

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C10G 11/00

B01J 23/16

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97116889.X

[45]授权公告日 2000年8月30日

[11]授权公告号 CN 1055949C

[22]申请日 1997.9.5 [24]颁证日 2000.8.12

[21]申请号 97116889.X

[30]优先权

[32]1996.9.9 [33]CN [31]96109780.9

[73]专利权人 中国石油化工总公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲6号

共同专利权人 中国石油化工总公司石油化工科学研究院

[72]发明人 罗锐斌 王 平 刘福生

[56]参考文献

SU1727875 1992. 4.23 B01J29/38

US4595771 1986. 6.17 CO7F9/90

US4595772 1986. 6.17 CO7F9/90

US4609747 1986. 9. 2 CO7F9/90

审查员 雷春海

[74]专利代理机构 石油化工科学研究院专利事务所

代理人 王凤桐

权利要求书1页 说明书8页 附图页数0页

[54]发明名称 一种含铈化合物的催化裂化金属钝化剂的制备方法

[57]摘要

一种含铈化合物的催化裂化金属钝化剂的制备方法,包括将 α -羟基羧酸与酰胺,按羧基与胺基摩尔比0.5~3.0的比例混合,搅拌升温至40~150℃,加入羟基与铈摩尔比为0.5~4.0的铈的氧化物,并于100~150℃反应1~5小时。该方法采用低挥发,无刺激性气味的反应原料,改善了产品制备和使用过程的环境,具有反应温度低、时间短、工艺简单的优点,制备出的钝化剂具有优良的性能。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种含铈化合物的催化裂化金属钝化剂的制备方法, 其特征在于该方法包括先将 α -羟基羧酸与酰胺, 按羧基与胺基的摩尔比0.5~3.0的比例混合, 搅拌升温至40~150℃, 加入羟基与铈摩尔比为0.5~4.0的铈氧化物, 并于100~150℃反应1~5小时。

2. 根据权利要求1所述方法, 其特征在于所述反应在水溶液中进行。

3. 根据权利要求1所述方法, 其特征在于所述 α -羟基羧酸选自饱和直链、饱和支链脂肪族 α -羟基羧酸中的一种或几种。

4. 根据权利要求3所述方法, 其特征在于所述 α -羟基羧酸选自具有2~10个碳原子, 1~4个羧基、1~4个羟基的 α -羟基羧酸中的一种或几种。

5. 根据权利要求4所述方法, 其特征在于所述 α -羟基羧酸选自乳酸、苹果酸或酒石酸。

6. 根据权利要求1所述方法, 其特征在于所述酰胺选自含1~5个碳的脂肪族酰胺、尿素中的一种或几种。

7. 根据权利要求6所述方法, 其特征在于所述酰胺选自N, N-二甲基甲酰胺、N, N-二甲基乙酰胺或尿素。

8. 根据权利要求1所述方法, 其特征在于所述铈的氧化物指三氧化二铈。

9. 根据权利要求1所述方法, 其特征在于所述按羧基与胺基的摩尔比为0.8~2.5, 所述羟基与铈的摩尔比为0.8~3.8。

10. 根据权利要求1所述方法, 其特征在于所述铈的氧化物在40~70℃加入。

说明书

一种含锑化合物的催化裂化金属钝化剂的制备方法

本发明是关于一种催化裂化金属钝化剂的制备方法，更具体地说是关于一种含锑化合物的催化裂化金属钝化剂的制备方法。

在催化裂化过程中，原料油中所含的镍、钒、铜、铁等重金属会沉积在催化剂表面上，造成催化剂中毒失活和选择性下降，从而使轻质油收率下降，氢气和焦炭产率上升，而含锑化合物的金属钝化剂能显著钝化上述金属对催化剂的中毒作用。然而常用的硫磷型锑化合物，如二丙基二硫代磷酸锑盐、二异丙基二硫代磷酸锑盐等具有强烈的刺激性气味，在制备和使用该类钝化剂的过程中均对环境造成污染。

