



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103100433 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 13

(21) 申请号 201110355794. X

合材料的制备. 《第 15 届全国分子筛学术大会论文集》. 2009, 295 页第 2 部分.

(22) 申请日 2011. 11. 11

审查员 王成荫

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

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

(72) 发明人 孙晓艳 樊宏飞 王占宇

(51) Int. Cl.

B01J 32/00(2006. 01)

B01J 35/10(2006. 01)

B01J 29/08(2006. 01)

C10G 47/16(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101172259 A, 2008. 05. 07, 说明书第 2 页
第 16 行至第 3 页第 25 行.

CN 101239328 A, 2008. 08. 13, 实施例 1.

何琳琳等. 纳米 Y 型分子筛 / 无定形硅铝复

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种复合载体材料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种复合载体材料的制备方法。该复合载体材料包括 Y 型分子筛和无定形耐熔无机氧化物。该载体材料是在 NaY 分子筛改性过程中引入无定形耐熔无机氧化物浆液和表面活性剂, 这样使分子筛和无定形耐熔无机氧化物分散更均匀, 避免了分子筛团聚, 或者孔道堵塞, 从而使载体材料的比表面积、孔容大大提高, 有利于提高催化剂的性能。本发明的复合载体材料特别适于作加氢裂化催化剂的载体组分。

1. 一种复合载体材料的制备方法,所述的载体材料包含 Y 型分子筛和无定形耐熔无机氧化物,其中无定形耐熔无机氧化物的含量为 40wt%~90wt%,制备过程如下:

(1) 将所需要的无定形耐熔无机氧化物加水打浆;

(2) 在 NaY 分子筛改性过程中,引入步骤 (1) 所得的浆液和表面活性剂,以最终载体材料的重量为基准,表面活性剂的加入量为 2wt%~20wt%;

(3) 将步骤 (2) 所得的物料进行包括过滤、洗涤、干燥的处理步骤,得到含有 Y 型分子筛和无定形耐熔无机氧化物的复合载体材料;

步骤 (2) 的表面活性剂为非离子型表面活性剂,选自聚乙二醇醚、烷基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚、脂肪酸聚氧乙烯酯、聚氧乙烯胺、聚氧乙烯酰胺、脂肪酸甘油酯中的一种或多种。

2. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于步骤 (2) 中,所述的表面活性剂以水溶液的形式加入。

3. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于步骤 (1) 中无定形耐熔无机氧化物为氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钛、氧化锆中的一种或多种。

4. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于步骤 (1) 中无定形耐熔无机氧化物为无定形硅铝,其中 SiO_2 的重量含量为 20%~50%。

5. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于步骤 (1) 所得的浆液中,无定形耐熔无机氧化物的含量为 5wt%~40wt%。

6. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的 NaY 分子筛改性过程包括离子交换、水热处理、酸处理中的一种或多种。

7. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述 NaY 分子筛经改性后,所得到的 Y 型分子筛是深度脱铝 Y 型分子筛、超稳 Y 型分子筛、硅取代的 Y 型分子筛或超稳硅取代的 Y 型分子筛。

8. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于步骤 (3) 所述干燥是在 80~120℃ 下干燥 6~10 小时。

一种复合载体材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种复合载体材料的制备方法,具体地说是一种含分子筛和无定形耐熔无机氧化物的催化剂载体材料的制备方法,特别是用于加氢裂化催化剂的含 Y 型分子筛 - 无定形耐熔无机氧化物的催化剂载体材料的制备方法。

背景技术

[0002] 一般来说,加氢裂化催化剂是一种同时具有裂解功能和加氢 - 脱氢功能的催化剂。裂解功能是由酸性载体提供,而加氢脱氢功能是由活性金属提供,酸性载体大部分是以氧化铝或无定形硅铝为载体,配以一定量的分子筛,其基本制备过程是先将氧化铝或含硅氧化铝和分子筛及其它助剂直接混合,然后进行成型、干燥和焙烧,最后浸渍金属并活化。无定形硅铝作为催化剂载体重要组分之一,要求它本身必须具有足够大的比表面积和孔容,以承载活性金属组分;分子筛主要为酸性裂解组分,对于催化剂来说,二者的配合至关重要,只有二者协调作用,才能发挥最佳的催化作用。现有技术中,由于分子筛是通过物理混合加入的,不能在催化剂的其它载体材料中均匀分散,影响催化剂的反应性能。

