

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97102321.2

[45]授权公告日 2001 年 2 月 21 日

[11]授权公告号 CN 1062296C

[22]申请日 1997.1.22 [24]颁证日 2000.12.29 [21]申请号 97102321.2 [30]优先权 [32]1996.1.22 [33]FR [31]9600670 [73]专利权人 法国石油公司 地址 法国吕埃-马迈松 [72]发明人 E·宾纳治 S·米尼亚尔 N·乔治-马沙尔 S·卡茨特兰 [56]参考文献 <table><tr><td>CN1037168</td><td>1989.11.15</td><td>C10G47/16</td></tr><tr><td>CN1040611</td><td>1990.3.21</td><td>C10G47/16</td></tr><tr><td>EP0065400</td><td>1982.11.24</td><td>B01J29/04</td></tr><tr><td>WO9117829</td><td>1991.11.28</td><td>B01J92/06</td></tr></table> 审查员 张建国		CN1037168	1989.11.15	C10G47/16	CN1040611	1990.3.21	C10G47/16	EP0065400	1982.11.24	B01J29/04	WO9117829	1991.11.28	B01J92/06	[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 代理人 吴大建
CN1037168	1989.11.15	C10G47/16												
CN1040611	1990.3.21	C10G47/16												
EP0065400	1982.11.24	B01J29/04												
WO9117829	1991.11.28	B01J92/06												
		权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图页数 0 页												

[54]发明名称 混合沸石催化剂及烃类石油进料加氢转化方法

[57]摘要

本发明涉及到包括至少一种基质,至少一种八面沸石类沸石以及至少一种 TON 类沸石的组合物和催化剂,其中 TON 类沸石可为 Nu-10,THETA-1,KZ-2 或 ISI-1 沸石。本发明提出的催化剂还包括至少一种Ⅷ和Ⅵ族的加氢元素,该催化剂尤其可用于进行加氢裂化而使中间馏分(煤油和汽油)的收率尽可能提高。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种催化剂，其中包括：
 - 10-99.9wt%的至少一种基质，
 - 5 - 0.05-89.95wt%的至少一种八面沸石类沸石，
 - 0.05-89.95wt%的至少一种选自 Nu-10, THETA-1, KZ-2 和 ISI-1 沸石的 TON 类沸石和
 - 催化量的至少一种加氢元素。
2. 权利要求 1 的催化剂，其中基质选自下列化合物：氧化铝，二
10 氧化硅，氧化镁，粘土，氧化钛，氧化硼，氧化锆，磷酸铝，磷酸钛，
 磷酸锆以及至少两种这类化合物的混合物。
3. 权利要求 1 或 2 的催化剂，其中 TON 类沸石是 Nu-10 沸石。
4. 权利要求 1 或 2 的催化剂，其中 TON 类沸石是 Theta-1 沸石。
5. 上述权利要求中任何一项的催化剂，其中包括：
15 - 20-99.9wt%的至少一种基质；
- 0.05-79.95wt%的至少一种具有 TON 类结构的沸石；
- 0.05-79.95wt%的至少一种具有八面沸石 (FAU) 类结构的沸
 石。
6. 上述权利要求中任何一项的催化剂，其中包括：
20 - 29.9-99.8wt%的至少一种基质；
- 0.1-69wt%的至少一种具有 TON 类结构的沸石；
- 0.1-69wt%的至少一种具有八面沸石类结构的沸石。
7. 权利要求 1 的催化剂，其中加氢元素是 VIII 族元素。
8. 权利要求 1 的催化剂，其中包含至少一种 VIII 族元素和至少
25 一种 VI 族元素作为加氢元素。
9. 权利要求 1 的催化剂，其中该催化剂通过将基质和沸石混合后
 成型并引入加氢元素的方法而得到。
10. 上述权利要求中任何一项的催化剂，其中还包括少于 15wt%
 的五氧化二磷 P_2O_5 。
- 30 11. 权利要求 1-10 中任何一项的催化剂在石油进料加氢裂化方
 法中的用途，其中温度为至少 230°C ，压力至少为 2MPa ，时空速度为
 $0.2-10\text{h}^{-1}$ 。

