(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117142481 A
(43)申请公布日 2023.12.01

(21)申请号 202311117715.0
(22)申请日 2018.05.01
(30)优先权数据
62/507,515 2017.05.17 US
15/790,361 2017.10.23 US
(62)分案原申请数据
201880031697.5 2018.05.01
(71)申请人 沙特阿拉伯石油公司
地址 沙特阿拉伯达兰
(72)发明人 丁连辉 马纳尔·阿尔-埃德
埃萨姆·阿尔-萨伊德
卡里穆丁·沙克
阿布德努尔·布兰
(74)专利代理机构 北京志霖恒远知识产权代理有限公司 11435
专利代理师 胡少青 许媛媛
(51)Int.Cl.
C01B 39/02(2006.01)
C10G 11/05(2006.01)
B01J 29/78(2006.01)
B01J 29/76(2006.01)
B01J 35/10(2006.01)
B82Y 30/00(2011.01)

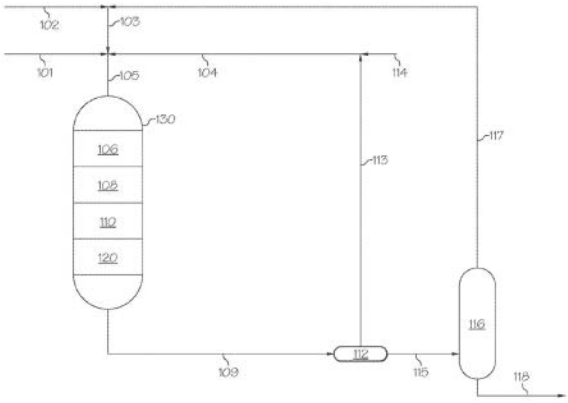
权利要求书3页 说明书18页 附图2页

(54)发明名称

沸石、其生产和其用于提质重油的用途

(57)摘要

本申请公开一种沸石、其生产和其用于提质重油的用途。根据一个或多个实施例，纳米尺寸的中孔沸石颗粒可以包括包含直径小于或等于2nm的多个微孔和BEA框架类型的微孔框架。所述纳米尺寸的中孔沸石颗粒还可以包括直径大于2nm并且小于或等于50nm的多个中孔。所述沸石颗粒可以整合到加氢裂化催化剂中并在预处理过程中用于重油裂化。



CN 117142481 A

1.一种纳米尺寸的中孔沸石颗粒,其包含:

包含直径小于或等于2nm的多个微孔和BEA框架类型的微孔框架;和

直径大于2nm并且小于或等于50nm的多个中孔;

其中所述纳米尺寸的中孔沸石颗粒的粒度为10nm至100nm;以及所述粒度测量为所述颗粒的外表面的两个最远点之间的距离。

2.根据权利要求1所述的纳米尺寸的中孔沸石颗粒,其中所述纳米尺寸的中孔沸石颗粒具有0.5mL/g到1.0mL/g的孔隙体积或500m^2/g到700m^2/g的表面积或5nm到15nm的平均孔径或其组合。

3.一种用于合成纳米尺寸的中孔沸石颗粒的方法,所述方法包含:

组合第一混合物与碱和溴化西曲铵以形成第二混合物,其中所述第一混合物包含粒度10nm至100nm的一个或多个纳米尺寸的沸石颗粒,以及所述粒度测量为所述颗粒的外表面的两个最远点之间的距离;和

将所述第二混合物加热到高温持续一段加热时间以在所述纳米尺寸的沸石颗粒中形成中孔。

4.根据权利要求3所述的方法,其进一步包含通过包含以下的方法形成所述第一混合物:

组合至少季铵盐、二氧化硅源材料、氧化铝源材料和水以形成前体混合物;和

高压处理所述前体混合物以形成由所述第一混合物构成的所述纳米尺寸的沸石颗粒。

5.根据权利要求3或4所述的方法,其中所述第一混合物处于胶体混合物中。

6.根据权利要求3至5中任一项所述的方法,其中包含中孔的所述纳米尺寸的沸石颗粒包含:

包含直径小于或等于2nm的多个微孔和BEA框架类型的微孔框架;和

直径大于2nm并且小于或等于50nm的多个中孔。

7.一种催化剂,其包含:

一个或多个纳米尺寸的中孔沸石颗粒,其各自包含:

包含直径小于或等于2nm的多个微孔和BEA框架类型的微孔框架;和

直径大于2nm并且小于或等于50nm的多个中孔;

其中所述纳米尺寸的中孔沸石颗粒的粒度为10nm至100nm,以及所述粒度测量为所述颗粒的外表面的两个最远点之间的距离;

金属氧化物载体材料;和

一种或多种金属催化剂材料。

8.根据权利要求7所述的催化剂,其中所述金属氧化物载体材料包含氧化铝。

9.根据权利要求7或8所述的催化剂,其中所述金属催化剂材料中的一种或多种包含W、Mo、Ni或Co的氧化物或硫化物。

10.一种提质重油的方法,所述方法包含:

通过使所述重油与包含一个或多个纳米尺寸的中孔沸石颗粒的加氢裂化催化剂接触来降低所述重油中的芳香族物含量,所述一个或多个纳米尺寸的中孔沸石颗粒各自包含:

包含直径小于或等于2nm的多个微孔和BEA框架类型的微孔框架;和

直径大于2nm并且小于或等于50nm的多个中孔;

其中所述纳米尺寸的中孔沸石颗粒的粒度为10nm至100nm,以及所述粒度测量为所述颗粒的外表面的两个最远点之间的距离。

11.根据权利要求10所述的方法,其进一步包含通过使所述重油与一种或多种额外加氢处理催化剂接触来从所述重油中去除金属、氮或硫中的一种或多种的至少一部分。

12.根据权利要求10或11所述的方法,其中所述一种或多种额外加氢处理催化剂包含以下中的一种或多种:包含钼的加氢脱金属催化剂、包含钼和镍的过渡催化剂或包含钼和镍的加氢脱氮催化剂。

13.一种加氢处理系统,其包含:

加氢脱金属催化剂、过渡催化剂或加氢脱氮催化剂中的一种或多种;和

位于所述加氢脱金属催化剂、所述过渡催化剂或所述加氢脱氮催化剂中的一种或多种下游的加氢裂化催化剂,所述加氢裂化催化剂包含纳米尺寸的中孔沸石颗粒,其中每个纳米尺寸的中孔沸石颗粒包含:

包含直径小于或等于2nm的多个微孔和BEA框架类型的微孔框架;和

直径大于2nm并且小于或等于50nm的多个中孔;

其中所述纳米尺寸的中孔沸石颗粒的粒度为10nm至100nm,以及所述粒度测量为所述颗粒的外表面的两个最远点之间的距离。

14.根据权利要求13所述的加氢处理系统,其中所述加氢处理系统包含所述加氢脱金属催化剂、所述过渡催化剂和所述加氢脱氮催化剂。

15.根据权利要求13或14所述的加氢处理系统,其中所述加氢脱金属催化剂、所述过渡催化剂、所述加氢脱氮催化剂处于填充床反应器中。

16.根据权利要求1所述的纳米尺寸的中孔沸石颗粒,其中所述纳米尺寸的中孔沸石颗粒的粒度小于或等于75nm。

17.根据权利要求3所述的用于合成纳米尺寸的中孔沸石颗粒的方法,其中所述纳米尺寸的中孔沸石颗粒的粒度小于或等于75nm。

18.根据权利要求7所述的催化剂,其中所述纳米尺寸的中孔沸石颗粒的粒度小于或等于75nm。

19.根据权利要求10所述的提质重油的方法,其中所述纳米尺寸的中孔沸石颗粒的粒度小于或等于75nm。

20.根据权利要求13所述的加氢处理系统,其中所述纳米尺寸的中孔沸石颗粒的粒度小于或等于75nm。

21.根据权利要求3所述的用于合成纳米尺寸的中孔沸石颗粒的方法,其中:

所述第一混合物包含水;和

所述高温为100℃到150℃。

22.根据权利要求7所述的催化剂,其中所述催化剂包含:

20wt.%到26wt.%钨的硫化物或氧化物、4wt.%到6wt.%镍的氧化物或硫化物、10wt.%到60wt.%纳米尺寸的中孔沸石β和10wt.%到70wt.%氧化铝;或

14wt.%到16wt.%钼的氧化物或硫化物、4wt.%到6wt.%镍的氧化物或硫化物、10wt.%到60wt.%纳米尺寸的中孔沸石β和20wt.%到80wt.%氧化铝。

23.根据权利要求10所述的方法,其中所述加氢裂化催化剂包含:

20wt.%到26wt.%钨的氧化物或硫化物、4wt.%到6wt.%镍的氧化物或硫化物、10wt.%到60wt.%纳米尺寸的中孔沸石颗粒和10wt.%到70wt.%氧化铝;或

14wt.%到16wt.%钼的氧化物或硫化物、4wt.%到6wt.%镍的氧化物或硫化物、10wt.%到60wt.%纳米尺寸的中孔沸石颗粒和20wt.%到80wt.%氧化铝。

沸石、其生产和其用于提质重油的用途

[0001] 本申请是国际申请号为PCT/US2018/030430,国际申请日为2018年5月1日,进中国发明申请号2018800316975,发明名称为“沸石、其生产和其用于提质重油的用途”的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请案要求2017年10月23日提交的美国专利申请案第15/790,361号和2017年5月17日提交并且标题为《沸石β催化剂、其生产和其用于提质重油的用途(ZEOLITE BETA CATALYSTS,THE PRODUCTION THEREOF,AND THEIR USES FOR UPGRADING HEAVY OILS)》的美国临时专利申请案第62/507,515号的优先权,所述案的全部内容以引用的方式并入。

