

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C02F 1/42 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200510088771.1

[43] 公开日 2007年2月7日

[11] 公开号 CN 1907873A

[22] 申请日 2005.8.2

[21] 申请号 200510088771.1

[71] 申请人 中国石油天然气股份有限公司

地址 100011 北京市东城区安德路16号洲际大厦

[72] 发明人 高雄厚 孙书红 张海涛 赵旭涛
张忠东 汪毅

[74] 专利代理机构 北京市中实友知识产权代理有限公司

代理人 张茵

权利要求书2页 说明书7页

[54] 发明名称

一种降低沸石改性过程中氨氮污染的方法

[57] 摘要

一种降低沸石改性过程中氨氮污染的方法，是在沸石改性过程中，以钾化合物交换沸石中的钠，再用铵盐进行进一步的沸石交换改性处理的方法，钾化合物加入比例为钾化合物/分子筛的重量比为0.01~0.5，反应温度5~100℃，接触时间0.1~6小时。该方法不增加沸石改性成本，铵盐使用量降低50%左右，从而降低氨氮污染以及氨氮废水处理过程中的负担和投资，是一种改性沸石的环境保护技术；所制备的沸石及催化剂，具有更低的氧化钠含量，催化剂性能基本不变或有所提高。

1. 一种降低沸石改性过程中氨氮污染的方法，其特征在于在沸石改性过程中，引入钾化合物，采用钾离子对沸石进行交换，以降低沸石中钠含量，再用铵盐进行进一步的交换处理，降低沸石中的钠以及之前交换过程中引入的钾离子；钾化合物加入比例为钾化合物/分子筛的重量比为 0.01~0.5，反应温度 5~100℃，接触时间 0.1~6 小时。
2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于钾化合物加入比例为钾化合物/分子筛的重量比为 0.05~0.20。
3. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于引入钾化合物由下述步骤实现：在搅拌状态下，向沸石分子筛浆液中加入含钾化合物的溶液，钾离子对沸石进行交换，交换后的沸石，可以接着进行铵盐交换，再与其它催化剂组分一起，制成催化剂。
4. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于引入钾化合物由下述步骤实现：在搅拌状态下，向沸石分子筛浆液中加入含钾化合物的溶液，钾离子对沸石进行交换，交换后的沸石，再与其它催化剂组分一起，在催化剂成型以后，使用铵盐进行交换，最后制成催化剂。
5. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于引入钾化合物由下述步骤实现：将沸石浆液进行过滤，形成滤饼，然后将含钾化合物的溶液与滤饼接触，进行离子交换，交换后的沸石，可以接着进行铵盐交换，再与其它催化剂组分一起，制成催化剂。
6. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于引入钾化合物由下述步骤实现：将沸石浆液进行过滤，形成滤饼，然后将含钾化合物的溶液与滤饼接触，进行离子交换，再与其它催化剂组分一起，在催化剂成型以后，使用铵盐进行交换，最后制成催化剂。
7. 根据权利要求 4、5、6 任一所述的方法，其特征在于在含钾化合物的溶液中允许加入稀土或/和铵盐，加入比例为稀土（以氧化物计算）/分子筛的重量比为 0.005~0.25，铵盐/分子筛的重量比为 0.005~0.2。
8. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于钾化合物来自其硫酸盐、硝酸盐、碳酸盐、乙酸盐、卤化物、磷酸盐中的一种或几种。
9. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于铵盐，选自硫酸盐、硝酸盐、碳酸盐、乙酸盐、卤化物、磷酸盐中的一种或几种。
10. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于沸石分子筛一种或几种选自八面沸石、ZSM-5

沸石、 β 沸石、丝光沸石中的一种或几种，或经过物理或化学改性的上述沸石分子筛。

11. 根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于改性八面沸石分子筛选自氢 Y、稀土 Y、稀土氢 Y、超稳 Y、稀土超稳 Y 中的一种或几种。

