

以催化裂化废催化剂为原料合成 NaY 分子筛的研究

杨贵东¹ 邢 伟² 刘欣梅¹ 胡清勋¹ 乔 柯¹ 阎子峰^{*1}

(¹ 中国石油大学重质油国家重点实验室, 中国石油天然气集团公司催化重点实验室, 东营 257061)

(² 山东理工大学化学工程学院, 淄博 255049)

摘要: 针对催化裂化(FCC)废催化剂的回收利用问题, 提出了一种废催化剂再利用的方法, 即以 FCC 废催化剂为铝源, 合成时只补充部分硅源, 采用自制的高效 NaY 沸石导向剂, 水热合成 NaY 分子筛。同时, 以普通的化工原料合成了对比试样 Y 型分子筛。讨论了不同的 FCC 废催化剂预处理方式对合成产物性能的影响, 发现以经过碱熔活化处理的废催化剂为原料合成的 Y 分子筛拥有更高的结晶度和纯度。采用 X 射线衍射、热分析、程序升温脱附法(NH₃-TPD)和 N₂ 静态容量吸附法对结晶产物和对比样品的晶体结构、热稳定性、酸性质、比表面积以及孔分布进行了表征。结果显示, 以 FCC 废催化剂为原料完全可以合成出与普通原料性能接近的 NaY 分子筛。其 BET 比表面积可以达到 615 m²·g⁻¹, 孔体积可达 0.38 cm³·g⁻¹, 孔径集中在 0.51 nm 左右。

关键词: FCC 废催化剂; 回收利用; NaY 分子筛; 碱熔活化

中图分类号: O643.36² **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2009)02-0201-05

Synthesis of NaY Zeolite Using Fluid Catalytic Cracking Waste Catalyst

YANG Gui-Dong¹ XING Wei² LIU Xin-Mei¹ HU Qing-Xun¹ QIAO Ke¹ YAN Zi-Feng^{*1}

(¹State Key Laboratory for Heavy Oil Processing, CNPC Key Laboratory of Catalysis,
China University of Petroleum, Dongying, Shandong 257061)

(²School of Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo, Shandong 255049)

Abstract: A method for reclaiming Fluid Catalytic Cracking(FCC) waste catalyst was proposed. FCC waste catalyst was used as raw material for the synthesis of NaY zeolite from silica gel, sodium hydroxide and the directing(nucleation) agent via the hydrothermal method. For comparison purposes, the reference NaY zeolite was prepared using common industrial chemicals. The effect of FCC waste catalyst pretreatment on the performance of NaY zeolite was studied. It is found that Y zeolite synthesized using alkali activated FCC catalyst possesses high crystallinity and purity. Selected sample was characterized by XRD, N₂ adsorption-desorption techniques, TG-DTA method and temperature-programmed desorption of ammonium(NH₃-TPD). The results indicate that the NaY zeolite has similar performances to the reference zeolite and its surface area and pore volume can reach 615 m²·g⁻¹ and 0.38 cm³·g⁻¹, respectively.

Key word: FCC waste catalyst; reclamation; NaY zeolite; alkali activation

催化裂化(FCC, fluid catalytic cracking)是最重要的重质油轻质化过程, 在我国占有极其重要的地位。目前, 我国催化裂化的年加工能力已经超过 10⁸ t, 每年所消耗的催化裂化催化剂也已达到了 9×10⁴ t 以上^[1]。这些催化剂除部分自然跑损外, 其余的则被

作为固体废弃物而进行填埋处理, 这样不仅会浪费大量的资源, 如处理不当还会造成环境污染。因此, 如何有效地回收利用如此庞大的废催化剂就受到了人们的热切关注。

到目前为止, 人们对 FCC 废催化剂的回收利用

收稿日期: 2008-07-07。收修改稿日期: 2008-09-11。

山东省自然科学基金(No.Y2006B38)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zfyancat@hdpu.edu.cn