12. 权利要求 11 的用途，其中进料由至少 80vol% 的初沸点为至少 350℃，氮含量范围为 1-5000ppm 以及硫含量范围为 0.01-5wt% 的化合物构成。

13. 权利要求 11 或 12 的用途，其中进料在进行加氢裂化之前先进行加氢处理。

说明书

混合沸石催化剂及烃类石油进料加氢转化方法

5 本发明涉及包括具有 TON 类结构的沸石和具有八面沸石(FAU)类结构的沸石连同通常是无定型的或低结晶度的基质的组合物, 包括所述组合物和至少一种加氢或氢化元素的催化剂以及将其用于重质石油进料的加氢转化过程的用途。

10 重质石油馏分的加氢裂化是很重要的用过分重质的低价值进料生产较轻质的馏分如汽油, 喷气燃料和轻质粗柴油或瓦斯油的工艺方法。炼油商一直在寻求这类方法或这些产品以使其生产满足需求。与催化裂化相同的是, 催化加氢裂化旨在生产极高质量的中间馏分, 喷气燃料和粗柴油或瓦斯油。相比之下, 所得到的汽油的辛烷值远低于用催化裂化所得到的汽油的辛烷值。

15 加氢裂化所用的催化剂均是酸官能团的或均含有酸官能团, 其中酸官能团与加氢或氢化官能团或元素组合起来。酸官能团由显示出表面酸性的大表面积(一般为 $150-800\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)的载体如卤化(尤其是氯化或氟化)氧化铝或矾土, 硼和铝的氧化物的混合物, 无定型二氧化硅-氧化铝和沸石提供。目前, 对沸石的评价很高。沸石可单独使用或与无定型基质混合使用。而加氢官能团或加氢元素或者由一或多种元素周期表中的 VIII 族金属如铁, 钴, 镍, 钨, 铈, 钼, 铪和铂提供, 或者由至少一种元素周期表中的 VI 族金属如钨和钼以及至少一种元素周期表中的 VIII 族金属共同提供。

25 酸和加氢官能团之间的平衡是决定催化剂的活性和选择性的基本参数。弱酸官能团和强加氢官能团可获得低活性的催化剂, 该催化剂一般在高温(高于或等于 390°C)和低进料空速(VVH, 表示为每小时通过单位体积的催化剂的待处理的进料体积一般小于或等于 2)下操作, 但这些催化剂对中间馏分的选择性很高。相比之下, 强酸官能团和弱加氢官能团可获得很高的活性, 但对中间馏分的选择性低的催化剂。寻求合适的催化剂的重点就集中在合理选择每一种官能团以调节所得催化剂的活性/选择性平衡结果或组合分案。

30

因此，加氢裂化的主要目的之一是使各种参数或因素获得更大的灵活性：有关所用催化剂的灵活性及进一步获得有关待处理进料的灵活性以及有关所得产品的灵活性。易于控制的一种参数是催化剂载体的酸性或酸度。

5 大多数常规加氢裂化催化剂由低酸度载体如无定型二氧化硅-氧化铝构成。这些体系用来获得极高质量的中间馏分以及在酸度极低时获得基础油。

10 低酸度载体中可举出无定型二氧化硅-氧化铝。许多加氢裂化催化剂基于与 VIII 族金属或优选在待处理进料中杂原子中毒浓度超过 0.5wt%(重量百分比)时与 VIB 和 VIII 族金属硫化物组合起来的二氧化硅-氧化铝。这些体系对中间馏分的选择性极高并且所形成的产品质量也好。但是，正如以上所述，所有这些基于无定型载体的体系的缺点是其活性低。

15 包括本身具有 FAU 类结构的 Y 沸石的催化剂的催化活性比无定型二氧化硅-氧化铝的催化活性要高，而且对较轻产品的选择性较高。

本申请人对大量的沸石或微孔结晶固体进行研究后惊人地发现含有至少一种选自 THETA-1， Nu-10， KZ-2 和 ISI-1 沸石的具有 TON 类结构的沸石连同具有 FAU 类结构的 Y 沸石的催化剂对中间馏分的选择性明显高于现有技术中已知的催化剂对中间馏分的选择性。

