

# (12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局



(43) 国际公布日  
2018 年 10 月 25 日 (25.10.2018)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号  
WO 2018/192517 A1

(51) 国际专利分类号:  
B01J 29/06 (2006.01) C10G 47/20 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/083500

(22) 国际申请日: 2018 年 4 月 18 日 (18.04.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:  
201710264308.0 2017年4月21日 (21.04.2017) CN

(71) 申请人: 武汉凯迪工程技术研究总院有限公司(WUHAN KAIDI ENGINEERING TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE CO., LTD.) [CN/CN]; 中国湖北省武汉市江夏区庙山开发区江夏大道特一号, Hubei 430212 (CN)。

(72) 发明人: 明卫星(MING, Weixing); 中国湖北省武汉市江夏区庙山开发区江夏大道特一号, Hubei 430212 (CN)。 冯春峰(FENG, Chunfeng); 中国湖北省武汉市江夏区庙山开发区江夏大道特一号, Hubei 430212 (CN)。 赵焘(ZHAO, Tao); 中国湖北省武汉市江夏区庙山开发区江夏大道特一号, Hubei 430212 (CN)。 朱吟昊(ZHU, Yinhao); 中国湖北省武汉市江夏区庙山开发区

江夏大道特一号, Hubei 430212 (CN)。 施苗(SHI, Miao); 中国湖北省武汉市江夏区庙山开发区江夏大道特一号, Hubei 430212 (CN)。

(74) 代理人: 武汉开元知识产权代理有限公司(WUHAN KAIYUAN INTELLECTUAL PROPERTY AGENT LTD.); 中国湖北省武汉市江岸区香港路 145 号远洋大厦 14 层, Hubei 430015 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,

(54) Title: IMPROVED DIESEL HYDROCRACKING CATALYST AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 发明名称: 改良型柴油加氢裂化催化剂及其制备方法

(57) Abstract: An improved diesel hydrocracking catalyst and a method for preparing same. Raw materials of the catalyst comprise the following components in percentage by weight: 4-25% of molecular sieve, 10-65% of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 15-70% of amorphous silica-alumina, 9-40% of binder, and 7-35% of active metal oxide. The specific surface area of the catalyst is 220-450 m<sup>2</sup>/g, and the total pore volume is 0.30-0.73 cm<sup>3</sup>/g. During preparation of a composite of molecular sieve and alumina, a molecular sieve without removing a templating agent is added; in a mixed liquid, NH<sup>4+</sup> which is generated by means of reaction of an aluminum salt and ammonia water and alkali Na<sup>+</sup> which balances negative charges of a molecular sieve framework are exchanged; during roasting, an organic templating agent and NH<sup>4+</sup> in the molecular sieve are simultaneously removed, so that ammonium exchange and templating agent removal of a zeolite molecular sieve are completed during preparation of the composite, without separately performing templating agent removal and ammonium exchange on the molecular sieve. The templating agent has supporting and protecting effects on the pore structure of the molecular sieve. The catalyst can remarkably reduce the pour point of a diesel fraction and improve the cetane number of diesel while guaranteeing a high diesel yield.

(57) 摘要: 一种改良型柴油加氢裂化催化剂及其制备方法, 催化剂原料包括以下组分及重量百分比: 4~25% 的分子筛, 10~65% 的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 15~70% 的无定形硅铝, 9~40% 的粘结剂及 7~35% 的活性金属氧化物; 催化剂比表面积为 220~450m<sup>2</sup>/g, 总孔容为 0.30~0.73cm<sup>3</sup>/g。在制备分子筛与氧化铝复合材料的过程中加入不脱模板剂的分子筛, 混合液中, 铝盐与氨水反应生成的 NH<sup>4+</sup> 与平衡分子筛骨架负电荷的碱 Na<sup>+</sup> 进行交换, 在焙烧过程中, 同时将分子筛中的有机模板剂及 NH<sup>4+</sup> 脱除, 从而在制备复合材料过程中完成了沸石分子筛的铵交换及脱模板剂, 不用单独对分子筛进行脱模板剂和铵交换, 模板剂对分子筛孔道结构具有支撑和保护作用, 本催化剂可在保证柴油高收率的前提下, 明显地降低柴油馏分的凝点, 提高柴油的十六烷值。

AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布：

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

## 改良型柴油加氢裂化催化剂及其制备方法

### 技术领域

本发明涉及催化剂，具体地指一种改良型柴油加氢裂化催化剂及其制备方法。

### 背景技术

近年来，随着我国经济的高速发展，各种油品的需求快速增长，而柴油的需求一直居各种石油产品之首。受加工原有特点和加工流程的制约，柴油的产量，尤其是低凝点柴油的产量，受到馏分油凝点的限制，这成为制约北方炼油企业经济效益的“瓶颈”问题。因此，提高低凝点柴油的质量和产量，以满足市场需求，仍然是备受企业关注的问题。这也对加氢裂化技术提出了更高的要求，而催化剂在加氢裂化反应中起核心作用，加氢裂化技术的关键在于催化剂的研制和改进。

