(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102051202 A
(43)申请公布日 2011.05.11

(21)申请号 200910188090.0

(22)申请日 2009.10.27

(71)申请人 中国石油化工股份有限公司
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街22号
申请人 中国石油化工股份有限公司抚顺石油化工研究院

(72)发明人 郭蓉 杨成敏 姚运海 段为宇 丁莉 孙进

(74)专利代理机构 抚顺宏达专利代理有限责任公司 21102
代理人 李微

(51)Int.Cl.
C10G 45/02(2006.01)
B01J 33/00(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54)发明名称

一种焦化石脑油捕硅剂及其应用

(57)摘要

本发明公开了一种焦化石脑油捕硅剂及其应用。焦化石脑油捕硅剂以氧化铝为载体，以二氧化硅为助剂，以W、Mo和Ni为加氢组分，焦化石脑油捕硅剂的孔容为0.5～0.70ml/g，比表面积为250～500m^2/g，以氧化物计加氢组分含量为1%～20%，酸含量为0.3～0.5mmol/g。本发明焦化石脑油捕硅剂能有效脱除焦化石脑油中含有的杂质硅，保护焦化石脑油加氢精制催化剂免受硅中毒导致的永久失活。

CN 102051202 A

1. 一种焦化石脑油捕硅剂，其特征在于：以氧化铝为载体，以二氧化硅为助剂，以 W、Mo 和 Ni 为加氢组分，焦化石脑油捕硅剂的孔容为 0.5 ～ 0.70ml/g，比表面积为 250 ～ 500m^2/g，以氧化物计加氢组分含量为 1％～ 20％，酸含量为 0.3 ～ 0.5mmol/g。

2. 按照权利要求 1 所述的焦化石脑油捕硅剂，其特征在于：以氧化物计加氢组分含量为 3％～ 10％。

3. 按照权利要求 1 所述的焦化石脑油捕硅剂，其特征在于：焦化石脑油捕硅剂中，以氧化物计加氢组分含量为 3％～ 10％，二氧化硅的重量含量为 1％～ 10％。

4. 按照权利要求 1 所述的焦化石脑油捕硅剂，其特征在于：焦化石脑油捕硅剂中，二氧化硅的重量含量为 1％～ 5％。

5. 按照权利要求 1 所述的焦化石脑油捕硅剂，其特征在于：焦化石脑油捕硅剂中，WO_3 重量含量为 0.4％～ 10％、MoO_3 重量含量为 0.4％～ 10％、NiO 重量含量为 0.1％～ 10％。

6. 权利要求 1 至 5 任一权利要求所述的焦化石脑油捕硅剂在焦化石脑油加氢精制中的应用。

7. 按照权利要求 6 所述的应用，其特征在于：在常规焦化石脑油加氢催化剂之前使用权利要求 1 至 5 任一权利要求所述的焦化石脑油捕硅剂。

8. 按照权利要求 6 或 7 所述的应用，其特征在于：焦化石脑油捕硅剂应用时反应条件为：反应压力 1.0 ～ 12.0MPa，氢油体积比 100 ～ 2000，体积空速 1 ～ 15.0h^{-1}，反应温度 160 ～ 320℃。

一种焦化石脑油捕硅剂及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种捕硅剂及其应用，特别是用于焦化石脑油加氢精制过程中保护主催化剂的捕硅剂及其应用。

背景技术

[0002] 延迟焦化过程是从重质原油生产轻质产品的重要手段。在延迟焦化过程中为防止泡沫溢出，需要加入聚二甲基硅氧烷等含硅化合物作为消泡剂。消泡剂在焦化塔的高温环境下分解为分子较小的环硅氧烷，如六甲基环三硅氧烷和八甲基环四硅氧烷等。这些环硅氧烷主要分布于焦化产品之一的焦化石脑油中。作为焦化的产品，焦化石脑油还具有烯烃含量高、容易积炭和结焦的特点。

[0003] 焦化石脑油采用常规的加氢脱硫等加氢精制手段处理后，是很好化工原料，可以用作乙烯裂解、制氢等过程的原料。而硅是焦化石脑油加氢精制过程中的毒物，它沉积在催化剂上，导致活性表面下降和微孔堵塞，并引起催化剂的永久失活。因此，成熟的焦化石脑油等焦化馏份油的加氢精制过程通常都在反应器顶部装填适量的捕硅剂，以保护作为主要催化剂的加氢精制催化剂。

[0004] 目前多数焦化石脑油加氢精制装置并没有采用专门的捕硅剂，而是选择性质适宜的常规加氢精制催化剂，如选择一些比表面积较大和活性金属含量较低的加氢精制催化剂等，因此它们往往运转周期需进一步提高。

发明内容

[0005] 为克服现有技术中的不足之处，本发明提供了一种捕硅剂及其制备方法，以及该捕硅剂的应用。本发明捕硅剂在具有良好捕硅反应的同时，更适应于焦化石脑油的性质，有利于进一步提高捕硅效果并延长运转周期。

