



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1978593 B

(45) 授权公告日 2010.12.01

(21) 申请号 200510126061.3

US 2005201920 A1, 2005.09.15, 摘要.

(22) 申请日 2005.11.30

CN 1607241 A, 2005.04.20, 摘要.

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

审查员 李晓莉

地址 100083 北京市海淀区学院路 18 号

专利权人 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 郑金玉 罗一斌 宗保宁 舒兴田

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001

代理人 徐舒 庞立志

(51) Int. Cl.

C10G 11/02(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1297018 A, 2001.05.30, 摘要.

EP 0836883 A1, 1998.04.22, 摘要.

WO 0121733 A1, 2001.03.29, 摘要.

权利要求书 1 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

一种裂化催化剂

(57) 摘要

本发明公开了一种裂化催化剂,其特征在于该催化剂中含有一种介孔材料,所说的介孔材料的无水化合物组成以氧化物重量计为 $(0-0.3)Na_2O \cdot (40-85)Al_2O_3 \cdot (10-55)SiO_2 \cdot (1-20)M_xO_y$, 其中金属 M 选自元素周期表 IIA、IB、IIB、IVB、VB、VIB、VIIIB、VIIIIB 或镧系稀土元素中的一种,其中 x 为 0 的最高化合价态, y 为金属 M 的最高化合价态,该介孔材料具有拟薄水铝石的物相结构,其比表面积为 $200 \sim 400m^2/g$, 孔容为 $0.5 \sim 2.0ml/g$, 平均孔径为 $8 \sim 20nm$, 最可几孔径为 $5 \sim 15nm$ 。该催化剂可直接用于催化裂化反应中,在常规 FCC 操作条件下,既可提高原油及重油转化率,还可有效降低 FCC 汽油硫含量。

1. 一种裂化催化剂, 主要由裂化活性组元、脱硫活性组元、载体和粘结剂组成, 其特征在于该催化剂含有一种介孔材料作为脱硫活性组元, 所说的介孔材料的无水化合物组成以氧化物重量比计为 $(0-0.3)\text{Na}_2\text{O}$ 、 $(40-85)\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $(10-55)\text{SiO}_2$ 、 $(1-20)\text{M}_x\text{O}_y$, 其中金属 M 选自元素周期表 IIA、IB、IIB、IVB、VB、VIB、VIIB、VIIIB 或镧系稀土元素中的一种, 其中 x 为 0 的最高化合价态, y 为金属 M 的最高化合价态, 该材料具有拟薄水铝石的物相结构, 其比表面积为 $200 \sim 400\text{m}^2/\text{g}$, 孔容为 $0.5 \sim 2.0\text{ml}/\text{g}$, 平均孔径为 $8 \sim 20\text{nm}$, 最可几孔径为 $5 \sim 15\text{nm}$; 所说的裂化活性组元为 Y 型分子筛和 / 或 ZSM-5 分子筛。

2. 按照权利要求 1 的催化剂, 所说的介孔材料由下述方法制备: 将铝源与碱溶液在室温至 85°C 下中和成胶, 成胶终点 pH 为 $7 \sim 11$; 然后按照 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : (0.6-9)$ 的重量比加入硅源, 在室温至 90°C 下老化 $1 \sim 10$ 小时; 再加入金属源, 在室温至 90°C 下继续老化 $1 \sim 10$ 小时; 将所得固体沉淀物进行铵交换洗涤以除去杂质离子; 然后在 $100^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 下干燥, 在 $300^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ 下焙烧 $1 \sim 20$ 小时得到。

