



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101959797 B

(45) 授权公告日 2013. 09. 04

(21) 申请号 200880127515. 0

B01J 29/65 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 12. 24

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

61/009, 376 2007. 12. 28 US

CN 1458240 A, 2003. 11. 26, 说明书第 3 页第 4 行至第 4 页倒数第 3 行.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

CN 1458240 A, 2003. 11. 26, 说明书第 3 页第 4 行至第 4 页倒数第 3 行.

2010. 08. 26

US 20030102254 A1, 2003. 06. 05, 说明书第

(86) PCT 申请的申请数据

96 段.

PCT/US2008/014055 2008. 12. 24

US 20020062053 A1, 2002. 05. 23, 说明书第

(87) PCT 申请的公布数据

30 段至第 36 段.

W02009/085290 EN 2009. 07. 09

审查员 刘佳

(73) 专利权人 埃克森美孚研究工程公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 J·A·科瓦斯基 C·N·伊利亚

J·G·桑蒂斯特班 M·阿查里雅

M·A·达格 A·B·单德卡尔

D·辛克莱尔 M·卡里亚纳拉曼

L·张

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 彭立兵

(51) Int. Cl.

B01J 29/06 (2006. 01)

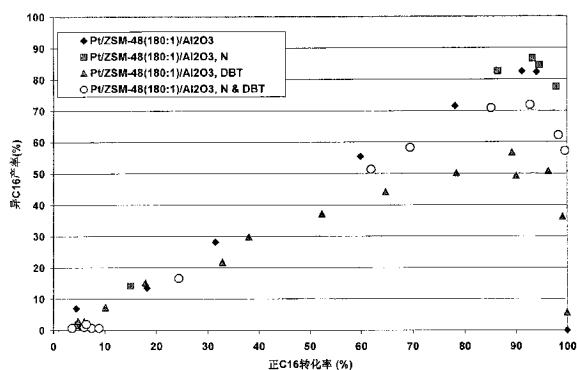
权利要求书1页 说明书11页 附图3页

(54) 发明名称

具有低表面积粘合剂的加氢处理催化剂

(57) 摘要

提供用于烃进料,特别是具有提高的硫和氮含量进料的脱蜡的催化剂。脱蜡催化剂包含与低表面粘合剂相结合的具有低二氧化硅对氧化铝比率的沸石,或者配制的催化剂具有高的沸石表面积对外表面积比率。



1. 一种具有载体的催化剂,包含
具有一维 10- 员环孔且 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 比率为 100 或更小的沸石 ;和
金属氧化物粘合剂,其在配制具有载体的催化剂之前为表面积为 $80\text{m}^2/\text{g}$ 或更小的粉末形式,

其中沸石和金属氧化物粘合剂结合形成具有载体的催化剂,并且

其中所述具有载体的催化剂的沸石表面积对外表面积的比率为至少 80 : 100,其中“外表面积”是指认为可归因于催化剂中粘合剂的表面积,而“沸石表面积”是指认为可归因于 BET 测量中沸石或其它脱蜡催化剂的表面积。

2. 根据权利要求 1 的具有载体的催化剂,其中所述沸石为 EU-1、ZSM-35、ZSM-11、ZSM-57、NU-87、ZSM-22、EU-2、EU-11、ZBM-30、ZSM-48、ZSM-23 或其组合。

3. 根据权利要求 2 的具有载体的催化剂,其中所述沸石为 EU-2、EU-11、ZBM-30、ZSM-48、ZSM-23 或其组合。

4. 根据权利要求 2 的具有载体的催化剂,其中所述沸石为 ZSM-48、ZSM-23 或其组合。

5. 根据权利要求 2 的具有载体的催化剂,其中所述沸石为 ZSM-48。

6. 根据权利要求 1 的具有载体的催化剂,其中所述 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 的比率为 80 或更小。

7. 根据权利要求 1 的具有载体的催化剂,其中所述 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 的比率为 75 或更小。

8. 根据权利要求 1 的具有载体的催化剂,其中所述 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 的比率为 60 或更小。

9. 根据权利要求 1-8 中任一项的具有载体的催化剂,其中所述金属氧化物粘合剂的表面积为 $60\text{m}^2/\text{g}$ 或更小。

10. 根据权利要求 1-8 中任一项的具有载体的催化剂,其中所述具有载体的催化剂的沸石表面积对外表面积的比率为至少 90 : 100。

11. 根据权利要求 1-8 中任一项的具有载体的催化剂,其中所述具有载体的催化剂的沸石表面积对外表面积的比率为至少 1 : 1。

12. 根据权利要求 1-8 中任一项的具有载体的催化剂,其中所述具有载体的催化剂的沸石表面积对外表面积的比率为至少 105 : 100。

13. 根据权利要求 1-8 中任一项的具有载体的催化剂,其中所述粘合剂为二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆或二氧化硅 - 氧化铝。

14. 根据权利要求 1-8 中任一项的具有载体的催化剂,其中所述粘合剂进一步包含不同于第一金属氧化物的第二金属氧化物。

15. 根据权利要求 14 的具有载体的催化剂,其中所述第二金属氧化物为二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆或二氧化硅 - 氧化铝。

具有低表面积粘合剂的加氢处理催化剂

发明领域

[0001] 本发明提供一种催化剂和使用这种催化剂加工高硫和 / 或氮含量润滑油基础料 (basesotck) 的方法。

背景技术

[0002] 催化脱蜡目前是由于从具有合适沸程的基础料生产期望的烃产品的许多方法的一部分。催化脱蜡允许基础料内的较不期望的分子转化为用于特定应用的具有更有利性质的分子。催化脱蜡可用于改进基础料的性质以便形成润滑油。催化脱蜡还应用于其它领域, 例如柴油的冷流性质的改进。

[0003] 催化脱蜡可通过原料分子的裂化或者通过原料分子的异构化发生。主要通过裂化进行脱蜡的催化剂易于生产具有较低粘度指数的产品, 并且还易于比主要通过异构化进行脱蜡的催化剂具有较低产率。因此, 异构化脱蜡催化剂在许多应用中为优选的。

[0004] 然而, 普通异构化脱蜡催化剂对由在原料中硫和氮污染物导致的中毒敏感。因此, 通常先于催化脱蜡步骤进行加氢处理步骤或者其它预处理步骤, 以便降低原料中的硫和 / 或氮。即使具有除去硫的预处理步骤, 脱蜡催化剂对硫或氮中毒的敏感性限制了可通过催化脱蜡加工的基础料类型。另外, 如果反应器“扰动”发生, 以致原料没有在预处理步骤中适当加工, 可能需要替换暴露于高含量硫或氮的脱蜡催化剂。

[0005] 用于包含较高含量氮和硫的原料的备选方案为原料的溶剂脱蜡。尽管溶剂脱蜡对具有较高含量杂质的原料是有效的, 溶剂脱蜡比催化脱蜡成本更高。因此, 用于脱蜡高杂质含量原料的催化脱蜡方案为优选的。

[0006] 发明概述

[0007] 在一个实施方案中, 具有载体的催化剂被提供为包含 SiO_2 : Al_2O_3 比率为 100 或更小的沸石、金属氢化组分和以粉末形式的表面积为在具有载体的催化剂的配制前 $100\text{m}^2/\text{g}$ 或更小的金属氧化物粘合剂。沸石和金属氧化物粘合剂结合形成具有载体的催化剂。

