

废 FCC 催化剂对再生基础油吸附性能的研究

赵 飞, 程 锴, 夏明桂*

(武汉纺织大学 化学与化工学院, 湖北 武汉 430200)

摘 要: 废油和废催化裂化(FCC)催化剂是两类难处理的危险废弃物。为了循环利用这两种废物, 本文使用废催化裂化催化剂吸附再生基础油中的碱性氮, 从而提高其品质。当吸附温度为150℃, 剂油比为10%, 废FCC催化剂为400目时, 吸附条件最佳; 结果显示该条件下, 再生基础油色号为7, 碱性氮含量为0.62 ppm, 碱性氮含量降低百分比高达94%, 满足重复使用的标准。

关键词: 资源循环; 废FCC催化剂; 再生基础油; 脱氮

中图分类号: TQ426.95

文献标识码: A

文章编号: 2095-414X(2021)02-0030-03

随着环保意识的增强, 如何合理利用传统的危废物受到研究者的广泛关注。润滑油是一类重要且应用广泛的石油产品。由于高温氧化、硝化作用以及添加剂的分解等原因^[1,2], 润滑油长期使用以后会劣化成为废润滑油。废润滑油含有大量有害物质, 是一类难处理的危险废弃物。作为润滑油的重要组成部分, 基础油的性质直接影响了润滑油的性质。润滑油基础油作为一种含复杂烃类的混合物, 以五元杂环和六元杂环为主的碱性氮化合物对基础油的氧化安定性影响很大。这些碱性氮化合物, 会加快再生基础油的氧化, 且碱性氮含量越高, 基础油的氧化安定性越弱, 因此在再生工艺中要尽可能降低碱性氮含量。废催化裂化(FCC)催化剂作为另一类危废物对环境的危害也很大。每年因处理废催化剂就要消耗数百万元^[3,4], 造成了巨大的经济损失和能源消耗。因此, 如果能合理利用以上两种废物, 不仅能够减少经济损失, 还能显著提高环境效益, 在资源循环利用方面具有广阔的前景。

基于以上背景, 本文提出将分子筛结构的废 FCC 催化剂作为吸附剂, 吸附再生基础油中的碱性氮, 来提高油的氧化安定性。并探讨废 FCC 催化剂目数, 反应温度对原料油中碱性氮含量的影响, 找出最佳的工艺条件。

1 不同目数的废 FCC 催化剂对吸附性能的影响

以废催化裂化催化剂作为吸附剂, 吸附再生基础油。在吸附反应温度为 100℃, 剂油比 10%, 搅拌转速 200 r/min, 搅拌时间 30 min 条件下, 研究废 FCC 催化剂形态大小对吸附性能的影响, 其中对废催化剂进行研磨, 和过 200 目、400 目标标准筛的处理。

取适量废催化裂化催化剂, 用碾磨机对其进行碾磨, 再将碾磨后的废催化剂过 200 目标标准试验筛和 400 目标标准试验筛, 过筛后的样品装袋备用。

分别取 10 g 未碾磨的原样, 碾磨后的 200 目和 400 目的废催化剂 4 份, 与 100 g 的再生基础油混合, 此时剂油比为 10%。将样品放入三颈烧瓶中, 再放入电热套中固定, 加热至 100℃, 同时用电动搅拌器对样品进行搅拌, 转速 200 r/min, 搅拌 30 min。

将搅拌好的油品静置自然冷却后, 倒入离心瓶, 使其在离心机中离心 5 分钟。小心取出离心后油品的上层清油, 在 60℃的干燥机中, 进行恒温过滤。将最终过滤后得到的油品分别使用色号测定仪和滴定的方法, 测量再生基础油的色度和碱性氮含量, 共操作四次。

从表 1 看出, 废催化剂颗粒大小不同, 对再生基础油吸附效果也不同。根据数据, 可以作出图 1 为不同目数废 FCC 催化剂对色号和碱性氮含量的影响。随着废催化剂的形态越来越小, 再生基础油的色号越低,