3. 按照权利要求 1 的催化剂, 所说介孔材料在催化剂中的含量为 $1 \sim 20$ 重%。

4. 按照权利要求 3 的催化剂, 所说介孔材料在催化剂中的含量为 $5 \sim 15$ 重%。

5. 按照权利要求 1 的催化剂, 所说的裂化活性组元的含量为 $5 \sim 60$ 重%。

6. 按照权利要求 5 的催化剂, 所说的 Y 型分子筛选自 USY、REUSY、REY、REHY 或经各种金属氧化物处理得到的含金属组元的 Y 型分子筛。

7. 按照权利要求 5 的催化剂, 所说的 ZSM-5 分子筛经稀土改性或经稀土和磷改性。

8. 按照权利要求 1 的催化剂, 所说的载体选自高岭土、蒙脱土或膨润土, 含量为 $5 \sim 80$ 重%。

9. 按照权利要求 1 的催化剂, 所说的载体的含量为 $15 \sim 60$ 重%。

10. 按照权利要求 1 的催化剂, 所说的粘结剂选自硅溶胶、铝溶胶和拟薄水铝石中的一种或多种的混合物, 含量为 $10 \sim 60$ 重%。

一种裂化催化剂

技术领域

[0001] 本发明是关于一种裂化催化剂,具体地说是关于一种含有介孔材料作为脱硫活性组元的流化催化裂化催化剂。

背景技术

[0002] 流化催化裂化(FCC)是一种石油精炼工艺,即将重质馏分如减压馏分油或更重组分的渣油转化为分子较小的馏分的主要过程,在石油炼制中已有大规模的商业应用。汽油中约有70~80%是来自于流化催化裂化过程(FCC)得到的汽油,而约90%的硫来自于FCC汽油,由于近年来对环境保护的日益重视以及欧II、欧III排放标准的出台,对汽油中硫含量、烯烃和芳烃等的限制变得更加严格,因此在催化裂化过程中脱除硫化物是有效降低汽油硫含量的重要途径。

[0003] 催化裂化原料通常含有以有机硫化物形态存在的硫,例如硫醇、硫醚、噻吩和取代噻吩等,在裂化过程中通过分解非噻吩硫化物,可以将半数的硫转化为硫化氢,而大分子的硫化物如取代噻吩等在裂化条件下没有发生裂化,存留于裂化产物中,因此裂化产物中极易存在硫杂质,它们以一定比例进入汽油馏份中,造成汽油硫含量过高,无法达到环境法规及排放标准的要求。硫在裂化产物中的分布与原料油、催化剂、添加剂及其他一些操作条件都有关。

[0004] FCC脱除汽油硫含量的方法有多种,如加氢脱硫、吸附脱硫、氧化脱硫及生物方法脱硫等,其中最为常见的脱硫方式是进行加氢处理以脱除其中的部分硫化物,从而降低汽油中的硫含量。可以通过对FCC原料进行加氢预处理,但此法耗氢较大,设备的投资和运转费用都较高;也可以在FCC过程之后对裂化产物进行加氢后处理,此法会使产物中的部分烯烃得到饱和,从而导致汽油辛烷值的损失,降低汽油质量。

[0005] 从经济的观点看,最好能够在裂化过程中同时脱硫而不附加另外的处理过程。为了达到这个目的,一部分的研究工作集中在从再生器的烟气中除去硫,但这种方法实际上对产品硫含量的降低没有多大作用(Krishna et. al., Additives Improve FCC Process, Hydrocarbon Processing, 1991, 11, 59-66);另一部分研究是在FCC过程中添加具有脱硫功能的助剂,在FCC过程中直接除去汽油中的硫。

[0006] 经过对脱硫助剂的研究证明,一些金属元素如V、Ni、Cu、Cd、Sn、B、Al、Zn等具有这方面的功能,如Grace Davison公司开发的降低FCC汽油硫含量的GFS降硫催化剂和GSR降硫助剂;US5376608和US5525210中公开了一种具有脱硫作用的裂化催化剂,其包含一种分散于无机氧化物载体上的沸石分子筛和一种含L酸中心的氧化铝材料,含有1~50重%的Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, In, Sn, Hg, Tl, Pb, Bi, B, Al, Ga等元素或化合物。在US6482315中,公开了一种在非分子筛类载体上含5~10重%钒的脱硫添加剂,载体优选氧化铝,它与含有Y型沸石的FCC裂化催化剂配合使用可以显示出更好的脱除汽油硫含量的作用。US20030034275A中也公开了一种在非分子筛类载体如氧化铝、氧化硅,氧化钛上含大量钒的脱硫添加剂,脱硫率可达10~60%左右。在US20020179498A和US20030089639A中,

公开了一种用于降低催化裂化过程中液体裂化产物,特别是裂化汽油的硫含量的脱硫催化剂,该催化剂包括一种在分子筛孔结构内包含氧化态大于零的金属组分和提高催化剂稳定性及脱硫活性的稀土铈。分子筛一般为八面沸石如 USY,主要脱硫组分为第 4 周期的一种金属,优选钒。CN1261618A 和 CN1281887A 中公开了一种在流化床催化裂化过程中使用的汽油脱硫方法,该方法中提到的脱硫催化剂包括一种多孔的分子筛,一般是八面沸石如 USY 分子筛,而该分子筛包含零价以上氧化态和在分子筛孔结构内沉积的、优选钒的金属组分以及提高裂化活性的稀土组分,分子筛是大孔沸石如 USY 或沸石 β 或中孔沸石如 ZSM-5,主脱硫组分为第 4 周期的一种金属,优选钒,稀土金属优选铈。

[0007] 随着石油资源的重质化,在石油加工中越来越重视对重油和渣油的深加工,特别是重质油品中大分子硫化物的存在,使得传统的微孔催化材料受到很大的限制,因此大孔或介孔的、具有脱硫活性和裂化活性的新型催化材料的开发研究越来越重要。