第一作者: 杨贵东, 男, 25 岁, 博士研究生; 研究方向: 催化新材料的合成。

已取得一定的进展^[2-4],但主要集中在对废催化剂的分离再生技术上^[5,6],例如采用传统的化学再生法对废催化剂进行处理使其活性恢复,从而得到回收利用^[7-10],但其工艺过程复杂,回收效果并不是很令人满意。采用磁分离技术处理受到污染的废催化剂成为了当前回收 FCC 废催化剂的发展趋势:该方法通过磁场的作用,分离出金属含量较低、中毒较轻的催化剂,并使其进行回用^[11]。但是该法也只是仅仅提高了催化剂的使用效率而已,同时该技术也存在着电磁设备成本高,分离效果差等缺点。开发出新的回收利用技术,从根本上解决炼油废催化剂的处理问题是件非常有意义的挑战性工作。

本工作提出了一种高附加值的回收利用废催化剂细粉的方法,即以 FCC 废催化剂为原料合成新鲜的分子筛产品。在合成过程中,废催化剂为体系提供全部的铝源,合成时只补充部分硅源,采用自制的高效 NaY 沸石导向剂,成功制备出了 Y 分子筛。

1 实验部分

1.1 原料

FCC 废催化剂来自于大庆石化炼油厂的催化裂化装置,图 1 给出了该催化剂的 XRD 图,可以看出,在 39.43° 、 45.70° 、 66.94° 处出现的衍射峰对应的是 γ - Al_2O_3 的特征峰,此外,图 1 中还分别出现了 Y 分子筛和 ZSM-5 分子筛所对应的特征衍射峰,但是峰强度较弱且不是很齐全,这说明废催化剂中这 2 个分子筛的结构已遭到了部分破坏。废催化剂表面含有少量积碳,氧化铝含量约为 85%。实验过程中所使用的硅溶胶为青岛恒盛达化工有限公司产品, SiO_2 含量 25%。氢氧化钠为北京益利精细化学品有限公司产品。铝酸钠(试剂)为上海东龙化工厂产品, Al_2O_3 含量 43%。去离子水(自制)。

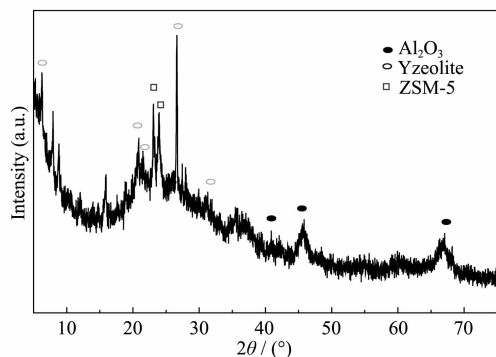


图 1 废催化剂的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of FCC waste catalyst

1.2 废催化剂的预处理

1.2.1 高温焙烧

称取 100 g 的 FCC 废催化剂,将其置于马弗炉中,在空气气氛下高温(分别在 700°C 和 800°C 下)焙烧 4 h,得到灰白色的固体粉末。

1.2.2 碱熔活化

分别称取 102 g 废催化剂和 80 g 固体氢氧化钠,充分研磨使其混合均匀后,在马弗炉中于 750°C 焙烧 4 h,得到淡绿色的固体原料。

1.3 样品的制备过程

1.3.1 透明液相导向剂的制备

导向剂是由适量的 NaAlO_2 、 NaOH 、 H_2O 、硅溶胶按照配比为 $n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{SiO}_2):n(\text{H}_2\text{O})=17:1:17:300\sim 380$ 混合,在一定温度下强力搅拌 1 h,然后继续老化 6.5 h,体系呈透明状,即得液相透明导向剂。

1.3.2 分子筛样品的合成

在磁力搅拌下,按顺序分别把去离子水、预处理后的废催化剂、硅溶胶以及透明液相导向剂缓慢加入到 100 mL 的烧杯中,得到组成为 $n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{SiO}_2):n(\text{H}_2\text{O})=3.4:1.0:4.0:120$ 的硅铝凝胶,继续搅拌 1 h 混合均匀后,装入不锈钢反应釜中于 100°C 水热晶化 10 h,最后将晶化产物过滤、洗涤,在 100°C 下过夜烘干得到新鲜的分子筛样品,标记为 FCH-1。