技术领域

[0004] 本公开涉及沸石,并且更具体地涉及可以适用于使用催化预处理方法处理包括原油的重油的沸石。

背景技术

[0005] 乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯和例如苯、甲苯和二甲苯的芳香族化合物是大部分石化工业的基本中间体。其主要是通过热裂化(有时称为“蒸汽裂解”或“蒸汽裂化”)石油气和例如石脑油、煤油或甚至瓦斯油的馏分油获得的。这些中间体化合物还可以通过精炼流化催化裂化(FCC)方法生产,其中例如瓦斯油或渣油的重质原料被转化。举例来说,丙烯生产的重要来源是来自FCC单元的精炼丙烯。然而,例如瓦斯油或渣油的馏分油原料通常是有限的,并且是在炼油厂内由几个高成本且能量密集型加工步骤产生的。

[0006] 然而,随着对这些基本中间体化合物的需求增加,除了利用石油气和馏分油作为原料的传统热裂化方法之外,必须考虑其它生产来源。

发明内容

[0007] 因此,鉴于对例如丁烯的这些中间石化产品的需求不断增长,所以需要由可以以相对低成本大量获得的其它类型的原料生产这些中间体化合物的方法。本公开涉及在一些实施例中可以用于用以通过直接转化例如原油的重油原料油来产生这些中间体化合物(有时在本公开中称为“系统产物”)的方法和系统中的沸石。在生产这些中间体化合物中,与其它原料相比,从作为原料的原油转化可以是有益的,这是因为与其它原料材料相比,其一般可以更便宜,更可以普遍地获得或两者。

[0008] 根据一个或多个实施例,可以通过蒸汽裂化来裂化重油以形成例如轻质烯烃(例如丁烯)的系统产物。然而,重油的蒸汽裂化可能会导致焦化增加,这可能需要停止精炼操作以去除焦炭。另外,重油中的相对大量的芳香族物可能会导致重油蒸汽裂化以形成非所期望的产物和低轻质烯烃含量。在一些情况下,重油原料中存在的多芳香族物可能无法通过蒸汽裂化转化。已经发现,对重油原料进行预处理以减少或去除芳香族物和例如金属、硫和氮中的一个或多个的其它不合需要物种可以增加轻质烯烃的生产并减少焦化。根据一个

或多个实施例,此类预处理可以包含加氢脱金属、加氢脱氮、加氢脱硫和芳香族物加氢裂化中的一个或多个。

[0009] 常规加氢处理催化剂至少部分由于其相对弱的酸度而可能不能有效地转化多芳香族物和饱和多环物种。以沸石作为主要裂化组分的加氢裂化催化剂(例如用于蒸汽裂化中的加氢裂化催化剂)可以比常规加氢处理催化剂具有程度更强的酸度,并且能够大大增强芳香族物的转化。然而,例如沸石Y和沸石β的常规沸石催化剂的开孔可能太小而不能使重油原料的大分子扩散到位于沸石内部的活性位点中。另外,这些常规沸石催化剂的相对大的粒度可能限制重油进入催化剂上的活性催化位点。

[0010] 已经发现,解决这种问题的两种方法(即对于重油流中存在的相对大的分子而言增加芳香族物转化的问题)是增加沸石孔径并减小沸石粒度。已经发现,纳米尺寸的沸石可以大大增加外表面积并缩短分子扩散路径,并且在沸石中添加中孔可以使额外的活性位点可以获得催化活性。在一个或多个实施例中,如本文所描述,通过在沸石中掺入中孔可以实现孔径增大。根据一个或多个实施例,可以通过本文所描述的特定沸石制造技术来实现粒度减小。

[0011] 根据本文所公开的实施例,可以生产沸石β并用作具有相对小的粒度(例如小于或等于100nm)并且包含中孔的加氢裂化催化剂。在一些实施例中,如本文所描述,在具有本发明所描述的沸石β作为底床加氢裂化催化剂(bottom-bed hydrocracking catalyst)的情况下,加氢处理的阿拉伯轻质原油中的540℃+级分可以完全转化为具有高百分比石蜡含量的轻质级分。

[0012] 根据一个或多个实施例,纳米尺寸的中孔沸石颗粒可以包含有包含直径小于或等于2nm的多个微孔和BEA框架类型的微孔框架。纳米尺寸的中孔沸石颗粒还可以包含直径大于2nm并且小于或等于50nm的多个中孔。纳米尺寸的中孔沸石颗粒的粒度可以小于或等于100nm。

[0013] 根据另一个实施例,纳米尺寸的中孔沸石颗粒可以通过可以包含组合第一混合物与碱或西曲溴铵中的一个或多个以形成第二混合物的方法来合成。第一混合物可以包含粒度小于或等于100nm的一个或多个纳米尺寸的沸石颗粒。所述方法可以进一步包含将第二混合物加热到高温持续一段加热时间,以在纳米尺寸的沸石颗粒中形成中孔。在一些实施例中,所述方法可以进一步包含通过包含以下的方法形成第一混合物:组合至少一种季铵盐、二氧化硅源材料、氧化铝源材料和水以形成前体混合物,并高压处理前体混合物以形成由第一混合物构成的纳米尺寸的沸石颗粒。

[0014] 根据另一个实施例,催化剂可以包含一个或多个纳米尺寸的中孔沸石颗粒、金属氧化物载体材料和一种或多种金属催化剂材料。纳米尺寸的中孔沸石颗粒中的每一个都可以包含有包含直径小于或等于2nm的多个微孔和BEA框架类型的微孔框架。纳米尺寸的中孔沸石颗粒中的每一个还可以包含直径大于2nm并且小于或等于50nm的多个中孔。纳米尺寸的中孔沸石颗粒的粒度可以小于或等于100nm。

[0015] 根据另一个实施例,重油可以通过可以包含以下的方法来提质:通过使重油与包含一个或多个纳米尺寸的中孔沸石颗粒的加氢裂化催化剂接触来降低重油中的芳香族物含量。每个纳米尺寸的中孔沸石颗粒可以包含有包含直径小于或等于2nm的多个微孔和BEA框架类型的微孔框架。纳米尺寸的中孔沸石颗粒中的每一个还可以包含直径大于2nm并且

小于或等于50nm的多个中孔。纳米尺寸的中孔沸石颗粒的粒度可以小于或等于100nm。

[0016] 根据另一个实施例,加氢处理系统可以包含加氢脱金属催化剂、过渡催化剂或加氢脱氮催化剂中的一种或多种,并且可以进一步包含位于加氢脱金属催化剂、过渡催化剂或加氢脱氮催化剂中的一种或多种的下游的加氢裂化催化剂。加氢裂化催化剂可以包含纳米尺寸的中孔沸石颗粒,其中每个纳米尺寸的中孔沸石颗粒可以包含有包含直径小于或等于2nm的多个微孔和BEA框架类型的微孔框架。每个纳米尺寸的中孔沸石颗粒还可以包含直径大于2nm并且小于或等于50nm的多个中孔。纳米尺寸的中孔沸石颗粒的粒度可以小于或等于100nm。

[0017] 本公开中所描述的技术的额外特点和优点将阐述于随后的具体实施方式中,并且部分根据本说明书为所属领域的技术人员显而易知,或通过实践如本公开(包括随后的具体实施方式、权利要求书以及附图)中所描述的技术而认识到。

附图说明

[0018] 当结合以下图式阅读时,可以最佳地理解以下对本公开的具体实施例的详细描述,在所述以下图式中,相似结构以相似图式元件符号指示并且在所述以下图式中:

[0019] 图1是根据本公开中所描述的一个或多个实施例的化学预处理系统的综合图,所述化学预处理系统包括包含加氢脱金属(HDM)催化剂、过渡催化剂、加氢脱硫(HDS)/加氢脱氮(HDN)催化剂和加氢裂化催化剂的预处理反应器;和

[0020] 图2是根据本公开中所描述的一个或多个实施例的在图1的化学预处理系统之后利用的化学处理系统的综合图,所述化学处理系统包括加氢裂化单元。

[0021] 出于图1和2的简化示意图示和描述的目的,可以被采用并且为某些化学处理操作领域的普通技术人员熟知的众多阀、温度传感器、电子控制器等不包括在内。此外,未描绘例如精炼厂的常规化学处理操作中常常所包括的伴随组件,例如空气供应器、催化剂料斗和烟气处理器。应当知道,这些组件是在所公开的本发明实施例的精神和范围内。然而,可以将例如本公开中所描述的操作组件的操作组件添加到本公开中所描述的实施例中。

[0022] 应当进一步注意,图式中的箭头是指处理流。然而,箭头可以同等地指代可以用于在两个或更多个系统组件之间转移处理流的传输线。另外,连接到系统组件的箭头界定每个给定系统组件中的入口或出口。箭头方向一般与由箭头表示的物理传输线内所含的物料流的材料的主要移动方向对应。此外,不连接两个或更多个系统组件的箭头表示离开所描绘的系统的产物流或进入所描绘的系统的系统入口流。产物流可以在伴随化学处理系统中进行进一步处理或可以作为最终产物进行商业化。系统入口流可以是从伴随化学处理系统转移的物料流或可以是未处理的原料流。

[0023] 现在将更详细地参考各种实施例,其中一些实施例在附图中示出。只要有可能,就在整个图式中使用相同图式元件符号来指代相同或类似部件。

具体实施方式

[0024] 本公开中一般描述可以掺入加氢处理催化剂中的例如BEA框架类型沸石(例如沸石β)的沸石的实施例。在一些实施例中,加氢处理催化剂可以用于在可以在蒸汽裂化或其它后续加工之前进行的预处理过程中裂化重油中的芳香族物。本公开还涉及用于生产所述