US 4, 488, 997公开了一种含新癸酸和2-乙基己酸配合体混合物的羧酸锑的制备方法，该方法包括将锑氧化物与无水低级有机酸酐在高温下反应，得到的三羧酸锑在一定温度下再与新癸酸和2-乙基己酸反应，使基本上所有的低级酸基团被高级酸基团所取代，移出低级酸副产物和未反应的高级酸并回收新癸酸锑和2-乙基己酸锑混合物。US 4, 488, 998也使用了同样的方法，其区别仅在于把新癸酸和2-乙基己酸换成了其它高级羧酸。用这种方法虽可制备出催化裂化金属钝化剂，但制备过程较为复杂，操作温度较高，一般均高于150℃，且未能避免使用有刺激性气味的低级酸酐原料。

US 4, 595, 771公开了一种水溶性锑化合物及其制备，该方法包括将氨或烃胺与羟基羧酸反应，将得到的产物在高温下与锑氧化物反应，该方法所用氨或烃胺仍具有很强的刺激性气味，制备时反应温度较高，反应时间也较长。

CN 1, 068, 588A公开了一种用于裂化催化剂金属钝化剂的制备方法，该方法包括将低级酸酐和等当量（或稍多于等当量）的锑和/或铋化合物及反应介质（II）在搅拌下加热回流2~20小时，在130~88℃加入增溶剂（III）并再进行一段时间的搅拌，所述反应介质（II）包括有机酸和芳烃，如石油酸、脂肪酸、芳香羧酸、饱和羧酸、不饱和羧酸、苯、甲苯、二甲苯、乙苯、丙基苯等极性溶剂及其混合物，所述增溶剂（III）包括醇类、酰胺类、及酯类，其中酰胺类指二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二乙基甲酰胺、N-甲基-N'-乙基甲酰胺、苯甲酰胺。用该方法制备钝化剂较为简单，但同样未能避免使用具有

刺激性气味的低级酸酐原料，制备出的钝化剂产品是油溶性的，遇水会产生白色沉淀，使用过程中很容易造成输送管线的堵塞。

本发明的目的是克服现有技术使用具有刺激性气味原料、反应温度较高、反应时间较长，制备过程复杂的缺点，提供一种工艺简单反应温度低、时间短且不使用具有刺激性气味原料的、含锑化合物的催化裂化金属钝化剂的制备方法。

本发明提供的含锑化合物的催化裂化金属钝化剂的制备方法包括先将 α -羟基羧酸与酰胺，按羧基与胺基摩尔比0.5~3.0的比例混合，搅拌升温至40~150℃，加入羟基与锑摩尔比为0.5~4.0的锑氧化物，并于100~150℃反应1~5小时。

按照本发明提供的方法，所述 α -羟基羧酸为液体时所述 α -羟基羧酸和尿素的反应可直接进行，也可在水溶液中进行，当 α -羟基羧酸为固体时，须在水溶液中进行，因大多炼油厂催化裂化装置的钝化剂注入系统均按液体设计，本发明提供的方法制备出的钝化剂在使用时最好处于溶液状态，这样，钝化剂注入系统可不作任何改动，因而上述反应及 α -羟基羧酸和尿素生成的中间体再与锑的反应最好在水溶液中进行。

按照本发明提供的方法， α -羟基羧酸选自饱和直链或支链脂肪族 α -羟基羧酸中的一种或几种，该 α -羟基羧酸可以有一个或多个羧基，一个或多个羟基，虽然高碳数的 α -羟基羧酸也可以采用，但 α -羟基羧酸优选具有2~10个碳原子的 α -羟基羧酸，更为优选具有2~10个碳原子、1~4个羧基和1~4个羟基的 α -羟基羧酸，如羟基乙酸（乙醇酸）、 α -羟基丙酸（乳酸）、 α -羟基丁酸、 α -羟基- α -甲基戊酸、羟基丙二酸、羟基丁二酸（苹果酸）、2,4-二羟基戊二酸、2,3-二羟基丙酸、2,5-二羟基戊酸、2,3,4-三羟基丁酸、2,3-二羟基丁二酸（酒石酸）等。

