



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115121280 B

(45) 授权公告日 2024. 09. 03

(21) 申请号 202210731040.8

(22) 申请日 2022.06.24

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115121280 A

(43) 申请公布日 2022.09.30

(73) 专利权人 中油(长汀) 催化剂有限公司
地址 366309 福建省龙岩市长汀县稀土工
业园

(72) 发明人 秦松 陈林山 段金伟 崔文广
刘涛 韩雪松 田玉民 王兆楠
段宏昌 苟昌利 华燕莉 彭杨
徐龙 张永宏 李澎

(74) 专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理
有限公司 11006
专利代理师 高龙鑫 王玉双

(51) Int.Cl.

B01J 29/08 (2006.01)

B01J 29/80 (2006.01)

B01J 35/61 (2024.01)

C10G 11/05 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103055916 A, 2013.04.24

CN 103301870 A, 2013.09.18

审查员 张宪国

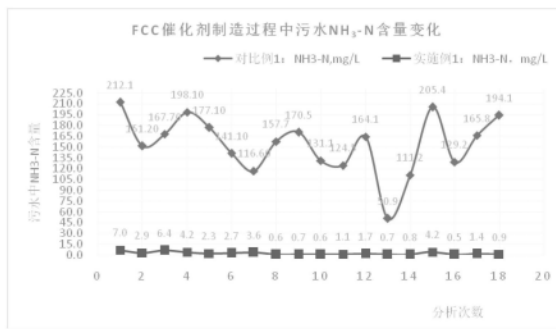
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

一种催化裂化催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种催化裂化催化剂的制备方法,包括以下步骤:(1)将“二交一焙”分子筛与“二交二焙”分子筛进行复配,其中,“二交一焙”分子筛的加入比例 $\leq 40\text{wt}\%$;同时以“二交一焙”分子筛中携带的 NH_4^+ 为基准,加入硝酸稀土盐,得到复配后的混合分子筛;(2)将混合分子筛、固体材料、辅助固体材料、粘结剂、氯化稀土盐、盐酸溶液和工业水混合成胶;(3)经过喷雾成型、焙烧、洗涤、过滤以及干燥得到FCC催化裂化催化剂成品, NH_4^+ 与 NO_3^- 主要在焙烧过程中发生一系列氧化还原反应,最终以氮气形式通过尾气排出系统。



1. 一种催化裂化催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将“二交一焙”分子筛与“二交二焙”分子筛进行复配,其中,“二交一焙”分子筛的加入比例 $\leq 40\text{wt}\%$;同时以“二交一焙”分子筛中携带的 NH^{4+} 为基准,加入硝酸稀土盐,得到复配后的混合分子筛;

(2) 将所述混合分子筛、固体材料、辅助固体材料、粘结剂、氯化稀土盐、盐酸溶液和工业水混合成胶状物;

(3) 所述胶状物经喷雾成型、焙烧、洗涤、过滤以及干燥,得所述催化裂化催化剂;

所述固体材料选自高岭土和拟薄水铝石;

所述辅助固体材料选自大孔拟薄水铝石、埃洛石、薄水铝石、磷锌改性低硅择型分子筛、低硅择型分子筛、氯化镁、高硅择型分子筛中的至少一种;

所述粘结剂选自铝溶胶、硅溶胶、硅铝溶胶、酸化拟薄水铝石中的至少一种;

步骤(3)中,所述焙烧的条件为:温度 $600\sim 800^{\circ}\text{C}$;时间 $0.5\sim 1\text{h}$ 。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述“二交一焙”分子筛的制备过程中,各个处理步骤洗涤水用量恒定。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述“二交一焙”分子筛中携带的 NH^{4+} 与所述硝酸稀土盐中硝酸根离子的摩尔比为 $5.0:(3.5\sim 4.5)$ 。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,所述焙烧的条件为:温度 $650\sim 700^{\circ}\text{C}$;时间 $30\sim 40\text{min}$ 。

5. 一种权利要求1~4任一项所述制备方法制得的催化裂化催化剂,其特征在于,以固

体材料和辅助固体材料为基质载体,以“二交一焙”分子筛、“二交二焙”分子筛和氯化稀土盐为活性组分,所述催化裂化催化剂的比表面积 $\geq 250\text{m}^2/\text{g}$;所述固体材料选自高岭土和拟薄水铝石;所述辅助固体材料选自大孔拟薄水铝石、埃洛石、薄水铝石、磷锌改性低硅择型分子筛、低硅择型分子筛、氯化镁、高硅择型分子筛中的至少一种。

6. 根据权利要求5所述的催化裂化催化剂,其特征在于,以高岭土和埃洛石为基质载体,以铝溶胶和酸化拟薄水铝石为粘结剂。

一种催化裂化催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于催化裂化催化剂制备领域,尤其涉及一种制备过程中不产生低氨氮污水的催化裂化催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 在FCC(催化裂化)催化剂制造过程中,活性沸石(分子筛)是其关键的活性组分,占催化剂的35%左右。在FCC催化剂装置不引入其他携带 NH_4^+ 的交换液时,其活性组分中“二交一焙”分子筛(占催化剂的10%左右)因未经过二次焙烧,分子筛滤饼中携带的 NH_4^+ 在FCC催化剂制备洗涤过程中进入滤洗液,致使FCC催化剂装置污水中含有少量 $\text{NH}_3\text{-N}$ (200mg/L左右)。

