



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90102648.4

[51] Int.Cl<sup>5</sup>

C10G 45/04

[43] 公开日 1991年11月27日

[22] 申请日 90.5.11  
[71] 申请人 中国石油化工总公司化工科学研究院  
地址 100083 北京九一四信箱三十分箱  
[72] 发明人 史建文 聂红 章砚萍  
何跃 李大东

说明书页数: 10 附图页数:

[54] 发明名称 重质馏份油加氢处理催化剂

[57] 摘要

本发明属于馏份油加氢处理催化剂,它适用于由重质馏份油的加氢处理过程,特别适用于减压瓦斯油的加氢处理,处理后的加氢尾油可作为蒸汽裂解生产乙烯过程的优质原料。本发明所述的加氢处理催化剂是由烷基铝或烷氧基铝水解法制成的纯度大于65重%的一水铝石、与经阳离子交换的沸石混合后高温焙烧得到的载体、氟助剂以及镍、钨活性组份构成,各组份含量(以催化剂为基准,重%)为:氟0.5-5.0%,氧化镍2.5-6.0%,氧化钨10-32%,其余是载体。

< 22 >

## 权 利 要 求 书

1、一种重质馏份油加氢处理催化剂,其特征在于它是由烷基铝或烷氧基铝水解法制成的纯度大于65重%的一水铝石,与经阳离子交换的沸石混合后高温焙烧得到的载体、氟助剂以及镍、钨活性组份构成,各组份含量(以催化剂为基准,重%)为:氟0.5~5.0%,氧化镍2.5~6.0%,氧化钨10~32%,其余是载体,其制备方法是

(1) 将纯度大于65%的一水铝石与经阳离子交换的沸石,按1~13:1~3(重量)的比例混合均匀,500~700℃焙烧3~5小时,得到载体;

(2) 将(1)得到的载体,用含氟的溶液浸渍,100~130℃烘干,400~600℃焙烧3~5小时,得到含氟的载体;

(3) 将(2)得到的含氟载体,经含有钨和镍的溶液浸渍,100~130℃烘干,400~600℃焙烧3~5小时,得到催化剂

2、按照权利要求1所述的催化剂,其特征在于该催化剂中各组含量(以催化剂为基准,重%)最好为:氟1~4% 氧化镍2.6~5.0%,氧化钨20~28%,其余是载体。

3、按照权利要求1所述的催化剂,其特征在于所用的经阳离子交换的沸石最好是氧化硅/氧化铝比为9.5~10.5的丝光沸石或氧化硅/氧化铝比是4.5~5.5的Y型沸石,用于离子交换的阳离子最好是铵离子或镍离子。

4、按照权利要求1所述的催化剂,其特征在于该催化剂经硫化后可用于重质馏份油的加氢处理,特别适用于由减压瓦斯油生产蒸汽裂解制取乙烯的原料油的加氢处理过程。

# 说 明 书

## 重质馏份油加氢处理催化剂

本发明属于馏份油加氢处理催化剂，它适用于由重质馏份油的加氢处理过程，特别适用于减压瓦斯油的加氢处理，处理后的加氢尾油可作为蒸汽裂解生产乙烯过程的优质原料。

近年来，工业上主要采用轻柴油或石脑油等中间馏份油的蒸汽裂解方法来生产乙烯。但是，随着原油的重质化和对汽、柴油和石脑油等中间馏份油需求的日益增长，迫使企业必须考虑用重质馏份油取代或部分取代中间馏份油作为生产乙烯原料的问题。然而，重质馏份油与中间馏份油相比，具有硫、氮含量高，氢碳比低，芳烃，特别是稠环芳烃含量高，芳烃指数(BMCI)值较高等特点，用此类原料直接进行蒸汽裂解，乙烯产率低，裂解炉炉管易结焦，运转周期短，经济效益差，为此首先需对其进行加氢处理，以改善其质量。由上述分析看出，用于这一目的的加氢处理催化剂，除应具有优良的脱硫、脱氮性能和芳烃饱和性能外，还应具有较强的裂化性能，才能使重质油有效地转化为性能优良的蒸汽裂解原料，从而获得较高的乙烯产率。