按照本发明提供的方法，所述锑的氧化物优选三氧化二锑、五氧化二锑或它们的混合物，最好是三氧化二锑。

按照本发明提供的方法，所述酰胺优选脂肪族酰胺和尿素中的一种或几种。所述脂肪族酰胺包括胺基上的氢原子被烷基基团全部或部分取代的脂肪族酰胺，所述脂肪族酰胺更为优选含1~5个碳的脂肪族酰胺中的一种或几

种, 如甲酰胺、乙酰胺、丙酰胺、N-甲基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、N-甲基丙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基丙酰胺、N,N-二乙基甲酰胺等。所述酰胺更为优选尿素、N,N-二甲基甲酰胺或N,N-二甲基乙酰胺。

按照本发明提供的方法, 铈的氧化物优选在 40~70℃ 加入。

按照本发明提供的方法, 所述羧基与胺基摩尔比优选 0.8~2.5, 羟基与铈摩尔比优选 0.8~3.8。

本发明提供的方法具有如下优点:

(1) 采用挥发性较低的、无刺激性气味的 α -羟基羧酸和酰胺为反应原料, 无论是在产品的制备还是在使用过程中, 均使环境得到极大改善, 克服了现有技术必须使用具有刺激性气味原料的缺点。

(2) 反应温度低、反应时间短、工艺简单, 本发明提供的方法中, α -羟基羧酸和尿素反应生成的中间体再与铈氧化物反应的温度在 100~150℃ 即可, 反应时间仅为 1~5 小时, 降低了能耗, 缩短了反应时间。由于本发明提供的方法不需分离副产物, 制备过程较现有技术更为简单, 这是现有技术所不具备的。

(3) 钝化剂产品性能好, 例如, 其倾点可低于 -30℃, 闪点高于 100℃, 分解温度高于 200℃, 这说明用本发明提供的方法制备的钝化剂具有良好的贮存稳定性和较宽的使用温度, 同时该产品有效成份高, 水溶性好, 并具有良好的钝化效果。

例如, 用本发明提供方法制备的钝化剂浸渍含镍 5800 ppm 的 CRC-1 工业平衡剂, 并将其用于催化裂化含 25% 减压渣油的管输蜡油时, 在反应温度 500℃, 剂油重量比 4, 液体体积空速 8 小时⁻¹ 的条件下, 与不用钝化剂处理的催化剂相比, 当催化剂铈含量为 2900 ppm 时, 裂化气中氢气含量降低了 13.06%, 焦炭降低了 20.08%, 汽油选择性提高了 5.49%, 当该催化剂铈含量为 5800 ppm 时, 裂化气中氢气含量降低了 35.89%, 焦炭降低了 28.05%, 汽油选择性提高了 5.51%。

又例如, 将用本发明提供的方法制备的钝化剂浸渍 ZCM-7 和 Y-15 平衡混合催化剂并将其用于兰州炼油厂直馏蜡油的催化裂化时, 在反应温度

500℃、剂油重量比5、空速12小时⁻¹的条件下，含锑为2500 ppm、3900ppm 的催化剂与不含锑的催化剂相比，裂化气中的氢气含量分别下降了17.12%和24.18%，汽油选择性分别增加了3.71%和5.45%，焦炭选择性分别下降了24.71%和30.72%。

下面的实施例将对本发明做进一步说明。

实例1

按照本发明提供的方法制备钝化剂。

将90克去离子水，40克乳酸（乳酸含量85重%，苏州乳酸厂产品）和12克尿素（工业纯，北京化工试验厂产品），加入带有回流冷凝器的圆底烧瓶中，搅拌下加热升温，在50℃时加入19克三氧化二锑（锑白，零级，湖南锡矿山矿务局出品），继续加热至108~110℃，并在该温度下回流反应2小时，冷却即得棕色液体产品钝化剂A，根据投料量计算A的有效成份（即乳酸和尿素反应得到的中间体再与三氧化二锑反应得到的产物）为39.7重%。

