齐鲁石油化工,2011,39(3):219~222
QILU PETROCHEMICAL TECHNOLOGY

催化裂化催化剂胶渣回用技术研究

张志民
(中国石化催化剂齐鲁分公司,山东淄博 255336)

摘要:分析胶渣组成,确定胶渣应用于择型分子筛合成的技术方案。试验结果表明:FCC 催化剂胶渣可以替代部分硅源用于择型分子筛中的工业生产,对催化剂产品质量无影响。

关键词:择型分子筛 胶渣 硅 铝
中图分类号:TQ426.95 文献标识码:B 文章编号:1009-9859(2011)03-0219-04

随着人们环保意识的不断提高和环保法规的日益严格,"三废"的有效、经济处理与达标排放,成为生产企业越来越关注的问题,也是影响企业生存发展的重要问题。

催化裂化催化剂制造过程中,受工艺流程和制备条件限制,污水中含有较高的悬浮物。为了保证外排污水达标,外排前要进行沉降、切渣、过滤处理,因此会产生一定数量的胶渣。经过分析,胶渣的主要成分是硅和铝,以 Al_2O_3 和 SiO_2 计约占总组分质量分数的 60%~75%。对于以硅铝为主要原料生产催化裂化催化剂的企业而言,如果采用工业可行、成本经济的技术路线将其加以利用,不仅可以大大减轻企业的环保治理压力,而且有利于降低企业生产成本,提高经济效益[1]。

择型分子筛是一种水合的硅铝酸盐晶体。在催化裂化过程中,可以有效提高 $C_3^=+C_4^=$ 产率,多产化工原料,提高汽油辛烷值,因此也是催化裂化催化剂使用的一种主要活性组分[2-3]。

因此,探索催化剂胶渣回用于择形分子筛合成的可行性,既有经济效益,又有环保效益。

1 试验部分

1.1 胶渣组成分析

试验用胶渣荧光半定量分析数据见表 1。

由表 1 可见,胶渣组成不稳定。

1.2 试验原理

择型分子筛的制备工艺:按一定比例顺序将去离子水、硅源、铝源混合浆化一定时间后,由打浆罐转入晶化釜。再按一定比例加入模板剂进行升温晶化。上述第一步称为硅铝源打浆,形成一种胶体物质,由固相硅铝源与液相溶胶两部分组成,液相溶胶是非晶态物质,含有硅氧四面体、铝氧四面体等多元环。上述第二步称为晶化,即在一定条件下,胶团和液相中各组分之间存在着一个平衡,如图 1 所示。

表 1 胶渣各主要组分的质量含量 %

项目	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	RE_2O_3	灼减
1#	3.67	32.49	34.41	9.70	12.46	66.5
2#	7.24	15.1	29.5	9.26	36.31	64.6
3#	5.46	29.5	38.5	5.64	10.23	67.3

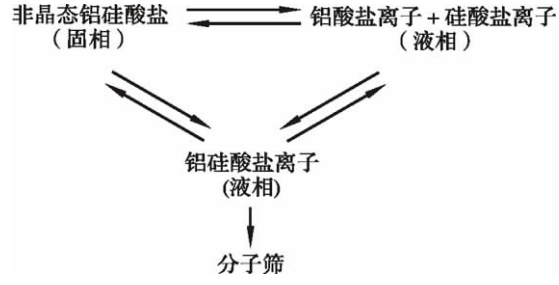

图 1 胶团和液相中各组分之间存在的平衡

用间接蒸汽加热升温后晶化时,由于溶解度增加而使平衡向右移动,使液相中各种离子的浓度增加,这样就增加了水合离子之间的重新缩聚

收稿日期:2011-01-21;修回日期:2011-05-23。
作者简介:张志民(1966—),男,高级工程师。1989 年毕业于天津大学化工系,一直从事催化裂化催化剂的研发与制备工作。电话:0533-6860007。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

