



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03137904.4

[43] 公开日 2004 年 12 月 8 日

[11] 公开号 CN 1552818A

[22] 申请日 2003.5.30 [21] 申请号 03137904.4

[71] 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号

共同申请人 中国石油化工股份有限公司石油化
工科学研究院

[72] 发明人 史建文 聂红 毛以朝 石亚华

李大东 王奎 熊振霖 张晓辉

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

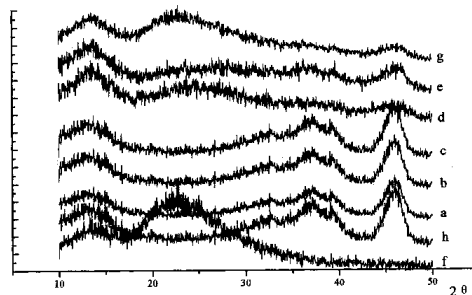
代理人 徐舒 庞立志

权利要求书 3 页 说明书 15 页 附图 1 页

[54] 发明名称 一种含氧化硅 - 氧化铝的加氢裂化
催化剂

[57] 摘要

一种含氧化硅 - 氧化铝的加氢裂化催化剂, 该催化剂含有一种氧化硅 - 氧化铝、两种分子筛、至少一种选自第 VIII 族的铁、钴或镍和至少一种选自第 VIB 族的钼或钨金属组分, 所述氧化硅 - 氧化铝的 k 值为 $0.4 - 15 \text{ A} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{g})^{-1}$, 一种分子筛具有八面沸石结构、另一种分子筛的限制指数为 $0.5 < \text{CI} < 5$, 以催化剂为基准, 氧化硅 - 氧化铝的含量为 10 - 90 重量%, 具有八面沸石结构分子筛的含量为 1 - 60 重量%, 限制指数为 $0.5 < \text{CI} < 5$ 分子筛的含量为 1 - 50 重量%, 以氧化物计, 第 VIII 族金属组分的含量为 1 - 10 重量%、第 VIB 族金属组分的含量为 5 - 40 重量%。该催化剂加氢裂化活性高, 同时对中间馏分油具有较好的选择性。



1、一种含氧化硅-氧化铝的加氢裂化催化剂，该催化剂含有一种氧化硅-氧化铝、两种分子筛、至少一种选自第 VIII 族的铁、钴或镍和至少一种选自第 VIB 族的钼或钨金属组分，其特征在于，所述的氧化硅-氧化铝的 k 值为 $0.4-15 \text{ A} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{g})^{-1}$ ，一种分子筛具有八面沸石结构、另一种分子筛的限制指数为 $0.5 < \text{CI} < 5$ ，以催化剂为基准，氧化硅-氧化铝的含量为 10-90 重量%，具有八面沸石结构分子筛的含量为 1-60 重量%，限制指数为 $0.5 < \text{CI} < 5$ 分子筛的含量为 1-50 重量%，以氧化物计，第 VIII 族金属组分的含量为 1-10 重量%、第 VIB 族金属组分的含量为 5-40 重量%；所说的 $k=B/M_{\text{SiO}_2}$ ， B 为氧化硅-氧化铝的质子酸量， M_{SiO_2} 为氧化硅-氧化铝中氧化硅的摩尔分数。

2、按照权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于，所述氧化硅-氧化铝的 k 值为 $0.5-13 \text{ A} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{g})^{-1}$ ，以氧化硅-氧化铝为基准，氧化硅的含量为 1-60 重量%。

3、按照权利要求 2 所述的催化剂，其特征在于，所述氧化硅-氧化铝具有特征的选自 γ 、 η 、 θ 、 δ 和 χ 之中一种或一种以上的氧化铝的 X 射线衍射谱图，氧化硅的含量为 1-45 重量%。

4、按照权利要求 3 所述的催化剂，其特征在于，所述氧化硅-氧化铝具有特征的 γ -氧化铝的 X 射线衍射谱图。

5、按照权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于，所述具有八面沸石结构的分子筛为 Y 型沸石分子筛。

6、按照权利要求 5 所述的催化剂，其特征在于，所述 Y 型沸石分子筛选自 HY、USY、REY 和含磷 Y 型沸石分子筛中的一种或几种。

7、按照权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于，所述限制指数为 $0.5 < \text{CI} < 5$ 的分子筛选自 ZSM-12、ZSM-35、ZSM-38、ZSM-48、TMA 菱钾沸石、斜发沸石和 β -沸石中的一种或几种。

8、按照权利要求 7 所述的催化剂，其特征在于，所述限制指数为 $0.5 < \text{CI} < 5$ 的分子筛为 β -沸石。

9、按照权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于，以催化剂为基准，氧化硅-氧化铝的含量为 15-60 重量%，具有八面沸石结构分子筛的含量为 1-55 重

量%，限制指数为 $0.5 < CI < 5$ 分子筛的含量为 1-45 重量%，以氧化物计，第 VIII 族金属组分的含量为 2-8 重量%、第 VIB 族金属组分的含量为 10-35 重量%。

10、权利要求 1 所述催化剂的制备方法，该方法包括将一种氧化硅-氧化铝与两种分子筛混合并在该混合物中引入至少一种第 VIII 族的铁、钴或镍和至少一种选自第 VIB 族的钼或钨金属组分，其特征在于，所述氧化硅-氧化铝的 k 值为 $0.4-15 \text{ A} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{g})^{-1}$ ，一种分子筛具有八面沸石结构、另一种分子筛的限制指数为 $0.5 < CI < 5$ ；所说的 $k=B/M_{\text{SiO}_2}$ ， B 为氧化硅-氧化铝的质子酸量， M_{SiO_2} 为氧化硅-氧化铝中氧化硅的摩尔分数。

11、按照权利要求 10 所述的方法，其特征在于，所述氧化硅-氧化铝的 k 值为 $0.5-13 \text{ A} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{g})^{-1}$ ，以氧化硅-氧化铝为基准，氧化硅含量为 1-60 重量%。

