



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103372457 A

(43) 申请公布日 2013. 10. 30

(21) 申请号 201210109193. 5

C10G 49/08(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 04. 13

(71) 申请人 中国石油天然气股份有限公司

地址 100007 北京市东城区东直门北大街9
号中国石油大厦

(72) 发明人 王甫村 郭巧霞 张志华 申宝剑

田然 孙发民 王亮 郭金涛

朱金玲 王艳丹 赵野 方磊

王丹 杨庶 丛丽茹 李凤铤

熊玉平 马守涛 温广明 关旭

徐伟池

(74) 专利代理机构 北京市中实友知识产权代理

有限责任公司 11013

代理人 谢小延

(51) Int. Cl.

B01J 29/16(2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种催化裂化柴油加氢改质催化剂及应用

(57) 摘要

本发明涉及一种催化裂化柴油加氢改质催化剂及应用;催化剂由 VIII 族和 VIB 族加氢活性金属组分以及含改性 Y 分子筛、非晶态硅铝和氧化铝的载体组成;改性 Y 分子筛以 NaY 分子筛为原料,经两次铵交换、一次焙烧和一次水热处理得到;本催化剂用于对 160 ~ 380℃ 馏分油或催化裂化柴油加氢改质,本方法处理硫含量大于 1000 μ g/g,氮含量大于 1000 μ g/g,芳烃含量大于 55v% 的劣质柴油馏分,脱硫率及脱氮率均达 98% 以上,十六烷值提高 10 个单位以上,柴油馏分收率达 98wt% 以上。

1. 一种催化裂化柴油加氢改质催化剂,其特征在于:催化剂由 VIII 族和 VIB 族加氢活性金属组分以及含改性 Y 分子筛、非晶态硅铝和氧化铝的载体组成;Y 分子筛占催化剂重量的 5 ~ 20wt%;非晶态硅铝占催化剂重量的 10 ~ 20wt%;VIB 族金属氧化物占催化剂重量的 10 ~ 40wt%,VIII 族金属氧化物占催化剂重量的 1 ~ 15wt%;余量氧化铝;

非晶态硅铝中 SiO₂ 的含量为 20 ~ 75wt%,Al₂O₃ 的含量为 25 ~ 80wt%,非晶态硅铝孔容为 0.25 ~ 0.8ml/g,比表面积为 150 ~ 500m²/g,

所述的改性 Y 分子筛的平均晶粒尺寸为小于 100nm, SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比为 9 ~ 20 : 1,相对结晶度大于 75%,比表面积 500 ~ 800m²/g;

所述的改性 Y 分子筛以 SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比大于等于 5.2 的 NaY 分子筛为原料,经两次铵交换、一次焙烧和一次水热处理得到,首先用含 NH₄⁺ 的溶液交换 NaY 分子筛,体系温度为 70 ~ 100℃,交换时间为 0.5 ~ 2 小时,然后在马弗炉中,500 ~ 700℃ 的温度下进行焙烧,所得分子筛经过滤、干燥后用含 NH₄⁺ 的溶液进行第二次铵交换,体系温度为 70 ~ 100℃,交换时间为 0.5 ~ 2 小时,然后在 100% 水蒸气气氛中,500 ~ 800℃ 的温度下,系统压力为 0.1 ~ 0.3MPa,处理 1 ~ 5 小时;

铵交换时的溶液 pH 值为 3.0 ~ 3.5,水热处理蒸汽压力 0.1 ~ 0.3MPa。

2. 一种权利要求 1 所述的催化裂化柴油加氢改质催化剂的应用,其特征在于:在权利要求 1 所述的催化裂化柴油加氢改质催化剂催化作用下对 160 ~ 380℃ 馏分油或催化裂化柴油加氢改质;反应温度 280 ~ 390℃,氢气压力 4 ~ 10MPa,氢油体积比 300 ~ 1200,液时体积空速 0.5 ~ 3.0h⁻¹。