反应并形成分子筛所需要的结构单元，进而形成晶核。液相中各组分的消耗使平衡继续向右移动，直至胶团溶完为止，晶核不断生长形成分子筛晶体。

由于催化剂胶渣的主要成分是硅、铝，结构组成都是硅氧四面体、铝氧四面体，因此在择型分子筛合成过程中使用催化剂胶渣，不但可以代替部分合成原料，而且会在晶化过程中起到晶种的作用，加速分子筛的晶化速度。

1.3 试验原料与设备

1.3.1 试验原料

硅源、铝源、模板剂、催化剂胶渣、45% NaOH 溶液。

1.3.2 试验设备

反应釜，高压釜，中间罐，水洗罐，板框滤机。

1.4 分析表征方法

1.4.1 X 衍射粉末衍射法测定结晶度、晶胞常数和物相

试验仪器：德国西门子公司的 D5005 型 X 射线衍射仪。

试验条件：Cu 靶，Kα 辐射，固体探测器，管电压 40 kV，管电流 40 mA，步进扫描，步幅 0.02 °，预制时间 2 s，扫描范围 5 ~ 70 °。

1.4.2 X 射线荧光光谱法测定化学组成

试验仪器：荷兰飞利浦 PW2400。

试验条件：粉末样品压片成型，铑靶，激发电压 50 kV，激发电流 50 mA，以闪烁计数器和正比计数器探测各元素谱线强度，用外标法对元素含量进行定量和半定量分析。

1.4.3 静态低温氮吸附容量法测定比表面积

试验仪器：全自动物理吸附仪 AUTOSORB - 6B 及静态吸附容量装置。

试验条件：样品经加热预处理，在不大于 1.33 Pa、(300 ± 15) ℃条件下抽真空脱气 4 h，称重后进行氮吸附量测定，由氮气单层吸附量计算比表面积。

1.4.4 催化剂性能评价

试验装置：美国 KTI 公司 ACE - Model R + 型固定流化床微反装置(所用原料油为 RIPP 专供分析用 VGO)。

试验条件：固定流化床反应器，催化剂装量 9 g，反应温度 500 ℃，剂油比 3 ~ 8，反应前用 30 ~ 120 mL/min 高纯氮气吹扫，到达反应温度后恒温 30 min。进料前先标泵量，按试验要求在一定时间内调节进料量，然后切换进料六通阀进料并计时。到时后六通阀切换氮气吹扫 20 min，同时进料泵关停。液相产物用乙二醇为介质的循环冷槽冷却收集在收油瓶中，气相产物用排水取气法收集。

2 试验结果与讨论

2.1 ZRP - 5 分子筛合成

采用 ZRP - 5 分子筛常规流程，合成配方见表 2。ZRP - 5 - 1#、ZRP - 5 - 2#、ZRP - 5 - 3# 使用 1# 胶渣，ZRP - 5 - 4# 使用 2# 胶渣，ZRP - 5 - 5# 使用 3# 胶渣。ZRP - 5 - 1#、ZRP - 5 - 2#、ZRP - 5 - 3# 使用标准配方，ZRP - 5 - 4# 和 ZRP - 5 - 5# 对钠硅比进行了调整。

表 2 合成配方(摩尔比)

项目	钠硅比	水硅比	模板剂/硅	硅铝比
ZRP - 5 - 1#	x	y	z	d
ZRP - 5 - 2#	x	y	z	d
ZRP - 5 - 3#	x	y	z	d
ZRP - 5 - 4#	$x + 0.02$	y	z	d
ZRP - 5 - 5#	$x + 0.02$	y	z	d

晶化后样品的分析结果见表 3。

表 3 晶化样分析结果

项目	相对结晶度，%	硅铝比(摩尔比)
ZRP - 5 - 1#	95	$d - 0.3$
ZRP - 5 - 2#	81	$d - 1.8$
ZRP - 5 - 3#	84	$d - 1.2$
ZRP - 5 - 4#	68	$d + 5.8$
ZRP - 5 - 5#	98	$d + 2.0$