[0003] CN1110304A 公开了一种大孔含硅和磷氧化铝的制备方法。在此氧化铝的制备过程中,硅和磷是用分步成胶法加入的,这样可以使硅和磷大部分分散在氧化铝表面,使氧化铝孔径和孔容得到提高,但由于加入了较多的磷,使氧化铝表面的酸量特别是 B 酸量大大减少,酸强度明显降低,使其应用受到一定的限制。CN1184703A 公开了一种含硅氧化铝的制备方法。该含硅氧化铝是一种含二氧化硅为 5wt%~15wt% 的氧化铝小球,其制备特点是成型后的含硅氧化铝湿球在含有氨的气氛中进行低温干燥,得到的氧化铝球的性质得到了一些改善,但由于成球方面自身的一些缺陷,使该成型过程复杂,产品收率低,制备成本高等缺点。EP0339640 公开了一种用共沉淀法制备含钛氧化铝的方法,由于共沉淀法本身存在着体相滞留的问题,导致二氧化钛对氧化铝的促进作用不能够充分发挥。由于共沉淀要求两种或两种以上的物种在一定条件下共同沉淀,这对共沉淀的条件提出了很苛刻的要求,也就是说,即使在一定的条件下,两种物质能够同时沉淀,但这个条件也未必对两种物质都是最佳的,所以说该方法有其本身的特点和缺点。CN1060977A 公开了一种含无定形硅铝的超稳 Y 型沸石的制备方法,将硅铝胶引入 NaY 沸石中,再经常规氨离子交换、水热焙烧过程得到含无定形硅铝的 USY 沸石。该方法的主要不足在于:部分无定形硅铝易于进入到分子筛孔道内,不但堵塞分子筛孔道,减少了分子筛的孔容和比表面积,而且还覆盖了部分酸中心,影响了分子筛的催化性能,同时也影响分子筛的改性处理过程,使分子筛和无定形硅铝的催化性能不能充分发挥作用。

[0004] CN200610134151.1 公开了一种含分子筛和无定形硅铝的载体材料的制备方法。载体中的分子筛是在无定形硅铝成胶过程中引入的。该方法中分子筛在硅铝载体中会出现团聚,或者分子筛和无定形硅铝互相进入对方的孔道,阻塞了部分孔道和覆盖了一部分酸中心,使载体比表面积、孔容和酸性增加有限。

发明内容

[0005] 针对现有技术中存在的不足之处,本发明提供了一种具有大比表面积、大孔容、酸性适宜的复合载体材料的制备方法。该方法使分子筛和无定形耐熔无机氧化物分散的更均匀,克服了分子筛容易出现团聚,或者分子筛和无定形耐熔无机氧化物互相进入对方的孔道而阻塞部分孔道,使载体的比表面积、孔容和酸性有较大的提高。

[0006] 本发明复合载体材料的制备方法,所述的载体材料包含 Y 型分子筛和无定形耐熔无机氧化物,其中无定形耐熔无机氧化物的含量为 40wt%~90wt%,制备过程如下:

[0007] (1) 将所需要的无定形耐熔无机氧化物加水打浆;

[0008] (2) 在 NaY 分子筛改性过程中,引入步骤(1)所得的浆液和表面活性剂,以最终载体材料的重量为基准,表面活性剂的加入量为 2wt%~20wt%;

