



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91101220.6

[51]Int.Cl⁵

B01J 29/08

[45]授权公告日 1994 年 5 月 18 日

[24]颁证日 94.4.22

[21]申请号 91101220.6

[22]申请日 91.2.28

[73]专利权人 巴陵石油化工公司长岭炼油化工厂
共同专利权人 中国石油化工总公司石油化工科学
学研究院

地址 414012湖南省岳阳市北区

C10G 11/05

[72]发明人 万焱波 梁 毅 张觉悟 冉 云
张 信 舒兴田 何鸣元 冯景琨

[74]专利代理机构 石油化工科学研究院专利事务所
代理人 邓 颐

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 稀土Y分子筛裂化催化剂及其制备

[57]摘要

一种含 REY 分子筛的烃类催化裂化催化剂,是以 5~25 重%的 REY 分子筛为活性组分,辅以 75~95 重%的无定形硅铝或含铝粘结剂的粘土而构成。该 REY 分子筛中稀土含量(以 RE_2O_3 计)为 12~16 重%,系由 NaY 分子筛经一次 RE^{3+} 交换和一次 100%流动水蒸汽中焙烧制成。与常规经二次 RE^{3+} 交换和二次空气中焙烧制得的 REY 分子筛相比,本发明提供的 REY 分子筛制成的裂化催化剂具有与前者相当的活性稳定性和选择性以及较前者为高的水热结构稳定性、简化的制备流程、降低的稀土用量和生产成本。

权利要求书

1.一种含 REY 分子筛的烃类催化裂化催化剂,其特征在于:

(1) 它以 5~25 重%的稀土含量(以 RE_2O_3 计)为 12~16 重%的 REY 分子筛为活性组分,辅以 75~95 重%的无定形硅铝或含 Al_2O_3 粘结剂的粘土而构成;

(2) 其 REY 分子筛通过下述方法制得:将 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 4.8$ 的 NaY 分子筛与混合氯化稀土水溶液按照 NaY (灼基): $\text{RECl}_3 = 1:0.2\sim0.4$ 的重量比在 60~100℃ 下离子交换 0.5~2 小时,过滤,经自身重量 20 倍化学水洗涤后的滤饼在重量空速为 0.5~4 时^{-1} 的水蒸汽中 450~600℃ 焙烧 1~3 小时,所用 RECl_3 溶液的浓度为 0.5~5.0 重%, RECl_3 溶液的 PH 应控制在使浆液 PH 为 3.0~5.0;

(3) 硅铝载体的该催化剂可通过下述方法制得:将 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (重量比) = 2~3:1, PH 6~8 的硅铝胶按照分子筛: $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = 5\sim25:75\sim95$ 的灼基重量比与固含量为 130~170 克/升的 REY 分子筛浆液混合均匀,并制成固含量 5~14% 的浆液,喷雾干燥,用铵盐水溶液、氨水和水洗至 Ba_2O 含量 < 0.2 重%,干燥;

(4) 半合成载体的该催化剂可通过下述方法制得:将除去杂质的粘土用化学水制成固含量 18~24% 的浆液,搅拌下加入粘土重量(灼基计) 15~50% 的铝粘结剂(以 Al_2O_3 计),用无机酸将浆液 PH 调至 0.8~2.0, 50~70℃ 下老化 0.5~4 小时,按照分子筛:载体 = 5~25:75~95 的灼基重量比加入固含量为 150~300 克/升的 REY 分子筛浆液,混合均匀后喷雾干燥,用铵盐水溶液和水洗至 Na_2O 含量 < 0.2 重%,干燥。

