



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107344112 B

(45)授权公告日 2020.02.14

(21)申请号 201610288622.8

(22)申请日 2016.05.05

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107344112 A

(43)申请公布日 2017.11.14

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司抚顺
石油化工研究院

(72)发明人 高杭 杜艳泽 柳伟 张晓萍
秦波

(51)Int.Cl.
B01J 29/80(2006.01)
C10G 47/20(2006.01)

(56)对比文件

CN 103100417 A,2013.05.15,
CN 103100417 A,2013.05.15,
CN 1069427 A,1993.03.03,
US 5208197 A,1993.05.04,
CN 101376506 A,2009.03.04,
CN 101077481 A,2007.11.28,
CN 105413741 A,2016.03.23,
梁筱敏等.Y型分子筛碱处理改性的研究.
《中国化学会第29届学术年会摘要集——第27分
会:多孔功能材料》.2014,

审查员 甘雷

权利要求书2页 说明书10页

(54)发明名称

一种生产优质催化重整原料的加氢裂化催
化剂及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开一种生产优质催化重整原料的
加氢裂化催化剂及其制备方法和应用。所述催化
剂的制备方法,包括如下内容:将大孔氧化铝粉、
改性USY分子筛、Beta沸石以及活性金属组分混
合均匀,然后加入酸溶液,充分碾压后成型,然后
干燥、焙烧,得到加氢裂化催化剂。该方法制备的
加氢裂化催化剂具有加氢裂化活性高、石脑油产
品选择性好以及质量优等特点,可以用于生产优
质催化重整原料。

1. 一种生产优质催化重整原料的加氢裂化催化剂的制备方法,其特征在于:

将大孔氧化铝粉、改性USY分子筛、Beta沸石以及活性金属组分混合均匀,然后加入酸溶液,充分碾压后成型,然后干燥、焙烧,得到加氢裂化催化剂;

所述的改性USY分子筛经过焙烧后具有如下性质:总孔体积为0.76~1.25mL/g;其中介孔孔体积为0.55~1.05mL/g;介孔孔体积占总孔体积的65%~90%;氧化硅与氧化铝的摩尔比为10~35;比表面积为680~1050m²/g。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述的改性USY分子筛经过焙烧后具有如下性质:总孔体积为0.80~1.10mL/g;其中介孔孔体积为0.60~0.95mL/g;介孔孔体积占总孔体积的70%~85%;氧化硅与氧化铝的摩尔比为12~30;比表面积为800~950m²/g。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述的改性USY分子筛的制备步骤如下:

在搅拌条件下,将USY型分子筛加入到装有浓度为0.05~0.35mol/L的四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵或四丁基氢氧化铵中的一种或几种有机碱溶液的耐压容器中,并将系统密闭,采用向耐压容器中通入压缩空气、氮气或惰性气体升压至0.2~1.0MPa,然后升温至50~90℃,恒温处理0.5~3小时,卸压、抽滤至pH值小于9,在80~120℃条件下干燥6~24小时,然后在450~650℃条件下焙烧2~8小时,得到改性USY型分子筛。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于:加入到有机碱溶液中的USY型分子筛为氢型,氧化硅/氧化铝摩尔比为10~55;比表面积为650~950m²/g;USY型分子筛的加入量与有机碱溶液中的水质量比为1:5~20。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于:所述的USY型分子筛中,氧化硅/氧化铝摩尔比为18~45;比表面积为750~900m²/g;USY型分子筛的加入量与有机碱溶液中的水质量比为1:7.5~15。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述的Beta沸石具有如下性质:总孔体积为0.45~0.99mL/g;其中介孔孔体积为0.25~0.89mL/g;比表面为550~1000m²/g;其中介孔比表面为200~600m²/g;介孔体积与总孔体积的体积比为0.56~0.9;酸量为0.30~0.85mmol/g。

7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于:所述的Beta沸石具有如下性质:总孔体积为0.55~0.95mL/g;其中介孔孔体积为0.35mL/g~0.85mL/g;比表面为650~900m²/g;其中介孔比表面为240~450m²/g;介孔体积与总孔体积的体积比为0.65~0.85;酸量为0.40~0.8mmol/g。

8. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于:所述的Beta沸石具有如下性质:总孔体积为0.70~0.90mL/g;其中介孔孔体积为0.50~0.80mL/g。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述的Beta沸石的制备方法,包括如下内容:

(1) 将去离子水、表面活性剂和硅源在搅拌釜中混合均匀,然后将搅拌釜密封并升温至120~180℃,通入空气维持釜内压力在0.1~1.0MPa之间,恒温搅拌1~6小时后降温至30~80℃,然后将模板剂、铝源以及氢氧化钠加入到搅拌釜中,搅拌均匀;

(2) 将搅拌釜密封,升温至130~160℃,恒温搅拌1~8天,通过泄压阀控制釜内压力在0.25~0.50MPa之间,恒温晶化1~4天;

(3) 关闭泄压阀,130~160℃条件下继续恒温晶化1~8天,晶化结束后,向釜内冲水,将釜内温度迅速降至80℃以下,然后卸压,晶化产物经固液分离,得到的固体经洗涤、干燥和焙

烧,得到Beta沸石。

10. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于:所述的硅源为气相二氧化硅和/或白炭黑,硅源的比表面为 $50\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ 。

11. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于:所述的表面活性剂为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$,其中 n 是12,14,16或18;所述的模板剂为四乙基氢氧化铵和/或四乙基溴化铵;所述的铝源是硫酸铝、硝酸铝、氯化铝以及偏铝酸钠中的一种或几种。