[0003] 但是,由于现有设计方案中,经过分子筛装置和FCC催化剂制造装置(微球装置)水系统的平衡优化,将微球装置交换滤洗液除装置内部回用外,其余回用至分子筛装置(作为滤机洗布水使用);微球装置尾气吸收液作为装置外排水输送至污水处理装置。由于FCC催化剂制造装置使用的“二交一焙”分子筛携带有部分 NH_4^+ ,致使微球装置外送至厂区污水处理装置污水中氨氮约200mg/L左右。然而,随着社会对污染物排放要求日益严格,GB18918-2002中一级标准的B标准要求污水中氨氮 $\leq 8\text{mg/L}$ 。

[0004] 为了解决污水中氨氮含量较高的问题,分子筛装置产生的高氨氮污水可以配套高氨氮污水(设计进水氨氮含量 $\leq 5000\text{mg/L}$)蒸汽脱除回收处理设施,因FCC催化剂制造装置未配置低氨氮污水处理设施,无法脱除氨氮,在污水处理装置经(DTRO+RO)膜浓缩和MVR蒸发结晶脱盐处理后,需进入高氨氮污水处理设施中一并处置,这样不仅增加了污水处理成本,影响全厂回用水利用率,同时也长期困扰和束缚装置产能的提升。

发明内容

[0005] 基于以上所述,本发明的目的在于提供一种催化裂化催化剂及其制备方法,从而解决FCC催化剂制造装置产生的低氨氮(上限在200mg/L左右)的污水问题。为了解决此问题,本发明打破了以往从末端污水处理层面脱除污水中氨氮的思路,从FCC催化剂制备的源头,改变生产工艺和配方,通过引入硝酸稀土盐(现有制备过程中一般不采用硝酸稀土,是防止后续喷雾干燥及焙烧干燥过程中,硝酸根分解造成尾气氮氧化物超标),巧妙利用自催化氧化还原反应机理,将“二交一焙”分子筛滤饼中携带的 NH_4^+ 与 NO_3^- 发生一系列反应生成氮气。

[0006] 为此,本发明提供一种催化裂化催化剂(FCC催化剂)的制备方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 将“二交一焙”分子筛与“二交二焙”分子筛进行复配,其中,“二交一焙”分子筛的加入比例 $\leq 40\text{wt}\%$;同时以“二交一焙”分子筛中携带的 NH_4^+ 为基准,加入硝酸稀土盐,得到复配后的混合分子筛;

[0008] (2) 将所述混合分子筛、固体材料、辅助固体材料、粘结剂、氯化稀土盐、盐酸溶液和工业水混合成胶状物;

[0009] (3)所述焦状物经喷雾成型、焙烧、洗涤、过滤以及干燥,得所述FCC催化剂, NH_4^+ 与 NO_3^- 主要在焙烧过程中发生一系列氧化还原反应,最终以氮气形式通过尾气排出系统。

[0010] 具体的,步骤(1)中,“二交一焙”分子筛的种类以及配比可以依据不同系列的FCC催化剂产品组成来确定,每种产品分子筛中各组分的配比不同,且在复配过程中,按照比例投加,经核减后,可能还需要添加氯化稀土盐。例如,在生产LC-6催化裂化催化剂产品时,分子筛复配种类及比例如下:MASY(ω):58.95%、RDY-1(ω):25.0%、硝酸钇(以 Y_2O_3 计, ω):5.5%、氯化钇(以 Y_2O_3 计, ω):3.70%、SA-5择型分子筛(ω):12.35%,核减后,氯化钇(以 Y_2O_3 计, ω)的实际加入量为2.325%。

[0011] 具体的,步骤(1)中,“二交一焙”分子筛中携带的 NH_4^+ 的量可以测算出来,例如,在“二交一焙”分子筛生产期间,二次交换比(分子筛干基: NH_4^+)为1:0.076、水洗比为1:5稳定时,滤饼中携带大约3.55%的 NH_4^+ ,即每千克分子筛干基中,含 NH_4^+ :1.973mol。因此,为了容易测算“二交一焙”分子筛中携带的 NH_4^+ 的量,优选的,“二交一焙”分子筛制备过程中各个处理步骤中洗涤水量恒定,以确保“二交一焙”分子筛滤饼中携带的 NH_4^+ 含量稳定。

[0012] 微球装置生产过程中通过加入硝酸稀土去除分子筛中氨氮的原理过程为:

[0013] 二交一焙分子筛中含有残留的硫酸铵、草酸铵,成胶过程中正常加入氯化镧、盐酸,并专门加入硝酸稀土盐(如硝酸镧、硝酸钇等),胶体内产生部分草酸稀土、硫酸稀土沉淀,同时溶液中会有较多的氯离子、硝酸根离子和铵离子及少量草酸根,即溶液中的铵盐主要以氯化铵、硝酸铵、草酸铵形式存在。胶体进入喷雾塔后被迅速加热蒸干至 100°C 以上(不超过尾气温度 150°C),在水份蒸干之前的短暂时间内,少量硝酸根和铵根发生离子反应生成氮气, $5\text{NH}_4^++3\text{NO}_3^-=4\text{N}_2+9\text{H}_2\text{O}+2\text{H}^+$,水份蒸干后主要以氯化铵、硝酸铵、草酸铵固体盐的分解反应为主,如下:

[0014] 氯化铵分解成氨气和盐酸, $\text{NH}_4\text{Cl}=\text{NH}_3\uparrow+\text{HCl}\uparrow$,草酸铵分解成氨气、二氧化碳和水, $2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4+\text{O}_2=2\text{NH}_3\uparrow+4\text{CO}_2\uparrow+2\text{H}_2\text{O}\uparrow$