20 更具体地讲，本发明提出包括至少一种基质，至少一种八面沸石类沸石和至少一种选自 THETA-1， Nu-10， KZ-2 和 ISI-1 沸石的 TON 类沸石的组合物。该组合物可作为载体。可加入催化元素或催化成分如加氢或氢化元素而获得催化剂。而且，即使不加入其他元素，其本身对某些反应也可能具有催化功能。

25 本发明所用的 TON 类沸石具有已知的结构。Nu-10 的合成例如已在欧洲专利 EP-A-0 065 400 中作了说明。优选的是，采用至少部分呈其酸形式(优选完全呈其 H 形式)或用金属阳离子如碱土金属阳离子部分交换的 TON 类沸石。

30 本发明组合物中还包括具有八面沸石结构的 Y 沸石(Zeolite Molecular Sieves Structure, chemistry and uses, D W BRECK, J WILEY and Sons, 1973)。在所用的合适 Y 沸石中，优选稳定化的 Y 沸石，已

知该沸石通常是超稳定的或 USY，而且该催化剂为用金属阳离子如碱土金属阳离子和/或原子序号为 57-71(包括 57 和 71)的稀土金属阳进行至少部分离子交换的形式或为其氢形式。

5 HY 酸性沸石特别有利，而其特征在于不同规格： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 mol 比范围为约 8-70，优选约 12-40；钠含量少于 0.15wt%，是用 1100℃ 下已进行焙烧的沸石确定的；单位晶胞参数范围为 $24.55 \times 10^{-10}\text{m}$ 至 $24.24 \times 10^{-10}\text{m}$ ，优选为 $24.38 \times 10^{-10}\text{m}$ 至 $24.26 \times 10^{-10}\text{m}$ ；吸取钠离子的容量 CNa 按照 g Na/100g 中和后焙烧的改性沸石计为约 0.85 以上；按照 B.E.T.法测定的比表面积为约 $400\text{m}^2/\text{g}$ 以上，优选为约 $550\text{m}^2/\text{g}$ 以上；水蒸汽吸附容量按照 2.6 毛(即 34.6MPa)分压并在 25℃ 下计为约 6%以上；孔分布范围为 $20 \times 10^{-10}\text{m}$ 至 $80 \times 10^{-10}\text{m}$ 直径的孔的孔体积占 1-20%，优选为 3-15%，而其余的孔体积为直径小于 $20 \times 10^{-10}\text{m}$ 的孔。

15 本发明组合物中还包括至少一种通常为无定型或低结晶度的基质，例如选自氧化铝，二氧化硅，氧化镁，粘土，氧化钛，氧化硼，氧化锆，铝、钛或锆磷酸盐以及至少两种这类化合物的混合物如氧化铝-氧化硼组合物的基质。基质优先选自二氧化硅，氧化铝，氧化镁，二氧化硅-氧化铝组合物，二氧化硅-氧化镁组合物和粘土。

20 因此，本发明组合物包括基质组分以及提供酸官能团的沸石组分，其比例如下：

a) 10-99.9wt%，优选 20-99.9wt%，更优选 29.9-99.8wt%的至少一种基质；

b) 0.05-89.95wt%，优选 0.05-79.95wt%，更优选 0.1-69wt%的至少一种具有 TON 类结构的沸石，为其氢形式并且具有以上特征；

25 c) 0.05-89.95wt%，优选 0.05-79.95wt%，更优选 0.1-69wt%的至少一种具有八面沸石(FAU)类结构的 Y 沸石，为其氢形式并且具有以上特征。

30 本发明组合物可用本技术领域里的普通技术人员已知的任何方法制成。有利的是，将基质和沸石混合后成型即可得到该组合物。加氢元素或加氢成分在混合期间或成型之后(优选)引入。成型之后焙烧，其中可在焙烧之前或之后引入加氢元素或成分。在各种情况下，

均可在 250-600 °C 下焙烧而完成制备过程。本发明优选方法之一是将具有 TON 类结构的沸石和具有八面沸石(FAU)类结构的沸石在湿氧化铝胶体中混合几十分钟后让所得浆料通过模具而得到直径范围为 0.4-4mm 的挤出物。