2.按照权利要求 1 所述的催化剂,其特征在于所说(2)中滤饼在重量空速为 0.8~2 时^{-1} 的水蒸汽中 500~600℃ 焙烧。

3.按照权利要求 1 所述的催化剂,其特征在于所说(2)中 RECl_3 溶液的浓度为 1.0~3.5 重%。

4.按照权利要求 1 所述的催化剂,其特征在于所说(3)中硅铝胶 PH 为 7~8。

5.按照权利要求 1 所述的催化剂,其特征在于所说(4)中粘土为高岭土和/或多水高岭土。

6.按照权利要求 1 所述的催化剂,其特征在于所说(4)中铝粘结剂为拟薄水铝石或氢氧化铝粉。

7.按照权利要求 1 所述的催化剂,其特征在于所说(4)中无机酸为硫酸、盐酸或硝酸。

8.按照权利要求 1 所述的催化剂,其特征在于所说(4)中无机酸将浆液 PH 调至 1.0~1.5。

9.按照权利要求 1 所述的催化剂,其特征在于所说(3)和(4)中铵盐为硫酸铵、碳酸铵或氯化铵。

10.按照权利要求 1 所述的催化剂,其特征在于所说(4)中 REY 分子筛可先用铵盐水溶液和水洗至 Na_2O 含量 < 0.2 重%,然后再制成浆液加入到半合成载体浆液中。

本发明是关于烃类催化裂化催化剂及其制备方法。其体地说,是关于一种用于烃类催化裂化的含 REY 分子筛的催化剂及其制备方法。

在由 NaY 分子筛经离子交换制得的 REY 分子筛中,由于其阳离子位置上的水合稀土离子在一定的温度下能水解产生质子,还由于其方钠石笼中存在的含氧桥的多核稀土阳离子能够起到抑制脱铝稳定骨架的作用,因而 REY 分子筛具有比 NaY 分子筛高得多的催化裂化活性和优良的热和水热稳定性(P.S.Iyer, J.Scherzer and Z.C.Wester, ACS Symposium Series, 368, 48, 1988)。但是,当 NaY 分子筛和稀土的盐在常温常压的水溶液中进行离子交换时,直径约 0.79 纳米的水合稀土离子很难通过 Y 型分子筛的直径 0.24 纳米的六元环渗透到方钠石笼里去(H.S.Sherry, Adv.Chem.Ser., 101, 350, 1970)。因此,在 REY 分子筛的制备过程中有必要通过焙烧来除去围绕在稀土离子周围的水合层,以使脱水后的稀土离子向方钠石笼以至六角棱柱体内迁移,而处在这些笼内的钠离子也借助于焙烧而向超笼移动(USP3, 402, 996)。为达此目的,工业上通常采用高温焙烧的方法,然而过高的焙烧温度除了对工业焙烧炉的材质要求更苛刻外,已经处于方钠石笼中的稀土离子有返回到超笼的趋势(Zeolites, 6 (4), 235, 1986)。

另一方面,人们认为为使含 REY 分子筛的催化剂能具有较高的热和水热稳定性,必须使分子筛

中有足够高的稀土含量 (USP3, 140, 249, USP3, 140, 250, USP3, 140, 251, USP3, 140, 252, USP3, 140, 253)。为达此目的, 工业上现行采用的工艺流程是多次稀土交换且在每次交换之后进行一次甚至两次焙烧, 这不但造成操作流程复杂、能耗大, 而且由于稀土用量大而带来的生产成本高是不可避免的。

本发明的目的就在于解决目前 REY 分子筛裂化催化剂制备过程中存在的上述问题, 提供一种既具有优异的活性稳定性和良好选择性又使制备流程大为简化、降低稀土用量和生产成本的 REY 分子筛裂化催化剂, 同时提供该 REY 分子筛裂化催化剂的制备方法。

本发明提供的催化剂是以 5~25 重%的 REY 分子筛为活性组分, 辅以 75~95 重%的无定形硅铝或含 Al_2O_3 粘结剂的粘土而构成的。该 REY 分子筛中稀土含量 (以 RE_2O_3 计) 为 12~16 重%, 系由 NaY 分子筛经一次 RE^{3+} 交换和一次 100% 流动水蒸汽中焙烧制成。

本发明所提供催化剂中的 REY 分子筛是通过下述方法制得的: 将 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 4.8$ 的 NaY 分子筛与混合稀土溶液按照 NaY (灼基): $\text{RECl}_3 = 1: 0.2 \sim 0.4$ 的重量比在 60~100℃ 下离子交换 0.5~2 小时, 过滤, 经自身重量 20 倍化学水洗涤后的滤饼在重量空速为 0.5~4 时^{-1} , 最好 0.8~2 时^{-1} 的水蒸汽中 450~600℃, 最好 500~600℃ 焙烧 1~3 小时。所用 RECl_3 溶液的浓度为 0.5~5.0 重%, 最好为 1.0~3.5 重%, RECl_3 溶液的 PH 应控制在使 NaY 与之混合后浆液 PH 为 3.0~5.0。