[0009] (3) 将步骤(2)所得的物料进行包括过滤、洗涤、干燥的处理步骤,得到含有 Y 型分子筛和无定形耐熔无机氧化物的复合载体材料。

[0010] 本发明步骤(1)中无定形耐熔无机氧化物可以为氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钛、氧化锆中的一种或多种,最好为氧化硅-氧化铝(即无定形硅铝)。所用的无定形硅铝可由共沉淀法或接枝共聚法制备,按文献中常规方法制备即可。所得的无定形硅铝中 SiO_2 的重量含量为 20%~50%,优选为 30%~45%。步骤(1)所得的浆液中,无定形耐熔无机氧化物的含量为 5wt%~40wt%。

[0011] 本发明所述的 NaY 分子筛改性过程可以根据具体需要进行改性,包括离子交换、水热处理、酸处理等中的一种或多种。NaY 分子筛经改性后,所得到的 Y 型分子筛类型可以是深度脱铝 Y 型分子筛(DAY)、超稳 Y 型分子筛(USY)、硅取代的 Y 型分子筛(SSY)或超稳硅取代的 Y 型分子筛(US-SSY)。

[0012] 本发明步骤(2)的表面活性剂最好为非离子型表面活性剂,如:聚乙二醇醚、烷基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚、脂肪酸聚氧乙烯酯、聚氧乙烯胺、聚氧乙烯酰胺、脂肪醇甘油酯等中的一种或多种。所述的表面活性剂最好以水溶液的形式加入,即将表面活性剂加入水中形成含表面活性剂的水溶液。

[0013] 本发明步骤(3)中所述步骤(2)所得的物料进行包括过滤、洗涤、干燥等步骤均为本领域技术人员所熟知的过程和条件,还可以包括粉碎、过筛等处理过程。所述干燥一般采用烘箱干燥,干燥条件如下:在 80~120℃下干燥 6~10 小时。

[0014] 本发明方法制备的复合载体材料中, Y 型分子筛重量含量为 10wt%~60wt%,无定形耐熔无机氧化物的含量为 40wt%~90wt%,该载体材料具有如下性质:比表面积为 $400\text{m}^2/\text{g}$ ~ $1000\text{m}^2/\text{g}$,孔容为 $0.6\text{cm}^3/\text{g}$ ~ $2.0\text{cm}^3/\text{g}$,红外酸度为 0.3 ~ $1.0\text{mmol}/\text{g}$ 。

[0015] 本发明方法制备的复合载体材料适合于作为裂化催化剂的载体组分,特别适宜作为加氢裂化催化剂的载体组分。

[0016] 本发明含有分子筛和无定形耐熔无机氧化物的复合载体材料的制备过程中,将无定形耐熔无机氧化物引入 Y 型分子筛改性过程中,同时加入表面活性剂,不但可以使 Y 型分子筛和无定形耐熔无机氧化物均匀分散,两者在催化过程中形成良好的协调作用,对提高催化剂的使用性能具有良好的促进作用,而且表面活性剂具有分散的特点,表面活性剂分子结构具有两亲性:一端为亲水基团,另一端为憎水基团,分子筛具有疏水性,无定形耐熔无机氧化物具有亲水性,这样无定形耐熔无机氧化物、表面活性剂和分子筛均匀分散,有序

排列,避免了Y型分子筛在载体中会出现团聚,或者Y型分子筛和无定形耐熔无机氧化物互相进入对方的孔道,阻塞部分孔道和覆盖部分酸性中心,使载体材料的比表面积、孔容和酸性有较大的提高。

具体实施方式

[0017] 本发明产品的比表面积和孔容是采用 ASAP2405,低温液氮吸附法测得的。红外酸量、B 酸和 L 酸是采用红外光谱法测得,所使用吸附剂为吡啶。wt% 为质量分数。