*通讯作者: 夏明桂(1965-), 男, 教授, 研究方向: 环境与废(危)弃物资源化。

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(22002111)。

碱性氮含量越低,在400目时,废催化剂吸附效果达到最佳,色号为6号,脱氮率为91.70%。以上现象说明,废催化剂经过碾磨,颗粒直径变小,比表面积和孔道增加,与再生基础油吸附反应的接触面积增大,活性位点增多,更有利于吸附反应的进行。在一定范围内,废催化剂颗粒大小与吸附性能呈负相关,所以适当提高废催化剂的目数,有利于提高其吸附性能。

表1 不同前处理方式废催化剂下再生基础油的色号和碱性氮含量

序号	颗粒大小	剂油比	吸附温度/℃	色号	碱性氮含量/ppm
1	原样	10%	100	9	3.12
2	仅研磨	10%	100	7	1.25
3	200目	10%	100	7	1.07
4	400目	10%	100	6	0.87

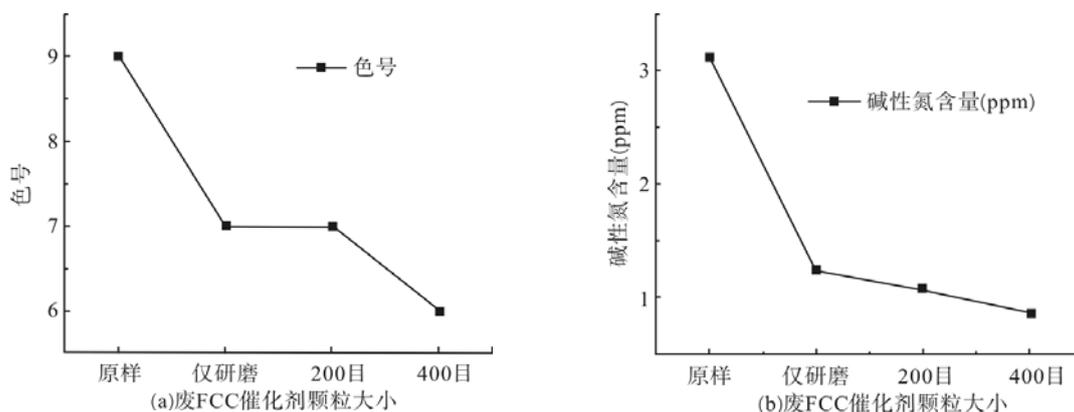


图1 不同目数废FCC催化剂对色号(a)和碱性氮含量(b)的影响

2 吸附反应温度对吸附性能的影响

以废催化裂化催化剂作为吸附剂,吸附再生基础油。使用研磨后的废催化剂,在吸附反应温度为100℃,剂油比10%,搅拌转速200 r/min,搅拌时间30 min的条件下,研究吸附反应温度对吸附性能的影响,吸附反应温度分50℃、100℃、150℃、200℃。

称取10 g碾磨后的废催化剂,与100 g再生基础油混合,此时剂油比为10%,共称取4份。将样品放入三颈烧瓶中,再放入电热套中固定,做50℃、100℃、150℃、200℃四次不同温度梯度下的实验。用电动搅拌器对样品进行搅拌,转速200 r/min,搅拌30 min。让搅拌好的油品静置自然冷却后,倒入离心瓶,使其在离心机中离心5分钟。小心取出离心后油品的上层清油,在60℃的干燥机中,进行恒温过滤。将最终过滤后得到的油品分别使用色号测定仪和滴定的方法,测量再生基础油的色度和碱性氮含量,共操作4次。

测得废催化剂在不同吸附反应温度下,再生基础油的色号和碱性氮含量数据如表2所示:

表2 不同吸附反应温度下再生基础油的色号和碱性氮含量

序号	剂油比	吸附温度/℃	色号	碱性氮含量/ppm
1	10%	50	8	1.82
2	10%	100	7	0.87
3	10%	150	7	0.62
4	10%	200	10	1.34

