

催化裂化催化剂胶渣合成 Y 型分子筛

李春毅^{1*} 刘欣梅²

1. 中国石化催化剂有限公司齐鲁分公司 山东淄博 255000

2. 中国石油大学(华东) 山东青岛 266555

摘 要: 催化裂化催化剂制备主要以高岭土、拟薄水铝石、铝溶胶和改性 Y 型分子筛为原料, 制备过程中产生的废水进入污水处理装置进行沉降处理, 形成胶渣废弃物, 其主要成分为硅、铝类物质。少量胶渣可以回用至催化剂制备过程或作为建筑材料添加剂等, 大部分未进行有效利用, 废弃填埋造成资源浪费, 且存在水污染及土壤污染的风险, 不利于环境保护。本研究发现, 以催化裂化催化剂胶渣为原料, 通过外加硅源, 采用水热晶化法可以制备 Y 型分子筛, 为胶渣的资源化利用提供了新途径。经实验验证, 该方法可以制备出较高纯度的 Y 型分子筛, 同时在实验中考察了晶化反应体系碱度、温度和时间对合成分子筛的影响。

关键词: 催化裂化催化剂; 胶渣; Y 型分子筛; 资源化利用

Synthesis of Y molecular sieves from catalyst cracking slag

Chunyi Li^{1*}, Xinmei Liu²

1 Sinopec Catalyst Co., LTD. Qilu Branch, Shandong Zibo 255330, China;

2 China University of Petroleum(EastChina), Shandong Qingdao, 266555, China

Abstract: The preparation of catalytic cracking catalysts mainly involves the use of materials such as kaolin, pseudo-boehmite, alumina sol, and modified Y zeolite. During the preparation process, the wastewater generated enters a sewage treatment device for sedimentation treatment, resulting in the formation of gel residue waste, which mainly consists of silicon and aluminum substances. A small amount of gel residue can be reused in the catalyst preparation process or used as an additive in construction materials. However, a significant portion of it is not effectively utilized, leading to resource waste when discarded in landfills and posing risks of water and soil pollution, which is detrimental to environmental protection. This study discovered a new approach for the resource utilization of gel residue by using it as a raw material to synthesize Y zeolite through hydrothermal crystallization with the addition of an external silicon source. Experimental validation confirmed that this method can produce Y zeolite with relatively high purity. The study also investigated the effects of reaction system alkalinity, temperature, and time on the synthesis of zeolite during the experiments.

Keywords: Catalytic cracking catalyst; Gum slag; Y-type molecular sieve; Resource utilization

引言

催化裂化工艺是国内重要的原油二次加工过程^[1], 其中催化裂化催化剂发挥了至关重要的作用。各催化裂化催化剂生产企业主要工艺路线基本相似, 首先制备 NaY 分子筛, 然后对其进行改性处理, 使其具有酸性从而可以作为活性组分, 最后将高岭土、拟薄水铝石、铝溶胶和改性 Y 型分子筛经系列工序制备出催化裂化催化剂产品。上述各工序中, 均会产生一定量的酸性或碱性废水, 各类废水汇入污水处理装置, 进行沉降切渣处理, 产生大量以硅、铝类物质为主要成分的胶渣。除少量胶渣进行资源化回用外, 大部分胶渣被废弃处置, 没有进行回用, 造成硅铝资源的浪费和流失。同时, 胶渣填埋处理会导致土地资源占用, 且有污染土壤和地下水的隐患, 造成环境问题, 影响人类的生存环境。

随着环保要求更加严格、环保意识逐渐提高, 各类工业

固废的资源化利用引起了研究者的广泛关注。

目前胶渣资源化利用途径主要有以下几方向: 一是通过一定技术处理后用作建材或建材的填料; 二是进行稀土提取, 胶渣中有相对较高的稀土含量, 可以从中提取有价值的稀土; 三是用作催化剂或分子筛制备, 胶渣主要成分为硅、铝类物质, 可以将其用于硅铝类分子筛或催化剂制备^[2]; 四是用于制作陶瓷或釉面砖等材料。上述途径因各种原因均未实现大规模工业应用, 胶渣处理仍是催化剂生产企业面临的重要难题。本研究以催化裂化催化剂胶渣为原料合成 Y 型分子筛, 为胶渣资源化利用提供了新途径, 对发展绿色循环经济具有重要意义, 兼具环保和经济效益。