[0018] 下面结合具体的实施例来进一步说明本发明的技术方案。 实施例 1

[0019] 按照本发明提供的方法制备的复合载体材料 B。

[0020] 将 1000g 无定形硅铝(二氧化硅含量为 30wt%),加入 2 升蒸馏水中,搅拌打浆,形成浆液(a),100g 聚氧乙烯酰胺溶解在 1L 水中,形成溶液(b),取 250 克工业生产的 NaY 沸石($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5.0$ (摩尔比)、晶胞常数为 2.463nm、 Na_2O 含量为 9wt%),用 2500ml 10%的 NH_4NO_3 水溶液在 90°C 温度下交换 1 小时,然后再用 2500ml pH 值为 2 的草酸和 NH_4NO_3 混合液进行二次交换,同时加入浆液(a)和溶液(b)溶液,之后在 0.098 MPa 和 550°C 条件下进行第一次水热处理 2 小时,再用 10%的 NH_4NO_3 水溶液交换至 $\text{Na}_2\text{O}<0.15\text{wt}\%$ 之后,在 0.12MPa 和 650°C 条件下进行第二次水热处理 2 小时,然后用浓度为 0.3mol/L 的 HNO_3 水溶液交换,经过滤、水洗,再在 120°C 干燥 4 小时,制得复合载体材料 A。

[0021] 实施例 2

[0022] 按照本发明提供的方法制备的复合载体材料 B。

[0023] 将 1000g 无定形硅铝(二氧化硅含量为 30wt%),加入 2 升蒸馏水中,搅拌打浆,形成浆液(a),120g 聚乙二醇醚溶解在 1L 水中,形成溶液(b),取 250 克工业生产的 NaY 沸石($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5.0$ (摩尔比)、晶胞常数为 2.463nm、 Na_2O 含量为 9wt%),用 2500ml 10%的 NH_4NO_3 水溶液在 90°C 温度下交换 1 小时,然后再用 2500ml pH 值为 2 的草酸和 NH_4NO_3 混合液进行二次交换,之后在 0.098 MPa 和 550°C 条件下进行第一次水热处理 2 小时,再在用浓度为 10wt%的 NH_4NO_3 水溶液交换至 $\text{Na}_2\text{O}<0.15\text{wt}\%$,同时加入(a)和(b)溶液之后,在 0.12MPa 和 650°C 条件下进行第二次水热处理 2 小时,然后用浓度为 0.3 mol/L HNO_3 水溶液交换,经过滤、水洗,在 120°C 干燥 4 小时,制得复合载体材料 B。

[0024] 实施例 3

[0025] 按照本发明提供的方法制备的复合载体材料 C。

[0026] 将 1000g 无定形硅铝(二氧化硅含量为 20wt%),加入 2 升蒸馏水中,搅拌打浆,形成浆液(a),150g 聚氧乙烯胺溶解在 1L 水中,形成溶液(b),取 250 克工业生产的 NaY 沸石($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5.0$ (摩尔比)、晶胞常数为 2.463nm、 Na_2O 含量为 9wt%),用 2500ml 10%的 NH_4NO_3 水溶液在 90°C 温度下交换 1 小时,然后再用 2500ml pH 值为 2 的草酸和 NH_4NO_3 混合液进行二次交换,同时加入浆液(a)和溶液(b)溶液,之后在 0.098 MPa 和 550°C 条件下进行第一次水热处理 2 小时,再用 10%的 NH_4NO_3 水溶液交换至 $\text{Na}_2\text{O}<0.15\text{wt}\%$ 之后,在 0.12MPa 和 650°C 条件下进行第二次水热处理 2 小时,然后用浓度为 0.3mol/L 的 HNO_3 水溶液交换,经过滤、水洗,再在 120°C 干燥 4 小时,制得复合载体材料 C。

[0027] 比较例 1

[0028] 按照 CN901108741.6 (CN1060977A) 提供的方法制备的参比载体材料 C_A 。

[0029] 1. 取 250 克工业生产的 NaY 沸石 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5.0$ (摩尔比)、晶胞常数为 2.463nm、 Na_2O 含量为 9wt%)，分散在 14000g 合成 NaY 所得的母液 (SiO_2 含量 5wt%) 中，室温下边搅拌边加入 AlCl_3 (Al_2O_3 含量 3.0 wt%) 溶液 10000g，浆液 pH 值为 8.2，过滤。

