

## 催化剂与载体制备

# NaY 晶化母液制备硅铝胶的技术探讨

邹凌峰

(长岭炼油化工股份有限公司催化剂厂,湖南 岳阳 414012)

**摘要:**在导向剂法合成 Y 型分子筛的工艺下,晶化母液中  $\text{SiO}_2$  的含量为 50 ~ 55 g/l,  $\text{Na}_2\text{O}$  含量为 20 ~ 25 g/l,相当于模数为 1.65 ~ 2.58 的稀水玻璃,将晶化母液分离处理后,在晶化母液中加入一定量的硫酸铝溶液使硅沉淀,经过滤和水洗后即可制备出合格的硅铝胶,以便进行重新利用。

**关键词:**晶化母液;硅铝胶;Y 分子筛生产

**中图分类号:**TE624.9<sup>+</sup>9;Q613.7 **文献标识码:**A **文章编号:**1008 - 1143(2002)06 - 0056 - 05

## Manufacture of alumina-silica gel from crystallized mother liquor in manufacture of Y zeolite

ZOU Ling-feng

(Catalyst Works of Changling Refinery & Chemical Co., Ltd.,  
Hunan Yueyang 414012, China)

**Abstract:** In manufacture process of Y zeolite using guiding agent, the crystallized mother liquor contains 50 - 55 g/l  $\text{SiO}_2$  and 20 - 25 g/l  $\text{Na}_2\text{O}$ , which is equivalent to dilute sodium silicate (water glass) of modulus 1.65 - 2.58. A technology for manufacture of alumina-silica gel from crystallized mother liquor was developed. The mother liquor is separated, added with aluminum sulfate solution to precipitate the silicate, filtrated and washed to obtain alumina-silica gel.

**Key words:** crystallized mother liquor; alumina-silica gel; Y zeolite manufacture

**CLC number:** TE624.9<sup>+</sup>9;Q613.7 **Document code:** A **Article ID:** 1008 - 1143(2002)06 - 0056 - 05

自 20 世纪 60 年代以来, Y 型分子筛裂化催化剂在工业上得到广泛应用, 分子筛催化剂取代酸处理的粘土和无定型硅铝 FCC 催化剂使转化率和汽油收率大幅度提高, 同时降低了焦炭和气体产率, 导致炼油工业的第一次技术性革命。1969 年导向剂法合成 NaY 分子筛又开辟了以廉价的工业水玻璃为原料合成 Y 型分子筛的新途径。Y 型分子筛作为催化剂的活性组元, 广泛应用于催化裂化和加氢裂化等炼油工业过程中。特别是随着原油的逐渐重质化、劣质化及环保限制日趋严格, 炼油催化剂对分子筛的质量要求更高, 而且对分子筛的需求量也逐渐上升, 分子筛生产成本对催化剂的生产成本起到举足轻重的作用。在分子筛 NaY 合成工艺中, 原材

料中  $\text{SiO}_2$  的利用率只有 60 % 左右, 因此在晶化母液中还含有大量的  $\text{SiO}_2$ 。长岭炼油化工股份有限公司催化剂厂自 1978 年分子筛装置和 1992 年超稳分子筛装置建成投产以来, 两套装置所产生的晶化母液一直未经处理而直接排放。由于母液中含硅量大, 且游离的  $\text{SiO}_2$  不易沉降, 从而加大污水的处理难度, 极易造成外排污水的悬浮物超标, 影响其质量合格率; 而综合车间污水处理场的含硅滤渣有一半是由两套分子筛装置晶化母液中含有的  $\text{SiO}_2$  所致, 晶化母液中的  $\text{Na}_2\text{O}$  高, 给滤渣综合处理也带来一定难度, 致使滤渣处理费用增多, 且对环境也造成了较大污染, 一旦滤渣量太多, 还造成滤渣处理的管路堵塞, 将严重影响整个催化剂厂的正常生产。因此