[0006] 本发明焦化石脑油捕硅剂以氧化铝为载体，以二氧化硅为助剂，以 W、Mo 和 Ni 为加氢组分，焦化石脑油捕硅剂的孔容为 0.5 ～ 0.70ml/g，比表面积为 250 ～ 500m^2/g，以氧化物计加氢组分含量为 1%～ 20%，优选为 3%～ 10%，酸含量为 0.3 ～ 0.5mmol/g。

[0007] 本发明焦化石脑油捕硅剂中，二氧化硅的重量含量为 1%～ 10%，优选为 1%～ 5%。

[0008] 本发明焦化石脑油捕硅剂中，WO_3 重量含量为 0.4%～ 10%、MoO_3 重量含量为 0.4%～ 10%、NiO 重量含量为 0.1%～ 10%。

[0009] 本发明焦化石脑油捕硅剂的制备过程如下：工业氧化铝粉，添加氧化铝粉重量 1%～ 10%的硝酸和 3%～ 20%的净水，充分混合，然后按最终捕硅剂中二氧化硅重量含量 1%～ 10%的含硅化合物，经混合后成型，造粒为催化剂载体颗粒，最后采用浸渍法加氢组分得到最终焦化石脑油捕硅剂。

[0010] 本发明方法中，硝酸用量优选 1%～ 5%，进一步优选 1%～ 2%。

[0011] 本发明方法中，工业氧化铝粉添加硝酸和净水后，需充分混合。混合时间 1-8h，优

选 2-5h。

[0012] 本发明方法中，加入氧化硅提高催化剂表面酸性作为活性中心。含硅化合物包括白炭黑、硅溶胶、硅酯等含硅物质。

[0013] 本发明成型过程可以是任何工业成熟的成型过程，如压片、抹板、滚球、挤出、油柱等。

[0014] 本发明焦化石脑油捕硅剂在焦化石脑油加氢精制中的应用，在常规焦化石脑油加氢催化剂之前使用本发明焦化石脑油捕硅剂。本发明焦化石脑油捕硅剂应用时反应条件为：反应压力 1.0 ～ 12.0MPa，氢油体积比 100 ～ 2000，体积空速 1 ～ 15.0h^{-1}，反应温度 160 ～ 320℃。

[0015] 本领域现有技术告诉我们，焦化石脑油中的含硅物质可以吸附在加氢催化剂活性中心上，进而发生加氢转化反应，反应产物可以使加氢活性中心永久失活。现有焦化石脑油捕硅剂采用大比表面积载体，以提高捕硅效率和容硅能力。通过研究发现，焦化石脑油的脱硅捕硅，并非通常认为的吸附和加氢转化过程，而是环硅氧烷的开环、断裂，然后是断裂后的硅碎片的吸附，前者通常由酸性或碱性催化中心来实现，后者则由吸附剂实现。因此，本发明提出的焦化石脑油捕硅剂也常规捕硅剂的区别在于，使用具有适宜酸性功能的催化剂，以提高含硅化合物的开环和断裂等反应，然后在催化剂表面吸附固定，实现捕硅作用。而加氢组分的主要作用是针对焦化石脑油含有较多烯烃等易积炭、结焦物质，加氢组分用于抑制因积炭和结焦造成的捕硅剂失活。如果捕硅剂酸性较弱，捕硅剂虽然具有一定的吸附并转化含硅化合物的作用，而实现捕硅效果，但当含硅化合物覆盖在加氢活性中心之后，随之而来的积炭失活速度大大增加，捕硅剂的总使用寿命受到影响。如果捕硅剂的酸性过强，即使有加氢组分抑制积炭结焦反应，但仍会有明显的积炭作用而使捕硅剂失活较快。本发明焦化石脑油捕硅剂采用具有适宜表面酸性，含硅化物质首先在酸性中心上开环、断裂，生产的碎片进而吸附在捕硅剂孔道内，同时由于加氢组分的存在，可以有效抑制积炭和结焦反应，使捕硅剂获得综合的技术效果，使用寿命进一步延长。

具体实施方式

[0016] 本发明的特点是添加硅提高酸性作为催化剂，当本发明催化剂应用于焦化石脑油加氢精制过程时添加少量 VIB、VIII 族金属作为焦化石脑油积炭和结焦的抑制组分。

[0017] 硅的添加能明显提高催化剂酸性，提高环硅氧烷开环断裂的活性；抑制组分的添加能明显减少本发明催化剂应用于焦化石脑油加氢精制过程中的积炭和结焦，并提高捕硅容量；过多的抑制组分会减少催化剂的比表面积和孔容并导致捕硅容量迅速下降。下面将用实施例来说明这些问题。其中的百分含量为重量百分含量。

[0018] 实施例 1

[0019] 取工业氧化铝粉 100g，加入硝酸 3%、净水 15%，混合 3h。然后加入硅溶胶到混合物中使最终产品中 SiO_2 含量达到 9%，继续混合 3h，用挤条机挤出成 Φ2mm 圆柱。挤出物经 120℃干燥 2h 后于 500℃焙烧 3h，得到产品 A。

