



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 87104718.7

[51] Int.Cl⁴
B01J 29/00

[43] 公开日 1989年2月15日

[22]申请日 87.7.13

[71]申请人 中国石化总公司石油化工科学研究院

地址 北京市海淀区学院路18号

[72]发明人 关景杰 刘清林 利山玫

虞至庆 赵敬平

[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: 18

附图页数: 2

[54]发明名称 层柱粘土分子筛裂化催化剂

[57]摘要

一种层柱粘土分子筛催化裂化催化剂,是以天然或人工合成的具有规则间层矿物结构的粘土为活性组分的原料,可辅以其它分子筛,配以适当比例的担体组分及粘结剂,通过与无机金属羟基聚合物进行交联反应,并经老化处理、焙烧等步骤制成。其底面间距(d_{001})为 $17.0 \sim 50.0 \times 10^{-10}$ 米,层间距为 $0 \sim 33.0 \times 10^{-10}$ 米。该催化剂不但具有大孔开口的层柱结构,优良的热和水热稳定性,而且具有较好的活性和选择性,适用于包括重油裂化在内的正碳离子反应的催化过程。

<7>

△ 一种层柱粘土分子筛催化裂化催化剂，其特征在于：

(1) 它含有规则间层粘土矿物的结构特征，底面间距(d_{001})为 $17.0 \sim 50.0 \times 10^{-10}$ 米，层间距为 $0 \sim 33.0 \times 10^{-10}$ 米；

(2) 它由 $1 \sim 100:0 \sim 99:0 \sim 99$ (灼基重量比) 的活性组分、担体组分和粘结剂组分构成；

(3) 其活性组分为包括交联累托石在内的具有规则间层矿物结构的层柱粘土分子筛或该粘土分子筛与包括八面沸石、经各种化学和/或稳定化处理后的八面沸石、ZSM系列分子筛在内的其它分子筛的混合物；

(4) 其担体组分为包括高岭土、累托石在内的各种天然粘土，或包括无定形硅铝、 Al_2O_3 、 SiO_2 或含有它们之中一种或一种以上的混合物在内的各种人工合成的耐高温氧化物担体；

(5) 其粘结剂组分为铝溶胶、硅铝胶、硅铝溶胶或含有它们之中一种或一种以上的混合物；

(6) 其制备如下：

I) 将作为活性组分原料的具有规划间层矿物结构粘土或该粘土与其它分子筛的混合物与担体组分、粘结剂组分按照 $1 \sim 100:0 \sim 99:0 \sim 99$ 的灼基重量比混合、成型，如要产品为微球状，则用于喷雾的浆液固含量为 $20 \sim 40$ 重%

II) 将无机金属羟基聚合物配制成浓度为 100 毫摩尔铝/升以下的稀水溶液 (其它金属依此标准按当量数折算)，并用 NH_4OH 将其PH值调至 $4 \sim 6$ ；

III) 以每克活性组分中的规则间层矿物粘土用 $1.5 \sim 5.0$ 毫摩

尔铝交联剂的用量比（其它交联剂依此标准按当量数折算），将成型的催化材料加到交联液中，在室温 下进行交联反应，反应时用 NH_4OH 控制浆液的 PH 值维持在 4~6；

IV) 交联反应后保持浆液 PH 4~6，在 70~75°C 下搅拌老化 1~5 小时；

V) 按常规方法过滤洗涤；

VI) 室温至 300°C 干燥；

VII) 550~750°C 焙烧 0.5~4 小时。

2 按照权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于所说的作为活性组分原料的具有规则间层矿物结构的粘土是指包括累托石在内的、天然或人工合成的、由可膨胀的和不可膨胀的两种单层矿物粘土按照公用相邻 2:1 粘土层的方式交替相间、有序排列而成的一类结晶矿物粘土。

3 按照权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于所说的担体组分最好是多水高岭土。

4 按照权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于所说的粘结剂组分最好是铝溶胶或硅铝胶。

5 按照权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于所说的活性组分、担体组分与粘结剂组分的灼基重量比最好是 40~60:30~40:10~30。

6 按照权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于制备过程中所用交联液的 PH 值最好为 5~6，交联反应时交联剂的用量最好是 3.0~4.0 毫摩尔铝/克土，反应时浆液的 PH 值最好维持在 5~6，反应后老化时浆液的 PH 值最好维持在 5~6，老化时间最好为 2~4 小时。

7. 按照权利要求1所述的催化剂，其特征在于交联反应后的老化步骤可在其后的各步骤前后多次重复，焙烧后进行老化时应先用20倍于样品重量的脱离子水将样品浆化，用 NH_4OH 调整并维持浆液PH 4~7最好5~7再进行老化。

8. 按照权利要求1所述的催化剂，其特征在于焙烧步骤之后可用浸渍的方式将锡、硼、硅的化合物或含有这些元素中的两种或两种以上的其它化合物或混合物引入催化剂，引入量以锡、硼、硅的重量计为催化剂重量的0~5%，最好为0.5~3%，浸渍终点PH以5~7为宜。

9. 按照权利要求1所述的催化剂，其特征在于该催化剂也可采用将作为活性组分原料的具有规则间层矿物结构的粘土先与无机金属羟基聚合物进行交联反应而后成型的流程来制备，具有规则间层矿物结构的粘土与其它分子筛、担体组分、粘结剂组分混合的工序既可在交联反应之前也可在交联反应之后进行。