收稿日期: 2002 - 01 - 09

作者简介: 邹凌峰 (1968 —), 男, 湖南岳阳人, 高级工程师, 从事与分子筛生产、研究和开发有关的技术工作, 发表论文 6 篇。

对分子筛 NaY 合成的晶化母液进行处理是至关重要和迫在眉睫的,特别是随着 NaY 分子筛生产能力的扩大,NaY 晶化母液的量也将进一步增多,因此,如何回收利用生产 NaY 的晶化母液,降低催化剂制备成本,大幅度减少工业“三废”(废渣)对环境的污染,对催化剂厂的发展势在必行。

1 硅铝胶制备原理

由于 NaY 晶化母液中硅的浓度低,而硅主要以  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  的形式存在,当加入一定浓度的硫酸铝溶液,即反应生成无定形的硅铝胶体。无定形的硅铝胶是由 3 ~ 5nm 的硅铝初级粒子稀松地堆积在一起,形成不规则形聚集体,即二次粒子。二次粒子直径在 0.05 ~ 3 $\mu\text{m}$  之间,硅铝胶是一种无规则结构的物质,其结构是包含着将硅氧四面体相互联结起来的一个随机的三维空间网,硅和铝原子处于四面体中央,因此硅原子和铝原子是通过氧桥相连。由于硅氧四面体和铝氧四面体的随机安排,一个铝原子相邻的原子可以是铝或硅。

在硅铝凝胶制备过程中,硅铝凝胶的速度取决于 pH 值、温度及溶液的浓度;pH 值在 4.0 ~ 9.5 之间时,pH 值越高,则胶凝速度越快,胶凝所需时间就越短。胶凝温度越低,则胶凝速度越慢,胶凝所需时间就越长。

由于铝是一种两性物质,它的氢氧化物(溶胶及凝胶)在不同的 pH 值条件下能进行不同形式的电离。在 pH 值较小的酸性介质中,进行碱式电离;在 pH 较大的碱性介质中,则进行酸式电离,因此,在硅铝胶制备过程中,应严格控制成胶的 pH 值。

2 硅铝胶的制备

取一定量的 NaY 晶化母液(pH 为 12.86),然后逐渐加入浓度为 90.5g/l 的  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液进行沉淀,调节浆液 pH 值分别为 4.0、5.0、6.0、7.0、8.0 和 9.0,分析滤液中  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量,考察在不同的沉淀 pH 值条件下晶化母液中的  $\text{SiO}_2$  和硫酸铝中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  是否充分沉淀;同时考察在相同过滤条件下硅铝胶体的过滤速度。实验结果见表 1。

表 1 不同 pH 值时母液沉淀情况和胶体过滤速度  
(母液用硫酸铝调节到 pH = 4 ~ 9)

Table 1 Mother liquor precipitation and gel filtration at different pH values  
(pH value of the liquor is pre-adjusted to 4 - 9 by aluminum sulfate)

终点 pH	母液量/ ml	硫酸铝/ ml	滤液/ $\text{g l}^{-1}$		真空度 MPa	过滤时间 s
			$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$		
3.59	250	41.5	0.19	2.32	- 0.05	112
4.0	250	52	0	0	- 0.05	278
4.96	250	37	0	0	- 0.05	76
5.0	250	35	0	0	- 0.05	151
5.96	250	35	0	0	- 0.05	151
5.98	250	31	0.094	0	- 0.05	—
7.0	250	31.5	0	0	- 0.05	68
7.05	250	31	0.04	0	- 0.05	77
8.04	250	31	0	0	- 0.05	96
8.07	250	30.5	0	0	- 0.05	54
11.05	250	25			- 0.05	20

此外,还进行了先将晶化母液用 90g/l 的硫酸铝调节到 pH 值为 4.0,然后再用低碱偏铝酸钠( $\text{Al}_2\text{O}_3$  98.4g/l,  $\text{Na}_2\text{O}$  149.6g/l) 溶液调节胶体的 pH 值到分别为 6.0 ~ 9.0 的硅铝胶沉淀实验,考察不同沉淀 pH 值下的硅铝沉淀情况以及硅铝胶的过滤情况。实验数据见表 2。

