



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110499178 A

(43)申请公布日 2019.11.26

(21)申请号 201910798141.5

C01B 3/02(2006.01)

(22)申请日 2019.08.27

C01B 3/56(2006.01)

(71)申请人 易高生物化工科技(张家港)有限公司

地址 215634 江苏省苏州市张家港市江苏
扬子江国际化学工业园华达路18号易
高生物化工科技(张家港)有限公司

(72)发明人 李保明 赵紫华 周凌 缪科杰

(74)专利代理机构 北京汇捷知识产权代理事务
所(普通合伙) 11531

代理人 李宏伟

(51)Int.Cl.

C10G 3/00(2006.01)

B01D 53/047(2006.01)

F23G 7/06(2006.01)

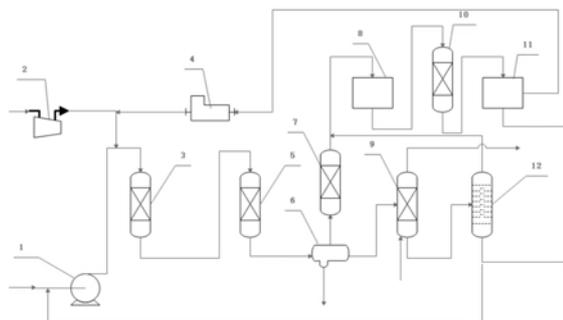
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种废弃动植物油脂加氢制备液体石蜡的方法

(57)摘要

本发明公开了一种废弃动植物油脂加氢制备液体石蜡的方法,其步骤为:a)废弃动植物油脂与液体石蜡混合均匀得混合物;b)混合物与氢气混合进入加氢精制反应器,进行加氢精制反应;c)反应生成物料进入临氢降凝反应器,再进行临氢降凝反应;d)所得物料进入高压分离器分离,分离得到气体、产品油和产品水;e)所述的产品油进入汽提塔脱硫;然后进入常压分馏塔分馏,常压分馏塔上部得轻质液体石蜡,底部产出液体石蜡。本发明通过增加临氢降凝工艺,选择合适的临氢降凝催化剂,在不改变加氢精制工艺参数的基础上,调节临氢降凝工艺参数,生产出了凝点为-30℃的液体石蜡。



1. 一种废弃动植物油脂加氢制备液体石蜡的方法,其步骤为:

a) 废弃动植物油脂与液体石蜡混合均匀得混合物;其中,所述的液体石蜡占废弃动植物油脂的10wt.%~90wt.%;

b) 步骤a) 所得混合物与氢气混合进入加氢精制反应器,在加氢精制催化剂存在下进行加氢精制反应;

所述的加氢精制反应,其反应条件为:液体空速 $0.5\sim 2\text{h}^{-1}$,氢油体积比500:1~2000:1,反应压力4~8MPa,反应温度320~380℃;

c) 步骤b) 所得反应生成物料进入临氢降凝反应器,在临氢降凝催化剂存在下进行临氢降凝反应;

所述的临氢降凝反应,其反应条件为:液体空速 $0.5\sim 2\text{h}^{-1}$,氢油体积比500:1~2000:1,反应压力4~8MPa,反应温度320~380℃;

d) 经步骤c) 临氢降凝反应所得物料进入高压分离器分离,分离压力4~8MPa,分离温度50~200℃,分离得到气体、产品油和产品水;

e) 步骤d) 所述的产品油进入汽提塔脱硫;然后进入常压分馏塔分馏,常压分馏塔上部收集0~150℃馏分得轻质液体石蜡,底部产出液体石蜡。

2. 根据权利要求1所述的一种废弃动植物油脂加氢制备液体石蜡的方法,其特征在于:步骤b) 中,所述的加氢精制催化剂以含量为1wt.%~30wt.%的镍金属盐、钼金属盐、钴金属盐、钨金属盐中的两种或者三种作为活性组分,改性分子筛/氧化铝作为催化剂载体。