加氢裂化催化剂常规的制备方法主要有浸渍法、共沉淀法、混捏法等，其中混捏法的制备工艺最简单，对工艺及催化剂配料的要求都不高，但由于其制备过程较粗放，催化剂中各组分的分散性不好，部分金属加氢活性中心被覆盖，不能更好的发挥其活性，通常为加氢性能要求不是很高的催化剂所采用；共沉淀法制备技术制备过程最为复杂，但催化剂中各组分的分散度很好，各组分之间的匹配关系好，加氢和裂化活性中心在催化剂中均匀分布，使催化剂加氢与裂化活性中心具有更高的协同作用；浸渍法是制备加氢裂化催化剂最广泛的使用方法，首先需制备出形状，机械强度，比表面及酸性等符合催化剂性能要求的载体，然后通过饱和或过饱和浸渍方法进行负载金属组分，金属组分富集于催化剂中，使催化剂具有更高的机械强度，充分发挥其加氢性能。

然而，现有方法制得的加氢裂化催化剂，其组分之间都是简单的机械混合，催化剂中各组分容易团聚为二次粒子，使得活性组分分散性较差，制备的催化剂难以发挥最佳性能，而且还存在制备流程复杂，成本高的问题。如：US4738767 公开了一种加氢裂化催化剂，其主要酸性组分是无定形硅铝，载体所用的无定形硅铝的制备方法是将铝沉淀到硅凝胶中，这就造成硅铝的比表面积和孔容都较小，酸量低且分布不均匀等特点，催化剂活性不高。CN1351121A 公布了一种含改性  $\beta$  分子筛和无定型硅铝的加氢裂化催化剂及其制备方法，该方法中改性  $\beta$  分子筛是将合成后的分子筛浆液直接进行铵交换，然后焙烧脱铵、酸处理和水热处理得到改性  $\beta$  分子筛，由于大量非骨架铝滞留在分子筛孔

道中，影响了改性分子筛的酸性及其扩散性能，最终影响了柴油产品的产率和性质。CN1393521A 公开了一种中油型加氢裂化催化剂及其制备方法，催化剂所用载体为无定形硅铝、氧化铝及  $\gamma$  和  $\beta$  的复合型分子筛，其中复合分子筛是将  $\beta$  分子筛原粉烧去模板剂后与改性  $\gamma$  分子筛混合后，再进行铵交换处理而得，该催化剂的催化活性不高，航煤和柴油的中间馏分油的产品质量一般，需进一步提高。

### 发明内容

本发明的目的就是要提供一种改良型柴油加氢裂化催化剂及其制备方法，该催化剂可在保证柴油收率的前提下，明显地降低柴油馏分的凝点，提高柴油的十六烷值。

为实现上述目的，本发明采用的技术方案是：一种改良型柴油加氢裂化催化剂，所述催化剂原料包括以下组分及其重量百分比：4~25%的分子筛，10~65%的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，15~70%的无定形硅铝，9~40%的粘结剂及 7~35%的活性金属氧化物；所述催化剂的比表面积为 220~450 $\text{m}^2/\text{g}$ ，总孔容为 0.30~0.73 $\text{cm}^3/\text{g}$ 。

进一步地，所述催化剂原料包括以下组分及其重量百分比：2~4%的分子筛，20~34%的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，20~35%的无定形硅铝，13~40%的粘结剂及 18~29%的活性金属氧化物；所述催化剂的比表面积为 342~361 $\text{m}^2/\text{g}$ ，总孔容为 0.50~0.57 $\text{cm}^3/\text{g}$ ；所述催化剂呈柱状，长度为 3~8mm。

进一步地，所述分子筛为  $\beta$  分子筛、Y 型分子筛、MOR 分子筛、ZSM-5 分子筛、ZSM-22 分子筛及 ZSM-23 分子筛中的一种或几种。

进一步地，所述活性金属氧化物中的活性金属为 W、Mo、Ni 和 Co 中的一种或几种。

进一步地，所述  $\beta$  分子筛比表面积为 450~750 $\text{m}^2/\text{g}$ ，总孔容为 0.3~0.5 $\text{cm}^3/\text{g}$ 。

进一步地，所述无定形硅铝孔容为 0.5~1.0 $\text{cm}^3/\text{g}$ ，比表面积为 300~500 $\text{m}^2/\text{g}$ 。

更进一步地，所述粘结剂中含质量百分数为 10~40%的小孔氧化铝，其余为酸；所述小孔氧化铝孔容为 0.3~0.5 $\text{cm}^3/\text{g}$ ，比表面积为 200~350 $\text{m}^2/\text{g}$ ，所述酸与所述小孔氧化铝质量比例为 0.1~0.5。

一种上述改良型柴油加氢裂化催化剂的制备方法，包括以下步骤：

1) 水热合成法制备分子筛：将四乙基溴化铵溶液、氢氧化钠、铝源和水混合并搅拌至澄清溶液，然后加入硅源，继续搅拌得到硅铝凝胶；然后将硅铝凝胶进行晶化，经水洗和干燥处理，得分子筛；