[0008] 介孔材料在催化裂化反应中表现出良好的大分子裂化性能,有利于提高原油转化率,降低重油收率。但目前介孔材料的合成常使用昂贵的模板剂和有机硅源,且多数要经过高温水热后处理过程。US5051385 公开了一种单分散的介孔硅铝复合材料,这种硅铝材料首先采用酸性无机铝盐和硅溶胶进行混合,然后再加入碱,得到的硅铝材料的铝含量在 5 ~ 40 重%,孔径介于 20 ~ 50nm。US4708945 中在多孔一水软铝石上含氧化硅粒子或水合氧化硅,经 600°C 以上水热处理后,制得氧化硅含的类一水软铝石,平均孔径 7 ~ 7.5nm。US4440872 中公开了一系列酸裂化催化剂,催化剂的载体是通过在 γ - Al_2O_3 上浸渍硅烷,后经 500°C 焙烧或水蒸汽处理而得到。CN1353008A 中采用无机铝盐和水玻璃为原料,在室温下加入氨水使体系沉淀,用水和硝酸铵溶液洗涤沉淀,再加入稀硝酸作为解胶催化剂,形成稳定、清晰的硅铝溶胶,干燥得到白色的凝胶,该凝胶在 350°C ~ 650°C 条件下焙烧 1 ~ 20 小时得到介孔材料。CN1565733A 中公开了一种制备具有高裂化活性的水热稳定的介孔硅铝材料的方法,由此方法得到的硅铝材料孔径分布集中,平均孔径介于 5 ~ 30nm,比表面积为 200 ~ 400m²/g,孔容达 0.5 ~ 2.0ml/g。

发明内容

[0009] 本发明的目的是在现有技术的基础上提供一种具有脱硫性能的裂化催化剂,该催化剂可以作为常规的裂化催化剂直接应用于流化催化裂化过程中,具有明显的脱硫效果。

[0010] 本发明提供的裂化催化剂,主要由裂化活性组元、脱硫活性组元、载体和粘结剂组成,其特征在于该催化剂含有一种介孔材料作为脱硫活性组元,所说的介孔材料的无水化合物组成以氧化物重量比计为 $(0-0.3)\text{Na}_2\text{O} \cdot (40-85)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (10-55)\text{SiO}_2 \cdot (1-20)\text{M}_x\text{O}_y$,其中金属 M 选自元素周期表 IIA、IB、IIB、IVB、VB、VIB、VIIB、VIIIB 或镧系稀土元素中的一种,其中 x 为 0 的最高化合价态, y 为金属 M 的最高化合价态,该材料具有拟薄水铝石的物相结构,其比表面积为 200 ~ 400m²/g,孔容为 0.5 ~ 2.0ml/g,平均孔径为 8 ~ 20nm,最可几孔径为 5 ~ 15nm。

[0011] 本发明提供的催化剂中,所说的介孔材料是通过下述方法制备的:将铝源与碱溶液在室温至 85°C 下中和成胶,成胶终点 pH 为 7 ~ 11;然后按照 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : (0.6-9)$ 的重量比加入硅源,在室温至 90°C 下老化 1 ~ 10 小时;再加入金属源,在室温至 90°C 下继续老化 1 ~ 10 小时;将所得固体沉淀物进行铵交换洗涤以除去杂质离子;然后在 100°C ~

150℃下干燥,在 300℃~700℃下焙烧 1~20 小时得到该材料。

[0012] 更具体地说,本发明提供的裂化催化剂,主要由裂化活性组元、脱硫活性组元、载体和粘结剂组成。所说的脱硫活性组元为含有金属 M 的介孔材料,其在催化剂中的含量优选为 1~20 重%,更优选 5~15 重%;金属 M 在介孔材料中的含量优选为 1~20 重%,更优选 3~15 重%。

[0013] 本发明提供的裂化催化剂中,所说的裂化活性组元是常规催化裂化催化剂中常常采用的,可以是各种大孔和 / 或中孔分子筛,如 Y 型分子筛和 ZSM-5 分子筛等;也可以是经改性得到的,如 USY、REUSY、REY、REHY 或经各种金属氧化物处理得到的含金属组元的 Y 型分子筛等;所说的 ZSM-5 分子筛可以为稀土改性或经稀土和磷改性的 ZSM-5 分子筛(简记为 ZRP,如 CN1093101A 中记载),其在催化剂中的含量为 5~60 重%,优选 15~40 重%。

[0014] 本发明提供的裂化催化剂中,所说的载体为各种粘土,如高岭土、蒙脱土、膨润土等,其在催化剂中的含量为 5~80 重%,优选 15~60 重%。所说的粘结剂可以选自硅溶胶、铝溶胶和拟薄水铝石中的一种或两种或三者的混合物,其在催化剂中的含量为 10~60 重%,优选 20~50 重%。