层柱粘土分子筛裂化催化剂

本发明涉及烃类转化催化剂及其制备方法。确切地说，本发明涉及一种用无机金属羟基聚合物交联规则间层矿物类粘土而制成的层柱粘土分子筛裂化催化剂及其制备方法。

1976年以来，出现了交联蒙皂石类层柱粘土分子筛，它是用交联剂（如无机金属羟基聚合物等）与天然或合成的蒙皂石类粘土进行反应制成的。蒙皂石类粘土系单层矿物结构，其结构通式为：



可交换阳离子 六配位离子 四配位离子

其底面间距 (d_{001}) 为 $9.0 \sim 15.0 \times 10^{-10}$ 米。经交联反应制成的交联蒙皂石类层柱粘土分子筛具有一定的孔隙、比表面和催化活性，孔径可在 $6.0 \sim 30.0 \times 10^{-10}$ 米范围内调整，有利于大分子烃类的催化反应。但是它的热稳定性和水热稳定性差，经 730°C 水蒸汽处理4小时后，它的比表面将损失90%，孔体积将损失80%，对轻柴油裂解活性由初活性的80%下降为30% (Occeilli, M. L., I & EC, Prod. Res. & Dev., 22, 553, 1983)。用通常的制备技术制备出的交联蒙皂石类层柱粘土分子筛催化剂磨损强度差，分子筛本身易结块、易分层，而且在烃类转化反应中极易结焦，例如在催化裂化反应中，它比常规REY型分子筛催化剂的生焦率高2~3倍。由于上述严重缺陷，交联蒙皂石类层柱粘土分子筛至今未能被开发成为工业催化剂。

为克服现有交联蒙皂石类层柱粘土分子筛热稳定性和水热稳定性差这一弊病，我们在蒙皂石类粘土以外开发出另一类粘土催化材料——

规则间层矿物粘土，并以此研制出一类具有大孔且高温水热稳定性好的新型层柱粘土分子筛——具有规则间层矿物结构的层柱粘土分子筛 (EP197012A₂)。该新型层柱粘土分子筛是用交联剂 (无机金属羟基聚合物) 与天然或合成的具有规则间层矿物结构的粘土进行反应制成的。规则间层矿物结构的粘土是由可膨胀的和不可膨胀的两种单层矿物粘土按照公用相邻 2 : 1 粘土层的方式交替相间、有序排列而成的一类结晶矿物粘土，其底面间距 (d_{001}) 为 $17.0 \sim 50.0 \times 10^{-10}$ 米。经交联反应制成的具有规则间层矿物结构的层柱粘土分子筛除具有交联蒙皂石类层柱粘土分子筛的孔径可调、具有一定催化活性、有利于大分子烃类的催化反应等优点外，还具有良好的热和水热稳定性。例如铝交联累托石层柱粘土分子筛经 800°C 、常压、 100% 水蒸汽处理 17 小时后，其比表面仅损失 26% ，孔体积仅改变 15% ，对轻柴油的裂解活性可保留初活性的 90% 。

本发明的目的在于提供一种具有规则间层矿物结构的层柱粘土分子筛催化裂化催化剂产品，使它在烃类的催化裂化反应中具有合乎催化裂化要求的各种物化性能和催化性能。

本发明的另一个目的在于提供制备该催化裂化催化剂的方法。

本发明所提供的催化裂化催化剂产品是由活性组分、担体组分和粘结剂组分构成的。活性组分为占催化剂重量 $1 \sim 100\%$ (按灼基计，下同)，最好 $40 \sim 60\%$ 的包括交联累托石在内的具有规则间层矿物结构的层柱粘土分子筛或该粘土分子筛与其它分子筛，如八面沸石、经各种化学和/或稳定化处理后的八面沸石、ZSM 系列分子筛等的混合物。担体组分为占催化剂重量 $0 \sim 99\%$ ，最好 $30 \sim 40\%$ 的包括高岭土、累托石在内的各种天然粘土，或各种人工合成的耐高

温氧化物担体，包括无定形硅铝、氧化铝、氧化硅或含有它们之中一种或一种以上的混合物，最好为多水高岭土。粘结剂组分为占催化剂重量0~99%，最好10~30%的铝溶胶、硅溶胶、硅铝溶胶或含有它们之中一种或一种以上的混合物，最好为铝溶胶或硅铝胶。

本发明所提供的催化裂化催化剂由于含有具有规则间层矿物结构的层柱粘土分子筛，因而具有大孔开口的孔结构特征，其新鲜样和自然风干样的底面间距(d_{001})分别为 $17.0\sim 50.0\times 10^{-10}$ 米和 $27.0\sim 33.0\times 10^{-10}$ 米，层间距分别为 $0\sim 33.0\times 10^{-10}$ 米和 $8.0\sim 16.0\times 10^{-10}$ 米。

本发明所提供的催化裂化催化剂的微球产品的视密度为 $0.6\sim 0.9$ 克/毫升，流化磨损指数小于4重%，平均粒径为 $50\sim 60\times 10^{-6}$ 米，其中粒径为 $40\sim 80\times 10^{-6}$ 米的微球占80重%以上。

本发明所提供的催化裂化催化剂是以天然或人工合成的具有规则间层矿物结构的粘土为活性组分的原料，可辅以其它分子筛，配以适当比例的天然或人工合成的担体组分及粘结剂，通过与无机金属羟基聚合物进行交联反应，并经老化处理、焙烧等步骤制成。其制备工艺流程可分为“后交联”与“先交联”两种。