2) 制备分子筛与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合材料：将步骤 1) 得到的分子筛加入铝盐和氨水的混合溶液中进行沉淀，充分沉淀后取浆液依次进行蒸发，干燥和焙烧处理，得分子筛与氧化铝复合材料；

3) 制备催化剂：将步骤 2) 所得分子筛与氧化铝复合材料、无定形硅铝、粘结剂及活性金属氧化物按所述原料比例进行混合，依次碾压、成型、干燥及活化，即可得所述加氢裂化催化剂。

进一步地，所述步骤 1) 中，硅源、铝源、氢氧化钠、四乙基溴化铵溶液及水按配料摩尔比  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{四乙基溴化铵} : \text{H}_2\text{O}$  为 50~70 : 1 : 5~8 : 15~20 : 1000~1200 的比例加入。

进一步地，所述步骤 2) 中，铝盐为 0.5~3.0mol/L 的氯化铝，氨水的浓度为 0.5~4mol/L。

进一步地，所述步骤 2) 中，分子筛与氧化铝复合材料的孔容为 0.4~0.9cm<sup>3</sup>/g，比表面积为 350~500m<sup>2</sup>/g。

进一步地，所述步骤 1) 中，分子筛为  $\beta$  分子筛，晶化温度为 135~145℃；水洗至洗涤液 pH 为 6.5~7.5；干燥温度为 90~110℃，干燥时间为 22~26h。

进一步地，所述步骤 2) 中，沉淀过程中，温度为 60~80℃，pH 为 3~7；干燥温度为 90~120℃，干燥时间为 2~3 小时；焙烧温度为 300~600℃，焙烧时间为 2~8 小时。

进一步地，所述步骤 3) 中，干燥温度为 100~120℃，干燥时间为 18~22 小时，活化温度为 450~600℃，活化时间为 4~6 小时。

进一步地，所述步骤 2) 中，氨水的浓度为 1.0~2.0mol/L。

更进一步地，所述步骤 1) 中，铝源为拟薄水铝石、硫酸铝和偏铝酸钠中的一种或几种；硅源为白炭黑、硅溶胶和水玻璃中的一种或几种。

与现有技术相比，本发明具有以下优点：

其一，本发明提供了一种柴油加氢裂化催化剂制备方法，在制备  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的无机铝盐溶液中加入不脱模板剂的沸石分子筛，经沉淀，干燥及焙烧，得到分子筛与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的复合材料，其中，混合液中，铝盐与氨水反应生成的  $\text{NH}_4^+$  与平衡分子筛骨架负电荷的碱  $\text{Na}^+$  进行交换，在焙烧过程中，同时将分子筛中的有机模板剂及  $\text{NH}_4^+$  脱除，脱除的模板剂主要为填充孔道内部及平衡分子筛骨架负电荷的  $\text{TEA}^+$ ，而  $\text{NH}_4^+$  则以  $\text{NH}_3$  的形式被除掉，得到 H- $\beta$  分子筛，从而在制备复合材料过程中完成了沸石分子筛的铵交换及脱模

板剂，无需单独对沸石分子筛进行脱模板剂和铵交换，不但简化了制备工艺，而且模板剂对沸石孔道结构具有支撑和保护作用，沸石分子筛保持了良好的孔道结构。

其二，按照催化剂制备比例将复合材料与其它物料进行混合，碾压，成型，干燥及活化得到催化剂，因本发明催化剂载体中分子筛分散度高，载体具有更加均匀的酸性位，氧化铝与分子筛接触的更加紧密，有利于反应物及产物分子在酸性中心与裂化中心之间的快速转移，裂化组分和加氢组分得到了优化配合，使用其制备的加氢裂化催化剂中间馏分油选择性高。

其三，本发明催化剂的加氢活性中心和裂化活性中心匹配更加合理，具有更好的中间馏分油选择性，可多产优质中间馏分油产品，且催化活性很高，可在保证柴油高收率的前提下，明显地降低柴油馏分的凝点，提高柴油的十六烷值，适合于处理减压馏分油的加氢裂化生产优质柴油的催化过程。

其四，本发明载体比表面积大，孔道结构宽阔畅通，可以提供更多的传质机会，扩散速度高，反应物分子可以快速进入载体孔道内部，实现了反应分子在酸性中心和加氢中心之间的快速转移，反应产物可以快速逸出，避免了二次副反应的发生。同时，本发明优化了加氢功能和酸性功能之间的匹配，形成强加氢功能与中酸或弱酸性功能组合，正碳离子能更多地在加氢活性中心上加氢饱和向异构化方向进行，减少了裂解产物的二次裂化。

### 具体实施方式

下面结合具体实施例对本发明作进一步的详细说明，便于更清楚地了解本发明，但它们不对本发明构成限定。

以下实施例中，比表面积和孔容采用低温  $N_2$  物理吸附法测定，硅铝摩尔比采用化学法测定，红外酸量、B 酸量和 L 酸量采用吡啶吸附红外光谱法测定，分子筛相对结晶度采用 XRD 方法测定。