12. 根据权利要求11所述的方法,其特征在于:步骤(1)中,物料的投料摩尔比为:(20~100) SiO_2 : Al_2O_3 : (1.6~3.2) Na_2O : (10~20) TEA^+ : (1.2~3.8) $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CH}_3)_3\text{N Br}$: (350~1250) H_2O ;其中硅源以 SiO_2 计,铝源以 Al_2O_3 计,模板剂以 TEA^+ 计,表面活性剂以 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ 计。

13. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于:所述的搅拌釜密封并升温条件为:升温至 $130\sim 170^\circ\text{C}$,通入空气维持釜内压力在 $0.3\sim 0.8\text{MPa}$ 之间;所述的通过泄压阀控制釜内压力为 $0.35\sim 0.40\text{MPa}$;所述的焙烧条件为:空气气氛中 $550\sim 600^\circ\text{C}$ 焙烧6~10小时。

14. 一种采用权利要求1至13任一方法制备的催化剂,其特征在于:所述的活性金属组分为VIB族金属和VIII族金属;所述的加氢裂化催化剂按催化剂重量百分比计,催化剂中各组分的含量为:改性USY分子筛为20~50%;Beta沸石为2~10%;大孔氧化铝为30~70%;VIB族金属以氧化物计为6%~15%;VIII族金属以氧化物计为2%~8%。

15. 根据权利要求14所述的催化剂,其特征在于:其特征在于:催化剂中各组分的含量为:改性USY分子筛20~50%;Beta沸石4~8%;大孔氧化铝30~60%;VIB族金属以氧化物计8~12%;VIII族金属以氧化物计3~6%。

16. 权利要求14或15所述催化剂处理VGO生产催化重整原料中的应用,其特征在于:反应条件均在氢气存在条件下,反应压力 $10\sim 20\text{MPa}$,反应温度 $350\sim 430^\circ\text{C}$,氢油体积比 $500\sim 1800$,液时体积空速 $0.5\sim 5.0\text{h}^{-1}$ 。

一种生产优质催化重整原料的加氢裂化催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于生产优质催化重整原料的加氢裂化催化剂及其制备方法,该发明催化剂具有加氢裂化活性高、产品选择性好以及石脑油产品质量优的特点。

背景技术

[0002] 加氢裂化技术具有原料适应性强、生产操作和产品方案灵活性大、产品质量好等特点,可以将各种重质劣质进料直接转化为市场急需的优质喷气燃料、柴油、润滑油基础料,以及化工石脑油和尾油蒸汽裂解制乙烯原料,已成为现代炼油和石油化学工业最重要的重油深度加工工艺之一,是国内重要的重整和乙烯原料来源。加氢裂化催化剂是由加氢功能和裂化功能组成的双功能催化剂,其中加氢功能是由加氢活性金属提供,提高加氢裂化催化剂的加氢性能,有利于芳烃的饱和;裂化功能是由无定型硅铝或是分子筛提供的,它可以裂解长链的大分子和使饱和后多环芳烃进一步开环转化。因此通过提高分子筛的性能来提高催化剂的性能是一条可行的途径。

[0003] 柯明等(MCM-22分子筛改性研究进展[J],当代化工,2015,44(11):2629~2634)通过将MCM-22分子筛进行碱处理和水热处理后分子筛的结构变化,发现经过碱处理后分子筛在保持了原有微孔结构的同时,出现了更多的介孔结构和大孔结构。程时文等(Y分子筛改性对其结构和酸性的影响[J],石化技术与应用,2011,29(5):401~405)的研究结果表明经过水热处理、水热-草酸处理等改性后,Y分子筛可形成大量二次孔,这说明水蒸气处理可以起到扩孔的作用,草酸脱除非骨架铝后可进一步增大介孔孔径并可以在较大范围内调节Y分子筛的酸类型和酸量,改性后总酸量下降,水热处理后强L酸量增加,而水热-草酸结合脱铝可以提高强B酸量。秦臻等(不同硅铝比的小晶粒Y分子筛的理化性质及其加氢裂化性能[J],石化化工,2013,42(10):1080~1085)的研究结果表明小晶粒Y分子筛的骨架稳定性随硅铝比的增大而增加;酸量随硅铝比的增大而减少,不同硅铝比的小晶粒Y分子筛具有不同的酸中心分布;小晶粒Y分子筛的孔结构随硅铝比的变化并不是很明显,与工业Y分子筛相比,小晶粒Y分子筛具有较大的比表面积,这对重油转化有利。硅铝比为5.2的小晶粒Y分子筛酸性适中,孔道发达,骨架稳定性较好,以其为载体的加氢裂化催化剂的活性高,轻油选择性和化工原料收率高,是优选的轻油型加氢裂化催化剂的活性组分。汪颖军等(超稳Y分子筛改性的研究进展[J],硅酸盐通报,2015,34(11):3243~3250)介绍了超稳Y分子筛的脱铝改性、负载酸改性、负载阳离子或氧化物改性和分子筛复配改性等方法,表明超稳Y分子筛经过改性后具有良好的结晶度、较高的硅铝比、较大的孔尺寸和孔体积、高的比表面积和水热稳定性、适宜的酸量和酸强度,从而作为载体或酸性组分制备催化剂均表现出较好的催化性能。同时认为对超稳Y分子筛的改性研究仍要继续,一方面在酸性中心方面的研究,USY分子筛具有B酸和L酸中心,如何制备特定酸中心的催化剂,以达到最佳催化活性是需要攻克的课题;另一方面要提高以超稳Y分子筛(或改性的超稳Y分子筛)制备的催化剂的循环利用次数,降低生产成本提高生产效率。彭成华等(改性Y分子筛对中馏分选择性