[0015] 硝酸铵在溶液蒸干和高温加热过程中生成 N_2 、 O_2 、 NH_3 和 NO_x 。

[0016] $4\text{NH}_4\text{NO}_3=4\text{NH}_3\uparrow+3\text{O}_2\uparrow+4\text{NO}\uparrow+2\text{H}_2\text{O}$ (稀硝酸铵溶液)

[0017] $4\text{NH}_4\text{NO}_3=4\text{NH}_3\uparrow+\text{O}_2\uparrow+4\text{NO}_2\uparrow+2\text{H}_2\text{O}$ (浓硝酸铵溶液)

[0018] $\text{NH}_4\text{NO}_3=\text{HNO}_3+\text{NH}_3\uparrow$ (硝酸铵固体 $110^\circ\text{C}\sim 185^\circ\text{C}$)

[0019] $4\text{HNO}_3=4\text{NO}_2\uparrow+\text{O}_2\uparrow+2\text{H}_2\text{O}$

[0020] 喷雾塔内物料停留时间较短,以上反应并不充分,接下来进入焙烧炉(600°C)后,物料停留时间较长(约20-30分钟)、温度可以达到 400°C 以上,未反应完全的硝酸铵除继续发生上述分解反应外,还可发生以下反应:

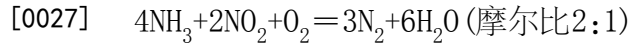
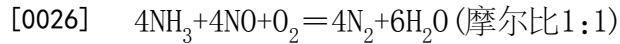
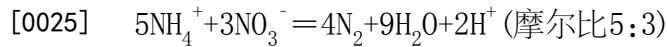
[0021] $\text{NH}_3\text{NO}_3=\text{N}_2\text{O}\uparrow+2\text{H}_2\text{O}$ ($185^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$)

[0022] $4\text{NH}_3\text{NO}_3=3\text{N}_2\uparrow+2\text{NO}_2\uparrow+8\text{H}_2\text{O}$ (400°C 以上)

[0023] 过程中生成的气体中存在 N_2 、 CO_2 、 O_2 、 NH_3 、 NO_2 、 NO 、 N_2O 等。高温条件下氮氧化物主要以 NO 和 NO_2 形式存在。在焙烧炉炉筒内 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 的温度下达不到SNCR反应温度,但实践证明确实发生了氧化还原反应,大部分 NH_3 被反应消除,说明发生了SCR反应,原因可能是FCC催化剂中本身含有50%左右的 Al_2O_3 、3%-4%的氧化稀土、0.5%-0.7%的 Fe_2O_3 以及丰富的分子筛表面积和孔道结构,使其部分具备了SCR催化剂的功能,因此能够在高温下发生SCR反应,使氨气和氮氧化物发生氧化还原反应生成无害氮气,反应主要为: $4\text{NH}_3+4\text{NO}+\text{O}_2=4\text{N}_2+$

$6\text{H}_2\text{O}$ 和 $4\text{NH}_3+2\text{NO}_2+\text{O}_2=3\text{N}_2+6\text{H}_2\text{O}$,为区别于SCR反应,结合自身作为催化剂的特点,故命名为自催化氧化还原反应。

[0024] 在以上所有过程中涉及到铵根/氨气和氮氧化物发生消除反应的有3个反应式,为:



[0028] 因此 NO_3^- 与 NH_4^+ 的理论投料比应介于1:1到1:2,经过摸索后发现具体 NO_3^- 与 NH_4^+ 投料摩尔比在5.0:(3.5~4.5)时合适。

[0029] 当硝酸根量不足时,无法完全消除“二交一焙”分子筛携带的铵根;当硝酸根量过多时,装置尾气中 NO_x 会存在超标(一般地区新建企业 $\text{NO}_x\leq 200\text{mg}/\text{m}^3$)风险。

[0030] 在确保硝酸稀土盐投加比例合适的基础上,分析化验岗位人员要定期校验仪器仪表,消除各类影响因素,降低误差率,提高分析化验可靠度,FCC催化剂制造装置根据混合分子筛化学组成分析结果准确判断氧化还原反应是否完全;根据分析结果确定是否补充硝酸稀土或调整分子筛复配比例等。

[0031] 以上需要说明的是,为了保证“二交一焙”分子筛滤饼中携带的 NH_4^+ 含量稳定,在“二交一焙”分子筛生产期间,二次交换罐交换比、二次交换滤机交换比、二次交换滤机洗涤水量必须恒定,确保“二交一焙”分子筛滤饼中携带的 NH_4^+ 含量稳定,在FCC催化剂制造过程中按比例投加的硝酸稀土才能足量发生反应,一方面消除污水中 NH_4^+ 对污水外送指标($\text{NH}_3\text{-N}\leq 8\text{mg}/\text{L}$)的影响,另一方面避免引起装置尾气中 NO_x 存在超标(一般地区新建企业 $\text{NO}_x\leq 200\text{mg}/\text{m}^3$)风险。

[0032] 具体的,由于步骤(1)中加入了硝酸稀土盐,因此,在步骤(2)再加入氯化稀土盐,依据“二交一焙”分子筛中补加的硝酸稀土盐种类和质量,在成胶过程中具体核减。

[0033] 具体的,本发明提供的制备方法中,不引入其他携带 NH_4^+ 的交换液,步骤(3)中洗涤时采用水洗,加大水洗量,就可以满足质量要求,无需再引入含铵交换液。