以下实施例中加氢裂化催化剂的制备按如下步骤进行：

晶化后的分子筛浆液直接进行过滤、洗涤、干燥，干燥后不进行脱模板剂处理，其  $SiO_2/Al_2O_3$ （摩尔比）为 20~60；将铝盐溶液和碱沉淀剂混合，把上述不脱模板剂的分子筛加入混合溶液中，搅拌，温度控制在 60~80℃，pH 值控制在 3~7，于 50~90℃ 温度条件下进行蒸发，100℃ 干燥，将沉淀进行焙烧，焙烧温度为 300~600℃，焙烧时间为 2~6

小时, 得到分子筛与氧化铝复合材料; 按照催化剂混合比例, 将分子筛与氧化铝复合材料, 无定形硅铝, 活性金属氧化物及粘结剂(该粘结剂中小孔氧化铝孔容为  $0.3\sim 0.5\text{cm}^3/\text{g}$ , 比表面积为  $200\sim 350\text{m}^2/\text{g}$ , 粘结剂中酸与氧化铝比值为  $0.1\sim 0.5$ , 酸为  $\text{HNO}_3$  或  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 进行混合, 在轮碾机中进行碾压  $20\sim 60$  分钟, 挤条成柱状, 载体长度为  $3\sim 8\text{mm}$ , 再将条状载体于  $100\sim 120^\circ\text{C}$  干燥  $10\sim 20$  小时,  $450\sim 600^\circ\text{C}$  下焙烧  $4\sim 6$  小时, 得到加氢裂化催化剂。

#### 实施例 1

称取  $201.3\text{g}$  四乙基溴化铵 (98 wt %, 工业级),  $27.39\text{g}$  氢氧化钠,  $7.2\text{g}$  拟薄水铝石 (70wt%, 工业级),  $870\text{g}$  水混合并搅拌至澄清溶液, 然后在不断搅拌下向溶液中加入  $180\text{g}$  白炭黑 (98 wt %, 工业级), 并继续搅拌以得到均匀的硅铝凝胶; 将硅铝凝胶于  $145^\circ\text{C}$  动态晶化 7 天, 经固液分离和洗涤干燥后得到  $\beta$  分子筛, 编号为 B1, 该  $\beta$  分子筛的主要性质见表 1。

将  $3000\text{ml}$  氯化铝溶液 (浓度为  $1.5\text{mol/L}$ ) 加入  $5000\text{ml}$  烧杯中, 将  $19\text{g}$  B1 分子筛 (干基 99%) 加入混合液中, 恒温  $70^\circ\text{C}$ , 不断加入  $2\text{mol/L}$  的氨水直至 pH 值为 4, 于  $85^\circ\text{C}$  下蒸发, 将吸出的白色固体于  $100^\circ\text{C}$  下干燥 3 小时,  $500^\circ\text{C}$  下焙烧 4 小时得到分子筛与氧化铝复合材料  $273.7\text{g}$  (干基 93%), 转化率为 72.5%, 编号为 C1。

将  $183.7\text{g}$  (干基 93%) C1、无定形硅铝  $172.7\text{g}$  (干基 88%)、 $\text{MoO}_3$   $95.5\text{g}$  (99.1wt%)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{NiO}$ , 26.6wt%)  $106.7\text{g}$ 、粘结剂  $240\text{g}$  (干基 30%) 进行混合, 在轮碾机中进行碾压 40 分钟, 碾压为可挤膏状, 挤条成型, 载体形状为柱状, 长度为  $3\sim 8\text{mm}$ , 再将条状载体于  $120^\circ\text{C}$  干燥 20 小时,  $550^\circ\text{C}$  下焙烧  $5\sim 6$  小时, 得到催化剂 H-1, 性质见表 2。

#### 实施例 2

称取  $201.3\text{g}$  四乙基溴化铵 (98 wt %, 工业级),  $27.39\text{g}$  氢氧化钠,  $7.2\text{g}$  拟薄水铝石 (70wt%, 工业级),  $870\text{g}$  水混合并搅拌至澄清溶液, 然后在不断搅拌下向溶液中加入  $180\text{g}$  白炭黑 (98 wt %, 工业级), 并继续搅拌以得到均匀的硅铝凝胶; 将硅铝凝胶于  $145^\circ\text{C}$  动态晶化 7 天, 经固液分离和洗涤干燥后得到  $\beta$  分子筛, 编号为 B1, 该  $\beta$  分子筛的主要性质见表 1。

将  $3000\text{ml}$  氯化铝溶液 (浓度为  $1.5\text{mol/L}$ ) 加入  $5000\text{ml}$  烧杯中, 将  $28\text{g}$  B1 分子筛 (干基 99%) 加入混合液中, 恒温  $70^\circ\text{C}$ , 不断加入  $2\text{mol/L}$  的氨水直至 pH 值为 4, 于  $85^\circ\text{C}$  下

蒸发，将吸出的白色固体于 100℃ 下干燥 3 小时，500℃ 下焙烧 4 小时得到分子筛与氧化铝复合材料 276.2g（干基 93%），转化率为 73%，编号为 C2。

