

我国废炼油催化剂的产生量、危害及处理方法

唐 春 陈国美 (中石油华东设计院有限公司, 山东 青岛 266071)

摘要: 随着我国炼油催化剂销量的逐年递增, 废炼油催化剂的产生量也逐年增加。如果不对废炼油催化剂加以科学管理, 其中的有毒有害成分会污染环境并危害人体健康, 并且其中的一些贵重金属资源也会流失。因此, 对废炼油催化剂进行有效的处理和利用已成为一个十分重要的课题。在原油的炼制过程中, 需要具有相当活性的催化剂才可以实现原油的提炼, 而在实际的原油生产中, 由于生产环境中存在高温、高压、重金属、水蒸气、碳沉积等因素而导致催化剂失去活性, 这些活性降低的催化剂不能在石油炼制的过程中继续使用, 必须当做废料处理。由于废催化剂本身含有大量的重金属, 对于环境具有一定的污染, 所以如何有效的对废催化剂进行处理。

关键词: 炼油; 废催化剂; 处理

0 引言

石油炼制工业作为现代工业的基础在人们的日常生活生产中扮演着举足轻重的作用。石油炼制工业是把石油原油通过炼制的方法转化为各种动力燃油及各种化工原料。在石油炼制过程中, 各种催化剂对石油炼制起到了加速的作用, 催化剂是目前石油炼制工业中十分关键的技术。

在石油炼制生产过程中, 催化剂长期接触各种石油原油内的杂质导致催化剂的寿命下降, 最终导致催化剂失去活性。在现阶段, 报废后的催化剂常常采用直接地下掩埋的方式进行处理, 但是这种处理方式易造成土壤和地下水的污染, 在环保形势日益严峻的今天并不是一个比较好的处理方法。研究石油炼制中报废催化剂的后处理方法, 开发报废催化剂的利用方法, 促进报废催化剂的循环利用在目前具有十分重要的现实意义。

1 石油炼制度催化剂的危害

在石油炼制过程中, 主要分为石油的催化裂化, 石油加氢精制, 加氢裂化和石油催化重整几个步骤, 在石油炼制的每个步骤中均需要特定的催化剂进行催化, 由于催化剂的功能不同其主要成分也不相同。在石油的 FCC 催化过程中, 其催化剂的主要成分为三氧化二铝、铁、一氧化二钠、三氧化二铈、硫酸根等成分。在加氢精制过程使用的催化剂, 其主要成分为三氧化钨、氧化镍、三氧化钨、磷等物质。

在加氢裂化过程中, 催化剂主要成分为三氧化钨、氧化镍、二氧化硅等物质。在催化重整过程中, 催化剂主要成分是铂、铈、钛等元素。而报废后的催化剂还会含有大量积碳, 这是石油炼制过程中碳元素在催化剂表面沉积造成的。除了碳沉积之外, 石油原油中的镍、钒、铁、磷、钙、砷、铜等元素也会沉积在催化剂表面。除此之外, 由于炼制过程中加入剧毒物质砷用于钝化, 大量的砷也会附着在废催化剂表面。废催化剂表面附着了大量的重金属元素, 对于废催化剂进行直接填埋会对土壤及地下水造成极大地危害。而由于废催化剂颗粒较小,

极易与土壤混合, 其重金属元素会通过地下水及地表农作物进入人体, 造成无法挽回的损失。

2 废炼油催化剂的处理和利用方法

通常会采用一些方法对废炼油催化剂进行再生, 再生后的催化剂若达不到反应所需的活性, 再根据其成分的不同而采取不同的方法进行处理和利用。

2.1 废 FCC 催化剂

FCC 催化剂失活的原因大致可以分为 3 种: 重金属污染失活、积碳失活和水热失活。重金属污染失活是指 Ni, V, Fe 等重金属进入了催化剂导致其失活; 积碳失活是指 FCC 过程中, 在进行主反应的同时, 还伴随一些副反应生成重质的副产物沉积在催化剂表面使其失活; 水热失活是指在高温反应条件下, FCC 催化剂的化学组成和相组成发生了变化, 从而导致了 FCC 催化剂失活。废 FCC 催化剂的处理和利用方法如下。磁分离技术。废 FCC 催化剂中含有 Ni, V, Fe 等具有较强磁性的重金属, 可以采用磁分离技术进行处理和利用。