沸石的方法以及所生产的沸石的性质和结构。根据一个或多个实施例,沸石组合物可以包含相对小的粒度并且可以包括中孔隙。在整个本公开中,所述沸石材料可以称为“纳米尺寸的中孔沸石”。如整个本公开所使用的“沸石”是指具有规则内结晶空腔和分子尺寸的通道的含微孔无机材料。沸石的微孔结构(例如0.3nm到1nm孔径)可以提供大表面积和所期望的尺寸/形状选择性,这对于催化而言可能有利。所描述的中孔沸石可以包括例如铝硅酸盐、钛硅酸盐或纯硅酸盐。在一个或多个实施例中,所描述的沸石可以包括微孔(存在于沸石的微结构中),并且另外包括中孔。如整个本公开所使用,微孔是指直径小于或等于2nm并且大于或等于0.1nm的沸石结构中的孔隙,并且中孔是指直径大于2nm并且小于或等于50nm的沸石结构中的孔隙。本发明所描述的沸石可以表征为β(即具有铝硅酸盐BEA框架类型)。

[0025] 如本公开中所使用的“反应器”是指其中任选地在存在一种或多种催化剂的情况下在一种或多种反应物之间可以发生一种或多种化学反应的容器。举例来说,反应器可以包括配置成作为间歇式反应器、连续搅拌釜反应器(CSTR)或活塞流反应器操作的槽或管式反应器。示例性反应器包括例如固定床反应器和流化床反应器的填充床反应器。一个或多个“反应区”可以设置在反应器中。如在本公开中所使用的“反应区”是指在反应器中发生特定反应的区域。举例来说,具有多个催化剂床的填充床反应器可以具有多个反应区,其中每个反应区由每个催化剂床的面积限定。

[0026] 如在本公开中所使用的“分离单元”是指任何分离装置,其至少部分地分离在处理流中彼此混合的一种或多种化学物质。举例来说,分离单元可以选择性地使不同化学物种彼此分离,形成一种或多种化学级分。分离单元的实例包括但不限于蒸馏塔、闪蒸罐、分离罐、分离壶、离心机、过滤装置、捕获器、洗涤器、膨胀装置、膜、溶剂萃取装置等。应当理解,本公开中所描述的分离方法可能不会将一种化学物质的全部与另一种化学成分的全部完全分开。应当理解,本公开中所描述的分离方法“至少部分地”将不同化学组分彼此分离,并且即使没有明确说明,但应当理解,分离可以仅包括部分分离。如在本公开中所使用的一种或多种化学成分可以与处理流“分离”以形成新处理流。一般来说,处理流可以进入分离单元并分成或分离成两种或更多种具有所期望组成的处理流。此外,在一些分离方法中,“轻质级分”和“重质级分”可以离开分离单元,其中一般来说,轻质级分流具有比重质级分流更低的沸点。

[0027] 应当理解,“反应流出物”一般是指在特定反应或分离之后离开分离单元、反应器或反应区并且一般具有与进入分离单元、反应器或反应区的物料流不同的组成的物料流。

[0028] 如在本公开中所使用的“催化剂”是指增加具体化学反应速率的任何物质。本公开中所描述的催化剂可以用于促进例如但不限于加氢脱金属、加氢脱硫、加氢脱氮、芳香族物裂化或其组合的各种反应。如本公开中所使用的“裂化”一般是指具有碳-碳键的分子通过使碳-碳键中的一个或多个断裂而分裂成超过一个分子,或从包括例如芳香族物的环状部分的化合物转化成不包括环状部分或比反应之前更饱和的化合物的化学反应。

[0029] 应当理解,当两条或更多条管线在图1和2的示意流程图中相交时,两个或更多个处理流“混合”或“组合”。混合或组合还可以包括通过将两个物料流直接引入相似反应器、分离装置或其它系统组件中进行的混合。

[0030] 应当理解,由如本公开中所描述的催化剂执行的反应可以从处理流中去除化学成分,例如仅化学成分的一部分。举例来说,加氢脱金属(HDM)催化剂可以从处理流中去除一

种或多种金属的一部分,加氢脱氮(HDN)催化剂可以去除处理流中存在的氮的一部分,而加氢脱硫(HDS)催化剂可以去除处理流中存在的硫的一部分。另外,例如具有脱芳构化(HDA)功能的加氢裂化催化剂的加氢裂化催化剂可以通过裂化那些芳香族部分来减少处理流中的芳香族部分的量。应当理解,在整个本公开中,当特定催化剂被称为具有特定功能时,其在功能上不必限于特定化学成分或部分的去除或裂化。举例来说,在本公开中鉴定为HDN催化剂的催化剂可以另外提供加氢裂化功能、HDA功能、HDS功能或其组合。

[0031] 应当进一步理解,可以针对物料流的组分命名物料流,并且所命名的物料流的组分可以是物料流的主要组分(例如占物料流含量的50wt.%、70wt.%、90wt.%、95wt.%或甚至95wt.%到物料流含量的100wt.%)。

[0032] 根据一个或多个实施例,纳米尺寸的中孔沸石可以通过具有2nm到50nm的平均孔径来表征为中孔。通过比较,可以用于加氢裂化催化剂的常规沸石含有微孔沸石,这意味着其平均孔径小于2nm,但可能不包括中孔。根据一个或多个实施例,本发明所公开的纳米尺寸的中孔沸石β的平均孔径可以是2nm到25nm、4nm到20nm、5nm到15nm、5nm到10nm或10nm到15nm。应当理解,除非另有说明,否则如在整个本公开中所使用的孔径与平均孔径有关。平均孔径可以由氮气物理吸附分析测定。此外,平均孔径可以通过透射电子显微镜(TEM)表征确认。

[0033] 在额外的实施例中,本文所描述的纳米尺寸的中孔沸石的孔隙体积可以是0.5mL/g到1.0mL/g。举例来说,纳米尺寸的中孔沸石β的实施例的孔隙体积可以是0.5mL/g到0.6mL/g、0.5mL/g到0.7mL/g、0.5mL/g到0.8mL/g、0.5mL/g到0.9mL/g、0.6mL/g到1.0mL/g、0.7mL/g到1.0mL/g、0.8mL/g到1.0mL/g或0.9mL/g到1.0mL/g。如本公开中所使用的"孔隙体积"是指所测量的总孔隙体积。

[0034] 在额外的实施例中,本文所描述的纳米尺寸的中孔沸石的表面积可以是500m^2/g到700m^2/g。举例来说,纳米尺寸的中孔沸石β的实施例的表面积可以是500m^2/g到550m^2/g、500m^2/g到600m^2/g、500m^2/g到650m^2/g、550m^2/g到700m^2/g、600m^2/g到700m^2/g或650m^2/g到700m^2/g。

[0035] 在不受其理论束缚的情况下,据相信,本发明所描述的纳米尺寸的中孔沸石和包括纳米尺寸的中孔沸石的加氢裂化催化剂的相对大的孔隙尺寸(即中孔隙)允许较大分子在沸石内部扩散,咸信这种情况增强催化剂的反应活性和选择性。随着孔径增加,含芳香族物的分子可以更容易地扩散到催化剂中,并且可以增加芳香族物裂化。举例来说,在一些常规实施例中,通过加氢处理催化剂转化的原料可以是减压瓦斯油、来自例如流化催化裂化反应器的轻循环油或来自例如焦化单元的焦化瓦斯油。这些油中的分子尺寸相比于例如粗和常压渣油的重油的分子尺寸而言相对小,所述重油可以是本发明所描述的方法和系统的原料。重油一般不能在常规沸石内部扩散以在位于沸石内部的活性位点上转化。因此,具有较大孔径的沸石(即中孔沸石)可以使重油的较大分子克服扩散限制,并且可以使重油的较大分子的反应和转化成为可能。

[0036] 除了包含中孔之外,本发明所描述的沸石的粒度可以小于或等于100nm(即为纳米尺寸)。如本文所描述的"纳米尺寸的"沸石或颗粒是指粒度小于或等于100nm的沸石或颗粒。本文所描述的纳米尺寸的中孔沸石β可以成形为一般可以呈球形或不规律小球形(即非球形)的颗粒。在实施例中,颗粒具有测量为位于单个沸石颗粒上的两个点之间的最大距离

的“粒度”。举例来说,球形颗粒的粒度等于其直径。在其它形状中,粒度测量为同一颗粒的两个最远点之间的距离,其中这些点可能位于颗粒的外表面上。颗粒的粒度可以是10nm到100nm、20nm到100nm、30nm到100nm、40nm到100nm、50nm到100nm、60nm到100nm、70nm到100nm、80nm到100nm、90nm到100nm、10nm到80nm、10nm到70nm、10nm到60nm、10nm到50nm、10nm到40nm、10nm到30nm或10nm到20nm。在不受理论束缚的情况下,据相信,相对小的粒度允许重油中的分子更容易地进入沸石上的活性位点。举例来说,增加的外表面积可能是由小粒度引起的,这可能会增加催化活性。

[0037] 应当理解,含有纳米尺寸的中孔沸石颗粒的催化剂还可以包括非纳米尺寸(即大于100nm)的、不含有中孔或两者的沸石。因此,应当理解,“纳米尺寸的中孔沸石颗粒”是指粒度小于或等于100nm并且含有中孔的沸石,并且不包括不具有这些特点的其它沸石。举例来说,当据说纳米尺寸的中孔沸石颗粒的粒度小于或等于100nm时,这种陈述仅是指粒度小于或等于100nm的纳米尺寸的沸石,并且未描述可以以大于100nm的粒度存在的其它沸石。

[0038] 本发明所描述的纳米尺寸的中孔沸石材料可以通过包含数个制造步骤的方法来产生,所述制造步骤可以包括以下中的一个或多个:形成或以其它方式提供于胶体混合物中的纳米尺寸的沸石β,用例如包含例如NaOH或氨的碱性水溶液的碱处理纳米尺寸的沸石颗粒,和/或用西曲溴铵(“CTAB”)处理纳米尺寸的沸石颗粒以形成中孔,并且随后通过例如洗涤、干燥、煅烧等的方法来分离纳米尺寸的中孔沸石β颗粒。