[0034] 具体的,本发明在制备催化剂过程中,应避免采用单一“二交一焙”分子筛生产催化剂,当与“二交二焙”分子筛进行复配时,“二交一焙”分子筛比例不得超过40%,否则即使能通过氧化还原反应消除 NH_4^+ 对污水外送指标($\text{NH}_3\text{-N}\leq 8\text{mg}/\text{L}$)的影响,装置尾气中 NO_x 将存在超标(一般地区新建企业 $\text{NO}_x\leq 200\text{mg}/\text{m}^3$)风险,且尾气外观异常,存在环保风险。

[0035] 本发明所述的催化裂化催化剂的制备方法,其中优选的是,所述“二交一焙”分子筛选自RDY-1分子筛、HASY-6分子筛中的至少一种。

[0036] 本发明所述的催化裂化催化剂的制备方法,其中优选的是,所述“二交一焙”分子筛的制备过程中,各个处理步骤洗涤水用量恒定。

[0037] 本发明所述的催化裂化催化剂的制备方法,其中优选的是,所述“二交一焙”分子筛中携带的 NH_4^+ 与所述硝酸稀土盐中硝酸根离子的摩尔比为5.0:(3.5~4.5)。

[0038] 本发明所述的催化裂化催化剂的制备方法,其中优选的是,所述“二交二焙”分子筛选自MASY分子筛、HRSY-1分子筛中的至少一种。

[0039] 本发明所述的催化裂化催化剂的制备方法,其中优选的是,所述固体材料选自高岭土、拟薄水铝石中的至少一种。

[0040] 本发明所述的催化裂化催化剂的制备方法,其中优选的是,所述辅助固体材料选自大孔拟薄水铝石、埃洛石、薄水铝石、磷锌改性低硅择型分子筛、低硅择型分子筛、氯化镁、高硅择型分子筛中的至少一种。

[0041] 本发明所述的催化裂化催化剂的制备方法,其中优选的是,所述粘结剂选自铝溶胶、硅溶胶、硅铝溶胶、酸化拟薄水铝石中的至少一种。

[0042] 本发明所述的催化裂化催化剂的制备方法,其中优选的是,所述焙烧的条件为:温度 $600\sim 800^{\circ}\text{C}$,优选 $650\sim 700^{\circ}\text{C}$;时间 $0.5\sim 1\text{h}$,优选 $30\sim 40\text{min}$ 。

[0043] 为此,本发明还提供一种上述制备方法制得的催化裂化催化剂,以固体材料和辅助固体材料为基质载体,以“二交一焙”分子筛、“二交二焙”分子筛和氯化稀土盐为活性组分,比表面积 $\geq 250\text{m}^2/\text{g}$;优选的,以高岭土和埃洛石为基质载体,以铝溶胶和酸化拟薄水铝石为粘结剂,以MASY分子筛、HASY-6分子筛、氯化稀土为活性组分;更优选的,以高岭土(39wt%)、埃洛石(10wt%)为基质载体,铝溶胶(6wt%)、酸化拟薄水铝石(15wt%)为粘结剂,以MASY分子筛(19wt%)、HASY-6分子筛(8wt%)、氯化稀土(2.5wt%)为活性组分,催化裂化催化剂产品微反活性($800^{\circ}\text{C}\times 17\text{h}$) $\geq 68\%$,比表面积 $\geq 250\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0044] 本发明适用于FCC催化剂制造过程中,在工艺源头解决“二交一焙”分子筛(复配比例不超过40wt%)中携带的 NH_4^+ 产生的低氨氮(200mg/L)污水处理问题。通过在分子筛复配或微球成胶时,以“二交一焙”分子筛中携带的 NH_4^+ 为基准(在FCC催化剂装置不引入其他携带 NH_4^+ 的交换液时)按比例引入 NO_3^- ,将FCC催化剂制造装置污水中氨氮降低至8.0mg/L以下,同时尾气中 $\text{NO}_x < 150.0\text{mg}/\text{m}^3$ 。

[0045] 本发明同时适用于降低尾气中 NO_x 和污水中氨氮的其他工况,通过调整硝酸盐和铵盐的比例,可分别达到降低尾气中 NO_x 和污水中 NH_4^+ 的目的。

[0046] 本发明的有益效果如下:

[0047] 本发明打破了以往从未端污水处理层面脱除污水中氨氮的思路,从FCC催化剂制造的源头,改变FCC催化剂制备工艺,通过引入硝酸根,巧妙利用氧化还原反应机理,将“二交一焙”分子筛滤饼中携带的 NH_4^+ 在FCC催化剂制造干燥焙烧过程中氧化为 N_2 ,随装置尾气排入大气中,从根本上解决了氨氮污水对FCC催化剂制造水系统的制约因素,提高装置产能和回用水利用率,同时按比例核减FCC催化剂制造成胶过程中氯化稀土的投加量,减少了装置污水中氯化物含量,最终降低了配套污水处理装置微球污水蒸发结晶(MVR)单元氯化钠盐的产生量,不仅降低了末端污水处理成本,经济效益和环保效益显著提升。

附图说明

[0048] 图1为本发明的FCC催化剂的制造工艺流程简图。

[0049] 图2为实施例1和对比例1在催化剂制造过程中污水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 含量变化的对比图。

[0050] 图3为实施例2和对比例2在催化剂制造过程中污水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 含量变化的对比图。

具体实施方式

[0051] 以下对本发明的实施例作详细说明:本实施例在以本发明技术方案为前提下进行实施,给出了详细的实施方式和过程,但本发明的保护范围不限于下述的实施例,下列实施例中未注明具体条件的实验方法,通常按照常规条件。

[0052] (一) 实施例中所用的分析测试方法

[0053] 1. 化学组成: 荧光光谱法分析 QSY LS1050-2021;

