



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103100413 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 15

(21) 申请号 201110313263. 4

JP H01228923 A, 1989. 09. 12, 摘要.

(22) 申请日 2011. 10. 17

李颖等. TiO₂-SiO₂ 载体的酸性对催化

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

剂加氢脱硫性能的影响. 《石油学报(石油加工)》. 2005, 第 21 卷(第 1 期), 参见第 2. 4 节, 表 7.

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

审查员 尹俊峰

(72) 发明人 徐会青 刘全杰 贾立明 王伟

(51) Int. Cl.

B01J 29/26(2006. 01)

B01J 29/22(2006. 01)

C07C 5/27(2006. 01)

C07C 9/12(2006. 01)

C07C 9/16(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1156642 A, 1997. 08. 13, 说明书第 4 页第
7 行至第 25 行, 第 5 页第 2-7 行; 说明书第 5 页第
18 行至第 25 行.

CN 1552522 A, 2004. 12. 08, 实施例 1.

JP 平 1-228554 A, 1989. 09. 12, 摘要.

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种异构化催化剂及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种异构化催化剂及其应用, 以重量百分比计, 催化剂具有以下组成: 元素周期表中Ⅷ族贵金属元素 0. 01% ~ 5%、稀土改性丝光沸石 10% ~ 80%、助剂 0. 1% ~ 10%, 余量为含卤素 0. 5% ~ 5. 0% 的粘结剂, 以稀土改性丝光沸石重量为基准计的稀土金属氧化物含量 5% ~ 40%。该催化剂用于 C₄ ~ C₁₂ 烷烃的异构化过程, 具有催化活性和异构烯烃选择性高等特点, 可用于生产高辛烷值汽油的调和组分。

1. 一种异构化催化剂,其特征在于:以重量百分比计,催化剂具有以下组成:元素周期表中Ⅷ族贵金属元素 0.01%~5%、稀土改性丝光沸石 10%~80%、助剂 0.1%~10%,余量为含卤素 0.5%~5.0%的粘结剂,以稀土改性丝光沸石重量为基准计的稀土金属氧化物含量为 5%~40%;助剂为铈和 / 或锡。

2. 按照权利要求 1 所述的催化剂, 其特征在于: 稀土金属氧化物负载在丝光沸石上成为改性丝光沸石, 卤素与无机耐熔氧化物混合作为粘结剂, VIII 族贵金属元素和助剂采用浸渍法负载。

3. 按照权利要求1所述的催化剂,其特征在于:稀土改性丝光沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为5~70,以催化剂重量百分比计,稀土改性丝光沸石的含量为20%~70%。

4.按照权利要求1或3所述的催化剂,其特征在于:稀土金属氧化物选自镧、铈、镨、钕、钷、钆、铽、镱、镱、镱、钆、铽、镱和镱中氧化物中的一种或多种;稀土改性丝光沸石中的稀土元素氧化物的含量为10%~30%。

5. 按照权利要求 1 所述的催化剂, 其特征在于: 含有卤素的粘结剂为含卤素的无机耐熔氧化物, 卤素为氟、氯和溴中的一种或多种。

6. 按照权利要求 1 所述的催化剂, 其特征在于: 催化剂中第 VIII 族贵金属为铂和 / 或钯。

7. 按照权利要求 2 所述的催化剂, 其特征在于: 无机耐熔氧化物为氧化铝、氧化钛、氧化硅、氧化硼、氧化镁、高岭土和粘土中的一种或几种。

8. 权利要求 1 至 7 任一权利要求所述异构催化剂在 C4 ~ C12 烷烃异构化反应中的应用。

9. 按照权利要求 8 所述的应用,其特征在于:异构化反应的反应温度为 200~350℃,压力为 1.0~3.0MPa,进料重量空速为 0.2~10.0h⁻¹,氢烃摩尔比为 0.5~10.0。

一种异构化催化剂及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种轻烃异构化催化剂及其应用,具体地说,本发明涉及一种适用于 C4 ~ C12 正构烷烃异构化的催化剂及其应用。