一种催化裂化柴油加氢改质催化剂及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种催化裂化柴油加氢改质催化剂及应用,特别是含分子筛的催化剂及应用。

背景技术

[0002] 长期以来,我国的重油加工技术主要以催化裂化为主,催化裂化的加工能力占二次加工能力的30%以上,导致催化裂化柴油占成品柴油的30%以上。而且催化裂化装置是主要生产汽油的装置,柴汽比无法提高,难以满足我国的市场对柴油的大量需求。而且,催化裂化柴油中含有较多的杂原子化合物、烯烃和芳烃,安定性较差,尤其是十六烷值很低。随着重油催化裂化装置掺渣量的增加,催化裂化柴油的质量将变得越来越差,从而导致成品柴油的质量难以满足越来越严格的环保要求。

[0003] 西欧、美国、日本等发达国家已经于2005年执行欧IV车用柴油标准,我国也正在制订新的车用柴油标准和实施时刻表,北京已于2008年1月1日起率先执行相当于欧IV标准的京IV清洁燃料标准,全国执行国IV清洁燃料标准也指日可待,届时车用柴油的十六烷值必须要达到51,这对我国炼油工业的发展提出了极大的挑战。

[0004] 加氢过程是清洁汽柴油生产的最有效手段和必由之路。高性能催化剂是实现高效加氢过程的关键,加氢技术的进步主要依靠新型加氢催化剂。

[0005] 常规的柴油加氢精制催化剂,虽然能实现深度加氢脱硫、脱氮、改善产品的安定性,但柴油十六烷值增幅有限(提高3~5个单位),油品密度变化不大,而且有时柴油产品凝点略有回升,在环保要求日趋严格的情况下,加氢精制催化剂存在明显的局限性。

[0006] 中压加氢改质(MHUG)催化剂和中压加氢裂化(MPHC)催化剂可以大幅度提高催化裂化柴油的十六烷值,但目的产品柴油的收率较低(一般为60~85wt%),这与当前我国提高柴汽比的市场需求相矛盾。

[0007] CN1178238A公开了一种柴油加氢转化催化剂,该催化剂的组成为氧化镍4~10wt%,三氧化钨15~25wt%,Y分子筛10~35wt%,氧化铝40~60wt%,无定型硅铝8~20wt%,含氟1~9wt%。使用该催化剂处理劣质柴油能够保持柴油收率为95wt%以上,由于负载的氟在使用过程中会流失,催化剂的活性随之降低。

[0008] US6241876B1, US6500329B2公开了一种催化裂化柴油加氢改质技术,它们的共同特点是使用两段的逆流工艺处理催化柴油,一段加氢脱硫、氮等杂质,二段使用含有Y分子筛的贵金属催化剂深度加氢脱芳,可以使柴油产品的十六烷值大幅度提高,它们的缺点是操作条件苛刻,需要使用逆流工艺和使用贵金属催化剂,因此运转及投资费用很高,很难工业应用。

[0009] CN1407066A公开了一种催化裂化柴油的加氢改质方法,该方法使用一种含分子筛的加氢催化剂,用一段法、串联一段法及两段法流程对柴油进行脱芳烃、脱硫及提高十六烷值,但该方法涉及的柴油原料的初馏点比较高。目前为了提高柴汽比,国内大量的催化裂化装置生产的催化柴油馏分的初馏点都较低,这样可以拓宽催化柴油馏分的馏程,增加柴

油的产量。

[0010] 与现有技术提供的含分子筛的加氢处理催化剂相比,本发明提供的催化剂除具有较高的十六烷值提高值外,具有柴油收率较高的特点,而且脱硫、脱氮活性较高。

发明内容

[0011] 本发明的目的是提供一种简单可行的由催化裂化柴油生产高十六烷值、低硫含量,高收率优质柴油的催化剂,以满足日趋严格的柴油产品新标准要求。

[0012] 发明所述的一种含分子筛的加氢改质催化剂,以氧化铝为载体,通过使用非晶态硅铝和改性 Y 分子筛为酸性组分,优化了催化剂的酸性质,以 VIB 族金属及 VIII 族金属为加氢活性组分,其中 VIB 族金属氧化物含量为 10 ~ 40wt%,优选为 20 ~ 30wt%,VIII 族金属氧化物含量为 1 ~ 15wt%,优选为 3 ~ 8wt%。

