

利用Co/SiO₂废催化剂制备高纯硝酸钴晶体的方法

技术领域

本发明属于无机物的制备技术领域，具体是指一种利用Co/SiO₂废催化剂制备高纯硝酸钴晶体的方法。

技术背景

随着环境污染的日益严重和石油资源的逐渐枯竭，开发无污染、可再生的新能源成为人们研究的焦点。生物质是地球上最丰富、最廉价的可再生资源，全世界每年通过光合作用产生的木质纤维素生物质高达 1500 亿吨，其中 90% 左右目前尚未被人类利用。将生物质气化合成合成气，然后通过费托合成反应生成合成油，该合成油经过后续加工、精馏等后处理工序，可以得到优于欧 V 标准的超洁净汽柴油，具有广泛的应用前景。

氧化硅负载的钴基Co/SiO₂催化剂催化加氢活性高，反应速率不受水分压的影响，不易积碳和中毒，且生成CO₂的选择性低，长链烃的选择性高，产物中含氧化合物较少，是目前费托合成反应工业中较好的且研究较多的催化剂体系。我国钴矿资源极其匮乏，已探明的可开采量不足世界可开采量的 2%，而年使用量却接近世界消耗总量的 25%，因此我国的钴资源严重依赖进口，价格昂贵，最终导致催化剂成本较高。从钴基费托合成用废催化剂中回收钴，用于钴基催化剂再生产，不但减少了废催化剂对环境的污染，提高了钴资源的利用率，而且大大降低了钴催化剂的生产成本，具有良好的环保和经济效益。

本发明之前，申请号为 200810055107.0 的中国专利公开了一种钴基费托合成催化剂中钴的回收方法，将去离子水和含钴费托废催化剂（包括以SiO₂、Al₂O₃、ZrO₂、TiO₂为载体的含钴废催化剂）按重量比为 1~5：1 加入反应釜中，将CO气体通入反应釜，加热并恒温进行反应；然后降温将CO气体从反应釜中放出，从反应釜中将水（含钴溶液）排出后，在水中加入碱液溶液，使钴沉淀为Co(OH)₂；在沉淀中加入硝酸溶解，蒸发结晶，得到Co(NO₃)₂·6H₂O。该方法是先得到Co(OH)₂沉淀，然后用稀硝酸溶解，所得的Co(NO₃)₂·6H₂O纯度较低只能在 98%以下。申请号为 200910272794.6 的中国专利公开了一种

利用费托合成用氧化铝负载钴基废催化剂制备高纯硝酸钴的方法，这种方法包括碾磨、浓盐酸溶解、硫化钠沉钴、草酸沉钴、煅烧、硝酸溶解、蒸发结晶等步骤，最终得到的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 纯度高达 99% 以上，但由于该方法未对废催化剂进行还原处理并且回收过程中生成的中间产物 CoS 晶粒很细，过滤困难，容易损失钴，从而导致钴的回收率降低，为 92% 左右。

发明内容

本发明的目的就是要提供一种回收率高、产品纯度高的利用 Co/SiO_2 废催化剂制备高纯硝酸钴晶体的方法。

为实现上述目的，本发明提供的利用 Co/SiO_2 废催化剂制备高纯硝酸钴晶体的方法，包括如下步骤：

1) 将待处理 Co/SiO_2 废催化剂在 350~500℃ 有空气的条件下焙烧 3~6h，冷却至室温后研磨成粉末；

2) 将经焙烧处理后的废催化剂粉末转入流化床反应器，在 H_2 、 N_2 混合气体中进行还原反应 8~12h，其中，控制所述混合气体中 H_2 、 N_2 积比为 1~4 : 1；