12、按照权利要求 11 所述的方法，其特征在于，所述氧化硅-氧化铝具有特征的选自 γ 、 η 、 θ 、 δ 和 α 之中一种或一种以上的氧化铝的 X 射线衍射谱图，氧化硅的含量为 1-45 重量%。

13、按照权利要求 12 所述的方法，其特征在于，所述氧化硅-氧化铝，由具有选自 γ 、 η 、 θ 、 δ 和 α 之中一种或一种以上晶型的氧化铝与至少一种无序化的含硅分子筛或含无序化含硅分子筛的组合物直接混合均匀得到。

14、按照权利要求 12 所述的方法，其特征在于，所述氧化硅-氧化铝由氧化铝的水合物与至少一种无序化的含硅分子筛或含无序化含硅分子筛的组合物混合均匀，于 $350-850^\circ\text{C}$ 焙烧 2-8 小时得到。

15、按照权利要求 14 所述的方法，其特征在于，所述氧化铝的水合物选自三水合氧化铝、一水合氧化铝和无定形氢氧化铝之中的一种或一种以上的混合物；或者是含硅、钛、镁、硼、锆、钽、铌、稀土中的一种或几种的三水合氧化铝、一水合氧化铝和无定形氢氧化铝之中的一种或一种以上的混合物。

16、按照权利要求 13 或 14 所述的方法，其特征在于，所述无序化含硅分子筛是无序化的八面沸石和无序化的 ZSM 系列沸石中的一种或几种。

17、按照权利要求 13 或 14 所述的方法，其特征在于，所述的无序化分子筛是通过制备部分晶化的分子筛或将完全晶化的含硅分子筛进行无序化处理得到。

18、按照权利要求 10 所述的方法，其特征在于，所述至少一种第 VIII 族的铁、钴或镍和至少一种选自第 VIB 族的钼或钨金属组分的引入方法为浸渍法。

一种含氧化硅-氧化铝的加氢裂化催化剂

技术领域

本发明是关于一种加氢裂化催化剂，更具体地说是关于一种含氧化硅-氧化铝的加氢裂化催化剂。

背景技术

近年来，世界范围内原油重质和劣质化倾向日益明显，与此同时，对中间馏分油和重整、蒸汽裂解原料的需求量却不断增加，这促使以重质馏分油的优质和轻质化为目的的加氢裂化技术得到迅速发展，而加氢裂化催化剂是其中最为重要和关键的因素之一。

加氢裂化催化剂是一种双功能催化剂，它同时具有加氢活性和裂解活性，即同时含有加氢活性组分和酸性组分，加氢活性组分一般选自元素周期表中VIB族和VIII族的金属、金属氧化物和/或金属硫化物；酸性主要由构成载体的耐热无机氧化物和/或各种分子筛提供。对于含沸石分子筛的加氢裂化催化剂来说，通过对分子筛类型的选择和用量的控制，可调解和改善加氢裂解产物的分布与性质。例如，U. S. Patent. No. 5, 536, 687 公开了一种催化剂，该催化剂含有Beta沸石和一种单位晶胞尺寸小于2.440纳米的Y型沸石和一种加氢组分。该催化剂可处理加工各种原料油，以生产汽油或中间馏分油。

此外，构成载体的耐热无机氧化物也直接影响催化剂的性质。在分子筛和氧化铝基质组成的加氢裂化催化剂中引入氧化硅-氧化铝，可弥补氧化铝基质催化活性低的缺陷，使催化剂活性提高。

CN 1315883A 公开了一种催化剂组合物的制备方法，该组合物包括作为第一裂化组分的Beta沸石和选自(i)具有直径大于0.6纳米微孔的结晶分子筛、(ii)粘土和(iii)无定形裂化组分的第二裂化组分，其中第二裂化组分选自(i)八面沸石结构的分子筛；(ii)蒙脱石类的粘土；(iii)无定形的二氧化硅-氧化铝；或其两种或多种的组合物。该组合物通常还包括至少一种加氢活性组分，适宜采用的加氢活性组分包括VIB族组分(例如钼和钨)和VIII族组分(例如钴、镍、铂和钯)。

现有技术提供的含氧化硅-氧化铝的加氢裂化催化剂虽然可满足一些加氢裂化反应的要求，但其加氢裂化活性仍较低。

发明内容

本发明的目的是在现有技术的基础上，提供一种活性较高的含氧化硅-氧化铝的加氢裂化催化剂。

本发明的另一个目的是提供该催化剂的制备方法。

本发明的发明人发现，现有技术提供的含氧化硅-氧化铝的加氢裂化催化剂中所含的氧化硅-氧化铝的质子酸含量较低，其 k 值小于 $0.4 \text{ A} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{g})^{-1}$ 。这是导致这类催化剂加氢裂化活性低的重要原因。

本发明提供的催化剂含有一种氧化硅-氧化铝、两种分子筛、至少一种选自第 VIII 族的铁、钴或镍和至少一种选自第 VIB 族的钼或钨金属组分，所述氧化硅-氧化铝的 k 值为 $0.4-15 \text{ A} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{g})^{-1}$ ，一种分子筛具有八面沸石结构、另一种分子筛限制指数为 $0.5 < \text{CI} < 5$ ，以催化剂为基准，氧化硅-氧化铝的含量为 10-90 重量%，具有八面沸石结构分子筛的含量为 1-60 重量%，限制指数为 $0.5 < \text{CI} < 5$ 分子筛的含量为 1-50 重量%，以氧化物计，第 VIII 族金属组分的含量为 1-10 重量%、第 VIB 族金属组分的含量为 5-40 重量%；所述的 $k=B/M_{\text{SiO}_2}$ ， B 为氧化硅-氧化铝的质子酸量， M_{SiO_2} 为氧化硅-氧化铝中氧化硅的摩尔分数。