一、实验材料和方法

1.1 实验试剂与仪器

催化裂化催化剂胶渣, 中国石化催化剂有限公司齐鲁分公司提供; 氢氧化钠, 分析纯; 偏铝酸钠, 分析纯; 水玻璃, 工业级; 全自动物理吸附仪 ASAP24603, 美国麦克; 扫描电子显微镜 EVO18, 德国蔡司; X 射线衍射仪 FOCUS D8 型, 德国布鲁克。

1.2 实验过程

将胶渣干燥、磨细后与氢氧化钠按一定比例混合, 经高温焙烧对其进行活化处理; 将偏铝酸钠、氢氧化钠、水玻璃按一定物料配比混合配制晶化导向剂; 将活化后的胶渣、导向剂、水玻璃、水按一定比例进行混合, 搅拌均匀后经过晶化反应制备出 Y 型分子筛产物。

二、实验结果与讨论

2.1 Y 型分子筛合成

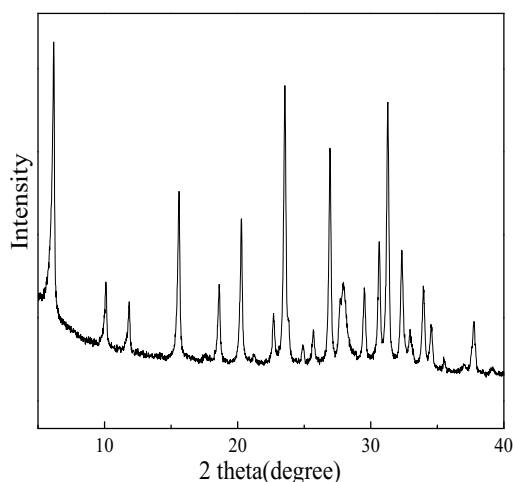


图 1 胶渣合成 Y 分子筛 XRD 图

Fig 1 XRD pattern of product synthesized from Waste Slag

图 1 为以胶渣为原料制备 Y 型分子筛的 XRD 图, 谱图中存在明显的 Y 型分子筛特征衍射峰, 并且特征峰形齐全清晰, 强度较大, 这表明合成产物是非常典型的 Y 型分子筛, 而且无杂晶出现。

该技术路线所制备的 Y 分子筛粒径约为 200nm, 属于小晶粒 Y 型分子筛, 其主要原因一是加入导向剂缩短了成核诱导期, 晶化成核速率加快推动了小晶粒 Y 型分子筛的形成^[3]。二是该反应系统中硅铝活性物种迁移较慢, 也会导致制备分子筛粒径偏小。此外, 胶渣中含有较多硅铝物种外其他元素, 有研究认为, 硅源中杂质元素的存在会导致合成分子筛粒径的减小^[4]。相较常规粒径的 Y 型分子筛, 粒径变小后, 比表面积增大, 活性中心在外表面分布更多, 孔结构更加规整且

较短, 在抗积碳方面优势明显^[5]。

2.1.1 碱度对合成分子筛产物的影响

表 1 不同碱度制备 Y 型分子筛的晶体结构参数

Table 1 Relative crystallinity and SiO₂/Al₂O₃ of products synthesized at different alkalinity

碱度 (Na ₂ O/Al ₂ O ₃)	相对结晶度 (%)	硅铝比
6.65	49.1	4.3
7.0	53.7	4.1
7.5	43.5	3.6
8.0	28.1	3.4