3) 将经还原反应的废催化剂加入至过量稀硝酸溶液中充分溶解、过滤，得到硝酸钴溶液；

4) 用碱液调节所得到硝酸钴溶液的 pH 值至 1.5，在 25~80℃ 水浴条件下，加入预热至 25~80℃ 且 pH 值为 1.5 的草酸溶液进行反应，用稀碱溶液调节反应后溶液至 pH 值=1.5，趁热过滤得到草酸钴沉淀，用去离子水洗涤草酸钴沉淀，直至滤液为中性，其中，控制所加入草酸溶液中草酸的摩尔含量为硝酸钴溶液中钴摩尔含量的 2~3 倍；

5) 将草酸钴沉淀干燥后在温度为 550~650℃ 条件下煅烧 4~8h，草酸钴分解得氧化钴；

6) 将所得氧化钴用稀硝酸溶液溶解，再次得硝酸钴溶液；

7) 将所述硝酸钴溶液蒸发结晶得到 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体。

进一步的，步骤 2) 中所述还原反应时，控制所述混合气的流速为 1000~4000 h^{-1} ，反应器中压力为 0.1~1MPa，反应温度为 350~750℃。

再进一步地，步骤 3) 中所述稀硝酸的浓度控制为 1~3mol/L。

更进一步的，步骤6)中所述稀硝酸溶液浓度控制为1~3mol/L。

还进一步的，步骤4)中所述水浴温度控制为70℃，所述草酸溶液预热至70℃，所述洗涤用去离子水预热至70℃。

本发明利用费托合成用Co/SiO₂废催化剂制备高纯硝酸钴晶体的方法，通过有氧焙烧脱除催化剂颗粒表面的重质烃类，然后将费催化剂通过还原性混合气体进行还原反应，并控制还原反应时混合气中的H₂体积分数在50%以上，可以使废催化剂中的钴得到充分的还原，再采用过量稀硝酸将催化剂的还原产物充分溶解得硝酸钴溶液。然后，将硝酸钴溶液与草酸溶液充分反应生成草酸钴沉淀，该步反应中控制草酸过量有利于钴完全沉淀，提高钴的转化率；而且在硝酸钴与草酸反应过程中，严格控制溶液的pH值在1.5，因为只有在该pH值下，才能确保草酸钴完全沉淀出来；反应时溶液的温度控制为25~80℃，优选为控制在70℃，因为如果温度控制过低，生成的草酸钴颗粒偏细，会在后续的过滤和洗涤步骤中造成较大损失；由于该反应在生成草酸钴沉淀的同时，释放出的氢离子使溶液pH值减小，为了使钴沉淀完全，反应终点时必须将的pH值调解控制在1.5。然后在高温条件下将草酸钴分解生成氧化钴，氧化钴溶解于稀硝酸后再次得到硝酸钴溶液，最后将该溶液蒸发结晶即得到高纯度的Co(NO₃)₂·6H₂O晶体。

本发明通过严格控制反应流程中的工艺条件，使所得产品不仅回收率高，而且纯度高，产品可直接用于生物质间接液化制合成油的费托合成催化剂生产中。而且本发明方法操作简单，流程短，对设备和工艺条件要求低，适于大规模工业化应用。

具体实施方式

以下结合具体实施例来对本发明利用Co/SiO₂废催化剂制备高纯硝酸钴晶体的方法作进一步详细说明：

实施例1

1) 取废Co/SiO₂催化剂颗粒20.01g，元素分析结果为：含钴12.1%；装入马弗炉，通入空气，从室温开始程序升温至350℃并恒温6小时，脱除催化剂颗粒表面的重质烃类，然后冷却至室温，将焙烧后的粉体物料冷却后取出，研

磨成均匀粉末；

2) 把废催化剂粉末转入到流化床反应器中，在 400°C 、 1MPa 、 H_2/N_2 混合气（其中 H_2 、 N_2 积比为 1:1）、空速为 4000h^{-1} 的条件下还原 10h；