[0054] 2. $\text{NH}_3\text{-N}$: 蒸馏-中和滴定法 HJ 537-2009。

[0055] (二) 实施例中所用原料规格

[0056] RDY-1 分子筛 (二交一焙分子筛, RE_2O_3 含量 1.8%, Na_2O 含量 1.2%, 结晶度, 79%, 晶胞常数, $24.58 \times 10^{-10}\text{m}$), MASY 分子筛 (二交二焙分子筛, RE_2O_3 含量 2.0%, Na_2O 含量 1.2%, 结晶度, 73%, 晶胞常数, $24.53 \times 10^{-10}\text{m}$)、HASY-6 分子筛 (二交一焙分子筛, RE_2O_3 含量 6.0%, Na_2O 含量 1.1%, 结晶度, 80%, 晶胞常数, $24.64 \times 10^{-10}\text{m}$)、高岭土 (灼减 29.5%), 铝溶胶 (含氧化铝 11.7%), 拟薄水铝石 (灼减 38.6%), 盐酸 (32.6%), 碱液 (31.5%), 硝酸镧稀土 (RE_2O_3 350.0g/L), 硝酸钇稀土 (RE_2O_3 350.0g/L), 氯化镧稀土 (RE_2O_3 260.0g/L), 氯化钇稀土 (RE_2O_3 220.0g/L), 均为工业品。

[0057] 其中 RDY-1 分子筛 (二交一焙分子筛)、HASY-6 分子筛 (二交一焙分子筛) 在生产期间, 当二次交换比 (分子筛干基: NH_4^+) 为 1:0.076、水洗比为 1:5 稳定时, 滤饼中携带大约 3.55% 的 NH_4^+ , 即每千克分子筛干基中含 NH_4^+ : 1.973mol。注: 因一次交换后经过焙烧 (790 $^\circ\text{C}$), 脱除了一次交换引入的铵根, 此处对一次交换操作不做要求。

[0058] 具体的, 在 FCC 催化剂制备中不引入其他携带 NH_4^+ 的交换液时, 以“二交一焙”分子筛中携带的 NH_4^+ 为基准, 核算在分子筛调配或微球成胶所需要加入的 NO_3^- , 根据 FCC 催化剂制造不同系列产品分别通过硝酸钇 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 和硝酸镧 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 代替部分氯化稀土。则 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 的引入比例为:

[0059] 1. 以 La_2O_3 计, 理论需加入 La_2O_3 : 6.43%;

[0060] 2. 以 Y_2O_3 计, 理论需加入 Y_2O_3 : 4.46%。

[0061] 在实际生产过程中, 考虑反应效率和 NO_3^- 的热分解, La_2O_3 的实际加入比例为 7.0wt% ~ 7.5wt% (相当于铵根离子与硝酸根离子的摩尔比为 5.0:3.9 ~ 5.0:4.1), Y_2O_3 的实际加入比例为 5.0wt% ~ 5.5wt% (相当于铵根离子与硝酸根离子的摩尔比为 5.0:4.0 ~ 5.0:4.4)。

[0062] 实施例 1

[0063] 以 RDY-1 分子筛干基量为基准, 按铵根离子与硝酸根离子的摩尔比为 5.0:(3.5 ~ 4.5) 引入硝酸钇稀土

[0064] 将 RDY-1 分子筛、MASY 分子筛按质量比 1:2 混合后, 以 RDY-1 分子筛干基量为基准, 按 Y_2O_3 (5.3wt%, 相当于铵根离子与硝酸根离子的摩尔比为 5.0:4.2) 引入硝酸钇稀土, 按分子筛实际复配比例要求 (在生产 LC-6 产品期间, 分子筛复配比例如下: MASY (ω): 58.95%、RDY-1 (ω): 25.0%、氯化钇 (以 Y_2O_3 计, ω): 3.70%、SA-5 择型分子筛 (ω): 12.35%) 核减已加入的硝酸钇稀土 (以 Y_2O_3 计), 因 RDY-1 中已加入了 5.3% 的硝酸钇稀土, 则核减后氯化钇稀土复配比例调整为: 2.375%, (不同系列产品, 根据复配比例具体核减)。按 FCC 催化裂化催化剂具体成胶比例, 依次加入生产水、铝溶胶、氯化镧、高岭土、拟薄水铝石、盐酸和复配分子筛, 经过装置喷雾成型、干燥焙烧 (焙烧温度 680 $^\circ\text{C}$, 焙烧时间 35min)、用水洗涤、过滤和再干燥工序后, 即得 FCC 催化裂化催化剂成品, 装置产生的污水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 及同期尾气 NO_x 含量如表 1 所示:

[0065] 表 1: 按比例引入硝酸钇稀土后装置污水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 及同期尾气 NO_x 含量

序号	NH ₃ -N,mg/L	同期尾气 NO _x ,mg/m ³	序号	NH ₃ -N,mg/L	同期尾气 NO _x ,mg/m ³
1	7.0	128.6	10	0.6	127
2	2.9	122	11	1.1	108
3	6.4	129	12	1.7	113
[0066] 4	4.2	128	13	0.7	110
5	2.3	151.8	14	0.8	107
6	2.7	104	15	4.2	119
7	3.6	100	16	0.5	124
8	0.6	140	17	1.4	126
9	0.7	149	18	0.9	97