ZRP - 5 - 1# ~ 3# 样品在试验过程中，由于高压蒸汽压力低，使高压釜内的温度略有波动，导致样品的结晶度略微偏低，重复性不是很理想。

ZRP - 5 - 4# 样品的结晶度偏低，主要是由于胶渣中稀土含量偏高，影响了样品的结晶度。

ZRP - 5 - 5# 样品的结晶度最高。一是采用的胶渣中的稀土含量较低，二是采用了稍高的钠硅比。

从表 3 结果来看，晶化产物结晶度的高低与稀土的含量有关，稀土含量高会造成结晶度偏低。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

因此，某些催化剂品种的胶渣不能用于合成 ZRP－5。同时，适当提高晶化碱度，有利于保证较高的结晶度。

2.2　ZRP－5 分子筛的应用性能评价

为了对比评价胶渣合成 ZRP－5 与常规 ZRP－5 分子筛的反应性能，分别以两种分子筛为主活性组分进行了催化剂中型制备试验，并进行了小型固定流化床对比评价试验。

2.2.1　试验原料

胶渣合成 ZRP－5－5#分子筛、常规 ZRP－5 分子筛、Y 型分子筛、高岭土、拟薄水铝石、铝溶胶: 均为工业级。

2.2.2　催化剂中试制备

活性组分、载体、粘结剂按一定配比分别打浆混合后，按相同的工艺条件在中型喷雾装置上制备成催化剂样品。

胶渣合成 ZRP－5－5#分子筛以同比例替代常规 ZRP－5 分子筛，其余配比不变。催化剂样品的物化数据见表 4。由此可见，两样品的物化数据基本一致。

表 4　催化剂样品的物化性质

样品	$\omega(Na_2O)$，%	灼减 (ω)，%	孔体积/ $(mL \cdot g^{-1})$	磨损指数 (ω)，%	筛分 (φ)，%		
					0～40 μm	0～149 μm	APS μm
1	0.12	11.1	0.35	1.2	17.8	91.6	71.0
2	0.13	11.2	0.34	1.0	16.9	90.8	73.5

注: 样品 1 为用常规 ZRP－5 制备的催化剂，样品 2 为用胶渣合成 ZRP－5－5#制备的催化剂。

2.2.3　中试催化剂评价结果

表 5 是两种催化剂的小型固定流化床评价结果。原料油为 RIPP 专供分析用 VGO。

表 5　催化剂评价结果

项目	常规 ZRP－5	胶渣合成 ZRP－5
产品分布 (ω)，%		
干气	2.3	2.2
液化气	20.9	21.4
C_5^+ 汽油	50.8	50.5
柴油	13.5	13.6
重油	7.1	7.0
焦炭	5.4	5.3
转化率 (ω)，%	79.4	79.4
总液收 (ω)，%	85.2	85.5

从表 5 结果可见，利用胶渣合成 ZRP－5－5#分子筛制备的催化剂与常规 ZRP－5 分子筛制备的催化剂相比: 转化率相同，液化气产率和总液收略有增加，干气、焦炭产率略有下降，汽油产率有所降低。证明胶渣合成 ZRP－5 分子筛具有与常规 ZRP－5 分子筛相当的反应性能。

试验证明，利用胶渣可以合成合格的 ZRP－5 分子筛，并且其性能与常规 ZRP－5 分子筛相当。

2.3　工业放大试验

工业试验采用的合成流程及合成原料均与常规 ZRP－5 分子筛相同，只是胶渣代替部分的硅、铝源。

2.3.1　胶渣的分析结果

表 6 是对 5 批胶渣的分析结果。因为生产催化剂品种不同，对应胶渣组分变化较大。根据中型试验结果，试验选用稀土含量较低的第 5 批胶渣。

表 6　胶渣各主要组分质量含量　　%

批号	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	RE_2O_3	灼减
1	9.08	21.3	41.5	4.40	18.1	65.3
2	6.16	24.2	43.5	5.26	16.61	67.6
3	7.54	27.7	45.9	5.77	8.75	69.0
4	6.52	26.7	37.4	14.1	10.21	81.4
5	7.15	25.5	47.1	7.54	8.87	74.5