[0039] 在一个或多个实施例中,用于形成纳米尺寸的中孔沸石的合成方法可以以提供纳米尺寸的沸石结晶颗粒的步骤开始。纳米尺寸的沸石晶体可以处于胶体混合物中。提供包含纳米尺寸的沸石颗粒的胶体混合物的步骤可以包括例如但不限于制造于胶体混合物中的纳米尺寸的沸石颗粒或直接获得此类包含纳米尺寸的沸石颗粒的胶体混合物的过程。应当理解,多种方法可以供用于制造含有纳米尺寸的沸石颗粒的胶体混合物,并且在本公开中考虑未明确描述用于制造含有纳米尺寸的沸石颗粒的胶体混合物的方法。如本公开中所使用的“胶体混合物”是指至少两种材料的混合物,其中混合物具有细分状态以使得分散在介质中的分子或多分子颗粒具有介于约1纳米与1微米(μm)之间的至少一种尺寸。

[0040] 根据用于提供包含纳米尺寸的沸石颗粒的胶体混合物的一个或多个实施例,包含纳米尺寸的沸石颗粒的胶体混合物可以通过以下来产生:混合至少季铵盐、二氧化硅源材料、氧化铝源材料和水,并且高压处理含有至少季铵盐、二氧化硅源材料、氧化铝源材料和水的混合物以形成于胶体混合物中的纳米尺寸的沸石晶体。在一个实施例中,季铵盐可以是氢氧化四乙铵(TEAOH)。根据一个或多个实施例,含有至少季铵盐、二氧化硅源材料、氧化铝源材料和水的混合物可以具有一定摩尔比的这些内容物,即1摩尔氧化铝源材料、15摩尔到40摩尔(例如15摩尔到30摩尔或30摩尔到40摩尔)季铵盐、20摩尔到500摩尔(例如20摩尔到250摩尔或250摩尔到500摩尔)二氧化硅源材料和500摩尔到1000摩尔(例如500摩尔到750摩尔或750摩尔到100摩尔)水。根据一个实施例,可以将如先前在本公开中所描述的含有至少季铵盐、二氧化硅源材料、氧化铝源材料和水的混合物在100摄氏度(℃)到150℃(例如130℃到150℃或140℃)下以例如40转/分钟(rpm)到80rpm(例如60rpm)高压处理1天到7天以形成纳米尺寸的沸石晶体。在高压处理之前,可以使含有至少季铵盐、二氧化硅源材料、氧化铝源材料和水的混合物老化,例如通过在室温下搅拌4小时来进行。应当理解,视经高压处理的混合物的确切组分和待形成的所期望的沸石晶体结构而定,可以在一定程度上

修改所描述的高压处理和老化步骤。

[0041] 在一个或多个实施例中,将含有纳米尺寸的沸石晶体的混合物与例如碱性水溶液(例如含有NaOH或氨)的碱和溴化西曲铵中的一种或多种组合,形成第二混合物。举例来说,可以将基础水溶液(例如NaOH或于水中的氨)添加到含有纳米尺寸的沸石晶体的混合物中,并且然后可以随后添加溴化西曲铵。在一个或多个实施例中,碱性水溶液浓度可以是碱的0.05M到2M,并且溴化西曲铵与沸石的重量比可以是0.1到1.5。然后,可以将这种第二混合物加热到高温持续一段加热时间以在纳米尺寸的沸石晶体中形成中孔。举例来说,高温可以是100℃到150℃,并且加热时间段可以是1天到5天。接着,可以将纳米尺寸的沸石晶体与第二混合物的其它内容物分离以产生适用于制造催化剂的纯或近乎纯的纳米尺寸的中孔沸石β颗粒。根据一个或多个实施例,分离可以包含固体/液体分离技术(例如离心、过滤等),随后用水洗涤,在例如100℃下干燥数小时时段,并且然后通过暴露于至少400℃(例如500℃到600℃)的温度持续数小时(例如3小时到6小时)来进行煅烧。

[0042] 根据本文所描述的一个或多个实施例,CTAB、碱或两者都可以直接添加到第一混合物中。因此,如在一些常规沸石制造方法中需要的那样,本发明所公开的方法可能不会分离、洗涤、干燥和煅烧所生产的沸石颗粒。这个方面可以降低合成成本。在额外的实施例中,如在通过常规技术制造中孔中有时需要的那样,本发明所公开的方法可能在中孔生产步骤中不利用例如乙酸的pH调节材料。

[0043] 根据一个或多个实施例,可以将本发明所公开的纳米尺寸的中孔沸石β掺入催化剂中。如随后所详细描述,催化剂可以在重油预处理中用作加氢裂化催化剂。如此,包括纳米尺寸的中孔沸石β的催化剂在本文中可以被称为“加氢裂化催化剂”。然而,应当理解,尽管在预处理(例如加氢处理)重油的情形下描述了加氢裂化催化剂,但本文所描述的加氢裂化催化剂可以用于用以生产其它石化产物的其它催化反应。

[0044] 在一个或多个实施例中,加氢裂化催化剂可以包含本发明所描述的纳米尺寸的中孔沸石颗粒、一种或多种金属氧化物载体材料和一种或多种金属催化剂。本发明所描述的加氢裂化催化剂可以具有包含10wt.%到80wt.%一种或多种金属氧化物载体材料(例如氧化铝)、18wt.%到32wt.%金属催化剂材料和10wt.%到60wt.%纳米尺寸的中孔沸石颗粒的材料组成。

[0045] 金属催化剂材料可以包含来自周期表的IUPAC第5、6、8、9或10族的一种或多种金属。举例来说,加氢裂化催化剂可以包含来自IUPAC第5或6族的一种或多种金属和来自周期表的IUPAC第8、9或10族的一种或多种金属。举例来说,加氢裂化催化剂可以包含来自IUPAC第6族的钼或钨和来自IUPAC第8、9或10族的镍或钴。在一个实施例中,加氢裂化催化剂可以包含钨和镍金属催化剂。在另一个实施例中,加氢裂化催化剂可以包含钼和镍金属催化剂。举例来说,在一个实施例中,加氢裂化催化剂可以包含20wt.%到26wt.%钨的硫化物或氧化物、4wt.%到6wt.%镍的氧化物或硫化物、10wt.%到70wt.%例如氧化铝的金属氧化物载体材料和10wt.%到60wt.%纳米尺寸的中孔沸石β。在另一个实施例中,加氢裂化催化剂可以包含14wt.%到16wt.%钼的氧化物或硫化物、4wt.%到6wt.%镍的氧化物或硫化物、20wt.%到80wt.%例如氧化铝的金属氧化物载体材料和10wt.%到60wt.%纳米尺寸的中孔沸石β。

[0046] 所描述的加氢裂化催化剂可以通过提供纳米尺寸的中孔沸石颗粒和将纳米尺寸

的中孔沸石颗粒与一种或多种催化金属浸渍在一起或通过将中孔沸石与其它组分共混和来制造。在一个实施例中,可以混合中孔沸石、活性氧化铝(例如勃姆石氧化铝(boehmite alumina))和粘合剂(例如酸胶溶氧化铝)。可以添加适量的水以形成可以使用挤出机挤出的粘团。可以将挤出物在80℃到120℃下干燥4小时到10小时,并且然后在500℃到600℃下煅烧4小时到6小时。然后,可以向包括纳米尺寸的中孔沸石的这种氧化铝载体材料中添加例如Mo、Ni、W或Ni的氧化物或硫化物的金属催化剂材料。举例来说,在一个实施例中,可以将载体材料与一种或多种金属浸渍在一起以形成加氢裂化催化剂。根据所描述的实施例,载体材料的浸渍可以包含使载体材料与包含一种或多种金属催化剂前体的溶液接触。举例来说,可以将载体材料浸没在包含一种或多种金属催化剂前体的溶液中,浸渍方法有时称为饱和浸渍。在饱和浸渍的实施例中,可以将载体浸没在一定量的包含金属催化剂前体的溶液中,所述量是载体所吸收的溶液的2到4倍,并且随后去除剩余溶液。根据另一个实施例,浸渍可以通过有时称为毛细管浸渍或干式浸渍的初期湿润浸渍来进行。在初期湿润浸渍的实施例中,使含金属催化剂前体的溶液与载体接触,其中溶液的量约等于载体的孔隙体积,并且毛细管动作可以将溶液吸入孔隙中。在使载体材料与溶液接触之后,可以在至少500℃(例如500℃到600℃)的温度下煅烧载体材料持续至少3小时(例如3小时到6小时)的时间。举例来说,煅烧可以处于500℃的温度下持续4小时。一般来说,浸渍过程将允许金属催化剂附着到载体材料(即沸石和金属氧化物载体)上。金属催化剂前体可以包括Ni、W、Mo、Co中的一个或多个,并且在浸渍之后,以包含Ni、W、Mo、Co或其组合的化合物的形式存在于催化剂载体上。当需要两种金属催化剂时,可以利用两种或更多种金属催化剂前体。然而,一些实施例仅可以包括Ni、W、Mo或Co中的一个。举例来说,如果需要W-Ni催化剂,则催化剂载体材料可以由六水合硝酸镍(即$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)与偏钨酸铵(即$(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$)的混合物浸渍。尽管应当理解,本公开的范围不应当受所选择的金属催化剂前体限制,但是其它合适的金属催化剂前体可以包括六水合硝酸钴($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)、七钼酸氨($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$)或钼酸铵($(NH_4)_2MoO_4$)。在浸渍之后,所浸渍的金属催化剂可以以例如$WO_3$、$MoO_3$、NiO和CoO的金属氧化物的形式存在,并且在本公开中被称为“金属催化剂材料”。尽管这些金属催化剂材料可以包括金属氧化物,但应当了解,金属催化剂材料不同于催化剂的金属氧化物载体材料,在一些实施例中,所述催化剂的金属氧化物载体材料可以是氧化铝。

