



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113289673 A

(43) 申请公布日 2021.08.24

(21) 申请号 202110615014.4	B01J 27/053 (2006.01)
(22) 申请日 2021.06.02	B01J 27/055 (2006.01)
(71) 申请人 润和催化剂股份有限公司	B01J 35/10 (2006.01)
地址 614803 四川省乐山市五通桥区盐磷 化工循环产业园福华组团内	B01J 37/10 (2006.01)
(72) 发明人 卓润生 王洪飞 施宗波 刘兵 刘新生	B01J 37/02 (2006.01)
(74) 专利代理机构 成都华风专利事务所(普通 合伙) 51223	B01J 37/30 (2006.01)
代理人 杜朗宇	C10G 35/095 (2006.01)
(51) Int. Cl.	C10G 45/64 (2006.01)
B01J 29/22 (2006.01)	C07C 5/27 (2006.01)
B01J 29/12 (2006.01)	C07C 9/12 (2006.01)
B01J 29/44 (2006.01)	C07C 9/18 (2006.01)
B01J 29/74 (2006.01)	C07C 9/16 (2006.01)

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

一种异构化催化剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

一种异构化催化剂,属于石油化工技术领域,催化剂是由 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸、高孔容大孔氧化铝、硅溶胶、微晶态硅铝沸石前驱体,按100:(25~30):(1~3):(3~5)的干基质量配比,经酸化混合成型为复合固体酸多孔载体,并负载了催化剂干基总量0.2~0.4m%的VIII族金属元素和0.1~2.0m%的稀土元素;催化剂中硅、铝氧化物的质量比为1:(9~11),硫、锆氧化物的质量比为1:(9~11);催化剂中 ZrO_2 的四方相/单斜相>70%;并具有Hammett酸度函数 H_0 值 $\text{pK}_a < -8.2$ 和 $\text{pK}_a < -11.9$ 两类强酸中心分布特征;其比表面积120~150米²/克、孔容0.1~0.4毫升/克、孔径分布5.0~6.0纳米、体相密度1.0~1.5克/立方厘米、强度>16.0牛顿/毫米;在 $\text{C}_4 \sim \text{C}_7$ 烷烃异构化反应中,具有高的活性、选择性和使用寿命。

1. 一种异构化催化剂,其特征在于所述的催化剂是由 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸、高孔容大孔氧化铝、硅铝溶胶、微晶态硅铝沸石前驱体,按100:(25~30):(1~3):(3~5)的干基质量配比,经酸化混合成型为复合固体酸多孔载体,并负载了催化剂干基总量0.2~0.4m%的VIII族金属元素和0.1~2.0m%的稀土元素;催化剂中硅、铝氧化物的质量比为1:(9~11),硫、锆氧化物的质量比为1:(9~11);催化剂的 ZrO_2 中四方相不低于70%;并具有Hammett酸度函数 H_0 值 $\text{pK}_a < -8.2$ 和 $\text{pK}_a < -11.9$ 两类强酸中心分布特征。

2. 根据权利要求1所述的一种异构化催化剂,其特征在于所述的催化剂的比表面积为120~150 $\text{m}^2/\text{克}$ 、孔容0.1~0.4毫升/克、孔径分布5.0~6.0纳米、体相密度1.0~1.5克/立方厘米、侧面压碎强度不小于16.0牛顿/毫米。

3. 按照权利要求1所述的一种异构化催化剂,其特征在于所述的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸,是由可溶性锆盐溶液与碱溶液接触,并控制pH值为6~10,经90~180 $^\circ\text{C}$ 下水热处理1~150小时,过滤、干燥、焙烧并负载硫酸根。

4. 按照权利要求3所述的一种异构化催化剂,其特征在于所述的可溶性锆盐选自氧氯化锆、硝酸锆或硫酸锆,碱溶液选自氨水。

5. 按照权利要求3所述的一种异构化催化剂,其特征在于所述的负载硫酸根是将氧化锆用浓度为0.1~4.0摩尔/升硫酸、硫酸铵、硫酸氢铵中的一种或多种浸渍并干燥。

6. 根据权利要求1所述的一种异构化催化剂,其特征在于所述的微晶态硅铝沸石前驱体是取自FAU、BEA、MOR、LTL、TON、MFI结构型沸石水热晶化过程中的无定形碱性硅-铝氧化物胶体,过滤后以酸性稀土离子溶液水热交换置换掉其中的碱金属离子,并干燥后获得。