[0008] 在另一个实施方案中, 具有载体的催化剂被提供为包含 SiO_2 : Al_2O_3 比率为 100 或更小的沸石、金属氢化组分和金属氧化物粘合剂。具有载体的催化剂的沸石表面积对外表面积的比率为至少 80 : 100。

附图说明

[0009] 图 1 和 2 显示对比催化剂的活性。

[0010] 图 3 显示各种催化剂的加氢处理温度和倾点之间的相互关系。

[0011] 图 4 显示各种催化剂的老化速率。

[0012] 图 5 显示各种催化剂的加氢处理产品产率。

[0013] 优选实施方案的详细说明

[0014] 在各种实施方案中, 本发明提供适于烃原料、包括含高含量硫和 / 或氮的酸原料的脱蜡的催化剂。本发明的催化剂在高硫或高氮进料的存在下, 相对普通脱蜡催化剂提供

活性优点。这一优点通过使用具有低二氧化硅对氧化铝比率的沸石和使用具有低表面积的粘合剂配制获得。另外地,这一优点通过使用具有低二氧化硅对氧化铝比率和具有高的沸石表面积对外表面积比率的沸石获得。脱蜡催化剂进一步包含金属氢化功能,例如 VIII 族金属,优选 VIII 族贵金属。脱蜡催化剂优选为一维 10- 员环催化剂,例如 ZSM-48 或 ZSM-23。

[0015] 在本发明中,已经出乎意料地发现使用具有低二氧化硅对氧化铝比率的沸石和具有所需表面积的粘合剂的结合改进了脱蜡催化剂的催化活性。在一个实施方案中,具有足够低二氧化硅:氧化铝比率的沸石与具有低表面积的粘合剂的结合提供了方法改进。在另一个实施方案中,催化活性的改进基于提供包含还具有所需外表面积对沸石表面积比率的低二氧化硅:氧化铝比率沸石的配制催化剂。

[0016] 外表面积和沸石表面积是指表征催化剂总表面积的一种方法。这些表面积是用于对表面积测量的 BET 法基于氮孔隙率法的分析计算。先前的工作已经表明催化剂中沸石含量对粘合剂含量的量可由 BET 测量。(例如参见 Johnson, M. E. L., Jour. Catal., 52, 425 (1978)。)在下文讨论中,“外表面积”是指认为可归因于催化剂中粘合剂的表面积,而“沸石表面积”是指认为可归因于 BET 测量中沸石或其它脱蜡催化剂的表面积。

[0017] 本发明催化剂的一个优点为可以加工各种烃进料流而没有损害催化剂的功能和/或性能。使用本发明催化剂的合适进料流可为煤油、柴油、润滑油原料、和其它包括含蜡原料流如衍生自原油、页岩油和沥青砂的进料的蒸馏物进料流。还可处理合成进料例如衍生自 Fischer-Tropsch 的那些。用于制备润滑基础油的典型含蜡进料具有约 315°C 或更高的初沸点,并且包含进料如拔顶油、加氢裂化油、残油、加氢处理油、常压瓦斯油、真空瓦斯油、焦化瓦斯油、常压和真空残油、脱沥青油、疏松石蜡和 Fischer-Tropsch 蜡。此类进料可衍生自蒸馏塔(常压和真空)、加氢裂化器、加氢处理器和溶剂萃取装置,并且可具有高达 50% 或更多的蜡含量。合适的进料流还可包含芳族化合物,例如至多 10 重量%芳族化合物、或至多 25 重量%芳族化合物、或至多 50 重量%芳族化合物。

[0018] 在另一个实施方案中,本发明催化剂的优点为在提高的氮和硫含量的存在下具有保持催化活性的能力。普通催化剂通常需要预处理进料流以将氮含量降低至几 ppm 和硫含量降低至少于几百 ppm。相比而言,基于进料流,包含至多 0.2 重量%氮和至多 3.0 重量%硫的烃进料流可使用本发明的催化剂有效加工。在一个实施方案中,进料流的硫含量可为至少 0.05 重量%、或至少 0.1 重量%、或至少 0.5 重量%、或至少 1 重量%、或至少 2 重量%、或至少 3 重量%硫。在另一个实施方案中,进料流的氮含量可为至少 25wppm、或至少 50wppm、或至少 100wppm、或至少 250wppm、或至少 500wppm。硫和氮含量可分别通过标准 ASTM 方法 D2622 和 D4629 测量。

[0019] 本发明催化剂优选为主要通过异构化烃原料进行脱蜡的沸石。催化剂更优选为具有一维孔隙结构的沸石。合适的催化剂包含 10- 员环沸石,例如 EU-1、ZSM-35(或镁碱沸石)、ZSM-11、ZSM-57、NU-87、SAPO-11 和 ZSM-22。优选的材料为 EU-2、EU-11、ZBM-30、ZSM-48 或 ZSM-23。更优选为 ZSM-48 和 ZSM-23。注意到具有二氧化硅对氧化铝比率为约 20 : 1- 约 40 : 1 的 ZSM-23 结构的沸石有时可指 SSZ-32。具有上述材料的同结构的其它分子筛包括 θ -1、NU-10、EU-13、KZ-1、和 NU-23。

[0020] 在其中使用低表面积粘合剂配制催化剂的实施方案中,低表面积粘合剂表示表面积为 100m²/g 或更小、或 80m²/g 或更小、或 60m²/g 或更小的粘合剂。

[0021] 在其中催化剂具有所需的沸石表面积对外表面积的比率的实施方案中,沸石表面积将约等于或大于外表面积。在一个实施方案中,沸石表面积对外表面积的比率为至少 80 : 100、或至少 90 : 100、或至少 95 : 100。沸石表面积对外表面积的比率优选为至少 100 : 100(或 1 : 1)、或至少 105 : 100、或至少 110 : 100、或至少 115 : 100。

[0022] 在一个实施方案中,沸石中二氧化硅对氧化铝比率也为低值。沸石中二氧化硅对氧化铝的比率优选为 100 : 1 或更小、或 85 : 1 或更小、或 75 : 1 或更小、或 70 : 1 或更小。在各种实施方案中,对应于“低值”的二氧化硅对氧化铝的量将具有某些变化。例如,在其中沸石为 ZSM-23(或等同结构)的实施方案中,二氧化硅对氧化铝的比率可为 75 : 1 或更小、或 50 : 1 或更小、或 40 : 1 或更小。

[0023] 沸石可与粘合剂以任何适当方法结合。例如,粘合催化剂可通过从沸石和粘合剂二者的粉末开始,混合和用添加的水研磨粉末形成混合物,然后挤出混合物以生产所需大小的粘合催化剂。挤出助剂还可用于改性沸石和粘合剂混合物的挤出流动性质。

[0024] 在另一实施方案中,还可使用由两种或更多种金属氧化物组成的粘合剂。在这种实施方案中,低表面积粘合剂的重量百分数优选大于高表面积粘合剂的重量百分数。例如,在由 65 重量%沸石和 35 重量%由两种或更多种金属氧化物组成的粘合剂组成的催化剂中,优选具有至少 20 重量%的较低表面积粘合剂。另外地,如果用于形成混合的金属氧化物粘合剂的金属氧化物都具有足够低的表面积,粘合剂中各金属氧化物的比率为不重要的。当两种或更多种金属氧化物用于形成粘合剂时,可通过任何便利方法将两种金属氧化物引入催化剂中。例如,一种粘合剂可与沸石在沸石粉末形成期间,例如在喷雾干燥期间混合。喷雾干燥沸石 / 粘合剂粉末然后可与第二金属氧化物粘合剂在挤出前混合。

