



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102614921 B

(45) 授权公告日 2013.12.11

(21) 申请号 201210053036.7

(22) 申请日 2012.03.02

(73) 专利权人 长春惠鹏石油化工科技有限公司
地址 130031 吉林省长春市经济技术开发区
东方广场中意之尊4栋101室

(72) 发明人 张晓龙 刘福全 赵伟 温暖

(74) 专利代理机构 吉林长春新纪元专利代理有
限责任公司 22100

代理人 白冬冬

(51) Int. Cl.

B01J 31/22 (2006.01)

C10G 27/10 (2006.01)

审查员 金婷

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

用于脱硫醇的催化剂的液态磺化酞菁钴的制备方法

(57) 摘要

一种用于脱硫醇的催化剂的液态磺化酞菁钴的制备方法,属于化工领域。本发明的目的是针对固态磺化酞菁钴,提供一种纯度高、使用方便、脱硫效率高的液态磺化酞菁钴脱硫催化剂。本发明用于脱硫醇的催化剂的液态磺化酞菁钴的制备方法,其步骤是:①提纯精制、②研磨、③配液,即制得液态磺化酞菁钴。本发明针对磺化酞菁钴中含有水溶性及碱不溶性杂质的现状,先对其进行提纯精制,提纯精制后的中间产品中加入溶剂、助溶剂、和乳化剂,经过研磨和乳化工序,使之混合均匀,得到液态磺化酞菁钴。通过碱液和吡啶的乳化作用,减少了吡啶的挥发,在使用过程中减少对操作人员身体的危害。本发明具有纯度高、使用方便、脱硫效率高等特点。

1. 一种用于脱硫醇的液态磺化酞菁钴催化剂的制备方法,其特征在于:

①提纯精制

把磺化酞菁钴 2 ~ 6 倍的水加入到洗涤罐中,加入磺化酞菁钴,夹套内通蒸汽加热,温度保持在 90 ~ 100° 之间,搅拌 1 小时;

将洗涤罐中的液体进行离心分离,去掉液相,保留固体物料;

上述固体物料在 120 ~ 140° 温度下干燥 4 ~ 6 小时,冷却后称重;

②研磨

向配制罐中加入溶剂和精制的磺化酞菁钴,其重量比为 2 ~ 4 :1,搅拌 30 分钟,将该溶液用胶体磨研磨;

③配液

将研磨后的物料重新加入到配制罐中,加入与溶剂等重量的助溶剂,加入乳化剂,其重量为助溶剂的 1 ~ 5%,加入增稠剂,其重量为助溶剂的 0.6 ~ 2%,搅拌 30 分钟;即制得液态磺化酞菁钴;

其中:配液过程中所用的溶剂为吡啶;

配液中所用的助溶剂为碱金属的碱溶液,所述的碱金属的碱溶液为 NaOH、KOH、Na₂CO₃ 溶液,其浓度为 10 ~ 20%;

配液中所用的乳化剂为环烷酸、OP 乳化剂、十二烷基苯磺酸钠或三乙醇胺;

配液中所用的增稠剂为明胶、改性淀粉、羧甲基纤维素。

2. 根据权利要求书 1 所述的用于脱硫醇的液态磺化酞菁钴催化剂的制备方法,其特征在于:所配制的用于脱硫醇催化剂的液态磺化酞菁钴的浓度为 10 ~ 25%。

用于脱硫醇的催化剂的液态磺化酞菁钴的制备方法

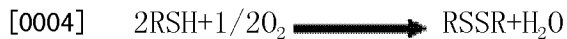
技术领域

[0001] 本发明属于化工领域。

背景技术

[0002] 天然气、石油是国家工业建设和社会生活的重要能源,由于都含有一定量的硫(包括有机硫和无机硫),燃烧后会环境影响,所以需要经过一系列加工精制过程,才能够被使用。石油加工所得轻质油品中的硫化物主要以硫醇和硫化氢为主,硫醇和硫化氢存在时,会使油品的安定性和品质下降。尤其是硫醇存在时,会腐蚀生产加工设备,对人身和环境都有极大的危害,所以石油加工过程中必须将硫醇等硫化物脱除。

[0003] 现在炼油厂中常用的脱硫醇方法是梅洛克斯法,即催化氧化脱硫醇法。该方法的催化原理是通过催化剂的作用,使气体或者油品中的硫醇在碱性及空气存在的条件下氧化成二硫化物,其化学反应式为:



[0005] 最常用的催化剂是磺化酞菁钴。

[0006] 专利 CN1045414A 公开了一种固体磺化酞菁钴的合成方法,原料按比例混合均匀,放在铁锅中熔融均匀,发泡并呈蓝色后,移于 250℃ 的高温干燥箱中干燥 2 小时,得蓝色产品。

[0007] 专利 CN1117049A 公开了一种酞菁钴磺酸盐的生产方法,在浓硫酸作用下使邻苯二甲酸进行磺化反应,生成中间产物邻苯二甲酸酞磺酸盐,将中间产物加入氧化钙、氯化钴及尿素经缩合反应,即生成酞菁钴磺酸盐。

[0008] 以上合成方法生产的磺化酞菁钴均为混合物,含有水溶性及碱不溶性杂质,另外,大多数情况下磺化酞菁钴都是被配制成溶液来使用。

发明内容

[0009] 本发明的目的是针对固态磺化酞菁钴,提供一种纯度高、使用方便、脱硫效率高的液态磺化酞菁钴脱硫催化剂。

[0010] 本发明用于脱硫醇的催化剂的液态磺化酞菁钴的制备方法,其步骤是:

[0011] ①提纯精制

[0012] 把磺化酞菁钴 2 ~ 6 倍的水加入到洗涤罐中,加入磺化酞菁钴,夹套内通蒸汽加热,温度保持在 90 ~ 100° 之间,搅拌 1 小时;

[0013] 将洗涤罐中的液体进行离心分离,去掉液相,保留固体物料;

[0014] 上述固体物料在 120 ~ 140° 温度下干燥 4 ~ 6 小时,冷却后称重;

[0015] ②研磨

[0016] 向配制罐中加入溶剂和精制的磺化酞菁钴,其重量比为 2 ~ 4 : 1,搅拌 30 分钟,将该溶液用胶体磨研磨;

[0017] ③配液

[0018] 将研磨后的物料重新加入到配制罐中,加入与溶剂等重量的助溶剂,加入乳化剂,其重量为助溶剂的 1 ~ 5%,加入增稠剂,其重量为助溶剂的 0.6 ~ 2%,搅拌 30 分钟;即制得液态磺化酞菁钴。

[0019] 本发明的配液过程中所用的溶剂为吡啶。

[0020] 本发明的配液中所用的助溶剂为碱金属的碱溶液,例如,NaOH、KOH、Na₂CO₃,其浓度为 10 ~ 20% (m/m)。

[0021] 本发明的配液中所用的乳化剂为环烷酸、OP 乳化剂、十二烷基苯磺酸钠或三乙醇胺。

[0022] 本发明的配液中所用的增稠剂为明胶、改性淀粉、羧甲基纤维素。

[0023] 本发明的所配制的用于脱硫醇催化剂的液态磺化酞菁钴的浓度为 10 ~ 25% (m/m)。

[0024] 本发明将磺化酞菁钴进行提纯精制,提纯精制后的中间产品加入溶剂、助溶剂、和乳化剂,使之乳化后混合均匀,得到液态磺化酞菁钴。本发明针对磺化酞菁钴中含有水溶性及碱不溶性杂质的现状,先对其进行提纯精制,提纯精制后的中间产品中加入溶剂、助溶剂、和乳化剂,经过研磨和乳化工序,使之混合均匀,得到液态磺化酞菁钴。通过碱液和吡啶的乳化作用,减少了吡啶的挥发,在使用过程中减少对操作人员身体的危害。本发明具有纯度高、使用方便、脱硫效率高等特点。

具体实施方式

[0025] 本发明用于脱硫醇的催化剂的液态磺化酞菁钴的制备方法,其步骤是:

[0026] ①提纯精制

[0027] 把磺化酞菁钴 2 ~ 6 倍的水加入到洗涤罐中,加入磺化酞菁钴,夹套内通蒸汽加热,温度保持在 90 ~ 100° 之间,搅拌 1 小时;

[0028] 将洗涤罐中的液体进行离心分离,去掉液相,保留固体物料;

[0029] 上述固体物料在 120 ~ 140° 温度下干燥 4 ~ 6 小时,冷却后称重;

[0030] ②研磨

[0031] 向配制罐中加入溶剂和精制的磺化酞菁钴,其重量比为 2 ~ 4 :1,搅拌 30 分钟,将该溶液用胶体磨研磨;

[0032] ③配液

[0033] 将研磨后的物料重新加入到配制罐中,加入与溶剂等重量的助溶剂,加入乳化剂,其重量为助溶剂的 1 ~ 5%,加入增稠剂,其重量为助溶剂的 0.6 ~ 2%,搅拌 30 分钟;即制得液态磺化酞菁钴。

[0034] 本发明的配液过程中所用的溶剂为吡啶。

[0035] 本发明的配液中所用的助溶剂为碱金属的碱溶液,例如,NaOH、KOH、Na₂CO₃,其浓度为 10 ~ 20% (m/m)。

[0036] 本发明的配液中所用的乳化剂为环烷酸、OP 乳化剂、十二烷基苯磺酸钠或三乙醇胺。

[0037] 本发明的配液中所用的增稠剂为明胶、改性淀粉、羧甲基纤维素。

[0038] 本发明的所配制的用于脱硫醇催化剂的液态磺化酞菁钴的浓度为 10 ~ 25% (m/

m)。

[0039] 本发明具体的描述如下：

[0040] ①提纯精制

[0041] 将 300kg 水加入到洗涤罐中，加入市售磺化酞菁钴 100kg，夹套内通蒸汽加热，温度保持在 90-100° 之间，搅拌 1 小时。将洗涤罐中的液体进行离心分离，去掉液相，保留固体物料。上述固体物料在 120-140° 温度下干燥 4-6 小时，冷却后称重。

[0042] ②研磨

[0043] 向配制罐中加入溶剂吡啶和精制的磺化酞菁钴，其重量分别为 150kg 和 50kg，搅拌 30 分钟，将该溶液用胶体磨研磨。

[0044] ③配液

[0045] 将研磨后的物料重新加入到配制罐中，加入 15% 氢氧化钠溶液 150kg，加入 op 乳化剂，其重量为 7.5kg，加入增稠剂，其重量为助溶剂的 1.5kg，搅拌 30 分钟。即制得液态磺化酞菁钴。

[0046] 取上述制得的液态磺化酞菁钴 30g，加入 15% 氢氧化钠溶液 100kg，混合均匀后；通过静态混合器与催化汽油混合，催化汽油的初始硫醇含量为 36ppm，然后通过沉降分离装置分离出催化汽油，使用硫醇硫分析仪器测得其硫醇含量为 3ppm。