[0015] 本发明提供的裂化催化剂,由于引入含有脱硫活性金属元素 M 的介孔材料,可以作为流化裂化催化剂使用,在不影响常规的 FCC 操作条件的情况下,有效降低 FCC 过程的汽油硫含量,并提高催化剂的水热活性稳定性;由于该介孔材料具有良好的大分子裂化性能,可有效降低重油收率,因此使用本发明提供的裂化催化剂不但可提高脱硫性能,还可增强重油转化能力。该催化剂可直接用于催化裂化反应中,在常规 FCC 操作条件下,既可提高原油及重油转化率,还可有效降低 FCC 汽油硫含量。

具体实施方式

[0016] 下面结合实施例对本发明作进一步的说明,但是并不因此而限制本发明。

[0017] 在各实施例中,产品中 Na_2O 、 Al_2O_3 、 SiO_2 和 M_xO_y 的含量用 X 射线荧光法测定(参见《石油化工分析方法(RIPP 实验方法)》,杨翠定等编,科学出版社,1990 年出版)。

[0018] 用于性能评价的催化剂需预先在固定床老化装置上进行 800℃,100%水汽老化 17 小时处理。评价条件为:剂油比 2.94,催化剂藏量 5g,反应温度 500℃,再生温度 600℃,原料油为减压瓦斯油。

[0019] **实施例 1**

[0020] 介孔材料 Mg-SA-1 的合成:将硫酸铝溶液置于烧杯中,在搅拌下将氨水逐滴加入,调节体系 pH 值至 8,中和成胶温度为 55℃,在搅拌条件下加入水玻璃,升温至 80℃老化 2 小时,再将定量硝酸镁溶于水中,加入上述浆液中,继续老化 4 小时;用氯化铵溶液按沉淀物(干基):铵盐: H_2O = 1 : 0.8 : 15 的重量比,在 60℃下对沉淀物进行离子交换以除去其中的钠离子,交换重复进行两次,每次 0.5 小时,每次交换后水洗过滤,再在 120℃下烘干 10 小时,在 600℃下焙烧 4 小时得到含镁的介孔材料,记为 Mg-SA-1。其元素分析重量化学组成为 $0.19\text{Na}_2\text{O} \cdot 68.9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 27.3\text{SiO}_2 \cdot 3.6\text{MgO}$ 。

[0021] 将拟薄水铝石(固含量 65.8 重%,山东铝厂生产)加入定量去离子水中,搅拌均匀后,加入浓度为 36%的盐酸(化学纯,北京化工厂生产)进行酸化处理,酸铝比控制在 0.15~0.2,此时浆液 pH 值约为 1.0~1.2,搅拌 40 分钟后,升温至 65℃静止酸化 1 小时,

此时浆液 pH 值约为 3.0。停止加热后,再分别加入高岭土浆液(含量为 40 重%,中国高岭土公司生产)、铝溶胶(Al_2O_3 含量 21.5 重%,齐鲁催化剂厂生产)及介孔材料 Mg-SA-1,搅拌 20 分钟后,再向混合浆液中加入 USY 分子筛(Na_2O 0.7 重%,硅铝比 6.8,齐鲁催化剂厂生产),继续搅拌 20 分钟后喷雾干燥制成微球催化剂。将该微球催化剂在 500°C 下焙烧 1 小时,再于 60°C 用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 洗涤($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 催化剂: H_2O = 0.5 : 1 : 10) 至 $\text{Na}_2\text{O} < 0.25$ 重%,最后用大量去离子水淋洗,过滤后于 110°C 烘干,得到催化剂 C-1。

[0022] 催化剂 C-1 的组成为:USY 分子筛 30 重%,高岭土 28 重%,铝溶胶 8 重%,拟薄水铝石 24 重%,Mg-SA-110 重%。

[0023] 实施例 2

[0024] 介孔材料 Ti-SA-1 的合成:制备方法同实施例 1,其中以四氯化钛代替硝酸镁,得到含钛的介孔材料,记为 Ti-SA-1。其元素分析重量化学组成为 $0.20\text{Na}_2\text{O} \cdot 69.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 26.2\text{SiO}_2 \cdot 4.5\text{TiO}_2$ 。

[0025] 催化剂的制备过程同实施例 1,其中加入的介孔材料为 Ti-SA-1,按实施例 1 方法经喷雾、焙烧、洗涤和干燥过程得到催化剂 C-2。

[0026] 催化剂 C-2 的组成为:USY 分子筛 30 重%,高岭土 28 重%,铝溶胶 8 重%,拟薄水铝石 24 重%,Ti-SA-110 重%。

[0027] 实施例 3

[0028] 介孔材料 V-SA-1 的合成:制备方法同实施例 1,其中以草酸钒代替硝酸镁,得到含钒的介孔材料,记为 V-SA-1。其元素分析重量化学组成为 $0.18\text{Na}_2\text{O} \cdot 69.2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 26.6\text{SiO}_2 \cdot 4.0\text{V}_2\text{O}_5$ 。