3. 根据权利要求2所述的一种废弃动植物油脂加氢制备液体石蜡的方法,其特征在于:所述的改性分子筛/氧化铝,是由分子筛改性的 Al_2O_3 载体;

所述的分子筛选自SAPO-34分子筛、ZSM-22分子筛、ZSM-23分子筛、NaX型分子筛、MCM-41分子筛、SAPO-11分子筛、ZSM-35分子筛中的一种或多种,所述的分子筛在所述的改性分子筛/氧化铝中含量为0.1wt.%~10wt.%。

4. 根据权利要求1所述的一种废弃动植物油脂加氢制备液体石蜡的方法,其特征在于:步骤c) 中,所述的临氢降凝催化剂以含量为10wt.%~50wt.%的VIB族和VIII族非贵金属中的一种或多种作为活性组分,以SAPO-34分子筛、ZSM-22分子筛、ZSM-23分子筛、NaX型分子筛、MCM-41分子筛、SAPO-11分子筛、ZSM-35分子筛中的一种或多种作为载体。

5. 根据权利要求1所述的一种废弃动植物油脂加氢制备液体石蜡的方法,其特征在于:所述的废弃动植物油脂选自餐饮废油、地沟油、泔水油、棕榈酸化油、椰子油、棕榈油等的一种或多种。

6. 根据权利要求1所述的一种废弃动植物油脂加氢制备液体石蜡的方法,其特征在于:步骤d) 中,所述的产品水排入污水罐;所述的气体进入气体脱硫塔脱硫;经脱硫后气体与常压分馏塔上部产出的轻质液体石蜡混合先后进入转化炉、变换炉,生成的气体经过PSA分离,氢气回到循环氢压缩机,剩余气体进入火炬塔。

7. 根据权利要求1所述的一种废弃动植物油脂加氢制备液体石蜡的方法,其特征在于:步骤e) 中,所述的常压分馏塔底部产出的液体石蜡,一部分去产品罐,一部分回流至步骤a) 与废弃动植物油脂混合。

一种废弃动植物油脂加氢制备液体石蜡的方法

技术领域

[0001] 本发明属于能源化工领域,具体涉及一种废弃动植物油脂加氢制备液体石蜡的方法。

背景技术

[0002] 我国每年产废弃油脂的数量是非常庞大的,利用大中城市回收的废弃油脂及餐饮废油制备生物柴油,以此作为原料既可以降低生物柴油的生产成本,又可以综合利用工业废油及其他废油,变废为宝,从而实现经济 and 环境保护的协调发展。

[0003] 当前,废弃生物油脂可通过加氢的工艺转变为长链饱和正构烷烃,即第二代生物柴油,但是该工艺生产的生物柴油的冷滤点一般在 $10\sim 20^{\circ}\text{C}$,低温流动性差,无法在气温低的地区使用。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是:提供一种废弃动植物油脂加氢制备液体石蜡的方法。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明提供的技术方案为:一种废弃动植物油脂加氢制备液体石蜡的方法,其步骤为:

[0006] a) 废弃动植物油脂与液体石蜡混合均匀得混合物;其中,所述的液体石蜡占 $10\text{wt.}\%\sim 90\text{wt.}\%$;加入液体石蜡作为溶剂,可以稀释废弃动植物油脂,降低反应能耗,防止废弃动植物油脂反应过程中出现结焦碳化;

[0007] b) 步骤a) 所得混合物与氢气混合进入加氢精制反应器,在加氢精制催化剂存在下进行加氢精制反应;

[0008] 所述的加氢精制反应,其反应条件为:液体空速 $0.5\sim 2\text{h}^{-1}$,氢油体积比 $500:1\sim 2000:1$,反应压力 $4\sim 8\text{MPa}$,反应温度 $320\sim 380^{\circ}\text{C}$;

[0009] c) 步骤b) 所得反应生成物料进入临氢降凝反应器,在临氢降凝催化剂存在下进行临氢降凝反应;