[0067] 表1中序号是简化后的代号,依次表示一个阶段的连续数据点,例如,序号1、2、3对应的数据表示24小时内(8小时为一个班次)数据采集结果。

[0068] 对比例1

[0069] 常规生产以RDY-1分子筛进行复配,不加硝酸稀土

[0070] 将RDY-1分子筛、MASY分子筛按1:2混合后,按分子筛实际复配比例要求:根据不同系列产品,分子筛复配比例要求不同,在生产LC-6产品期间,分子筛复配比例如下:MASY(ω):58.95%、RDY-1(ω):25.0%、氯化钇(以Y₂O₃计, ω):3.70%、SA-5择型分子筛(ω):12.35%。按FCC催化裂化催化剂成胶比例,依次加入生产水、铝溶胶、氯化镧、高岭土、拟薄水铝石、盐酸和复配分子筛,经过装置喷雾成型、干燥焙烧(焙烧温度680℃,焙烧时间35min)、洗涤过滤和再干燥工序后,即得FCC催化裂化催化剂成品,装置产生的污水中NH₃-N含量如表2所示:(同期装置尾气中NO_x≤10mg/m³)

[0071] 表2:常规生产期间(以RDY-1分子筛进行复配)装置污水中NH₃-N含量

序号	NH ₃ -N,mg/L	序号	NH ₃ -N,mg/L	序号	NH ₃ -N,mg/L
1	212.1	7	116.60	13	50.9
2	151.20	8	157.7	14	111.2
3	167.70	9	170.5	15	205.4
4	198.10	10	131.1	16	129.2
5	177.10	11	124.5	17	165.8
6	141.10	12	164.1	18	194.1

[0073] 表2中序号是简化后的代号,依次表示一个阶段的连续数据点,例如,序号1、2、3对应的数据表示24小时内(8小时为一个班次)数据采集结果。并且,由于同期装置尾气中NO_x≤10mg/m³,未做统计。

[0074] 由以上表1和表2对比可知,对比例1中,污水NH₃-N含量在200mg/L左右,实施例1中,污水NH₃-N含量在8.0mg/L以下,满足《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)中一级标准的B标准,NH₃-N须≤8mg/L;同期装置尾气中NO_x整体控制在150.0mg/m³以下符合《无机化学工业污染物排放标准》(GB31573-2015)中一般地区新建企业执行标准,

$\text{NO}_x \leq 200 \text{mg}/\text{m}^3$,且装置尾气外观正常,达到了脱除FCC催化剂“二交一焙”分子筛中氨氮的工业化应用效果,同时避免了尾气 NO_x 超标产生的环保隐患。

[0075] 实施例2

[0076] 以HASY-6分子筛干基量为基准,按铵根离子与硝酸根离子的摩尔比为5.0:(3.5~4.5)引入硝酸镧稀土

[0077] 将HASY-6分子筛、MASY分子筛按1:2混合后,以HASY-6分子筛干基量为基准,按 La_2O_3 (7.3wt%,相当于铵根离子与硝酸根离子的摩尔比为5.0:4.0)引入硝酸镧稀土,按FCC催化裂化催化剂成胶比例,依次加入生产水、铝溶胶、氯化镧(同时核减已加入的硝酸镧稀土,以 La_2O_3 计,在生产LZR-60C期间,HASY-6分子筛复配比例为29.24%(w),成胶过程中,复配分子筛投入比例为28%(w),氯化镧稀土投入比例为1.5%(w),则核减后,成胶过程中氯化镧投入比例调整为0.90%(w)。不同系列产品,根据成胶投入比例,具体核减)、高岭土、拟薄水铝石、盐酸和复配分子筛,经过装置喷雾成型、干燥焙烧(焙烧温度 680°C ,焙烧时间35min)、洗涤过滤和再干燥工序后,即得FCC催化裂化催化剂成品,装置产生的污水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 及同期尾气 NO_x 含量如表3所示:

[0078] 表3:按比例引入硝酸镧稀土后装置污水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 及同期尾气 NO_x 含量

[0079]

序号	$\text{NH}_3\text{-N}, \text{mg}/\text{L}$	尾气 $\text{NO}_x, \text{mg}/\text{m}^3$	序号	$\text{NH}_3\text{-N}, \text{mg}/\text{L}$	尾气 $\text{NO}_x, \text{mg}/\text{m}^3$
1	3.1	99	10	5.6	125.8
2	2.0	125	11	1.1	134.6
3	2.8	125.4	12	1.0	110
4	0.7	132.5	13	5.6	102
5	2.5	115.2	14	0.4	98.9
6	2.0	134.8	15	5.9	115.4
7	2.7	125.9	16	3.9	123.1
8	3.6	115.4	17	3.9	110.5
9	3.1	100.2	18	0.6	101.7

[0080] 表3中序号是简化后的代号,依次表示一个阶段的连续数据点,例如,序号1、2、3对应的数据表示24小时内(8小时为一个班次)数据采集结果。

[0081] 对比例2

[0082] 常规生产以HASY-6分子筛进行复配,不加硝酸稀土

[0083] 将HASY-6分子筛、MASY分子筛按1:2混合后,按FCC催化裂化催化剂成胶比例,依次加入生产水、铝溶胶、氯化镧、高岭土、拟薄水铝石、盐酸和复配分子筛,经过装置喷雾成型、干燥焙烧(焙烧温度 680°C ,焙烧时间35min)、洗涤过滤和再干燥工序后,即得FCC催化裂化催化剂成品,装置产生的污水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 含量如表4所示,且同期装置尾气中 $\text{NO}_x \leq 10 \text{mg}/\text{m}^3$ 。

[0084] 表4:常规生产期间(以HASY-6分子筛进行复配)装置污水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 含量

[0085]