按照本发明提供的制备方法，该催化裂化催化剂的“后交联”制备流程如下：

1. 成型：将作为活性组分原料的具有规则间层矿物结构粘土或该粘土与其它分子筛的混合物与担体组分、粘结剂组分按照1~100:0~99:0~99，最好是40~60:30~40:10~30的重量比混合，成型，如要产品为微球状，则用于喷雾的浆液固含量为20~40重%为宜。

2. 交联液的准备：将市售或按已有技术制备出的无机金属羟基

聚合物配制成稀水溶液，例如铝交联剂稀释至100毫摩尔铝/升以下（其它金属依此标准按当量数折算），并用 NH_4OH 将其PH值调至4~6，最好5~6；

3. 交联反应：以每克活性组分中的规则间层矿物粘土用1.5~5.0，最好3.0~4.0毫摩尔铝交联剂的用量比（其它交联剂依此标准按当量数折算），将成型的催化材料加到交联液中，在搅拌下于室温进行交联反应5分钟以上，反应时用 NH_4OH 控制浆液的PH值维持在4~6，最好5~6；

4. 老化：交联反应后保持浆液PH4~6，最好5~6，在70~75℃下搅拌老化1~5，最好2~4小时；

5. 按常规方法过滤洗涤；

6. 室温至300℃干燥；

7. 550~750℃焙烧0.5~4小时，最好2~3小时，即得本发明所提供的催化裂化催化剂。

按照本发明提供的制备方法，该催化裂化催化剂的“先交联”制备流程即：将作为活性组分原料的具有规则间层矿物结构的粘土先与无机金属羟基聚合物进行交联反应而后成型的流程。具有规则间层矿物结构的粘土与其它分子筛、担体组分、粘结剂组分混合的工序既可在交联反应之前也可在交联反应之后进行，其它工序以及制备过程中所有的操作参数均与“后交联”制备流程相同。

制备过程中所用作活性组分原料的具有规则间层矿物结构的粘土是指包括累托石的内的、天然或人工合成的、由可膨胀的和不可膨胀的两种单层矿物粘土按照公用相邻2:1粘土层的方式交替相间、有序排列而成的一类结晶矿物粘土。作为活性组分的其它分子筛，可以

是八面沸石、经各种化学和/或稳定化处理后的八面沸石、ZSM系列分子筛等。担体组分可以是包括高岭土、累托石在内的各种天然粘土，也可以是各种人工合成的耐高温氧化物担体，包括无定形硅铝、氧化铝、氧化硅或含有它们之中一种或一种以上的混合物，最好为多水高岭土。粘结剂组分可以是铝溶胶、硅溶胶、硅铝溶胶或含有它们之中一种或一种以上的混合物，最好为铝溶胶或硅铝胶。当使用含有铝溶胶的粘结剂时，该粘结剂中的铝溶胶可同时起到交联剂的作用而无需再使用无机金属羟基聚合物交联剂。作为交联剂的无机金属羟基聚合物既可是普通市售商品（如，山东周村催化剂厂生产的“铝溶胶”其铝含量为11~13重%， Al/Cl 重量比为1.1~1.2），也可采用USP4, 176, 090或USP4, 248, 739中所引用的各种已知技术制备得。

为进一步提高本发明所提供催化裂化催化剂的水热稳定性，老化步骤可在其后的各步骤前后多次重复。当焙烧后的样品再次进行老化处理时，操作方法为：将20倍于样品重量的脱离子水加到样品中，搅拌，用 NH_4OH 调整并维持溶液 PH 4~7，最好5~7，在70~75℃下搅拌老化1~5小时，最好2~4小时。

为降低在烃类催化裂化过程中本发明所提供催化裂化催化剂的生焦率并改进产品的稳定性，在制备过程中可将某些适当的组分通过浸渍的方式引入到该产品中，这些适当的组分可以是锡、硼、硅的化合物或含有这些元素中的两种或两种以上的其它化合物或混合物，引入量以锡、硼、硅的重量计为催化剂重量的0~5%，最好为0.5~3%，浸渍终点 PH 以5~7为宜，浸渍可在焙烧步骤之后进行。

本发明所提供的催化裂化催化剂具有大孔开口的层柱结构，优良

的热和水热稳定性，较好的活性和选择性，适用于包括重油催化裂化在内的正碳离子反应的催化过程。其微球产品具有与工业常规 REY 型分子筛半合成担体微球裂化催化剂相类似的筛分、堆比、孔体积、比表面和良好的耐磨性能。

本发明所提供的催化裂化催化剂制备方法适用于制备微球以及微球以外的其它形状的催化剂产品。

下面以属于规则间层矿物结构的层状粘土——累托石为例，对本发明所提供的产品及制备方法予以进一步说明。

累托石矿物粘土是由不可膨胀的云母层和可膨胀的蒙皂石层共用相邻的 2 : 1 粘土层，交替有序排列而成的一种结晶矿物粘土。图 1 为累托石结构示意图，其中 A 是不可膨胀的云母层，B 是可膨胀的蒙皂石层，C 是 2 : 1 粘土层，D 是蒙皂石层中的可交换阳离子，E 是云母层中的固定阳离子。图 2 为累托石矿物粘土的 X 光衍射图，测试是在日本理学 D/max-III A 型 X 射线衍射仪上进行的，CuK α 辐射，Ni 滤波，闪烁计数器，狭缝为 1°、0.5°、1°。该累托石矿物粘土风干样的底面间距 (d_{001}) 为 $19.0 \sim 29.0 \times 10^{-10}$ 米。中国产的钠云母和钙蒙脱土按 1 : 1 规则交替有序排列而成的累托石脱水后的化学组成表达式为：