[0013] 本发明的改性 Y 分子筛以 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比大于 5.2 的 NaY 分子筛为原料,经两次铵交换、一次焙烧和一次水热处理得到,首先用含 NH_4^+ 的溶液交换 NaY 分子筛,体系温度为 70 ~ 100°C,交换时间为 0.5 ~ 2 小时,然后在马弗炉中,500 ~ 700°C,优选为 500 ~ 650°C 的温度下进行焙烧,所得分子筛经过滤、干燥后用含 NH_4^+ 的溶液进行第二次铵交换,体系温度为 70 ~ 100°C,交换时间为 0.5 ~ 2 小时,然后在 100% 水蒸气气氛中,500 ~ 800°C 的温度下,优选为 550 ~ 650°C 的温度下,系统压力为 0.1 ~ 0.3MPa,处理 1 ~ 5 小时,优选为 1 ~ 2 小时,得到 Y 分子筛的平均晶粒尺寸小于 100nm,比表面积 500 ~ 800 m^2/g , $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比 9 : 1 ~ 20 : 1,优选为 10 : 1 ~ 18 : 1,结晶度大于 75%。

[0014] 制备本发明加氢改质催化剂所使用 Y 分子筛占催化剂的重量含量为 5 ~ 20wt%、优选为 5 ~ 15wt%。

[0015] 本发明所用胶粘剂是由一种无机酸和 / 或有机酸制成。所用无机酸可能是盐酸、硝酸、磷酸和硫酸中的一种或两种,有机酸可能是甲酸、乙酸、柠檬酸、酒石酸中的一种或两种。

[0016] 本发明所用的氧化铝一般采用有机醇铝法生产,其孔容为 0.25 ~ 1.0ml/g,优选为 0.3 ~ 0.8ml/g。比表面积为 100 ~ 600 m^2/g ,优选为 200 ~ 400 m^2/g ,该氧化铝中孔直径小于 9nm 的孔体积占总孔体积的 90% 以上。

[0017] 本发明催化剂所用的非晶态硅铝可由共沉淀法或接枝共聚法制备,按文献中常规方法制备即可。制得的非晶态硅铝中 SiO_2 的含量为 20 ~ 75wt%,优选为 40 ~ 55wt%, Al_2O_3 的含量为 25 ~ 80wt%,优选为 45 ~ 65wt%。非晶态硅铝的孔容为 0.25 ~ 0.8ml/g,优选为 0.4 ~ 0.6ml/g;比表面积为 150 ~ 500 m^2/g ,优选为 200 ~ 400 m^2/g ,非晶态硅铝占催化剂重量的 10 ~ 20wt%。

[0018] 本发明催化剂所用助挤剂可以为淀粉、田菁粉、聚乙醇、甲级纤维素中的一种或几种,其含量为 1.5 ~ 5.0wt%,优选为 2 ~ 4wt%。

[0019] 本发明催化剂的成型及金属负载方式主要是采用挤条后再浸渍金属的方法,但也可以采用各种已知的常规技术,如压片或滚球法。金属的负载可采用共沉淀法、混捏法和浸渍法等。但载体的各种成型方法和金属负载方法都不构成对本发明加氢脱芳烃催化剂的限制。

[0020] 本发明催化剂的制备方法如下:

[0021] (1) 将本发明所涉及的非晶态硅铝、氧化铝、分子筛、粘合剂和助挤剂混合均匀,挤条成型,挤条后载体形状一般为圆柱形,也可制成异形条如三叶草或四叶草形,将上述成型物干燥制备成载体。