[0029] 催化剂的制备过程同实施例 1,其中加入的介孔材料为 V-SA-1,按实施例 1 方法经喷雾、焙烧、洗涤和干燥过程得到催化剂 C-3。

[0030] 催化剂 C-3 的组成为:USY 分子筛 30 重%,高岭土 28 重%,铝溶胶 8 重%,拟薄水铝石 24 重%,V-SA-110 重%。

[0031] 实施例 4

[0032] 介孔材料 Cr-SA-1 的合成:制备方法同实施例 1,其中以硝酸铬代替硝酸镁,得到含铬的介孔材料,记为 Cr-SA-1。其元素分析重量化学组成为 $0.21\text{Na}_2\text{O} \cdot 67.7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 25.8\text{SiO}_2 \cdot 6.1\text{CrO}_3$ 。

[0033] 催化剂的制备过程同实施例 1,其中加入的介孔材料为 Cr-SA-1,按实施例 1 方法经喷雾、焙烧、洗涤和干燥过程得到催化剂 C-4。

[0034] 催化剂 C-4 的组成为:USY 分子筛 30 重%,高岭土 28 重%,铝溶胶 8 重%,拟薄水铝石 24 重%,Cr-SA-110 重%。

[0035] 实施例 5

[0036] 介孔材料 Mn-SA-1 的合成:制备方法同实施例 1,其中以氯化锰代替硝酸镁,得到含锰的介孔材料,记为 Mn-SA-1。其元素分析重量化学组成为 $0.17\text{Na}_2\text{O} \cdot 68.1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 24.9\text{SiO}_2 \cdot 6.2\text{MnO}$ 。

[0037] 催化剂的制备过程同实施例 1,其中加入的介孔材料为 Mn-SA-1,按实施例 1 方法经喷雾、焙烧、洗涤和干燥过程得到催化剂 C-5。

[0038] 催化剂 C-5 的组成为:USY 分子筛 30 重%,高岭土 28 重%,铝溶胶 8 重%,拟薄水

铝石 24 重%，Mn-SA-110 重%。

[0039]

实施例 6

[0040] 介孔材料 Fe-SA-1 合成：制备方法同实施例 1，其中以硝酸铁代替硝酸镁，得到含铁的介孔材料，记为 Fe-SA-1。其元素分析重量化学组成为 $0.16\text{Na}_2\text{O} \cdot 66.2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 27.6\text{SiO}_2 \cdot 5.9\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

[0041] 催化剂的制备过程同实施例 1，其中加入的介孔材料为 Fe-SA-1，按实施例 1 方法经喷雾、焙烧、洗涤和干燥过程得到催化剂 C-6。

[0042] 催化剂 C-6 的组成为：USY 分子筛 30 重%，高岭土 28 重%，铝溶胶 8 重%，拟薄水铝石 24 重%，Fe-SA-110 重%。

[0043]

对比例 1

[0044] 按实施例 1 中所述的方法制备对比催化剂，其中不加入介孔材料，得到对比催化剂 DB-1。

[0045] 对比催化剂 DB-1 的组成为：USY 分子筛 40 重%，高岭土 28 重%，铝溶胶 8 重%，拟薄水铝石 24 重%。

[0046]

对比例 2

[0047] 按实施例 1 中所述的方法制备对比催化剂，其中所加入的介孔材料为不含有金属 M 的介孔材料 SA-1，得到对比催化剂 DB-2。

[0048] 对比催化剂 DB-2 的组成为：SA-110 重%，USY 分子筛 30 重%，高岭土 28 重%，铝溶胶 8 重%，拟薄水铝石 24 重%。

[0049] 用于裂化反应的原料油的特性参数见表 1。催化剂 C-1 ~ 6 和对比催化剂 DB-1 ~ 2 的裂化及脱硫评价结果列于表 2 中。

[0050] 表 1

[0051]

密度 (20℃), g/cm ³	0.9154
折光 (70℃)	1.4926
粘度 (50℃), mm ² /s	34.14
粘度 (100℃), mm ² /s	6.962
酸值, mgKOH/g	0.27
凝固点, °C	35
苯胺点, °C	82.0
残炭, m%	0.18
元素组成	
C, m%	85.38
H, m%	12.03
S, m%	2.0
N, m%	0.16