云母层中固定阳离子

蒙皂石层中可交换阳离子

粘土层中六配位离子



粘土层中四配位离子

实例 1

用“后交联”的制备流程制备出以交联累托石为活性组分，以多水高岭土为担体，以从拟薄水铝石制得的铝溶胶为粘结剂的层柱粘土分子筛微球催化剂。

1. 含累托石粘土微球的制备：

用0.5~0.6摩尔的NaCl水溶液，以每克累托石用0.005~0.01克当量NaCl的用量比，将天然钙型累托石精矿离子交换成钠型累托石，交换在室温下进行1小时，过滤后再用同样数量的NaCl水溶液淋洗，即得钠型累托石。将所得钠型累托石滤饼用脱离子水打浆制成固含量为30%的粘土浆液。

取37.5份（按灼基计，下同）市售苏州机选2#多水高岭土，用脱离子水打浆制成固含量约24%的粘土浆液，加入市售37%的盐酸，盐酸的加入量为灼基拟薄水铝石重量的0.22%，搅拌0.5小时后再加入12.5份的山东省铝厂市售产品拟薄水铝石，继续搅拌0.5小时，然后升温至60℃。在搅拌下老化1小时即得到含有粘结剂的担体组分。

取50份钠型累托石的粘土浆液加入到上述担体组份中，所得混合浆液固含量约为30%，按常规方法喷雾干燥成型。

2. 交联液的准备：取1摩尔NaOH与1摩尔AlCl₃进行反应（Z. Anorg. Allgem. Chem, 248, 319, 1941）制成的浓度为325毫摩尔铝/升以上的聚合羟基氯化铝，用脱离子水稀释至80毫摩尔铝/升，并用NH₄OH调其PH至5.0~6.0。

3. 交联反应：以每克累托石粘土用3.29毫摩尔铝的用量比，将上述含累托石的微球加到上述交联液中，在搅拌下室温反应10分

钟，反应时用 NH_4OH 控制浆液的 PH 值维持在 $5.0 \sim 6.0$ 。

4. 老化：交联反应后保持浆液 PH $5.0 \sim 6.0$ ，在 70°C 下搅拌老化 3 小时。

5. 过滤并用脱离子水洗至无 Cl^- 。

6. 烘箱内 110°C 干燥 2 小时。

7. 650°C 空气中焙烧 2 小时即得组成为 50% 交联累托石 - 37.5% 高岭土 - $12.5\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 的层柱粘土分子筛微球催化剂。

由此制得的微球催化剂，用常规化学方法测得其化学组成见表 1，用常规方法测得的筛分、视密度、流化磨损指数及用低温 N_2 吸附法测得的比表面、孔体积数据见表 2。由表 2 数据可知：本发明所提供的微球催化剂是具有合格的筛分、大堆比、有优良耐磨性能的产品。

表 3 列出了该微球催化剂新鲜样品和经 800°C 、常压、 100% 水蒸汽处理 17 小时（简称 $800^\circ\text{C} / 17$ 时，下同）后样品的底面间距（ d_{001} ）和微反活性。底面间距是用常规 X 光粉末衍射法测得的。微反活性是在常规轻油微反装置上评价出的，反应原料为大港轻柴油（ $235 \sim 337^\circ\text{C}$ 馏份），反应温度为 460°C ，重量空速为 1.6时^{-1} ，剂油比为 3.2。由表 3 数据可知：本发明所提供的微球催化剂具有较好的活性稳定性和水热稳定性。

表 4 列出了该微球催化剂 $800^\circ\text{C} / 10$ 时样品对重质油的裂解活性。活性评定是在小型固定流化床上进行的，反应原料为 $330 \sim 520^\circ\text{C}$ 馏份油，反应温度为 500°C ，剂油比为 3.0，重量空速为 2.0时^{-1} 。由表 4 数据可知：本发明所提供的微球催化剂适用于重质馏份油的裂化。所列数据中的转化率为：
$$\frac{\text{汽油} + \text{柴油} + \text{气体} + \text{焦炭}}{\text{原料}} \times 100\% (\text{重/重})$$

产品选择性为单位转化率下该产品的产率百分数（以下实例同）。

表1

化学组成	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
含量, 重%	1.3	1.1	1.2	49.4	47

表2

微球的筛分组成, 重%					视密度 克/毫升	流化磨 损指数	孔体积 毫升/克	比表面 米 ² /克
平均粒径 ×10 ⁻⁶ 米	>80 ×10 ⁻⁶ 米	40~80 ×10 ⁻⁶ 米	40~20 ×10 ⁻⁶ 米	<20 ×10 ⁻⁶ 米				
56.0	7.4	80.6	10.7	1.3	0.73	3.2	0.24	117

表3

项 目	样 品	新鲜样品	800°C/17时样品
底面间距 (d ₀₀₁) ×10 ⁻¹⁰ 米		27.0~29.0	25~27
微反活性, %		50~58	40~42

表4

样 品	项 目	重质油转化率 重%	重质油裂解选择性, 重%			
			汽油	柴油	气体	焦炭
例1	层柱分子筛催化剂	66.6	42.7	37.16	16.37	3.8
	REY型工业催化剂-1*	66.2	44.11	34.59	18.43	2.9
	超稳Y型裂化催化剂**	57.5	41.51	35.68	19.47	2.02