背景技术

[0002] 在某些条件下,正构烷烃是石油产品中的非理想组分,正构烷烃的异构化反应是石油加工过程中的重要反应。尤其是掺炼渣油的催化汽油中,硫和烯烃含量均较高。对汽油进行加氢脱硫和降烯烃,可将硫含量降至 10 μ g/g 以下,烯烃含量降至 10v% 以下,但同时较大幅度地降低了辛烷值。若要在不损失或很少损失辛烷值的情况下降低硫、烯烃含量,则需要进行选择性的加氢裂化或异构化。异构烷烃的 RON 比相同碳数的正构烷烃高很多。例如,nC₆的 RON 为 24.8,而 2,2-二甲基 C₄为 91.8;nC₇为 0,三甲基 C₄为 112.1,二甲基 C₅为 81~93。显然加氢异构对辛烷值恢复更有效。我国汽油中 80% 以上来自催化裂化汽油组分,加氢异构对于提高汽油辛烷值显得尤为重要。因此将小分子量(C₅/C₆)的正构烷烃转化成异构烷烃来提高轻油馏分的辛烷值,从而改善汽油的辛烷值具有十分重要的意义。

[0003] 催化剂在正构烷烃加氢异构化技术中起核心作用。常用的轻烃异构化方法之一是用沸石型双功能催化剂在 250℃ 以上进行临氢异构化反应。加氢异构化催化剂是双功能催化剂,既具有加氢-脱氢活性又有酸性活性。所述的沸石型双功能异构化催化剂主要是指以结晶硅酸盐为载体,氧化铝或其它耐高温氧化物为粘结剂,负载Ⅷ族金属,主要是铂或钯制备的催化剂。这类催化剂的载体具有酸性功能,可促使正构烷烃异构化,目前所用的载体主要有 X 型沸石、Y 型沸石和丝光沸石。酸性载体必须具有如下几方面的作用:增加催化剂的有效表面积;提供合适的孔结构;提供酸性中心;提高催化剂的机械强度;提高催化剂的热稳定性;增加催化剂的抗毒能力;节省金属组分的用量,降低成本。不同分子筛和类似分子筛的固体酸、酸性氧化物等常用来做酸性组分,但在实际生产和研究中多以分子筛为载体,因其具有较大的比表面积,同时具有适宜的孔体积和规则的孔道。常见的硅酸铝类分子筛如 Y、 β 、ZSM-5、ZSM-22、ZSM-11、ZSM-23 等;磷酸硅铝类分子筛如 SAPO-11、SAPO-31、SAPO-41 等。其中,除去阳离子的 Y 型分子筛、 β 分子筛、丝光沸石等应用较广,这主要因为它们具有较强的酸性特征和特有的几何规则的分子筛孔道。金属组分是加氢-脱氢活性的来源,它能够迅速将烯烃加氢以避免结焦和酸性中心被覆盖,从而起到保护酸性中心的作用,使加氢异构化反应顺利进行。金属组分一般选自元素周期表中Ⅷ族和ⅥB 族元素,可分为贵金属和非贵金属两类。前者以(Pt)、(Pd)等为主,多以金属单质形式使用,后者主要有钼(Mo)、(Ni)、(Co)、(W)等,多以相互结合的硫化物形态使用,这样能够提高催化剂的活性和稳定性。贵金属催化活性最高,只需要少量就可以大幅度提高双功能催化剂的加氢异构活性。

[0004] USP4,232,181,GB1039246,GB1189850,USP4,665,272 等专利文献均详细描述了该类催化剂的制备方法,但由于沸石型双功能催化剂的应用温度较高,而高温下异构产物的平衡浓度较低,特别是对正己烷,较高的反应温度将影响异构产物中 2,2-二甲基丁烷(2,2-DMB)的浓度,而 2,2-DMB 具有很高的辛烷值,如果其浓度降低,将直接影响异构产物