一种降低沸石改性过程中氨氮污染的方法

技术领域

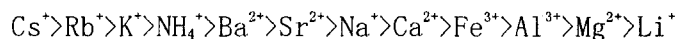
本发明涉及一种降低沸石改性过程中氨氮污染的方法，该方法可以大大降低沸石改性过程中的铵盐使用量，从而减少了氨氮污染。

背景技术

在催化裂化催化剂生产中，传统工艺均采用铵盐来降低碱金属钠的含量，由于催化剂特别是其活性组分中的钠所处的位置不同、空间位阻不同，要使分子筛和催化剂的钠含量满足指标要求，往往需要使用过量的铵盐，这就不可避免地产生高浓度的氨氮污水，造成环境污染。氨氮废水排入水体，特别是流动较缓慢的湖泊、海湾，容易引起水中藻类及其它微生物大量繁殖，形成富营养化污染，除了会使自来水处理厂运行困难，造成饮用水的异味外，严重时会使水中溶解氧下降，鱼类大量死亡，甚至会导致湖泊灭亡。氨氮还使给水消毒和工业循环水杀菌处理过程中增大了用氯量，对某些金属，特别是对铜具有腐蚀性。当污水回用时，再生水中微生物可以促进输水管和用水设备中微生物的繁殖，形成生物后，堵塞管道和用水设备，并影响换热效率。

近半个世纪以来，人们对转化和去除污水中的氮进行了大量工作，目前处理氨氮主要技术有：生物脱氮法、吹脱法及汽提法、折点加氯法、离子交换法、化学沉淀法、催化湿式氧化法、电渗析法、液膜法、电解法等方法，但存在投资大、操作复杂、操作费用高等缺点，还没有一种方案能做到高效、经济、稳定地处理高浓度氨氮废水，有些工艺在氨氮被脱除的同时带来了二次污染。因此，在沸石及催化剂的改性及制备过程中，采用新技术减少铵盐使用量，从源头缓解氨氮污染是一项有效的环保措施，具有重要价值。

沸石是含水多孔硅铝酸盐，其结构主要由硅氧四面体组成，其中部分 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代，导致负电荷过剩，因此结构中有碱金属或碱土金属等平衡离子，同时，沸石构架中有一定的空腔和孔道，决定其具有离子交换作用，其离子交换选择性顺序为：



在离子交换过程中，由于不同位置上的钠离子能量不同，而且所含有的空间位阻不同，位于小笼中的钠离子很难被交换出来。采用离子交换效率高的钾离子进行沸石交换，更有利于促使钾离子向沸石内部迁移并进行离子交换反应，最终更多的钠离子被取代；随后，

采用铵盐交换这种含钾的沸石，使沸石中的钠、钾同时被交换取代，沸石结构达到电荷平衡。上述过程中铵盐使用量减少。

在沸石或催化剂中引入钾离子，一般作为目的金属离子改善沸石或者催化剂的性能，专利 US3982912 (1976) 中，通过钾离子交换制备 K-A 型沸石，选择性吸附分离化合物；US4119678 (1978) 制备 K-X 型沸石，用于选择吸附 1-丁烯，将 1-丁烯从其他的 C₄ 烯烃中分离出来；US4483937 (1984) 专利公布了一种改性沸石催化剂，用 Cs、K 或 Rb 中的至少一种，合并其它的金属离子改性 X-或 Y 沸石，以烷基甲苯和甲醇为原料合成苯乙烯；US4593150 (1986) 中将 K-Y 沸石用作吸附剂，从二甲苯和乙苯物流中分离出对位二甲苯；US5736478 (1998) 公布了一种负载铂、锡、钾的 L 沸石，用于轻石蜡烃选择性脱氢以及选择性地异丁烷转化为异丁烯；US6342153 (2002) 公布了一种用于重油催化转化最大量生产低碳烯烃的催化剂，催化剂含 Y 型沸石、择型沸石以及 Mg、Al、K、P、Sn 等改性元素，但不涉及改性元素在沸石交换过程中引入，而且改性元素作为目的金属离子存在于沸石或催化剂中，以改善沸石或催化剂的性能。