[0010] 所述的临氢降凝反应,其反应条件为:液体空速 $0.5\sim 2\text{h}^{-1}$,氢油体积比 $500:1\sim 2000:1$,反应压力 $4\sim 8\text{MPa}$,反应温度 $320\sim 380^{\circ}\text{C}$;

[0011] d) 经步骤c) 临氢降凝反应所得物料进入高压分离器分离,分离压力 $4\sim 8\text{MPa}$,分离温度 $50\sim 200^{\circ}\text{C}$,分离得到气体、产品油和产品水;

[0012] e) 步骤d) 所述的产品油进入汽提塔脱硫;然后进入常压分馏塔分馏,常压分馏塔上部收集 $0\sim 150^{\circ}\text{C}$ 馏分得轻质液体石蜡,底部产出液体石蜡,一部分液体石蜡去产品罐,一部分液体石蜡回流至步骤a) 与废弃动植物油脂混合。

[0013] 所述的加氢精制催化剂以含量为 $1\text{wt.}\%\sim 30\text{wt.}\%$ 的镍金属盐、钼金属盐、钴金属盐、钨金属盐中的两种或者三种作为活性组分,改性分子筛/氧化铝作为催化剂载体。

[0014] 所述的改性分子筛/氧化铝,是由分子筛改性的 Al_2O_3 载体;

[0015] 所述的分子筛选自SAPO-34分子筛、ZSM-22分子筛、ZSM-23分子筛、NaX型分子筛、MCM-41分子筛、SAPO-11分子筛、ZSM-35分子筛中的一种或多种,所述的分子筛在所述的改性分子筛/氧化铝中含量为0.1wt.%~10wt.%.该改性分子筛/氧化铝载体的优势在于具有高的水热稳定性,比较好的抗积碳能力。

[0016] 步骤c)中,所述的临氢降凝催化剂以含量为10wt.%~50wt.%的VIB族和VIII族非贵金属中的一种或多种作为活性组分,以SAPO-34分子筛、ZSM-22分子筛、ZSM-23分子筛、NaX型分子筛、MCM-41分子筛、SAPO-11分子筛、ZSM-35分子筛中的一种或多种作为载体。所述的临氢降凝催化剂的优势在于需要硫化氢,不需要对加氢精制产物做任何处理就可以直接进入临氢加氢催化剂反应。

[0017] 所述的废弃动植物油脂选自餐饮废油、地沟油、泔水油、棕榈酸化油、椰子油、棕榈油等的一种或多种。

[0018] 步骤d)中,所述的产品水排入污水罐;所述的气体进入气体脱硫塔脱硫;经脱硫后气体与分馏塔顶轻质液体石蜡混合先后进入转化炉、变换炉,生成的气体经过PSA分离,氢气回到循环氢压缩机,剩余气体进入火炬塔。

[0019] 步骤e)中,所述的常压分馏塔底部产出的液体石蜡,一部分去产品罐,一部分回流至步骤a)与废弃动植物油脂混合。

[0020] 有益效果:本发明通过增加临氢降凝工艺,选择合适的临氢降凝催化剂,在不改变加氢精制工艺参数的基础上,调节临氢降凝工艺参数,生产出了凝点为-30℃的液体石蜡,使得液体石蜡产品应用范围更广;

[0021] 临氢降凝后产生的高分气中的短链饱和烷烃含量较高,与产出的轻质液体石蜡一起经过干气制氢装置转变为氢气,这可以大大降低反应的氢耗,排出的废气相对也会少很多,起到了节能减排的作用。

附图说明

[0022] 图1是废弃动植物油脂加氢制备液体石蜡的流程图。

[0023] 图中1、进料泵,2、新氢压缩机,3、加氢精制反应器,4、循环氢压缩机,5、临氢降凝反应器,6、高压分离器,7、脱硫塔,8、转化炉,9、汽提塔,10、变换炉,11、PSA,12、常压分馏塔。