磁分离技术分为两大类: 高梯度磁分离工艺(HGMS)和采用永久磁铁的磁分离工艺。对低磁性废 FCC 催化剂进行了磁分离研究, 并进行了工业放大, 处理后的废催化剂回用到催化裂化装置上, 产品性质稳定, 每年可节约 20% 的新鲜催化剂。化学再生法是将废催化剂与一些化学物质接触并发生反应, 以脱除沉积在废催化剂上的 Ni 和 V 等重金属, 从而使催化剂的比表面积及空隙率等得到恢复, 使废催化剂可以重新使用。Chemat 公司采用 Demet 脱金属工艺对废 FCC 催化剂进行再生, V 的脱除率可达 40%~70%, 处理后催化剂的活性可恢复到新鲜催化剂的水平。

采用无机和有机耦合法对废 FCC 催化剂进行复活研究, 处理后的废催化剂经中国石油大庆石化分公司试用, 效果良好。还有诸多处理废 FCC 催化剂的方法, 如填埋、用于制作水泥、沥青和砖的配料等。发现废 FCC 催化剂是一种很好的防腐、防污垢和防微生物滋生的材料, 能在 80℃ 下承受来自化工厂的各种腐蚀, 其缓蚀率达 90%

以上。以废 FCC 催化剂作为原料,加入无机盐,并调节碱度和结晶温度,得到比表面积较大的超细 Y 型分子筛,该 Y 型分子筛显示了优良的水热性能。采用废 FCC 催化剂进行了硅酸盐水泥的加速炭化实验,取得了较好的结果。通过对废 FCC 催化剂进行焙烧、浸取过滤、水浴陈化、洗涤干燥,获得了满足相关使用要求的白炭黑。

2.2 废催化加氢催化剂

催化加氢催化剂失活的原因有积碳和有毒物质的沉积。废催化加氢催化剂的处理和利用方法如下。器内再生是指以氮气或水蒸气作为热载体,在反应器内引入空气烧焦,从而去除废催化剂中的杂质。器内再生有诸多缺点:

首先,器内再生时催化剂未经卸出及过筛,催化剂易结块,在烧焦过程中容易造成床层局部过热,并使烧焦时间延长;其次,器内再生的温度不好控制,若温度和氧含量协调不好,容易造成床层超温而烧毁催化剂;另外,器内再生还会对环境造成一定的污染。故目前器内再生已很少使用。器外再生是指将废催化剂卸出,在反应器外采用专门的再生装置进行再生。器外再生优于器内再生,如果控制好再生时的温度和速度,催化剂的活性能够恢复 90%。

我国器外再生技术已经取得了不少成果,对废 RN-22 型加氢精制催化剂进行了器外再生,研究表明,器外再生不仅避免了器内再生对设备的腐蚀问题,而且再生后催化剂的活性较再生前明显提高。金属组分回收废催化加氢催化剂经过多次再生后,其活性无法满足工艺要求,无法正常使用,但废催化剂中含有 Pt 和 Pd 等贵金属及 Mo, W, V, Co 等金属,具有很高的回收价值。目前回收金属组分的方法主要有:酸浸取、碱浸取、酸碱两段浸取、生物浸取和电化学溶解等,在 90℃、废催化剂粒径为 250 μm、固液质量比为 5% 的情况下用 3mol/L 的盐酸对废加氢脱硫催化剂进行浸出实验,反应 60min 后,Mo 和 Co 的浸出率分别达到 97% 和 94%。废催化加氢催化剂也可以填埋处理,但由于其中含有有用的金属组分,且随着填埋费用的日益增加,填埋处理已不十分可行。