7. 根据权利要求1所述的一种异构化催化剂,其特征在于所述的硅铝溶胶选自铝溶胶和硅溶胶中的一种或多种。

8. 按照权利要求1所述的一种异构化催化剂,其特征在于所述的混合成型时酸化高孔容大孔氧化铝用的酸选自硝酸、柠檬酸、醋酸、盐酸和硫酸中的一种或多种,催化剂成型后经干燥并于400~700 $^\circ\text{C}$ 焙烧成复合固体酸多孔载体。

9. 按照权利要求1所述的一种异构化催化剂,其特征在于所述的浸渍负载VIII族金属元素选自铂和钨中的一种或多种,并经干燥后于400~700 $^\circ\text{C}$ 下焙烧1~10小时。

10. 一种异构化转化方法,包括将权利要求1所述的催化剂,在120~200 $^\circ\text{C}$ 、压力1.5~3.5Mpa、氢与烃原料的摩尔比为0.05~5.0和质量空速0.1~10 小时^{-1} 下,将富含 $\text{C}_4\sim\text{C}_7$ 烷烃的烃原料进行异构化反应转化。

一种异构化催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种异构化催化剂及其制备方法和应用,具体的说,是涉及一种含贵金属和复合固体酸的烷烃异构化催化剂及其制备方法和应用,属于石油化工技术领域。

背景技术

[0002] 在原油的加工过程中,会伴随着产生以 $C_4 \sim C_7$ 的烷烃为主要组分的一些轻烃馏分。将这些低碳直链的轻质烷烃原料通过临氢异构化生成支链烷烃以提高其辛烷值,是石油炼制加工中的一种重要工艺方法。

[0003] 随着环境保护要求的日益严格,产品如何质量升级以降低对环境的影响,成为了经济发展中不可忽视的一个重要因素。伴随国内汽油升级步伐的不断加快以及石油化工行业的快速发展,车用汽油产品的质量规格越来越高。2019年全国车用汽油质量已升级到国VI标准,并更严格的限制了烯烃和芳烃的含量。

[0004] 轻质烷烃异构化工艺的产物油含硫量很低,不含烯烃和芳烃,且研究法和马达法辛烷值只相差1~2个单位,是一种较为理想的清洁汽油调和组分。并且,异构化产物油的加入能够有效提高调和汽油的前端辛烷值,使其具有更为均匀的抗爆性能,并对改善汽车的发动性能具有重要作用。因此,其作为生产清洁汽油调和组分和优质轻烃原料技术的重要性日益凸显。

[0005] 在调和汽油的组份中,烯烃的碳数分布主要集中在 C_5 和 C_6 。随着烯烃含量受到限制,就迫切需要引入新的、高辛烷值的轻烃组分来弥补这部分辛烷值的损失。因此,轻质异构烷烃就成为调和汽油的理想组分,并且,它还能提高汽油组份的前端辛烷值,从而优化汽油辛烷值的分布、改善汽车的启动性能。

[0006] 在国内外的现有技术中,都大量报道了 C_5 、 C_6 等轻烃异构化的工艺方法,如USP5082989、EP256604A₂等欧、美专利和CN101974347A、CN110872527A、CN1660973A、CN1345914A、CN110903851A、CN101544905B、CN101397230B、CN1272411C、CN100395220C等中国专利都公开了相关的技术内容,中国专利CN104892337A等还特别公开了低碳正构烷烃的低温异构化工艺技术。

[0007] 芳烃抽提后的抽余油,主要组分为 C_6 和 C_7 烷烃,以及少量 C_5 烷烃和 C_6 以上芳烃,其辛烷值太低,RON仅在58左右,并不适宜直接用作汽油调和组分,但却是理想的异构化原料。因此,针对芳烃抽余油异构化的工艺方法也公开和报道了很多,如中国专利CN110669550A、CN108624355B等现有技术中所述。

