

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580034148.6

[51] Int. Cl.

B01J 29/00 (2006.01)

B01J 21/08 (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01)

C10G 47/14 (2006.01)

B01J 23/70 (2006.01)

C10G 45/62 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 9 月 12 日

[11] 公开号 CN 101035618A

[51] Int. Cl. (续)

B01J 23/38 (2006.01)

[22] 申请日 2005.9.7

[21] 申请号 200580034148.6

[30] 优先权

[32] 2004. 9. 7 [33] US [31] 60/607,607

[86] 国际申请 PCT/US2005/031668 2005.9.7

[87] 国际公布 WO2006/029137 英 2006.3.16

[85] 进入国家阶段日期 2007.4.6

[71] 申请人 ABB 路慕斯全球股份有限公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 菲利普·J·安杰文 高兴涛

单志平

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任
公司

代理人 樊卫民 郭国清

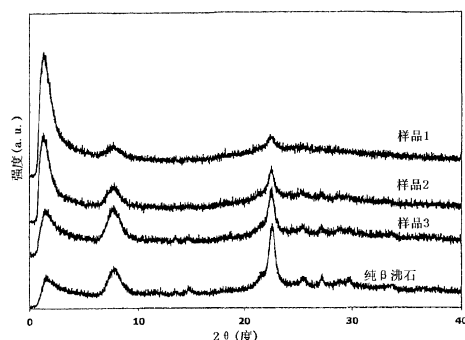
权利要求书 4 页 说明书 16 页 附图 5 页

[54] 发明名称

具有沸石和高度中孔性的加氢处理催化剂

[57] 摘要

本发明公开了一种用于烃类转化的催化剂，其包括至少以下三种组分：(1) 具有加氢功能的至少一种元素，(2) 至少一类微孔沸石，和(3) 多孔的非晶态无机氧化物，其具有无规互连的中孔，且 X 射线反射的 2θ 角为 0.5 度至 2.5 度。



1. 一种用于烃类转化的催化剂，包括：
 - (a) 具有加氢功能的至少一种元素；
 - (b) 至少一类微孔沸石；和
 - (c) 多孔的非晶态无机氧化物，其具有无规互连的中孔，且 X 射线反射的 2θ 角为 0.5 度至 2.5 度。
2. 如权利要求 1 所述的催化剂，其中所述具有加氢功能的至少一种元素是选自元素周期表的 VIII、IB、IIB、VIIB 和 VIB 族中的金属。
3. 如权利要求 1 所述的催化剂，其中所述具有加氢功能的至少一种元素是选自 Pd、Pt、Ni、Mo、W、Rh、Ru、Cu 及其组合中的金属。
4. 如权利要求 1 所述的催化剂，其中所述具有加氢功能的元素的重量百分比组成范围为 0.2%至 30%。
5. 如权利要求 1 所述的催化剂，其中沸石选自：沸石 β 、沸石 Y、ZSM-5、MCM-22、MCM-36、丝光沸石、沸石 L、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-20、 θ -1、ZSM-23、ZSM-34、ZSM-35、ZSM-48、SSZ-32、PSH-3、MCM-49、MCM-56、ITQ-1、ITQ-2、ITQ-4、ITQ-21、SAPO-5、SAPO-11、SAPO-37、Breck-6 和 ALPO_4 -5。
6. 如权利要求 1 所述的催化剂，其中沸石的重量百分比组成范围为约 3%至约 90%。
7. 如权利要求 1 所述的催化剂，其中无机氧化物具有选自 Si、Al、Ti、Co、Zn、La、Cu、Au、Mo、W、Cr、Ga、V、Ni、Fe、Mg、Zr 及其组合中的至少一种元素。

8. 如权利要求 1 所述的催化剂，其中无机氧化物选自二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆及其组合。

9. 如权利要求 1 所述的催化剂，其中无机氧化物为氧化铝-二氧化硅。

10. 如权利要求 1 所述的催化剂，还包括选自硼、磷或其组合中的第四组分。

11. 如权利要求 1 所述的催化剂，还包括用于成型的催化剂粘合剂。

12. 一种用于制备催化剂的方法，该方法包括：

(a) 制备络合物，作为具有无规互连中孔的非晶态无机氧化物的前体；

(b) 使用来自步骤(a)的络合物以制备复合物，该复合物包含掺入至具有无规互连中孔的非晶态无机氧化物中的沸石；

(c) 将具有加氢功能的至少一种金属引入步骤(b)制备的复合物中。

13. 如权利要求 12 所述的方法，其中所述络合物选自杂氮硅三环、杂氮铝三环、杂氮钛三环及它们的组合。

14. 如权利要求 12 所述的方法，其中沸石选自：沸石 β 、沸石 Y、ZSM-5、MCM-22、MCM-36、丝光沸石、沸石 L、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-20、 θ -1、ZSM-23、ZSM-34、ZSM-35、ZSM-48、SSZ-32、PSH-3、MCM-49、MCM-56、ITQ-1、ITQ-2、ITQ-4、ITQ-21、SAPO-5、SAPO-11、SAPO-37、Breck-6 和 ALPO_4 -5。

15. 如权利要求 12 所述的方法，其中金属选自元素周期表的 VIII、

IB、IIB、VIIB 和 VIB 族。

16. 一种用于处理烃原料的方法，该方法包括：

使包含至少一种烃组分的原料与催化有效量的双功能催化剂接触，该催化剂包括：

- a) 具有加氢功能的至少一种元素；
- b) 至少一类微孔沸石；和
- c) 多孔的非晶态无机氧化物，其具有无规互连的中孔，且 X 射线反射的 2θ 角为 0.5 度至 2.5 度。