的辛烷值。因此进一步改善丝光沸石的酸性,提高它的异构选择性显得十分必要。

[0005] US6198015 提出一种加氢异构催化剂,其特征为催化剂的载体由 NU-10 分子筛和粘结剂组成。US4440871、US5135638 和 CN1392099A 提出了一种加氢异构催化剂,其特征是采用 SAPO-11 分子筛和纳米 SAPO-11 分子筛负载贵金属铂。CN86102384A 等针对 C₄~C₇直链低碳烃的异构化提出了一种加氢异构催化剂,其特征是催化剂载体由改性丝光沸石和粘结剂组成。尽管如此,更高活性的加氢异构催化剂制备,还存在着很大的改善空间,尤其是在适用于催化剂载体的复合材料合成技术和方案日臻成熟之际,这种改善能够得以实现。

发明内容

[0006] 针对现有技术的不足,本发明提供一种以改性丝光沸石为载体、并加入助剂的加氢异构催化剂及其制备方法和应用。该催化剂用于 C4 ~ C7 烷烃的异构化过程,具有催化活性和异构烯烃选择性高等特点,可有效地改善它们的辛烷值。

[0007] 本发明的异构化催化剂,以重量百分比计,催化剂具有以下组成:元素周期表中Ⅷ族贵金属元素 0.01%~5%、稀土改性丝光沸石 10%~80%、助剂 0.1%~10%,余量含卤素 0.5%~5.0% 的粘结剂,以稀土改性丝光沸石重量为基准计的稀土金属氧化物含量 5%~40%。

[0008] 本发明催化剂中,稀土金属氧化物负载在丝光沸石上成为改性丝光沸石,卤素与无机耐熔氧化物混合作为粘结剂,VIII族贵金属元素和助剂采用浸渍法负载。

[0009] 本发明所述的异构化催化剂中, 稀土改性丝光沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 5~70, 优选为 10~60, 催化剂中以重量百分比计, 稀土改性丝光沸石的含量优选为 20%~70%; 所述的稀土金属氧化物选自镧、铈、镨、铷、铈、钐、钕、钐、钐、钐、钐、钐、钐和镨中氧化物中的一种或多种, 优选氧化镧或 / 和氧化铈; 稀土改性丝光沸石中的稀土元素氧化物的含量优选为 10%~30%, 最优选为 15%~25%; 所述的含有卤素的粘结剂为含卤素的无机耐熔氧化物, 粘结剂中卤素的重量含量(以干基计)为 1.0%~3.0%; 所述的卤素为氟、氯和溴中的一种或多种, 优选为氯。本发明所述的催化剂中, 活性组分为第 VIII 族贵金属, 优选为铂和 / 或钯, 最优选为铂。活性组分在催化剂中的含量以金属计优选为 0.1%~3.0%。所述的助剂为铈和 / 或锡, 催化剂中的助剂重量含量以金属计优选为 0.5%~5.0%。所述的无机耐熔氧化物为选自氧化铝、氧化钛、氧化硅、氧化硼、氧化镁、高岭土和粘土中的一种或几种, 优选为氧化铝和 / 或高岭土, 更优选为氧化铝。

[0010] 本发明催化剂适用于催化反应是适于小分子量正构烷烃的异构化反应,特别是 C4 ~ C12 烷烃异构化反应,最适用于 C5-C7 烷烃异构化反应。使用催化剂的形式可以是固定床,也可以是流化床。催化过程为:先将催化剂进行还原,比较好的还原条件为:温度 550~650℃,还原时间 5~15 小时。异构化反应的反应温度为 200~350℃,最好为 230~300℃;压力为 1.0~3.0MPa,最好是 0.5~2.0 MPa;进料重量空速为 0.2~10.0h⁻¹,优选为 0.5~5.0h⁻¹;氢烃摩尔比(氢气与烷烃摩尔比)为 0.5~10.0,优选为 1.0~8.0。

[0011] 本发明催化剂的主要组分为稀土元素改性的丝光沸石和含有卤素的粘结剂,同时配合活性金属组分和适宜的助剂。由于选用适宜的稀土化合物,能够进入到分子筛的孔道中,与分子筛的B酸位作用,这样不仅能使分子筛的酸强度降低,而且能够产生更多的酸位,为催化剂提供更多的活性位的同时,避免了强酸位的结焦和积炭等副反应,使催化剂的活性和稳定性都得到明显的提高。同时调变分子筛内外表面的酸性质和分子筛的孔道结