表 1 为不同碱度条件下合成 Y 型分子筛的晶体结构参数。

提高晶化反应碱度, 可以提高分子筛的相对结晶度。当反应体系钠铝比为 7.0 时, 所制备 Y 型分子筛相对结晶度达到峰值, 继续提高碱度, 分子筛产品的相对结晶度大幅度降低。从 Y 型分子筛产物硅铝比来看, 提高晶化反应碱度会降低产物硅铝比。其主要原因是, 降低反应碱度提高了反应体系中硅酸盐的羟基化程度, 加强了体系缩聚反应, 有助于分子筛硅铝比提高^[6]。因此, 低晶化反应碱度不利于反应进行且会增长反应时间, 过高晶化反应碱度会导致反应产物相对结晶度和硅铝比降低、制备成本升高, 应控制适宜的反应体系碱度。

2.1.2 晶化温度对合成分子筛产物的影响

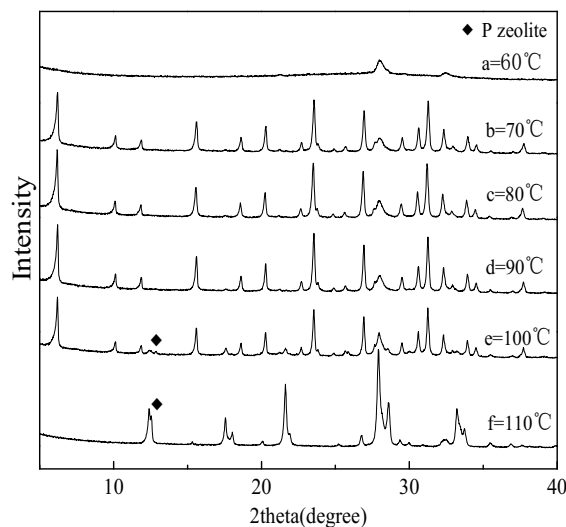


图 2 不同晶化温度制备 Y 型分子筛的 XRD 谱图

Fig 2 XRD patterns of products synthesized at different crystallization temperature

表 2 不同晶化温度制备 Y 型分子筛的晶体结构参数
Table 2 Relative crystallinity and SiO₂/Al₂O₃ of products synthesized at different crystallization temperature

晶化温度(°C)	相对结晶度(%)	硅铝比
70	46.4	4.7
80	48.5	4.5
90	47.0	4.3
100	43.4	4.2

图 2 和表 2 为晶化温度不同时合成产物的 XRD 谱图和晶体结构参数。当晶化温度为 60°C 时, 反应产物未出现较明显的 Y 型分子筛特征衍射峰, 这表明低温条件下无法合成目标产物。晶化温度提高至 70°C, Y 型分子筛特征衍射峰开始出现, 持续提高晶化温度, Y 型分子筛特征衍射峰强度持续增强, 相对结晶度随之提高。但提高至 100°C, 产物相对结晶度却呈下降趋势, 且有 P 型分子筛杂晶出现。晶化温度提高至 110°C, Y 型分子筛特征衍射峰已全部消失, 此时产物主要是 P 型分子筛。从产物硅铝比来看, 提高晶化温度会降低产物 Y 型分子筛硅铝比, 但影响较小。其主要原因是晶化温度较低时, Y 型分子筛结构骨架更加稳定, 有助于提高反应产物硅铝比。但晶化温度继续升高, 反应体系中水对 Y 型分子筛结构骨架的稳定作用逐渐弱化, 导致所合成 Y 型分子筛硅铝比开始降低。因此, 晶化反应温度应控制在相对适宜的区间内, 反应温度过低, 晶化速度过慢, 合成 Y 型分子筛结晶度偏低, 但反应温度过高又会导致转晶, 生成热力学上更稳定的杂晶, 例如 P 型分子筛^[7]。