17. 如权利要求 16 所述的方法，其中通过选自加氢裂化、加氢处理和加氢异构化中的反应来实现烃组分的转化。

18. 如权利要求 17 所述的方法，其中所述原料包括石油馏分，反应条件足以实现该馏分的加氢裂化，以产生相对轻质的烃产物。

19. 如权利要求 18 所述的方法，其中所述石油馏分包含沸点高于约 260℃ 的至少一种组分。

20. 如权利要求 18 所述的方法，其中所述石油馏分包含沸点高于约 290℃ 的至少一种组分。

21. 如权利要求 18 所述的方法，其中所述石油馏分包含沸点高于约 340℃ 的至少一种组分。

22. 如权利要求 21 所述的方法，其中所述石油馏分还包括选自未脱沥青的石油残渣、脱沥青的石油残渣、焦油砂沥青、页岩油和煤液中的至少一种组分。

23. 如权利要求 18 所述的方法，其中所述相对轻质的烃产物包括

选自沸点范围为 150℃至 400℃的中间馏分组分、柴油和润滑油基础油中的组分。

24. 如权利要求 17 所述的方法，其中通过加氢异构化来实现烃组分的转化，反应条件包括：温度为约 150℃至约 500℃，压力为约 1 巴至约 240 巴，LHSV 为约 0.1 至约 20。

具有沸石和高度中孔性的加氢处理催化剂

相关申请的交叉参考

本申请要求在 2004 年 9 月 7 日提交的美国临时申请系列号 60/607,607 的优先权。本申请是 2005 年 4 月 8 日提交的共同未决美国申请系列号 11/101,858 的部分继续申请，后者是 2002 年 12 月 6 日提交的美国申请系列号 10/313,720 的分案申请，该美国申请系列号 10/313,720 是 2001 年 11 月 27 日提交的美国申请系列号 09/995,227 的部分继续申请，且现已被授权，其美国专利号为 6,762,143，所述美国申请系列号 09/995,227 是 1999 年 9 月 7 日提交的美国申请系列号 09/390,276 的部分继续申请，且现已被授权，其美国专利号为 6,358,486，本申请要求其优先权，所有前述申请和/或专利均被引入本文以供参考。

发明背景

1. 发明领域

本发明涉及具有加氢功能和酸性功能的双功能催化剂。

2. 相关领域的背景

目前，大多数烃加工技术基于沸石催化剂。沸石催化剂在本领域是公知的，它们具有以均匀的孔径大小规则排列的孔体系。但是，这些材料趋于仅具有微孔，或者仅具有中孔。微孔是指直径小于约 2nm 的孔。中孔是指直径范围为约 2nm 至约 50nm 的孔。

因为这些烃加工反应是受传质限制的，所以具有理想孔径大小的催化剂将促进把反应物传递到催化剂活性位点，并把产物传递出催化剂。

还需要在多孔构架内具有功能化位点的改良材料，用于涉及烃和

其它有机化合物的催化转化和/或吸附的过程。

发明概述

本文提供了用于烃类转化的催化剂，所述催化剂包括如下至少三种组分：(1)具有加氢功能的至少一种元素，(2)至少一类微孔沸石，和(3)多孔的非晶态无机氧化物，其具有无规互连的中孔，X射线反射的 2θ 角为0.5度至2.5度。

附图简述

下面参考附图来描述本发明，其中：

图1描绘了如实施例1、2和3制备的纯沸石 β 和沸石 β /TUD-1的X射线衍射(XRD)图案；

图2描绘了如实施例1、2和3制备的纯沸石 β 和沸石 β /TUD-1的中孔性；

图3描绘了中孔材料、MCM-22沸石、和实施例4制备的复合物的XRD图案；

图4说明了实施例4制备的复合物沸石/TUD-1的中孔孔径分布；和

图5描绘了纯沸石Y和实施例5制备的样品5的XRD图案。

优选实施方案详述

本发明的催化剂具有新的组成，基本上包括三种活性组分：(1)选自元素周期表的VIII、IB、IIB、VIIB和VIB族中的至少一种金属；(2)提供一些酸功能的至少一类微孔沸石；和(3)具有无规互连中孔的非晶态无机氧化物，所述中孔的直径范围为1.5nm至25nm。所述催化剂还可任选地包括硼和/或磷作为另一种组分。为了物理完整性，所述催化剂还可以包括粘合剂。

金属主要选自过渡金属、贵金属及它们的组合。这些金属包括：钛、钒、锆、锰、锌、铜、金、钨、铬、钼、镍、钴、铁、钨、钼、

铈、钨和铂。一些金属可位于在中孔无机氧化物的孔表面上；另一些金属可掺入沸石构架内部作为晶格原子的替代物，和/或位于沸石微孔的内部。此外，一些金属可位于催化剂粘合剂上。

催化剂中的金属含量取决于特定的应用，基于催化剂的重量计，金属含量范围为 0.3wt%至 30wt%。对于贵金属，其含量的优选范围为 0.2wt%至 5wt%，对于过渡金属，其含量的优选范围为 3wt%至 30wt%。

本文所述的沸石包括嵌入非晶态多孔无机氧化物中的微孔沸石。所述微孔沸石可以是任何类型的微孔沸石。一些例子为：沸石 β 、沸石 Y(包括“超稳定的 Y” --USY)、丝光沸石、沸石 L、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-20、 θ -1、ZSM-23、ZSM-34、ZSM-35、ZSM-48、SSZ-32、PSH-3、MCM-22、MCM-49、MCM-56、ITQ-1、ITQ-2、ITQ-4、ITQ-21、SAPO-5、SAPO-11、SAPO-37、Breck-6(也称为 EMT)、 ALPO_4 -5 等。这些沸石在本领域是已知的，许多是市售的。在本发明中，可将沸石掺入无机氧化物中，或可在非晶态多孔氧化物中原位合成沸石。

催化剂的沸石含量可在小于约 1wt%至大于约 99wt%的范围内，或者在这之间的任何范围内。但是，优选约 3wt%至 90wt%，更优选约 4wt%至约 80wt%。具有沸石的催化剂优选包含不大于约 10vol%的微孔。