* 山东周村催化剂厂产品。

** 组成为 25%超稳Y-55%高岭土-20%Al₂O₃。

实例 2

用硅溶胶作粘结剂，有利于改进层柱粘土分子筛裂化催化剂的焦炭选择性。

按实例 1 所述方法将天然钙型累托石精矿离子交换成钠型累托石。取 3.5 份多水高岭土，用脱离子水打浆制成固含量约 3.1% 的粘土浆液，再加入 1.5 份硅溶胶（江苏省江阴化工厂生产，其中 SiO_2 含量 2.5 重%， $\text{PH} 8 \sim 9$ ），搅拌 0.5 小时，然后升温至 60℃，在搅拌下老化 1 小时。在此含有粘结剂的担体组分中加入 5.0 份钠型累托石滤饼，然后用脱离子水打浆，所得混合浆液固含量约为 2.5%，用常规方法喷雾干燥成型。将所得粘土微球按照实例 1 所述方法进行交联反应、老化、过滤洗涤、干燥、焙烧即得组成为 5.0% 交联累托石 - 3.5% 高岭土 - 1.5% SiO_2 的层柱粘土分子筛微球催化剂。

将该微球催化剂按实例 1 的条件进行微反活性评价，其新鲜样品的初活性为 5.6%，800℃/1.7 时样品的稳定活性为 4.0%，生炭因素仅为实例 1 样品的五分之四。由此可见，用硅溶胶作粘结剂制出的层柱粘土分子筛微球催化剂不仅同样具有较好的活性稳定性，而且焦炭选择性有明显改进。

实例 3

用含铝溶胶的粘结剂制备层柱粘土分子筛催化剂时，其中的铝溶胶可起到交联剂的作用。

将 5.0 份钙型累托石和 1.5 份硅溶胶用脱离子水打浆制成固含量为 3.0% 的粘土浆液 I。

将 2.5 份多水高岭土和 1.0 份铝溶胶（山东周村催化剂厂产品，其中 Al_2O_3 含量为 12.3 重%， $\text{Al}/\text{Cl}=1.18$ ）用脱离子水打浆制

成固含量为 30% 的粘土浆液 I。

将粘土浆液 I 和 II 混合，打浆 1 小时，所得混合浆液固含量为 30%，按常规方法喷雾干燥成型。然后用 40 倍于样品重量的脱离子水将所得粘土微球打浆，用 3% NH_4OH 水溶液维持浆液 PH 5~7，在 75℃ 下搅拌老化 2 小时，再按照实例 1 所述方法进行过滤洗涤、干燥、焙烧即得组成为 50% 交联累托石-25% 高岭土-15% SiO_2 - 10% Al_2O_3 的层柱粘土分子筛微球催化剂。

用实例 1 中所述的方法测得其视密度为 0.77 克/毫升，流化磨损指数为 4.1，底面间距 (d_{001}) 为 $27.0 \sim 29.0 \times 10^{-10}$ 米，轻油微反初活性为 46%。

实例 4

硼能够明显地改善层柱粘土分子筛裂化催化剂的焦炭选择性。

用“先交联”的制备流程制备出以交联累托石为活性组分，以多水高岭土为担体的层柱粘土分子筛微球催化剂：

将 50 份钠型累托石和 50 份多水高岭土用脱离子水打浆制成固含量小于 5% 的粘土浆液；将 0.2 摩尔 NaOH 和 0.2 摩尔 AlCl_3 反应后经室温老化 6 天并稀释一倍制成浓度为 33.3 毫摩尔铝/升的聚合羟基氯化铝交联液；按照每克累托石用 3.29 毫摩尔铝的用量比，将粘土浆液加到交联液中，在常温搅拌下交联反应 30 分钟，反应时用 3% NH_4OH 控制浆液的 PH 值使之保持在 4~6，然后继续保持浆液 PH 4~6 在室温下静置老化 24 小时，再经过滤、洗涤至无 Cl^- 、110℃ 干燥、650℃ 空气中焙烧 2 小时，即得组成为 50% 交联累托石 50% 高岭土的层柱粘土分子筛催化剂。

用实例 1 中所述的方法测得其底面间距 (d_{001}) 为 $27.0 \sim 29.0 \times 10^{-10}$ 米

轻油微反初活性为 60%，800℃ / 17 时样品的稳定活性为 47%。

将市售硼酸（北京市金盖化工厂产品，化学纯）用脱离子水溶解，按照催化剂：硼：水 = 1 : 0.005 : 1 的用量比浸渍上述分子筛催化剂的 800℃ / 10 时样品，浸渍后的样品经 110℃ 干燥、450℃ 空气中焙烧 2 小时即得该分子筛催化剂含硼 0.5% 的样品。

将上述浸硼、未浸硼样品，以及工业 REY 型分子筛裂化催化剂分别经水热减活处理后在小型固定床装置上进行裂解活性评定，反应物为 330~520℃ 馏份油，反应温度为 500℃，剂油比为 1.6，重量空速为 10 时⁻¹，评价结果见表 5。

表 5

样 品 \ 项 目	转化率， 重%	产品选择性，重%			
		汽油	柴油	气体	焦炭
浸硼层柱催化剂	68.39	49.09	35.66	11.89	3.36
未浸硼层柱催化剂	68.5	46.92	35.75	12.77	4.63
REY 型工业催化剂-2*	56.65	39.84	38.41	17.19	4.55