2.1.3 晶化时间对合成分子筛产物的影响

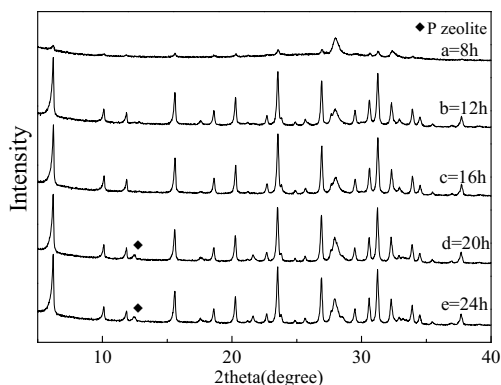


图 3 不同晶化时间制备 Y 型分子筛的 XRD 谱图
Fig3 XRD patterns of products synthesized at different crystallization time

表 3 不同晶化时间制备 Y 型分子筛的晶体结构参数
Table 3 Relative crystallinity and SiO₂/Al₂O₃ of zeolite Y synthesized at different crystallization time

晶化时间(h)	相对结晶度(%)	硅铝比
8	41.2	4.2
12	48.7	4.3
16	45.4	4.3
20	42.5	4.2

图 3 和表 3 为不同晶化时间下合成产物的 XRD 谱图和晶体结构参数。晶化反应时间对 Y 型分子筛产物硅铝比影响较小, 但对其结构和相对结晶度影响较为明显。当晶化反应时间为 8 小时, 反应产物未出现较为明显的 Y 型分子筛特征衍射峰, 这表明未出现目标产物 Y 型分子筛。随着晶化反应时间延长, 开始出现较为完整的 Y 分子筛特征衍射峰并且逐渐增强, 所制备 Y 型分子筛的相对结晶度也随之提高, 当晶化反应时间超过 16 小时, Y 分子筛特征衍射峰强度未出现明显的持续增强, 且产物相对结晶度呈微弱下降趋势, 当晶化反应时间超过 24 小时, 开始出现 P 型分子筛杂晶。因此, 晶化反应时间过短或过长都不利于反应进行, 要控制晶化反应时间在适宜的区间内, 确保制备出相对结晶度高、硅铝比高的目标产物 Y 型分子筛且不出现在杂晶。

三、结论

(1) 以催化裂化催化剂胶渣为原料, 采用原位水热晶化的工艺路线可以合成 Y 型分子筛, 所合成的 Y 分子且粒径偏小, 属于小晶粒 Y 型分子筛, 为胶渣的资源化利用提供了一条新途径。

(2) 通过考察影响晶化反应的关键因素发现, 碱度过低不利于反应进行, 过高则导致产物相对结晶度和硅铝比降低; 晶化反应温度应控制在相对适宜的区间内, 反应温度过低, 晶化速度过慢, 合成 Y 型分子筛结晶度偏低, 但反应温度过高又会导致转晶生成杂晶; 晶化反应时间对产物硅铝比影响不大, 主要影响其结构和相对结晶度, 要控制晶化反应时间在适宜的区间内, 才能确保制备出相对结晶度高、硅铝比高的目标产物 Y 型分子筛。

参考文献:

- [1]李豫晨,陆善祥.FCC 催化剂失活与再生[J].工业催化,2006,24(11):26-30
- [2]张志民.催化裂化催化剂胶渣回用技术研究[J].齐鲁石油化工,2011, 39(3):219-222.
- [3]Yuansheng Zhao, Zhongqing Liu, et al. Synthesis, characterization, and catalytic performance of high-silica Y zeolites with different crystallite size [J]. Microporous and Mesoporous Materials,2013, 167: 102-108
- [4] Hamilton k. E, Cokwer E. N., Sacco Jr. A,et al.The effects of the silica source on the crystallization of zeolites NaX. Zeolites[J],1993,13:645-653
- [5]阎子峰.纳米催化技术[M],化学工业出版社,2003:93
- [6]徐如人,庞文琴.无机合成与制备化学[M].北京:高等教育出版社,2001:424-440
- [7]刘欣梅,阎子峰,王槐平.由煤系高岭土原位合成 NaY 分子筛[J].石油大学学报(自然科学版),2002,26(5):94-99