金属含量, ppm	
Ni	< 0.1
V	< 0.1
Cu	0.1
Fe	0.5
Na	0.8
四组分, m%	
饱和烃	64.0
芳烃	32.0
胶质	4.0
沥青质	0.0
馏程, °C	
IBP/5%	329/363
10% /30%	378/410
50% /70%	436/462
90% /95%	501/518

[0052] 表 2

[0053]

催化剂	DB-1	DB-2	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
物料平衡, m%								
干气	1.92	1.92	1.89	2.01	1.75	2.12	1.85	1.90
液化气	10.76	10.11	10.20	9.88	10.47	9.98	10.01	9.89
汽油	53.31	54.86	53.37	54.66	53.56	54.20	53.68	53.77
柴油	20.17	22.06	21.38	20.71	21.34	21.37	21.67	22.41
重油	10.58	8.13	9.64	9.72	9.75	9.29	9.47	8.72
焦炭	3.26	2.92	3.52	3.02	3.13	3.04	3.32	3.31
转化率 /m%	69.25	69.81	68.98	69.57	68.91	69.34	68.86	68.87
轻质油收率 /m%	73.48	76.92	74.75	75.37	74.90	75.57	75.35	76.18

轻收 + 液化气 /m%	84.24	87.03	84.95	85.25	85.37	85.55	85.36	86.07
总硫	527.22	517.47	361.79	384.69	353.06	331.57	367.89	326.14
脱硫率%	base	1.76	31.38	27.03	33.03	37.11	30.22	38.14

[0054] 从表 2 中可以看出, 催化剂 C-1 ~ 6 与未添加介孔材料的对比催化剂 DB-1 相比, 保持了较高的裂化活性, 重油收率也有明显降低, 且脱硫效果明显, 脱硫率可达 25% 以上; 与加入不含金属 M 的介孔材料的对比催化剂 DB-2 相比, 在提高重油转化率方面稍弱, 这可能是由于金属的引入在一定程度上影响了介孔材料的孔参数导致的, 但脱硫性能却有明显的增强。在所选用的金属中, Fe、Cr 和 V 表现出较好的脱硫活性。

[0055]

实施例 7 ~ 9

[0056] 催化剂的制备方法同实施例 3, 区别在于催化剂 C-7 ~ 9 中所使用的裂化活性组元 Y 型分子筛分别为 REUSY (RE₂O₃ 1.6%, Na₂O 1.2%, 硅铝比 6.8, 齐鲁催化剂厂生产), REY 分子筛 (RE₂O₃ 14.0%, Na₂O 3.2%, 硅铝比 5.4, 长岭催化剂厂生产) 及 REHY 分子筛 (RE₂O₃ 12.3%, Na₂O 5.1%, 硅铝比 4.7, 齐鲁催化剂厂生产)。裂化及脱硫评价结果列于表 3 中。

[0057] 表 3

[0058]

催化剂	C-3	C-7	C-8	C-9
物料平衡, m%				
干气	1.75	1.81	1.89	1.75
液化气	10.47	10.38	10.75	10.64
汽油	53.56	54.18	53.67	54.26
柴油	21.34	21.81	22.02	21.32
重油	9.75	9.64	9.58	9.38
焦炭	3.13	2.18	2.09	2.65
转化率 /m%	68.91	68.55	68.40	69.30
轻质油收率 /m%	74.90	75.99	75.69	75.58
轻收 + 液化气 /m%	85.37	86.37	86.44	86.22
总硫	353.06	342.58	319.35	335.78

[0059] 由表 3 可见,在使用 REY 分子筛作为裂化活性组元时,催化剂的脱硫效果最为明显,且保持了催化剂的裂化活性及重油转化率。

[0060] 实施例 10

[0061] 介孔材料 Ni-SA-2 的合成:将硫酸铝溶液和苛性比 1.7 的偏铝酸钠溶液并流加入连续成胶釜中,成胶釜有效体积为 200ml,硫酸铝流量为 20ml/min,调节偏铝酸钠流量保持体系成胶 pH = 9,收集成胶后的浆液 300ml,在搅拌条件下加入计量的水玻璃,升温至 80℃ 老化 3 小时;再将定量硝酸镍溶于水,加入到上述浆液中,继续老化 3 小时;用氯化铵溶液按沉淀物(干基):铵盐:H₂O = 1:0.8:15 的重量比,在 60℃ 下对沉淀物进行离子交换以除去其中的钠离子,交换重复进行两次,每次 0.5 小时,每次交换后水洗过滤,再在 120℃ 下烘干 10 小时,在 600℃ 下焙烧 4 小时得到含镍的介孔材料,记为 Ni-SA-2。其元素分析重量化学组成为 0.18Na₂O • 57.5Al₂O₃ • 39.0SiO₂ • 3.2NiO。