[0030] 2. 第 1 步所得滤饼与适量硫酸铵溶液混合均匀，使沸石 : 硫酸铵 : 水 = 1 : 1 : 40 (重量比)，浆液升温至 90℃，进行离子交换反应 1.0 小时，然后再用 2500ml pH 值为 2 的草酸和 NH_4NO_3 混合液进行二次交换之后，在 0.098MPa 和 550℃ 条件下进行水热处理 2 小时，制得参比载体材料 C_A 。

[0031] 比较例 2

[0032] 1. 取 250 克工业生产的 NaY 沸石 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5.0$ (摩尔比)、晶胞常数为 2.463nm、 Na_2O 含量为 9wt%)，用 2500ml 浓度为 10wt% 的 NH_4NO_3 水溶液在 90℃ 温度下交换 1 小时，然后再用 2500ml pH 值为 2 的草酸和 NH_4NO_3 混合液进行二次交换，之后在 0.098 MPa 和 550℃ 条件下进行第一次水热处理 2 小时，再在用 10% 的 NH_4NO_3 水溶液交换至 $\text{Na}_2\text{O}<0.15\text{wt}\%$ 之后，在 0.12MPa 和 650℃ 条件下进行第二次水热处理 2 小时，然后用浓度为 0.3 mol/L HNO_3 水溶液交换，经水洗，在 120℃ 干燥 4 小时，制得改性 Y 型分子筛 (按 CN02144945.7 制备)。

[0033] 2. 将上述方法制得 15g 改性 Y 分子筛、75g 无定形硅铝 (二氧化硅含量为 30wt%)，10g SB 氧化铝和稀硝酸混捏，碾压，制成可挤条的糊膏，挤条成型，110℃ 干燥 6 小时，制得参比复合载体材料 C_B 。

[0034] 比较例 3

[0035] 按照 CN200610134151.1 提供的方法制备的参比载体材料 C_C 。

[0036] 将 150g 比较例 2 所得的改性 Y 分子筛，加入 2 升蒸馏水中，搅拌打浆，形成浆液 (a)，将 4000g 固体硫酸铝加入到 7.5 升蒸馏水中，同时加热并搅拌至溶解，得到硫酸铝溶液 (b)， Al_2O_3 浓度约 4g/100ml。将浓氨水加入适量蒸馏水稀释成约 10% 稀氨水 (c)。将 10 升蒸馏水加入到 4.8L 浓水玻璃 (工业级，模数为 3.0) 中，得到稀水玻璃溶液 (d)。取一 15 升的钢制反应罐，罐中加入 2 升蒸馏水并搅拌加热至 70℃ 后，同时打开分别存有硫酸铝和氨水的容器的阀门，并向反应罐中缓慢加入 (a)，按制备 750g 硅铝产品设定值 (b) 的流量以使中和反应时间在一小时，同时调整 (a) 的加入速度，保证在 (a) 和 (b) 同时加完，并迅速调整 (c) 的流量使体系的 pH 值保持在 7 ~ 8，并控制体系的温度在 65℃ 左右。硫酸铝反应完成后，停止加入氨水，生成的氧化铝溶胶稳定 20 分钟后，按最终含 SiO_2 量开始加入计量 (d) 3.3 升，10 分钟内加完，开始体系的老化过程，保持 pH 值在 8.0，温度 60 ~ 65℃。老化 50 分钟后，过滤胶体溶液得到湿滤饼，将滤饼重新加蒸馏水打浆水洗，再过滤得到滤饼 (e)。将 (e) 在 110℃ 下干燥 8 小时后，粉碎、过筛得复合载体材料 C_C 。

[0037] 表 1 复合载体的物化性质

[0038]

编号	A	B	C	C_A	C_B	C_C
比表面积, m^2/g	485	482	501	289	380	340
孔容, ml/g	0.71	0.68	0.76	0.45	0.63	0.51
红外酸量, mmol/g	0.449	0.457	0.431	0.565	0.405	0.392