现有技术虽然在沸石或催化剂中引入钾金属元素，但都是作为改性元素存在于沸石或催化剂中，而且不涉及降低沸石或催化剂改性或制备过程中的氨氮污染。

发明内容

本发明的目的与上述技术明显不同，在于采用的钾离子用于降低沸石钠含量，在接下来的铵盐交换过程中，钾离子也被交换掉，而不是以目的改性离子的形式尽可能多地保留在沸石或者催化剂中。

为了实现本发明的目的，本发明在沸石改性过程中，引入钾化合物，采用钾离子对沸石进行交换，以降低沸石中钠含量，再用铵盐进行进一步的交换处理，降低沸石中的钠以及之前交换过程中引入的钾离子；钾化合物加入比例为钾化合物/分子筛的重量比为 0.01~0.5，最好为 0.05~0.20；反应温度 5~100℃，接触时间 0.1~6 小时。

沸石作为催化剂的活性组分，需要经过几次交换才能达到催化剂对低钠含量的要求。本发明技术由于用钾盐代替了一部分铵盐对沸石中的钠进行交换，因此降低了沸石改性过程中总的铵盐使用量，从而降低废水排放中的铵盐含量，减少了氨氮污水的处理负担和费用，从根本上降低了氨氮污染。

更具体地说，本发明技术是在搅拌状态下，向沸石分子筛浆液中加入钾化合物，也可以同时加入其它的金属阳离子化合物，例如稀土、铵盐等，加入比例为钾化合物/分子筛(重)=0.05~0.5，最好为 0.10~0.20；反应温度 5~100℃，时间 0.1~6 小时，然后将交换浆

液过滤、洗涤，可以接着进行铵盐交换，交换后的沸石，再与其它催化剂组分一起，制成催化剂；也可以将沸石浆液进行过滤，形成滤饼，然后将含有钾化合物的溶液与滤饼接触，进行离子交换，该溶液中也可以含有其它的金属阳离子，例如稀土、铵盐等，上述交换后的沸石，接着进行铵盐交换，再与其它催化剂组分一起，制成催化剂；也可以将铵盐交换后置，用含有钾化合物的溶液交换后，先与其它催化剂组分一起进行催化剂成型以后，再使用铵盐进行交换，将其中的钠和极大部分的钾交换掉。

本发明所述的沸石分子筛可以是一种或几种选自八面沸石（如 X 型、Y 型沸石）、ZSM-5 沸石、 β 沸石、丝光沸石，或经过物理或化学改性的上述沸石分子筛，其中改性八面沸石分子筛一种或几种选自氢 Y、稀土 Y、稀土氢 Y、超稳 Y、稀土超稳 Y。

本发明所述的钾化合物可以来自其硫酸盐、硝酸盐、碳酸盐、乙酸盐、卤化物、磷酸盐。

本发明所述的铵盐，可为一种或几种选自硫酸盐、硝酸盐、碳酸盐、乙酸盐、卤化物、磷酸盐的铵盐。

常规进行铵盐交换时，以 Y 型分子筛为例，要得到氧化钠含量低于 1.0%（重）的分子筛，铵盐用量为：铵盐/分子筛（重）=0.6~0.8，本发明中铵盐交换时，铵盐用量为：铵盐/分子筛（重）=0.3~0.4，降低了 50%左右。

本发明的主要优点和效果：该方法不增加沸石改性成本，铵盐使用量明显降低，是一种改性沸石的环境保护技术；以改性后的沸石为活性组分，所制备催化剂具有钠含量低的特点，同时催化剂性能基本不变，或略有提高。

具体实施方式

下面进一步用实施例说明本发明，但本发明并不仅限于这些例子。

（一）实施例中所用的分析测试方法。

1. 氧化钠、氧化钾：火焰光度法

2. 相对结晶度 C/C_0 、晶胞常数 a_0 ：X 射线衍射法

3. 微反活性：样品预先在 800℃、100%水蒸汽条件下处理 4 小时或 17 小时。反应原料为大港轻柴油，反应温度 460℃，反应时间 70 秒，催化剂装量 5.0 克，剂油重量比 3.2。以总转化率作为微反活性。