非晶态多孔无机氧化物优选是三维的中孔无机氧化物材料，按无机氧化物材料的微孔和中孔计(即其中并未掺入沸石)，其中包含至少 97vol%的中孔(即不大于 3vol%的微孔)，通常包含至少 98vol%的中孔。这种材料描述于美国专利 6,358,486，并被称为 TUD-1。一种用于制备优选的多孔无机氧化物的方法公开于美国专利 6,358,486 和美国专利申请系列号 10/764,797。

优选的多孔无机氧化物(TUD-1)的主要化学组成包括但不限于：二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、二氧化钛、氧化锆、氧化镁及它

们的组合。多孔无机氧化物 TUD-1 还可包括钒、锌、铜、金、镓、镧、铬、钼、镍、钴、铁和钨。

TUD-1 是非晶态物质(即通过目前可用的 X 射线衍射技术未观察到晶体)。用 N_2 -孔隙率测定法确定其平均中孔孔径大小范围为约 2nm 至约 25nm。通过 BET(N_2)确定无机氧化物的表面积的优选范围为约 $200\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $1200\text{m}^2/\text{g}$ 。其孔体积的优选范围为约 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 至约 $2.2\text{cm}^3/\text{g}$ 。

根据美国专利 6,358,486 和美国专利申请系列号 10/764,797, 通常如下制备中孔无机氧化物: 将(1)无机氧化物的前体和(2)有机模板剂的混合物加热, 所述模板剂与氧化物前体或者由前体产生的氧化物种类充分混合。原料通常是无定型材料, 可以由一种或多种无机氧化物如二氧化硅或氧化铝组成, 其中具有或不具有其它的金属氧化物。硅原子可以被其它金属原子部分地代替。这些金属包括但不限于: 铝、钛、钒、锆、镓、硼、锰、锌、铜、金、镧、铬、钼、镍、钴、铁、钨、钼和铂。可以将这些金属掺入中孔壁内部和/或中孔表面上的无机氧化物中。可以将其它金属任选地掺入材料中, 然后引发用于产生包含中孔的结构的过程。而且在制备材料后, 可以用其它离子如碱金属(例如钠、钾、锂等)离子任选地代替体系中的阳离子。

有机模板剂是形成中孔的有机化合物, 优选为: 二醇(包括两个或多个羟基的化合物), 例如甘油、二甘醇、三甘醇、四甘醇、丙二醇等, 或来自三乙醇胺、三异丙醇胺、环丁砜、四亚乙基五胺和二苯甲酸二乙基乙二醇酯中的成员。优选地, 有机模板剂的沸点为至少约 150°C 。

为了将沸石掺入多孔无机氧化物中, 其优选方法描述于美国专利 6,762,143 和美国专利公开 2004/0138051。将预成型的沸石和/或预处理的沸石悬浮在与水的混合物中。然后将悬浮液与无机氧化物或无机氧化物的前体、和至少一种形成中孔的有机化合物混合, 以形成混合物。

通过老化和/或在室温至 100℃的特定温度搅拌、和/或通过在 60-120℃的温度干燥，混合物优选地形成凝胶。然后将凝胶加热至高至 140℃至 200℃的温度，并保持一段足够的时间，以形成中孔的无机氧化物结构。最后，通过萃取或萃取结合煅烧，除去有机成孔剂，以获得将沸石掺入非晶态多孔无机氧化物中的组合物。

此外，美国专利申请系列号 10/764,797 公开了通过使用络合物来制备非晶态多孔无机氧化物的方法。络合物如杂氮硅三环(silitrane)、杂氮铝三环(alumatrane)、杂氮钛三环(titanatrane)，尤其是硅-三乙醇胺、铝-三乙醇胺以及它们的混合物可被用作非晶态多孔无机氧化物的前体。根据美国专利 6,762,143 和美国专利申请 2004/0138051 所述的方法，可获得将沸石掺入非晶态多孔无机氧化物(TUD-1)中的组合物。

可在催化剂制备的不同阶段，将具有加氢功能的所述金属引入催化剂中。在制备非晶态多孔无机氧化物中具有沸石的复合物(称为沸石/TUD-1)后，可通过常规的浸渍和离子交换装载金属。还可在将金属引入沸石中后，通过浸渍或离子交换将沸石掺入多孔无机氧化物(TUD-1)中。在实践中，优选使用某些粘合剂如氧化铝将沸石/TUD-1 成型。在催化剂成型后，可将金属引入催化剂中。

用至少一种溶液浸渍复合物沸石/TUD-1，所述溶液包含来自 VIB、VIIB、IB、IIB 和 VIII 族中的至少一种元素。能够使用的 VIB 族元素的来源对本领域技术人员是公知的。钼源和钨源的例子为氧化物和氢氧化物、钼酸和钨酸及它们的盐，尤其是铵盐如钼酸铵、七钼酸铵、钨酸铵，磷钼酸、磷钨酸及它们的盐，硅钼酸、硅钨酸及它们的盐。优选地，使用氧化物和铵盐，例如钼酸铵、七钼酸铵和偏钨酸铵。

能够使用的 VIII、VIIB、IB 和 IIB 族元素的来源对本领域技术人员是公知的。非贵金属的来源的例子为硝酸盐，硫酸盐，磷酸盐，卤化物如氯化物、溴化物和氟化物，以及羧酸盐如乙酸盐和碳酸盐。贵

金属的来源的例子为：卤化物如氯化物，硝酸盐，酸如氯铂酸，和氯氧化物如氨氯氧化钨。

将本发明获得的催化剂成型为不同形状和尺寸的颗粒。它们通常以具有平直或缠绕形状的圆柱形或多叶挤出物(例如双叶物、三叶物、或四叶物)形式使用，但也可以制备它们并以压缩的粉末、片剂、环状物、珠子或轮状物的形式使用。