[0022] (2) 将(1)所制备的载体进行焙烧。

[0023] (3) 用含活性金属组分元素的化合物配制浸渍溶液。

[0024] (4) 将步骤(2)所制得的载体用步骤(3)制得的溶液进行浸渍,干燥、焙烧,制得本发明的催化剂。

[0025] 催化剂的具体制备过程:

[0026] 将非晶态硅铝、氧化铝、分子筛放入碾压机中混碾,时间为30~60分钟,然后加入粘合剂,助挤剂,继续混碾20~40分钟。混碾完毕后,在碾压物中加入干基总重量60~100wt%、优选为60~80wt%的无离子水,继续混碾成膏糊,混碾时间为10~20分钟,膏糊挤条成型,制成载体,载体程序升温至400~700℃、优选为550~650℃焙烧2~8小时、优选为3~5小时。

[0027] 用含所负载金属的前驱物水溶液浸渍上述载体,金属的浸渍方法可以是等体积浸渍,也可以是过量饱和浸渍,浸渍时间为0.5~12小时、优选为2~4小时,浸渍后的载体在100~150℃干燥1~12小时、优选为4~12小时,在450~600℃、优选为450~550℃焙烧2~8小时、优选为3~5小时,制得本发明的催化剂。

[0028] 本发明催化剂适合于160~380℃馏分油,特别是催化柴油的加氢改质过程。本发明催化剂在处理柴油原料时,催化剂需进行预硫化处理,硫化条件为:反应温度200~400℃,氢气压力6~10MPa,氢油体积比500~1500,液时体积空速0.5~3.0h⁻¹。反应条件为:反应温度280~390℃,氢气压力4~10MPa,氢油体积比300~1200,液时体积空速0.5~3.0h⁻¹,优选条件是:反应温度330~370℃,氢气压力6~9MPa,氢油体积比500~1000,液时体积空速1.0~2.0h⁻¹。

[0029] 本发明的优点在于:通过优化催化剂载体材料的组成,采用芳烃饱和和开环性能强的改性Y分子筛为主要酸性组分。在加氢改质反应过程中,多环芳烃在分子筛中的内扩散性能对催化剂的活性有非常重要的影响,与常规Y分子筛相比,小晶粒Y分子筛具有更大的比表面积和较高的晶内扩散速率,使反应物分子易于到达催化剂活性位,而且产物容易从孔道内扩散出去,在增强大分子转化能力、提高目的产物选择性、减少二次裂化反应的发生及降低催化剂结焦失活速度等方面均表现出比大晶粒尺寸分子筛更优异的性能。使用非晶态硅铝作为主要酸性组分,增加了催化剂的酸强度,提高催化剂的活性和耐氮性能,脱芳烃催化剂前不需要有预精制剂。该催化剂处理来自重油催化裂化装置的初馏点较低的催化柴油时,轻组分不会产生过度裂化,柴油产品的初馏点几乎不降低,有利于提高柴油的产量。由于该方法只使用一种催化剂,因此操作简单,该催化剂适用于已建或在建的加氢精制或中压加氢改质装置,操作压力为中压,设备投资及操作费用均较低。加氢处理后柴油收率较高,一般在98wt%(柴油产品初馏点大于160℃)以上,柴油的芳烃脱除率达60%以上,脱硫率和脱氮率达98%以上,产品的密度降低0.0400g/cm³以上。

[0030] 在氢气存在的条件下,可以处理硫含量大于1000μg/g,氮含量大于1000μg/g,芳烃含量大于55v%的劣质柴油馏分,脱硫率及脱氮率均达98%以上,十六烷值提高10个单位以上,柴油馏分收率达98wt%以上。