5 该催化剂也包括加氢或氢化官能团或元素。该加氢元素或官能团如上述元素(VIII 族元素或 VI 和 VIII 族元素的组合)可在制备过程中的各个时间点按照各种方式引入催化剂之中。

10 在将两种沸石即 TON 和 FAU 沸石与选为基质的氧化物胶体混合时可将其部分(如在 VI 和 VIII 族金属氧化物组合的情况下)或完全引入。也可用分散在选定基质中的具有 TON 和 FAU 类结构的沸石构成的焙烧载体进行一或多次离子交换操作而将其引入, 其中在选定金属为 VIII 族金属时, 则采用含有选定金属的前体盐的溶液。如果已预先在载体混合时引入了 VI 族金属(尤其是钼或钨)氧化物前体, 则可用 VIII 族金属(尤其是钴和镍)氧化物前体的溶液将成型并焙烧的载体浸渍一或多次而将其引入。最后, 还可用含有 VI 和/或 VIII 族金属氧化物前体的溶液对具有 TON 和 FAU 类结构的沸石和基质构成的焙烧过的载体进行一或多次浸渍操作而将其引入, 其中 VIII 族金属氧化物前体优选在 VI 族金属氧化物前体引入之后或与其同时引入。

15 在通过采用相应的前体盐进行几次浸渍操作而引入这些元素时, 催化剂的中间焙烧步骤应在 250-600 °C 温度下进行。

20 VIII 和 VI 族金属氧化物的总浓度范围为焙烧后所得的催化剂的 1-40wt%, 优选为 3-30wt%, 有利的是 8-40wt%, 更优选为 10-40wt%, 最优选为 10-30wt%。VI 族金属与 VIII 族金属的比例范围按照金属氧化物计为 20-1.25wt%, 优选为 10-2。该催化剂也可含有磷。磷氧化物(P_2O_5)浓度可有利地选为 15wt%以下, 优选为 10wt%以下。

25 将磷酸加入钼盐溶液中有利于进行钼浸渍操作。

 以其氧化物形式获得的催化剂可任选至少部分按其金属或硫化物形式提供。

30 将这些催化剂加入反应器中并用于加氢裂化重质进料。与现有技术相比, 这些催化剂的活性得以提高并且将其用于生产具有极高质量的中间馏分的选择性也得以提高。

用于该方法的进料是例如粗柴油，减压馏分，减压粗柴油，脱沥青或加氢处理的渣油或者其等同物。一般来说，进料初沸点高于 175℃，有利的是至少 280℃，优选的是至少 380℃。优选先加氢处理高 N 和 S 含量的进料。这些进料由至少 80vol%(体积百分比)的沸点为至少 350℃，优选 350-580℃ 的化合物(即对应于含有至少 15-20 个碳原子的化合物)构成。这些进料一般含有杂原子如硫和氮。氮含量范围一般为 1-5000ppm(重量)，硫含量范围为 0.01-5wt%。加氢裂化条件如温度，压力，氢气循环速度或时空速度等可根据进料性质，要求的产品质量以及炼油商可得到的设备而在很宽的范围内变化。

温度一般高于或等于 230℃ 并且一般范围为 300-430℃。压力高于或等于 2MPa，一般为 10MPa 以上，并低于 30MPa。氢气量最低为 100 l/l 进料，通常为 260-3000 l 氢气/l 进料。时空速度范围一般为 0.2-10h⁻¹。

对炼油商而言，重要的结果或参数是活性和对中间馏分的选择性。既定的目标必须在经济环境所允许的条件下达达到。因此，炼油商的目标是致力于降低温度，压力，氢气量并尽可能提高时空速度。已知提高温度可提高转化率，但通常会有损于选择性。对中间馏分的选择性随压力的升高或氢气量的增大而提高，但这样操作不利于该方法提高经济效益。这种催化剂可在常规的操作条件下使用，其中对沸程或沸点范围为 150-380℃ 的中间馏分的选择性高于 65%，而转化成沸点低于 380℃ 的产品的转化率高于 55vol%。在不那么苛刻的温和加氢裂化条件下，对中间馏分的选择性高于 65%(一般为 75%以上)，而转化率高于 45%或 50%。而且，该催化剂在这些条件下具有很明显的稳定性。最后，该催化剂的组成使其易于再生。