* 山东周村催化剂厂产品。

实 例 5

在层柱粘土分子筛催化剂上浸渍锡可提高其催化裂化的活性稳定性。

将实例 1 制备出的层柱粘土分子筛微球催化剂用 PH 1.5 的 SnCl_2 盐酸水溶液进行孔饱和浸渍， SnCl_2 溶液的用量使催化剂上的锡含量为催化剂重量的 1%，然后用 10 倍于样品重量的脱离子水漂洗两次，再用 20 倍于样品重量的脱离子水浆化，用 3% NH_4OH 调整浆液 PH 至 5~7，在 75℃ 下搅拌老化 2 小时，再经过滤、洗涤至无 Cl^- ，110℃

干燥、550℃空气中焙烧2小时，即得该分子筛催化剂的浸锡样品。

用实例1中所述的方法进行微反活性评价，结果见表6。

表6

项 目 \ 样 品	新 鲜 样 品	800℃ / 17时样品	
		未 浸 锡	浸 锡
底面间距 ($d_{001} \times 10^{-10}$ 米)	27.0~29.0	/	/
微反活性, 重%	56	42	48

实 例 6

含ZSM-5分子筛层柱粘土分子筛裂化催化剂具有提高汽油辛烷值的特点。

以钠型累托石：ZSM-5分子筛：多水高岭土：拟薄水铝石=47：3：35：15（灼基重量比）的用量比，按照实例1所述方法制备出组成为47%交联累托石-3%ZSM-5-35%高岭土-15%Al₂O₃的层柱粘土分子筛微球催化剂。用实例1中所述的方法测得其底面间距(d_{001})为27.0~29.0×10⁻¹⁰米，视密度为0.88克/毫升，流化磨损指数为2.6，轻油微反初活性为63%，800℃/17时样品的稳定活性为40%，按照实例1所述条件裂解330~520℃馏份油时用该层柱粘土分子筛催化剂比用普通工业REY型分子筛裂化催化剂所得汽油的马达法辛烷值高2.0左右。

实 例 7

含超稳Y型分子筛的层柱粘土分子筛裂化催化剂具有更好的初活性和选择性。

以钠型累托石：超稳Y型分子筛(SiO₂/Al₂O₃=8.5)：多水高岭土：拟薄水铝石=41：9：35：15（灼基重量比）的用量

比，按照实例1所述方法制备出组成为41%交联累托石-9%超稳Y型分子筛-35%高岭土-15%Al₂O₃的层柱粘土分子筛微球催化剂。

该微球催化剂的底面间距(*a*001)为27.0~29.0×10⁻¹⁰米。表7列出了按例1所述方法评价出的该催化剂新鲜样品和800℃/17时样品的轻油微反活性以及800℃/10时样品对330~520℃馏份油的裂解选择性。

表7

项 目 样 品	轻油微反		330~520℃馏份油的裂解				
	初活性, 重%	稳定活性 重%	转化率 重%	选择性, 重%			
				汽油	柴油	气体	焦炭
例1催化剂	57	42	60	35.5	40.5	18.8	5.36
本例催化剂	66	36	52	30.8	45.9	19.1	4.10

实例8

含超稳Y型分子筛和硼的层柱粘土分子筛裂化催化剂具有大堆比、高耐磨、较好的活性稳定性和选择性的特点，适用于重质油的催化裂化。

以钠型累托石：超稳Y型分子筛：多水高岭土：拟薄水铝石=47：3：35：15（灼基重量比）的用量比，按照实例1所述方法制备出组成为47%交联累托石-3%超稳Y型分子筛-35%高岭土-15%Al₂O₃的层柱粘土分子筛微球催化剂。

将该微球催化剂的800℃/10时样品按照实例4所述方法制得含硼0.5重%的样品。按照实例1所述方法测得其化学组成、物化参数分别列于表8和表9中。表10列出了该微球催化剂浸硼之前按照

实例1所述方法评定出的轻油微反活性和浸硼之后对306~555℃馏份油(经加氢脱硫预处理)的裂解选择性。对重质油的裂解性能评定是在小型固定流化床上进行的,反应温度为500℃,重量空速为15时⁻¹,剂油比为3.0。

表8

主要化学组成	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B
含量,重%	0.95	2.17	1.39	50.9	43.0	0.5

表9

底面间距(d ₀₀₁),×10 ⁻¹⁰ 米	视密度,克/毫升	流化磨损指数
25.0~28.0	0.7~0.9	2.6

表10

项 目	轻油微活,重%		306~555℃馏份油的裂解				
	新鲜 样品	800℃/ 17时 样品	转化率 重%	选择性,重%			
				汽油	柴油	气体	焦炭
本例催化剂	68	39~42	54.0	24.8	39.5	25.0	10.5
国外辛烷值催化剂	/	32~36	52.5	25.0	40.0	24.8	10.3

实例9~10

用“先交联”的制备流程也可制备出本发明所提供的层柱粘土分子筛裂化催化剂。

将天然钙型累托石、脱离子水、钠型阳离子交换树脂(强酸性苯乙烯系,交换容量为4毫克当量/克)按照1:20:3的重量比混合,搅拌8小时,静置过夜,取出上层悬浮的土颗粒直径小于 2×10^{-6} 米的粘土浆液,其固含量为2.29重%。用0.2摩尔