加氢裂化催化剂的影响[J],石油学报(石油加工),2006(增刊):171~173)的研究结果表明,经过改性的Y分子筛具有较低总酸量和较高L酸比例有利于提高催化剂的中馏分选择性,并保持较好的活性;在产物(<370℃馏分油)转化率为60%时,中试定型催化剂HC-670的中馏分(150~370℃馏分油)选择性为68.3%,而同类工业催化剂的中馏分选择性仅为61.8%。李明晓等(水热处理和硝酸处理对改性Y分子筛性能的影响[J],石油化工,2012,43(4):412~419)的研究结果表明,随水热处理温度的升高,Y分子筛的脱铝量增大,比表面积减小,总酸量降低;随硝酸浓度的增加,Y分子筛中的非骨架铝脱除,相对结晶度、比表面积和硅铝比增大。以改性后的Y分子筛制备的加氢裂化催化剂的活性和选择性得到改善,其中Y分子筛经680℃水热处理和0.6mol/L硝酸处理后制备的加氢裂化催化剂,在保持较高正十二烷转化率的前提下,具有良好的中油(C_{4~8}烃)选择性,中油收率为51.07%。王玉兰(组合改性Y型分子筛的加氢裂化性能[J],燃料化学学报,2009,37(4):454~458)的研究结果表明,在Y型分子筛草酸脱铝的过程中,加入CTAB可以使Y型分子筛保持很高的相对结晶度,同时提高SiO₂/Al₂O₃比,减小晶胞常数。CTAB参与改性的Y型分子筛的酸量明显减少,其原因由硅铝比的提高和部分酸性位的胺中毒决定。CTAB参与改性Y型分子筛制备的加氢裂化催化剂具有更高的活性和中间馏分油收率,比目前工业应用的中间馏分油型加氢裂化催化剂的VG0转化率高2.42%、中间馏分油的收率高4.20%。其原因是CTAB参与改性的Y型分子筛具有更丰富的介孔,使VG0中的大分子能够更多地接近催化剂的酸性位,同时裂化产物能够快速离开催化剂的活性位而避免二次裂化,因而使催化剂具有更高的活性及中间馏分油收率。

[0004] 专利200610001864.0介绍了一种Y型分子筛的改性方法,该方法采用在酸脱铝过程中加入表面活性剂的方法,得到了高硅铝比的Y型分子筛(氧化硅与氧化铝的摩尔硅铝比9~15)并保持了较高的结晶度,改性Y型分子筛的二次孔有了大幅提高,酸结构也得到了进一步的改善。专利200810104303.2介绍了一种HY型分子筛的改性方法,该方法采用将HY型分子筛浸渍一定量的5%~10%的硅溶胶,然后经过120℃干燥和450℃焙烧,最后采用一定浓度的氟化铵水溶液进行脱铝处理,得到了微-介孔的改型分子筛。专利200810105644.1介绍了一种NaY型分子筛的改性方法,该方法采用筛网将离子交换树脂与分子筛浆液隔离开来,在两者不接触的情况下,利用浓度差实现了氢离子与钠离子的交换,缓解了后续废水处理的问题。所得到的改型分子筛的氧化钠含量可降低至1wt%以下,结晶度保持在80%以上。专利201110331019.0介绍了一种NaY型分子筛的改性方法,该方法采用混合酸加入到NaY分子筛、缓冲液和水的混合液中打浆均匀,然后并调节pH值在4.0~6.5,并在70~95℃条件下交换反应,最后洗涤,烘干。该方法实现了无铵排放,缓解了后续废水处理的问题。所得到的改型分子筛的氧化钠含量可降低至0.5wt%以下,结晶度保持在85%以上。专利201310114414.2介绍了一种USY分子筛的改性方法,该方法采用0.10mol/L~0.35mol/L柠檬酸在50℃~120℃进行改性,并在温度升至设定温度为60℃~90℃后,以0.1ml/min~3.5ml/min的速度加入氟硅酸铵溶液,加料完毕后反应1h~6h后,洗涤,干燥得到改性USY分子筛。分子筛的比表面、二次孔孔容以及中强酸比例显著提高。专利201310240740.8和201410131823.8介绍了富含介孔超稳Y分子筛的结合改性方法,该方法采用有机酸和无机盐溶液混合溶液,在搅拌的条件下,在密闭容器中进行升温反应,反应达到设定时间后进行洗涤,抽滤至中性,干燥得到改性分子筛。改性的分子筛二次孔含量显著提高,硅铝比增加,晶胞常数减小。专利201410131458.0介绍了一种USY分子筛的改性方法,该方法以氟硅酸铵和柠檬酸混合溶液

在50℃~120℃的温度下进行改性处理,最后得到富含二次孔结构、结晶度高和中强酸丰富的改性USY分子筛。专利201510131458.0介绍了一种改性Y分子筛及其改性方法,该方法首先采用碱性溶液对Y型分子筛进行处理,然后采取脱铝补硅的方法得到高硅铝比的Y型分子筛。该改性分子筛具有强酸比例大,尤其是强B酸比例大的特点。

[0005] 现有研究结果表明,通过采用不同的改性方法可以改变分子筛的物化性质,从而有效的提高分子筛的性能。分子筛性能的提高可以大幅提高催化剂的活性和目的产物选择性。

发明内容

[0006] 针对现有技术的不足,本发明提供一种生产优质催化重整原料的加氢裂化催化剂及其制备方法。本发明的加氢裂化催化剂具有加氢裂化活性高、石脑油产品选择性好以及质量优等特点,可以用于生产优质催化重整原料。

[0007] 本发明催化剂的制备方法包括如下内容:

