



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111684046 B

(45) 授权公告日 2022.06.24

(21) 申请号 201880087089.6

阿里·H·阿尔沙里夫 内田浩二

(22) 申请日 2018.12.05

渡部光则 仁田贤治

(65) 同一申请的已公布的文献号

(74) 专利代理机构 成都超凡明远知识产权代理有限公司 51258

申请公布号 CN 111684046 A

专利代理人 王晖 刘书芝

(43) 申请公布日 2020.09.18

(51) Int.CI.

B01J 29/08 (2006.01)

(30) 优先权数据

B01J 37/00 (2006.01)

15/877,788 2018.01.23 US

B01J 29/89 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C10G 35/06 (2006.01)

2020.07.20

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/US2018/064001 2018.12.05

CN 103269795 A, 2013.08.28

(87) PCT国际申请的公布数据

US 2012085681 A1, 2012.04.12

W02019/147345 EN 2019.08.01

US 5057203 A, 1991.10.15

(73) 专利权人 沙特阿拉伯石油公司

US 5411724 A, 1995.05.02

地址 沙特阿拉伯达兰

US 5414175 A, 1995.05.09

专利权人 日挥触媒化成株式会社

US 4839027 A, 1989.06.13

(72) 发明人 奥默·里法·科塞奥格卢

审查员 吴成

罗伯特·皮特·霍奇金斯

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

用于重整烃的改性的USY沸石催化剂

(57) 摘要

本发明涉及一种重整催化剂。所述重整催化剂包括重整金属诸如Pt、载体诸如氧化铝载体、和USY沸石，所述USY沸石的铝骨架的一部分被Zr和Ti取代。USY沸石的量不超过5wt%，并且最优先包含2-3wt%的USY沸石。

1. 一种用于重整烃原料的方法,所述方法包括在430℃至600℃的反应温度、1至50巴的压力、0.5至5h⁻¹的LHSV、和1:1至50:1的氢气原料比下使所述原料与重整催化剂接触,所述重整催化剂包括负载于包含超稳定USY沸石的载体上的重整金属,其中所述USY沸石的骨架的铝原子的一部分被锆、钛和铪原子中的至少一种取代,其中所述重整催化剂是通过形成USY沸石、粘合剂和重整金属的悬浮液来制备的,其中所述USY沸石的骨架中的铝原子的一部分被锆、钛和铪原子中的一种或多种取代。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述USY沸石包含0.1至5质量%的锆原子和钛原子,基于氧化物计算的。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述载体进一步包括氧化铝或二氧化硅-氧化铝。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述USY沸石具有:

(a) 晶格常数为2.425至2.450nm,

(b) 比表面积为600至900m²/g,和

(c) SiO₂与Al₂O₃摩尔比为5至100。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述重整催化剂具有的比表面积为200至450m²/g;并且孔体积为0.40至1.00ml/g。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述重整催化剂包括0.01-1.0wt%的重整金属。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中,所述重整金属包括贵金属。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中,所述贵金属是Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt或Au。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中,所述贵金属是Pt。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述重整催化剂包含小于50wt%的USY沸石。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中,所述重整催化剂包含1-10wt%的USY沸石。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述重整催化剂包含1-5wt%的USY沸石。

13. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述USY沸石包括V、Zn、Ga、Li、Ca、Mg或稀土金属。

14. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述反应温度为430℃至550℃。

15. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述氢气原料比范围为1:1至30:1。

16. 根据权利要求1所述的方法,包括在固定床反应器中重整所述原料。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中,所述固定床反应器是半再生式固定床反应器。

18. 根据权利要求1所述的方法,包括在循环固定床重整器中重整所述烃原料。

19. 根据权利要求1所述的方法,包括在连续重整器中重整所述烃原料。

20. 根据权利要求1所述的方法,包括在催化剂置换反应器中重整所述催化剂。

21. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述原料具有的沸点为36-250℃。

用于重整烃的改性的USY沸石催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于催化重整烃油的催化剂，所述催化剂包含骨架取代的沸石-Y，其中锆原子和/或铪原子和/或钛原子形成超稳定Y型沸石的骨架的一部分。