4. 催化剂选择性评价：催化剂预先在 800℃、100%水蒸汽条件下预处理 10 h。反应原料油为新疆蜡油和新疆减压渣油按 70:30 掺和的混合油，反应温度 500℃，空速 15h⁻¹，

剂油比 4。

(二) 实施例中所用原料规格

1. 氯化钾、碳酸钾、硝酸钾、硫酸铵、氯化铵、盐酸：均为化学试剂。
2. 高岭土、铝溶胶、拟薄水铝石均为工业品。
3. 氯化稀土：为工业品，氧化稀土含量为 275g/L。
3. 沸石：NaY（氧化钠含量 14.0%）、稀土超稳 Y（氧化钠含量 4.8%）、稀土 Y 均为中石油兰州石化公司催化剂厂生产；Na/ZSM-5 硅铝摩尔比 34，南开大学生产，均为工业合格品。

实施例 1

在搅拌状态下，将 50g（干基）NaY 加水 400ml，加入氯化钾 10g、氯化稀土 6ml，加入浓度为 18% 的盐酸 30ml，升温到 85℃，保温 1 小时，过滤，形成滤饼 A，滤饼厚度约 5mm；将 15g 氯化铵加入 250ml 水中，形成溶液，升温到 85℃，加到滤饼 A 上，过滤，保持过滤真空度 0.06MPa，形成滤饼 B。在马弗炉中，在温度 600℃ 下焙烧滤饼 1.5 h，制得本发明沸石 A。

实施例 2

在搅拌状态下，将 50g（干基）稀土超稳 Y 加水 400ml，加入碳酸钾 5g、硫酸铵 2g，加入 3M 硫酸 10ml，升温到 85℃，保温 0.5 小时，过滤，形成滤饼 C，滤饼厚度约 5mm；将 10g 硫酸铵加入 250ml 水中，形成溶液，升温到 60℃，加到滤饼 C 上，过滤，保持过滤真空度 0.06MPa，形成滤饼 D。在马弗炉中，在温度 650℃ 下焙烧滤饼 2 h，制得本发明沸石 B。

实施例 3

在搅拌状态下，将 50g（干基）Na/ZSM-5 加水 400ml，加入硝酸钾 3g，加入浓度为 18% 的盐酸 25ml，在温度 15℃ 下搅拌 4 小时，过滤，形成滤饼 E，滤饼厚度约 5mm；将 8g 硝酸铵加入 250ml 水中，形成溶液，加到滤饼 E 上，过滤，保持过滤真空度 0.04MPa，形成滤饼 F。在马弗炉中，在温度 700℃ 下焙烧滤饼 1.5 h，制得本发明沸石 C。

实施例 4

在搅拌状态下，将 950g 高岭土、800g 拟薄水铝石和 3300ml 水混和，加入 100ml 盐酸，

搅拌 1h, 然后加入铝溶胶 1300g, 加入 800g 本发明沸石 B、40g 本发明沸石 C、300g 稀土 Y, 搅拌 1h, 浆液经过均质后, 喷雾干燥成型。600g 干燥成型的微球, 经过 600°C 焙烧 15min 冷却后, 加入 5000ml 水中, 加入硫酸铵 60g, 18% 盐酸 20ml, 在温度 60°C 搅拌 30min, 过滤, 干燥, 得到含本发明沸石的催化剂 D。