为降低硅铝胶中  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  含量,在实验室对其进行了水洗实验。分别取由相同晶化母液与相同硫酸铝溶液沉淀的 pH 为 5.0、6.0、7.0 和 9.0 的硅铝胶进行水洗实验,总水洗倍数为硅铝胶干基的 5 倍、10 倍和 15 倍,共分三次进行洗涤,过滤真空度为 - 0.05MPa,结果列于表 3、表 4。

表 2 不同 pH 值时母液沉淀情况和胶体过滤速度  
(母液用硫酸铝和低碱偏铝酸钠调节到 pH = 6~9)

Table 2 Mother liquor precipitation and gel filtration at different pH values  
(pH value of the liquor is pre-adjusted to 6 - 9 by aluminum sulfate and aluminum meta-aluminate)

沉淀胶体 pH	硅铝胶量 ml	低碱偏铝 酸钠/ ml	滤液/ g l <sup>-1</sup>		真空度 MPa	过滤时间 s
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
5.96	250	6.0	0	0	- 0.05	123
7.0	250	7.0	0	0	- 0.05	107
8.0	250	9.5	0	0	- 0.05	94
9.0	250	12.0	0	0	- 0.05	86

表 3 不同沉淀 pH 值时硅铝胶的水洗过滤速度  
Table 3 Alumina-silica gel washing and filtration  
velocity at different pH values

水洗 倍数	硅铝胶体		洗涤水总量 ml	过滤量 (ml)/ 时间 (s)		
	体积/ ml	pH 值		一次	二次	三次
5	250	5.01	83	51/	32/	
	250	6.0	80	40/ 160	40/ 230	
	250	7.0	80	40/ 135	40/ 151	
	250	9.01	80	40/ 90	40/ 100	
10	250	5.01	165	55/ 180	55/ 240	55/ 600
	250	6.0	165	54/ 160	54/ 190	54/ 230
	250	7.0	165	54/ 190	54/ 220	54/ 175
	250	9.01	165	54/ 90	54/ 90	54/ 121
15	250	5.01	246	82/ 90	82/ 180	82/ 270
	250	6.0	246	81/ 210	81/ 220	81/ 220
	250	7.0	246	81/ 270	81/ 275	81/ 280
	250	9.01	246	81/ 135	81/ 120	81/ 120

从表 3 可以看出,在相同的水洗倍数及真空度下,随着胶体沉淀 pH 值的增加,过滤速度加快。表 4 则表明,加大硅铝胶的水洗量,有利于降低硅铝胶中的 Na<sub>2</sub>O 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的含量,但是过滤速度相应延长。

3 结果与讨论

由表 1、表 2 可以看出,当硅铝胶的沉淀 pH 值为 6.0~9.0 时,母液的硅和硫酸铝中的铝能够全部互相沉淀,滤液中的 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量为零。实验中也发现,当沉淀 pH 值大于 10.0 时,过滤后的滤液只要遇到偏酸性(6.0~7.0)的化学水,滤液则明显变得很浑浊,说明在该碱性条件下已经有一部分硅铝胶发生电离,形成可溶性的 H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 AlO<sub>2</sub><sup>-</sup> 离子,造成硅和铝的跑损。表 4 表明,当沉淀 pH 较低(4.0)时,会使硅铝凝胶溶解,铝的氢氧化物(凝

胶)发生碱式电离。因此当母液的沉淀 pH 值太低时,硅铝凝胶中的铝电离为可溶性 Al<sup>3+</sup> 自滤液中跑损;而硅铝胶则因铝的跑损而部分变为 H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 和 H<sub>5</sub>SiO<sub>4</sub><sup>+</sup>,以及 H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 和 H<sub>5</sub>SiO<sub>4</sub><sup>+</sup> 反应生成三聚体、四聚体等由共价键相结合的硅溶凝胶。

随着胶体 pH 值的继续降低,母液中存在的 H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup> 会逐渐全部转变为原硅酸(H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>),这时缩聚反应速度很慢,凝胶时间增长,甚至不发生胶凝现象或者胶凝速度很慢。因此,当胶体 pH 值降到 4.0 以下时,滤液中不仅含有铝,而且还含有少量的硅。若再进一步加酸,H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 则与 H<sup>+</sup> 结合生成 H<sub>5</sub>SiO<sub>4</sub><sup>+</sup>,这时 H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 与 H<sub>5</sub>SiO<sub>4</sub><sup>+</sup> 进行缩聚,变为三聚体和四聚体等由配位键相结合的网状结构的硅铝凝胶。因此在用硫酸铝沉淀母液制备硅铝胶时,应严格控制沉淀的 pH 值。实验发现,硅