构。对酸性的调变目的使分子筛表面上的酸中心强度和酸强度分布满足烷烃异构化反应要求,提高催化剂的活性;由于粘结剂中含有氧化铝或氧化硅,经过卤素改性的粘结剂,能够产生大量的 L 酸中心,L 酸位受电子性能影响,能够提高催化剂的异构化反应性能。本发明催化剂又加入助剂铈和 / 和锡,通过引入助剂能够改善贵金属组分的分散度,这可能是由于助剂能够与贵金属形成合金相,从而避免了金属的聚集。不仅能使催化剂提供更多的活性位,而且能够减少活性金属组分的负载量,降低催化剂的生产成本。

具体实施方式

[0012] 下面提供一种本发明催化剂的具体制备方法,但不限于此方法,具体步骤为:

[0013] (1) 将稀土元素载到丝光沸石上,经过干燥和焙烧,得到稀土改性的丝光沸石;

[0014] (2) 将氢氧化铝、卤素化合物、胶溶剂和去离子水充分混合胶溶成粘稠状物质,作为制备本发明催化剂的粘结剂;

[0015] (3) 将步骤(1)制得的稀土改性丝光沸石、步骤(2)制得的粘结剂、助挤剂和水充分混捏成可塑膏状物,挤条成型,经过干燥和焙烧,得到本发明催化剂载体;

[0016] (4) 将 VIII 元素和助剂负载到步骤(3)制得的催化剂载体上,经过干燥和焙烧,得到本发明催化剂。

[0017] 步骤(1)中,稀土元素负载到分子筛上可采用离子交换法、浸渍法或混捏法,其中采用离子交换法或浸渍法时,配制含稀土化合物溶液所用的含稀土化合物选自氧化物、氯化物、硝酸盐、硫酸盐和碳酸盐中的一种或多种,优选为选自氯化物和 / 或硝酸盐,更优选为硝酸盐。采用混捏法时,是将含稀土化合物与分子筛充分混合,含稀土化合物为选自氧化物、氯化物、硝酸盐、硫酸盐和碳酸盐中的一种或多种,优选为氧化物和 / 或硝酸盐,更优选为硝酸盐。

[0018] 步骤(2)所述的粘结剂的制备方法可以同时混合,也就是将无机耐熔氧化物的前驱物、含卤素的溶液、胶溶剂和水充分混合,胶溶成粘稠状物质。配制含卤素的溶液所用的化合物为选自盐酸、氯化铵、氟化铵、溴化铵、氢溴酸和氢氟酸中的一种或多种,优选为盐酸和 / 或氯化铵,更优选为氯化铵。也可以采用分步混合,也就是先将含卤素化合物与无机耐熔氧化物的前驱物充分混合,然后再与胶溶剂和水充分混合,胶溶成粘稠状物质,其中含卤素化合物为选自盐酸、氯化铵、氟化铵、溴化铵、氢溴酸和氢氟酸中的一种或多种,优选为盐酸和 / 或氯化铵,更优选为氯化铵。无机耐熔氧化物为选自氧化铝、氧化钛、氧化硅、氧化硼、氧化镁、高岭土和粘土中的一种或几种,优选为氧化铝和 / 或高岭土,更优选为氧化铝,氧化铝的前驱物可以选自薄水铝石、拟薄水铝石、一水硬铝石、三水铝石和拜铝石中的一种或多种。

[0019] 步骤(2)所述的胶溶剂为无机酸或有机酸,优选为无机酸,更优选为盐酸和硝酸,最优选为硝酸;其中所用硝酸溶液的质量浓度为 1.0%~30.0%,优选为 1.0%~5.0%,用量以能够使混捏料为可塑块状物为准。

[0020] 步骤(3)所述的助挤剂是有利于挤条成型的物质,可选自石墨、淀粉、纤维素和田菁粉中的一种或多种,优选为田菁粉,以重量百分比计,其加入的量为载体干基的 0.5%~10%,优选为 1%~5%。