实例2

按照本发明提供的方法制备钝化剂。

将17克去离子水，82克乳酸（同实例1）和24克尿素（同实例1）加入带有回流冷凝器的圆底烧瓶中，搅拌下加热升温，在60℃时加入39克三氧化二锑（同实例1），继续加热至110~112℃，在该温度下回流反应2.5小时，冷却得到棕色液体钝化剂产品B，用GB/T2540-81所述方法测定的产品的密度为1.48厘米³，用GB/T265-88所述方法测定的产品的运动粘度（40℃）为84.7毫米²/秒，用GB/T3536-83所述方法测定的产品倾点低于-30℃，用GB/T261-83所述方法测定的产品的闪点高于100℃，用差示扫描量热法（DSC）测定的产品的分解温度高于200℃，该产品水溶性好，有效成份含量为86重%。

实例3

按照本发明提供的方法制备钝化剂。

将30克去离子水、120克苹果酸(分析纯,北京化学试剂公司出品)和24克尿素(同实例1)加入带有回流冷凝器的圆底烧瓶中,搅拌下加热升温,在60℃时加入39克三氧化二锑(同实例1),继续加热至138~140℃,在该温度下回流反应3小时,冷却得棕色液体产品C,该产品有效成份含量80重%。

实例4~5

下面的实施例说明用本发明提供的方法制备的钝化剂的钝化效果。

取实例1和实例2制备的钝化剂A和B各15克,分别溶于150克去离子水中,得到的溶液分别浸渍到500克含镍5800 ppm的CRC-1工业平衡剂中(该工业剂为半合成沸石裂化催化剂,其活性组分为稀土Y分子筛,基质为高岭土和铝质粘结剂),120℃烘至恒重,再于600℃焙烧1小时,得含锑量分别为2900和5800 ppm的催化剂。在4000毫升小型固定床装置中分别装入250克上述两种用钝化剂处理的,含锑分别为2900和5800 ppm的催化剂,以含25重%减压渣油的管输蜡油为反应原料评价该催化剂的性能,反应条件为反应温度500℃、常压、剂油重量比4,液体体积空速8小时⁻¹,结果列于表1中,其中产品选择性的定义为:

$$\text{产品选择性} = \frac{\text{该产品产率}}{\text{转化率}} \times 100\%$$

对比例1

本对比例说明本发明提供的方法制备的钝化剂的钝化效果。

将未用钝化剂处理的CRC-1工业平衡剂250克装入实例4~5所述反应器中,在与实例4~5同样的条件下以同样的反应原料评价催化剂性能,结果也列于表1中。

表1的结果说明,用本发明提供的方法制备的钝化剂对催化裂化催化剂上的镍具有明显的钝化作用,在同样反应条件下,用钝化剂处理的含锑

2900ppm和5800ppm的催化剂与不用钝化剂处理的催化剂相比,裂化气中氢气含量分别下降了13.06体%和35.89体%,焦炭选择性分别下降了20.08重%和28.05重%,汽油选择性分别增加了5.49重%和5.51重%。

表1

催化剂		CRC-1	含锑2900 ppm CRC-1	含锑5800 ppm CRC-1
产 品 分 布 重%	干气	2.22	1.97	1.76
	液化气	17.61	16.15	17.11
	汽油	46.05	47.23	47.83
	柴油	15.71	16.80	16.70
	重油	11.74	12.68	11.89
	焦炭	6.67	5.16	4.71
	汽油+柴油	61.76	64.03	64.52
转化率, 重%		72.55	70.52	71.41
汽油选择性, 重%		63.48	66.97	66.98
焦炭选择性, 重%		9.16	7.32	6.59
裂化气中氢气含量, 体%		47.26	41.09	30.30
裂化气中H ₂ /CH ₄ , 体积比		11.07	8.37	5.62

实例6

将160克去离子水、57克酒石酸(分析纯, 中国医药公司北京采购供应站)和29克N, N-二甲基甲酰胺(分析纯, 北京化工厂产品)加入带有回流冷凝器的圆底烧瓶, 加热升温并搅拌, 在60℃时加入54克三氧化二锑(锑白, 零级, 湖南锡矿山矿务局出品), 继续加热至104~106℃下回流, 反应3小时, 反应结束, 产物为浅黄色透明液体, 锑含量为15.57重%。锑含量采用容量法测定, 参见石油化工分析方法(RIPP试验方法), P89, 科学出版社, 1990。