NaOH 和 0.2 摩尔 $AlCl_3$ 反应后经室温老化 6 天并稀释一倍制得的聚合羟基氯化铝 (其浓度为 33.3 毫摩尔铝 / 升) 为交联剂, 以每克土按 3.29 毫摩尔铝的投料比将粘土浆液加到交联剂中, 在常温搅拌下交联反应 30 分钟, 反应时用 3% NH_4OH 控制溶液的 PH 值使之保持在 4~6, 然后继续保持溶液 PH 4~6 在室温下静置老化 24 小时, 再经过滤、洗涤至无 Cl^- 、110°C 干燥、650°C 空气中焙烧 2 小时, 即得交联累托石层柱粘土分子筛。

将 35 份多水高岭土和 20 份铝溶胶用 58 份脱离子水打浆制成粘土浆液, 在搅拌下加入 25 份超稳 Y 型分子筛和 20 份交联累托石层柱粘土分子筛, 继续搅拌 50 分钟, 所得浆液固含量约为 38%, 按常规方法喷雾干燥成型, 然后用脱离子水洗涤至无 Cl^- , 烘箱内 110°C 干燥 2 小时, 550°C 空气中焙烧 2 小时, 即得组成为 20% 交联累托石-25% 超稳 Y 型分子筛-35% 高岭土-20% Al_2O_3 的层柱粘土分子筛微球催化剂 A。

将 25 份多水高岭土和 30 份硅溶胶用 42 份脱离子水打浆制成粘土浆液, 在搅拌下加入 25 份超稳 Y 型分子筛和 20 份交联累托石层柱粘土分子筛, 继续搅拌 50 分钟, 所得浆液固含量约为 28%, 按常规方法喷雾干燥成型, 然后用脱离子水洗去大部分 Na^+ , 烘箱内 110°C 干燥 2 小时, 550°C 空气中焙烧 2 小时, 即得组成为 20% 交联累托石-25% 超稳 Y 型分子筛-25% 高岭土-30% SiO_2 的层柱粘土分子筛微球催化剂 B。

由此制得的催化剂 A 和 B, 用常规化学方法测得其化学组成见表 11, 用常规方法测得的视密度、流化磨损指数及用低温 N_2 吸附法测得的比表面、孔体积数据见表 12。

表 1 1

含量, 重% 催化剂	主要化学 组成	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
		A	0.32	0.40	0.53	48.40
B	0.66	0.64	0.45	25.10	69.70	

表 1 2

催化剂	视密度, 克/毫升	流化磨损指数	孔体积, 毫升/克	比表面, 米 ² /克
A	0.72	1.3	0.16	170
B	0.63	/	0.19	259

实例 1 1

用“先交联”的制备流程制备出的含超稳 γ 型分子筛的层柱粘土分子筛裂化催化剂同样具有较好的活性、选择性和汽油辛烷值, 适用于重质油的催化裂化。

将实例 9~10 中制备出的催化剂 A 和 B 的新鲜样品和水热减活处理后的样品分别按实例 1 中所述条件进行微反活性评定, 评定结果见表 1 3。

将催化剂 A 和 B 的 800℃/10 时样品分别在小型固定流化床上用 310~510℃ 和 306~555℃ 馏份油进行裂解活性评定。反应温度为 500℃, 重量空速为 1.5 时⁻¹, 剂油比为 3.0, 评定结果见表 1 4。

表 1 3

催化剂	初活性, 重%	稳定活性, 重%	
		800℃/4 时样品	800℃/17 时样品
A	>80	6.2	4.2
B	>80	5.6	3.5

表 1 4

催 化 剂	转化率, 重%	选 择 性 , 重 %				汽 油 RON
		汽 油	柴 油	气 体	焦 炭	
原料: 310 ~ 510 °C 馏份油						
A	56.25	34.31	40.71	21.69	3.29	/
B	51.98	34.82	42.71	19.82	2.65	/
原料: 306 ~ 555 °C 馏份油 (经加氢脱硫预处理)						
A	53.7	24.8	39.3	25.9	10.1	88.0
B	47.1	22.3	40.8	28.2	8.7	85.7
国外辛烷值催化剂	52.5	25.0	40.0	24.8	10.3	87.3