对比例 1

除将 10g 氯化钾换成 15g 氯化铵以外, 其它条件同实施例 1, 制得对比沸石 E。

对比例 2

除将 5g 碳酸钾换成 10g 硫酸铵以外, 其它条件同实施例 2, 制得对比沸石 F。

对比例 3

除将 3g 硝酸钾换成 8g 硝酸铵以外, 其它条件同实施例 3, 制得对比沸石 G。

对比例 4

除将本发明沸石 B 换成对比沸石 F、本发明沸石 C 换成对比沸石 G 以外, 其它条件同实施例 4, 制得对比催化剂 H。

表 1 为实施例 1~3 制备的本发明沸石 A、B、C 以及对比例 1~3 制备的沸石 E、F、G 的分析结果, 表 2 为实施例 4 制备的含本发明沸石 B、C 的催化剂 D 以及对比例 4 制备的含对比沸石 F、G 的催化剂 H 的分析测试结果。

从表 1 中数据看出, 本发明沸石的结晶度、晶胞常数与对比沸石相当, 氧化钠含量均低于对比沸石, 尤其在沸石钠含量较低的情况下, 采用本发明技术改性的沸石 B, 氧化钠含量只有 0.56%, 是对比沸石 F 的氧化钠含量 (为 1.50%) 的大约三分之一, 沸石 B 同时含有一定量的钾, 但本发明中采用的改性金属氧化物熔点相对高, 在催化裂化过程中不至于造成沸石结构的严重破坏, 而氧化钠熔点低, 在催化裂化条件下会破坏沸石结构, 导致催化剂严重失活, 因此必须严格限制催化剂中的氧化钠含量。

表1 各种沸石的分析结果

项目	应用实施例所得沸石			应用对比例所得沸石		
	A	B	C	E	F	G
氧化钠, %	3.74	0.56	0.08	4.26	1.50	0.11
氧化钾, %	1.35	1.40	0.04	/	/	/
C/C ₀ , %	78	62	90	78	60	90
a ₀ , nm	24.66	24.56	/	24.66	24.52	/

表2 催化剂的分析结果

项目		应用实施例4所得催化剂D	应用对比例4所得催化剂H
氧化钠, %		0.14	0.25
氧化钾, %		0.21	/
微反活性, %	4h	87	87
	17h	72	69

由于氧化钾的熔点高于氧化钠的熔点,所以在经过长时间水热处理的条件下,本发明含钠、钾的沸石晶体结构保留高,催化剂活性高。表2结果也证明了这一点:含有本发明沸石的催化剂氧化钠含量很低,从催化剂微反活性看,本发明催化剂活性比较高,稳定性好,17h活性高于对比剂3个百分点。

将实施例4制备的本发明催化剂D以及对比例4制备的催化剂H,在小型固定流化床反应装置(催化剂装量180克)上,进行裂化反应性能评价,反应的产品分布以及汽油组成分析数据列于表3中。表3中,总液收为反应后液化气、汽油、柴油的重量百分含量之和,轻收为反应后汽油、柴油的重量百分含量之和。转化率指的是原料油经过反应后,产品分布分析中干气、液化气、汽油、焦炭的重量百分含量的总和。干气收率/转化率指的是干气收率与转化率的比值,其它的汽油、焦炭收率/转化率雷同。

表3 催化剂的裂化反应评价结果

催化剂	应用实施例 4 所得催化剂 D	应用对比例 4 所得催化剂 H
反应后的物料平衡 , wt%		
干气	1.54	1.58
液化气	13.24	14.52
汽油	48.39	48.03
柴油	19.87	19.57
重油	8.86	8.01
焦炭	7.86	7.76
总计	99.77	99.48
转化率 , wt%	71.03	71.89
轻收, wt%	68.27	67.60
总液收, wt%	81.51	82.12
产品选择性		
干气收率/转化率	0.02	0.02
液化气/转化率	0.19	0.20
汽油收率/转化率	0.68	0.67
焦炭收率/转化率	0.11	0.11
汽油组成, v%		
正构烷烃	3.99	3.98
异构烷烃	33.72	34.62
烯烃	17.07	17.23
环烷烃	9.22	9.26
芳烃	35.99	34.91
辛烷值		
RON	91.5	91.6
MON	80.3	80.6

由表3数据看出, 本发明催化剂 D 与对比催化剂 H 具有基本相当的产品分布, 产品选择性相当, 汽油烯烃含量和辛烷值相当。