具体实施方式

[0024] 下面结合附图对本发明的方法予以进一步地说明,但并不因此而限制本发明。

[0025] 废弃动植物油脂加氢制备液体石蜡,其步骤为:

[0026] a) 废弃动植物油脂与环保液体石蜡混合均匀得混合物;其中,所述的环保液体石蜡占废弃动植物油脂的10wt%~90wt%;

[0027] b) 步骤a)所得混合物过进料泵1加入加氢精制反应器3,氢气经新氢压缩机2压缩后进入加氢精制反应器3,在加氢精制催化剂存在下进行加氢精制反应;

[0028] 所述的加氢精制反应,其反应条件为:液体空速 $0.5\sim 2\text{h}^{-1}$,氢油体积比500:1~2000:1,反应压力4~8MPa,反应温度320~380℃;

[0029] c) 步骤b)所得反应生成物料进入临氢降凝反应器5,在临氢降凝催化剂存在下进

行临氢降凝反应；

[0030] 所述的临氢降凝反应,其反应条件为:液体空速 $0.5\sim 2\text{h}^{-1}$,氢油比 $500:1\sim 2000:1$,反应压力 $4\sim 8\text{Mpa}$,反应温度 $320\sim 380^\circ\text{C}$;

[0031] d) 经步骤c) 临氢降凝所得物料进入高压分离器6分离,分离得到气体、产品油和产品水;所述的产品水排入污水罐;所述的气体进入气体脱硫塔7脱硫;经脱硫后气体与常压分馏塔12上部产出的轻质液体石蜡混合先后进入转化炉8、变换炉10,生成的气体经过PSA(变压吸附)11分离,氢气回到循环氢压缩机4,剩余气体进入火炬塔;

[0032] e) 步骤d) 所述的产品油进入汽提塔9脱硫;然后进入常压分馏塔12分馏,常压分馏塔12上部产出轻质液体石蜡,底部产出环保液体石蜡,一部分环保液体石蜡去产品罐,一部分环保液体石蜡回流步骤a) 与废弃动植物油脂混合。

[0033] 表1:实施例中废弃动植物油脂性质:

[0034]

	地沟油	大豆油	棕榈脂肪酸	泔水油
密度(20°C) / (g/cm^3)	0.908	0.915	0.874	0.920
40°C 粘度 / (mm^2/s)	22.2	36.4	20.1	30.0
总酸值 / (mgKOH/g)	122.2	0.6	205.1	10.0
C1含量 / ($\mu\text{g}/\text{g}$)	6.9	59.2	3.7	51.9
S含量 / ($\mu\text{g}/\text{g}$)	24.5	23.3	22.8	16.6

[0035] 表2:实施例1-3实验条件及环保液体石蜡低性能

[0036]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3
原料		大豆油	地沟油与棕榈油 1:1	地沟油与泔水油 1:2
加氢 反应	液体空速	0.5	1.2	0.8
	氢油体积比	750	600	750
	反应压力	6.5	4.8	6.5
	反应温度	350	320	360
	加氢精制催化剂	Ni-Mo/ $(\gamma$ - Al_2O_3)-(MCM-41) 其中 Ni 占催化剂	Co-Mo/ $(\gamma$ - Al_2O_3)-NaX 其中 Co 占催化	Ni-Mo-W/ $(\gamma$ - Al_2O_3)-(SAPO-11))-(SAPO-34)

[0037]