[0025] 不受任何特殊理论约束,相信使用低表面积粘合剂和 / 或具有高的沸石表面积对外表面积比率的配制催化剂提供了一些好处。相信至少一个好处为本发明的催化剂允许更高百分比的金属组分存在于催化剂的沸石部分上,与在粘合剂上相反。这导致在沸石的孔内增加的金属含量,其中金属被保护从而免于受到进料流中某些硫或氮污染物的影响。存在于催化剂的沸石部分上的金属可位于沸石的暴露表面上,或者金属可位于沸石中的孔中。由于空间效应,在 10- 员环沸石孔的孔内的金属将不暴露于进料流内的大体积分子,例如含芳族环的分子。原料内许多携带硫或氮原子的普通分子为也包含环和 / 或其它大体积官能团的分子。这种分子不易于进入沸石的 10- 员环孔,从而保护孔内的金属免于受硫和 / 或氮污染物的影响。

[0026] 不受任何特殊理论约束,第二推荐的好处为使用低表面积粘合剂和 / 或具有高的沸石表面积对外表面积比率的配制催化剂认为增加了对沸石活性部位(例如酸性部位)的接触。特别是对于体积大的进料,对沸石活性部位的增加接触导致活性的整体增加。

[0027] 在各种实施方案中,本发明的催化剂进一步包括金属氢化组分。金属氢化组分通常为 VI 族和 / 或 VIII 族金属。金属氢化组分优选为 VIII 族贵金属。金属氢化组分更优选为 Pt、Pd 或其混合物。

[0028] 金属氢化组分可以任何便利方法添加至催化剂中。一种用于添加金属氢化组分的技术为通过初始润湿。例如,在将沸石和粘合剂结合后,结合的沸石和粘合剂可被挤出为催化剂颗粒。这些催化剂颗粒然后可暴露于包含合适金属前体的溶液。另外地,可通过离子交换将金属加入催化剂中,其中在挤出前将金属前体加入沸石的混合物(或沸石和粘合

剂)中。

[0029] 一种适用于本发明权利要求的脱蜡催化剂的实例为 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 比率小于 110, 优选为约 70- 约 110 的 ZSM-48。在以下实施方案中, ZSM-48 晶体将按照还包含有机模板的“初始合成”(as-synthesized) 晶体; 煅烧晶体, 例如 Na^+ 形式 ZSM-48 晶体; 或煅烧和离子交换晶体, 例如 H^+ 形式 ZSM-48 晶体不同地记载。

[0030] ZSM-48 晶体在除去结构导向剂之后具有特定的形态学和下式的摩尔组成:

[0031] $(n)\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$

[0032] 其中 n 为 70-110, 优选 80-100, 更优选 85-95。在另一个实施方案中, n 为至少 70, 或至少 80, 或至少 85。在另一个实施方案中, n 为 110 或更小, 或 100 或更小, 或 95 或更小。在其它实施方案中, Si 可由 Ge 替代, 且 Al 可由 Ga 、 B 、 Fe 、 Ti 、 V 和 Zr 替代。

[0033] ZSM-48 晶体的初始合成形式从具有二氧化硅、氧化铝、碱和己烷双胺盐导向剂的混合物制备。在一个实施方案中, 混合物中结构导向剂: 二氧化硅的摩尔比率为小于 0.05、或小于 0.025、或小于 0.022。在另一个实施方案中, 混合物中结构导向剂: 二氧化硅的摩尔比率为至少 0.01、或至少 0.015、或至少 0.016。在另一个实施方案中, 混合物中结构导向剂: 二氧化硅的摩尔比率为 0.015-0.025, 优选 0.016-0.022。在一个实施方案中, ZSM-48 晶体的初始合成形式的二氧化硅: 氧化铝摩尔比率为 70-110。在另一个实施方案中, ZSM-48 晶体的初始合成形式的二氧化硅: 氧化铝摩尔比率为至少 70、或至少 80、或至少 85。在另一个实施方案中, ZSM-48 晶体的初始合成形式的二氧化硅: 氧化铝摩尔比率为 110 或更小、或 100 或更小、或 95 或更小。对于 ZSM-48 晶体的初始合成形式的任何特定制备, 摩尔组合物将包含二氧化硅、氧化铝和导向剂。应当注意 ZSM-48 晶体的初始合成形式可具有稍不同于用于制备初始合成形式的反应混合物的反应物摩尔比率的摩尔比率。这一结果可由于将反应混合物的 100% 反应物不完全引入形成的(从反应混合物的)晶体而产生。

[0034] 在煅烧或者初始合成形式中的 ZSM-48 沸石通常形成可以具有晶体尺寸为约 0.01- 约 $1\mu\text{m}$ 的小晶体的聚集体。这些小晶体为合乎需要的, 因为它们通常导致更大的活性。更小的晶体意味着导致每特定量的催化剂更多数量活性催化部位的更大表面积。优选地, 在煅烧或者初始合成形式中的 ZSM-48 具有不包含纤维状晶体的形态学。纤维状是指晶体的 L/D 比率为 $> 10/1$, 其中 L 和 D 表示晶体的长度和直径。在另一个实施方案中, 在煅烧或初始合成形式中的 ZSM-48 晶体具有低量针状晶体或无针状晶体。针状是指晶体的 L/D 比率 $< 10/1$, 优选小于 $5/1$, 更优选在 $3/1$ 和 $5/1$ 之间。SEM 显示根据本方法制备的晶体没有可检测到的纤维状或针状形态学的晶体。这一形态学单独或与低二氧化硅: 氧化铝比率结合导致催化剂具有高活性以及所需环境特征。

[0035] ZSM-48 组合物从包含二氧化硅或硅酸盐、氧化铝或可溶性铝酸盐、碱和导向剂的水性反应混合物制备。为了获得所需的晶体形态学, 反应混合物中的反应物具有以下摩尔比率:

[0036] $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 70-110$

[0037] $\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1-500$

[0038] $\text{OH}^- : \text{SiO}_2 = 0.1-0.3$

[0039] $\text{OH}^- : \text{SiO}_2$ (优选) $= 0.14-0.18$

[0040] 模板： $\text{SiO}_2 = 0.01-0.05$

[0041] 模板： SiO_2 (优选) = $0.015-0.025$

[0042] 在上述比率中,对碱:二氧化硅比率和结构导向剂:二氧化硅比率都提供了两种范围。对于这些比率的更宽范围包括引起具有某些量水羟硅钠石 (Kenyaite) 和 / 或针状形态学的 ZSM-48 晶体形成的混合物。对于其中水羟硅钠石和 / 或针状形态学不是所需的情况,应该使用优选的范围,如在以下实施例中进一步说明。

[0043] 二氧化硅源优选为沉淀二氧化硅且可商购于 Degussa。其它二氧化硅源包括含沉淀二氧化硅的粉末二氧化硅如 **Zeosil**[®] 和二氧化硅凝胶、硅酸胶态二氧化硅如 **Ludox**[®] 或溶解二氧化硅。在碱的存在下,这些其它二氧化硅源可形成硅酸盐。氧化铝可为可溶性盐的形式,优选钠盐并且可从 USAaluminate 商购。其它合适的铝源包括其它铝盐如氯化物、铝醇化物或水合氧化铝如 γ 氧化铝、假勃姆石和胶体氧化铝。用于溶解金属氧化物的碱可为任何碱金属氢氧化物,优选氢氧化钠或氢氧化钾、氢氧化铵、双季氢氧化物 (diquaternary hydroxide) 等。导向剂为己烷双胺盐如己烷双胺二氯化物或己烷双胺氢氧化物。阴离子 (非氯化物) 可为其它阴离子如氢氧根、硝酸根、硫酸根、其他卤素等。己烷双胺二氯化物为 N, N, N, N', N', N' - 六甲基 -1,6- 己烷二铵二氯化物。