1.3.3 对比试样的合成

在磁力搅拌下,按顺序分别把去离子水、氢氧化钠、铝酸钠、硅溶胶以及透明液相导向剂缓慢加入到 100 mL 的烧杯中,得到组成为 $n(\text{Na}_2\text{O}):n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{SiO}_2):n(\text{H}_2\text{O})=3.4:1.0:7.5:120$ 的硅铝凝胶,继续搅拌 1 h 混合均匀后,装入不锈钢反应釜中于 100°C 水热晶化 10 h,最后将晶化产物过滤、洗涤,在 100°C 下过夜烘干得到对比分子筛样品,标记为 FCH-0。

1.4 样品的表征

采用荷兰帕纳科公司生产的 X' Pert PRO MPD 型号 X 射线衍射仪进行样品的物相分析,光源采用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$),管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描速度 $2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,扫描范围: $5\sim 70^\circ$,粉末样品压片后进行衍射分析,采用闪烁计数器记录衍射线强度。采用美国麦克公司生产的 ASAP 2010 多功能吸附仪,用高纯氮作为吸附介质,以液氮为冷阱,依据静态低温吸附容量法进行有关结构参数的测定。比表面积通过 BET 法测算,微孔比表面积采用 t -plot 法算得,微孔采用 HK 法测定。样品的热分析在北京分析仪器厂生产的 WCT-2 微分差热仪进行,

样品量一般在 0.02 g 左右,升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。采用美国康塔仪器公司(Quatachrome Instrument)生产的 CHEMBET-3000 TPR/TPD 化学吸附分析仪对样品的酸量及酸强度分布进行测试,吸附气体为 NH_3 , 吸附时间:30 min;载气:He(99.999%),流量:130 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;升温速度:10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 预处理对合成样品的影响

新鲜的 FCC 催化剂在催化裂化装置上经过一段时间使用后,其表面会沉积一些副产物形成积碳,同时还会吸附一些重金属在其酸性位上。由于这些成分的存在,或多或少的会影响到分子筛的合成。因此,FCC 废催化剂要作为合格的 Y 分子筛合成原料就必须经过预处理除去其包含的有害组分。

图 2 为采用不同预处理方式对废催化剂除杂活化后所合成 NaY 分子筛的 XRD 图。可以看出,采用高温焙烧和碱熔活化两种方式对 FCC 废催化剂预处理后,均能合成出 NaY 型分子筛,但是不同预处理方式对合成样品的纯度和结晶度有着明显影响。由图 2 所示,以高温焙烧(700 $^{\circ}\text{C}$ 和 800 $^{\circ}\text{C}$)过的废催化剂为原料合成的 NaY 分子筛中明显含有 P 型分子筛的衍射峰(图 2 中■所示);其相对结晶度也明显低于采用碱熔活化法预处理废催化剂后制得的 NaY 分子筛样品。这是因为高温焙烧仅仅只能除去废催化剂表面的积碳,对吸附在催化剂表面的一些重金属离子则无能为力。而在合成过程中分子筛骨架的几何排列对于反应体系中存在的某些金属阳离子很敏感,这些金属离子在一定程度上起到了晶核或模板剂的作用,使得反应体系更有利于 P 型分子筛生成。而采用碱熔活化法可以有效地除去催化剂

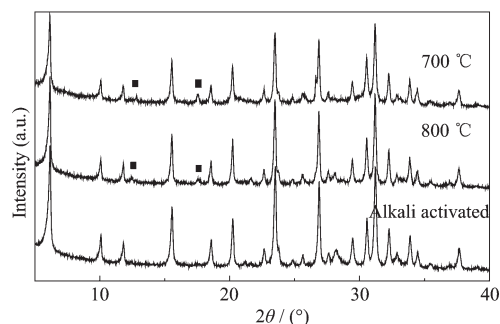


图2 不同废催化剂活化方式合成的 NaY 分子筛的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns for NaY zeolites synthesized from waste FCC catalyst activated by different means