[0008] 将大孔氧化铝粉、改性USY分子筛、Beta沸石以及活性金属组分混合均匀,然后加入酸溶液,充分碾压后成型,然后干燥、焙烧,得到加氢裂化催化剂。

[0009] 本发明方法中,所述的改性USY分子筛经过焙烧后具有如下性质:总孔体积为0.76~1.25ml/g,优选0.80~1.10ml/g;其中介孔孔体积为0.55~1.05ml/g,优选0.60~0.95ml/g,更优选0.68~0.90ml/g;介孔孔体积占总孔体积的65%~90%,优选70%~85%;氧化硅与氧化铝的摩尔比为10~35,优选12~30;比表面积为680~1050m²/g,优选800~950m²/g。

[0010] 本发明方法中,所述的改性USY分子筛的制备步骤如下:

[0011] 在搅拌条件下,将Y型分子筛加入到装有浓度为0.05~0.35mol/L的四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵或四丁基氢氧化铵中的一种或几种有机碱溶液的耐压容器中,并将系统密闭,采用向耐压容器中通入压缩空气、氮气或惰性气体等升压至0.2~1.0MPa,然后升温至50~90℃,恒温处理0.5~3小时,卸压、抽滤至pH值小于9,在80~120℃条件下干燥6~24小时,然后在450~650℃条件下焙烧2~8小时,得到改性USY型分子筛。加入到有机碱溶液中的Y型分子筛为氢型,氧化硅/氧化铝摩尔比为10~55,优选18~45;比表面积为650~950m²/g,优选750~900m²/g;Y型分子筛的加入量与有机碱溶液中的水质量比为1:5~20,优选为1:7.5~15。

[0012] 本发明方法中,所述的Beta沸石具有如下性质:总孔体积为0.45~0.99ml/g,优选0.55~0.95ml/g,进一步优选0.70~0.90ml/g;其中介孔孔体积为0.25~0.89ml/g,优选0.35ml/g~0.85ml/g,进一步优选0.50~0.80ml/g;比表面为550~1000m²/g,优选650~900m²/g;其中介孔比表面为200~600m²/g,优选240~450m²/g;介孔体积与总孔体积的体积比为0.56~0.9,优选0.65~0.85;酸量为0.30~0.85mmol/g,优选0.40~0.8mmol/g。

[0013] 本发明方法中,所述的Beta沸石的制备方法,包括如下内容:

[0014] (1)将去离子水、表面活性剂和硅源在搅拌釜中混合均匀,然后将搅拌釜密封并升温至120~180℃,通入空气维持釜内压力在0.1~1.0MPa之间,恒温搅拌1~6小时后降温至30~80℃,然后将模板剂、铝源以及氢氧化钠加入到搅拌釜中,搅拌均匀;

[0015] (2)将搅拌釜密封,升温至130~160℃,恒温搅拌1~8天,优选2~7天,通过泄压阀控制釜内压力在0.25~0.50MPa之间,恒温晶化1~4天;

[0016] (3)关闭泄压阀,130~160℃条件下继续恒温晶化1~8天,晶化结束后,向釜内冲水,将釜内温度迅速降至80℃以下,然后卸压,晶化产物经固液分离,得到的固体经洗涤、干燥和焙烧,得到Beta沸石。

[0017] 本发明Beta沸石制备方法中所述的硅源为气相二氧化硅和/或白炭黑,硅源的比表面为50~300m²/g,优选为100~200m²/g;所述的表面活性剂为C_nH_{2n+1}(CH₃)₃NBr,其中n可以是12,14,16或18;所述的模板剂为四乙基氢氧化铵(TEAOH)和/或四乙基溴化铵;所述的铝源可以是硫酸铝、硝酸铝、氯化铝以及偏铝酸钠中的一种或是几种,优选偏铝酸钠;所述的物料的投料摩尔比为:(20~100)SiO₂:Al₂O₃:(1.6~3.2)Na₂O:(10~20)TEA⁺:(1.2~3.8)C_nH_{2n+1}(CH₃)₃NBr:(350~1250)H₂O;其中硅源以SiO₂计,铝源以Al₂O₃计,模板剂以TEA⁺计,表面活性剂以C_nH_{2n+1}(CH₃)₃NBr计;所述的搅拌釜密封并升温条件优选为:升温至130~170℃,通入空气维持釜内压力在0.3~0.8MPa之间;所述的通过泄压阀控制釜内压力优选为0.35~0.40MPa;所述的焙烧条件为:空气气氛中550~600℃焙烧6~10小时。

[0018] 本发明方法中,所述的加氢裂化催化剂按催化剂重量百分比计,催化剂中各组分的含量为:改性USY分子筛一般为20~70%,优选30~50%;改性Beta沸石一般为2~10%,优选4~8%;氧化铝一般为30%~70%,优选40~60%;VIB族金属(以氧化物计)一般为6%~15%,优选8~12%;VIII族金属(以氧化物计)一般为2%~8%,优选3~6%。

[0019] 本发明催化剂在处理VGO时,反应条件均在氢气存在条件下,反应压力10~20MPa,反应温度350~430℃,氢油体积比500~1800,液时体积空速0.5~5.0h⁻¹。