[0044] 在一个实施方案中,从本发明的合成获得的晶体具有无纤维状形态学的形态学。纤维状形态学不是所希望的,因为晶体形态学抑制 ZSM-48 的催化脱蜡活性。在另一个实施方案中,从本发明的合成获得的晶体具有包含低百分比针状形态学的形态学。存在于 ZSM-48 晶体中的针状形态学的量可为 10% 或更小、或 5% 或更小、或 1% 或更小。在另一实施方案中, ZSM-48 晶体可无针状形态学。对于某些应用优选少量的针状晶体,因为对于某些类型的反应认为针状晶体降低 ZSM-48 的活性。为了获得高纯度的所需形态学,应该采用根据本发明实施方案的反应混合物中的二氧化硅:氧化铝、碱:二氧化硅和导向剂:二氧化硅的比率。另外地,如果无水羟硅钠石和 / 或无针状形态学的组合物为所需的,应该使用优选的范围。

[0045] 在使用或进一步处理之前应该至少部分干燥初始合成的 ZSM-48 晶体。干燥可通过在 $100-400^\circ\text{C}$, 优选 $100-250^\circ\text{C}$ 的温度下通过加热完成。压力可为大气或低于大气压。如果干燥在部分真空条件下进行,温度可低于大气压力下的那些。

[0046] 催化剂在使用前通常与粘合剂或基体材料粘合。粘合剂耐所需使用温度且耐磨。粘合剂可为催化活性或非活性的并且包含其它沸石、其它无机材料如粘土和金属氧化物如氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆和二氧化硅-氧化铝。粘土可为高岭土、膨润土和蒙脱土且可商购。它们可与其它材料如硅酸盐混合。除了二氧化硅-氧化铝,其它多孔基体材料包含其它二元材料如二氧化硅-氧化镁、二氧化硅-氧化钽、二氧化硅-氧化锆、二氧化硅-氧化铍和二氧化硅-二氧化钛以及三元材料如二氧化硅-氧化铝-氧化镁、二氧化硅-氧化铝-氧化钽和二氧化硅-氧化铝-氧化锆。基体可为共凝胶形式。粘合的 ZSM-48 可为 10-100 重量%的 ZSM-48, 基于粘合的 ZSM-48, 其余为粘合剂。

[0047] ZSM-48 晶体作为催化剂的部分还可与金属氢化组分一起使用。金属氢化组分可为基于具有 1-18 族的 IUPAC 体系的元素周期表的 6-12 族, 优选 6 和 8-10 族。这种金属的实例包括 Ni、Mo、Co、W、Mn、Cu、Zn、Ru、Pt 或 Pd, 优选 Pt 或 Pd。还可使用氢化金属的混合物如 Co/Mo、Ni/Mo、Ni/W 和 Pt/Pd, 优选 Pt/Pd。氢化金属的量可为 0.1-5 重量%, 基于催

化剂。在一个实施方案中,金属的量为至少 0.1 重量%、或至少 0.25 重量%、或至少 0.5 重量%、或至少 0.6 重量%、或至少 0.75 重量%。在另一个实施方案中,金属的量为 5 重量%或更小、或 4 重量%或更小、或 3 重量%或更小、或 2 重量%或更小、或 1 重量%或更小。将金属负载在 ZSM-48 催化剂上的方法是众所周知的并且例如包括用氢化组分的金属盐浸渍 ZSM-48 催化剂并且加热。包含氢化金属的 ZSM-48 催化剂还可在使用前硫化。催化剂还可在使用前蒸制。

[0048] 根据上述实施方案制备的高纯度 ZSM-48 具有相对低的二氧化硅:氧化铝比率。较低的二氧化硅:氧化铝比率是指存在的催化剂为更大酸性。尽管这一增加的酸性,它们具有优良的活性和选择性以及优良的产率。从来自晶形的健康影响的立场上,它们还具有环保效益并且小的晶体尺寸还有益于催化剂活性。

[0049] 对于引入 ZSM-23 的本发明催化剂,可使用生产具有低 SiO_2 : Al_2O_3 比率的 ZSM-23 的任何合适的方法。US 5,332,566 提供适于生产具有低 SiO_2 : Al_2O_3 比率的 ZSM-23 的合成法的实例。例如,适于制备 ZSM-23 的导向剂可通过用过量的碘代甲烷甲基化亚氨基二丙胺形成。通过将碘代甲烷逐滴加入溶于无水乙醇的亚氨基二丙胺完成甲基化作用。混合物被加热至 77°C 的回流温度 18 小时。过滤所得固体产品并且用无水乙醇洗涤。

[0050] 通过上述方法生产的导向剂可因此与胶态二氧化硅溶胶 (30% SiO_2)、氧化铝源、碱阳离子 (例如 Na 或 K) 源和去离子水混合以形成水凝胶。氧化铝源可为任何适当的源,例如氧化铝硫酸盐或铝酸钠。然后将溶液加热至结晶温度,例如 170°C,并且干燥所得的 ZSM-23 晶体。ZSM-23 晶体可因此与低表面积粘合剂结合以形成本发明的催化剂。

[0051] 实施例 1. 在 65/35ZSM-48(90/1)/ TiO_2 上的 0.6 重量% pt(IW)

[0052] 将 65% ZSM-48(90/1) 和 35% 二氧化钛挤出为 1/16" 四叶体 (quadrlobe)。将挤出物在 N_2 @1000° F、与 1N 硝酸铵交换的铵中预煅烧,然后在 250° F 干燥,随后在 1000° F 的空气中煅烧。然后通过用四氨合硝酸铂初始润湿浸渍使挤出物负载 0.6 重量% Pt,在 250° F 干燥,并且在 680° F 的空气中煅烧 3 小时。表 1 提供由 N_2 孔隙率法测定的挤出物的表面积。

[0053] 间歇微高压釜体系用于测定上述催化剂的活性。在氢气下还原催化剂,随后加入 2.5g 的 130N 进料 (浊点 31)。反应在 400psig 在 330°C 下进行 12 小时。浊点决定两种进料空间速度。结果提供在表 2 中。

[0054] 实施例 2. 在 65/35ZSM-48(90/1)/ Al_2O_3 上的 0.6 重量% Pt(IW) (对比)

[0055] 将 65% ZSM-48(90/1) 和 35% Al_2O_3 挤出为 1/16" 四叶体。将挤出物在 N_2 @1000° F、与 1N 硝酸铵交换的铵中预煅烧,然后在 250° F 干燥,随后在 1000° F 的空气中煅烧。然后蒸发挤出物 (在 890° F 下 3 小时)。然后通过用四氨合硝酸铂初始润湿浸渍使挤出物负载 0.6 重量% Pt,在 250° F 干燥,并且在 680° F 的空气中煅烧 3 小时。表 1 提供通过 N_2 孔隙率法测定的挤出物的表面积。