本发明提供的催化剂制备方法包括将一种氧化硅-氧化铝与两种分子筛混合并在该混合物中引入至少一种第 VIII 族的铁、钴或镍和至少一种选自第 VIB 族的钼或钨金属组分，其特征在于，所述氧化硅-氧化铝的 k 值为 $0.4-15 \text{ A} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{g})^{-1}$ ，一种分子筛具有八面沸石结构、另一种分子筛的限制指数为 $0.5 < \text{CI} < 5$ ；所说的 $k=B/M_{\text{SiO}_2}$ ， B 为氧化硅-氧化铝的质子酸量， M_{SiO_2} 为氧化硅-氧化铝中氧化硅的摩尔分数。

由于本发明提供的催化剂采用了具有质子酸含量高的氧化硅-氧化铝，与现有技术相比，本发明提供的催化剂的加氢裂化活性得到显著提高。此外，本发明提供的催化剂还具有较好的中间馏分油的选择性。

例如，在相同的反应条件下，分别用本发明提供的含 REY 15 重量%、 β -沸石 5 重量%、氧化镍 4.1 重量%、氧化钨 30.2 重量%的催化剂和含 REY 15 重量%、 β -沸石 5 重量%、氧化镍 4.1 重量%、氧化钨 30.2 重量%的参比催化剂

对伊拉克减压瓦斯油进行加氢裂化，采用本发明提供催化剂的加氢裂化产物中 370℃⁺馏分，比参比剂降低 8.5%，150-370℃中间馏分油的收率提高 4.4%。

附图说明

图 1 为本发明提供的催化剂所含多孔性氧化硅-氧化铝、现有加氢裂化催化剂所含氧化硅-氧化铝以及 γ -Al₂O₃ 的 X 光衍射谱图。

具体实施方式

按照本发明提供的催化剂，所述的氧化硅-氧化铝是 k 值为 0.4-15 A·(cm²·g)⁻¹ 的氧化硅-氧化铝，其中 $k=B/M_{SiO_2}$ ， B 为氧化硅-氧化铝的质子酸量， M_{SiO_2} 为氧化硅-氧化铝中氧化硅的摩尔分数。 B 采用 Bio-Rad IFS-3000 型红外光谱仪测定。具体方法为：样品自身研细后压成约 10mg/cm² 的自撑片，置于红外光谱仪的原位池中，于 350℃、10⁻³Pa 真空度下表面净化处理 2 小时，降至室温引入吡啶饱和蒸气，吸附平衡 15 分钟之后，在 200℃下抽真空脱附 30 分钟，降至室温测吸附定吡啶振动光谱。扫描范围为 1400cm⁻¹-1700cm⁻¹，以 1540±5 cm⁻¹ 谱带的红外光吸收值与样品片重量和面积的比值定义其质子酸量[单位面积、单位质量样品的红外光吸收值，表示为：A·(cm²·g)⁻¹]。 M_{SiO_2} 采用 X 荧光法[杨翠定等，石油化工分析方法(RIPP 试验方法)，科学出版社，1990，P380]测定样品组成后计算得到。

所述 k 值为 0.4-15 A·(cm²·g)⁻¹ 的氧化硅-氧化铝，可以是市售或采用任意一种现有技术制备。优选的氧化硅-氧化铝的 k 值为 0.5-13 A·(cm²·g)⁻¹，进一步优选的氧化硅-氧化铝是 k 值为 0.5-13 A·(cm²·g)⁻¹ 并且具有特征的 γ 、 η 、 θ 、 δ 和 x 之中一种或一种以上的 X 射线衍射谱图的氧化硅-氧化铝。几种满足本发明要求的具有 γ -氧化铝 X 射线衍射谱图的氧化硅-氧化铝的 X 射线衍射谱图分别见图 1 中的 a、b、c、d、e，图 1 中的 h 为 γ -氧化铝的 X 射线衍射谱图，以催化剂为基准，氧化硅-氧化铝的含量为 10-90 重量%，优选为 15-60 重量%。

一种 k 值为 0.5-13 A·(cm²·g)⁻¹ 并且具有特征的 γ -氧化铝 X 射线衍射谱图的氧化硅-氧化铝是德国 Condea 公司生产的 Siral 系列氧化硅-氧化铝。例如，牌号为 Siral40 的氧化硅-氧化铝经高焙烧后 k 值为 0.58 A·(cm²·g)⁻¹，X 射线衍射谱图（见图 1d）与 γ -氧化铝的 X 射线衍射谱图一致。

一个优选的，制备 k 值为 $0.5-13 \text{ A} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{g})^{-1}$ 并且具有特征的 γ 、 η 、 θ 、 δ 和 x 之中一种或一种以上的氧化铝 X 射线衍射谱图的多孔性氧化硅-氧化铝的方法是：将氧化铝的水合物与至少一种无序化的含硅分子筛或含无序化含硅分子筛的组合物混合均匀，于 $350-850^\circ\text{C}$ 焙烧 2-8 小时，最好是于 $450-650^\circ\text{C}$ 焙烧 3-6 小时。所述的氧化铝的水合物选自三水合氧化铝、一水合氧化铝和无定形氢氧化铝之中的一种或一种以上的混合物；或者是含硅、钛、镁、硼、锆、钽、铌、稀土中的一种或几种的三水合氧化铝、一水合氧化铝和无定形氢氧化铝之中的一种或一种以上的混合物；还可以是：将选自 γ 、 η 、 θ 、 δ 和 x 之中一种或一种以上晶型的氧化铝与至少一种无序化的含硅分子筛或含无序化含硅分子筛的组合物直接混合均匀。以氧化硅-氧化铝为基准，氧化硅的含量为 1-60 重量%，优选为 1-45 重量%。

无序化分子筛应满足的条件是：在采用 XRD 进行表征时，以原分子筛相对强度为 100% 的特征峰为基准，无序化含硅分子筛的该特征峰的相对强度为 15% 以下。

所述的无序化分子筛包括无序化的任意一种含硅的分子筛，例如无序化的结晶硅-铝酸盐、硅-磷-铝酸盐、八面沸石、ZSM 系列沸（如 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-23、ZSM-35 和 ZSM-38 中的一种或几种），优选为无序化的八面沸石和无序化的 ZSM 系列沸石中的一种或几种。