从表2看出,吸附反应温度不同,废催化剂对再生基础油的吸附效果也不同。图2为不同吸附温度对色号和碱性氮含量的影响。根据温度梯度实验的进行,我们可以得到,随着吸附反应温度梯度增长,一定范围内,再生基础油的色号越佳,碱性氮含量越低,在150℃时达到最高,此时再生基础油色号为7,碱性氮含量降为0.62 ppm。以上现象说明,温度过多或者过低都不利于废催化剂脱氮脱色。如果吸附反应温

度过高,碱性氮化物与吸附剂之间的范德华力会断裂,导致生成的络合物发生分解;如果吸附反应温度过低,再生基础油的黏度较高,阻碍了吸附剂与再生基础油中的碱性氮化物和有色杂质充分接触,不利于吸附反应进行。因此,在150℃时,废催化剂的活性最高,吸附的油品杂质最多。

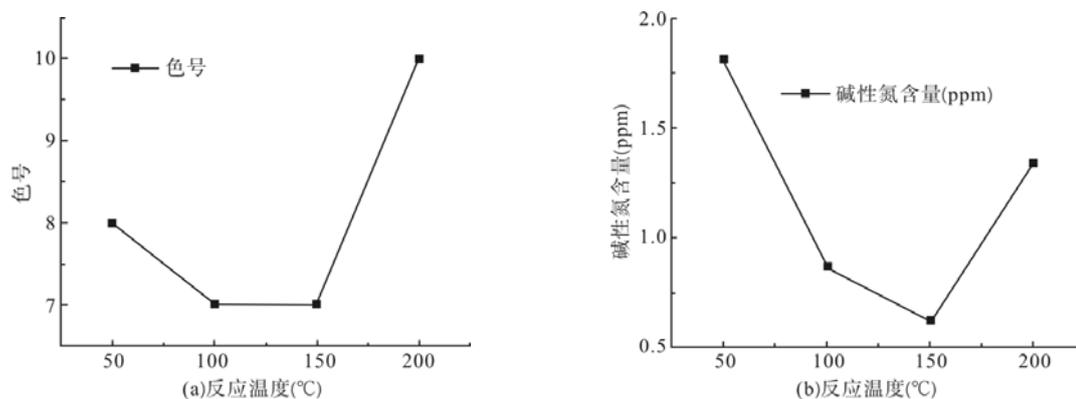


图2 不同吸附温度对色号(a)和碱性氮(b)的影响

3 结论

本文主要考察了不同目数废 FCC 催化剂和吸附温度对再生基础油吸附的影响。废 FCC 催化剂目数为 400 目,吸附反应温度为 150℃时,废催化剂吸附再生基础油脱氮效果最好,色度也最佳。该方法实现将“双废”变废为宝,不仅可以降低生产成本,提高经济效应,还能减少对环境的污染;同时也给危废的合理循环利用提出了新的思路。

参考文献:

- [1] 夏明桂. 润滑油基础油脱氮-低温吸附组合工艺[J]. 炼油技术与工程, 2006, (06):38-43.
- [2] 施洪香. 浅析我国润滑油现状与发展趋势[J]. 精细与专用化学品, 2017, 25(03):1-9.
- [3] 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, 35(02):159-164.
- [4] 张宏哲. 催化裂化废催化剂综合利用技术[J]. 化工进展, 2016, 35(S2):358-362.

Study on the Adsorption Ability of Waste FCC Catalyst for Removing Basic Nitrogen from Regenerated Base Oil

ZHAO Fei, CHENG Kai, XIA Ming-gui

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan Hubei 430200, China)

Abstract: Waste oil and waste Fluid Catalytic Cracking (FCC) catalyst are two types of refractory hazardous wastes. To recycle both the wastes, waste FCC catalyst is utilized to adsorb the basic nitrogen in base oil, hence improving its quality. The adsorption condition is optimal when the adsorption temperature is 150℃ and agent/oil, 10% using 400 mesh waste FCC catalyst. The results show that the regenerated base oil color number is 7 and the basic nitrogen content, 0.6241ppm with the 94% reduction percentage of basic nitrogen under the above condition, which meet the standards for recycle.

Key words: resource circulation; waste FCC catalyst; regenerated base oil; denitrification