[0056] 间歇微高压釜体系用于测定上述催化剂的活性。催化剂在氢气下还原,随后加入 2.5g 的 130N 进料。反应在 400psig 在 330°C 下进行 12 小时。浊点决定两种进料空间速度。结果提供在表 2 中。

[0057] 实施例 3. 在 80/20ZSM-48(90/1)/ SiO_2 上的 0.6 重量% Pt(IW)

[0058] 将 80% ZSM-48(90/1) 和 20% SiO_2 挤出为 1/16" 四叶体。将挤出物在 N_2 @1000° F、

与 1N 硝酸铵交换的铵中预煅烧,然后在 250° F 干燥,随后在 1000° F 的空气中煅烧。然后通过用四氨合硝酸铂初始润湿浸渍使挤出物负载 0.6 重量% Pt,在 250° F 干燥,并且在 680° F 的空气中煅烧 3 小时。

[0059] 表 1 提供通过 N₂ 孔隙率法测定的挤出物的表面积。

[0060] 间歇微高压釜体系用于测定上述催化剂的活性。催化剂在氢气下还原,随后加入 2.5g 的 130N。反应在 400psig 在 330°C 下进行 12 小时。浊点决定两种进料空间速度。结果提供在表 2 中。

[0061] 实施例 4. 在 65/35ZSM-48(90/1)/ θ -氧化铝上的 0.6 重量% Pt(IW)

[0062] 在 1000°C 煅烧假勃姆石氧化铝,将其转化为较低表面积 θ 相,与用作以上实施例 2 中粘合剂的 γ 相氧化铝相比。将 65% 的 ZSM-48(90/1) 和 35% 的煅烧氧化铝与 0.25% PVA 挤出为 1/16" 四叶体。将挤出物在 N₂ 中、950° F 下、与 1N 硝酸铵交换的铵中预煅烧,然后在 250° F 干燥,随后在 1000° F 的空气中煅烧。然后通过用四氨合硝酸铂初始润湿浸渍使挤出物负载 0.6 重量% Pt,在 250° F 干燥,并且在 680° F 的空气中煅烧 3 小时。表 1 提供通过 N₂ 孔隙率法测定的挤出物的表面积。

[0063] 间歇微高压釜体系用于测定上述催化剂的活性。催化剂在氢气下还原,随后加入 2.5g 的 130N。反应在 400psig 在 330°C 进行 12 小时。浊点决定两种进料空间速度。结果提供在表 2 中。

[0064] 实施例 5. 在 65/35ZSM-48(90/1)/氧化锆上的 0.6 重量% Pt(IW)

[0065] 将 65% ZSM-48(90/1) 和 35% 氧化锆挤出为 1/16" 四叶体。将挤出物在 N₂@1000° F、与 1N 硝酸铵交换的铵中预煅烧,然后在 250° F 干燥,随后在 1000° F 的空气中煅烧。然后通过用四氨合硝酸铂初始润湿浸渍使挤出物负载 0.6 重量% Pt,在 250° F 干燥,并且在 680° F 的空气中煅烧 3 小时。表 1 提供通过 N₂ 孔隙率法测定的挤出物的表面积。

[0066] 间歇微高压釜体系用于测定上述催化剂的活性。催化剂在氢气下还原,随后加入 2.5g 的 130N。反应在 400psig 在 330°C 运行 12 小时。浊点决定两种进料空间速度。结果提供在表 2 中。

[0067] 表 1

[0068]

实施 例		BET SA (m ² /g)	沸石 SA (m ² /g)	外 SA (m ² /g)
1	在 65/35 ZSM-48(90/1)/二氧化 钛上的 0.6%Pt	200	95	104
2	在 65/35 ZSM-48 (90/1)/Al ₂ O ₃ 上 的 0.6%Pt	232	50	182
3	在 80/20 ZSM-48(90/1)/二氧化 硅上的 0.6%Pt	211	114	97
4	在 65/35 ZSM-48(90/1)/ θ -氧化铝 上的 0.6%Pt	238	117	121
5	在 65/35 ZSM-48(90/1)/氧化锆 上的 0.6% Pt	225	128	97

[0069] 表 1 显示来自实施例 1、3、4 和 5 的催化剂全部具有至少大体可与外表面积相比的沸石表面积。

[0070] 表 2

[0071]

	WHSV	浊点 (°C)
1	0.71	-45 *
1	1.03	-35
2	0.75	-26
2	N/A	N/A
3	0.71	-45 *
3	1.01	-28
4	0.73	-45 *
4	1.03	-12
5	0.73	-45 *
5	0.99	-45 *

[0072] 注意在表 2 中, -45°C 值表示用于测量浊点的仪器的测量范围的低端。用星号表示的浊点测量被认为表示仪器的检测极限, 而非加工进料的实际浊点值。如表 2 中所示, 所有具有至少大体可与外表面积相比的沸石表面积的催化剂在空间速度接近 0.75 时生产具有最低可检测浊点的产品。相反, 来自实施例 2 的催化剂, 具有更高的外表面积, 对于接近

0.75 的空间速度产生仅仅 -26 的浊点。注意用于形成实施例 2 中催化剂的氧化铝还相当于高表面积粘合剂。在约 1.0 的更高空间速度,所有的低表面积粘合剂催化剂还产生良好结果。

[0073] 实施例 6. 具有高的二氧化硅对氧化铝比率的加氢脱蜡催化剂 (对比)

[0074] 在具有具有高二氧化硅对氧化铝比率的沸石的对比催化剂上进行其它催化剂评价。根据以下方法制备在 65/35ZSM-48(180/1)/TiO₂ 上 0.6 重量% Pt 的催化剂。还使用 Al₂O₃ 代替 TiO₂ 制备相应的样品,其产生在 65/35ZSM-48(180/1)/Al₂O₃ 上 0.6 重量% Pt 的催化剂。

[0075] 通过用四氨合硝酸铂初始润湿浸渍使由 65% (180/1Si/Al₂) ZSM-48 和 35% 二氧化钛 (50g) 组成的挤出物负载 0.6 重量% Pt,在 250° F 干燥并且在 680° F 的全空气中煅烧 3 小时。如上述表 1 中所述, TiO₂ 粘合剂提供具有高的沸石表面积对外表面积比率的配制催化剂。TiO₂ 粘合剂还提供比 Al₂O₃ 粘合剂更低的酸性。

[0076] 上述两种催化剂用于在设计用来模仿 130N 残油的在多组分模型复合物体系上加氢脱蜡实验。多组分模型进料由在具有 0.5% 二苯并噻吩 (DBT) 的十氢化萘溶剂中的 40% 正十六烷和在添加的喹啉中的 100ppm 的 N 组成 (大 (bulky) S、N 物质以监测 HDS/HDN)。进料体系设计成模拟真实蜡状进料组分。

[0077] 使用由具有 ISCO 注射泵的液态进料体系、具有三区域炉的固定床管式反应器、液体产品收集器和用于气体分析的在线 MTI GC 组成的连续催化剂试验装置进行加氢脱蜡研究。通常,筛分 10cc 的催化剂并且装入包含 1/8" 热电偶套管的下流 3/8" 不锈钢反应器中。装置试压后,催化剂在 300°C 以 250cc/min 的 N₂ 在环境压力干燥 2 小时。然后通过氢气还原催化剂。当催化剂处理完成时,反应器冷却至 150°C,通过调节背压调节器将装置压力设置为 600psig 并且气流从 N₂ 转换为 H₂。液体原料以 1 液时空速 (LHSV) 被引入反应器中。一旦液态进料到达下游分离罐,反应器温度增至目标值。引发物料平衡直到装置输出 6 小时。在物料平衡排出罐中收集总液体产品并且通过具有 FID 的 HP 5880 气相色谱仪 (GC) 分析。通过 GC 分析识别和计算详细的芳族组分转化率和产品。用装有 TCD 和 FID 检测器二者的在线 HP MTI GC 分析气体样品。完成一系列操作来作为加工温度的函数了解催化剂活性 / 产品性能。