以下实施例详述本发明，但并不限制本发明的范围。

实施例 1

(按照本发明)制备催化剂 C1

制备具有 TON 类结构的沸石

制备具有氢形式的 TON 类沸石结构以及氢形式的 Y 类沸石的物理化学特性的沸石，其中这两种沸石都进入本发明催化剂 C1 的组成
TON 类沸石采用 EP-A-0 065 400 中说明具有 TON 类结构的 Nu-

10 沸石的实施例所述操作方法制成。

120 °C 焙烧过夜后得到产品，该产品的特征在于其 X 射线衍射图 (表 1)，其中表明了具有 TON 类结构的 Nu-10 沸石的特征：

$d_{hkl}(\text{\AA})$	I/I_0
10.90	40
8.82	6
7.02	55
5.45	21
4.59	15
4.38	2
3.70	3.5
3.64	5
3.51	6
3.36	13
3.30	7
2.76	2
2.56	20
2.44	7
2.36	2
1.87	20

5

这样制成的具有 TON 类结构的沸石用硝酸铵溶液连续 3 次进行离子交换步骤，其中硝酸铵溶液浓度为 10N，而该硝酸铵溶液与沸石的体积比为 10ml/g，残留钠含量为约 65ppm(重量)，而沸石的 Si/Al 原子比为 51。

10

同样进入催化剂 C1 组成的 Y 沸石的物理化学特性如下：

总 Si/Al mol 比	17.5
骨架的 Si/Al mol 比(RMN)	21
Na(ppm(重量))	450
晶体参数(X 射线衍射)($\text{\AA}$)	24.27

(按照本发明)制备催化剂 C1

将 48g 上述制成的具有 TON 类结构的沸石与 32g 具有上述物理化学特性的 H-Y 类沸石混合后用 120g 由 Condéa 公司提供的 SB3 类氧化物研磨。研磨所得的浆料再通过 1.4mm 直径的模具挤出。该挤出物用七钼酸铵，硝酸镍和正磷酸的混合物的溶液干浸渍后空气中 550℃ 下就地于反应器中焙烧。活性氧化物的重量浓度如下(以催化剂计):

2.5wt%五氧化二磷 P_2O_5

15wt%氧化钼 MoO_3

5wt%氧化镍 NiO

所得物质(基质 + 沸石)中的总沸石含量为 40%，而其 TON 类沸石量为 24%，Y 沸石量为 16%。

所得催化剂中总沸石含量为 31wt%，具有 TON 类结构的沸石浓度为 18.6wt%，而具有八面沸石(FAU)类结构的沸石浓度为 12.4wt%。

实施例 2

(不按照本发明)制备催化剂 C2

采用实验室制成的二氧化硅-氧化铝，其中含有 25wt% SiO_2 和 75wt% Al_2O_3 。按照二氧化硅-氧化铝粉末的干重量计加入 3wt%的 67% 纯的硝酸而使粉末胶溶。混合后所得浆料通过 1.4mm 直径的模具挤出。该挤出物用七钼酸铵，硝酸镍和正磷酸的混合物的溶液干浸渍后空气中 550℃ 下焙烧。活性氧化物的重量浓度如下(以催化剂计):

2.5wt%五氧化二磷 P_2O_5

15wt%氧化钼 MoO_3

5wt%氧化镍 NiO

实施例 3

(不按照本发明)制备催化剂 C3

将 15.9g 具有实施例 1 所列物理化学特性的 H-Y 类沸石混合后用 84.1g 由 Condéa 公司提供的 SB3 类氧化铝研磨。研磨所得的浆料再通过 1.4mm 的模具挤出。该挤出物用七钼酸铵，硝酸镍和正磷酸的混合物的溶液干浸渍后空气中 550℃ 下就地于反应器中焙烧。活性氧化物的重量浓度如下(以催化剂计):

2.5wt%五氧化二磷 P_2O_5

15wt%氧化钼 MoO_3

5wt%氧化镍 NiO

八面沸石(FAU)类 Y 沸石的浓度为 12.3wt%。该含量很接近于本
5 发明催化剂 C1 中的浓度。

实施例 4

通过加氢裂化试验评价催化剂 C1, C2 和 C3

如上所述制成的催化剂 C1, C2 和 C3 在加氢裂化条件下应用,
其中所用的石油进料具有以下特征:

初沸点	364 °C
10%沸点	423 °C
20%沸点	446 °C
50%沸点	490 °C
90%沸点	552 °C
终沸点	600 °C
倾点	+ 41 °C
密度(20/4)	0.931
硫(wt%)	2.29
氮(ppm(重量))	1018

10 该进料先用 $NiMoP/Al_2O_3$ 催化剂加氢处理, 其中温度为 385 °C,
总压为 14Mpa, 氢气流速为 1000 l 氢气/l 注入的进料, 而时空速度为
1.0h⁻¹。

该加氢处理催化剂中活性氧化物含量如下:

3wt%五氧化二磷 P_2O_5

15 14wt%氧化钼 MoO_3

6wt%氧化镍 NiO

将全部加氢处理进料注入包括固定床反应器的加氢裂化试验装
置中, 其中采用进料上流(“up-flow”)方式并且其中已先引入了 80ml
的催化剂。每种催化剂用正己烷/DMDS + 苯胺于 320 °C 下硫化。总压
20 为 14MPa, 氢气流速为 1000 l 氢气/l 注入的进料, 而时空速度为
1.0h⁻¹。

催化特性表示为达到 70%总转化率的温度和总选择性。这些催化特性在催化剂经过稳定期，一般为 48 小时后测定。

总转化率 CB 计为：

$$CB = \text{wt\%380}^\circ\text{流出物}$$

总选择性 SB 计为：

$$SB = (150/380 \text{ 流出物重量}/380^\circ\text{流出物重量}) \times 100$$

实施例 No.	T(°C)	SB
催化剂 C1(本发明)	355	69.3
催化剂 C2(非本发明)	415	72.5
催化剂 C3(非本发明)	365	68.3

用按照本发明包括具有 TON 类结构的沸石，在这种情况下为 Nu-10 沸石，以及具有 FAU 类结构的 Y 沸石的催化剂可使达到总转化率 CB 的温度大幅度降低，其中对于基于二氧化硅-氧化铝的催化剂而言，可观察到温度降低约 60 °C。

与仅含有 HY 沸石的催化剂相比，加入 Nu-10 类沸石可使活性大幅度提高，而同时又不会牺牲选择性。

实施例 5

通过低压加氢裂化试验评价催化剂 C1，C2 和 C3

在低压加氢裂化试验，也称为温和的加氢裂化试验中将催化剂 C1，C2 和 C3 进行比较。用于该试验的进料与实施例 3 所用的进料相同，但未进行加氢处理。

催化试验装置包括固定床反应器，其中进料上流(“up-flow”)，并且该反应器中已先引入了 80ml 催化剂。每种催化剂用正己烷/DMDS + 苯胺于 320 °C 下硫化。总压为 5MPa，氢气流速为 500 l 氢气/l 注入的进料，而时空速度为 0.5h⁻¹。

催化特性表示为给定温度下(在这种情况下为 410 °C)的总转化率和达到 50%总转化率的总选择性。这些催化特性在催化剂经过稳定期，一般为 48 小时后测定。

总转化率 CB 计为：

$$CB = \text{wt\%380}^\circ\text{流出物}$$

总选择性 SB 计为：

$$SB = (150/380 \text{ 流出物重量}/380 \text{ 流出物重量}) \times 100$$

实施例 No.	410 °C 下的 CB	CB = 50% 的 SB
催化剂 C1(本发明)	57.2	80.2
催化剂 C2(非本发明)	49.0	81.1
催化剂 C3(非本发明)	54.9	78.9

用按照本发明包括具有 TON 类结构的沸石，在这种情况下为 Nu-10 沸石，以及具有 FAU 类结构的 Y 沸石的催化剂时，对于基于二氧化硅-氧化铝的催化剂而言，可使 410 °C 下的转化率提高 8%。

5 与仅含有 HY 沸石的催化剂相比，加入 Nu-10 类沸石可使活性大幅度提高，而同时又不会牺牲选择性。