2.3 废催化重整催化剂

催化重整催化剂失活的原因很多,如积碳、中毒、高温等。废催化重整催化剂的处理和利用方法如下。再生废催化重整催化剂的再生分为:烧炭、补氯和还原。烧炭是在适宜的氧浓度下烧去废催化剂上的积碳;补氯是为了补充烧炭时所失去的氯,同时将反应、燃烧时所融合的 Pd 加以分散;还原是指将氯化更新后的氧化态催化剂还原为金属态,其中,还原剂一般为氢气经过多次再生的催化重整催化剂已达不到使用要求,但废催化剂中含有 Pt 和 Pd 等贵金属。

目前从废催化重整催化剂中回收贵金属的方法有气

相转移法(高温氯化挥发法)、载体溶解法、贵金属溶解法、火法熔炼法、机械剥离法、等离子熔融法等。采用焙烧—浸出—树脂交换—沉淀 Pd—精制工艺对以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体的废催化重整催化剂进行 Pd 回收, Pd 的回收率可达 98% 以上,采用加压碱溶浸出和常压酸溶富集的方法回收废催化重整催化剂中的 Pd 和 La, Pd 的回收率大于 99%, La 的回收率大于 92%。

随着我国经济的快速发展,我国的炼油工业无论在产量上还是油品质量的上都有质的飞跃,与此同时由炼油工业产生的废催化剂逐年增多,严重的威胁环境和生态安全。由于废催化剂含有大量的贵金属,可以通过废催化剂的循环使用、贵金属回收再利用、废催化剂加工合成高附加值产品等方式对于废催化剂进行合理利用,提高催化剂的经济效益和社会效益,保护当地环境,促进炼油工业的发展。

参考文献:

- [1] 殷北冰,包静严,王刚.催化裂化废催化剂磁分离回用技术[J].应用科技,2018(8):57-59.
- [2] 周明,吴聿,叶红.FCC 废催化剂的处理与综合利用[J].石油化工安全环保技术,2018,27(4):57-59.
- [3] 梁永辉.低磁性催化裂化平衡剂磁分离回收技术研究和工业应用[J].炼油技术与工程,2019,41(10):43-46.
- [4] 梁海宁,刘欣梅,昌兴文.炼油废催化剂的处理和利用[J].炼油技术与工程,2018,40(1):1-5.
- [5] 赵海军,王凌梅,韩长红.FCC 催化剂的分离再生和回用技术展望[J].石油与天然气化工,2019,35(6):455-458.
- [6] 韩德奇,洪国忠,蔡驰.催化裂化废催化剂利用新途径[J].江苏化工,2018(4):24-25.
- [7] 吴聿,张国静,张新功.化学法 FCC 废催化剂复活工艺及工业应用[J].炼油技术与工程,2019,41(11):32-34.
- [8] 陈飞.浅析我国炼油催化剂的危害及后处理[J].中国化工贸易,2018,10(20):229.
- [9] 李庆文.炼油催化剂的技术应用及后处理技术概述[J].炼油与化工,2019,30(05):10-12.
- [10] 宋祥平.炼油催化剂的现状分析和进展[J].化工中间体,2019(05):2-3.
- [11] 朱庆云,曾令志,鲜楠莹,等.全球主要炼油催化剂发展现状及趋势[J].石化技术与应用,2019,37(03):153-157.
- [12] 闫玉玲,王楠洋,宋官龙,等.全球催化剂市场工业化进展及前景展望[J].当代化工,2012(10):1076-1078.
- [13] 刘腾,邱兆富,杨骥,等.我国废炼油催化剂的产生量、危害及处理方法[J].化工环保,2015(02):159-164.
- [14] 赵檀,张全国.炼油催化剂废渣污染及其防治的分析[J].黑龙江科技信息,2016(26):7.
- [15] 肖天存,苏继新,王海涛,等.炼油催化剂废渣污染及其防治的研究[J].化工环保,1999,19(3):131-131.