[0078] 全部催化剂在反应器中以 10cc 的量加载并且使用实施例 8 中记载的操作方法在以下条件下评价 :T = 270-380°C, P = 600psig, 液体速率 = 10cc/hr, H₂ 循环率 = 2500scf/bbl, 且 LHSV = 1hr⁻¹。

[0079] 正十六烷 (nC₁₆) 异构化活性和产率概括在图 1 和图 2 中。图 1 显示氧化铝粘合 (更高表面积) 催化剂的干净进料和掺杂进料的 nC₁₆ 转化率和异 C₁₆ 产率之间的关系。图 2 显示二氧化钛粘合 (较低表面积) 催化剂的类似相互关系。通常,具有更高和更低表面积粘合剂的催化剂显示类似转化效率。低表面积催化剂 (图 2) 相对与更高表面积催化剂相比的产率具有稍微更低转换效率。对于各自这些进料,获得特定的 nC₁₆ 转化水平需要的温度对于两种类型催化剂是类似的。

[0080] 图 1 和 2 表明本发明的优点不能简单通过使用具有任何脱蜡催化剂的低表面积粘合剂获得。当暴露于干净进料或包含一种或多种硫和氮的进料时,具有高的二氧化硅对氧化铝比率的脱蜡催化剂,当用相对更高表面积粘合剂的低表面积粘合剂配制时,显示类似

的,或可能甚至降低的活性。

[0081] 实施例 7. 使用 130N 进料在 65/35ZSM-48(90/1)/TiO₂ 上的 0.6 重量% Pt 上加氢脱蜡

[0082] 这一实施例说明使用 130N 残油与相应氧化铝粘合(更高外表面积)催化剂比较在 65/35ZSM-48(90/1)/TiO₂ 上的 0.6 重量% Pt 的催化性能。

[0083] 通过用四氨合硝酸铂初始润湿浸渍使由 65% (90/1Si/Al₂O₃) ZSM-48 和 35% 二氧化钛(30g)组成的挤出物负载 0.6 重量% Pt,在 250° F 干燥并且在 680° F 的全空气中煅烧 3 小时。还使用 Al₂O₃ 代替 TiO₂ 制备相应的样品。

[0084] 催化剂在反应器中以 10cc 的量负载并且使用实施例 6 中记载的操作方法在以下条件下评价:T = 330-380°C,P = 400psig,液体速率 = 5cc/hr,H₂ 循环率 = 5000scf/bbl,且 LHSV = 0.5hr⁻¹。催化剂暴露于含 66wppm N 和 0.63 重量% S 的 130N 残油中。

[0085] 图 3 显示在 65/35ZSM-48(90/1)/TiO₂ 上 0.6 重量% Pt 的催化剂和相应的氧化铝粘合催化剂的相对催化剂活性。对于 130N 残油进料,与相应的氧化铝粘合催化剂相比,在 65/35ZSM-48(90/1)/TiO₂ 上 0.6 重量% Pt 的催化剂在给定产品倾点显示 20°C 温度优点(即在低 20°C 的温度下更具活性)。注意图 3 还显示具有使用 65/35ZSM-48(180/1)/Al₂O₃ 与 0.6 重量% Pt 加氢处理的半氮含量的 130N 残油进料的数据。(这是来自实施例 6 的氧化铝粘合催化剂)。甚至在两倍氮含量下,具有 0.6 重量% Pt 的较低表面积 65/35ZSM-48(90/1)/TiO₂ 催化剂达到相当大的活性水平。

[0086] 为了进一步表明低表面积、低二氧化硅对氧化铝比率催化剂的好处,图 4 显示对于在 65/35ZSM-48(90/1)/TiO₂ 上 0.6 重量% Pt 的催化剂和相应的氧化铝粘合催化剂的 TIR 曲线图。TIR 曲线图显示对于在 65/35ZSM-48(90/1)/TiO₂ 上 0.6 重量% Pt 的催化剂的老化速率为 0.624°C / 天,与相应的氧化铝粘合催化剂的 0.69°C / 天相比。因此,当暴露于富氮进料时,低表面积和低二氧化硅对氧化铝比率催化剂提供改进的活性和较长活性生存期两者。

[0087] 图 5 提供在 65/35ZSM-48(90/1)/TiO₂ 上 0.6 重量% Pt 的催化剂和图 3 所示的两种氧化铝粘合催化剂的润滑剂产率。在 65/35ZSM-48(90/1)/TiO₂ 上的 0.6 重量% Pt 提供与相应的氧化铝粘合(更高表面积)催化剂相同的润滑剂产率。对于较低和较高表面积催化剂,VI 对倾点的相互关系同样是类似的。注意在 65/35ZSM-48(90/1)/TiO₂ 上 0.6 重量% Pt 的催化剂和相应的氧化铝催化剂两者与更高的二氧化硅对氧化铝比率催化剂相比均提供改进的倾点对产率相互关系。

[0088] 实施例 8:混合的粘合剂体系

[0089] 这一实施例说明低表面积粘合剂的优点可对于混合的粘结剂体系实现,其中大部分粘合剂为低表面积粘合剂。

[0090] 通过用四氨合硝酸铂初始润湿浸渍使由 65% (90/1Si/Al₂O₃) ZSM-48 和 35% 的混合粘合剂组成的挤出物负载 0.6 重量% Pt,在 250° F 干燥并且在 680° F 的全空气中煅烧 3 小时。挤出物中的 35 重量% 粘合剂由 20 重量% 氧化铝(较高表面积)和 15 重量% 二氧化钛(较低表面积)组成。

[0091] 还通过用四氨合硝酸铂初始润湿浸渍使由 65% (90/1Si/Al₂O₃) ZSM-48 和 35% 的混合粘合剂组成的第二挤出物负载 0.6 重量% Pt,在 250° F 干燥并且在 680° F 的全空气

中锻烧 3 小时。在第二挤出物中,35 重量%的粘合剂由 25 重量%二氧化钛(较低表面积)和 10 重量%氧化铝(较高表面积)组成。

[0092] 上述催化剂的活性在间歇微高压釜体系中测试。对于具有 20 重量%氧化铝和 15 重量%二氧化钛的粘合剂的催化剂,将 208.90mg 和 71.19mg 的催化剂装载在分离容器(separate well)中并且在氢气下还原,随后加入 2.5g 的 600N 原料。(600N 原料具有与 130N 进料类似的 N 和 S 含量。)"空间速度"分别为 1.04 和 3.03。反应在 400psig 在 345℃ 下运行 12 小时。所得总液体产品的浊点在 1.03WHSV 为 -18℃和在 3.09WHSV 为 21℃。

[0093] 对于具有 25 重量%二氧化钛和 10 重量%氧化铝的粘合剂的催化剂,212.57mg 和 69.75mg 的催化剂装载在分离容器中并且在氢气下还原,随后加入 2.5g 的 600N 原料。(600N 原料具有与 130N 进料类似的 N 和 S 含量。)"空间速度"分别为 1.02 和 3.10。反应在 400psig 在 345℃运行 12 小时。所得总液体产品的浊点在 1.03WHSV 为 -45℃(浊点仪器的检测极限)和在 3.09WHSV 为 3℃。