3) 将经还原反应的废催化剂加入至 200ml 浓度为 3mol/L 的稀硝酸充分搅拌溶解，过滤去除不溶物，得到的滤液即硝酸钴溶液；

4) 用饱和 NaOH 溶液调节硝酸钴溶液 pH 值至 1.5；选取 12.95g草酸固体（ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）加去离子水使其刚好全部溶解，用重量百分比为 1%的 NaOH 溶液调节至 $\text{pH}=1.5$ ，得到草酸溶液，草酸溶液预热至 70°C ，并在 70°C 水浴条件下向硝酸钴溶液中滴加(0.01mL/s)草酸溶液，边加边不断搅拌，滴加完成后继续保持搅拌 15min，用重量百分比为 5%的 NaOH 溶液调节反应终点溶液至 $\text{pH}=1.5$ ，趁热过滤得到 CoC_2O_4 沉淀；用 70°C 的去离子水洗涤 CoC_2O_4 沉淀，直至滤液为中性为止；

5) 将上述步骤得到的 CoC_2O_4 沉淀干燥后转入马弗炉中在 550°C 下煅烧 5h，得到 Co_2O_3 ；

6) 将所得氧化钴加入 3mol/L 硝酸溶液使其刚好完全溶解，再次得到硝酸钴溶液；

7) 将硝酸钴溶液置于 70°C 水浴中蒸发浓缩，至溶液表面出现结晶膜时，立刻取下，并保持搅拌，直至结晶完成，转至干燥器中质量保持恒重，得到 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量为 11.57g。

根据 GBT 15898-1995 提供的方法测得产品中 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 纯度为 99.40%，本实施例钴的回收率为 96.18%。

实施例 2

1) 取废 Co/SiO_2 催化剂颗粒 10.24g，元素分析结果为：含钴 18.36%；装入马弗炉，通入空气，从室温开始程序升温至 400°C 并恒温 4 小时，以脱除催化剂颗粒表面的重质烃类，然后冷却至室温，将焙烧后的废催化剂冷却后取出，研磨成均匀粉末；

2) 把废催化剂粉末转入到流化床反应器中，在 750°C 、 0.5MPa 、 H_2/N_2 混合气（其中 H_2 、 N_2 积比为 3:1）、空速为 3000h^{-1} 的条件下还原 8h；

3) 将经还原反应的废催化剂加入至 160mL 浓度为 2mol/L 的稀硝酸充分

搅拌溶解，过滤去除不溶物，得到的滤液即硝酸钴溶液；

4) 用饱和NaOH溶液调节硝酸钴溶液pH至 1.5；选取 10.05g 草酸固体 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 加去离子水刚好全部溶解，用重量百分比为 1%的氢氧化钠溶液调节至pH=1.5，得到草酸溶液，草酸溶液预热至 70℃，并在 70℃水浴条件下向硝酸钴溶液中滴加(0.01mL/s)草酸溶液，边加边不断搅拌，滴加完成后继续保持搅拌 15min，用重量百分比为 5%的NaOH溶液调节终点至pH=1.5，趁热过滤得到 CoC_2O_4 沉淀；用 70℃的去离子水洗涤 CoC_2O_4 沉淀，直至滤液为中性为止；

5) 将上述步骤得到的 CoC_2O_4 干燥后转入马弗炉中在 650℃下煅烧 4h，得到 Co_2O_3 ；

6) 将所得 Co_2O_3 加入 3mol/L的硝酸溶液使其刚好完全溶解，再次得硝酸钴溶液；

7) 将硝酸钴溶液置于 70℃水浴中蒸发浓缩，至溶液表面出现结晶膜时，立刻取下，并保持搅拌，直至结晶完成，转至干燥器中质量保持恒重，得到 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量为 9.04g。

根据 GBT 15898-1995 提供的方法测得产品中 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 纯度为 99.57%，本实施例钴的回收率为 96.94%。

实施例 3

1) 取废Co/SiO₂催化剂颗粒 15.62g，元素分析结果为：含钴 22.64%；装入马弗炉，通入空气，从室温开始程序升温至 500℃恒温 3 小时，以脱除催化剂颗粒表面的重质烃类，然后冷却至室温；将焙烧后的废催化剂冷却后取出，研磨成均匀粉末；