[0020] 本发明方法相比于现有技术,具有如下优点:在制备过程采用了经过高压碱处理得到的改性USY分子筛,该分子筛具有更大的孔体积和比表面积,活性位可接近性和扩散性能更好,提高了催化剂的反应活性位的可接近性和分子筛的扩散性能。本发明方法中分子筛在高压条件下,采用有机碱进行脱硅铝处理,在分子筛晶体中形成了更多和更大的二次孔结构。有机碱处理分子筛可以在不引入碱金属离子(如钠和钾等)的条件下对分子筛进行了改性,减少了分子筛改性过程的步骤,有利于减少废水的排放和降低生产能耗,有利于分子筛制备成本的降低。在加氢裂化过程中有利于提高原料中环状烃的加氢开环反应和减少过度裂解反应的发生,可以大幅提高石脑油组分的收率。催化剂中添加的Beta沸石具有外比表面积高和孔体积大的特点,有利于提高石脑油组分的收率,同时Beta沸石本身具有单环芳烃和环烷烃保留能力轻的特点,有利于石脑油组分中的芳烃和环烷烃的保留,从而提高了石脑油组分的芳潜含量。采用该催化剂使加氢裂化过程中石脑油组分选择性更好和芳潜含量更高。

具体实施方式

[0021] 下面结合实施例进一步说明本发明的制备过程,但以下实施例不构成对本发明方法的限制。

[0022] 实施例1

[0023] 将大孔氧化铝粉、改性USY分子筛以及活性金属组分混合均匀,然后加入酸溶液,充分碾压后成型,然后在110℃条件下干燥8小时,最后在500℃条件下焙烧4小时,得到加氢裂化催化剂。催化剂性质如表1。

[0024] 改性USY分子筛的制备步骤如下:配制浓度为0.25mol/L的四丙基溴化铵溶液,然

后向溶液中加入氧化硅/氧化铝摩尔比为35,比表面积为 $780\text{m}^2/\text{g}$ 的氢型USY分子筛,USY分子筛的加入量与溶液中水的质量比为1:8,并将系统密闭,采用向耐压容器中通入压缩空气、氮气或惰性气体等升压至0.30MPa,然后在 70°C 下处理1.5小时,卸压,洗涤至pH值小于10,得到改性USY分子筛。改性USY分子筛经过焙烧后具有如下性质:孔径为3~6nm的孔体积占USY分子筛总孔容的28%;孔径为7~11nm的孔体积占USY分子筛总孔容的32%;分子筛中氧化硅/氧化铝摩尔比为18,比表面积为 $896\text{m}^2/\text{g}$,孔容为 $0.96\text{ml}/\text{g}$ 。

[0025] Beta沸石的制备步骤如下:将去离子水加入到搅拌釜中,开启搅拌器后加入表面活性剂,然后将气相二氧化硅加入到搅拌釜中,然后将搅拌釜密封并升温至 150°C ,并通过选择性通入空气维持釜内压力在0.5MPa,恒温搅拌4小时后降温至 50°C ;将四乙基溴化铵、铝酸钠以及氢氧化钠加入到搅拌釜中,搅拌均匀;将搅拌釜密封,并升温至 140°C ,恒温搅拌5天后,通过控制泄压阀控制压力在0.38MPa,恒温晶化2天;关闭泄压阀, 140°C 条件下继续恒温晶化3天,晶化结束后,向釜内冲水,将釜内温度迅速降至 80°C 以下,然后卸压,将得到的固体抽滤、洗涤、干燥。最后在空气流中于 560°C 焙烧6小时,即得到具有大介孔孔体积的Beta沸石。沸石的物化性质如表1所示。步骤(1)中物料的投料摩尔比为: $40\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:2.0\text{Na}_2\text{O}:15\text{TEA}^+:2.5\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}:650\text{H}_2\text{O}$ 。

[0026] 实施例2

[0027] 将大孔氧化铝粉、改性USY分子筛以及活性金属组分混合均匀,然后加入酸溶液,充分碾压后成型,然后在 100°C 条件下干燥6小时,最后在 490°C 条件下焙烧4小时,得到加氢裂化催化剂。催化剂性质如表1。

[0028] 改性USY分子筛的制备步骤如下:配制浓度为 $0.25\text{mol}/\text{L}$ 的四丙基溴化铵溶液,然后向溶液中加入氧化硅/氧化铝摩尔比为35,比表面积为 $780\text{m}^2/\text{g}$ 的氢型USY分子筛,USY分子筛的加入量与溶液中水的质量比为1:8,并将系统密闭,采用向耐压容器中通入压缩空气、氮气或惰性气体等升压至0.30MPa,然后在 70°C 下处理1.5小时,卸压,洗涤至pH值小于10,得到改性USY分子筛。改性USY分子筛经过焙烧后具有如下性质:孔径为3~6nm的孔体积占USY分子筛总孔容的28%;孔径为7~11nm的孔体积占USY分子筛总孔容的32%;分子筛中氧化硅/氧化铝摩尔比为18,比表面积为 $896\text{m}^2/\text{g}$,孔容为 $0.96\text{ml}/\text{g}$ 。

[0029] Beta沸石的制备步骤如下:将去离子水加入到搅拌釜中,开启搅拌器后加入表面活性剂,然后将白炭黑加入到搅拌釜中,然后将搅拌釜密封并升温至 140°C ,并通过选择性通入空气维持釜内压力在0.7MPa,恒温搅拌3小时后降温至 50°C ;将四乙基氢氧化铵、硫酸铝以及氢氧化钠加入到搅拌釜中,搅拌均匀;

[0030] 将搅拌釜密封,并升温至 150°C ,恒温搅拌2天后,通过控制泄压阀控制压力在0.36MPa,恒温晶化4天;关闭泄压阀, 145°C 条件下继续恒温晶化6天,晶化结束后,向釜内冲水,将釜内温度迅速降至 80°C 以下,然后卸压,将得到的固体抽滤、洗涤、干燥。最后在空气流中于 550°C 焙烧8小时,即得到具有大介孔孔体积的Beta沸石。沸石的物化性质如表1所示。步骤(1)中的投料摩尔比: $50\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:1.8\text{Na}_2\text{O}:16\text{TEA}^+:3.2\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}:860\text{H}_2\text{O}$ 。