所述的氧化铝的水合物与无序化的含硅分子筛或含无序化含硅分子筛的组合物混合的比例应使最终制得的多孔性氧化硅-氧化铝中的氧化硅含量为 1-60 重量%，优选为 1-45 重量%。

所述的无序化含硅分子筛可通过下列两种途径得到：

第一条途径是制备部分晶化的含硅分子筛。该部分晶化的方法可采用现有技术中不完全晶化制备低结晶度分子筛的方法，例如 C. P. Nicolaidis 在 *A Novel Family of Solid Acid Catalysts: Substantially Amorphous or Partially Crystalline Zeolitic Materials*, *Applied Catalysis A: General* 185, 1999, 211-217 中所报道的。

第二条途径是将完全晶化的含硅分子筛进行无序化处理。例如对 X 型和 Y 型分子筛，在干燥的气氛（如水蒸汽分压小于 0.0069 兆帕，优选小于 0.00138 兆帕）下焙烧；又如，在高温和 V_2O_5 或 MoO_3 存在下使 Y 型分子筛无序化，该无序

化趋势随温度的升高和/或金属氧化物含量的增加而增加(J. Thoret, etc. Solid-State Interaction Between NaY Zeolite and Vanadium Pentoxide, Molybdenum Trioxide, or Tungsten Trioxide, Zeolites, 13, 1993, 269-275); 再如, 在水蒸汽的存在下用 V_2O_5 使 Y 型分子筛无序化(Carlos A. Trujillo, etc. The Mechanism of Zeolite Y Destruction by Steam in the Presence of Vanadium, Journal of Catalysis 168, 1-15, 1997); 在一定条件下, 采用卤化物处理 Y 型分子筛同样可导致无序化(Kurt A. Becker, Catalytic Properties of Synthetic Faujasites Modified with Fluoride Anions, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1987, 83, 535-545)、(Kurt A. Becker, etc., Modification of HY-Zeolite with Trifluoromethane, React. Kinet. Catal. Lett., Vol. 29, No.1, 1-7, 1985)。

按照本发明提供的催化剂, 其中所述的具有八面沸石结构的分子筛, 优选的是Y型沸石分子筛。

合适的Y型沸石分子筛可以是市售的商品, 也可以采用任意一种现有技术制备。例如, 它可以是一种晶胞常数为2.52-2.475纳米范围内及氧化硅/氧化铝摩尔比在3.5-7范围内的Y型沸石分子筛; 可以通过将Y型沸石分子筛与铵离子交换后, 进行一次或多次水热处理制取的超稳Y型沸石分子筛, 这种Y型沸石分子筛晶胞常数为2.420-2.455纳米, 骨架中氧化硅-氧化铝摩尔比可达到100, 优选为达到60; 可以通过将Y型沸石分子筛与一种或多种磷化物的无机铵溶液交换后, 进行一次或多次水热处理制取的含磷超稳Y型沸石分子筛; 可以通过将稀土化合物水溶液处理Y型分子筛结合一次或多次水热处理制备的稀土Y型沸石分子筛。以催化剂为基准, 所述的具有八面沸石结构沸石分子筛的含量为1-60重%, 优选为1-55重%。

按照本发明提供的催化剂, 其中所述的限制指数为 $0.5 < CI < 5$ 的分子筛可以是选自ZSM-12、ZSM-35、ZSM-38、ZSM-48、TMA菱钾沸石、斜发沸石和 β -沸石中的一种或几种, 优选其中的 β -沸石。

关于限制指数 CI 的定义和计算方法, 在U. S. Pat. No. 4, 016, 218中进行了描述。一些常见沸石分子筛的限制指数(CI)为:

沸石	CI
ZSM-4	0.5
ZSM-5	8.3
ZSM-11	8.7
ZSM-12	2
ZSM-23	9.1
ZSM-35	4.5
ZSM-38	2
ZSM-48	3.4
TMA菱钾沸石	3.7
斜发沸石	3.4
β -沸石	1.5
H-Zeolon(丝光沸石)	0.4
稀土Y	0.4
毛沸石	38

按照本发明提供的催化剂，以催化剂为基准，所述限制指数为 $0.5 < CI < 5$ 分子筛的含量为 1-50 重量%，优选为 1-45 重量%。

按照本发明提供的催化剂，所述选自至少一种第 VIII 族中的铁、钴、镍，优选为镍，第 VI 族中的钼、钨，优选为钨。以氧化物计并以催化剂为基准，第 VIII 族金属组分的含量为 1-10 重量%，优选为 2-8 重量%，第 VIB 族金属组分的含量为 5-40 重量%，优选为 10-35 重量%，所述的金属组分可以是单质、氧化物和/或硫化物及其混合物。

本发明提供的催化剂制备方法包括将所述氧化硅-氧化铝与两种分子筛混合，在足以将至少一种第 VIII 族的铁、钴或镍和至少一种选自第 VIB 族的钼或钨金属组分沉积于混合物上的条件下，将所述焙烧后的混合物与含有至少一种第 VIII 族的铁、钴或镍和至少一种选自第 VIB 族的钼或钨金属化合物的溶液接触，例如通过离子交换、浸渍、共沉淀等方法，优选浸渍法。

所说的第 VIII 族中的铁、钴、镍金属化合物选自这些金属的可溶性化合物中的一种或几种，如它们可以是这些金属的硝酸盐、醋酸盐、可溶性碳酸盐、氯化物、可溶性络合物中的一种或几种。