上吸附的金属离子,这样可以把废催化剂中含有的有害组分对合成样品的影响减少到最低,使我们能够得到理想的 NaY 分子筛产品。基于以上结果,本工作采用碱熔活化法对 FCC 废催化剂进行预处理。

2.2 样品的 X 射线衍射分析

图 3 分别为 FCH-0 和 FCH-1 的 XRD 图。由图 3 可以看出,FCH-0 和 FCH-1 的衍射花样都显示为典型的 Y 型分子筛的特征衍射峰,且峰形齐全,无其他明显的杂晶衍射峰出现,这表明以 FCC 废催化剂为原料合成的分子筛产物和以传统的化工原料合成得到的分子筛样品都具有八面沸石结构。另外,从图中还可以看到样品 FCH-0 的衍射峰强度要稍高于 FCH-1 的峰强度,这表明 FCH-0 具有更高的相对结晶度。以上对比结果说明,以 FCC 废催化剂为原料完全可以制备出结晶度较好的纯净的 NaY 沸石。

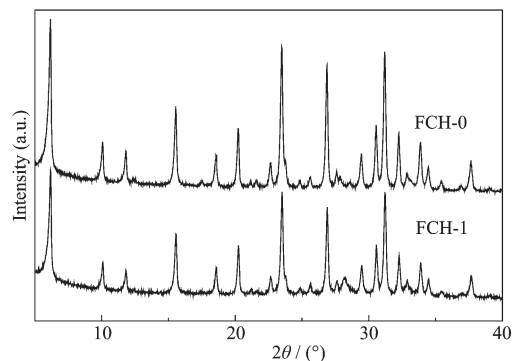


图3 FCH-0 和 FCH-1 的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of FCH-0 and FCH-1

2.3 样品的孔结构分析

图 4 给出了分别以废催化剂为原料和以普通化工原料合成的 NaY 沸石的氮气吸脱附等温线,可以看出,两者的吸附-脱附等温线均为典型的 I 型等温线,是特征的微孔分子筛等温线。图 4 还显示,2 种

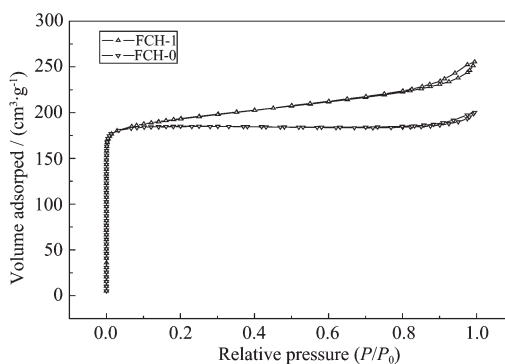


图4 FCH-0 和 FCH-1 的氮气吸脱附等温线

Fig.4 N_2 adsorption-desorption isotherms of FCH-0 and FCH-1

样品在低压范围内的吸附量随平衡压力陡然增加,而在相对压力超过 0.04 后,则变的较为平缓。但是可以看出,以 FCC 废催化剂为原料合成的 NaY 分子筛的吸附量明显大于普通铝源合成的 NaY 分子筛,说明该分子筛的孔容要比对比样品的高。这点也可以从表 1 样品的孔结构参数中得到证实。合成样品与对比样品的微孔分布曲线如图 5 所示。结合表 1 可以看出,两种产物的最可几孔径都主要集中在

0.51~0.52 nm 之间。同时发现,以废催化剂合成的 NaY 分子筛产品的 BET 比表面积和总孔容都很发达,且其外表面积甚至达到了 $130 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,相比于对比样品的外比表面积($23 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)要大的多,这表明 FCH-1 中还含有丰富的过渡孔,这些过渡孔的存在,可以为反应物或产物分子提供快速扩散的通道,从而提高催化剂的催化效率。

表 1 FCH-0 和 FCH-1 的比表面积和孔结构数据

Table 1 Surface area and pore-structure parameters of FCH-0 and FCH-1

Sample	BET Surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	External surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Micropore area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume / ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Micropore volume / ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Micropore size / nm
FCH-1	615	130	485	0.38	0.24	0.51
FCH-0	577	23	554	0.30	0.28	0.52