铝胶的过滤速度也与硅铝胶的沉淀 pH 值密切相关,随着沉淀胶体的 pH 值增大,胶体的过滤速度加快。这是因为沉淀 pH 值越高,硅铝胶胶凝的速度越快,胶凝时间就越短。在 pH 值为 4.0~9.5 的范围内 pH 值越高,所得硅铝胶的孔容越大,颗粒比重越小,所制备的硅铝胶结构就比较疏松,因而滤液易于从硅铝胶滤饼中穿透,故过滤速度加快;同样,在固定沉淀 pH 值时,沉淀温度越高,则产品孔容越大,也有利于过滤速度加快。此外,NaY 母液中 SiO<sub>2</sub> 的浓度也对硅铝胶的过滤速度有一定程度的影响。

表 4 相同沉淀 pH 值和不同水洗倍数下的硅铝胶质量对比  
Table 4 Quality of alumina-silica gel at different amount (times) of washing water

硅铝胶体		水洗倍数	化学水洗涤后滤饼中杂质含量/ %			
沉淀 pH	体积/ ml		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
5.01	250	0	35.8	9.0	24.9	太大
	250	5	53.3	9.73	21.7	太大
	250	10	74.3	10.8	7.38	0.65
	250	15	73.5	16.3	10.0	0.98
6.0	250	0	42.3	5.70	22.6	太大
	250	5	53.1	8.39	20.3	太大
	250	10	74.0	13.3	9.39	0.40
	250	15	70.8	13.6	10.2	0.28
7.0	250	0	38.2	7.55	23.4	太大
	250	5	55.0	7.68	16.6	太大
	250	10	72.4	16.1	10.4	0.46
	250	15	75.8	11.8	7.90	0.32
9.01	250	0	41.1	7.91	26.1	—
	250	5	56.5	8.8	17.2	—
	250	10	68.5	10.9	11.5	—
	250	15	75.9	11.5	9.87	—

实验结果还表明,在利用 NaY 晶化母液制备硅铝胶的过程中,为了达到使母液中的硅和硫酸铝溶液中的铝完全沉淀的目的,并且加快硅铝胶体的过滤速度,应控制硅铝胶的沉淀 pH 值在 8.5~9.0 之间。

从表 3、表 4 中不难发现,水洗倍数和真空度相同时,在一定的 pH 值范围内,硅铝胶体的沉淀 pH 值与胶体的过滤速度成正比;水洗倍数不同,硅铝胶的沉淀 pH 值与过滤时间的关系分别见图 1。实验中发现胶体沉淀状况对胶体的过滤也有一定影响,如胶体的分散效果、胶体放置时间的长短以及过滤时胶体的温度等。

图 1 为硅铝胶沉淀 pH 与过滤时间的关系。从

图中可以看出,胶体的沉淀 pH 值必须在 8.5 以上,这时硅铝胶过滤速度最快,利于固液分离。

从表 4 数据还可看出,若硅铝胶的洗涤水量太大,虽然滤饼中 Na<sub>2</sub>O 及 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 含量低,但过滤时间甚长,对生产极为不利。若不对硅铝胶进行洗涤,则硅铝胶中的杂质含量高,影响硅铝胶的应用。实验数据表明,一般 10 倍水洗时,硅铝胶滤饼中的 Na<sub>2</sub>O 浓度能够洗至 12 % 以下,而 10 倍水洗后的硅铝胶滤饼中的 Na<sub>2</sub>O 与 15 倍水洗后的硅铝胶滤饼中 Na<sub>2</sub>O 含量相差不大,这可从图 2 的硅铝胶水洗倍数与滤饼中的 Na<sub>2</sub>O 的关系中看出。但 10 倍水洗的过滤时间却比 15 倍水洗的短。因此硅铝胶的过滤水洗应以硅铝胶干基的 10 倍化学水洗涤为宜。