[0047] 如本文所描述,纳米尺寸的中孔沸石β可以在提质加工例如原油的重油中用作加氢裂化催化剂。所述提质方法可以是在其它石化处理之前的预处理步骤,例如利用例如蒸汽裂化、加氢裂化、热裂化或流化催化裂化中的一个或多个进行的精炼操作。一般来说,提质方法可以从重油中去除氮、硫和一种或多种金属的至少一部分中的一种或多种,并且可以另外分裂重油中的芳香族部分。根据一个或多个实施例,可以用加氢脱金属催化剂(在本公开中有时称为“HDM催化剂”)、过渡催化剂、加氢脱氮催化剂(在本公开中有时称为“HDN”催化剂)和加氢裂化催化剂处理重油。HDM催化剂、过渡催化剂、HDN催化剂和加氢裂化催化剂可以串联定位,或含于例如具有多个床的填充床反应器的单个反应器中,或含于串联布置的两个或更多个反应器中。

[0048] 现在参考图1,示意性地描绘了预处理系统,其包括HDM反应区106、过渡反应区108、HDN反应区110和加氢裂化反应区120中的一个或多个。根据本公开的实施例,重油进料流101可以与氢气流104混合。氢气流104可以包含来自再循环处理气体组分流113的未用完

氢气、来自氢气进料流114的补充氢气或两者,以形成预处理催化剂输入流105。在一个或多个实施例中,可以将预处理催化剂输入流105加热到350摄氏度(℃)到450℃的处理温度。预处理催化剂输入流105可以进入并通过一系列反应区,包括HDM反应区106、过渡反应区108、HDN反应区110和加氢裂化反应区120。HDM反应区106包含HDM催化剂,过渡反应区108包含过渡催化剂,HDN反应区110包含HDN催化剂,而加氢裂化反应区120包含有包含纳米尺寸的中孔沸石的加氢裂化催化剂。

[0049] 所描述的系统和方法适用于广泛多种的重油进料(于重油进料流101中),包括使用催化加氢处理预处理方法的原油、减压渣油、沥青砂、沥青和减压瓦斯油。举例来说,当重油进料是原油时,其美国石油协会(API)比重可以大于或等于25度,例如25度到50度、25度到30度、30度到35度、35度到40度、40度到45度、45度到50度或这些范围的任意组合。举例来说,所用重油进料可以是阿拉伯重质原油或阿拉伯轻质原油。举例来说,阿拉伯重质原油的典型性质示于表1中。

[0050] 表1-阿拉伯重质出口原料

[0051]

分析	单位	值
美国石油协会（API）比重	度	27
密度	克/立方厘米（g/cm^3）	0.8904
硫含量	重量百分比（wt.%）	2.83
镍	重量百万分率（ppmw）	16.4
钒	ppmw	56.4
NaCl 含量	ppmw	<5
康拉逊**残**碳	wt.%	8.2
（Conradson Carbon **Residue**；**CCR**）		
C_5 沥青质	wt.%	7.8

[0052]

C_7 沥青质	wt.%	4.2

[0053] 仍然参考图1,描绘了预处理系统,其是其中可以利用本文所描述的纳米尺寸的中孔沸石的系统的实例。根据图1的实施例,可以将预处理催化剂输入流105引入预处理反应器130中。根据一个或多个实施例,预处理反应器130可以包含串联布置的多个反应区(例如HDM反应区106、过渡反应区108、HDN反应区110和加氢裂化反应区120),并且这些反应区中的每一个都可以包含催化剂床。在此类实施例中,预处理反应器130包含在HDM反应区106中包含HDM催化剂的HDM催化剂床、在过渡反应区108中包含过渡催化剂的过渡催化剂床、在HDN反应区110中包含HDN催化剂的HDN催化剂床和在加氢裂化反应区120中包含加氢裂化催化剂的加氢裂化催化剂床。

[0054] 根据一个或多个实施例,将包含重油的预处理催化剂输入流105引入HDM反应区106中并接触HDM催化剂。HDM催化剂与预处理催化剂输入流105的接触可以去除预处理催化剂输入流105中存在的金属的至少一部分。在与HDM催化剂接触之后,预处理催化剂输入流105可以转化成HDM反应流出物。与预处理催化剂输入流105的含量相比,HDM反应流出物可以具有降低的金属含量。举例来说,HDM反应流出物可以具有比预处理催化剂输入流105少至少70wt.%、至少80wt.%或甚至至少90wt.%的金属。

[0055] 根据一个或多个实施例,HDM反应区106的加权平均床温可以是350℃到450℃,例如370℃到415℃,并且压力可以是30巴到200巴,例如90巴到110巴。HDM反应区106包含HDM催化剂,并且HDM催化剂可以填充整个HDM反应区106。

[0056] HDM催化剂可以包含来自周期表的国际纯化学和应用化学联合会(IUPAC)第5、6或8-10族的一种或多种金属。举例来说,HDM催化剂可以包含钼。HDM催化剂可以进一步包含载体材料,并且金属可以设置在载体材料上。在一个实施例中,HDM催化剂可以包含于氧化铝载体上的钼金属催化剂(有时称为"Mo/Al_2O_3催化剂")。在整个本公开中应当理解,所公开的催化剂中的任一种中所含的金属可以以硫化物或氧化物或甚至其它化合物形式存在。

[0057] 在一个实施例中,HDM催化剂可以包括于载体材料上的金属硫化物,其中金属选自由周期表的IUPAC第5、6和8-10族元素和其组合组成的组。载体材料可以是γ-氧化铝或二氧化硅/氧化铝挤出物、球体、圆柱体、珠粒、丸粒和其组合。

[0058] 在一个实施例中,HDM催化剂可以包含γ-氧化铝载体,其表面积是100m^2/g到160m^2/g(例如100m^2/g到130m^2/g或130m^2/g到160m^2/g)。HDM催化剂可以最佳地描述为具有相对大的孔隙体积,例如至少0.8cm^3/g(例如至少0.9cm^3/g或甚至至少1.0cm^3/g)。HDM催化剂的孔径可以主要是大孔的(即孔径大于50nm)。这可以为捕捉HDM催化剂表面上的金属和任选的掺杂物提供大容量。在一个实施例中,掺杂物可以选自由硼、硅、卤素、磷和其组合组成的组。

[0059] 在一个或多个实施例中,HDM催化剂可以包含0.5wt.%到12wt.%钼的氧化物或硫化物(例如2wt.%到10wt.%或3wt.%到7wt.%钼的氧化物或硫化物)和88wt.%到99.5wt.%氧化铝(例如90wt.%到98wt.%或93wt.%到97wt.%氧化铝)。

[0060] 在不受理论束缚的情况下,在一些实施例中,据相信,在HDM反应区106中的反应期间,首先通过催化剂使用氢气使重油中存在的卟啉类化合物氢化以产生中间体。在这种初级氢化之后,用氢还原卟啉分子中心中存在的镍或钒,并且然后用硫化氢(H_2S)进一步还原成对应硫化物。将最终金属硫化物沉积于催化剂上,从而从原始原油中去除金属硫化物。还从含硫有机化合物中去除硫。这是通过平行途径执行的。这些平行反应的速率可以取决于所考虑的硫物种。总的来说,氢用于萃取硫,所述硫在过程中转化成H_2S。剩余无硫烃片段保留在液态烃流中。

[0061] 可以将HDM反应流出物从HDM反应区106传递到其接触过渡催化剂的过渡反应区108。过渡催化剂与HDM反应流出物的接触可以去除HDM反应流出物流中存在的金属的至少一部分,并且可以去除HDM反应流出物流中存在的氮的至少一部分。在与过渡催化剂接触之后,将HDM反应流出物转化成过渡反应流出物。与HDM反应流出物相比,过渡反应流出物可以具有降低的金属含量和氮含量。举例来说,过渡反应流出物可以具有比HDM反应流出物少至少1wt.%、至少3wt.%或甚至至少5wt.%的金属含量。另外,过渡反应流出物可以具有比HDM反应流出物少至少10wt.%、至少15wt.%或甚至至少20wt.%的氮。

[0062] 根据实施例,过渡反应区108的加权平均床温是约370℃到440℃。过渡反应区108包含过渡催化剂,并且过渡催化剂可以填充整个过渡反应区108。

[0063] 在一个实施例中,过渡反应区108可操作地从HDM反应流出物流中去除一定量的金属组分和一定量的硫组分。过渡催化剂可以包含呈挤出物形式的氧化铝基载体。

[0064] 在一个实施例中,过渡催化剂包含来自IUPAC第6族的一种金属和来自IUPAC第8-

10族的一种金属。实例IUPAC第6族金属包括钼和钨。实例IUPAC第8-10族金属包括镍和钴。举例来说,过渡催化剂可以在二氧化钛载体上包含Mo和Ni(有时称为“Mo-Ni/Al_2O_3催化剂”)。过渡催化剂还可以含有选自由硼、磷、卤素、硅和其组合组成的组的掺杂物。过渡催化剂的表面积可以是140m^2/g到200m^2/g(例如140m^2/g到170m^2/g或170m^2/g到200m^2/g)。过渡催化剂的中孔隙体积可以是0.5cm^3/g到0.7cm^3/g(例如0.6cm^3/g)。过渡催化剂一般可以包含孔径在12nm到50nm范围内的中孔结构。这些特征提供HDM与HDS中的平衡活性。

[0065] 在一个或多个实施例中,过渡催化剂可以包含10wt.%到18wt.%钼的氧化物或硫化物(例如11wt.%到17wt.%或12wt.%到16wt.%钼的氧化物或硫化物)、1wt.%到7wt.%镍的氧化物或硫化物(例如2wt.%到6wt.%或3wt.%到5wt.%镍的氧化物或硫化物)和75wt.%到89wt.%氧化铝(例如77wt.%到87wt.%或79wt.%到85wt.%氧化铝)。

