体2进行氧化后加入水,过滤得到氧化钼和硫酸镍溶液;向硫酸镍溶液中加入碳酸盐,制备出碱式碳酸镍;

[0008] (3)将步骤(2)中滤液1和铝盐溶液反应得到拟薄水铝石和滤液2;向滤液2中加入 $\text{Na}_2\text{S}$ 溶液,生成 $\text{MoS}_3$ 沉淀,过滤后制备成 $\text{MoO}_3$ ;

[0009] (4)将步骤(2)中固体1加入酸,采用碱溶液调整pH值除去溶液中Al,然后加入

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>制备成碱式碳酸镍；

[0010] (5)将拟薄水铝石制备出所需的载体；将所得氧化钼和碱式碳酸镍配置成所需的钼镍磷溶液，浸渍在载体上，经干燥、焙烧，制得催化剂。

[0011] 上述方法中，步骤(1)所述的钼镍系废加氢催化剂按重量含量计含有催化剂固体70~90%，石油馏分10~30%，抽提后的催化剂中氧化镍的重量含量为3~10%，氧化钼的重量含量为10~25%。所述抽提采用的有机溶剂为甲苯、石油醚、乙醇等，抽提温度为80~110℃。所述微波处理微波频率为915~2450 MHz，处理时间为3~8h。所述微波处理优选在气态甲醇和氮气的混合气氛下进行，气态甲醇和氮气的体积比为1:3~1:5。在气态甲醇和氮气的混合气氛下进行微波处理，有利于进一步降低钼镍金属与氧化铝载体间的作用力，提高了后续的钼镍金属与氧化铝的高效分离，研究结果表明该过程还能起到提高催化剂活性的作用。所述粉碎为粉碎粒度至200~400目，最好为300~400目。

[0012] 上述方法中，步骤(2)中粉碎后的催化剂按照质量比2:1~4:1分为两部分，；碱可以为氢氧化钠或碳酸钠等，碱与粉碎后的催化剂按Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>计的摩尔比为4~1，最好为2.5~1.5；焙烧温度为700~1000℃，最好为850~950℃，热水浸渍温度85~110℃，液固体积比为7~3，最好为6~4。

[0013] 上述方法中，步骤(2)中含硫化氢的水蒸气气氛同硫化氢的体积比范围为9:1~20:1，反应温度110~180℃，最好为130~160℃，压力为2~10 MPa，最好为5~10MPa；酸可以为硫酸、盐酸、硝酸等，碳酸盐可以为碳酸钠、碳酸氢钠等。

[0014] 上述方法中，步骤(3)中Na<sub>2</sub>S溶液浓度为5~30%，最好为10~20%。

[0015] 上述方法中，步骤(4)中pH值控制在5.2~7.0，最好控制在6.0~7.0。

[0016] 上述方法中，步骤(5)中干燥温度为100~180℃，干燥时间为2~5h，焙烧温度为400~600℃，焙烧时间为 2~4h。

[0017] 本发明方法能够有效回收工业运转后钼镍系废催化剂中的活性金属和氧化铝，是一种环境友好的载体制备方法。与现有技术相比，微波处理产生的热应力能够钼镍金属与氧化铝分开，提高金属和氧化铝的回收效率；能够有效回收氧化铝制备成加氢催化剂载体；钼镍活性金属能够进行回收，重新制备成金属溶液；本方法能够使得催化剂循环经济使用，改善了环境状况，提高催化剂经济效益。

## 具体实施方式

[0018] 下面结合实施例来进一步说明本发明的作用及效果。

[0019] 实例1

[0020] 取工业运转后钼镍系催化剂进行抽提脱油，微波干燥，微波频率为2450MHz，处理时间为5h；称取催化剂1000g，粉碎至300目；称取碳酸钠934g，与750g废催化剂进行均匀混合，900℃焙烧4h；用90℃的5000g热水进行浸取，过滤，得偏铝酸钠溶液和氧化镍滤渣，向氧化镍中加入稀硫酸，缓慢加入20%氢氧化钠溶液，控制pH值为6.0，直至铝离子完全沉淀，再向溶液中加入碳酸钠，控制pH值为8.3，得到47g碱式碳酸镍沉淀；将250g废催化剂加入到1L高压釜中，加入800g浓硫酸，通入硫化氢气体和少量水蒸气，体积比为15:1，同时升温至150℃，保持高压釜压力为8 MPa，恒温处理3小时，然后过滤，得硫酸铝溶液和硫化钼等滤渣；将硫化钼滤渣加入到双氧水中，过滤得到36.8g氧化钼和硫酸镍溶液；向硫酸镍溶液中加入碳