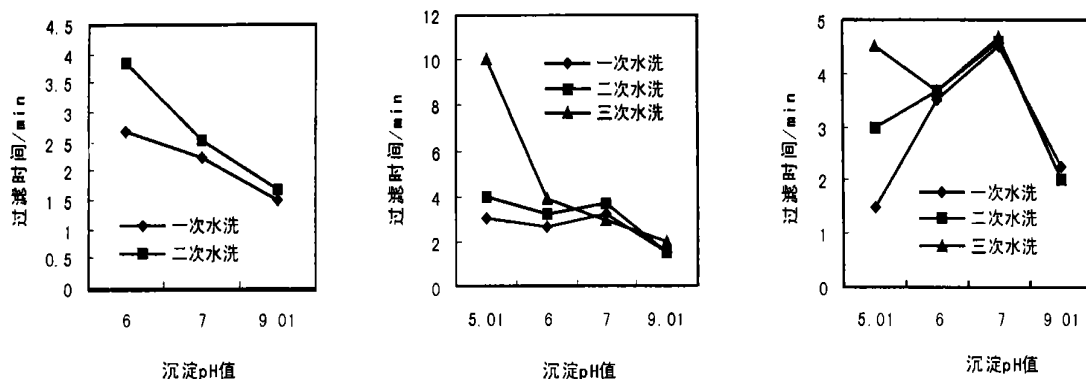
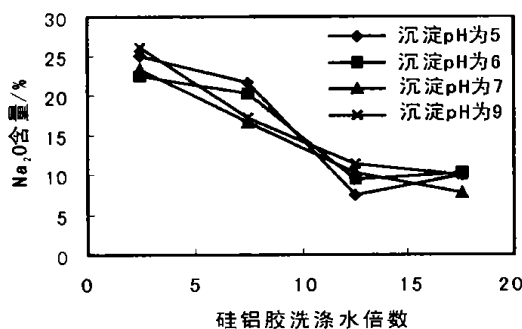


图1 硅铝胶 pH值与过滤时间的关系

Figure 1 pH value of alumina-silica gel vs. filtration time

图2 硅铝胶水洗倍数与滤饼中  $\text{Na}_2\text{O}$  的关系Figure 2 Amount of washing water vs.  $\text{Na}_2\text{O}$  concentration in filter cake

## 4 结论

在 pH 为 8.5~9.5 的范围内,采用硫酸铝溶液可成功地将 NaY 晶化母液中的残余硅全部进行沉淀,从而为实现晶化母液中残余硅的重新利用创造了条件;同时明显减轻了含硅污水的处理负荷,提高了外排污水悬浮物的合格率,大幅度降低了综合的滤渣量,确保了催化剂生产的后系统畅通。同时采用硅铝胶干基的 10 倍水洗,既可保证硅铝胶的水洗效果,又能满足硅铝胶快速过滤的要求。

## 信息与动态

### FH5A 高硫馏分油加氢精制催化剂

由中国石化股份公司抚顺石油化工研究院、茂名分公司、金陵分公司共同开发,近日通过中国石化股份公司科技开发部组织的催化剂研制及工业应用鉴定。

FH5A 加氢精制催化剂可用于高硫直馏原料油、二次加工柴油及干点较高的直馏柴油的深度脱硫,具有活性高、原料油适应性强、催化剂制造成本低、工业使用方便等特点。1999 年 11 月, FH5A 加氢精制催化剂首次在茂名分公司新建 160 万

t/a 柴油加氢装置工业应用成功后,2000 年 7 月,在金陵分公司 140 万 t/a 柴油加氢装置实现工业应用。结果表明,该催化剂在处理高硫直馏柴油、催化柴油和焦化柴油,特别是直馏和二次柴油的混合柴油,在缓和的工艺条件下,同时具有较好的加氢脱硫和加氢脱氮活性,为改善柴油产品质量,提高柴油产品的安定性,生产优质低硫柴油产品提供了技术支撑。