背景技术

[0002] 催化重整是炼油厂和石化工业中的主要转化过程。重整过程是一种催化过程，其将例如从原油中蒸馏的低辛烷值石脑油转化为用于汽油调合的较高辛烷值重整产物和用于芳烃生产的富芳烃重整产物。基本上，该过程使石脑油原料中的烃分子重新排列或重组，并将一些分子分解成较小的分子。用于催化重整的石脑油进料包括重直馏石脑油。重整过程将低辛烷值的石脑油转换为高辛烷值的车用汽油调合料和富含苯、甲苯和二甲苯的芳烃，其中氢气和液化石油气作为副产品。随着对芳烃需求和高辛烷值需求的快速增长，催化重整很可能仍是石油和石化工业中最重要的单元过程之一。存在各种商业催化重整过程，这些过程将对技术人员来说是公知的。

[0003] 鉴于从原油中制备有用产品的重要性，有大量关于催化重整过程的文献也就不足为奇了。

[0004] Santilli的美国专利No.4,698,322教导了一种重整催化剂，其包含(i)Pt，(ii)L型沸石，和(iii)“助催化剂”，该助催化剂可以是Fe、Co、或Ti。Pt与助催化剂的比率小于10:1。该“助催化剂”不插入到沸石骨架中，在任何情况下，该沸石骨架与USY沸石不同。也没有公开粘合剂。

[0005] Skeels的美国专利No.5,271,761教导了Y沸石分子筛。技术人员认识到，虽然USY和Y沸石两者都具有FAU骨架，但它们在组成和特性上不同。'761专利还描述了 TiO_2 、 AlO_2 和 SiO_2 的摩尔分数，以及 Si/Ti 比和 $(Si+Al)/Ti$ 比，它们不在本文所述的本发明的那些的范围内。

[0006] 还参见Lawrence等人的美国专利No.5,690,810，教导了使用固体酸、周期表的III族或IV族成员和VIII族金属沉积物的重整过程。另外参见Al-Muhaish等人的美国专利No.9,499,403，Inui等人的美国专利No.8,008,226和美国专利No.7,700,005。

[0007] 美国专利No.9,512,371描述了将Ti掺入到FAU沸石中，接着是将其用作加氢裂化催化剂。 Al/Si 的重量%比的范围为0.14-0.35，这完全在本发明的范围之外。

[0008] 在某种意义上，催化加氢裂化可被视为重整过程的“对立面”，因为在前者中，大分子被分解（“裂解”）成较小的分子，而重整通过例如脱氢、异构化、烷基化和将起始材料转化成含高辛烷值分子的裂解反应来转化分子。再次，关于加氢裂化催化剂的文献是大量的，并且诸位发明人希望引起注意美国专利No.9,221,036，该专利通过援引以其全文并入。'036专利尤其教导了一种加氢裂化催化剂，其中USY骨架部分地被锆、钛、和铪中的一种或多种取代。在这些催化剂中，金属(Ti 、 Zr 、和/或 Hf)取代铝/二氧化硅骨架中的部分铝，并且基本上成为骨架的一部分。用于制造这些催化剂的方法及其用途都描述在'036专利中。下文的实施例1和2实际上取自本专利。

[0009] 沸石基催化剂提供足够的酸度以在裂解中起作用,这在加氢裂化中是所期望的。相反,这些反应在重整反应中是非常不希望的,因此开发任何新的重整催化剂的目标是降低催化组合物中的酸度。

[0010] 进一步地,用于加氢裂化中的特征金属是Ni、Mo、和W,单独使用或优选组合使用。在以贵金属存在为特征的重整催化剂中避免这样的金属。另一个基本区别是加氢裂化和重整反应操作的温度,其中后者反应类型需要500°C或更高的温度,远高于加氢裂化所用的温度。

[0011] 鉴于重整过程和加氢裂化的目的和使用的试剂不同,加氢裂化催化剂可以被改性成重整催化剂是令人惊讶的。然而,这是本发明的主题,在下面的公开中对其进行了阐述。

具体实施方式

[0012] 本发明包括一种可用于重整过程的催化剂,其中超稳定Y(下文中,“USY”)沸石发生骨架取代,以将锆、钛、和铪中的一种或多种掺入到其骨架中,并且还在其中浸渍了重整过程金属,诸如Pt、Rh、或Pd。任选地,重整催化剂可包括或包含金属,诸如V、Zn、Ga、Li、Ca、Mg、或稀土金属。

[0013] USY沸石,本发明催化剂的基础组分,包含0.1至5质量%的Zr、Ti、和Hf中的一种或多种,如基于其氧化物计算的。重整金属存在量为所得催化剂组合物的0.01至1wt%、优选0.1至0.4wt%。Zr、Ti、和Hf的单个物料供应量小于0.1wt%,但是当组合时,总数为至少0.1wt%。