2) 把废催化剂粉末转入到流化床反应器中，在 600℃、0.1MPa、 H_2/N_2 混合气（其中 H_2 、 N_2 积比为 4：1）、空速为 1000h⁻¹的条件下还原 12h；

3) 将经还原反应的废催化剂加入至 300mL 浓度为 1mol/L 的稀硝酸充分搅拌溶解，过滤去除不溶物，得到的滤液即硝酸钴溶液；

4) 用 NaOH 溶液调节硝酸钴溶液 pH 至 1.5。选取 18.91g 草酸固体 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 加去离子水至刚好全部溶解，用重量百分比为 1%的氢氧化钠溶液调节至pH=1.5，得到草酸溶液，草酸溶液预热至 70℃，并在 70℃水浴

条件下向硝酸钴溶液中滴加(0.01mL/s)草酸溶液,边加边不断搅拌,滴加完成后继续保持搅拌 15min,用重量百分比为 5%的NaOH溶液调节终点至pH=1.5,趁热过滤得到 CoC_2O_4 沉淀;用 70℃的去离子水洗涤 CoC_2O_4 沉淀,直至滤液为中性为止;

5) 将上述步骤得到的 CoC_2O_4 干燥后转入马弗炉中在 600℃下煅烧 8h,得到 Co_2O_3 ;

6) 将所得 Co_2O_3 加入 1mol/L浓硝酸溶液使其刚好完全溶解,再次得到硝酸钴溶液;

7) 将硝酸钴溶液置于 70℃水浴中蒸发浓缩,至溶液表面出现结晶膜时,立刻取下,并保持搅拌,直至结晶完成,转至干燥器中质量保持恒重,得到 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量为 16.94g。

根据 GBT 15898-1995 提供的方法测得产品中纯度为 99.63%,本实施例钴的回收率为 96.64%。

实施例 4

1) 取废Co/SiO₂催化剂颗粒 15.62g,元素分析结果为:含钴 22.64%;装入马弗炉,通入空气,从室温开始程序升温至 450℃恒温 5h,以脱除催化剂颗粒表面的重质烃类,然后冷却至室温;将焙烧后的废催化剂冷却后取出,研磨成均匀粉末;

2) 把废催化剂粉末转入到流化床反应器中,在 350℃、0.3MPa、 H_2/N_2 混合气(其中 H_2 、 N_2 积比为 3:1)、空速为 3000h^{-1} 的条件下还原 10h;

3) 将经还原反应的废催化剂加入至 300mL 浓度为 1mol/L 的稀硝酸充分搅拌溶解,过滤去除不溶物,得到的滤液即硝酸钴溶液;

4) 用NaOH溶液调节硝酸钴溶液pH至 1.5。选取 22.12g 草酸固体($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)加去离子水至刚好全部溶解,用重量百分比为 1%的氢氧化钠溶液调节至pH=1.5,得到草酸溶液,草酸溶液预热至 80℃,并在 80℃水浴条件下向硝酸钴溶液中滴加(0.01mL/s)草酸溶液,边加边不断搅拌,滴加完成后继续保持搅拌 15min,用重量百分比为 5%的NaOH溶液调节终点至pH=1.5,趁热过滤得到 CoC_2O_4 沉淀;用 70℃的去离子水洗涤 CoC_2O_4 沉淀,直至滤液为中性为止;

5) 将上述步骤得到的 CoC_2O_4 干燥后转入马弗炉中在 600°C 下煅烧 6h, 得到 Co_2O_3 ;

6) 将所得 Co_2O_3 加入 1mol/L 浓硝酸溶液使其刚好完全溶解, 再次得到硝酸钴溶液;