所述催化剂可用于加氢裂化、加氢处理、和加氢异构化，其中所有的催化剂都是双功能的，组合了酸功能和加氢功能。在某些过程中，平衡这两种功能是重要的。选自过渡金属和贵金属中的金属提供了加氢功能。掺入的沸石提供了酸功能。非晶态多孔氧化物 TUD-1 可提供酸功能和/或加氢功能，这取决于氧化物的化学组成。例如，多孔氧化物是混合氧化物，二氧化硅-氧化铝，它提供酸功能。多孔氧化物为包含镍和钼的二氧化硅，它提供加氢功能。此外，多孔氧化物也可不提供任何酸功能和加氢功能，例如，如果多孔氧化物为纯的二氧化硅。所以，这种新型的催化剂具有极大的适应性，以调整酸功能和加氢功能。

通过使用非晶态多孔氧化物，所述催化剂的另一个重要特征提供了高度的中孔性，这显著增强了传质，从而改善了催化性能。对于大多数液相过程，粒子间的传质限制减少了催化剂利用，降低了总体催化性能。引入中孔性将提高总体催化性能。而且，许多精炼过程使用重质石油原料，这需要大孔来促进大分子出入催化剂粒子。石油原料可包括例如未脱沥青的石油残渣、脱沥青的石油残渣、焦油砂沥青、页岩油和煤液(coal liquid)。这样的话，具有中孔孔径大小为 1.5nm 至 30nm 的非晶态多孔氧化物 TUD-1 能够满足增加传质的需要。

此外，非晶态多孔氧化物不仅具有可调的中孔，而且具有无规互连的中孔。如美国专利 6,358,486 所述，其无规互连的中孔结构不同于

其它中孔材料如 MCM-41。与具有一维或二维孔体系的材料相比，无规互连的中孔减少了孔阻塞的机会。因此，在孔阻塞失活方面，所述新型催化剂将具有长寿优势。

在加氢裂化过程中，酸功能和加氢功能之间的平衡是基本的参数，它同时影响着催化剂的活性和选择性。弱的酸功能和强的加氢功能会产生低活性的催化剂，它通常需要高反应温度(390℃或更高)和低空速(LHSV 通常为 2h^{-1} 或更少)，但对于中间馏分通常具有非常好的选择性。相反，强的酸功能和弱的加氢功能会产生非常活泼的催化剂，但对中间馏分的选择性差；这种催化剂组合还会有害地影响老化稳定性。因此，寻找合适催化剂的主要考虑是围绕正确选择每种功能以调整催化剂的活性/选择性/稳定性平衡。

为了在加氢裂化过程中获得对中间馏分的良好选择性，催化剂优选以非晶态二氧化硅-氧化铝作为多孔材料，具有选自沸石 Y、ZSM-5、沸石 β 、MCM-56 和/或 MCM-22 中的沸石，并具有选自周期表 VIII 和/或 VIB 族中的金属。在原料包含显著量杂芳族毒物的情况下，甚至优选 VIB 和 VIII 族的一些金属是硫化物或氧硫化物形式。

本领域技术人员公知的一种常规的硫化方法由如下组成：通常在横断床反应区域内，在硫化氢(纯的，或者例如在氢/硫化氢混合物或氢/硫化氢混合物的流中)存在的情况下，加热到 150℃至 800℃的温度，优选在 250℃至 600℃的范围内。

加氢裂化过程的条件(例如温度、压力、氢循环速率和空速)可广泛变化，这取决于原料的性质、所需产物的质量和精炼人员可利用的设备。温度通常超过 200℃，常常在 250℃至 480℃的范围内。压力超过 0.1MPa，常常超过 1MPa。氢的量为最少 50 升氢/升原料，常常在 80 升至 5000 升氢/升原料的范围内。每小时的空速通常在 0.1 至 20 原料体积/催化剂体积/小时的范围内。加氢裂化产物可包括例如沸点范围为

约 150℃至约 400℃的中间馏分、柴油和润滑油基础油。

通常，加氢异构化催化剂，例如用于升级费-托(Fischer-Tropsch)产物(公开于美国专利 6,570,047)的加氢异构化催化剂包括在酸性金属氧化物载体上负载的一种或多种 VIII 族催化金属组分，以赋予催化剂加氢功能和酸功能，用于烃的加氢异构化。加氢异构化条件通常包括温度为约 150℃至约 500℃、压力为约 1 巴至约 240 巴、和 LHSV 为约 0.1 至约 20。在相对低的加氢异构化温度下，例如在烃合成反应器的温度下，催化金属组分可以包括 VIII 族贵金属，如 Pt 或 Pd，优选 Pt。但是，在能用于本发明方法的较高温度下，优选催化金属组分包括一种或多种较廉价的 VIII 族非贵金属，例如 Co、Ni 和 Fe，通常还包括 VIB 族金属(例如 Mo 或 W)氧化物助催化剂。催化剂还可以包括 IB 族金属如铜作为氢解作用抑制剂。还可以加入磷以增强金属的溶解性，并辅助总体稳定性。

已经知道，催化剂的裂化和加氢活性取决于其具体的组成。本发明提供了优选的催化剂组成，包括：催化活性的金属如钴和钼；氧化物载体或负载体，包括二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-氧化铝-磷酸盐、二氧化钛、氧化锆、氧化钒和其它 II、IV、V 或 VI 族氧化物；以及酸性沸石，例如沸石 Y(包括 USY)、沸石 β 和 ZSM-5。