[0031] 实施例3

[0032] 将大孔氧化铝粉、改性USY分子筛以及活性金属组分混合均匀,然后加入酸溶液,充分碾压后成型,然后在 110°C 条件下干燥8小时,最后在 520°C 条件下焙烧3小时,得到加氢裂化催化剂。催化剂性质如表1。

[0033] 改性USY分子筛的制备步骤如下:配制浓度为0.30mol/L的四乙基溴化铵溶液,向溶液中加入氧化硅/氧化铝摩尔比为25,比表面积为785m²/g的氢型USY分子筛,USY分子筛的加入量与溶液中水的质量比为1:11,并将系统密闭,采用向耐压容器中通入压缩空气、氮气或惰性气体等升压至0.7MPa,然后在80℃下处理1.0小时,卸压,洗涤至pH值小于10,得到改性USY分子筛。改性USY分子筛经过焙烧后具有如下性质:孔径为3~6nm的孔体积占USY分子筛总孔容的28%;孔径为7~11nm的孔体积占USY分子筛总孔容的40%;分子筛中氧化硅/氧化铝摩尔比为15,比表面积为904m²/g,孔容为0.86ml/g。

[0034] Beta沸石的制备步骤如下:将去离子水加入到搅拌釜中,开启搅拌器后加入表面活性剂,然后将气相二氧化硅加入到搅拌釜中,然后将搅拌釜密封并升温至160℃,并通过选择性通入空气维持釜内压力在0.45MPa之间,恒温搅拌2小时后降温至70℃;将四乙基氢氧化铵、铝酸钠以及氢氧化钠加入到搅拌釜中,搅拌均匀;将搅拌釜密封,并升温至150℃,恒温搅拌2天后,通过控制泄压阀控制压力在0.36MPa,恒温晶化4天;关闭泄压阀,142℃条件下继续恒温晶化5天,晶化结束后,向釜内冲水,将釜内温度迅速降至80℃以下,然后卸压,将得到的固体抽滤、洗涤、干燥。最后在空气流中于560℃焙烧6小时,即得到具有大介孔孔体积的Beta沸石。沸石的物化性质如表1所示。步骤(1)中的投料摩尔比:28SiO₂:Al₂O₃:1.8Na₂O:18TEA⁺:3.6C₁₂H₂₅(CH₃)₃NBr:425H₂O。

[0035] 实施例4

[0036] 将大孔氧化铝粉、改性USY分子筛以及活性金属组分混合均匀,然后加入酸溶液,充分碾压后成型,然后在100℃条件下干燥8小时,最后在480℃条件下焙烧6小时,得到加氢裂化催化剂。催化剂性质如表1。

[0037] 改性USY分子筛的制备步骤如下:配制浓度为0.30mol/L的四乙基溴化铵溶液,向溶液中加入氧化硅/氧化铝摩尔比为25,比表面积为785m²/g的氢型USY分子筛,USY分子筛的加入量与溶液中水的质量比为1:11,并将系统密闭,采用向耐压容器中通入压缩空气、氮气或惰性气体等升压至0.7MPa,然后在80℃下处理1.0小时,卸压,洗涤至pH值小于10,得到改性USY分子筛。改性USY分子筛经过焙烧后具有如下性质:孔径为3~6nm的孔体积占USY分子筛总孔容的28%;孔径为7~11nm的孔体积占USY分子筛总孔容的40%;分子筛中氧化硅/氧化铝摩尔比为15,比表面积为904m²/g,孔容为0.86ml/g。

[0038] Beta沸石的制备步骤如下:将去离子水加入到搅拌釜中,开启搅拌器后加入表面活性剂,然后将气相二氧化硅加入到搅拌釜中,然后将搅拌釜密封并升温至150℃,并通过选择性通入空气维持釜内压力在0.5MPa,恒温搅拌4小时后降温至50℃;将四乙基溴化铵、铝酸钠以及氢氧化钠加入到搅拌釜中,搅拌均匀;将搅拌釜密封,并升温至140℃,恒温搅拌5天后,通过控制泄压阀控制压力在0.38MPa,恒温晶化2天;关闭泄压阀,140℃条件下继续恒温晶化3天,晶化结束后,向釜内冲水,将釜内温度迅速降至80℃以下,然后卸压,将得到的固体抽滤、洗涤、干燥。最后在空气流中于560℃焙烧6小时,即得到具有大介孔孔体积的Beta沸石。沸石的物化性质如表1所示。步骤(1)中物料的投料摩尔比为:40SiO₂:Al₂O₃:2.0Na₂O:15TEA⁺:2.5C₁₂H₂₅(CH₃)₃NBr:650H₂O。

[0039] 实施例5

[0040] 将大孔氧化铝粉、改性USY分子筛以及活性金属组分混合均匀,然后加入酸溶液,充分碾压后成型,然后在120℃条件下干燥6小时,最后在500℃条件下焙烧4小时,得到加氢

裂化催化剂。催化剂性质如表1。

[0041] 改性USY分子筛的制备步骤如下：配制浓度为0.20mol/L的四丁基溴化铵溶液，向溶液中加入氧化硅/氧化铝摩尔比为32，比表面积为740m²/g的氢型USY分子筛，USY分子筛的加入量与溶液中水的质量比为1:18，并将系统密闭，采用向耐压容器中通入压缩空气、氮气或惰性气体等升压至0.55MPa，然后在75℃下处理1.5小时，卸压，洗涤至pH值小于10，得到改性USY分子筛。改性USY分子筛经过焙烧后具有如下性质：孔径为3~6nm的孔体积占USY分子筛总孔容的25%；孔径为7~11nm的孔体积占USY分子筛总孔容的38%；分子筛中氧化硅/氧化铝摩尔比为13，比表面积为875m²/g，孔容为0.90ml/g。