2.3.2　ZRP－5 分子筛合成配方与结果

本次试验的合成配方见表 7。ZRP－5－6#对钠硅比进行了调整，ZRP－5－7#使用标准配方。

表 7　ZRP－5 工业试验合成配方(摩尔比)

项目	钠硅比	水硅比	模板剂/硅	硅铝比
ZRP－5－6#	$x+0.02$	y	z	d
ZRP－5－7#	x	y	z	d

按照 ZRP－5 的正常生产条件，配方 ZRP－5

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

-6#和 ZRP-5-7#的晶化结果见表 8。

表 8 ZRP-5 成品晶化样结果

项目	试验编号	相对结晶度,%	硅铝比(摩尔比)
ZRP-5-6#	1	104	43.5
	2	104	45.5
	3	107	46.7
ZRP-5-7#	1	96	47.4
	2	95	44.6
	3	92	46.2

从表 8 结果可见,选用 ZRP-5-6#配方,胶渣合成 ZRP-5 结晶度为 104%~107%,硅铝比为 43.5~46.7,产品质量稳定且重复性良好;选用 ZRP-5-7#配方,胶渣合成 ZRP-5 晶化结晶度稳定在 92%~96%,但比 ZRP-5-6#配方略低。说明在加入胶渣情况下,为了保证结晶度宜采用较高的钠硅比,这与中型试验结果吻合。

ZRP-5-6#和 ZRP-5-7#晶化样经过交换、水洗过滤后送往焙烧炉进行焙烧,得到成品分子筛。表 9 是成品分析结果。

表 9 成品分子筛分析结果

项目	试验编号	相对结晶度,%	$\omega(Na_2O)$,%	比表面/($m^2 \cdot g^{-1}$)
ZRP-5-6#	1	94	0.12	328
	2	96	0.09	-
	3	98	0.02	331
ZRP-5-7#	1	88	0.05	325
	2	85	0.04	-
	3	85	0.03	323

从表 9 可见,所得成品分子筛质量稳定,性能良好。结晶度高低趋势与表 8 中晶化样结果一致。

2.3.3 工业放大催化剂结果

表 10 是将上述 ZRP-5-6#和 ZRP-5-7#成品分子筛混合后制备成催化剂 RAG-1(试验)成品的物化性质。表 11 是用常规 ZRP-5 制备的催化剂 RAG-1(常规)的物化性质。从表 10,11 可以看出:各项指标稳定,性能相当。

表 10 RAG-1(试验)催化剂的物化性质

序号	$\omega(Na_2O)$,%	灼减(ω),%	孔体积/($mL \cdot g^{-1}$)	磨损指数(ω),%	筛分(φ),%		
					0~40 μm	0~149 μm	APS μm
1	0.17	11.6	0.36	1.1	17.4	92.6	71.0
2	0.13	11.2	0.37	1.4	18.2	92.5	70.2
3	0.13	11.3	0.37	2.0	17.0	91.7	72.3
4	0.12	11.1	0.38	2.5	16.8	90.8	73.8
5	0.13	11.2	0.37	2.0	18.2	92.3	70.6
6	0.12	11.3	0.37	1.8	19.4	92.9	68.8

表 11 RAG-1(常规)催化剂的物化性质

序号	$\omega(Na_2O)$,%	灼减(ω),%	孔体积/($mL \cdot g^{-1}$)	磨损指数(ω),%	筛分(φ),%		
					0~40 μm	0~149 μm	APS μm
1	0.14	11.8	0.36	1.5	16.4	91.1	74.0
2	0.13	11.0	0.38	1.8	18.5	92.8	68.9