USP4188281专利中，介绍了一种以VIB、VIIB、VIII族金属为活性组份，以八面沸石(加少量氧化铝粘接剂)为载体的加氢处理催化剂，可用于对重质油加氢处理过程，加氢处理后尾油作为

蒸汽裂解生产乙烯的原料，比未经加氢处理的重质油为原料，乙烯产率有了较大幅度的提高，但该催化剂由于采用沸石为载体的主要成份，使催化剂具有较强的裂解性能，而导致在加氢过程中尾油收率较低，同时，也必将导致最终的乙烯产量降低。此外，由于沸石相对于氧化铝来说，价格较高，因此该催化剂与以氧化铝为载体制成的催化剂相比，成本更高。

CN85104438 专利介绍了一种由镍、钨、氟和氧化铝制成的催化剂。该催化剂由于在氧化铝载体上引入助剂氟，使催化剂表面酸性有一定程度的增强，使其具有优良的加氢精制性能，但裂化性能较低，不能满足本工艺中对重质馏份油的加氢处理要求。

昭57-204231 专利介绍了一种以VIB、VIII族金属为活性组份，以偏铝酸钠—硫酸法生产的氧化铝和少量沸石为载体，并采用氟助剂制成的催化剂，用于馏份油的加氢精制，其芳烃饱和性能和裂解性能均有较大地改善，但由于用该方法生产的氧化铝，杂质含量及晶相纯度等物化性能均劣于用烷基铝或烷氧基铝水解方法生产的氧化铝，因此使得该催化剂的裂解活性、芳烃饱和性能和精制性能又受到一定限制。

本发明的目的在于克服现有技术中的缺点，提供一种既具有优良的加氢精制性能、芳烃饱和性能和裂解性能，又具有成本低廉等优点的催化剂。

本发明所述的催化剂，是由烷基铝或烷氧基铝水解法制成的纯度大于65重%的一水铝石，与经阳离子交换的沸石混合后高温焙烧得到的载体、氟助剂以及镍、钨活性组份构成，各组份含量（以催化剂为基准，重%）为：氟0.5~5.0%，氧化镍2.5~6.0%，

氧化钨10~32%，其余是载体，其制备方法是：

(1) 将用烷基铝或烷氧基铝水解方法生产的、纯度大于65重%的一水铝石与经阳离子交换的沸石按1~13:1~3(重)的比例混合均匀，500~700℃焙烧3~5小时，得到载体；

(2) 将(1)得到的载体，用含氟的溶液浸渍，100~130℃烘干，400~600℃焙烧3~5小时，得到含氟载体；

(3) 将(2)得到的含氟载体，经含有钨和镍的溶液浸渍，100~130℃烘干，400~600℃焙烧3~5小时，得到催化剂。

本发明所述的催化剂最佳组成(以催化剂为基准，重%)为：氟1~4%，氧化钨20~28%，氧化镍2.6~5.0%，其余是载体。

本发明所述的催化剂，所用的沸石是SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为9.5~10.5的丝光沸石或SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为4.5~5.5的Y型沸石，用于离子交换的阳离子最好是铵离子或镍离子。

本发明所述的催化剂，在制备过程中所用的钨盐一般为偏钨酸铵、乙基偏钨酸铵、偏钨酸镍；所用镍盐为硝酸镍、碳酸镍或醋酸镍；所用氟化物为氟化铵或氟化氢。

本发明所述的催化剂，由于采用了高纯氧化铝和少量沸石为载体，从而提高了芳烃加氢活性、裂解活性以及加氢精制性能，使其更适于由减压瓦斯油生产蒸汽裂解制取乙烯的原料油的加氢处理过程；与USP4168281专利相比，本发明只用了少量沸石，而以氧化铝为载体的主要成份，加氢尾油收率高，并由此使得乙烯总产量有所提高，同时，还降低了催化剂成本。

下面通过实例进一步描述本发明的特点。

实例1~3详细介绍了沸石的离子交换过程。

### 实 例 1

将150克长岭炼油厂生产的钠Y型沸石( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为4.8, 结晶度95%)置于750毫升浓度为1.0M的氯化铵(北京化工厂产品, 分析纯)水溶液中, 在90℃温度下交换1小时, 过滤, 用去离子水反复洗涤至无氯离子, 120℃烘干, 550℃焙烧4小时。用上述方法重复交换两次, 得到沸石A(后两次交换不经过550℃焙烧步骤), 其氧化钠含量小于1.0重%。