序号	$\text{NH}_3\text{-N}, \text{mg}/\text{L}$	序号	$\text{NH}_3\text{-N}, \text{mg}/\text{L}$	序号	$\text{NH}_3\text{-N}, \text{mg}/\text{L}$
1	117.0	7	146.8	13	159.7
2	99.5	8	212.0	14	112.1
3	84.1	9	124.0	15	189.1
4	163.4	10	112.1	16	131.7

5	186.3	11	154.1	17	140.1
6	201.7	12	173.2	18	182.1

[0086] 注：因同期装置尾气中 $\text{NO}_x \leq 10\text{mg}/\text{m}^3$ ，未做统计。表4中序号是简化后的代号，依次表示一个阶段的连续数据点，例如，序号1、2、3对应的数据表示24小时内（8小时为一个班次）数据采集结果。

[0087] 由以上表3和表4对比可知，对比例2中，污水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 含量在 $200\text{mg}/\text{L}$ 左右，实施例2中，污水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 含量在 $8.0\text{mg}/\text{L}$ 以下，满足《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB18918-2002）中一级标准的B标准（ $\text{NH}_3\text{-N}$ 须 $\leq 8\text{mg}/\text{L}$ ）；同期装置尾气中 NO_x 整体控制在 $150.0\text{mg}/\text{m}^3$ 以下符合《无机化学工业污染物排放标准》（GB31573-2015）中一般地区新建企业执行标准， $\text{NO}_x \leq 200\text{mg}/\text{m}^3$ ，且装置尾气外观正常，达到了脱除FCC催化剂“二交一焙”分子筛中氨氮的工业化应用效果，同时避免了尾气 NO_x 超标产生的环保隐患。

[0088] 由以上实施例和对比例可知，本发明在FCC催化剂制造过程中，根据不同系列催化剂产品，在分子筛复配过程中，以“二交一焙”分子筛为基准，分别按照 La_2O_3 （7.0% ~ 7.5%）和 Y_2O_3 （5.0% ~ 5.5%）引入 NO_3^- 后，装置污水中氨氮由 $200\text{mg}/\text{L}$ 整体控制在 $8.0\text{mg}/\text{L}$ 以下（《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB18918-2002）中一级标准的B标准，氨氮须 $\leq 8\text{mg}/\text{L}$ ），同期装置尾气中 NO_x 整体控制在 $150.0\text{mg}/\text{m}^3$ 以下（《无机化学工业污染物排放标准》（GB31573-2015）中一般地区新建企业执行标准， $\text{NO}_x \leq 200\text{mg}/\text{m}^3$ ），且装置尾气外观正常。

[0089] 综上所述，本发明彻底解决了FCC催化剂制造过程中“二交一焙”分子筛对水系统的制约因素，主装置产能释放，同时减少了装置污水中氯化物含量，同期降低了配套污水处理装置蒸发结晶（MVR）单元氯化钠盐的产生量，污水处理成本降低，回用水利用率达到了100%，提质增效成果显著。

[0090] 当然，本发明还可有其它多种实施例，在不背离本发明精神及其实质的情况下，熟悉本领域的技术人员可根据本发明作出各种相应的改变和变形，但这些相应的改变和变形都应属于本发明的保护范围。