采用常规生产流程及配方,利用胶渣替代部分硅源能够生产出合格的 ZRP-5 分子筛,主要物化性质均达到指标要求,且重复性良好。催化剂的应用性能有待考察。

3 结论

(1)中型试验结果表明:催化剂胶渣可以以一定比例替代硅源,采用常规生产流程和配方,合成出质量指标合格的 ZRP-5 分子筛。

(2)在中试的基础上最终确定了工业生产的工艺条件和操作参数。工业试验结果表明:在不影响产品质量的情况下,催化剂胶渣可以替代部分硅源用于择型分子筛的工业生产。

(下转第 227 页)

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[2] 潘祖仁，邱文豹，王贵恒．塑料工业手册——聚氯乙烯 [M]．北京：化学工业出版社，1999.
[3] 邢涓林，黄志明．聚氯乙烯工艺技术 [M]．北京：化学工业出版社，2007.
[4] Xie T Y，Hamielec A E，Wood P E，et al. Experimental investigation of vinyl chloride polymerization at high conversion：mechanism，kinetics and modeling [J]. Polymer Science，1991，32(3)：537－557.
[5] Xie T Y，Hamielec A E，Wood P E，et al. Experimental investigation of vinyl chloride polymerization at high conversion：conversion and tracer Response Relationshipa [J]. Polymer Science 1990，41：2327－2347.
[6] 宋世谟，庄公惠，王正烈．物理化学 [M]．3 版．北京：高等教育出版社，1991.
[7] 黄志明，包永忠，单国荣，等．氯乙烯悬浮(本体)聚合用过氧化物引发剂 [J]．中国氯碱，2005(2)：16－19.
[8] 黄志明，郭开诚，包永忠，等．氯乙烯悬浮聚合计算机在线实时检测及智能化 [J]．聚氯乙烯，2001(5)：5－8.
[9] 单国荣，翁志学，黄志明，等．氯乙烯聚合用引发剂的研究 [J]．聚氯乙烯．2000(1)：31－34.
[10] 单国荣，翁志学，黄志明，等．过氧化物复合引发剂分解动力学模型及应用 [J]．高等学校化学学报，2000，21(11)：1979－1981.
[11] 吕挺，单国荣，黄志明，等．新型过氧化物引发剂引发氯乙烯悬浮聚合动力学 [J]．化工学报，2007，58(10)：2675－2679.
[12] Xie T Y，Hamielec A E，Wood P E，et al. Experimental investigation of vinyl chloride polymerization at high conversion：molecular－weight development [J]. Polymer Science，1991，32(6)：1696－1702.

STUDY ON KINETICS OF VINYL CHLORIDE POLYMERIZATION BY TRACER METHOD

Che Wanli，Liang Bin，Bao Chunwei，Wang Jing

(*Research Institute of Qilu Branch Co.*，*SINOPEC*，*Zibo Shandong* 255400)

Abstract: Tracer method was used to study the kinetics of vinyl chloride polymerization. The polymerization conversion rate was in good agreement with that by gravimetric method. Meanwhile，kinetics of vinyl chloride polymerization at different initiator systems and different temperature were investigated. This method could offer theoretical data to optimize the initiator system，shorten polymerization time and improve polymerization production.

Key words: PVC; polymerization kinetics; tracer; gas chromatography

(上接第 222 页)

参考文献

[1] 仇振诼，魏旭华．胶渣综合利用 [J]．环境科学丛刊，1991，12(2)：22－26.
[2] 张继光．ZRP 分子筛在 FCC 中的工业应用 [J]．工业催化，1999，7(2)：38－46.
[3] 孙书红，王宁生，闫伟建．ZSM－5 沸石合成与改性技术进展 [J]．工业催化，2007，15(6)：6－10.

STUDY ON REUSE OF COLLOID RESIDUE FROM FCC CATALYST

Zhang Zhimin

(*Qilu Branch of SINOPEC Catalyst Co.*，*Zibo Shandong* 255336)

Abstract: The composition of colloid residue was analyzed to determine the pilot scheme of the synthesis of shape－selective zeolite. Results showed that the colloid residue from FCC catalyst could replace part of silicon source to produce shape－selective zeolite，which had no effect on the catalyst quality.

Key words: shape－selective zeolite; colloid residue; silicon; aluminum

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net