本发明所提供硅铝载体的 REY 分子筛催化剂可通过下述方法制得: 将用常规方法制成的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (重量比) = 2~3: 1、PH6~8, 最好 7~8 的硅铝胶, 按照分子筛: $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = 5 \sim 25: 75 \sim 95$ 的灼基重量比与固含量为 130~170 克/升的 REY 分子筛浆液混合均匀, 并制成固含量 5~14% 的浆液, 喷雾干燥, 用铵盐水溶液、氨水和水洗至 Na_2O 含量 < 0.2% 重%, 干燥。所用铵盐为硫酸铵、碳酸铵或氯化铵。所说常规的硅铝胶制法比如: 将 Al_2O_3 含量为 40~60 克/升的硫酸铝溶液在搅拌下加入到 SiO_2 含量为 50~70 克/升、模数为 2.8~3.5 的水玻璃溶液中, 控制终点

PH9~12, 最好 10~11, 老化 0.3~1 小时, 然后加入 Al_2O_3 含量为 70~100 克/升的硫酸铝溶液, 使浆液中 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (重量比) 达到要求, 搅拌均匀后用氨水调其 PH。

本发明所提供半合成载体的 REY 分子筛催化剂可通过下述方法制得: 将除去杂质的粘土用化学水制成固含量 18~24% 的浆液, 搅拌下加入粘土重量 (灼基计) 15~50% 的铝粘结剂 (以 Al_2O_3 计), 用无机酸将浆液 PH 调至 0.8~2.0, 最好 1.0~1.5, 在 50~70℃ 下老化 0.5~4 小时, 按照分子筛: 载体 = 5~25: 75~95 的灼基重量比加入固含量为 150~300 克/升的 REY 分子筛浆液, 混合均匀后喷雾干燥, 用铵盐水溶液和水洗至 Na_2O 含量 < 0.2 重%, 干燥。所用粘土为高岭土和/或多水高岭土; 铝粘结剂为拟薄水铝石或氢氧化铝粉; 无机酸为硫酸、盐酸或硝酸; 铵盐为硫酸铵、碳酸铵或氯化铵。所用的 REY 分子筛也可先用铵盐水溶液和水洗至 Na_2O 含量 < 0.2 重%, 然后再制成浆液加入到半合成载体浆液中, 搅拌后喷雾干燥即可。

与常规方法经二次 RE^{3+} 交换并二次空气焙烧制成的 REY 分子筛相比, 虽然本发明中采用的 REY 分子筛钠含量较前者高 (前者为 2 重%左右, 后者为 5 重%左右), 稀土含量较前者低 (前者为 17~25 重%, 后者为 12~16 重%), 但本发明提供的 REY 分子筛裂化催化剂具有与前者相当的活性稳定性和选择性以及较前者为高的水热结构稳定性、简化的制备流程、降低的稀土用量和生产成本。

下面的实例将对本发明予以进一步的说明。

实例 1~3

按本发明提供方法制备出稀土含量不同的 REY 分子筛。

将 4000 克固含量 50% 的 NaY 分子筛 (长岭催化剂厂产品, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.9$) 滤饼用 20 升化学水打浆, 加入一定数量的浓度为 100 克/升的 RECl_3 (重量百分组成为: $\text{CeO}_2 47.3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3 25.5$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3 13.7$ 、 $\text{Pr}_2\text{O}_3 4.1$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3 3.6$) 溶液, 再加化学水至混合液体积达 40 升, 用盐酸调节混合液的 PH 至 4.0, 在沸腾温度下恒温 1 小时, 过滤, 经自身重量 20 倍化学水洗涤后的滤饼置于管式反应器中, 在重量空速 1 时^{-1} 的水蒸汽

5

中 570℃ 焙烧 2 小时即得本发明中所采用的 REY 分子筛。

表 1 中列出了制备各 REY 分子筛所用 RECl_3 溶液的用量, 以及用火焰光度法测定的分子筛的钠含量、用 EDTA 络合滴定法测定的分子筛的稀土含量。表 1 中还列出了各分子筛在 533 晶面位置按照 ASTW-03942-80 所述方法测定出的晶胞常数, 测定是在日本理学 D-max / II A 型 X 光衍射仪上进行的, CuK_α 辐射, Ni 滤波。