下列实施例说明了本发明，但不以任何方式限制本发明的范围。

实施例 1

本实施例示范说明将沸石 β 掺入二氧化硅 TUD-1 中。首先，将 4.6 份经煅烧的沸石 β 悬浮在 51 份水中，并搅拌 30 分钟，沸石 β 中 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比为 75，平均粒度为 $0.2\mu\text{m}$ 。然后，在搅拌下向悬浮液中添加 23 份三乙醇胺。在连续搅拌另外 30 分钟后，添加 63.5 份原硅酸四乙酯(“TEOS”)。在再次搅拌另外 30 分钟后，向混合物中滴加 12.6 份氢氧化四乙铵水溶液(35%)。在搅拌约 2 小时后，混合物形成不

流动的稠凝胶。使该凝胶在室温的静止状态老化 24 小时。接下来，将凝胶在 100℃空气中干燥 24 小时。将干凝胶转移到高压釜中，在 180℃用热水处理 4 小时。最后，以 1℃/min 的加热速率在 600℃空气煅烧 10 小时。所得产物称为样品 1，其 XRD 图案示于图 1，其中清楚地显示沸石 β 的两个特征峰。在最终的复合物中，存在约 20wt%沸石 β 。氮吸附揭示其表面积为约 730m²/g，孔体积为约 1.08cm³/g。样品 1 的中孔孔径分布示于图 2。

实施例 2

此处使用的沸石 β 与实施例 1 中所用的相同。首先，将 12.2 份沸石 β 悬浮在 51 份水中，搅拌 30 分钟。然后，在搅拌下向悬浮液中添加 23 份三乙醇胺。在连续搅拌另外 30 分钟后，添加 63.5 份 TEOS。在再次搅拌另外 30 分钟后，向混合物中滴加 12.7 份氢氧化四乙铵水溶液(35%)。进行与实施例 1 所述相同的操作。在煅烧后，其 XRD 图案(对应样品 2)示于图 1，其中清楚地显示沸石 β 的两个特征峰。在最终的复合物沸石/TUD-1 中，存在约 40wt%沸石 β 。氮吸附揭示其表面积为约 637m²/g，孔体积为约 1.07cm³/g。其中孔孔径分布示于图 2。

实施例 3

使用与实施例 1 所述相同的沸石 β 和操作，除了化学品的量。化学品用量为：9.2 份沸石 β 、17 份水、7.6 份三乙醇胺、21.2 份 TEOS、和 4.2 份氢氧化四乙铵水溶液(35%)。最终产物称为样品 3，通过 XRD 和气体吸附表现其特征。在图 1 中，其 XRD 图案清楚地显示沸石 β 的两个特征峰。在最终的复合物中，存在约 60wt%沸石 β 。氮吸附揭示其表面积为约 639m²/g，孔体积为约 0.97cm³/g。其中孔孔径分布示于图 2。

实施例 4

本实施例示范说明掺入 MCM-22。首先，将 2.4 份合成的沸石 MCM-22 悬浮在 10.5 份水中，搅拌 30 分钟，沸石 MCM-22 中 SiO₂/Al₂O₃ 的摩尔比为 6.4，平均粒度为 2.5 μ m。然后，在搅拌下向上述悬浮液中

添加 9.2 份三乙醇胺。在连续搅拌另外 30 分钟后, 添加 12.7 份 TEOS。在再次搅拌另外 30 分钟后, 向混合物中滴加 2.52 份氢氧化四乙铵水溶液(35%)。在搅拌约 2 小时后, 混合物形成不流动的稠凝胶。使该凝胶在室温的静止状态老化 24 小时。接下来, 将凝胶 98℃空气干燥 24 小时。将干凝胶转移到高压釜中, 在 180℃用热水处理 4 小时。最后, 以 1℃/min 的加热速率在 600℃空气煅烧 10 小时。

所得产物称为样品 4, 其 XRD 图案示于图 3 的最上部图中, 其中清楚地显示沸石 MCM-22(中间的图)和中孔材料(最下部图)的特征峰。在样品 4 中, 存在约 40wt%沸石 MCM-22, 基于铝含量的元素分析确证了这个数字, 其中假设硅质中孔材料中不含铝。氮吸附揭示其表面积为约 686m²/g, 孔体积为约 0.82cm³/g。在图 4 中, 其中孔孔径分布集中在 10nm 周围。氩吸附显示微孔集中在 0.5nm。

实施例 5

将 SiO₂/Al₂O₃ 的摩尔比为 14.8、表面积为 606m²/g 的超稳定 Y(USY) 掺入包含铝的中孔基质中。首先, 将 2.9 份超稳定的沸石 Y 悬浮在 17.0 份水中, 搅拌 30 分钟。然后, 在搅拌下向上述悬浮液中添加 124 份三乙醇胺。在连续搅拌另外 30 分钟后, 在搅拌下添加包含 171.4 份 TEOS 和 28 份异丙醇铝的另一混合物。在再次搅拌另外 30 分钟后, 向混合物中滴加 34 份氢氧化四乙铵水溶液(35%)。在搅拌约 2 小时后, 混合物形成不流动的稠凝胶。使该凝胶在室温和静止状态老化 24 小时。接下来, 将凝胶在 100℃空气干燥 24 小时。将干凝胶转移到高压釜中, 在 180℃用热水处理 2 小时。最后, 以 1℃/min 的加热速率在 600℃空气煅烧 10 小时。将最后的材料称为样品 5。

样品 5 的 XRD 图案示为图 5 的最上部图, 其中清楚地显示沸石 Y 和中孔结构材料的两个特征峰。下部的图说明沸石 Y 的 XRD 图案。在最后的复合物中, 存在约 5wt%沸石 Y。氮吸附揭示其表面积为约 694m²/g, 孔体积为约 1.1cm³/g。

实施例 6

该实施例示范说明使用氧化铝作为粘合剂进行的催化剂挤出。通过离子交换,在 60℃和搅拌下,将一份复合物 5 与十份 1N 硝酸铵溶液混合 6 小时,获得样品 5 的质子形式(即 H^+)。过滤固体材料,洗涤并在 110℃干燥,以得到白色粉末。在第二次离子交换后,将固体材料在 550℃空气煅烧 6 小时。