具体实施方式

[0031] 实施例 1

[0032] 取 100 克纳米 (平均晶粒尺寸 87nm) NaY 分子筛 (结晶度为 97%、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 5.6, 北京博文科峰科技发展有限公司), 加入到含有 70g NH_4Cl 的 1000ml 水溶液中, 在 80°C 交换 1 小时, 此过程控制 pH 值为 3.4, 交换后过滤、水洗、干燥, 然后在马弗炉中, 600°C 的温度下, 处理 2 小时; 然后按照相同的条件进行第二次铵交换, 交换后过滤、水洗、干燥, 然后在 100% 水蒸气气氛中, 610°C 温度下, 水蒸气压力为 0.2MPa 的条件下, 处理 2 小时; 最终得到的改性 Y 分子筛的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 15, 相对结晶度 79%, 平均晶粒尺寸 80nm, 比表面积 713 m^2/g 。

[0033] 实施例 2

[0034] 取 100 克纳米 (平均晶粒尺寸 87nm) NaY 分子筛 (结晶度为 97%、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 5.6, 北京博文科峰科技发展有限公司), 加入到含有 70g NH_4NO_3 的 1000ml 水溶液中, 在 80°C 交换 1 小时, 此过程控制 pH 值为 3.1, 交换后过滤、水洗、干燥, 然后在马弗炉中, 600°C 的温度下, 处理 2.5 小时; 然后按照相同的条件进行第二次铵交换, 交换后过滤、水洗、干燥, 然后在 100% 水蒸气气氛中, 600°C 温度下, 水蒸气压力为 0.15MPa 的条件下, 处理 2 小时; 最终得到的改性 Y 分子筛的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 18, 相对结晶度 81%, 平均晶粒尺寸 84nm, 比表面积 693 m^2/g 。

[0035] 实施例 3

[0036] 取实施例 1 中改性后的 Y 分子筛 25.5g, 与 82.9g 氧化铝 (例如, SASOL 公司生产的拟薄水铝石, 其中一水铝石含量 70wt%), 27.2g 非晶态硅铝, 4.7g 田菁粉, 混匀后, 滴加入 6.5g 浓硝酸 (96wt%)、4.3g 柠檬酸和 108g 水的混合溶液, 挤条成约 1.3mm 的三叶草形, 110°C 干燥, 500°C 空气气氛焙烧 4 小时。再用 33g 硝酸镍、50g 偏钨酸铵溶于 50ml 水的溶液浸渍 2 小时, 110°C 干燥, 480°C 空气气氛中焙烧 4 小时后, 得催化剂 A。按具体要求, 破碎或切断为所需的粒径或长度, 硫化后即可进行加氢反应。

[0037] 实施例 4

[0038] 取实施例 2 中改性后的 Y 分子筛 25.5g, 与 82.9g 氧化铝 (例如, SASOL 公司生产的拟薄水铝石, 其中一水铝石含量 70wt%), 27.2g 非晶态硅铝, 4.7g 田菁粉, 混匀后, 滴加入 6.5g 浓硝酸 (96wt%)、4.3g 柠檬酸和 108g 水的混合溶液, 挤条成约 1.3mm 的三叶草形, 110°C 干燥, 500°C 空气气氛焙烧 4 小时。再用 33g 硝酸镍、50g 偏钨酸铵溶于 50ml 水的溶液浸渍 2 小时, 110°C 干燥, 480°C 空气气氛中焙烧 4 小时后, 得催化剂 B。按具体要求, 破碎或切断为所需的粒径或长度, 硫化后即可进行加氢反应。

[0039] 实施例 5

[0040] 取实施例 1 中改性后的 Y 分子筛 25.5g, 与 82.9g 氧化铝 (例如, SASOL 公司生产的拟薄水铝石, 其中一水铝石含量 70wt%), 27.2g 非晶态硅铝, 4.7g 田菁粉, 混匀后, 滴加入 6.5g 浓硝酸 (96wt%)、4.3g 柠檬酸和 108g 水的混合溶液, 挤条成约 1.3mm 的三叶草形, 110°C 干燥, 500°C 空气气氛焙烧 4 小时。再用 7g 磷酸、10g 碱式碳酸镍、29g 三氧化钼溶于 50ml 水的溶液浸渍 2 小时, 110°C 干燥, 480°C 空气气氛中焙烧 4 小时后, 得催化剂 C。按具体要求, 破碎或切断为所需的粒径或长度, 硫化后即可进行加氢反应。