[0042] Beta沸石的制备步骤如下：将去离子水加入到搅拌釜中，开启搅拌器后加入表面活性剂，然后将气相二氧化硅加入到搅拌釜中，然后将搅拌釜密封并升温至150℃，并通过选择性通入空气维持釜内压力在0.5MPa，恒温搅拌4小时后降温至50℃；将四乙基溴化铵、铝酸钠以及氢氧化钠加入到搅拌釜中，搅拌均匀；将搅拌釜密封，并升温至140℃，恒温搅拌5天后，通过控制泄压阀控制压力在0.38MPa，恒温晶化2天；关闭泄压阀，140℃条件下继续恒温晶化3天，晶化结束后，向釜内冲水，将釜内温度迅速降至80℃以下，然后卸压，将得到的固体抽滤、洗涤、干燥。最后在空气流中于560℃焙烧6小时，即得到具有大介孔孔体积的Beta沸石。沸石的物化性质如表1所示。步骤(1)中物料的投料摩尔比为：40SiO₂:Al₂O₃:2.0Na₂O:15TEA⁺:2.5C₁₂H₂₅(CH₃)₃NBr:650H₂O。

[0043] 实施例6

[0044] 将大孔氧化铝粉、改性USY分子筛以及活性金属组分混合均匀，然后加入酸溶液，充分碾压后成型，然后在100℃条件下干燥6小时，最后在490℃条件下焙烧4小时，得到加氢裂化催化剂。催化剂性质如表1。

[0045] 改性USY分子筛的制备步骤如下：配制浓度为0.15mol/L的四丙基溴化铵溶液，向溶液中加入氧化硅/氧化铝摩尔比为29，比表面积为716m²/g的氢型USY分子筛，USY分子筛的加入量与溶液中水的质量比为1:12，并将系统密闭，采用向耐压容器中通入压缩空气、氮气或惰性气体等升压至0.45MPa，然后在70℃下处理1.0小时，卸压，洗涤至pH值小于10，得到改性USY分子筛。改性USY分子筛经过焙烧后具有如下性质：孔径为3~6nm的孔体积占USY分子筛总孔容的31%；孔径为7~11nm的孔体积占USY分子筛总孔容的32%；分子筛中氧化硅/氧化铝摩尔比为15，比表面积为864m²/g，孔容为0.95ml/g。

[0046] Beta沸石的制备步骤如下：将去离子水加入到搅拌釜中，开启搅拌器后加入表面活性剂，然后将白炭黑加入到搅拌釜中，然后将搅拌釜密封并升温至140℃，并通过选择性通入空气维持釜内压力在0.7MPa，恒温搅拌3小时后降温至50℃；将四乙基氢氧化铵、硫酸铝以及氢氧化钠加入到搅拌釜中，搅拌均匀；

[0047] 将搅拌釜密封，并升温至150℃，恒温搅拌2天后，通过控制泄压阀控制压力在0.36MPa，恒温晶化4天；关闭泄压阀，145℃条件下继续恒温晶化6天，晶化结束后，向釜内冲水，将釜内温度迅速降至80℃以下，然后卸压，将得到的固体抽滤、洗涤、干燥。最后在空气流中于550℃焙烧8小时，即得到具有大介孔孔体积的Beta沸石。沸石的物化性质如表1所示。步骤(1)中的投料摩尔比：50SiO₂:Al₂O₃:1.8Na₂O:16TEA⁺:3.2C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr:860H₂O。

[0048] 实施例7

[0049] 将大孔氧化铝粉、改性USY分子筛以及活性金属组分混合均匀，然后加入酸溶液，

充分碾压后成型,然后在110℃条件下干燥8小时,最后在520℃条件下焙烧3小时,得到加氢裂化催化剂。催化剂性质如表1。

[0050] 改性USY分子筛的制备步骤如下:配制浓度为0.32mol/L的四丙基溴化铵溶液,然后向溶液中加入氧化硅/氧化铝摩尔比为31,比表面积为765m²/g的氢型USY分子筛,USY分子筛的加入量与溶液中水的质量比为1:16,并将系统密闭,采用向耐压容器中通入压缩空气、氮气或惰性气体等升压至0.55MPa,然后在70℃下处理1.5小时,卸压,洗涤至pH值小于10,得到改性USY分子筛。改性USY分子筛经过焙烧后具有如下性质:孔径为3~6nm的孔体积占USY分子筛总孔容的28%;孔径为7~11nm的孔体积占USY分子筛总孔容的32%;分子筛中氧化硅/氧化铝摩尔比为19,比表面积为886m²/g,孔容为1.06ml/g。

[0051] Beta沸石的制备步骤如下:将去离子水加入到搅拌釜中,开启搅拌器后加入表面活性剂,然后将气相二氧化硅加入到搅拌釜中,然后将搅拌釜密封并升温至160℃,并通过选择性通入空气维持釜内压力在0.45MPa之间,恒温搅拌2小时后降温至70℃;将四乙基氢氧化铵、铝酸钠以及氢氧化钠加入到搅拌釜中,搅拌均匀;将搅拌釜密封,并升温至150℃,恒温搅拌2天后,通过控制泄压阀控制压力在0.36MPa,恒温晶化4天;关闭泄压阀,142℃条件下继续恒温晶化5天,晶化结束后,向釜内冲水,将釜内温度迅速降至80℃以下,然后卸压,将得到的固体抽滤、洗涤、干燥。最后在空气流中于560℃焙烧6小时,即得到具有大介孔孔体积的Beta沸石。沸石的物化性质如表1所示。步骤(1)中的投料摩尔比:28SiO₂:Al₂O₃:1.8Na₂O:18TEA⁺:3.6C₁₂H₂₅(CH₃)₃NBr:425H₂O。