		的 3wt.%, Mo 占催化剂的 18wt.%, MCM-41 占载体的 3wt.%	剂的 5wt.%, Mo 占催化剂的 20wt%, NaX 占载体的 5wt.%	其中 Ni 占催化剂的 2wt.%, Mo 占催化剂的 10wt.%, W 占催化剂的 15wt.%, SAPO-11 占载体的 1wt.%, SAPO-34 占载体的 1wt.%
临氢 降凝 反应	液体空速	0.8	1.0	0.7
	氢油比	500	550	700
	反应压力	4.0	4.5	4.5
	反应温度	365	360	365
	临氢降凝催化剂	Ni/(SAPO-11)-(MCM-41) 其中 Ni 占催化剂的 15wt.%, SAPO-11 占催化剂的 40wt.%, MCM-41 占催化剂的 45%	Ni-Mo-W/SAPO-34 其中 Ni 占催化剂的 10wt.%, Mo 占催化剂的 12wt.%, W 占催化剂的 20wt.%	Co-Mo-W/ZSM-35 其中 Co 占催化剂的 10wt.%, Mo 占催化剂的 15wt.%, W 占催化剂的 15wt.%
液体石蜡	密度(20℃) / (g/cm ³)	0.779	0.768	0.773

[0038]

性能	收率/质量%	77.9	78.9	78.3
	运动黏度 (40℃) / (mm ² / s)	2.87	2.78	2.93
	冷滤点(℃)	-11	-15	-12
	碘 值 / (gI/100g)	0.23	0.18	0.20
	S 含量/(μ g/g)	0	0	0
	铜片腐蚀 (50℃, 3h) /级	1a	1a	1a

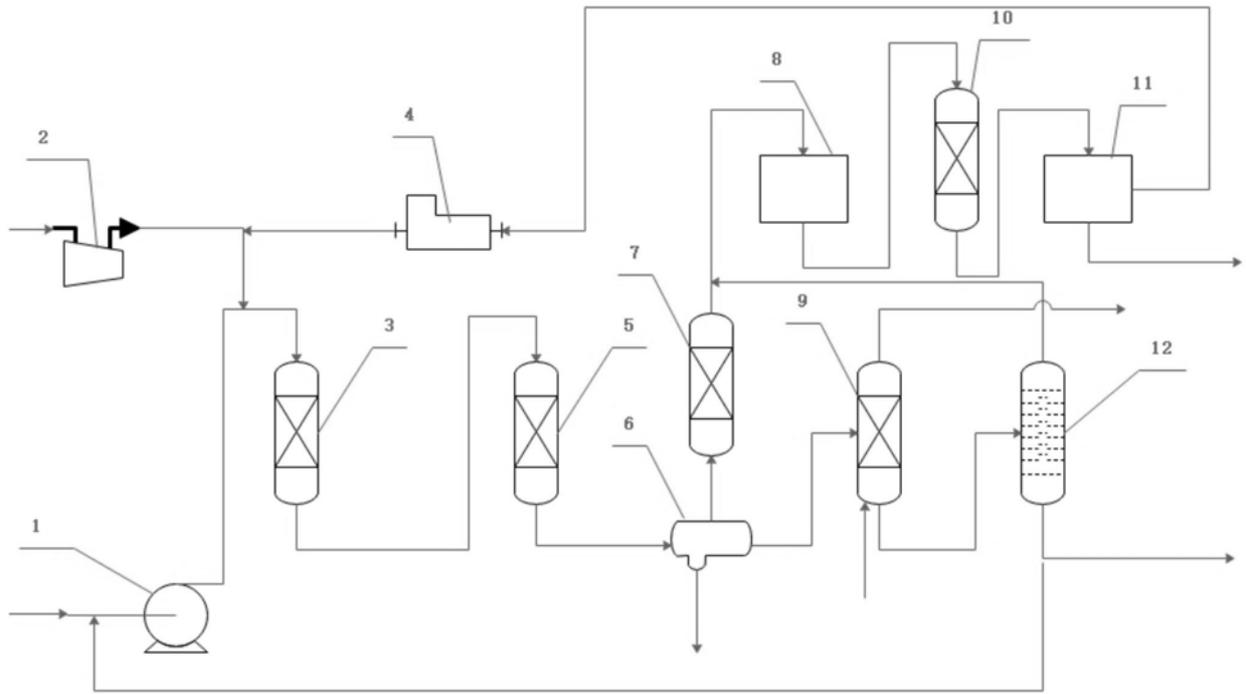


图1