酸钠,控制pH值为8.3,过滤,得15.5g碱式碳酸镍沉淀;偏铝酸钠溶液与硫酸铝溶液在温度60℃,pH值为7的情况下制备拟薄水铝石,过滤,得钼酸钠溶液;将拟薄水铝石与胶黏剂混合,成型,在700℃下焙烧3h,得760g载体;向钼酸钠溶液缓慢加入浓度15%的Na<sub>2</sub>S溶液,以不放出H<sub>2</sub>S为好,生成MoS<sub>3</sub>沉淀,过滤后,得110gMoO<sub>3</sub>;将146.8gMoO<sub>3</sub>和62.5g碱式碳酸镍配制成钼镍磷溶液,喷浸在载体上,470℃焙烧3h,制得979g催化剂A。

#### [0021] 实例2

[0022] 取工业运转后钼镍系催化剂进行抽提脱油,微波干燥,微波频率为2450MHz,处理时间为5h;称取催化剂1000g,粉碎至200目;称取碳酸钠934g,与750g废催化剂进行均匀混合,900℃焙烧4h;用90℃的5000g热水进行浸取,过滤,得偏铝酸钠溶液和氧化镍滤渣,向氧化镍中加入稀硫酸,缓慢加入20%氢氧化钠溶液,控制pH值为6.0,直至铝离子完全沉淀,过滤后,再向溶液中加入碳酸钠,控制pH值为8.3,得到46.8g碱式碳酸镍沉淀;将250g废催化剂加入到1L高压釜中,加入800g浓硫酸,通入硫化氢气体和少量水蒸气,体积比为15:1,同时升温至150℃,保持高压釜压力为8 MPa,恒温处理3小时,然后过滤,得硫酸铝溶液和硫化钼等滤渣;将硫化钼滤渣加入到双氧水中,过滤得到37g氧化钼和硫酸镍溶液;向硫酸镍溶液中加入碳酸钠,控制pH值为8.3,过滤,得15.3g碱式碳酸镍沉淀;偏铝酸钠溶液与硫酸铝溶液在温度60℃,pH值为7的情况下制备拟薄水铝石,过滤,得钼酸钠溶液;将拟薄水铝石与胶黏剂混合,成型,在700℃下焙烧3h,得780g载体;向钼酸钠溶液缓慢加入浓度15%的Na<sub>2</sub>S溶液,以不放出H<sub>2</sub>S为好,生成MoS<sub>3</sub>沉淀,过滤后,得110gMoO<sub>3</sub>;将146.8gMoO<sub>3</sub>和62.5g碱式碳酸镍配制成钼镍磷溶液,喷浸在载体上,470℃焙烧3h,制得983g催化剂B。

#### [0023] 实例3

[0024] 取工业运转后钼镍系催化剂进行抽提脱油,微波干燥,微波频率为2450MHz,处理时间为5h;称取催化剂1000g,粉碎至100目;称取碳酸钠934g,与750g废催化剂进行均匀混合,900℃焙烧4h;用90℃的5000g热水进行浸取,过滤,得偏铝酸钠溶液和氧化镍滤渣,向氧化镍中加入稀硫酸,缓慢加入20%氢氧化钠溶液,控制pH值为6.0,直至铝离子完全沉淀,再向溶液中加入碳酸钠,控制pH值为8.3,得到47g碱式碳酸镍沉淀;将250g废催化剂加入到1L高压釜中,加入800g浓硫酸,通入硫化氢气体和少量水蒸气,体积比为15:1,同时升温至150℃,保持高压釜压力为8 MPa,恒温处理3小时,然后过滤,得硫酸铝溶液和硫化钼等滤渣;将硫化钼滤渣加入到双氧水中,过滤得到36.8g氧化钼和硫酸镍溶液;向硫酸镍溶液中加入碳酸钠,控制pH值为8.3,过滤,得15.5g碱式碳酸镍沉淀;偏铝酸钠溶液与硫酸铝溶液在温度60℃,pH值为7的情况下制备拟薄水铝石,过滤,得钼酸钠溶液;将拟薄水铝石与胶黏剂混合,成型,在700℃下焙烧3h,得760g载体;向钼酸钠溶液缓慢加入浓度10%的Na<sub>2</sub>S溶液,以不放出H<sub>2</sub>S为好,生成MoS<sub>3</sub>沉淀,过滤后,得110gMoO<sub>3</sub>;将146.8gMoO<sub>3</sub>和62.5g碱式碳酸镍配制成钼镍磷溶液,喷浸在载体上,470℃焙烧3h,制得978g催化剂C。