将 225.1g(干基 93%)C2、无定形硅铝 126.8g(干基 88%)、 $\text{MoO}_3$  为 114.3g(99.1wt%)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{NiO}$ , 26.6wt%) 为 167.4g、粘结剂 240g（干基 30%）进行混合，在轮碾机中进行碾压 40 分钟，碾压为可挤膏状，挤条成型，载体形状为柱状，长度为 3~8mm，再将条状载体于 120℃ 干燥 20 小时，550℃ 下焙烧 5~6 小时，得到催化剂 H-2，性质见表 2。

### 实施例 3

称取 185.3g 四乙基溴化铵（98 wt %，工业级），22.65g 氢氧化钠，10.3g 拟薄水铝石（70wt%，工业级），870g 水混合并搅拌至澄清溶液，然后在不断搅拌下向溶液中加入 180g 白炭黑（工业级），并继续搅拌以得到均匀的硅铝凝胶；将硅铝凝胶于 145℃ 动态晶化 7 天，经固液分离和洗涤干燥后得到  $\beta$  分子筛，编号为 B2，该  $\beta$  分子筛的主要性质见表 1。

将 3000ml 氯化铝溶液（浓度为 1.5mol/L）加入 5000ml 烧杯中，将 60.5g B2 分子筛（干基 99%）加入混合液中，恒温 70℃，不断加入 2mol/L 的氨水直至 pH 值为 4，于 85℃ 下蒸发，将吸出的白色固体于 100℃ 下干燥 3 小时，500℃ 下焙烧 4 小时得到分子筛与氧化铝复合材料 296.4g（干基 93%），转化率为 78.4%，编号为 C3。

将 145.7g(干基 93%)C3、无定形硅铝 210.7g(干基 88%)、 $\text{MoO}_3$  为 104.5g(99.1wt%)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{NiO}$ , 26.6wt%) 为 113.7g、粘结剂 240g（干基 30%）进行混合，在轮碾机中进行碾压 40 分钟，碾压为可挤膏状，挤条成型，载体形状为柱状，长度为 3~8mm，再将条状载体于 120℃ 干燥 20 小时，550℃ 下焙烧 5~6 小时，得到催化剂 H-3，性质见表 2。

### 实施例 4

称取 185.3g 四乙基溴化铵（98 wt %，工业级），22.65g 氢氧化钠，10.3g 拟薄水铝石（70wt%，工业级），870g 水混合并搅拌至澄清溶液，然后在不断搅拌下向溶液中加入 180g 白炭黑（工业级），并继续搅拌以得到均匀的硅铝凝胶；将硅铝凝胶于 145℃ 动态晶化 7 天，经固液分离和洗涤干燥后得到  $\beta$  分子筛，编号为 B2，该  $\beta$  分子筛的主要性质见表 1。

将 3000ml 氯化铝溶液（浓度为 1.5mol/L）加入 5000ml 烧杯中，将 34.3g B2 分子筛（干基 99%）加入混合液中，恒温 70℃，不断加入 2mol/L 的氨水直至 pH 值为 4，于 85℃ 下蒸发，将吸出的白色固体于 100℃ 下干燥 3 小时，500℃ 下焙烧 4 小时得到分子筛与氧化铝复合材料 285.3g（干基 93%），转化率为 75.6%，编号为 C4。

将 196.4g(干基 93%)C4、无定形硅铝 159.6g(干基 88%)、MoO<sub>3</sub> 为 108.5g(99.1wt%)、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O（NiO,26.6wt%）为 183.7g、粘结剂 240g（干基 30%）进行混合，在轮碾机中进行碾压 40 分钟，碾压为可挤膏状，挤条成型，载体形状为柱状，长度为 3~8mm，再将条状载体于 120℃ 干燥 20 小时，550℃ 下焙烧 5~6 小时，得到催化剂 H-4，性质见表 2。

将实施例 3 和实施例 4 所得催化剂 H-3 和 H-4 在固定床加氢实验装置上进行评价，评价条件为：反应总压为 10MPa，氢油体积比为 1000，体积空速 1.0h<sup>-1</sup>，使用减压馏分油（VGO）为原料油，该原料油性质见表 3。将催化剂 H-3 和 H-4 在相同的工艺条件下进行评价，评价结果见表 4，从表 4 数据可以看出，在相同的工艺条件下，本发明制备的催化剂中间馏分油选择性好，保证柴油收率的前提下，明显地降低了柴油馏分的凝点，提高了柴油的十六烷值。

表 1

| 分子筛                   | B1   | B2   |
|-----------------------|------|------|
| 硅铝比（Si/Al）            | 31.5 | 22.6 |
| 相对结晶度，%               | 96   | 105  |
| 比表面，m <sup>2</sup> /g | 624  | 643  |
| 总孔容，ml/g              | 0.32 | 0.35 |
| 红外酸量，mmol/g           | 0.29 | 0.31 |
| B 酸/L 酸               | 0.56 | 0.48 |