(表 1 见文后)

比较例 1

按常规二次 RE^{3+} 交换并二次空气中焙烧的方法制备出 REY 分子筛。

按照实例 1~3 中所述的用料量和操作方法将 NaY 分子筛中加入 5000 毫升 RECl_3 溶液、调 PH 值、沸腾恒温、过滤洗涤, 但洗后滤饼置管式反应器中在空气中 570℃ 焙烧 2 小时, 焙烧后的分子筛再使用 3000 毫升 RECl_3 溶液重复上述离子交换过程一次并再次焙烧。

所得分子筛的钠含量、稀土含量以及晶胞常数均列于表 1。

实例 4~6

按本发明提供的方法, 分别以实例 1~3 中制备出的稀土含量不同的 REY 分子筛为活性组分, 按照分子筛: 载体 = 18: 82 的重量比制备出无定形硅铝载体的 REY 分子筛催化剂。

把 Al_2O_3 含量为 50 克/升的 1100 毫升硫酸铝 (拟薄水铝石与硫酸反应制成) 溶液在搅拌下加到 SiO_2 含量为 64 克/升、模数 3.1 的 9200 毫升水玻璃 (长岭催化剂厂产品) 溶液中, 终点 PH10.5, 老化 40 分钟。然后加入 Al_2O_3 含量为 90 克/升的 1800 毫升硫酸铝溶液, 搅拌 15 分钟, 加入 1:1 的氨水至浆液 PH7~8, 加入固含量为 150 克/升的实例 1~3 中所制得的 REY 分子筛浆液 1100 毫升, 搅拌 20 分钟, 过滤, 用化学水将滤饼制成固含量为 9% 的浆液, 喷雾干燥。按照催化剂: 硫酸铵: 水 = 1: 0.3: 30 的重量比, 将成型后的催化剂用硫酸铵 (湖南试剂厂生产, 化学纯) 溶液洗涤 3 次, 然后用 30 倍重量的水和氨水各洗涤一次, 氨水洗涤时的 PH 为 8.0, 即得本发明提供的催化剂。

表 2 中列出了上述各催化剂中钠和稀土的含

6

量, 以及用 BET 法 (吸附质为甲醇) 测得的比表面和用 CCl_4 气体吸附法测得的孔体积数据。

(表 2 见文后)

比较例 2

按实例 4~6 中所述的用料量和操作方法, 以比较例 1 中制备出的 REY 分子筛为活性组分, 按照分子筛: 载体 = 18: 82 的重量比制备出用于比较的无定形硅铝载体的 REY 分子筛催化剂。

有关数据均列于表 2。

实例 7~9

按本发明提供的方法, 以实例 2 中制备出的 REY 分子筛为活性组分, 按照不同的分子筛与载体的重量比制备出半合成载体的 REY 分子筛催化剂。

将除去杂质的高岭土 (中国高岭土公司工业产品, 烧残为 75%) 1500 克用 4200 毫升化学水打浆, 然后把拟薄水铝石 (山东省铝厂产品, Al_2O_3 含量为 65%) 770 克在搅拌下加入到粘土浆液中, 用盐酸将浆液 PH 调至 1.0~1.5, 在 60℃ 下老化 2 小时。再加入固含量为 180 克/升的实例 2 中制备出的 REY 分子筛浆液若干毫升, 搅拌 15 分钟, 喷雾干燥。按照催化剂: 硫酸铵: 水 = 1: 0.3: 30 的重量比, 将成型后的催化剂用硫酸铵溶液洗涤 2 次, 然后再用 30 倍重量的水洗涤 1 次即得本发明提供的催化剂。

(表 3 见文后)

比较例 3

按实例 9 中所述的用料量和操作方法, 以比较例 1 中制备出的 REY 分子筛为活性组分, 分子筛浆液用量为 2000 毫升, 制备出用于比较的半合成载体的 REY 分子筛催化剂。

有关数据均列于表 3。

实例 10

本发明提供的 REY 分子筛催化剂具有较常规的 REY 分子筛催化剂为高的水热结构稳定性。

将本发明提供的 REY 分子筛催化剂 A、B、C (无定形硅铝载体) 和 E、F、C (半合成载体) 以及它们相应的比较催化剂 D 和 H 经 800℃、100% 水蒸汽分别处理 4 小时和 17 小时, 然后用 X 光衍射法测定其晶胞常数和结晶保留度, 结果见表 4。