[0020] 实施例 2

[0021] 取工业氧化铝粉 100g，加入硝酸 3%、净水 15%，混合 3h。然后加入硅溶胶到混合物中使最终产品中 SiO_2 含量达到 6%，继续混合 3h，用挤条机挤出成 Φ2mm 圆柱。挤出物

经 120℃干燥 2h 后于 500℃焙烧 3h，得到产品 B。

[0022] 实施例 3

[0023] 取工业氧化铝粉 100g，加入硝酸 3%、净水 15%，混合 3h。然后加入硅溶胶到混合物中使最终产品中 SiO_2 含量达到 3%，继续混合 3h，用挤条机挤出成 Φ2mm 圆柱。挤出物经 120℃干燥 2h 后于 500℃焙烧 3h，得到产品 C。

[0024] 实施例 4

[0025] 取工业氧化铝粉 100g，加入硝酸 3%、净水 15%，混合 3h。然后用挤条机挤出成 Φ2mm 圆柱。挤出物经 120℃干燥 2h 后于 500℃焙烧 3h，得到产品 D。

[0026] 实施例 5

[0027] 取工业氧化铝粉 100g，加入硝酸 3%、净水 15%，混合 3h。然后加入硅溶胶到混合物中使最终产品中 SiO_2 含量达到 3% 和硼酸使 B 在最终产品中重量含量达到 4%，继续混合 3h，用挤条机挤出成 Φ2mm 圆柱。挤出物经 120℃干燥 2h 后于 500℃焙烧 3h，得到产品 E。

[0028] 实施例 6

[0029] 取产品 C100g，浸渍偏钨酸铵、钼酸铵、硝酸镍混合物的水溶液，使捕硅剂上 WO_3 含量 7%、MoO_3 含量 4%、NiO 含量 3%。浸渍后经 120℃干燥 2h 并于 500℃焙烧 2h，得到本发明焦化石脑油捕硅剂 C1。按本例同样方法，产品 D100g，负载上述含量的加氢组分，制备捕硅剂 D1。

[0030] 实施例 7

[0031] 取产品 C100g，浸渍偏钨酸铵、钼酸铵、硝酸镍混合物的水溶液，使捕硅剂上 WO_3 含量 5%、MoO_3 含量 2%、NiO 含量 2%。浸渍后经 120℃干燥 2h 并于 500℃焙烧 2h，得到本发明焦化石脑油捕硅剂 C2。

[0032] 实施例 8

[0033] 取产品 C100g，浸渍偏钨酸铵、钼酸铵、硝酸镍混合物的水溶液，使捕硅剂上 WO_3 含量 3%、MoO_3 含量 1%、NiO 含量 1%。浸渍后经 120℃干燥 2h 并于 500℃焙烧 2h，得到本发明焦化石脑油捕硅剂 C3。

[0034] 实施例 9

[0035] 取产品 E 100g，浸渍偏钨酸铵、钼酸铵、硝酸镍混合物的水溶液，使捕硅剂上 WO_3 含量 3%、MoO_3 含量 1%、NiO 含量 1%。浸渍后经 120℃干燥 2h 并于 500℃焙烧 2h，得到焦化石脑油捕硅剂 E1。

[0036] 实施例 10

[0037] 本实施例中采用 BET 方法和红外分析法对上述产品和焦化石脑油捕硅剂的孔性质和酸性质进行分析，分析结果如表 1。

[0038] 表 1

[0039]

产品或捕硅剂	比表面积，m^2/g	孔容，mL/g	酸含量，mmol/g
A	340	0.72	0.35
B	350	0.75	0.44

C	349	0.81	0.40
D	368	0.85	0.21
E	347	0.80	0.75
C1	289	0.62	0.33
C2	293	0.67	0.36
C3	337	0.69	0.39
D1	302	0.61	0.18
E1	335	0.68	0.72

[0040] 实施例 11

[0041] 本实施例中采用固定床微反进行环硅氧烷开环裂解的活性对比，原料为正庚烷中添加 0.1％的六甲基环三硅氧烷。反应条件为：反应压力 5.0MPa，氢油体积比 300，体积空速 5.0h^{-1}，反应温度 220℃。

[0042] 结果如表 2。

[0043] 表 2

[0044]

产品或捕硅剂	六甲基环三硅氧烷转化吸附率，％
A	88
B	97
C	95
D	53
E	98
C1	69
C2	89
C3	95
D1	49

E1	98

[0045] 实施例 12

[0046] 本实施例中采用固定床微反进行捕硅容量的对比，原料为工业焦化石脑油并添加 0.2％的六甲基环三硅氧烷。采用常规的加氢精制条件，在焦化石脑油存在的情况下，产生了大量的积炭。当检测出产品中六甲基环三硅氧烷含量超过 0.1％就停止反应，进行分析。反应条件为：反应压力 5.0MPa，氢油体积比 300，体积空速 5.0h^{-1}，反应温度 220℃。

[0047] 结果如表 3。

[0048] 表 3

[0049]

产品或捕硅剂	增加 SiO_2，％	C，％
A	27	13
B	24	17
C	21	18
D	26	16
E	18	23
C1	33	8
C2	34	4
C3	30	12
D1	18	14
E1	19	21