所说的第 VIB 族中的钼、钨金属化合物选自这些金属的可溶性化合物中的一种或几种，如它们可以是钼酸盐、仲钼酸盐、钨酸盐、偏钨酸盐、乙基偏钨酸盐中的一种或几种。

按照本发明提供的催化剂，视不同目的或要求可制成各种易于操作的成型物，例如微球、球形、片剂或条形等。成型可按常规方法进行，如压片、滚球、挤条等方法均可。

一个优选的实施方案中，催化剂制备方法包括将所述 k 值为 $0.4-15 \text{ A} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{g})^{-1}$ 的氧化硅-氧化铝与一种具有八面沸石结构分子筛和一种限制指数为 $0.5 < \text{CI} < 5$ 分子筛混合、成型并在 $400-650^\circ\text{C}$ 焙烧 2-8 小时；用含有至少一种第 VIII 族的铁、钴或镍和至少一种选自第 VIB 族的钼或钨金属化合物的溶液浸渍所述成型物。

按照本领域中的常规方法，本发明提供的催化剂在使用之前，通常可在氢气存在下，于 $140-370^\circ\text{C}$ 的温度下用硫、硫化氢或含硫原料进行预硫化，这种预硫化可在器外进行也可在器内原位硫化，将其转化为硫化物型。

本发明提供的催化剂适用于对烃类原料进行加氢裂化，以生产具有较低沸点和较低分子量的烃类馏分。所述烃类原料可以是各种重质矿物油或合成油或它们的混合馏分油，如直馏瓦斯油 (straight run gas oil)、减压瓦斯油 (vacuum gas oil)、脱金属油 (demetallized oils)、常压渣油 (atmospheric residue)、脱沥青减压渣油 (deasphalted vacuum residue)、焦化馏出油 (coker distillates)、催化裂化馏出油 (cat craker distillates)、页岩油 (shale oil)、沥青砂油 (tar sand oil)、煤液化油 (coal liquid) 等。本发明提供的催化剂特别适用于重质和劣质馏分油的加氢裂化以生产馏程为 $149-371^\circ\text{C}$ ，尤其是馏程为 $180-370^\circ\text{C}$ 中间馏分油的加氢裂化过程。

本发明提供的催化剂用于馏分油加氢裂化时，可在常规的加氢裂化工艺条件下使用，如反应温度 $200-650^\circ\text{C}$ ，优选 $300-510^\circ\text{C}$ ，反应压力 3-24 兆帕，优选 4-15 兆帕，液时空速 $0.1-10 \text{ 小时}^{-1}$ 优选 $0.2-5 \text{ 小时}^{-1}$ ，氢油体积比 100-5000，优选 200-1000。

下面将通过实例说明本发明。

实例中所用试剂，除特别说明的以外，均为化学纯试剂。

加氢活性组分含量采用 X 射线荧光光谱法测定 [杨翠定等，石油化工分析方

法(RIPP 试验方法), 科学出版社, 1990, P380]。

氧化硅—氧化铝的 X 光衍射图谱在 SIMENS D5005 型 X 光衍射仪上测定, CuK α 辐射, 44KV, 40mA, 扫描速度为 2° /分钟。

实例 1-5 描述了适用于本发明的氧化硅—氧化铝及其制备方法。

实例 1

将 800 克 NaY 型分子筛 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4.8$, 结晶度定义为 100%, 长岭炼油厂产品) 置于 4000 毫升、浓度为 1.0 摩尔的氯化铵(北京化工厂产品, 分析纯)水溶液中, 在 90°C 搅拌下交换 1 小时, 过滤, 用去离子水洗涤至无氯离子检出, 120°C 烘干, 550°C 焙烧 4 小时。重复上述过程两次得到钠含量(以氧化钠计) 0.35 重量%(火焰原子吸收光谱法测定)的 Y 型分子筛 A, 用 X 光衍射法测得样品结晶度为 76%, 取 Y 型分子筛 A 200 克置于 1000 毫升、浓度为 0.2 摩尔的氯化铵(北京化工厂产品, 分析纯)水溶液中, 在常温搅拌 1 小时后过滤, 120°C 烘干, 600°C 焙烧 4 小时, 得到无序化 Y 型分子筛 B (B 的 X 射线衍射特征峰消失); 取 1.5 升浓度为 60 克 Al_2O_3 /升的偏铝酸钠溶液, 置于一个 2 升的成胶罐中, 初始温度 60°C, 从成胶罐的底部通入 CO_2 含量为 90 体%的二氧化碳和空气的混合气, 混合气的流量为 1.5 米³/小时, 反应为 15 分钟, pH 降到 8.8, 此时反应温度为 73°C, 停止成胶反应, 迅速加入碳酸钠, 使浆液 pH 升至 11.0。升温至 90°C 老化 4 小时, 过滤, 用 20 倍于固含量的 90°C 去离子水洗涤 4 次, 过滤得到湿滤饼 C; 取无序化 Y 型分子筛 B 80 克与 C 混合打浆, 过滤后 120°C 烘干, 得到多孔性氧化硅—氧化铝的前身物 Si-1 (干基 73 重%), 将 Si-1 于 550°C 焙烧 4 小时, 其 X 光衍射谱图见图 1a, 氧化硅含量和 k 值见表 1。

实例 2

称取 12 克实例 1 无序化 Y 型分子筛 B 和 100 克 SB 粉(德国 Condea 公司生产的一水铝石)混合, 得到氧化硅—氧化铝的前身物 Si-2 (干基 74 重量%), 将 Si-2 于 550°C 焙烧 4 小时, 其 X 光衍射谱图见图 1b, 氧化硅含量和 k 值见表 1

实例 3

按 CN1020269C 中实例 12 合成含稀土五元环结构沸石，得到含稀土五元环结构沸石 D；按照完全相同条件只是晶化温度为 90℃ 合成得到部分晶化含稀土五元环结构沸石 E。含稀土五元环结构沸石 E 氧化硅含量 93.3 重量%，氧化铝含量 4.5 重量%， RE_2O_3 1.5 重量% (RE_2O_3 代表稀土氧化物，其中氧化镧占稀土氧化物总量的 26 重量%，氧化铈占稀土氧化物总重量的 51 重量%，其它稀土氧化物占稀土氧化物总重量的 23 重量%)。以含稀土五元环结构沸石 D 为基准测定部分晶化 ZSM-5 分子筛 E 的结晶度为 6%。