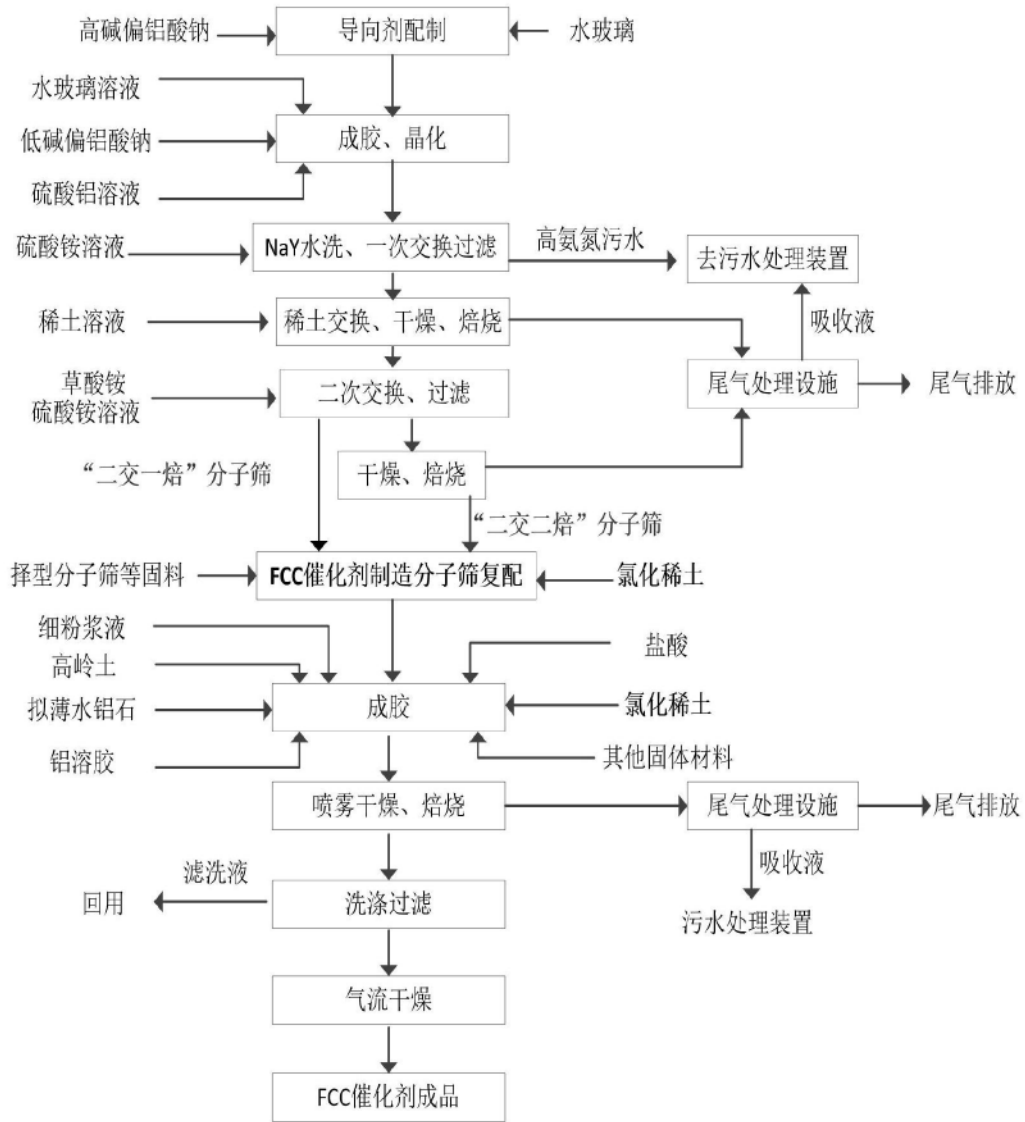


图1

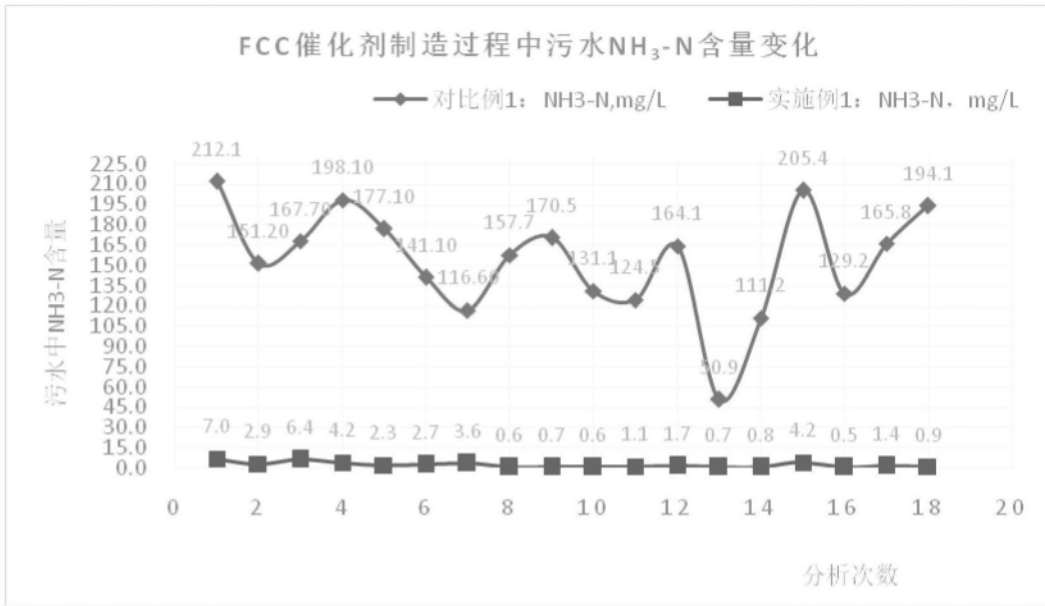


图2

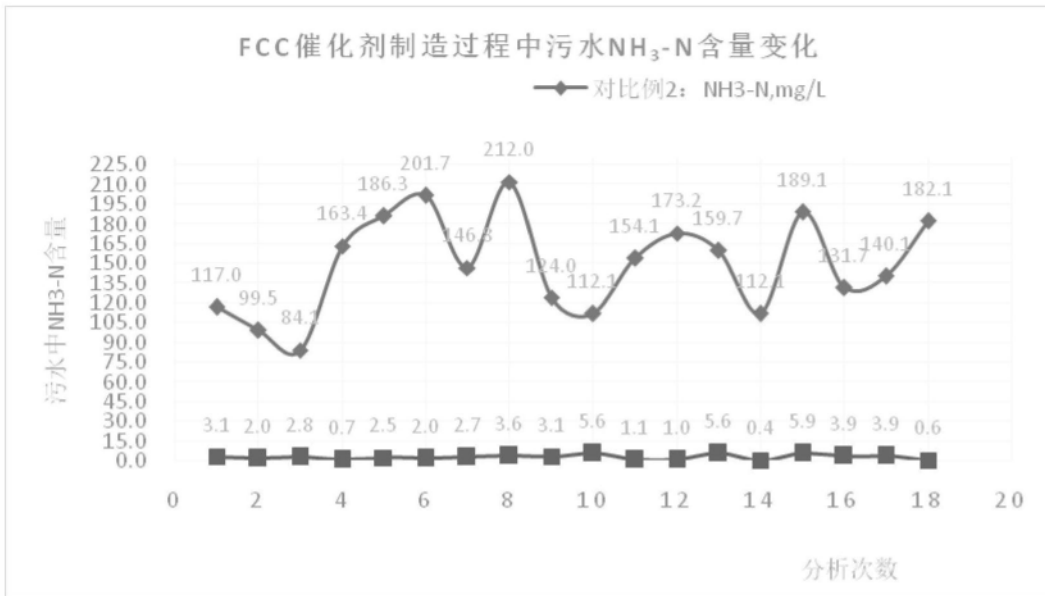


图3