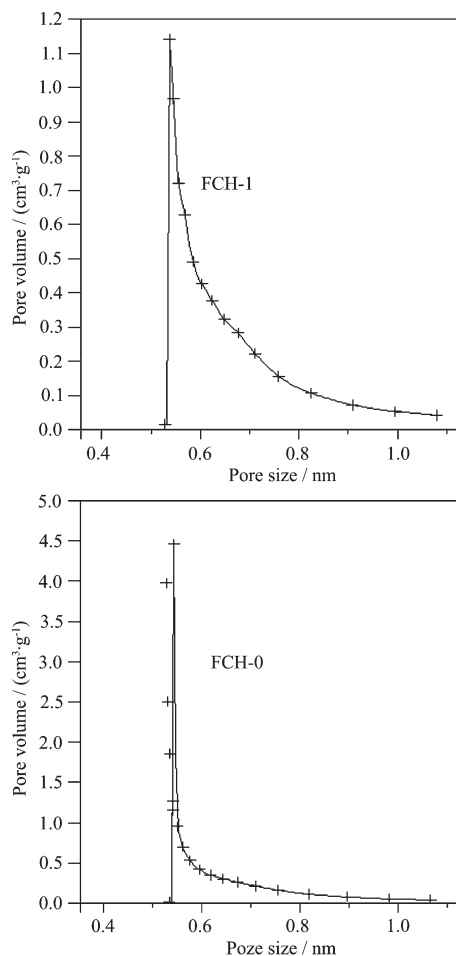


图 5 FCH-0 和 FCH-1 的微孔分布图

Fig.5 Micropore distributions of FCH-0 and FCH-1

通过以上分析,我们发现以 FCC 废催化剂为原料合成的 NaY 分子筛具有更好的孔结构分布,其在性能上完全可以与普通化工原料合成 NaY 分子筛

相媲美,而其在生产成本上较传统沸石生产更具优势。

2.4 NH_3 -TPD 分析

图 6 给出了以 FCC 废催化剂为原料合成的 NaY 样品与对比分子筛样品的 NH_3 -TPD 图。如图 6 所示,两种分子筛在低温处都出现了一个大的脱附峰,且几乎出现在同一位置,这说明两个样品不仅有弱酸中心的存在且具有相同的酸强度。而在 400°C 以上两种分子筛仍有弱的信号峰,这说明这两种产品也有强酸中心的存在。但是相比于常规原料合成的 NaY 分子筛,以废催化剂合成的分子筛样品的总酸量要稍低,这可能是因为废催化剂中含有少量的杂质离子吸附在分子筛的表面,导致 FCH-1 样品的表面酸中心数目减少,使其总酸量降低。

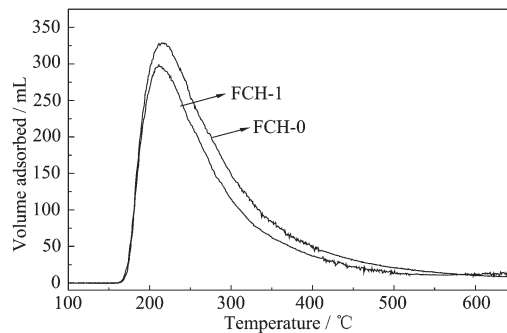


图 6 FCH-0 和 FCH-1 的 NH_3 -TPD 图

Fig.6 NH_3 -TPD profiles of FCH-0 and FCH-1

2.5 合成样品的热分析

图 7 为以 FCC 废催化剂为原料水热合成的 NaY 分子筛的 TG-DTA 曲线。由图 7 可见,TG 曲线上在 200°C 以前有一失重,在 DTA 曲线上对应一吸