[0094] 上述活性测试与来自以上实施例 1-5 的结果平行。包含由大部分高表面积粘合剂组成的粘合剂的催化剂与实施例 2 中具有高表面积活性剂的催化剂行为相似。如以上实施例 1 和 3-5 所示,具有大部分低表面积粘合剂的催化剂引起活性高得多的催化剂。

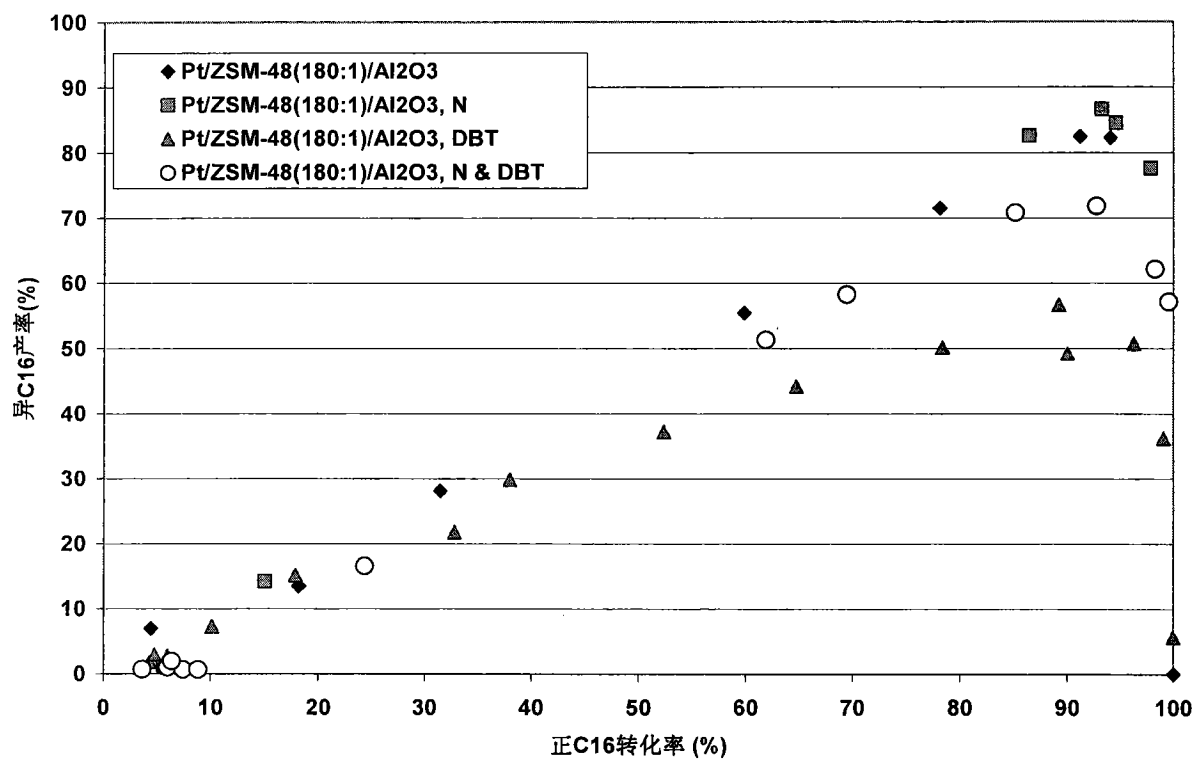


图 1