7) 将硝酸钴溶液置于 70°C 水浴中蒸发浓缩, 至溶液表面出现结晶膜时, 立刻取下, 并保持搅拌, 直至结晶完成, 转至干燥器中质量保持恒重, 得到 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量为 17.32g。

根据 GBT 15898-1995 提供的方法测得产品中纯度为 99.55%, 本实施例钴的回收率为 97.04%。

权 利 要 求 书

1、一种利用Co/SiO₂废催化剂制备高纯硝酸钴晶体的方法，其特征在于：它包括如下步骤：

1) 将待处理Co/SiO₂废催化剂在 350~500℃有空气的条件下焙烧 3~6h，冷却至室温后研磨成粉末；

2) 将经焙烧处理后的废催化剂转入流化床反应器，在H₂、N₂混合气体中进行还原反应 8~12h，其中，控制所述混合气体中H₂、N₂积比为 1~4：1；

3) 将经还原反应的废催化剂加入至过量稀硝酸溶液中充分溶解、过滤，得到硝酸钴溶液；

4) 用碱液调节所得到硝酸钴溶液的 pH 值至 1.5，在 25~80℃水浴条件下，加入预热至 25~80℃且 pH 值为 1.5 的草酸溶液进行反应，用稀碱溶液调节反应后溶液至 pH 值=1.5，趁热过滤得到草酸钴沉淀，用去离子水洗涤草酸钴沉淀，直至滤液为中性，其中，控制所加入草酸溶液中草酸的摩尔含量为硝酸钴溶液中钴摩尔含量的 2~3 倍；

5) 将草酸钴沉淀干燥后在温度为 550~650℃条件下煅烧 4~8h，得氧化钴；

6) 将所得氧化钴用稀硝酸溶液溶解，再次得硝酸钴溶液；

7) 将所述硝酸钴溶液蒸发结晶得Co(NO₃)₂·6H₂O晶体。

2、根据权利要求 1 所述的利用Co/SiO₂废催化剂制备高纯硝酸钴晶体的方法，其特征在于：步骤 2) 中所述还原反应时，控制混合气的流速为 1000~4000h⁻¹，反应器的压力为 0.1~1MPa，反应温度为 350~750℃。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的利用Co/SiO₂废催化剂制备高纯硝酸钴晶体的方法，其特征在于：步骤 3) 中所述稀硝酸的浓度控制为 1~3mol/L。

4、根据权利要求 1 或 2 所述的利用Co/SiO₂废催化剂制备高纯硝酸钴晶体的方法，其特征在于：步骤 6) 中所述稀硝酸溶液的浓度控制为 1~3mol/L。

5、根据权利要求 3 所述的利用Co/SiO₂废催化剂制备高纯硝酸钴晶体的方法，其特征在于：步骤 6) 中所述稀硝酸溶液的浓度控制为 1~3mol/L。

6、根据权利要求 1 或 2 所述的利用Co/SiO₂废催化剂制备高纯硝酸钴晶体的方法，其特征在于：步骤 4) 中所述水浴温度控制为 70℃，所述草酸溶液预热至 70℃，所述洗涤用去离子水预热至 70℃。

7、根据权利要求 3 所述的利用Co/SiO₂废催化剂制备高纯硝酸钴晶体的方法，其特征在于：步骤 4) 中所述水浴温度控制为 70℃，所述草酸溶液预热至 70℃，所述洗涤用去离子水预热至 70℃。

8、根据权利要求 4 所述的利用Co/SiO₂废催化剂制备高纯硝酸钴晶体的方法，其特征在于：步骤 4) 中所述水浴温度控制为 70℃，所述草酸溶液预热至 70℃，所述洗涤用去离子水预热至 70℃。

9、根据权利要求 5 所述的利用Co/SiO₂废催化剂制备高纯硝酸钴晶体的方法，其特征在于：步骤 4) 中所述水浴温度控制为 70℃，所述草酸溶液预热至 70℃，所述洗涤用去离子水预热至 70℃。