[0052] 实施例8

[0053] 将大孔氧化铝粉、改性USY分子筛以及活性金属组分混合均匀,然后加入酸溶液,充分碾压后成型,然后在100℃条件下干燥8小时,最后在480℃条件下焙烧6小时,得到加氢裂化催化剂。催化剂性质如表1。

[0054] 改性USY分子筛的制备步骤如下:配制浓度为0.32mol/L的四丙基溴化铵溶液,然后向溶液中加入氧化硅/氧化铝摩尔比为31,比表面积为765m²/g的氢型USY分子筛,USY分子筛的加入量与溶液中水的质量比为1:16,并将系统密闭,采用向耐压容器中通入压缩空气、氮气或惰性气体等升压至0.55MPa,然后在70℃下处理1.5小时,卸压,洗涤至pH值小于10,得到改性USY分子筛。改性USY分子筛经过焙烧后具有如下性质:孔径为3~6nm的孔体积占USY分子筛总孔容的28%;孔径为7~11nm的孔体积占USY分子筛总孔容的32%;分子筛中氧化硅/氧化铝摩尔比为19,比表面积为886m²/g,孔容为1.06ml/g。

[0055] Beta沸石的制备步骤如下:将去离子水加入到搅拌釜中,开启搅拌器后加入表面活性剂,然后将气相二氧化硅加入到搅拌釜中,然后将搅拌釜密封并升温至150℃,并通过选择性通入空气维持釜内压力在0.5MPa,恒温搅拌4小时后降温至50℃;将四乙基溴化铵、铝酸钠以及氢氧化钠加入到搅拌釜中,搅拌均匀;将搅拌釜密封,并升温至140℃,恒温搅拌5天后,通过控制泄压阀控制压力在0.38MPa,恒温晶化2天;关闭泄压阀,140℃条件下继续恒温晶化3天,晶化结束后,向釜内冲水,将釜内温度迅速降至80℃以下,然后卸压,将得到的固体抽滤、洗涤、干燥。最后在空气流中于560℃焙烧6小时,即得到具有大介孔孔体积的Beta沸石。沸石的物化性质如表1所示。步骤(1)中物料的投料摩尔比为:40SiO₂:Al₂O₃:2.0Na₂O:15TEA⁺:2.5C₁₂H₂₅(CH₃)₃NBr:650H₂O。

[0056] 对比例1

[0057] 同实施例2,不同之处在于USY分子筛不进行改性处理,得到加氢裂化催化剂催化剂性质如表1。

[0058] 对比例2

[0059] 同实施例2,不同之处在于不加入Beta沸石,得到加氢裂化催化剂催化剂性质如表1。

[0060] 对比例3

[0061] 同实施例2,不同之处在于USY分子筛改性处理中在常压条件下进行,得到加氢裂化催化剂催化剂性质如表1。

[0062] 催化性能评价。

[0063] 评价装置采用200ml小型加氢装置进行,活性评价前对催化剂进行预硫化。评价催化剂活性所用原料油性质及反应工艺条件见表2和表3,催化剂反应性能对比结果见表4。评价催化剂时,原料油先经过加氢精制催化剂床层然后直接进入加氢裂化催化剂床层,经过加氢精制催化剂床层时控制原料油中的有机氮含量低于20ppm。

[0064] 表1催化剂的组成

序号	改性 USY (wt%)	氢型 Y (wt%)	Beta沸石 (wt%)	氧化镍 (wt%)	氧化钴 (wt%)	氧化钨 (wt%)	氧化钼 (wt%)
实施例 2	35		5	4.1	---	13.3	---
实施例 4	45		4	4.2	---	13.4	---
[0065] 实施例 6	40		7	---	3.9	---	14.6
实施例 8	30		8	---	3.8	---	14.7
对比例 1		35	5	4.2	---	13.2	---
对比例 2	35			4.3	---	13.3	---
对比例 3	35		5	4.1	---	13.4	---

[0066] 表2工艺条件

压力/MPa	12.7
[0067] 空速(R1/R2)/h ⁻¹	1.0/1.5
氢油体积比	1250
转化率/wt%	65

[0068] 表3原料性质

密度 (20℃), g/cm ³	0.9166
馏程/℃	
IBP/10%	328/377
30%/50%	400/430
[0069] 70%/90%	455/499
95%/FBP	514/526
凝点/℃	33
残炭, wt%	0.33
S, wt%	1.62
N, wt%	0.15

[0070] 表4催化剂反应性能

催化剂	实施例 2	实施例 4	实施例 6	实施例 8	对比例 1	对比例 2	对比例 3
反应温度, °C	362	362	360	359	372	367	369
[0071] 石脑油选择性, wt%	44.6	44.3	44.9	45.1	40.3	42.2	43.2
石脑油芳潜, wt%	65.0	64.2	65.8	66.2	64.3	61.3	63.3
尾油 BMCI 值	6.6	6.8	7.1	7.0	8.8	7.1	7.8

[0072] 加氢裂化反应结果表明,本发明制备的催化剂与对比例催化剂相比,转化率相同时,反应温度低5~13°C,石脑油选择性和芳潜具有了大幅提高,同时加氢裂化尾油的BMCI值较低。说明本发明方法制备的催化剂具有加氢活性高、加氢开环性能好以及单环芳烃和环烷烃保留能力强的特点。