分别取拟薄水铝石粉（山东铝厂生产）150 克与部分晶化含稀土五元环结构沸石 E 38 克混合，向混合物中加入去离子水 300 毫升，常温下搅拌 30 分钟，过滤，150℃ 干燥 6 小时，得到氧化硅-氧化铝前身物 Si-3（干基 73 重量%），将 Si-3 于 550℃ 焙烧 4 小时，其 X 光衍射谱图见图 1c，氧化硅含量和 k 值见表 1。

实例 4

本实例氧化硅-氧化铝为经 550℃ 焙烧 4 小时，其 X 光衍射图谱如图 1d 的商品 Sira140（德国 Codea 公司产品，氧化硅含量 40 重量%），编号为 Si-4，氧化硅含量和 k 值见表 1。

实例 5

取氧化硅-氧化铝的前身物 Si-4 104 克、SB 粉（德国 Condea 公司生产的一水铝石）26 克混合，得到 Si-4/SB，将 Si-4/SB 于 550℃ 焙烧 4 小时，其 X 光衍射谱图见图 1e，氧化硅含量和 k 值见表 1。

对比例 1—2 说明制备参比催化剂用的氧化硅-氧化铝及其制备方法。

对比例 1

按照以下方法合成氧化硅-氧化铝：取 90 克 Al_2O_3 /升的三氯化铝溶液 934 毫升，置于一个 2 升的成胶罐中，搅拌下滴浓度为 22% 的氨水至 pH6.0，升温至 60℃，恒温一小时后滴入 162.5 毫升浓度为 6 克氧化硅/100 毫升的硅酸钠溶液，用浓度为 25 重% 硫酸调解 pH 至 8.5，反应 1 小时，过滤，用 20 倍于固

含量的 90℃去离子水洗涤 4 次，120℃烘干，得到氧化硅—氧化铝的前身物 Q（干基 76 重量%），将 Q 于 550℃焙烧 4 小时，其 X 光衍射谱图见图 1f，氧化硅含量和 k 值见表 1。

对比例 2

按照对比例的 1 方法制备氧化硅—氧化铝的前身物 Q 202.4 克与 SB 粉（德国 Condea 公司生产的一水铝石）63.3 克混合，得到 Q/SB，将 Q/SB 于 550℃焙烧 4 小时，其 X 光衍射谱图见图 1g，氧化硅含量和 k 值见表 1；

表 1

实例	1	2	3	4	5	对比例 1	对比例 2
编号	Si-1	Si-2	Si-3	Si-4	Si-4/SB	Q	Q/SB
SiO ₂ (重量%)	32.5	6.8	25.0	40.0	32.5	32.5	25.0
M _{SiO₂}	0.45	0.11	0.36	0.5	0.45	0.45	0.36
B[A·(cm ² ·g) ⁻¹]	5.4	0.7	0.76	0.3	0.26	0.15	0.13
K[A·(cm ² ·g) ⁻¹]	12.1	6.4	2.1	0.6	0.58	0.33	0.36

实例 6~11 说明本发明提供的含氧化硅—氧化铝的加氢裂化催化剂及其制备方法。

实例 6

将 121.9 克 Si-1、15.4 克 HY 型分子筛(长岭炼油厂催化剂厂产品，晶胞常数 2.450 纳米，干基 74 重量%)和 114.4 克β-沸石(长岭炼油厂催化剂厂产品，硅铝比 120，干基 87 重量%)混合，挤成外接圆直径为 1.8 毫米的三叶形条，120℃烘干，在空气气氛下以 2℃/分钟的升温速度升温至 450℃，恒温 4 小时，降温至室温后取 180 克用含偏钨酸铵 (NH₄W₄O₁₃·18H₂O) 83.4 克、硝酸镍 [Ni(NO₃)₂·6H₂O]63.9 克的水溶液浸渍，120℃烘干，在 480℃焙烧 4 小时，得到催化剂 CH-1，其中分子筛类型以及以催化剂为基准，氧化硅—氧化铝、分子筛、氧化镍、氧化钨的含量见表 2。

实例 7

将 117.2 克 Si-4/SB、15.4 克 HY 型分子筛(长岭炼油厂催化剂厂产品, 晶胞常数 2.450 纳米, 干基 74 重量%) 和 114.4 克 β -沸石(长岭炼油厂催化剂厂产品, 硅铝比 120, 干基 87 重量%) 混合, 挤成外接圆直径为 1.8 毫米的三叶形条, 120℃ 烘干, 在空气气氛下以 2℃/分钟的升温速度升温至 450℃, 恒温 4 小时, 降温至室温后取 180 克用含偏钨酸铵 ($\text{NH}_4\text{W}_4\text{O}_{13} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) 83.4 克、硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 63.9 克的水溶液浸渍, 120℃ 烘干, 在 450℃ 焙烧 4 小时, 得到催化剂 CH-2, 其中分子筛类型以及以催化剂为基准, 氧化硅—氧化铝、分子筛、氧化镍、氧化钨的含量见表 2。

对比例 3

本对比例说明参比催化剂及其制备

取 121.9 克氧化硅—氧化铝的前身物 Q、15.4 克 HY 型分子筛和 114.4 克 β -沸石(长岭炼油厂催化剂厂产品, 硅铝比 120, 干基 87 重量%) 混合, 挤成外接圆直径为 1.8 毫米的三叶形条, 120℃ 烘干, 在空气气氛下以 2℃/分钟的升温速度升温至 450℃, 恒温 4 小时, 降温至室温, 用 氟化铵水溶液浸渍, 120℃ 烘干, 在 450℃ 焙烧 4 小时, 降温至室温后取 180 克用含偏钨酸铵 ($\text{NH}_4\text{W}_4\text{O}_{13} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) 83.4 克、硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 63.9 克的水溶液浸渍, 120℃ 烘干, 在 480℃ 焙烧 4 小时, 得到催化剂 W, 其中分子筛类型以及以催化剂为基准, 氧化硅—氧化铝、分子筛、氧化镍、氧化钨的含量见表 2。