(表 4 见文后)

实例 11

本发明提供的 REY 分子筛催化剂具有良好的催化活性稳定性。

经 800℃、100%水蒸汽处理 4 小时、17 小时后的催化剂 A、B、C 和 E、F、G 以及它们相应的比较催化剂 D 和 H 分别进行轻油微反活性评定。评定条件如下：反应物为 230~352℃ 轻柴油，反应温度 460℃，剂油比 3.0，重量空速 16 时⁻¹，催化剂装量 5 克。结果见表 5。

(表 5 见文后)

实例 12

本发明提供的 REY 分子筛催化剂具有良好的选择性。

将本发明提供的催化剂 B 和 G 以及它们相应的比较催化剂 D 和 H 经过 780℃、100%水蒸汽老化 12 小时后，在小型固定流化床上进行选择性评定。评定条件如下：反应物为馏程 314~564℃ 的管输油，反应温度为 500℃，剂油比为 3.0，重量空速为 19 时⁻¹，催化剂装量为 150 克。结果见表 6。

(表 6 见文后)。

表 1

实例	1	2	3	比较例 1
RECl ₃ 溶液用量,毫升	5000	6000	8000	5000+3000
分子筛中 Na ₂ O,重%	5.05	4.85	4.81	1.92
分子筛中 RE ₂ O ₃ ,重%	12.1	13.2	14.7	17.3
分子筛晶胞常数,纳米	2.471	2.471	2.471	2.470
分子筛编号	a	b	c	d

表 2

实例	4	5	6	比较例 2
所用分子筛	a	b	c	d
催化剂中 Na ₂ O,重%	0.12	0.12	0.11	0.10
催化剂中 RE ₂ O ₃ ,重%	1.72	1.78	1.85	2.21
比表面,米 ² /克	492	495	493	498
孔体积,毫升/克	0.620	0.624	0.624	0.616
催化剂编号	A	B	C	D

表 3

实例	7	8	9	比较例 3
所用分子筛	b	b	b	d
分子筛浆液用量,毫升	1340	2700	2000	2000
分子筛:载体(重量比)	13:87	23:77	18:82	18:82
催化剂中 Na ₂ O,重%	0.10	0.15	0.13	0.08
催化剂中 RE ₂ O ₃ ,重%	1.54	2.73	2.11	2.81
比表面,米 ² /克	194	282	237	231
孔体积,毫升/克	0.133	0.182	0.159	0.152
催化剂编号	E	F	G	H

表 4

催化剂	800℃、100% H_2O 、 4 小时后		800℃、100% H_2O 、 17 小时后	
	晶胞常数 纳米	结晶保留 度, %	晶胞常数 纳米	结晶保留 度, %
A	2.438	66.8	2.421	45.1
B	2.440	67.0	2.422	47.3
C	2.442	67.7	2.424	49.8
D	2.445	66.9	2.433	35.4
E	2.448	58.8	2.427	38.8
F	2.446	55.7	2.428	34.3
G	2.447	56.8	2.428	35.5
H	2.451	53.2	2.438	30.7

表 5

催化剂	处理条件 微活, 重%	800℃、100% H_2O 、4 小时	800℃、100% H_2O 、17 小时
A		80.7	66.5
B		81.2	66.9
C		82.0	67.8
D		79.2	62.1
E		76.0	53.2
F		85.4	63.3
G		81.9	61.5
H		76.3	56.4

表 6

催化剂		B	D	G	H
总转化率,重%		71.7	71.6	71.1	71.1
裂化 产物 重%	H ₂	0.05	0.05	0.04	0.04
	C ₁ +C ₂	1.5	1.5	1.4	1.4
	C ₃ +C ₄	13.6	13.4	13.4	13.2
	C ₅ ⁺ 汽油	52.8	52.3	53.6	53.1
	柴油	19.2	19.3	19.0	19.1
	重油	9.4	9.7	9.3	9.6
	焦炭	3.47	3.77	3.28	3.57
C ₅ ⁺ 汽油 / 总转化率, %		73.6	73.0	75.4	74.7
焦炭 / 总转化率, %		4.8	5.3	4.6	5.0