[0041] 实施例 6

[0042] 取实施例 2 中改性后的 Y 分子筛 25.5g, 与 82.9g 氧化铝 (例如, SASOL 公司生产的拟薄水铝石, 其中一水铝石含量 70wt%), 27.2g 非晶态硅铝, 4.7g 田菁粉, 混匀后, 滴加入 6.5g 浓硝酸 (96wt%)、4.3g 柠檬酸和 108g 水的混合溶液, 挤条成约 1.3mm 的三叶草形, 110℃干燥, 500℃空气气氛焙烧 4 小时。再用 7g 磷酸、10g 碱式碳酸镍、29g 三氧化钼溶于 50ml 水的溶液浸渍 2 小时, 110℃干燥, 480℃空气气氛中焙烧 4 小时后, 得催化剂 D。按具体要求, 破碎或切断为所需的粒径或长度, 硫化后即可进行加氢反应。

[0043] 比较例 1

[0044] 一种已经工业应用的加氢改质催化剂 E (金属组分为 W-Ni, 载体由改性 Y 分子筛及氧化铝组成)。

[0045] 实施例 5

[0046] 本实施例介绍催化剂的评价结果。

[0047] 将实施例 1~6 中所制得的三叶草形催化剂 A~D 和比较例 1 中的催化剂 E, 破碎、过筛, 切断长度为 2~3mm, 在 100ml 固定床加氢装置上以大庆催化裂化柴油为原料进行对比评价, 装填 80ml 催化剂。用含 2wt% 二硫化碳的煤油硫化, 以催化裂化柴油为原料油, 原料油的主要性质列于表 1, 评价结果列于表 2。

[0048] 表 1 原料油的主要性质

[0049]

项目	催化裂化柴油
馏程, °C (ASTM D-86)	
初馏点	160
30%	213
50%	240
70%	281
终馏点	372
密度 (20°C), g/cm ³	0.8810
硫含量, μg/g	1109
氮含量, μg/g	1053
十六烷值	30.6

[0050] 表 2 工艺条件及柴油产品性质 (720 小时)

[0051]

工艺条件	A	B	C	D	E
氢气压力, MPa	8.0				
氢油体积比	600				
体积空速, h ⁻¹	1.1				
反应温度, °C	360				
柴油产品性质					
160°C ⁺ , wt%	98.1	98.2	98.0	98.1	97.3
密度 (20°C), g/cm ³	0.8385	0.8395	0.8382	0.8393	0.8414
密度降低值, g/cm ³	0.0425	0.0415	0.0428	0.0417	0.0396
硫含量, µg/g	8.3	9.7	8.6	7.4	23.7
脱硫率	99.3	99.1	99.2	99.3	97.9
氮含量, µg/g	5.6	5.5	3.4	3.8	26.3
脱氮率	99.5	99.5	99.7	99.6	97.5
十六烷值	43.1	42.5	42.7	42.1	40.3
十六烷值增加值	12.5	11.9	12.1	11.5	9.7

[0052] 注:脱硫率: $100 \times (\text{原料硫含量} - \text{柴油产品硫含量}) / \text{原料硫含量}$

[0053] 脱氮率: $100 \times (\text{原料氮含量} - \text{柴油产品氮含量}) / \text{原料氮含量}$

[0054] 十六烷值增加值: 柴油产品十六烷值 - 柴油原料十六烷值

[0055] 由表 2 可以看出,在相同的评价工艺条件下,与比较催化剂相比,本发明的催化剂其十六烷值提高值较高,硫、氮含量也大幅度降低,即该催化剂处理催化裂化柴油时具有优异的加氢改质和加氢脱硫、脱氮能力,能够在保证较高的柴油收率的条件下,生产优质的柴油调和组分。