实例 8

取 76 克氧化硅—氧化铝的前身物 Si-2、183 克 USY (长岭炼油厂催化剂厂产品, 晶胞常数 2.450 纳米, 干基 76 重量%) 和 7.3 克 β 沸石(长岭炼油厂催化剂厂产品, 硅铝比 120, 干基 87 重量%) 混合, 挤成外接圆直径为 1.8 毫米的三叶形条, 120℃ 烘干, 在空气气氛下以 2℃/分钟的升温速度升温至 580℃, 恒温 4 小时, 降温至室温后取 180 克用含偏钨酸铵 ($\text{NH}_4\text{W}_4\text{O}_{13} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) 79.8 克、硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 54.6 克的水溶液浸渍, 120℃ 烘干, 在 480℃ 焙烧 4 小时, 得到催化剂 CH-3, 其中分子筛类型以及以催化剂为基准, 氧化硅—氧化铝、分子筛、氧化镍、氧化钨的含量见表 2。

实例 9

将 150.9 克 Si-3 氧化硅-氧化铝前身物、87 克 PY 型分子筛(长岭炼油厂催化剂厂产品, 晶胞常数 2.450 纳米, 干基 74 重量%) 和 29.5 克 β -沸石(长岭炼油厂催化剂厂产品, 硅铝比 250, 干基 87 重量%) 混合, 挤成外接圆直径为 1.8 毫米的三叶形条, 120℃ 烘干, 在空气气氛下以 2℃/分钟的升温速度升温至 450℃, 恒温 4 小时, 降温至室温后取 180 克用含偏钨酸铵 ($\text{NH}_4\text{W}_4\text{O}_{13} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) 60.3 克、硝酸镍 [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] 31.5 克的水溶液浸渍, 120℃ 烘干, 在 480℃ 焙烧 4 小时, 得到催化剂 CH-4, 其中分子筛类型以及以催化剂为基准, 氧化硅-氧化铝、分子筛、氧化镍、氧化钨的含量见表 2。

实例 10

取 121.3 克氧化硅-氧化铝的前身物 Si-4、87 克 USY 型分子筛(长岭炼油厂催化剂厂产品, 晶胞常数 2.450 纳米, 干基 76 重量%) 和 45.4 β -沸石(长岭炼油厂催化剂厂产品, 硅铝比 120, 干基 87 重量%) 混合, 挤成外接圆直径为 1.8 毫米的三叶形条, 120℃ 烘干, 在空气气氛下以 2℃/分钟的升温速度升温至 580℃, 恒温 4 小时, 降温至室温后取 180 克用含偏钨酸铵 ($\text{NH}_4\text{W}_4\text{O}_{13} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) 71.7 克、硝酸镍 [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] 24.3 克的水溶液浸渍, 120℃ 烘干, 在 480℃ 焙烧 4 小时, 得到催化剂 CH-5, 其中分子筛类型以及以催化剂为基准, 氧化硅-氧化铝、分子筛、氧化镍、氧化钨的含量见表 2。

实例 11

将 188 克氧化硅-氧化铝的前身物 Si-3、61 克 REY 型分子筛(长岭炼油厂催化剂厂产品, 晶胞常数 2.450 纳米, 干基 75 重量%) 和 18.3 克 β -沸石(长岭炼油厂催化剂厂产品, 硅铝比 50, 干基 83 重量%) 混合, 混合, 挤成外接圆直径为 1.8 毫米的三叶形条, 120℃ 烘干, 在空气气氛下以 2℃/分钟的升温速度升温至 500℃, 恒温 4 小时, 降温至室温后取 180 克用含偏钨酸铵 ($\text{NH}_4\text{W}_4\text{O}_{13} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) 116.4 克、硝酸镍 [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] 43.5 克的水溶液浸渍, 120℃ 烘干, 在 480℃ 焙烧 4 小时, 得到催化剂 CH-6, 其中分子筛类型以及以催化剂为基准, 氧化硅-氧化铝、分子筛、氧化镍、氧化钨的含量见表 2。

对比例 4

本对比例说明参比催化剂及其制备

取 188 克氧化硅-氧化铝的前身物 Q/SB、61 克 REY 型分子筛和 18.3 克 β -沸石(长岭炼油厂催化剂厂产品, 硅铝比 120, 干基 87 重量%)混合, 挤成外接圆直径为 1.8 毫米的三叶形条, 120℃烘干, 在空气气氛下以 2℃/分钟的升温速度升温至 580℃, 恒温 4 小时, 降温至室温后取 180 克用含偏钨酸铵($\text{NH}_4\text{W}_4\text{O}_{13} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) 116.4 克、硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 43.5 克的水溶液浸渍, 120℃烘干, 在 480℃焙烧 4 小时, 得到催化剂 X, 其中分子筛类型以及以催化剂为基准, 氧化硅-氧化铝、分子筛、氧化镍、氧化钨的含量见表 2。

表 2

实例	催化剂	氧化硅-氧化铝	Y 沸石重量%	β -沸石重量%	NiO 重量%	WO ₃ 重量%
6	CH-1	31.3	HY,4	35	6.5	23.2
7	CH-2	31.3	HY,4	35	6.5	23.2
对比例 3	W	31.3	HY,4	35	6.5	23.2
8	CH-3	19.1	USY,50	2	5.6	22.5
9	CH-4	42.9	PY,25	10	3.5	18.6
10	CH-5	35.9	USY,25	15	2.6	21.5
11	CH-6	45.7	REY,15	5	4.1	30.2
对比例 4	X	45.7	REY,15	5	4.1	30.2