[0014] 整体上,催化组合物包括粘合剂(例如氧化铝粘合剂)、USY沸石、和前述金属。USY-沸石的量不应超过总组合物的50wt%,并且优选为1-10wt%、更优选为1-5wt%、并且最优选为2-3wt%。

[0015] 实施例

[0016] 实施例1

[0017] 超稳定Y沸石的制造

[0018] 首先,将50.0kg NaY沸石(下文中,还称为“NaY”)悬浮在温度为60°C的500升(下文中,还表示为“L”)水中,该NaY沸石的SiO₂/Al₂O₃摩尔比为5.2、晶胞尺寸(UD)为2.466nm、比表面积(SA)为720m²/g、并且Na₂O含量为按质量计13.0%。然后,向其中加入14.0kg硫酸铵。将所得悬浮液在70°C下搅拌1小时并过滤。用水洗涤所得固体。然后,将固体用14.0kg硫酸铵溶解于500L温度为60°C的水中的硫酸铵溶液洗涤,用500L温度为60°C的水洗涤,在130°C下干燥20小时,从而提供约45kg Y沸石(NH₄⁶⁵Y),其中NaY中所含的65%的钠(Na)被铵离子(NH₄⁺)离子交换。NH₄⁶⁵Y中Na₂O的含量为按质量计4.5%。

[0019] 将40kg NH₄⁶⁵Y在670°C的饱和水蒸气气氛中烧制1小时以形成氢-Y沸石(HY)。将HY悬浮在温度为60°C的400L水中。然后,向其中加入49.0kg硫酸铵。将所得混合物在90°C下搅拌1小时,并用200L温度为60°C的水洗涤。然后,将混合物在130°C下干燥20小时,从而提供约37kg Y沸石(NH₄⁹⁵Y),其中初始NaY中所含的95%的Na被NH₄⁺离子交换。将33.0kg NH₄⁹⁵Y在650°C的饱和水蒸气气氛中烧制1小时,从而提供约15kg具有5.2的SiO₂/Al₂O₃摩尔比和按质量计0.60%的Na₂O含量的超稳定Y沸石(下文中,还称为“USY(a)”)。

[0020] 然后,将26.0kg该USY(a)悬浮于260L温度为60°C的水中。在逐渐向悬浮液中加入

61.0kg按质量计25%的硫酸之后,将悬浮液在70℃下搅拌1小时。悬浮液被过滤。将所得固体用260升温度为60℃的去离子水洗涤,并在130℃下干燥20小时,从而提供超稳定Y型沸石(下文中,还称为“USY (b)”)。

[0021] 将USY (b) 在600℃下烧制1小时,从而提供约17kg超稳定Y型沸石(下文中,还称为“USY (c)”)。

[0022] 实施例2

[0023] 将实施例1中获得的1kg USY (c) 悬浮于10L为25℃的水中,并通过按质量计25%的硫酸将溶液的pH调节至1.6。加入按质量计18%的硫酸锆(86g) 和按质量计33%的硫酸氧钛(60g) 并混合,并且将悬浮液在室温下搅拌3小时。然后,通过加入按质量计15%的氨水调节pH至7.2,并且将悬浮液在室温下搅拌1小时并且然后过滤。将所获得产物用10L水洗涤,并在130℃下干燥20小时,以获得约1kg锆/钛取代型沸石(在下文中,称为“USY (E)”)。分析示出,USY包含按重量计0.8%的TiO₂,以及按重量计总计1.39%的TiO₂和ZrO₂。

[0024] 实施例3

[0025] 本实施例呈现了根据本发明制备的催化剂。

[0026] 通过以下制备了催化剂载体,将95wt%的作为载体的氧化铝粘合剂,和5wt%的根据上述实施例2制备的骨架插入的Ti-Zr-USY组合。然后通过将600g载体与包含1.9wt%Pt的四胺Pt的溶液(该溶液通过将63g四胺铂溶解在水中而制备)混合,使该载体浸渍有Pt。这用于用Pt浸渍催化剂载体。然后将产物在120℃下风干一小时,并在400℃下煅烧一小时。分析示出,载体中已浸渍了0.2wt%Pt。

[0027] 虽然在本实施例中没有讨论,但是原样制备的混合物可以与催化剂载体(例如氧化铝、二氧化硅、或其混合物、或本领域已知的任何催化剂载体)混合,并且然后在干燥和煅烧之前在室温下挤出。混合和挤出将对于技术人员是熟悉的,以及通过上述的'036专利的评论来熟悉。