[0066] 可以将过渡反应流出物从过渡反应区108传递到其接触HDN催化剂的HDN反应区110。HDN催化剂与过渡反应流出物的接触可以去除过渡反应流出物流中存在的氮的至少一部分。在与HDN催化剂接触之后,可以将过渡反应流出物转化成HDN反应流出物。与过渡反应流出物相比,HDN反应流出物可以具有降低的金属含量和氮含量。举例来说,相对于过渡反应流出物而言,HDN反应流出物可以具有至少80wt.%、至少85wt.%或甚至至少90wt.%氮含量降低。在另一个实施例中,相对于过渡反应流出物而言,HDN反应流出物可以具有至少80wt.%、至少90wt.%、或甚至至少95wt.%硫含量降低。在另一个实施例中,相对于过渡反应流出物而言,HDN反应流出物可以具有至少25wt.%、至少30wt.%或甚至至少40wt.%芳香族物含量降低。

[0067] 根据实施例,HDN反应区110的加权平均床温可以是370℃到440℃。HDN反应区110可以包含HDN催化剂,并且HDN催化剂可以填充整个HDN反应区110。

[0068] 在一个实施例中,HDN催化剂可以包括于载体材料上的金属氧化物或硫化物,其中金属选自由周期表的IUPAC第5、6和8-10族和其组合组成的组。载体材料可以包括呈挤出物、球体、圆柱体和丸粒形式的γ-氧化铝、中孔氧化铝、二氧化硅或两者。

[0069] 根据一个或多个实施例,HDN催化剂可以含有表面积为180m^2/g到240m^2/g(例如180m^2/g到210m^2/g或210m^2/g到240m^2/g)的γ氧化铝基载体。HDN催化剂的这种相对大的表面积可以允许较小的孔隙体积(例如小于1.0cm^3/g、小于0.95cm^3/g或甚至小于0.9cm^3/g)。在一个实施例中,HDN催化剂含有来自IUPAC第6族的至少一种金属(例如钼)和来自IUPAC第8-10族的至少一种金属(例如镍)。HDN催化剂还可以包括选自由硼、磷、硅、卤素和其组合组成的组的至少一种掺杂物。在一个或多个实施例中,钴可以用于增加HDN催化剂的脱硫。在一个或多个实施例中,与HDM催化剂相比,HDN催化剂具有更高的用于活性相的金属负载量。这种增加的金属负载量可以引起催化活性增加。在一个或多个实施例中,HDN催化剂包含镍和钼,并且具有0.1到0.3(例如0.1到0.2或0.2到0.3)的镍与钼的摩尔比(Ni/(Ni+Mo))。在包括钴的实施例中,(Co+Ni)/Mo的摩尔比可以介于0.25到0.85(例如0.25到0.5或0.5到0.85)范围内。

[0070] 根据本发明所描述的实施例,可以通过将例如氧化铝的载体材料与例如酸胶溶氧化铝的粘合剂混合来产生HDN催化剂。可以将水或另一种溶剂添加到载体材料与粘合剂的混合物中以形成可挤出相,然后将所述可挤出相挤出成所期望的形状。可以将挤出物在高温(例如高于100℃,例如110℃)下干燥,并且然后在合适温度(例如在至少400℃、至少500

℃,例如550℃的温度下)煅烧。可以将所煅烧的挤出物与含有催化剂前体材料的水溶液一起浸渍,所述催化剂前体材料例如包括Mo、Ni或其组合的前体材料。举例来说,水溶液可以含有七钼酸铵、硝酸镍和磷酸以形成包含有包含钼、镍和磷的化合物的HDN催化剂。

[0071] 根据一个或多个实施例,HDN催化剂可以包含10wt.%到18wt.%钼的氧化物或硫化物(例如13wt.%到17wt.%或14wt.%到16wt.%钼的氧化物或硫化物)、2wt.%到8wt.%镍的氧化物或硫化物(例如3wt.%到7wt.%或4wt.%到6wt.%镍的氧化物或硫化物)和74wt.%到88wt.%氧化铝(例如76wt.%到84wt.%或78wt.%到82wt.%氧化铝)。

[0072] 以与HDM催化剂类似的方式并且再次不打算受任何理论束缚,据相信,加氢脱氮和加氢脱芳构化可以通过相关反应机制起作用。两者都涉及一定程度的氢化。对于加氢脱氮,有机氮化合物通常呈杂环结构形式,杂原子为氮。在去除氮杂原子之前,这些杂环结构可以是饱和的。类似地,加氢脱芳构化涉及芳香环饱和。这些反应中的每一个可以在催化剂类型中的每一个上发生到不同量,因为所述催化剂选择性地优于其它催化剂有利于一种类型的转移并且因为转移具有竞争性。

[0073] 仍然参考图1,可以将HDN反应流出物从HDN反应区110传递到其接触上文所描述的加氢裂化催化剂的加氢裂化反应区120。加氢裂化催化剂与HDN反应流出物的接触可以降低HDN反应流出物中存在的芳香族物含量。在与加氢裂化催化剂接触之后,将HDN反应流出物转化成预处理催化剂反应流出物流109。与HDN反应流出物相比,预处理催化剂反应流出物流109可以具有降低的芳香族物含量。举例来说,预处理催化剂反应流出物流109可以具有比HDN反应流出物少至少50wt.%、至少60wt.%或甚至至少80wt.%芳香族物含量。

[0074] 根据所描述的一个或多个实施例,HDM催化剂:过渡催化剂:HDN催化剂:加氢裂化催化剂的体积比可以是5—20:5—30:30—70:5—30(例如5—15:5—15:50—60:15—20或约10:10:60:20的体积比)。催化剂的比率可以至少部分地取决于所处理的油原料中的金属含量。

[0075] 仍然参考图1,预处理催化剂反应流出物流109可以进入分离单元112并且可以分离成再循环处理气体组分流113和中间液体产物流115。在一个实施例中,还可以纯化预处理催化剂反应流出物流109以去除硫化氢和其它处理气体以提高待在再循环处理气体组分流113中再循环的氢气的纯度。过程中所消耗的氢气可以通过添加来自氢气进料流114的新鲜氢气来补偿,所述新鲜氢气可以衍生自蒸汽或石脑油重整器或其它来源。再循环处理气体组分流113和新鲜补充氢气进料流114可以组合以形成氢气流104。在一个实施例中,可以在闪蒸容器116中闪蒸来自过程的中间液体产物流115以分离轻质烃级分流117和预处理最终液体产物流118;然而,应当理解,这种闪蒸步骤是任选的。在一个实施例中,轻质烃级分流117充当再循环物,并与新鲜轻质烃稀释物流102混合以产生轻质烃稀释物流103。新鲜轻质烃稀释物流102可以用于根据需要向过程提供补充稀释物以便帮助进一步减少预处理反应器130中的催化剂中的一种或多种的失活。

[0076] 在一个或多个实施例中,与重油进料流101相比,预处理催化剂反应流出物流109、中间液体产物流115和预处理最终液体产物流118中的一种或多种可以具有降低的芳香族物含量。另外,在实施例中,与重油进料流101相比,预处理催化剂反应流出物流109、中间液体产物流115和预处理最终液体产物流118中的一种或多种可以具有大大降低的硫、金属、沥青质、康拉逊碳、氮含量或其组合,以及增加的API和增加的石脑油、中间和减压馏分油产

率。

[0077] 根据一个或多个实施例,相对于重油进料流101而言,预处理催化剂反应流出物流109可以具有至少80wt.%氮减少、至少90wt.%氮减少或甚至至少95wt.%氮减少。根据另一个实施例,相对于重油进料流101而言,预处理催化剂反应流出物流109可以具有至少85wt.%硫减少、至少90wt.%硫减少或甚至至少99wt.%硫减少。根据另一个实施例,相对于重油进料流101而言,预处理催化剂反应流出物流109可以具有至少70wt.%芳香族物含量减少、至少80wt.%芳香族物含量减少或甚至至少85wt.%芳香族物含量减少。根据另一个实施例,相对于重油进料流101而言,预处理催化剂反应流出物流109可以具有至少80wt.%金属减少、至少90wt.%金属减少或甚至至少99wt.%金属减少。

[0078] 仍然参考图1,在各种实施例中,预处理催化剂反应流出物流109、中间液体产物流115和预处理最终液体产物流118中的一种或多种可以适用作例如如图2中所示的精炼过程的提质燃料流203,如在本公开中随后所描述。如在本公开中所使用的预处理催化剂反应流出物流109、中间液体产物流115和预处理最终液体产物流118中的一种或多种可以被称为“提质燃料”,如参考图2所描述,其可以在下游处通过精炼来处理。

[0079] 现在参考图2,描绘了蒸汽裂化和分离系统。可以将提质燃料流203传递到蒸汽裂化器单元248。蒸汽裂化器单元248可以包括对流区250和裂解区251。可以将较低沸点的燃料级分流203连同蒸汽205一起传递到对流区250中。在对流区250中,可以将提质燃料流203预加热到例如400℃到650℃的所期望的温度。然后,可以将对流区250中存在的提质燃料流203的内容物传递到进行蒸汽裂化的裂解区251中。蒸汽裂化流出物流207可以离开蒸汽裂化器单元248并且通过热交换器208,在所述热交换器208中例如水或裂解燃料油的处理流体209冷却蒸汽裂化流出物流207以形成冷却蒸汽裂化流出物流210。蒸汽裂化的流出物流207和冷却蒸汽裂化流出物流210可以包括裂化烃类材料的混合物,所述裂化烃类材料的混合物可以分离成包括在一个或多个系统产物流中的一种或多种石化产物。举例来说,蒸汽裂化流出物流207和冷却蒸汽裂化流出物流210可以包括燃料油、汽油、混合丁烯、丁二烯、丙烯、乙烯、甲烷和氢气中的一种或多种,以上各者可以进一步与来自蒸汽裂化的水混合。

[0080] 根据一个或多个实施例,裂解区251可以在700℃到900℃的温度下操作。裂解区251可以以0.05秒到2秒的滞留时间操作。蒸汽205与提质燃料流203的质量比可以是0.3:1到2:1。