实例7

将67克去离子水、95克酒石酸(同实例6)和48克N, N-二甲基甲酰胺(同实例6)加入带有回流冷凝器的圆底烧瓶, 加热升温并搅拌, 在50℃时加入

90克三氧化二锑（同实例1），继续加热至108~110℃下回流，反应3.5小时，反应结束，产物为浅黄色透明液体，锑含量为25.20重%。产品性质如表2所示。

表2

运动粘度(40℃)	倾点	闪点	密度(20℃)	溶解性
9.8 mm ² /s	< -30℃	> 100℃	1.5939 g/cm ³	与水无限混溶

产品密度、运动粘度、倾点、闪点测量方法同实例2。

实例8

将100克去离子水、55.5克乳酸（乳酸含量85重%，苏州乳厂产品）和54克N, N-二甲基乙酰胺（工业级，上海向阳化工厂产品）加入带有回流冷凝器的圆底烧瓶，加热升温并搅拌，在60℃时加入90克三氧化二锑（同实例1），继续加热至110~112℃下回流，反应3小时，反应结束，产物为浅棕色液体，锑含量为24.87重%。

实例9

下面的实例说明用本发明提供的方法制备的钝化剂的钝化效果。

分别取实例7制备的钝化剂5.0克和8.0克，分别溶于150克去离子水中，得到的溶液分别浸渍到500克含镍4200 ppm的ZCM-7和Y-15的平衡混合催化剂中（平衡混合催化剂中ZCM-7占85重%，Y-15占15重%，其中ZCM-7为半合成超稳Y分子筛催化剂，其基质为高岭土和铝基粘结剂，Y-15为稀土型全合成沸石分子筛催化剂），120℃烘至恒重，再于600℃焙烧1小时，得含锑量分别为2500 ppm和3900 ppm的催化剂。以兰州炼油厂直馏蜡油为原料，在4000毫升小型固定床反应装置上对上述两种催化剂进行评价，催化剂装量250克，反应温度500℃，反应压力常压，剂油重量比5，液体体积空速12小时⁻¹，结果列于表3中。

对比例2

本对比例说明本发明提供的方法制备的钝化剂的钝化效果。

将未用钝化剂处理的含镍4200 ppm的ZCM-7与Y-15的平衡混合催化剂250克装入实例9~10所述反应器，在与实例9~10同样的条件下用同样的反应原料评价催化剂，结果列于表3中。

表3

催化剂		ZCM-7+ Y-15	含镍2500ppm的 ZCM-7+ Y-15	含镍3900ppm的 ZCM-7+ Y-15
产 品 分 布 重%	H ₂ -C ₂	1.27	1.15	1.07
	C ₃ ~C ₄	19.04	17.50	17.01
	汽油	56.72	57.53	59.13
	柴油	13.52	14.24	14.47
	重油	5.96	7.01	5.93
	焦炭	3.49	2.57	2.39
	汽油+柴油	70.24	71.77	73.60
转化率, 重%		80.52	78.75	79.60
汽油选择性, 重%		70.44	73.05	74.28
焦炭选择性, 重%		4.33	3.26	3.00
H ₂ /C ₂ 选择性, 重%		1.58	1.46	1.34
C ₃ ~C ₄ 选择性, 重%		23.65	22.22	22.56
裂化气中氢气含量, 体%		28.91	23.96	21.92
裂化气中H ₂ /CH ₄ , 体积比		8.58	6.41	5.58

表3的结果再一次表明，用本发明提供的方法制备的钝化剂对催化裂化催化剂上的镍具有明显的钝化作用，在同样条件下，用钝化剂处理的含镍2500ppm和3900 ppm的ZCM-7和Y-15平衡混合催化剂与不用钝化剂处理的催化剂相比，裂化气中氢气含量分别下降了17.12体%和24.18体%，汽油选择性分别增加了3.71重%和5.45重%，焦炭选择性分别下降了24.71重%和30.72重%。