实例 12-13

本实例说明本发明提供催化剂的加氢裂化性能。

本实例中, 催化剂的加氢裂化评价方法为, 以正癸烷为原料, 在小型固定床加氢裂化装置上评价催化剂的加氢裂化活性, 催化剂装量为 0.2ml, 催化剂颗粒直径为 0.3~0.45mm, 反应温度 380℃, 反应压力 2.0Mpa, 氢油比(体积比)为 25, 液时空速为 60h⁻¹, 以产物组成中转化的正癸烷百分比代表催化剂的转化率, 评价结果见表 3。

对比例 5

催化剂 W 的评价方法同实例 12，所得结果列于表 3 中。

表 3

	实例 12	实例 13	对比例 4
催化剂	CH-1	CH-2	W
转化率，%	79.6	75.3	68.2

表 3 的结果说明在氧化硅—氧化铝、分子筛、氧化钨和氧化镍含量相同的情况下，本发明制备的催化剂 CH-1、CH-2 的转化率分别对比催化剂 W 的转化率提高了 11.1 和 7.1，说明本发明催化剂具有更好的加氢裂化性能。

实例 14

本实例说明本发明催化剂的加氢裂化性能。

所用原料油为伊拉克减压瓦斯油，其物化性质见表 4。

本实例中，催化剂的评价方法是：将催化剂破碎成直径 2-3 毫米的颗粒，在 100 毫升固定床反应器中装入催化剂 100 毫升，反应前先在氢气氛下用含 2 重%二硫化碳的煤油在 300℃下预硫化 25 小时，然后切换反应原料反应，反应温度为 375℃，氢分压为 10 兆帕，液时空速 (LHSV) 1 小时⁻¹，氢油比 (体积) 800，结果列于表 5 中。

对比例 6

催化剂 X 的评价方法同实例 14，所得结果列于表 5 中。

表 4

	原料油
密度 (20°C), g/cm ³	0.9028
S, 重量%	2.38
N, mg/l	1079
模拟蒸馏 (ASTM D-2887)	
IBP	238
50	435
90	497

表 5

催化剂	实例 15	对比例 6
裂化生成油模拟蒸馏馏程 (ASTM D-2887)	CH-6	X
150°C ⁻ , %	20.3	16.3
150-370°C, %	55.1	50.6
370°C ⁺ , %	24.6	33.1

从表 5 可以看出, 在相同的反应条件下, 实例 14 生成油中大于 370°C 馏分实例 14 比对比例 6 低 8.5%, 说明本发明提供的催化剂具有比参比催化剂更高的加氢裂化活性; 同时 150-370°C 中间馏分油的收率比对比例 6 高出 4.5%, 说明本发明提供的催化剂在加氢裂化活性提高的同时具有较高的中间馏分油选择性。

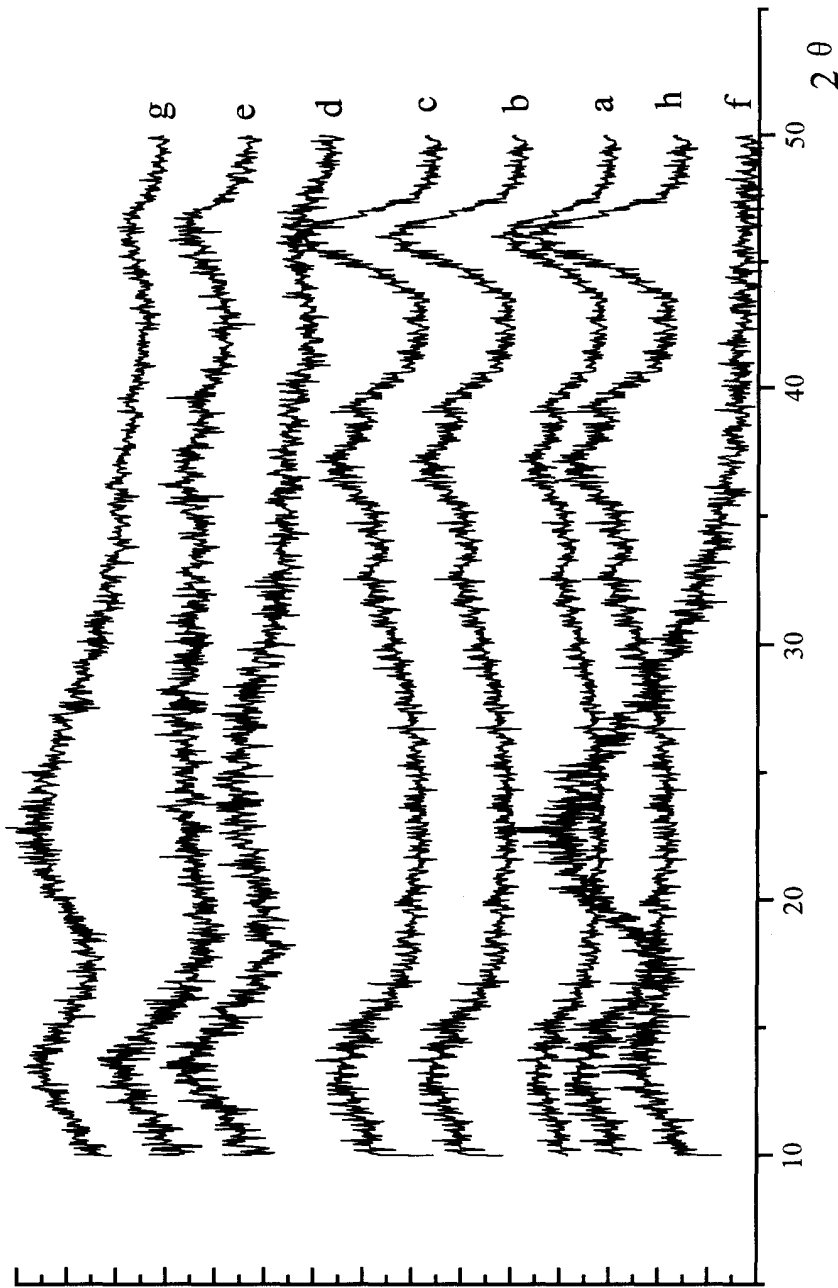


图 1