[0028] 实施例4

[0029] 将实施例3中制备的催化剂用于为期十六(16)天的中试研究中。改变条件,以确定各种参数的影响。中试装置在510℃下,6-8巴的压力范围、1.0-1.5h⁻¹的液时空速范围和3.5-5.0的氢烃比范围内运行。表1示出了试验原料的组成。表2指的是最后的结果。“进料”当然指的是原料的组成。“商业的”指的是与实施例3的催化剂相比可商购的催化剂。

[0030] 表1. 原料特性

特性 (单元)	单位	值
15℃ 下的密度	Kg/L	0.7374
API 重力	°	60.2
蒸馏		

[0031]

[0032]	IBP	°C	78
	10W%	°C	100
	30W%	°C	112
	50W%	°C	125
	70W%	°C	139
	90W%	°C	156
	FBP	°C	173
	石蜡	W%	70.8
	烯烃	W%	1.6
	环烷	W%	14.5
	芳烃	W%	13.0
	硫	Ppmw	0.3

[0033] 表2. 工艺性能

组成/特性	单位	进料	商业的	实施例 3
石蜡	W%	36.8	9.9	10.0
I-石蜡	W%	34.0	18.4	16.1
芳烃	W%	13.0	68.3	68.3
环烷	W%	14.5	1.0	1.3
烯烃	W%	1.6	2.4	4.3
计算的 RON		38.9	97.4	97.1

平均 MW	Kg/Kmol	109.6	97.3	97.1
质量平衡	W%		93	101
[0035] 液体产率	W%		74	68
H2 产率	W%		0.65	0.52

[0036] 前述实施例阐述了本发明的实施方式,其包括重整催化剂、用于制造重整催化剂的方法及其用途。

[0037] 本发明的重整催化剂是包括超稳定(“US”)Y型沸石的组合物,该沸石具有骨架,骨架中部分铝已被Zr和Ti取代,并且向骨架中已加入了重整金属。重整金属的加入量优选为催化剂的总重量的0.01-1.0wt%。如本文使用的“重整金属”包括贵金属,即Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt、和Au,其中优选Pt和Pd。任选地,沸石的骨架可以包含V、Zn、Ga、Li、Ca、Mg、和稀土元素中的一种或多种。

[0038] 催化剂中USY-沸石的实际量小于按重量计50%,但优选低至1-10wt%、优选1-5wt%、最优选2-3wt%。如在’036专利中,所使用的Zr、Ti、Hf和其他任选金属的存在量可以范围为沸石基础组分的按质量计0.1-5%。重整催化剂的沸石的其他特征包括晶格常数为2.425至2.450nm、优选2.430-2.450nm,比表面积为600m²/g至900m²/g,并且SiO₂与Al₂O₃的摩尔比一般范围为5:1至100:1并且优选20:1至100:1。这些重整催化剂优选具有200至450m²/g的比表面积和0.4-1.00ml/g的孔体积。

[0039] 在优选实施方式中,沸石组分的催化组合物包含0.25至1.25wt%的TiO₂。优选地,其包含0.75至1.0wt%的TiO₂,并且最优选地,0.8wt%的TiO₂(其对应于0.01mol%的TiO₂)。

[0040] 本发明的催化剂基本上是通过使用上述美国专利No.9,221,036(通过援引并入)中描述的方法经由以下制造的,将实施例2的USY沸石放置于悬浮液中,优选形成液/固质量比为5至15的悬浮液,之后优选加入酸使悬浮液至1至2的pH,之后加入Zr和Ti并混合,接着是中和。将所得材料与粘合剂(诸如氧化铝粘合剂)组合,并通过向其中加入贵金属溶液而用贵金属浸渍,接着是干燥和煅烧。

[0041] 在使用中,使本发明的重整催化剂与沸点在36-250°C范围内的烃原料接触,反应温度为400°C至600°C、优选为430°C-600°C、并且最优选为430-550°C,并且压力为1巴至50巴,LHSV为0.5至5h⁻¹,并且氢气与烃进料比为1:1至50:1、优选为1:1至30:1。可以使用各种方法,诸如固定床反应器、催化剂置换反应器、半再生式固定床反应器、循环固定床重整器、或连续重整器。

[0042] 本发明的其他特征对于技术人员将是清楚的,并且无需在此重申。

[0043] 已经使用的术语和表述用作描述术语而不是限制,并且在使用这样的术语和表述时无意排除所示和描述的特征或其部分的任何等同物,应认识到在本发明的范围内各种修改是可能的。