说 明 书 附 图

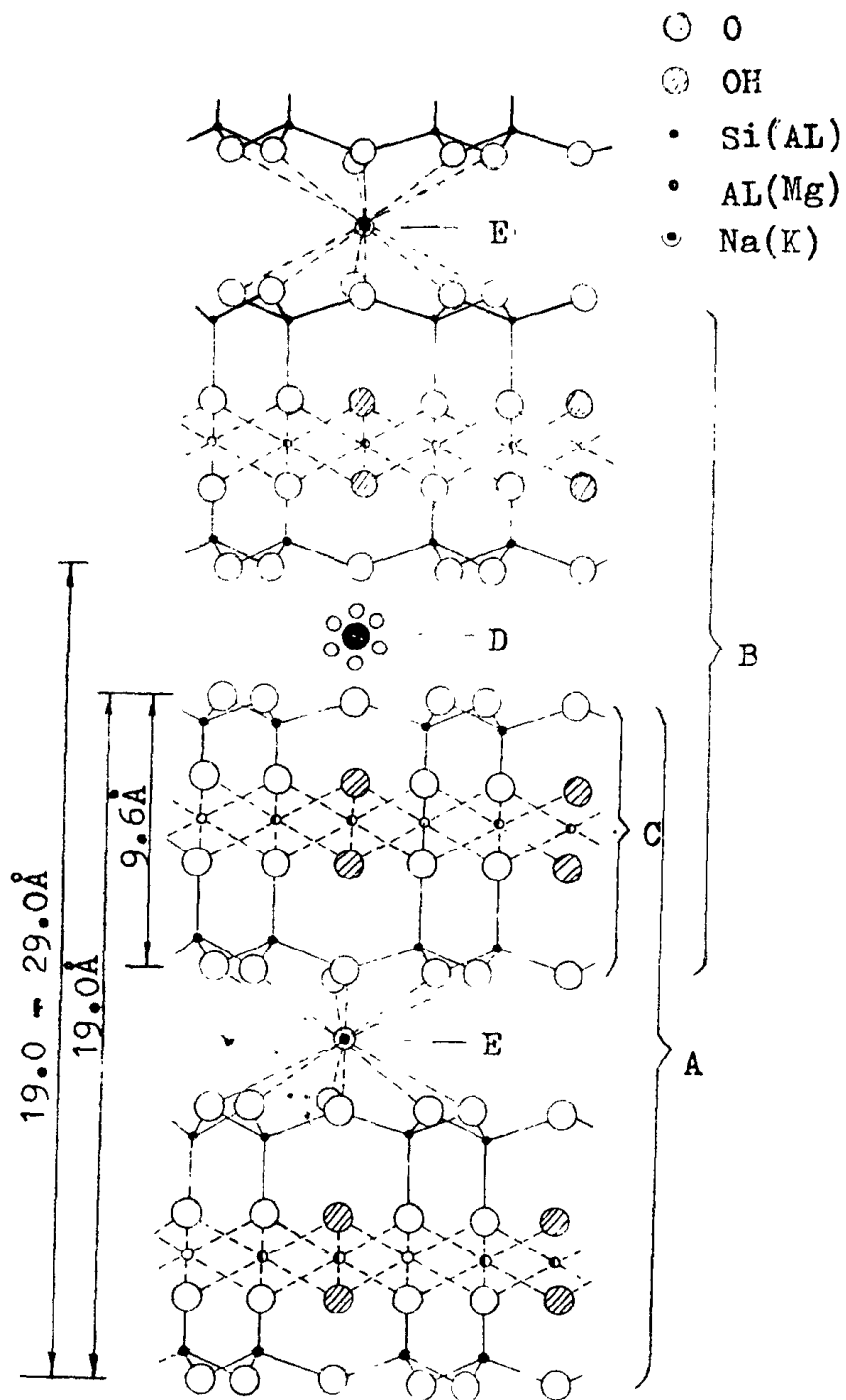
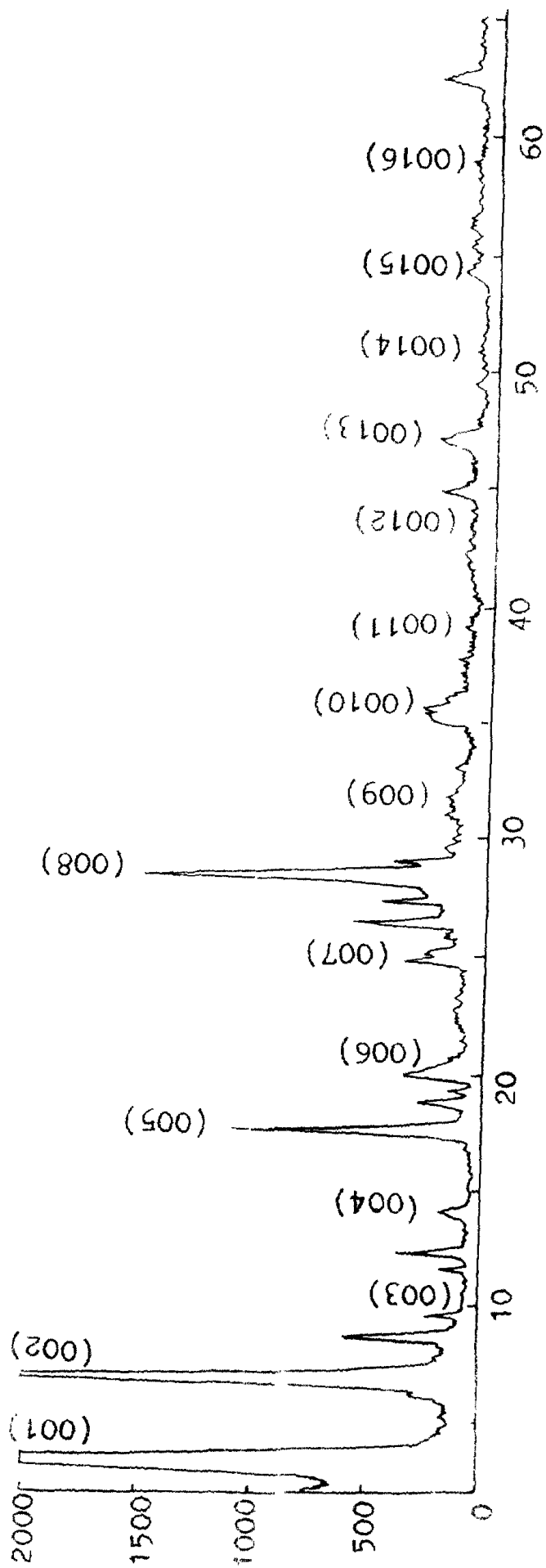


图 一



11