将八份 H^+ -样品 5 与两份 Nyacol 形式的氧化铝混合,以提供催化剂。将混合物挤压成 1.6mm 直径的圆柱形。将挤出物干燥,在 550℃煅烧 4 小时。最后,挤出物包含约 4% USY、76wt%含铝的非晶态多孔氧化物和 20wt%氧化铝。

实施例 7

该实施例示范说明制备二氧化硅前体,即二氧化硅-三乙醇胺络合物。首先,将 250 份二氧化硅凝胶、697 份三乙醇胺(TEA)和 286 份乙二醇(EG)装入配有冷凝器的烧瓶中。在用机械搅拌器将烧瓶的内容物充分混合后,在搅拌下将混合物加热到高至 200-210℃。这个步骤除去了在反应过程中产生的大部分水以及来自冷凝器顶部的小部分 EG。同时,大部分 EG 和 TEA 保留在反应混合物中。在约六小时后,停止加热;在冷却至 55℃后收集反应混合物。该反应混合物为微棕色,显示为二氧化硅-三乙醇胺络合物。

实施例 8

本实施例示范说明使用二氧化硅-三乙醇胺络合物作为二氧化硅来源制备沸石/TUD-1。将 99 份沸石 Y(CBV-500)和 300 份水的悬浮液装入用于湿磨法的研磨装置中。在以 3000rpm 研磨 30 分钟后,收集悬浮液,用作掺入二氧化硅 TUD-1 中的沸石。在搅拌下,将两百零六(206)份该悬浮液(测得为 20wt%沸石 Y)与实施例 7 获得的 217 份络合物混合。在 30 分钟后,混合物形成稠凝胶,然后在 90℃干燥 24 小时。将

干凝胶转移到高压釜中,加热至高至 180℃并保持 6 小时。最后,将凝胶在 600℃空气煅烧 10 小时,最终变成白色粉末。

最后的沸石/TUD-1 复合物包含 45wt%沸石。氮气吸附显示其 BET 表面积为约 560m²/g,总孔体积为约 1.2cm³/g,平均中孔孔径为约 5.7nm。

实施例 9

该实施例显示了将金属掺入催化剂中。通过用 Ni 和 W 浸渍,将实施例 6 获得的挤出物进一步功能化。在搅拌下,将五(5)份硝酸镍水溶液(14wt% Ni)与 8.4 份偏钨酸铵溶液(39.8wt% W)混合。然后在搅拌下用 9 份水稀释混合物。用上述 Ni/W 溶液浸渍实施例 6 获得的 12.5 份挤出物,在 118℃干燥 2 小时,在 500℃煅烧 2 小时。所得的改性挤出物包含 4.0wt% Ni 和 18.7wt% W。

实施例 10

该实施例示范说明通过初始润湿制备 0.9wt%钯和 0.3wt%铂/沸石-TUD-1。用包括 0.42 份四胺硝酸铂、12.5 份四胺硝酸钯水溶液(5% Pd)和 43 份水的水溶液浸渍实施例 2 获得的沸石/TUD-1。将经浸渍的沸石/TUD-1 在室温下老化 5 小时,然后在 90℃干燥 2 小时。最后,以 1℃/min 的加热速率将干材料在 350℃空气煅烧 4 小时。使用 CO 化学吸附测量贵金属分散;然后将粉末在氢流中于 100℃还原 1 小时,然后以 5℃/min 加热至 350℃,在该温度保持 2 小时。假设 Pt:CO 化学计量比为 1,测得分散度为 51%。

实施例 11

该实施例示范说明通过初始润湿制备 0.90wt%铈/沸石/TUD-1 催化剂。将 0.134 份氯化铈(III)溶于 5.3 份去离子水中。在混合下,将该溶液添加到实施例 4 获得的 8 份沸石/TUD-1 中。将粉末在 25℃干燥。

使用 CO 化学吸附进行分散度测量,然后将粉末在氢流中于 100℃

还原 1 小时，然后以 5℃/min 加热至 350℃，在该温度保持 2 小时。假设 Ir:CO 化学计量比为 1，CO 化学吸附显示金属分散度为 78%。

实施例 12

该实施例说明实施例 9 获得的催化剂作为加氢裂化催化剂的用途，评价其在加氢裂化中对中间馏分的选择性。在流动反应器中，使用经加氢处理的重质真空瓦斯油作为原料，以预硫化形式(常规方式)进行评价。在 LHSV 为 1.5kg/升小时、总压力为 140 巴(H₂S 的分压为 5.5 巴，氨的分压为 0.075 巴)、气体/原料比率为 1500NL/kg 运行。原料的性能示于表 1 中。

表 1
经加氢处理的重质真空瓦斯油的性能

蒸馏(D1160):

IBP, °C(vol%)	345
10%	402
30%	441
50%	472
70%	508
90%	564
EP	741
KV @ 100°C, cst	8.81
碳, wt%	86.6
氢, wt%	13.4
总硫, wt%	0.008
总氮, ppm	16.1