#### [0025] 实例4

[0026] 取工业运转后钼镍系催化剂进行抽提脱油,微波干燥,微波频率为2450MHz,处理时间为5h,所述微波处理在气态甲醇和氮气的混合气氛下进行,气态甲醇和氮气的体积比为1:3。称取催化剂1000g,粉碎至300目;称取氢氧化钠750g,与750g废催化剂进行均匀混合,900℃焙烧4h;用90℃的5000g热水进行浸取,过滤,得偏铝酸钠溶液和氧化镍滤渣,向氧化镍中加入稀硫酸,缓慢加入20%氢氧化钠溶液,控制pH值为6.0,直至铝离子完全沉淀,

再向溶液中加入碳酸钠,控制pH值为8.3,得到47g碱式碳酸镍沉淀;将250g废催化剂加入到1L高压釜中,加入800g浓硫酸,通入硫化氢气体和少量水蒸气,体积比为15:1,同时升温至150℃,保持高压釜压力为8 MPa,恒温处理3小时,然后过滤,得硫酸铝溶液和硫化钼等滤渣;将硫化钼滤渣加入到双氧水中,过滤得到36.8g氧化钼和硫酸镍溶液;向硫酸镍溶液中加入碳酸钠,控制pH值为8.3,过滤,得15.5g碱式碳酸镍沉淀;偏铝酸钠溶液与硫酸铝溶液在温度60℃,pH值为7的情况下制备拟薄水铝石,过滤,得钼酸钠溶液;将拟薄水铝石与胶黏剂混合,成型,在700℃下焙烧3h,得760g载体;向钼酸钠溶液缓慢加入浓度15%的Na<sub>2</sub>S溶液,以不放出H<sub>2</sub>S为好,生成MoS<sub>3</sub>沉淀,过滤后,得110gMoO<sub>3</sub>;将146.8gMoO<sub>3</sub>和62.5g碱式碳酸镍配制成钼镍磷溶液,喷浸在载体上,470℃焙烧3h,制得979g催化剂D。

[0027] 实例5

[0028] 取工业运转后钼镍系催化剂进行抽提脱油,微波干燥,微波频率为2450MHz,处理时间为5h,所述微波处理在气态甲醇和氮气的混合气氛下进行,气态甲醇和氮气的体积比为1:3。称取催化剂1000g,粉碎至300目;称取氢氧化钠750g,与750g废催化剂进行均匀混合,900℃焙烧4h;用90℃的5000g热水进行浸取,过滤,得偏铝酸钠溶液和氧化镍滤渣,向氧化镍中加入稀硫酸,缓慢加入20%氢氧化钠溶液,控制pH值为6.0,直至铝离子完全沉淀,再向溶液中加入碳酸钠,控制pH值为8.3,得到47g碱式碳酸镍沉淀;将250g废催化剂加入到1L高压釜中,加入800g浓硫酸,通入硫化氢气体和少量水蒸气,体积比为15:1,同时升温至180℃,保持高压釜压力为9 MPa,恒温处理3小时,然后过滤,得硫酸铝溶液和硫化钼等滤渣;将硫化钼滤渣加入到双氧水中,过滤得到36.8g氧化钼和硫酸镍溶液;向硫酸镍溶液中加入碳酸钠,控制pH值为8.3,过滤,得15.5g碱式碳酸镍沉淀;偏铝酸钠溶液与硫酸铝溶液在温度60℃,pH值为7的情况下制备拟薄水铝石,过滤,得钼酸钠溶液;将拟薄水铝石与胶黏剂混合,成型,在700℃下焙烧3h,得760g载体;向钼酸钠溶液缓慢加入浓度15%的Na<sub>2</sub>S溶液,以不放出H<sub>2</sub>S为好,生成MoS<sub>3</sub>沉淀,过滤后,得110gMoO<sub>3</sub>;将146.8gMoO<sub>3</sub>和62.5g碱式碳酸镍配制成钼镍磷溶液,喷浸在载体上,470℃焙烧3h,制得979g催化剂E。

[0029] 对比例1

[0030] 采用工业氧化铝载体进行催化剂制备,钼镍氨溶液配制采用钼酸铵、硝酸镍和氨水进行配制,按照吸水率为0.9进行催化剂喷浸,470℃焙烧3h,制得催化剂F。

[0031] 对比例2

[0032] 对实施例1的工业运转后钼镍系催化剂进行抽提脱油,干燥、焙烧,制得催化剂G。

[0033] 在200ml固定床加氢试验装置上对实施例1至5和比较例1、2所制备的催化剂进行评价,反应压力为15.7 MPa,反应温度为380℃,氢油体积比为800,原料油性质见表1,500h试验结果见表2。

[0034] 表1

原料油性质	中东常渣
S, w%	3.8
Ni, ppm	32.2
V, ppm	98.5

[0035]

[0036] 表2

[0037]

催化剂	A	B	C	D	E	F	G
脱金属率,%	63	59	61	68	70	68	40