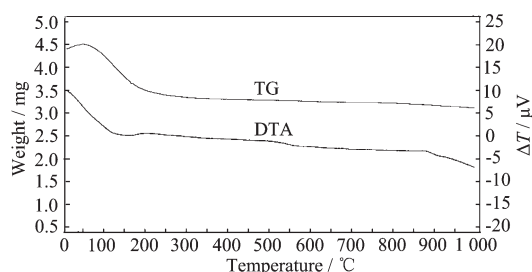


图7 合成样品的 TG-DTA 曲线

Fig.7 TG-DTA curves of FCH-1

热峰,这是由于所得产物吸收热量脱除物理吸附水造成的;在 490~590 °C 之间对应的吸热峰为化学吸附水脱附峰。此后,随着温度的升高,在 800 °C 后产物开始失重,在 870 °C 时对应一较为陡峭的吸热峰,这是因为分子筛的骨架结构开始出现崩塌,这与采用传统方法合成的 NaY 分子筛的结构坍塌温度相一致。

3 结 论

(1) 以 FCC 废催化剂为原料,采用碱熔活化法进行预处理后,通过补加硅源的方式合成出了结晶度较好纯度较高的 Y 型分子筛。通过与以常规的化工原料合成的 NaY 沸石样品对比发现,该分子筛无论从结晶度、纯度还是从比表面和微孔分布相比都拥有不逊于对比样品的性能,甚至在有些方面更有优势(如比表面和孔体积)。

(2) FCC 废催化剂的预处理方式对合成 Y 分子筛的结晶度和纯度有较大影响。采用高温焙烧法处理废催化剂后得到的样品结晶度较低且含有 P 型杂晶,而采用碱熔活化法得到了结晶度高纯度好的 NaY 沸石样品。

(3) 该分子筛具有良好的热稳定性,在 870 °C 以上其晶体结构开始崩塌。与传统方法合成的 NaY 沸

石结构坍塌温度基本一致。同时,该分子筛也具有较好的酸性质。

参考文献:

- [1] LI Yu-Chen(李豫晨), LU Shan-Xiang(陆善翔). *Industrial Catal.(Gongye Cuihua)*, **2006**,**14**(11):26~29
- [2] Estevao L R M, Nascimento R S V. *Source Polymer Degradation and Stability*, **2002**,**75**(3):517~533
- [3] Brown S H, Von B. Process for Preparing Fluidized Cracking Catalysts from Equilibrium Fluidized Cracking Catalysts. U.S. Patent 5182243, **1993**.
- [4] ZHANG Ying(张 瑛), DOU Tao(窦 涛), LI Qiang(李 强), et al. *Petrochem. Techn.(Shiyou Huagong)*, **2005**,**34**(2):136~139
- [5] ZHAO Hai-Jun(赵海军), WANG Ling-Mei(王凌梅), HAN Chang-Hong(韩长红), et al. *Chem. Eng. Oil Gas(Shiyou Yu Tianranqi Huagong)*, **2006**,**35**(6):455~458
- [6] Guisnet M, Magnoux P. *Appl. Catal.*, **1989**,**54**(1):1~27
- [7] Elvin F J, Ottersted T J, Yoo J S. Regeneration of Metal Contaminated Hydrocarbon Conversion Catalysts, U.S. Patent 4800185, **1989**.
- [8] AN Jiu-Yu(安久玉), YANG Zong-Ming(杨宗铭), WU Guo-Zhi(吴国志). *Demetalizing Reactivating Process for Waste Cracking Catalysts(废裂化催化剂脱金属再活化工工艺)*. CN 1098031A, **1995**.
- [9] HU Yi-Hou(胡义厚), GONG Ming-Li(巩明利), LUO Bao-Lin(罗保林), et al. *Demetallization Process of RFCC Catalysts by Dry Method(重油催化裂化催化剂的干法脱金属再生技术)*. ZL 97109778.X, **2003**.
- [10] YUAN Qi-Min(袁起民), TIAN Hua(田 华), ZHAI Ying(翟 营), et al. *J. University Petro. China(Shiyou Daxue Xuebao)*, **2004**,**28**(6):111~114
- [11] HAO Dai-Jun(郝代军), WANG Zhi-Jie(王志杰), WEI Quan-Shu(卫全树), et al. *Petro. Proc. Petrochem.(Shiyou Lianzhi Yu Huagong)*, **2001**,**32**(3):12~16