在组分净转化为 65wt%时评价对中间馏分(例如沸点范围为 175℃至 345℃)的选择性。令人惊讶地是，选择性达到了 72.6wt%。

实施例 13

该实施例示范说明了润滑油收率和粘度指数的改善。如实施例 9 所述，用四胺硝酸铂浸渍实施例 6 获得的复合物沸石/TUD-1，最终的催化剂包含约 0.6wt% Pt。典型的脱油蜡原料的组成示于下面表 2 中。从 300SUS (65cst)中性油的溶剂(MEK)脱蜡中获得这种脱油蜡，所述中性油从 Arab Light crude 中获得。将来自加氢裂化步骤的总液体产物进一步升级，通过在所获得的低酸性 Pt/沸石 β /TUD-1 催化剂上处理，进行加氢异构化，以有效地加氢异构化并将大多数未转化的蜡转化为非常高品质、非常高 VI 的润滑油，其基本上包含所有的异链烷烃，主要是单分枝异链烷烃。在一定范围的转化水平下，在 400psia H₂ 分压、2500SCF/B 氢、和 0.5LHSV 下，在催化剂上处理总蜡质液体产物。然后将总液体产物蒸馏至 700°F+的额定分馏点。然后将蜡质塔底物进行溶剂脱蜡，以制备具有改善润滑油收率的润滑油。表 3 包含这些实验的结果，这些实验使用包含沸石的加氢裂化催化剂。

表 2

脱油蜡的性能	
重力， ° API	39.2
氢， wt%	14.04
氮， ppm	9
硫， wt%	0.01
KV @ 100°F， cst	6.294
KV @ 300°F， cst	3.15
倾点， °F	120
蜡中的油， D3235	3.1
模拟分布 D2887	
Wt %	°F
0.5	759
5	811

10	830
20	860
30	878
40	899
50	917
60	938
70	959
80	983
90	1014
95	1038

表 3

经低转化加氢裂化的脱油蜡的 Pt/沸石 β /TUD-1 异构化

	1	2	3	4	5
反应器温度, °F	-	691	632	638	678
700°F-转化 wt%(总计)	18	23.3	22.5	21.5	8.9
<u>经溶剂脱蜡的油的性能</u>					
KV @ 40°C, cst	19.04	18.05	23.2	22.33	23.07
KV @ 100°C, cst	4.457	4.299	5.195	5.04	5.089
VI	153	152	164	162	157
倾点, °F	0	5	15	10	5
VI @ 0°F 倾点	151	149	158	159	153
Sim Dist (5% pt)	674	557	732	705	623
<u>组成, wt%</u>					
石蜡	92	97	93	89	91
单环烷	5	0	3	2	2
多环烷	2	1	4	6	4
芳族化合物	1	2	0	3	3
润滑油收率, wt%(脱油的蜡原料)	31.7	49.4	42.3	50.1	53.8
蜡转化, %	47.1	68.9	61.4	70.1	91.2

尽管上面的描述包含许多细节，但这些细节不应理解为限制本发明，而仅仅作为本发明优选实施方案的示例。在由所附权利要求书限定的发明范围和精神内，本领域技术人员将预期许多其它实施方案。