表 2

| 催化剂性质及其组成                  | 实施例 1<br>(H-1) | 实施例 2<br>(H-2) | 实施例 3<br>(H-3) | 实施例 4<br>(H-4) |
|----------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| $\beta$ 分子筛, wt%           | 2              | 4              | 6              | 4              |
| 无定形硅铝, wt%                 | 29             | 20             | 35             | 25             |
| 氧化铝, wt%                   | 30             | 33             | 21             | 29             |
| 粘结剂, wt%                   | 14             | 14             | 14             | 14             |
| 孔容, $\text{m}^3/\text{g}$  | 57             | 50             | 53             | 52             |
| 比表面, $\text{m}^2/\text{g}$ | 361            | 342            | 347            | 352            |
| $\text{MoO}_3$ , wt%       | 18             | 21             | 20             | 19             |
| $\text{NiO}$ , wt%         | 5              | 8              | 6              | 9              |

表 3

| 原料油                               | 减压馏分油   |
|-----------------------------------|---------|
| 密度 (20°C), $\text{kg}/\text{m}^3$ | 912.3   |
| 馏程, °C                            |         |
| IBP/10%                           | 315/403 |
| 30%/50%                           | 442/461 |
| 70%/90%                           | 495/526 |
| 95%/EBP                           | 532/544 |
| 凝点, °C                            | 32      |
| 氮, $\mu\text{g}/\text{g}$         | 1568    |
| 碳, wt%                            | 84.53   |
| 氢, wt%                            | 11.72   |
| 残炭, wt%                           | 0.32    |
| BHCI 值                            | 43      |

表 4

| 催化剂                      | H-2   | H-3  |
|--------------------------|-------|------|
| 原料油                      | 减压馏分油 |      |
| 体积空速 $\text{h}^{-1}$     | 1.0   |      |
| 氢油体积比                    | 1000  |      |
| 反应总压, MPa                | 10    |      |
| 反应温度, $^{\circ}\text{C}$ | 365   |      |
| 产品收率和性质                  |       |      |
| 石脑油                      |       |      |
| 收率, wt%                  | 13.8  | 14.5 |
| 喷气燃料                     |       |      |
| 收率, wt%                  | 27.5  | 26.4 |
| 烟点, mm                   | 29    | 26   |
| 芳烃, v%                   | 3.5   | 3.7  |
| 柴油                       |       |      |
| 收率, wt%                  | 37.8  | 38.6 |
| 凝点, $^{\circ}\text{C}$   | -21   | -15  |
| 十六烷值                     | 69.1  | 68.2 |
| 尾油                       |       |      |
| 收率, wt%                  | 18.8  | 18.1 |
| 凝点, $^{\circ}\text{C}$   | 12    | 15   |
| BMCI 值                   | 11.4  | 13.1 |
| 中间馏分油选择性, wt%            | 80.4  | 79.3 |
| 化学氢耗, wt%                | 2.14  | 2.31 |
| 液收, wt%                  | 97.9  | 97.6 |

## 权利要求书

1、一种改良型柴油加氢裂化催化剂，其特征在于：所述催化剂原料包括以下组分及其重量百分比：4~25%的分子筛，10~65%的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，15~70%的无定形硅铝，9~40%的粘结剂及 7~35%的活性金属氧化物；所述催化剂的比表面积为  $220\sim 450\text{m}^2/\text{g}$ ，总孔容为  $0.30\sim 0.73\text{cm}^3/\text{g}$ 。

2、根据权利要求1所述改良型柴油加氢裂化催化剂，其特征在于：所述催化剂原料包括以下组分及其重量百分比：2~4%的分子筛，20~34%的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，20~35%的无定形硅铝，13~40%的粘结剂及 18~29%的活性金属氧化物；所述催化剂的比表面积为  $342\sim 361\text{m}^2/\text{g}$ ，总孔容为  $0.50\sim 0.57\text{cm}^3/\text{g}$ ；所述催化剂呈柱状，长度为 3~8mm。

3、根据权利要求1或2所述改良型柴油加氢裂化催化剂，其特征在于：所述分子筛为  $\beta$  分子筛、Y 型分子筛、MOR 分子筛、ZSM-5 分子筛、ZSM-22 分子筛及 ZSM-23 分子筛中的一种或几种。

4、根据权利要求1或2所述改良型柴油加氢裂化催化剂，其特征在于：所述活性金属氧化物中的活性金属为 W、Mo、Ni 和 Co 中的一种或几种。

5、根据权利要求3所述改良型柴油加氢裂化催化剂，其特征在于：所述  $\beta$  分子筛比表面积为  $450\sim 750\text{m}^2/\text{g}$ ，总孔容为  $0.3\sim 0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 。

6、根据权利要求1或2所述改良型柴油加氢裂化催化剂，其特征在于：所述无定形硅铝孔容为  $0.5\sim 1.0\text{cm}^3/\text{g}$ ，比表面积为  $300\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ 。

7、根据权利要求1或2所述改良型柴油加氢裂化催化剂，其特征在于：所述粘结剂中含质量百分数为 10~40%的小孔氧化铝，其余为酸；所述小孔氧化铝孔容为  $0.3\sim 0.5\text{cm}^3/\text{g}$ ，比表面积为  $200\sim 350\text{m}^2/\text{g}$ ，所述酸与所述小孔氧化铝质量比例为 0.1~0.5。