[0021] 步骤(4)贵金属和助剂加到催化剂中的方式可采用浸渍法或离子交换法,优选为浸渍法。可以采用分步浸渍,也可以采用同时浸渍。常用的活性组分浸渍溶液是含有活性金属可溶性化合物的水溶液,例如氯铂酸溶液、铂铵配合物溶液、钯铵配合物溶液、硝酸钯

溶液、氯化钼溶液及其有机配合物溶液,所述的含铈助剂为高铈酸,含锡助剂为四氯化锡或二氯化锡溶液。

[0022] 步骤(1)、(3)和(4)中所述的干燥条件为常温~300℃保持 1h~48h,步骤(1)、步骤(3)和步骤(4)所述的干燥条件可以相同,也可以不同。步骤(1)、(3)和(4)的焙烧条件为 400℃~800℃保持 0.5h~10.0h,步骤(1)、步骤(3)和步骤(4)所述的焙烧条件可以相同,也可以不同。

[0023] 下面通过实施例来进一步说明本发明催化剂的制备过程,但不应认为本发明仅局限于以下的实施例中。并用小型固定床反应装置对本发明提供的催化剂和对比催化剂进行正己烷异构化反应试验。将异构化催化剂装入小型固定床反应器中,装入量为 10 毫升,升温至 600℃,通入氢气还原 4 小时,然后在 250℃、1.47MPa 条件下通入己烷进行异构化反应,反应进料重量空速为 1.0h^{-1} ,氢烃摩尔比为 2.7,反应结果见表 2,表 2 中的异构化率及选择性按以下方法计算(重量含量):

[0024] 异构化率 = (异构 C_6 含量 / 产物中己烷含量) * 100%

[0025] 异构化选择性 = (2,2DMB 含量 / 产物中己烷含量) * 100%。

[0026] 实施例 1 (以下如果没有特殊注明,百分比含量均为重量百分比)

[0027] 本发明一种催化剂的制备步骤如下:

[0028] (1)取硅铝比为 18 的丝光沸石 300 克,配制出 450 毫升氧化钼含量为 50 克的硝酸钼溶液。将上述含硝酸钼的溶液和丝光沸石充分混合,经 110℃烘干、500℃焙烧 4 小时后,得到钼改性的丝光沸石,其组成为:氧化钼 / 丝光沸石 = 1/6。

[0029] (2)将 200 克质量浓度为 10% (以卤素计) 的氯化铵溶液、450 克 (以氧化铝计) 氢氧化铝、1000ml 水和 60ml 浓硝酸(质量浓度为 66.5%),进行充分混合。得到卤素质量含量为 3.2% 的粘合剂(以粘合剂的干基计)。

[0030] (3)取 120 克步骤(1)制得的改性丝光沸石、100 克(2)步骤制得的粘结剂、6 克田菁粉和适量的水充分混捏成可塑膏状物,挤条成型(直径 1.5 毫米),经过 100℃下干燥 16 小时,然后在空气气氛中 550℃焙烧 4 小时得到本发明催化剂载体,载体编号为 ES-1。

[0031] (4)将 100 克 ES-1 用含有高铈酸和 H_2PtCl_6 溶液饱和浸渍,然后再 100℃干燥 8 小时,在空气气氛中 500℃焙烧 3h,制得含 1.2wt%、0.6wt%Pt 的本发明催化剂,编号为 E-1,其催化剂组成见表 1,反应结果见表 2。

[0032] 实施例 2

[0033] 本发明催化剂 E-2 的制备

[0034] 本发明催化剂 E-2 的制备过程同实施例 1,不同之处在于以溴化铵代替氯化铵,用硝酸铈取代硝酸钼,制备出的本发明催化剂,编号为 E-2,其催化剂组成见表 1,反应结果见表 2。

[0035] 实施例 3~7

[0036] 本发明催化剂 E-3~E-7 的制备

[0037] 本发明催化剂 E-3~E-7 的制备过程同实施例 1,不同之处所用硝酸钼、分子筛、卤素和铈的量不同,制备出的本发明催化剂 E-3~E-7,其催化剂组成见表 1,反应结果见表 2。