[0081] 冷却蒸汽裂化流出物流210可以通过分离单元211分离成系统产物流。举例来说,分离单元211可以是蒸馏塔,所述蒸馏塔将冷却蒸汽裂化流出物流210的内容物分离成燃料油流212、汽油流213、混合丁烯流214、丁二烯流215、丙烯流216、乙烯流217、甲烷流218和氢气流219的一种或多种。如在本公开中所使用的系统产物流(例如燃料油流212、汽油流213、混合丁烯流214、丁二烯流215、丙烯流216、乙烯流217和甲烷流218)可以称为系统产物,有时用作后续化学处理中的进料。

[0082] 根据一个或多个实施例,至少5wt.%、10wt.%或甚至15wt.%提质燃料流203的沸点可以是540℃或更高。在例如不包含有包含本发明所描述的纳米尺寸的中孔沸石β的加氢裂化催化剂的常规系统的常规系统中,由于过量焦炭形成和非平稳蒸汽裂化操作,所以可能需要从图2中描绘的蒸汽裂化过程排出这种540℃+级分。然而,在使用本发明所描述的包含本发明所描述的纳米尺寸的中孔沸石β的加氢裂化催化剂的情况下,可以在提质燃料流

203中以wt.%减少这种540℃+级分。由于减少了540℃+级分,因此蒸汽裂化效率更高。在不受理论束缚的情况下,据相信,本发明所描述并且包括于加氢裂化催化剂中的沸石β中的中孔的相对小粒度和存在可以促成更好地转化(例如芳香族还原)重油进料流101中的540℃+级分,这是因为这些相对大的分子(例如540℃+残基)可以进入活性位点,并且因此转化成轻质级分,所述轻质级分更轻易地通过蒸汽裂化来转化,因此产生更多轻烯烃。

[0083] 实例

[0084] 通过以下实例进一步阐明用于生产纳米尺寸的中孔沸石β的方法的各种实施例。实例本质上为说明性的并且不应被理解为限制本公开的主题。

[0085] 实例1-合成本发明所公开的纳米尺寸的中孔沸石β

[0086] 为了形成纳米尺寸的沸石β,分别使用气相二氧化硅(AEROSIL® 200,可以从赢创工业(Evonic Industries)获得)、铝粉和氢氧化四乙铵(TEAOH)(35wt.%水溶液,可以从奥德里奇(Aldrich)获得)作为二氧化硅源、铝源和模板剂。前体凝胶具有15-40TEAOH:20-500SiO_2:Al_2O_3:500-1000H_2O的氧化物摩尔组合比。将金属铝溶解于含TEAOH水溶液的一部分中以形成澄清溶液,并且然后将其添加到由气相二氧化硅制成的浆料和含TEAOH水溶液的另一部分中。将所形成的硅铝酸盐流体凝胶在烧杯中在周围温度下搅拌4小时,并且然后转移到衬有聚四氟乙烯(PTFE)的不锈钢高压釜中。在烘箱中在静态下或在旋转烘箱中以60rpm在旋转状态下在100℃到150℃下进行1-7小时结晶。

[0087] 接着,通过在搅拌下在室温下组合纳米尺寸的沸石β与0.05—2M NaOH或氨水溶液持续4小时到24小时来用碱水溶液(NaOH或氨)处理所产生的纳米尺寸的沸石β。然后,向混合物中添加溴化西曲铵,其中溴化西曲铵与沸石的重量比是0.1到1.5,并将混合物在室温下搅拌4小时到24小时。接着,将这种混合物在100℃到150℃下高压处理1天到5天,在纳米尺寸的沸石β中形成中孔。然后,将混合物分离并用纯净水洗涤三次,并且接着在100℃下干燥隔夜,随后在500℃到600℃下煅烧3-6小时。

[0088] 实例2-表征本发明所公开的纳米尺寸的中孔沸石β

[0089] 如实例1中所描述合成合成条件对纳米尺寸的沸石β和纳米尺寸的中孔沸石β主要性质的影响,并在实验室中进行研究。通过BET、XRD、TEM、NMR等表征了纳米尺寸的沸石和纳米尺寸的中孔沸石β的主要性质,并且结果分别总结于表2A、2B和3中。

[0090] 表2A

[0091]

样品编号	1	2	3	4
合成条件	静态	在60rpm下旋转	静态	在60rpm下旋转
起始凝胶组成				
SiO_2/Al_2O_3摩尔比	41.6	50	50	50
TEAOH/Si摩尔比	0.2	0.6	0.2	0.4
H_2O/Al_2O_3摩尔比	800	1000	700	1000
合成条件				
温度,℃	140	140	140	140
时间,天	6	6	8	8
产物主要性质				
XRD	β	β	β	β

根据TEM的平均粒度,nm	450	35	550	120

[0092] 表2B

[0093]

样品编号	5	6	7	8
合成条件	在 60 rpm 下旋转	在 60 rpm 下旋转	在 60 rpm 下旋转	在 60 rpm 下旋转
起始凝胶组成				
SiO_2/Al_2O_3 摩尔比	41.6	50	50	50
TEAOH/Si 摩尔比	0.4	0.6	0.6	0.6
H_2O/Al_2O_3 摩尔比	750	750	500	500
合成条件				
温度，℃	140	140	140	140
时间，天	5	3	4	3

[0094]

产物主要性质				
XRD	β	β	β	β
根据 TEM 的平均粒度，nm	45	38	32	40

[0095] 表3

[0096]

样品编号	9	10	11	12	13
起始纳米沸石样品编号	1	5	2	4	7
纳米中孔沸石起始凝胶组成					
SDA/沸石重量比	1	1	1	1	1
H_2O/沸石重量比	30	30	30	30	30
NaOH/沸石重量比	0.1	0.1	0.05	0.05	0.1
NaOH,浓度(M)	0.1	0.1	0.05	0.05	0.1
高压釜中的处理条件					
温度,℃	120	120	120	120	120
时间,天	7	7	7	7	7
最终产物的主要性质					
根据TEM的粒度,nm	470	70	43	100	25
XRD	沸石	沸石	沸石	沸石	沸石
表面积(m^2/g)	430	510	500	580	510
孔隙体积(ml/g)	0.4	0.92	0.53	0.9	0.95
孔径(nm)	3.7	7.2	4.2	6.2	7.5

[0097] 应当注意,随附权利要求书中的一项或多项利用术语“其中”作为过渡短语。出于定义本发明技术的目的,应当注意,在权利要求书中引入这个术语作为开放式过渡短语,所述开放式过渡短语用于引入结构的一系列特征的叙述并且应当以与更常用的开放式前导词术语“包含”同样的方式解释。

[0098] 应当理解,赋予性质的任何两个定量值可以构成所述性质的范围,并且本文考虑了由给定性质的所有规定的定量值形成的范围的所有组合。

[0099] 对于所属领域的技术人员应当显而易见的是,可以在不脱离所要求保护的主题的

精神和范围的情况下对所描述的实施例作出各种修改。因此,希望本说明书涵盖对各种所描述的实施例的修改和改变,其条件是所述修改和改变是在所附权利要求书和其等效方案的范围内。

[0100] 本发明所描述的主题可以包括一个或多个方面,所述一个或多个方面不应被视为对本公开的教导的限制。第一方面可以包括纳米尺寸的中孔沸石颗粒,其包含:包含直径小于或等于2nm的多个微孔和BEA框架类型的微孔框架;和直径大于2nm并且小于或等于50nm的多个中孔;其中纳米尺寸的中孔沸石颗粒的粒度小于或等于100nm。

[0101] 第二方面可以包括用于合成纳米尺寸的中孔沸石颗粒的方法,所述方法包含:组合第一混合物与碱或溴化西曲铵中的一种或多种以形成第二混合物,其中第一混合物包含粒度小于或等于100nm的一个或多个纳米尺寸的沸石颗粒;并且将第二混合物加热到高温持续一段加热时间以在纳米尺寸的沸石颗粒中形成中孔。

[0102] 第三方面可以包括催化剂,其包含:一个或多个纳米尺寸的中孔沸石颗粒,其各自包含:包含直径小于或等于2nm的多个微孔和BEA框架类型的微孔框架;和直径大于2nm并且小于或等于50nm的多个中孔;其中纳米尺寸的中孔沸石颗粒的粒度小于或等于100nm;金属氧化物载体材料;和一种或多种金属催化剂材料。

[0103] 第四方面可以包括用于提质重油的方法,所述方法包含:通过使重油与包含一个或多个纳米尺寸的中孔沸石颗粒的加氢裂化催化剂接触来降低重油中的芳香族物含量,所述一个或多个纳米尺寸的中孔沸石颗粒各自包含:包含直径小于或等于2nm的多个微孔和BEA框架类型的微孔框架;和直径大于2nm并且小于或等于50nm的多个中孔;其中纳米尺寸的中孔沸石颗粒的粒度小于或等于100nm。

[0104] 第五方面可以包括加氢处理系统,其包含:加氢脱金属催化剂、过渡催化剂或加氢脱氮催化剂中的一种或多种;和位于加氢脱金属催化剂、过渡催化剂或加氢脱氮催化剂中的一种或多种下游的加氢裂化催化剂,加氢裂化催化剂包含纳米尺寸的中孔沸石颗粒,其中每个纳米尺寸的中孔沸石颗粒包含:包含直径小于或等于2nm的多个微孔和BEA框架类型的微孔框架;和直径大于2nm并且小于或等于50nm的多个中孔;其中纳米尺寸的中孔沸石颗粒的粒度小于或等于100nm。

[0105] 另一个方面包括前述方面中的任一个,其中纳米尺寸的中孔沸石颗粒的孔隙体积是0.5mL/g到1.0mL/g。

[0106] 另一个方面包括前述方面中的任一个,其中纳米尺寸的中孔沸石颗粒的表面积是500m^2/g到700m^2/g。

[0107] 另一个方面包括前述方面中的任一个,其中纳米尺寸的中孔沸石颗粒的平均孔径是5nm到15nm。

[0108] 另一个方面包括前述方面中的任一个,其进一步包含通过包含以下的方法形成第一混合物:组合至少季铵盐、二氧化硅源材料、氧化铝源材料和水以形成前体混合物;并且高压处理前体混合物以形成由第一混合物构成的纳米尺寸的沸石颗粒。