### 实 例 2

称取21.7克北京化工厂生产的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 溶于250毫升水中, 向该溶液中加入50毫升浓度为25~28重%的氨水(北京化工厂产品, 分析纯), 充分混匀后用 $\text{HNO}_3$ (北京化工厂产品, 分析纯)将溶液调至PH值为8.5, 加水稀释至1000毫升备用。

取100克例1制得的沸石, 置于上述配好的溶液中, 35℃温度下交换1小时, 过滤, 用去离子水洗涤3次, 120℃烘干, 得到沸石B。

### 实 例 3

取100克石油三厂生产的钠型丝光沸石( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为10, 结晶度85%)置于500毫升浓度为1.0M的氯化铵溶液中, 90℃温度下交换1小时, 过滤, 用去离子水洗涤至无氯离子。在相同的条件下重复交换两次, 得到沸石C, 其氧化钠含量小于1.0重%。

实例4~9描述了催化剂载体的制备过程。

### 实 例 4

将128克联邦德国生产的SB氧化铝粉(以下同)与10克沸石A, 4克田菁粉混合均匀, 加入4克柠檬酸、4.1毫升浓度为66重%的硝

酸和100毫升水混合，搅拌均匀，用挤条机成型，120℃烘干，600℃焙烧4小时，得到载体Z1。

### 实例 5

将343克SB氢氧化铝粉与60克沸石A、12克田菁粉(上海土产公司产品)混合均匀，加入16克柠檬酸(北京化工厂产品，分析纯)，12毫升浓度为66重%的硝酸(北京化工厂产品，分析纯)和320毫升水混合，搅拌均匀，用挤条机成型，120℃烘干，500℃焙烧5小时，得到载体Z2。

### 实例 6

将110克SB氢氧化铝粉与225克沸石A、16.8田菁粉混合均匀，加入16.8克柠檬酸、11.7毫升66重%的硝酸和338毫升水混合，搅拌均匀，用挤条机成型，120℃干燥，700℃焙烧3小时得到载体Z3。

### 实例 7

本实例为对比例，采用纯度小于65重%的一水铝石(其物性见表1)与沸石制备催化剂载体。

将343克长岭炼油厂用偏铝酸钠—硫酸法生产的氢氧化铝粉与60克沸石A混合，按照实例5的方法制成载体Zj。

### 实例 8

将343克SB氢氧化铝粉与60克沸石B混合，按实例5的方法，制得载体Z4。

### 实例 9

将343克SB氢氧化铝粉与60克沸石C混合，按实例5的方法，制得载体Z5。

表1给出了SB氢氧化铝粉和长岭氢氧化铝粉的性质数据  
实例10~17描述了催化剂的制备情况。

### 实例 10 ~ 17

按照下表所列的数据称取一定量的载体，用氟化氨的水溶液浸渍1小时，滤去多余液体，120℃烘干，500℃焙烧4小时，得到含氟载体。

将上述含氟载体，用一定量的偏钨酸铵 $[(NH_4)_2W_{10}O_{36} \cdot 3H_2O]$ 、四川自贡硬质合金厂产品]和硝酸镍 $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ ，北京化工厂产品]的水溶液浸渍4小时，滤去多余液体，120℃烘干，450℃空气下焙烧4小时，得到催化剂T1~T8，其组成见表2。

催化剂制备情况表

实例	催化剂编号	载体		氟溶液		镍钨溶液		
		种类	重量(克)	氟化铵(克)	水(毫升)	硝酸镍(克)	偏钨酸铵(克)	加水至(毫升)
10	T1	Z1	250	18.5	750	133	398	500
11	T2	Z2	250	4.5	750	147	117	500
12	T3	Z2	200	15.4	600	264.6	321	500
13	T4	Z2	200	46.1	600	112.8	326	400
14	T5	Z3	250	4.5	750	187.0	177	500
15	T6	Z4	250	3.1	500	112.8	285	500
16	T7	Z5	150	2.7	450	71.5	159	300
17	T8	Zj	200	15.4	600	264.6	321	500