8、一种权利要求1所述改良型柴油加氢裂化催化剂载体的制备方法，其特征在于：包括以下步骤：

1) 水热合成法制备分子筛：将四乙基溴化铵溶液、氢氧化钠、铝源和水混合并搅拌至澄清溶液，然后加入硅源，继续搅拌得到硅铝凝胶；然后将硅铝凝胶进行晶化，经水洗和干燥处理，得分子筛；

2) 制备分子筛与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合材料：将步骤1)得到的分子筛加入铝盐和氨水的混

合溶液中进行沉淀，充分沉淀后取浆液依次进行蒸发，干燥和焙烧处理，得分子筛与氧化铝复合材料；

3) 制备催化剂：将步骤 2) 所得分子筛与氧化铝复合材料、无定形硅铝、粘结剂及活性金属氧化物按所述原料比例进行混合，依次碾压、成型、干燥及活化，即可得所述加氢裂化催化剂。

9、根据权利要求 8 所述改良型柴油加氢裂化催化剂的制备方法，其特征在于：所述步骤 1) 中，硅源、铝源、氢氧化钠、四乙基溴化铵溶液及水按配料摩尔比  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{四乙基溴化铵} : \text{H}_2\text{O}$  为 50~70 : 1 : 5~8 : 15~20 : 1000~1200 的比例加入。

10、根据权利要求 8 所述改良型柴油加氢裂化催化剂的制备方法，其特征在于：所述步骤 2) 中，铝盐为 0.5~3.0mol/L 的氯化铝，氨水的浓度为 0.5~4mol/L。

11、根据权利要求 8 或 9 或 10 所述改良型柴油加氢裂化催化剂载体的制备方法，其特征在于：所述步骤 2) 中，分子筛与氧化铝复合材料的孔容为  $0.4\sim0.9\text{cm}^3/\text{g}$ ，比表面积为  $350\sim500\text{m}^2/\text{g}$ 。

12、根据权利要求 8 或 9 或 10 所述改良型柴油加氢裂化催化剂载体的制备方法，其特征在于：所述步骤 1) 中，分子筛为  $\beta$  分子筛，晶化温度为  $135\sim145^\circ\text{C}$ ；水洗至洗涤液 pH 为 6.5~7.5；干燥温度为  $90\sim110^\circ\text{C}$ ，干燥时间为 22~26h。

13、根据权利要求 8 或 9 或 10 所述改良型柴油加氢裂化催化剂载体的制备方法，其特征在于：所述步骤 2) 中，沉淀过程中，温度为  $60\sim80^\circ\text{C}$ ，pH 为 3~7；干燥温度为  $90\sim120^\circ\text{C}$ ，干燥时间为 2~3 小时；焙烧温度为  $300\sim600^\circ\text{C}$ ，焙烧时间为 2~8 小时。

14、根据权利要求 8 或 9 或 10 所述改良型柴油加氢裂化催化剂载体的制备方法，其特征在于：所述步骤 3) 中，干燥温度为  $100\sim120^\circ\text{C}$ ，干燥时间为 18~22 小时，活化温度为  $450\sim600^\circ\text{C}$ ，活化时间为 4~6 小时。

15、根据权利要求 8 或 9 或 10 所述改良型柴油加氢裂化催化剂载体的制备方法，其特征在于：所述步骤 2) 中，氨水的浓度为 1.0~2.0mol/L。

16、根据权利要求 8 或 9 或 10 所述改良型柴油加氢裂化催化剂载体的制备方法，其特征在于：所述步骤 1) 中，铝源为拟薄水铝石、硫酸铝和偏铝酸钠中的一种或几种；硅源为白炭黑、硅溶胶和水玻璃中的一种或几种。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/CN2018/083500

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 29/06 (2006.01) i; C10G 47/20 (2006.01) i  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 29/-, C10G 47/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, CNKI, VEN, web of science: 加氢, 裂化, 催化, 分子筛, 沸石, 氧化铝, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 无定形硅铝, 沉淀, 沉积, 导向剂, 模板剂, hydrogen+, crack, cataly+, molecular sieve, zeolite, aluminium oxide, amorphous silicon aluminum, deposit, precipitation, guide, template

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                           | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | CN 101450319 A (CHINA PETROLEUM AND CHEMICAL CORPORATION et al.), 10 June 2009 (10.06.2009), embodiment 7, and table 2                       | 1-7                   |
| X         | CN 102049283 A (CHINA PETROLEUM AND CHEMICAL CORPORATION et al.), 11 May 2011 (11.05.2011), embodiment 9, and table 2                        | 1-7                   |
| X         | CN 101380588 A (CHINA PETROLEUM AND CHEMICAL CORPORATION et al.), 11 March 2009 (11.03.2009), embodiment 6, and table 2                      | 1-7                   |
| PX        | CN 106925342 A (WUHAN KAIDI ENGINEERING TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE CO., LTD.), 07 July 2017 (07.07.2017), claims 1-16                     | 1-16                  |
| PX        | CN 107008509 A (WUHAN KAIDI ENGINEERING TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE CO., LTD.), 04 August 2017 (04.08.2017), claims 1-15, and embodiment 4 | 1-16                  |
| A         | CN 103100437 A (CHINA PETROLEUM AND CHEMICAL CORPORATION et al.), 15 May 2013 (15.05.2013), entire document                                  | 1-16                  |
| A         | US 5030780 A (UNION OIL CO), 09 July 1991 (09.07.1991), entire document                                                                      | 1-16                  |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