[0038] 对比例 1

[0039] 本发明对比催化剂 C-1 的制备。

[0040] 催化剂的制备方法同实施例 1,不同之处在于所用分子筛不经过含稀土元素溶液

处理,编号为 C-1,其催化剂的组成见表 1,反应结果见表 2。

[0041] 对比例 2

[0042] 本发明对比催化剂 C-2 制备。

[0043] 催化剂的制备方法同实施例 2,不同之处在于所用分子筛不经过含稀土元素溶液处理,粘合剂中也不含有卤素。编号为 C-2,其物化性质见表 1,反应结果见表 2。

[0044] 对比例 3

[0045] 本发明对比催化剂 C-3 制备。

[0046] 催化剂的制备方法同实施例 6,不同之处在于所用分子筛不经过含稀土元素溶液处理,粘结剂中不含有卤素。催化剂中也不含有助剂铈,编号为 C-3,其物化性质见表 2,反应结果见表 3。

[0047] 表 1 催化剂的主要物化性质(重量百分含量)

[0048]

催化剂	Re ₂ O ₃ / 改性分子筛, %	卤素 / 粘结剂, %	Pt, %	助剂, %	Pd, %
E-1	20.0/50.0	3.2/ 余量	0.3	0.8 ⑦	—
E-2	20.0/50.0	1.8/ 余量	—	1.2 ⑦	0.4
E-3	20.0/50.0	1.5/ 余量	0.4	1.5 ⑧	—
E-4	35.0/30.0	0.8/ 余量	0.2	2.3 ⑦	0.2
E-5	30.0/60.0	2.2/ 余量	1.0	3.8 ⑧	0.1
E-6	15.0/70.0	1.1/ 余量	—	5.0 ⑦	1.5
E-7	12.0/80.0	4.6/ 余量	1.3	2.7 ⑧	—
C-1	0/50.0	3.2/ 余量	1.2	2.1 ⑦	0.5
C-2	0/30.0	0/ 余量	0.8	3.1 ⑧	0.4
C-3	0/70.0	0/ 余量	1.5	—	1.8

[0049] 注:表 1 中没有注明的 Re₂O₃为氧化镧,分子筛为氢型丝光沸石,耐熔氧化物为氧化铝。

[0050] Re₂O₃含量以改性分子筛重量为基准;改性分子筛含量以催化剂重量为基准;卤素含量以粘结剂重量为基准;粘结剂含量以催化剂重量为基准;E-2 中稀土氧化物为氧化铈;E-3 中粘结剂为重量含量 30% 高岭土和余量氧化铝,⑦指助剂铈,⑧指助剂锡。

[0051] 表 2 催化剂评价结果(重量百分比)

[0052]

催化剂编号	产物 C ₅ , %	产物 2, 2-DMB, %	产物 nC ₆ , %	转化率, %	异构化率, %	异构化选择性, %
E-1	0.98	18.4	15.36	84.64	84.49	18.58
E-2	0.68	18.65	16.41	83.59	83.48	18.78
E-3	0.57	17.51	18.19	81.81	81.71	17.61
E-4	1.05	16.5	15.96	84.04	83.87	16.68
E-5	0.59	17.8	16.23	83.77	83.67	17.91
E-6	1.0	18.6	16.61	83.39	83.22	18.79
E-7	0.86	16.7	17.13	82.87	82.72	16.85
C-1	1.18	6.7	21.27	78.73	78.48	6.78
C-2	1.17	5.6	22.36	77.64	77.38	5.67
C-3	1.25	4.80	42.24	57.76	57.23	4.9

[0053] 表 2 中 2, 2-DMB 为 2, 2- 甲基丁烷;nC₆为正己烷。

[0054] 从表 2 中可以看出,与丝光沸石为载体制备的催化剂相比,本发明制备的催化剂具有较高的转化率和异构化选择性。而且小于 C₅ 的组分产量也比较低,也就是说用本发明催化剂进行轻烃异构化反应,可以得到较高的液体收率,即能生产更多的高辛烷值汽油。