[0062] 催化剂的制备过程同实施例 1,其中裂化活性组元分子筛为 REY 分子筛,所加入的介孔材料为 Ni-SA-2,按实施例 1 方法经喷雾、焙烧、洗涤和干燥过程得到催化剂 C-10。

[0063] 催化剂 C-10 的组成为:REY 分子筛 30 重%,高岭土 28 重%,铝溶胶 8 重%,拟薄水铝石 24 重%,Ni-SA-2 10 重%。

[0064] 实施例 11

[0065] 介孔材料 Co-SA-2 的合成:制备方法同实施例 10,其中以硝酸钴代替硝酸镍,得到含钴的介孔材料,记为 Co-SA-2。其元素分析重量化学组成为 0.17Na₂O • 56.1Al₂O₃ • 38.4SiO₂ • 5.2CoO。

[0066] 催化剂的制备过程同实施例 10,其中所加入的介孔材料为 Co-SA-2,按实施例 10 方法经喷雾、焙烧、洗涤和干燥过程得到催化剂 C-11。

[0067] 催化剂 C-11 的组成为:REY 分子筛 30 重%,高岭土 28 重%,铝溶胶 8 重%,拟薄水铝石 24 重%,Co-SA-2 10 重%。

[0068] 实施例 12

[0069] 介孔材料 Cu-SA-2 的合成:制备方法同实施例 10,其中以硝酸铜代替硝酸镍,得到含铜的介孔材料,记为 Cu-SA-2。其元素分析重量化学组成为 0.22Na₂O • 56.7Al₂O₃ • 38.5SiO₂ • 4.5CuO。

[0070] 催化剂的制备过程同实施例 10,其中所加入的介孔材料为 Cu-SA-2,按实施例 10 方法经喷雾、焙烧、洗涤和干燥过程得到催化剂 C-12。

[0071] 催化剂 C-12 的组成为:REY 分子筛 30 重%,高岭土 28 重%,铝溶胶 8 重%,拟薄水铝石 24 重%,Cu-SA-2 10 重%。

[0072] 实施例 13

[0073] 介孔材料 Zn-SA-2 的合成:制备方法同实施例 10,其中以硝酸锌代替硝酸镍,得到含锌的介孔材料,记为 Zn-SA-2。其元素分析重量化学组成为 0.20Na₂O • 55.6Al₂O₃ • 39.0SiO₂ • 5.2ZnO。

[0074] 催化剂的制备过程同实施例 10,其中所加入的介孔材料为 Zn-SA-2,按实施例 10 方法经喷雾、焙烧、洗涤和干燥过程得到催化剂 C-13。

[0075] 催化剂 C-13 的组成为:REY 分子筛 30 重%,高岭土 28 重%,铝溶胶 8 重%,拟薄水铝石 24 重%,Zn-SA-2 10 重%。

[0076] 实施例 14

[0077] 介孔材料 Ce-SA-2 的合成:制备方法同实施例 10,其中以硝酸铈代替硝酸镍,得到含铈的介孔材料,记为 Ce-SA-2。其元素分析重量化学组成为 $0.19\text{Na}_2\text{O} \cdot 55.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 37.3\text{SiO}_2 \cdot 7.0\text{Ce}_2\text{O}_3$ 。

[0078] 催化剂的制备过程同实施例 10,其中所加入的介孔材料为 Ce-SA-2,按实施例 10 方法经喷雾、焙烧、洗涤和干燥过程得到催化剂 C-14。

[0079] 催化剂 C-14 的组成为:REY 分子筛 30 重%,高岭土 28 重%,铝溶胶 8 重%,拟薄水铝石 24 重%,Ce-SA-2 10 重%。

[0080] 对比例 3

[0081] 按实施例 10 中所述的方法制备对比催化剂,其中不加入介孔材料,得到对比催化剂 DB-3。

[0082] 对比催化剂 DB-3 的组成为:REY 分子筛 40 重%,高岭土 28 重%,铝溶胶 8 重%,拟薄水铝石 24 重%。

[0083] 对比例 4

[0084] 按实施例 10 中所述的方法制备对比催化剂,其中所加入的介孔材料为不含有金属 M 的介孔材料 SA-2,得到对比催化剂 DB-4。

[0085] 对比催化剂 DB-4 的组成为:SA-2 10 重%,REY 分子筛 30 重%,高岭土 28 重%,铝溶胶 8 重%,拟薄水铝石 24 重%。

[0086] 催化剂 C-10 ~ 14 和对比催化剂 DB-3 ~ 4 的裂化及脱硫评价结果列于表 4 中。

[0087] 表 4

[0088]