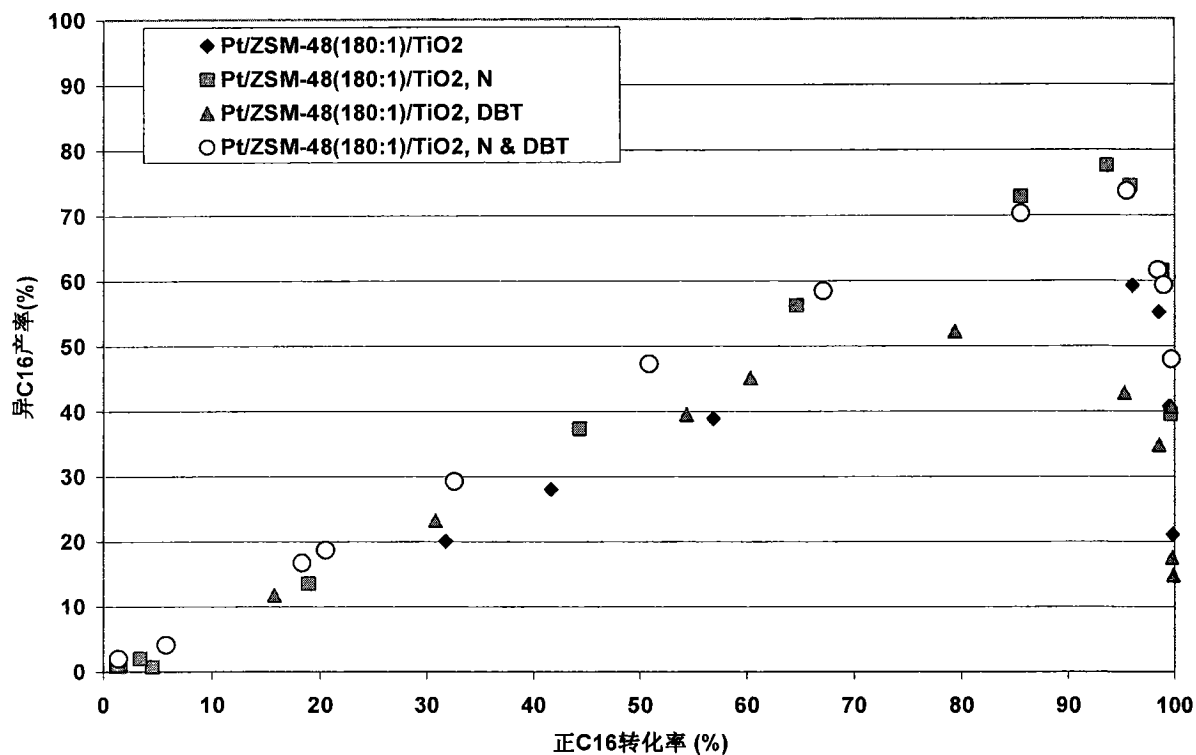


图 2

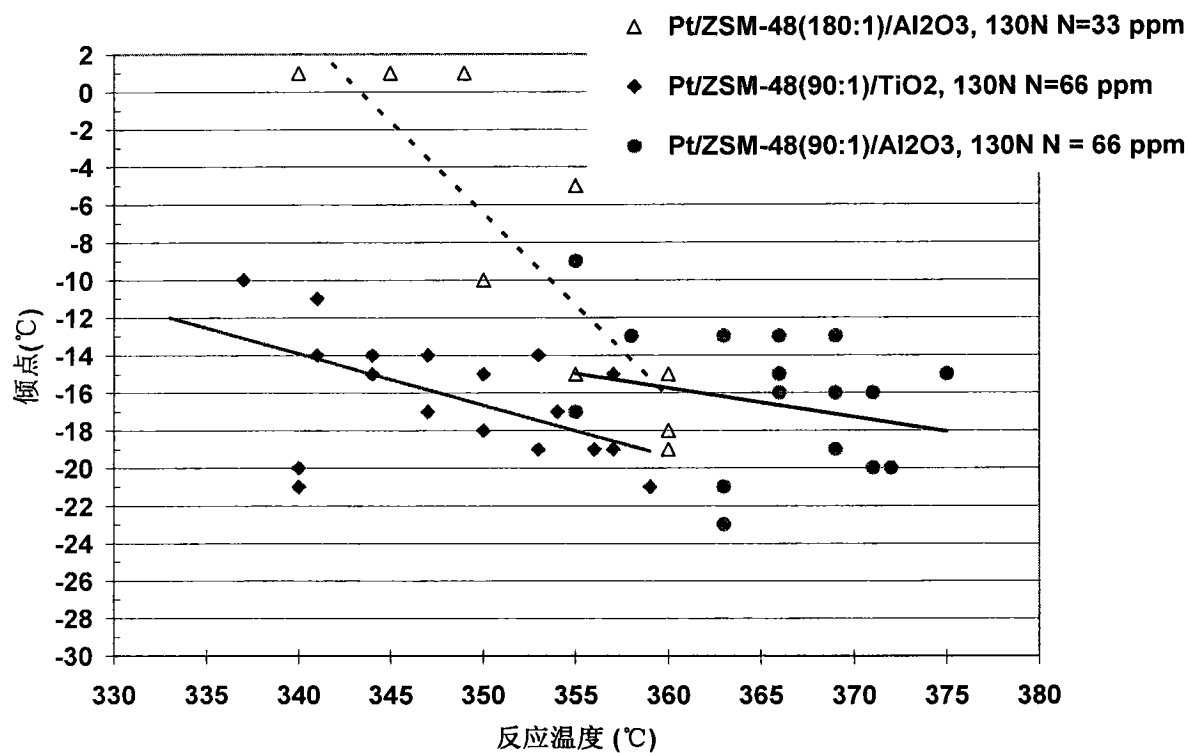


图 3

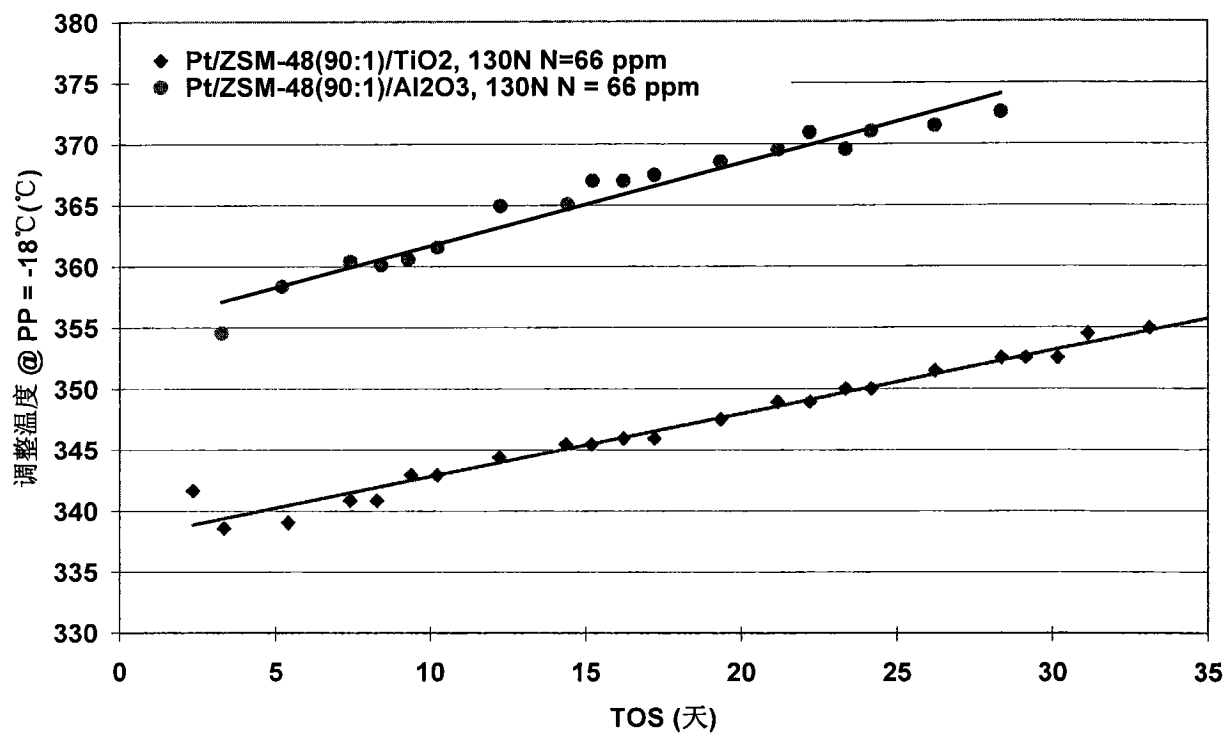


图 4

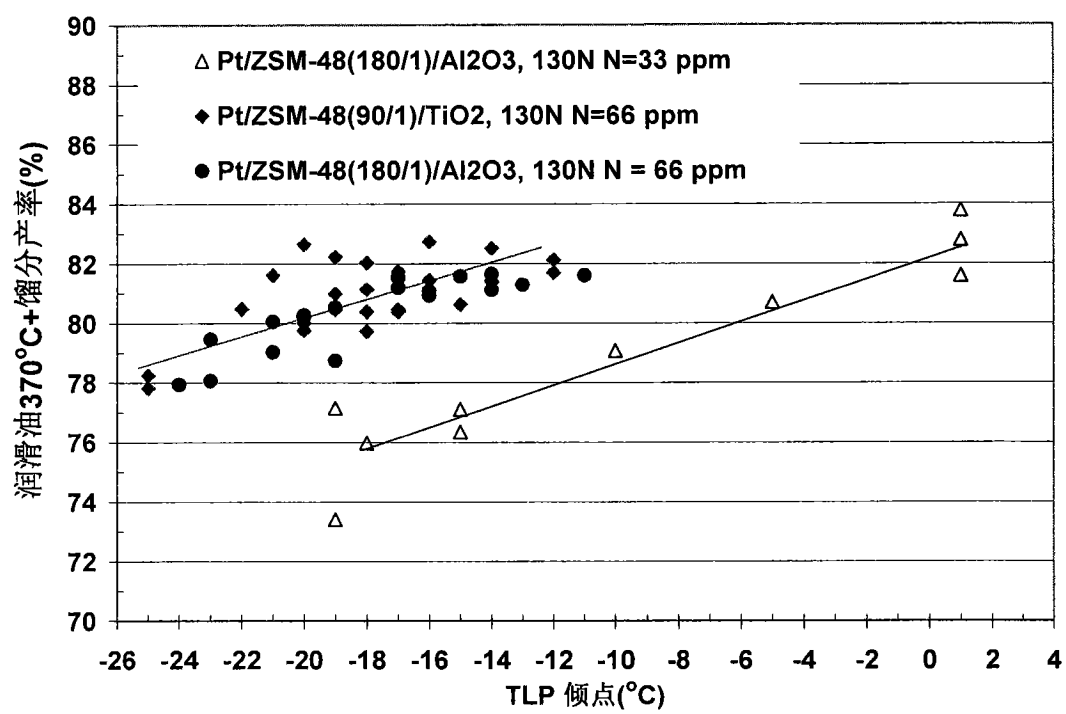


图 5