### 实例 18

本实例以甲苯为原料，在完全相同的条件下，对催化剂T2、T3、T5、T6、T7、T8进行了加氢裂解活性和芳烃转化率的对比实验。反应在微反—色谱系统上进行。催化剂装入反应器后首先在300℃，氢气氛下用3重%的二硫化碳的己烷溶液预处理2小时，然后，通入反应原料。反应温度360℃，压力1.1MPa，空速(重)3.5小时<sup>-1</sup>，氢/油=4000(体积)。反应稳定3小时后取样。色谱法分析，5米不锈钢柱，红色602担体，角鲨烷固定液，热导池检测器。反应结果见表3。

### 实例 19

本实例用减压瓦斯油为原料，对催化剂T3和T8的加氢精制性能进行了对比，其结果见表1。反应条件为：温度370℃，压力6.2MPa，空速1.0小时<sup>-1</sup>，氢/油800(体)。

反应前催化剂需在氢气氛下用煤油和2重%的二硫化碳进行预硫化处理(300℃，25小时)。

由表3、表4的数据可以看出，采用本发明描述的高纯氧化铝制成的催化剂T2~T7，无论是加氢精制(脱硫、脱氮)性能，还是裂化性能及芳烃饱和性能，均远远优于用低纯度氧化铝制成的催化剂T8。

### 实例 20

本实例用催化剂T1、T3和T6，对减压瓦斯油进行了加氢处理。反应条件为：温度380℃，压力6.2MPa，空速0.5小时<sup>-1</sup>或1.0小时<sup>-1</sup>，氢/油800(体积)。反应前催化剂先按例18条件进行予硫化处理。反应的原料油和加氢处理后尾油性质见表5。

由表5可以看出，减压瓦斯油经加氢处理后，BMCI值可降低10~20个单位，是优质的乙烯裂解原料。

### 实例 21

本实例在相同的条件下，分别对例19中的原料油(减压瓦斯油)和经T3、T6催化剂加氢处理后的尾油进行了蒸汽裂解，其产物分布如表6所示。反应条件：温度800℃，保留时间0.35秒，汽油0.80(重)，压力0.035MPa。

表 1

氧化铝	比表面	孔体积	平均孔径	晶相纯度
	m <sup>2</sup> /g	ml/g	(A)	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O 含量
SB	219	0.50	106	78%
长岭工业品	263	0.53	80	43%

表 2

催化剂	载体			催化剂组成(重%)		
	代号	氧化铝	沸石	氟	WO <sub>3</sub>	NiO
T1	Z1	SB	HY型	1.4	27.7	2.7
T2	Z2	SB	HY型	0.5	10.0	4.0
T3	Z2	SB	HY型	1.9	22.5	4.1
T4	Z2	SB	HY型	4.7	25.7	3.0
T5	Z3	SB	HY型	0.5	17.5	4.0
T6	Z4	SB	Ni-Y型	0.5	28.8	3.3
T7	Z5	SB	H丝光 沸石	0.5	24.9	2.8
T8	Zj	长岭工业 品	HY型	1.7	22.0	5.4

表 3

催化剂	甲苯加氢活性(%)	
	裂化率	转化率
T2	15.9	38.2
T3	17.2	43.7
T5	41.1	64.1
T6	16.1	45.6
T7	20.3	40.5
T8	6.9	28.9

表 4

	原料油	产品油	
		T3	T8
催化剂		T3	T8
硫(ppm)	3600	16	18
氮(ppm)	810	25	98.4

表 5

	原料油	产 品 油		
		T1 [1]	T3 [1]	T6 [2]
催化剂		T1 [1]	T3 [1]	T6 [2]
密 度	0.8622	0.8311	0.8228	0.8312
沸 程, °C (初~95%)	204~489	185~483	281~484	258~481
硫, ppm	3600	16	26	9.1
氮, ppm	810	19	4.4	9.7
碱氮, ppm	307	0	1.88	0
碳, 重%	85.2	85.7	85.5	85.5
氢, 重%	12.7	14.3	14.1	14.2
BNCI值	24.65	10.4	4.54	10.6

1 为空速0.5小时<sup>-1</sup>, [2]为空速1.0小时<sup>-1</sup>

表 6

	原料油	产品油	
		T3	T6
催化剂		T3	T6
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , 重%	22.4	28.8	23.8
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , 重%	14.8	17.8	15.8
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , 重%	5.00	6.17	5.48