催化剂	DB-3	DB-4	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14
物料平衡, m%							
干气	2.03	2.12	2.16	1.95	1.93	1.89	1.91
液化气	9.89	10.05	10.15	10.61	10.13	10.36	10.32
汽油	54.17	54.64	53.56	53.23	53.08	53.86	54.55
柴油	20.46	21.07	21.42	21.35	21.83	21.30	21.10
重油	10.27	9.13	9.74	9.61	9.86	9.52	9.31
焦炭	3.18	2.99	2.97	3.25	3.17	3.07	2.81
转化率 /m%	69.27	69.80	68.84	69.04	68.31	69.18	69.59
轻质油收率 /m%	74.63	75.71	74.98	74.58	74.91	75.16	75.65

轻收+液化气/m%	84.52	85.76	85.13	85.19	85.04	85.52	85.97
总硫	515.64	502.11	369.89	378.74	397.23	327.15	306.49
脱硫率%	base	2.62	28.26	26.55	22.96	36.55	40.56

[0089] 如表 4 所示,催化剂中添加含金属 M 的介孔材料后,仍可保持较高的裂化活性,重油转化率也有所提高,且脱硫效果较为明显;在所引入的金属中,稀土 Ce 的引入效果最明显,既可保持裂化活性还可大幅度降低汽油硫含量。

[0090] 实施例 15 ~ 17

[0091] 催化剂的制备方法同实施例 14,区别在于催化剂 C-15 ~ 17 中所使用的含铈的介孔材料 Ce-SA-2 的量不同,加入量分别为 5%,8%和 15%。

[0092] 催化剂 C-15 的组成为 Ce-SA-2 5 重%,REY 分子筛 35 重%,高岭土 28 重%,铝溶胶 8 重%,拟薄水铝石 24 重%。

[0093] 催化剂 C-16 的组成为 Ce-SA-2 8 重%,REY 分子筛 32 重%,高岭土 28 重%,铝溶胶 8 重%,拟薄水铝石 24 重%。

[0094] 催化剂 C-17 的组成为 Ce-SA-2 15 重%,REY 分子筛 25 重%,高岭土 28 重%,铝溶胶 8 重%,拟薄水铝石 24 重%。

[0095] 催化剂的裂化评价结果列于表 5 中。

[0096] 表 5

[0097]

催化剂	DB-3	C-14	C-15	C-16	C-17
物料平衡, m%					
干气	2.03	1.91	2.08	2.04	1.94
液化气	9.89	10.32	10.07	10.16	10.24
汽油	54.17	54.55	54.60	54.29	53.91
柴油	20.46	21.10	20.87	21.16	21.57
重油	10.27	9.31	9.20	9.28	9.57
焦炭	3.18	2.81	3.18	3.07	2.77
转化率 /m%	69.27	69.59	69.93	69.56	68.86
轻质油收率 /m%	74.63	75.65	75.47	75.45	75.48
轻收+液化气/m%	84.52	85.97	85.54	85.61	85.72

总硫	515.64	306.49	361.58	332.65	318.22
脱硫率%	base	40.56	29.88	35.49	38.29

[0098] 由表 5 可见,作为脱硫活性组元的含有金属的介孔材料的使用量不同,所达到的脱硫效果也不同。

[0099] 实施例 18 ~ 20

[0100] 催化剂的制备方法同实施例 14,但所使用的含铈的介孔材料 Ce-SA-2 分别用于取代催化剂中的不同组分,加入量为 8%。

[0101] 催化剂 C-18 的组成为 Ce-SA-2 8 重%,REY 分子筛 40 重%,高岭土 20 重%,铝溶胶 8 重%,拟薄水铝石 24 重%。

[0102] 催化剂 C-19 的组成为 Ce-SA-2 8 重%,REY 分子筛 38 重%,高岭土 28 重%,铝溶胶 8 重%,拟薄水铝石 18 重%。

[0103] 催化剂 C-20 的组成为 Ce-SA-2 8 重%,REY 分子筛 38 重%,高岭土 25 重%,铝溶胶 8 重%,拟薄水铝石 21 重%。

[0104] 催化剂的裂化评价结果列于表 6 中。

[0105] 表 6

[0106]

催化剂	DB-3	C-15	C-18	C-19	C-20
物料平衡, m%					
干气	2.03	2.08	1.84	1.96	1.94
液化气	9.89	10.07	10.45	10.14	10.67
汽油	54.17	54.60	54.31	54.49	54.33
柴油	20.46	20.87	20.77	20.67	20.34
重油	10.27	9.20	9.11	9.34	9.25
焦炭	3.18	3.18	3.52	3.40	3.47
转化率 /m%	69.27	69.93	70.12	69.99	70.41
轻质油收率 /m%	74.63	75.47	75.08	75.16	74.67
轻收 + 液化气 /m%	84.52	85.54	85.53	85.30	85.34
总硫	515.64	361.58	342.21	347.23	336.45
脱硫率%	base	29.88	33.63	32.66	34.75