|                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * Special categories of cited documents:                                                                                                                                | “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention                                              |
| “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                                                                | “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone                                                                     |
| “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date                                                                               | “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | “&” document member of the same patent family                                                                                                                                                                                                    |
| “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                  |
| “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                  |

|                                                                                                                                                                                                               |                                                                      |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Date of the actual completion of the international search<br>22 June 2018                                                                                                                                     | Date of mailing of the international search report<br>02 July 2018   |
| Name and mailing address of the ISA<br>State Intellectual Property Office of the P. R. China<br>No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao<br>Haidian District, Beijing 100088, China<br>Facsimile No. (86-10) 62019451 | Authorized officer<br>YANG, Xiujuan<br>Telephone No. 86-010-62085013 |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/083500

| Patent Documents referred<br>in the Report | Publication Date | Patent Family  | Publication Date |
|--------------------------------------------|------------------|----------------|------------------|
| CN 101450319 A                             | 10 June 2009     | CN 101450319 B | 08 December 2010 |
| CN 102049283 A                             | 11 May 2011      | CN 102049283 B | 10 April 2013    |
| CN 101380588 A                             | 11 March 2009    | CN 101380588 B | 29 December 2010 |
| CN 106925342 A                             | 07 July 2017     | None           |                  |
| CN 107008509 A                             | 04 August 2017   | None           |                  |
| CN 103100437 A                             | 15 May 2013      | CN 103100437 B | 31 December 2014 |
| US 5030780 A                               | 09 July 1991     | None           |                  |

## 国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/083500

## A. 主题的分类

B01J 29/06(2006.01)i; C10G 47/20(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

## B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

B01J29/-;C10G47/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS, CNTXT, CNKI, VEN, web of science:加氢, 裂化, 催化, 分子筛, 沸石, 氧化铝, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 无定形硅铝, 沉淀, 沉积, 导向剂, 模板剂, hydrogen+, crack, cataly+, molecular sieve, zeolite, aluminium oxide, amorphous silicon aluminum, deposit, precipitation, guide, template

## C. 相关文件

| 类 型* | 引用文件, 必要时, 指明相关段落                                                                | 相关的权利要求 |
|------|----------------------------------------------------------------------------------|---------|
| X    | CN 101450319 A (中国石油化工股份有限公司等) 2009年 6月 10日 (2009 - 06 - 10)<br>实施例7, 表2         | 1-7     |
| X    | CN 102049283 A (中国石油化工股份有限公司等) 2011年 5月 11日 (2011 - 05 - 11)<br>实施例9, 表2         | 1-7     |
| X    | CN 101380588 A (中国石油化工股份有限公司等) 2009年 3月 11日 (2009 - 03 - 11)<br>实施例6, 表2         | 1-7     |
| PX   | CN 106925342 A (武汉凯迪工程技术研究总院有限公司) 2017年 7月 7日 (2017 - 07 - 07)<br>权利要求1-16       | 1-16    |
| PX   | CN 107008509 A (武汉凯迪工程技术研究总院有限公司) 2017年 8月 4日 (2017 - 08 - 04)<br>权利要求1-15, 实施例4 | 1-16    |
| A    | CN 103100437 A (中国石油化工股份有限公司等) 2013年 5月 15日 (2013 - 05 - 15)<br>全文               | 1-16    |
| A    | US 5030780 A (UNION OIL CO) 1991年 7月 9日 (1991 - 07 - 09)<br>全文                   | 1-16    |

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

\* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&amp;” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2018年 6月 22日

国际检索报告邮寄日期

2018年 7月 2日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)  
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

杨秀娟

电话号码 86-010-62085013

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/083500

| 检索报告引用的专利文件 |           |   | 公布日<br>(年/月/日) | 同族专利 |           |   | 公布日<br>(年/月/日) |
|-------------|-----------|---|----------------|------|-----------|---|----------------|
| CN          | 101450319 | A | 2009年 6月 10日   | CN   | 101450319 | B | 2010年 12月 8日   |
| CN          | 102049283 | A | 2011年 5月 11日   | CN   | 102049283 | B | 2013年 4月 10日   |
| CN          | 101380588 | A | 2009年 3月 11日   | CN   | 101380588 | B | 2010年 12月 29日  |
| CN          | 106925342 | A | 2017年 7月 7日    | 无    |           |   |                |
| CN          | 107008509 | A | 2017年 8月 4日    | 无    |           |   |                |
| CN          | 103100437 | A | 2013年 5月 15日   | CN   | 103100437 | B | 2014年 12月 31日  |
| US          | 5030780   | A | 1991年 7月 9日    | 无    |           |   |                |

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)