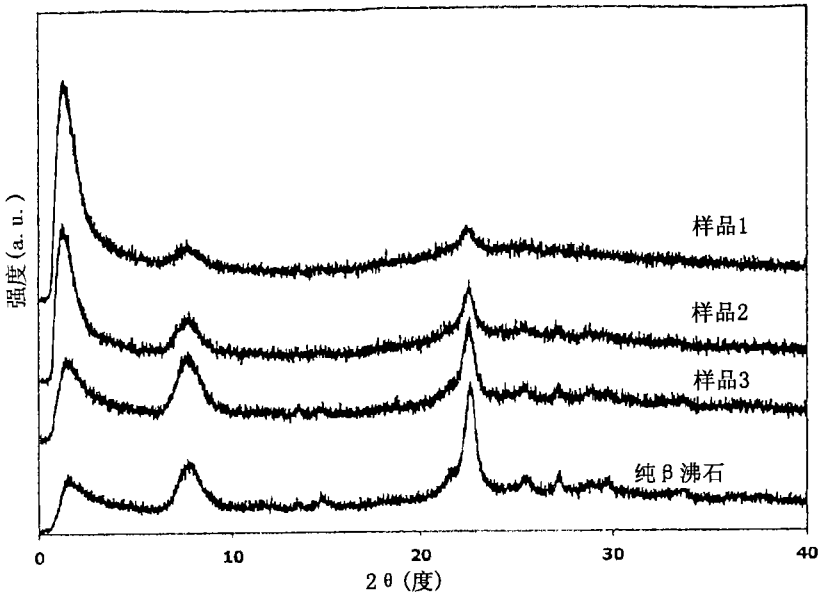


图1

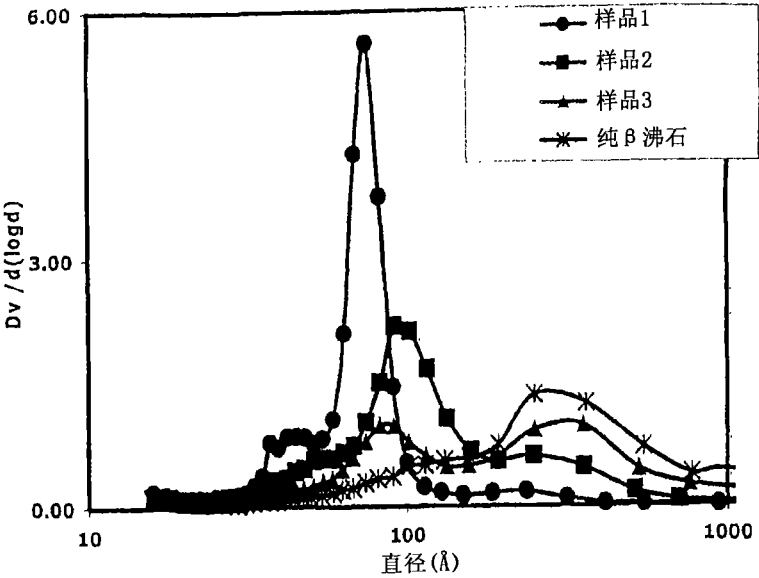


图2

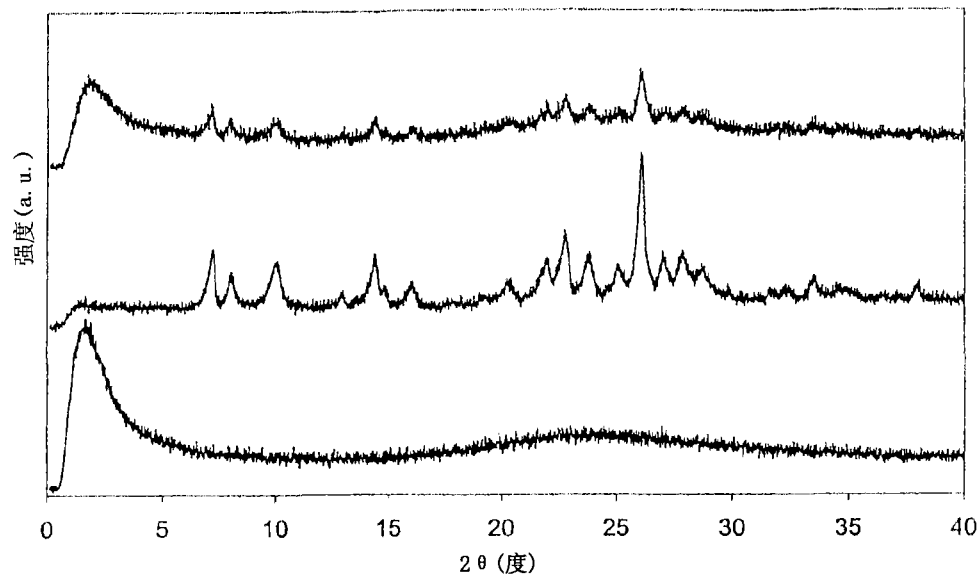


图3

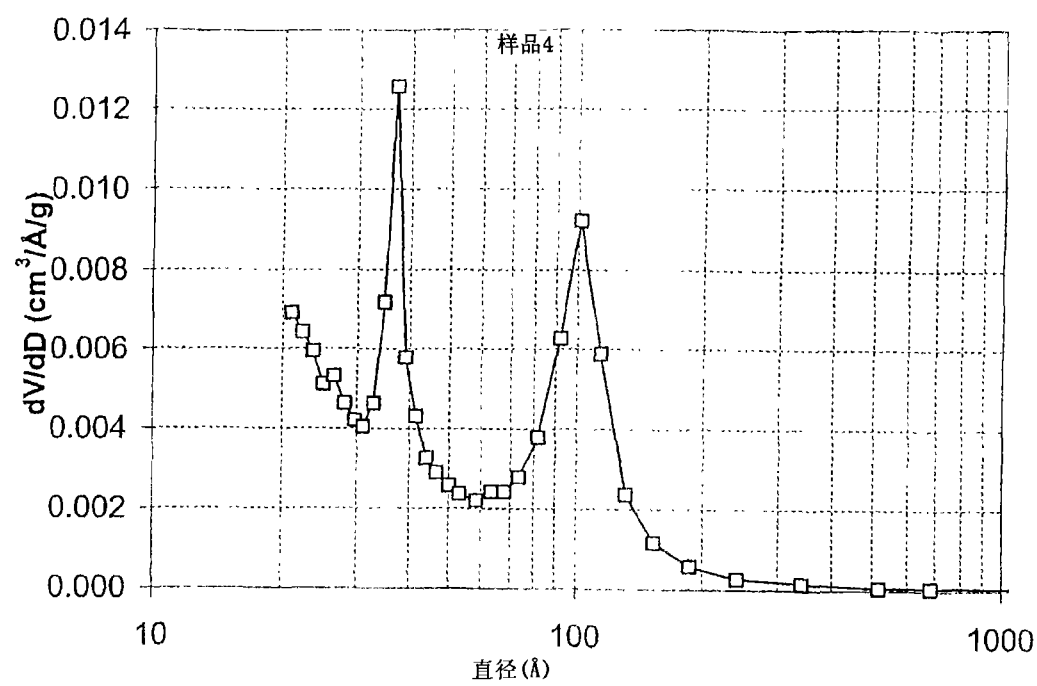


图4

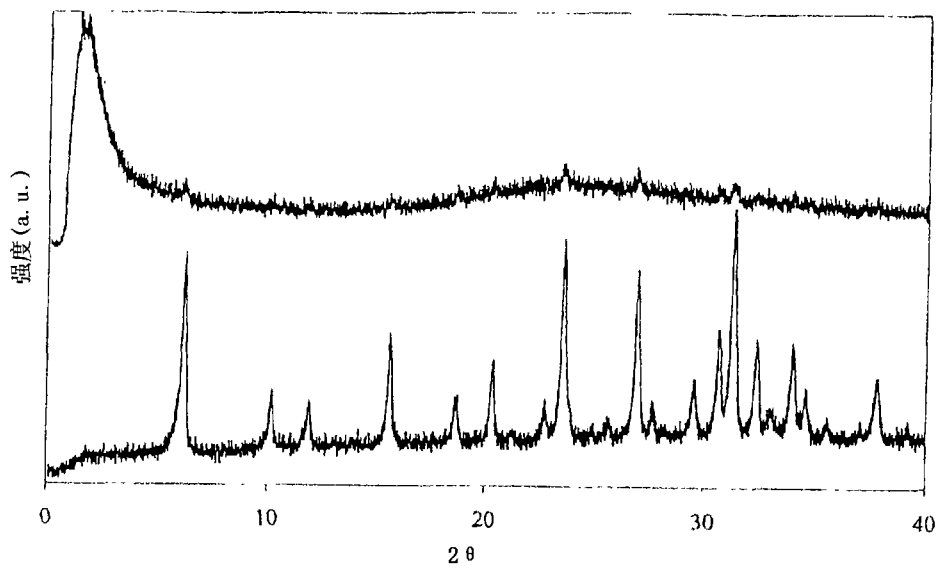


图5