[0109] 另一个方面包括前述方面中的任一个,其中第一混合物处于胶体混合物中。

[0110] 另一个方面包括前述方面中的任一个,其进一步包含分离纳米尺寸的沸石颗粒与第二混合物的其它内容物。

[0111] 另一个方面包括前述方面中的任一个,其中分离包含洗涤、干燥或煅烧纳米尺寸

的沸石颗粒中的一个或多个。

[0112] 另一个方面包括前述方面中的任一个,其中高温是100℃到150℃,并且加热时间段是1天到5天。

[0113] 另一个方面包括前述方面中的任一个,其中碱包含有包含NaOH或氨中的一种或多种的水溶液。

[0114] 另一个方面包括前述方面中的任一个,其中在组合碱与第一混合物之后,组合溴化西曲铵与第一混合物。

[0115] 另一个方面包括前述方面中的任一个,其中包含中孔的纳米尺寸的沸石颗粒包含:包含直径小于或等于2nm的多个微孔和BEA框架类型的微孔框架;和直径大于2nm并且小于或等于50nm的多个中孔。

[0116] 另一个方面包括前述方面中的任一个,其中金属氧化物载体材料包含氧化铝。

[0117] 另一个方面包括前述方面中的任一个,其中金属催化剂材料中的一种或多种包含W、Mo、Ni或Co的氧化物或硫化物。

[0118] 另一个方面包括前述方面中的任一个,其中催化剂包含W的氧化物或硫化物和Ni的氧化物或硫化物。

[0119] 另一个方面包括前述方面中的任一个,其中催化剂包含Mo的氧化物或硫化物和Ni的氧化物或硫化物。

[0120] 另一个方面包括前述方面中的任一个,其中催化剂包含:20wt.%到26wt.%W的氧化物或硫化物;4wt.%到6wt.%Ni的氧化物或硫化物;10wt.%到60wt.%纳米尺寸的中孔沸石颗粒;和10wt.%到70wt.%氧化铝。

[0121] 另一个方面包括前述方面中的任一个,其中催化剂包含:14wt.%到16wt.%Mo的氧化物或硫化物;4wt.%到6wt.%Ni的氧化物或硫化物;10wt.%到60wt.%纳米尺寸的中孔沸石颗粒;和20wt.%到80wt.%氧化铝。

[0122] 另一个方面包括前述方面中的任一个,其进一步包含通过使重油与一种或多种额外加氢处理催化剂接触来从重油中去除金属、氮或硫中的一种或多种的至少一部分。

[0123] 另一个方面包括前述方面中的任一个,其中一种或多种额外加氢处理催化剂包含以下的一种或多种:包含钼的加氢脱金属催化剂、包含钼和镍的过渡催化剂或包含钼和镍的加氢脱氮催化剂。

[0124] 另一个方面包括前述方面中的任一个,其中重油包含原油。

[0125] 另一个方面包括前述方面中的任一个,其中重油的美国石油协会(API)比重是至少25度。

[0126] 另一个方面包括前述方面中的任一个,其中加氢处理系统包含加氢脱金属催化剂、过渡催化剂和加氢脱氮催化剂。

[0127] 另一个方面包括前述方面中的任一个,其中加氢脱金属催化剂、过渡催化剂、加氢脱氮催化剂处于填充床反应器中。

[0128] 另一个方面包括前述方面中的任一个,其中加氢裂化催化剂处于填充床反应器中。

[0129] 另一个方面包括前述方面中的任一个,其中加氢裂化催化剂进一步包含金属氧化物载体材料和一种或多种金属催化剂材料。

[0130] 已经详细并且参照本公开的具体实施例描述本公开的主题,应当注意,甚至在于伴随本发明描述的图式中的每一个中说明特定元件的情况下,本文所公开的各种细节不应视为暗示这些细节涉及作为本文所描述的各种实施例的基本组件的元件。实际上,此处所附权利要求书应视为对本公开的宽度和本文所描述的各种实施例的对应范围的单独表示。此外,显而易见的是,在不脱离所附权利要求书的范围情况下的修改和改变是有可能的。

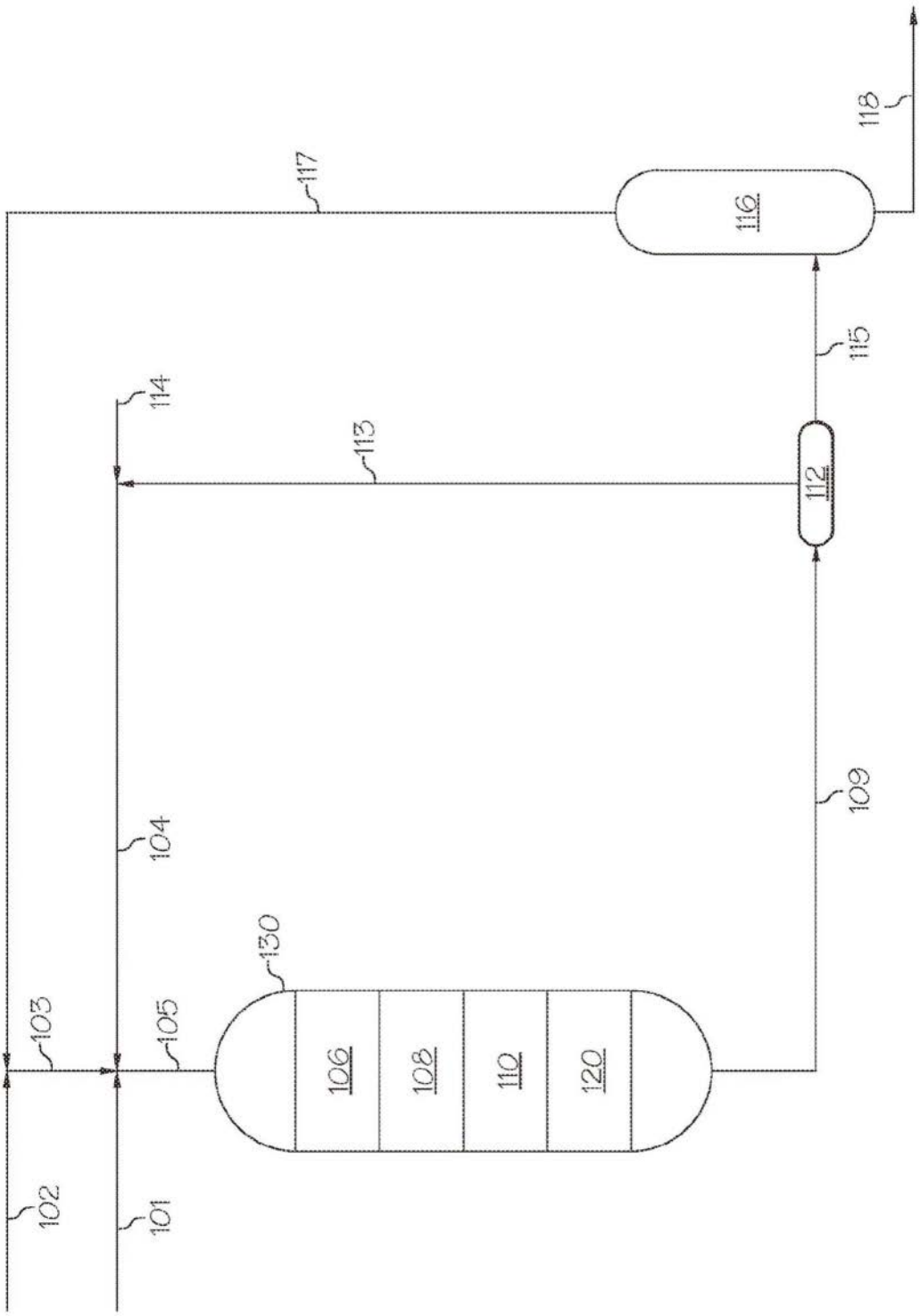

118
117
116
115
114
113
112
109
104
130
103
105
106
108
110
120
102
101

图1

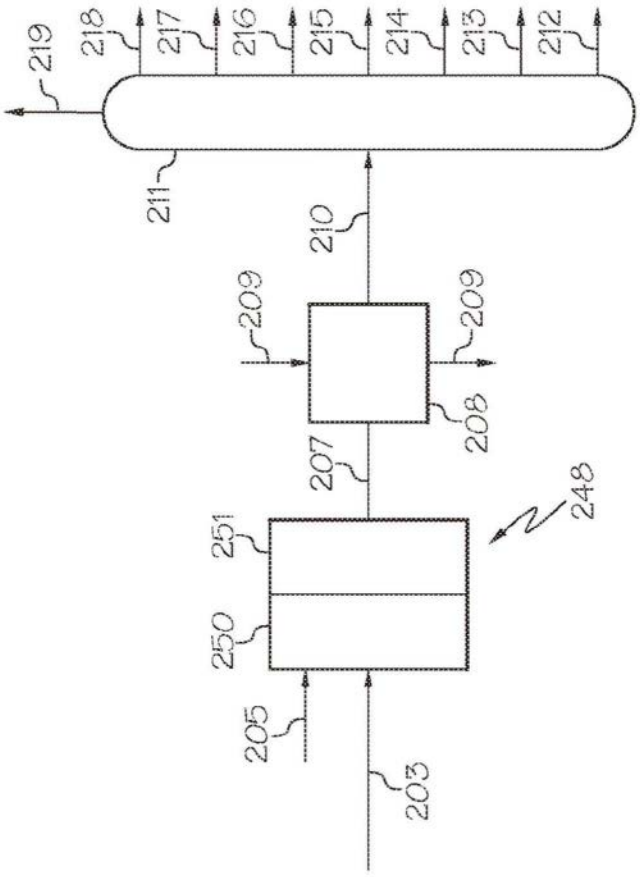

219
218
217
216
215
214
213
212
211
210
209
209
208
207
248
251
250
205
203

图2