[0008] 此外,针对 C_7 及其以上碳数烷烃馏分的异构化工艺和催化剂也有报道,如美国专利USP7833933B2、USP5157199和中国专利CN1304793A、CN1305871A、CN102407145A、CN110314684A、CN101172248B、CN101358147B中,都公开了含 WO_3 的固体超强酸催化剂用于正庚烷异构化的方法。

[0009] 常用的轻烃异构化方法是用双功能催化剂在120~300℃范围内进行临氢异构化反应。所述的双功能异构化催化剂主要是指以固体酸性异构化活性组分,以氧化铝或其它

到的是含有5~15m%的氯。

[0019] 这种除了沸石包含了卤化的氧化铝的载体和催化剂具有很强的酸性,应用这类催化剂进行异构化反应的温度可以降低,且异构烷烃的收率可以提高。因此,除沸石之外,已经工业应用的异构化催化剂还使用了反应转化温度可以更低的氯化氧化铝型催化剂,并且,在现有技术中有大量的公开和报道。

[0020] 如中国专利CN201310502862.X中就公开了一种烷烃异构化催化剂的制备方法,包括将氧化铝载体用含VIA族金属化合物的溶液浸渍,经干燥后焙烧或进行水氯处理,再用含烷基氯化铝的烷烃溶液浸渍,然后在惰性气体存在及无水条件下干燥制得催化剂;该方法引入氯所用的烷基氯化铝化学性质活泼,易与氧气和微量水反应,需在惰性气体和无水的条件下干燥,操作过程较为繁琐。

[0021] 中国专利CN106635137A所公开的低碳烷烃异构化方法,可有效提高含氯氧化铝型异构化催化剂的活性,并提高异构烷烃的产率,增加异构化产品的辛烷值。所述的含氯氧化铝型催化剂包括氧化铝载体和以氧化铝载体为基准计算的含量为0.01~5.0质量%的VIII族金属组分、3.0~15质量%的氯。

[0022] 中国专利CN201410295731.3公开了一种正构烷烃异构化催化剂及其制备方法,所述催化剂由0.1~1.0m%的金属Pt、2~5m%的元素Cl和余量的 γ -Al₂O₃组成,浸渍载铂并还原后,用AlCl₃升华法无机氯化,再用有机氯化剂处理而成。

[0023] 中国专利CN201510502815.4则公开了一种正构烷烃低温异构化催化剂及其制备方法,催化剂由0.1~1m%的Pt,5.0~10m%的元素Cl和余量的 γ -Al₂O₃组成,采用AlCl₃的氯仿和/或乙酸乙酯等有机溶液浸渍还原后的Pt/ γ -Al₂O₃的液相浸渍方式引入氯,然后程序升温进行氯化剂固化。

[0024] 中国专利CN1244570A中公开了一种复合氧化铝的链烷烃异构化催化剂,含4~15%至少一种卤素和至少一种在载体上沉积的第八族金属,其载体由 η -氧化铝和 γ -氧化铝以非常确定的比例的混合物组成,在该催化剂下链烷异构化。

[0025] 除氧化铝外,氧化硅类载体也有广泛使用,如中国专利CN100425583A公开了一种主要含有无机载体氧化硅、金属铂和氯的烷烃异构化催化剂的制备方法,由该方法制得的催化剂主要用于C₄~C₆烷烃异构化反应。

[0026] 但此类含卤素的催化剂,对原料油中的杂质含量有严格要求,尤其对原料油中的水和硫的含量有严格的限制,同时在反应过程中还需不断注氯以维持催化剂的酸性,其对反应装置的耐腐蚀性要求是比较高的。

[0027] 因此,一类以负载硫酸根的氧化锆制得超强酸为载体的催化剂受到重视。固体超强酸具有超过浓硫酸的很高酸强度,特别适宜作烷烃异构化反应的催化剂,其既可使异构化反应在较低温度下进行,从而获得较高的异构化收率,又不存在设备的腐蚀问题,所涉及的工艺和催化剂在现有技术中都有大量报道。

[0028] 如中国专利CN1324392A中公开了一种采用固体超强酸为催化剂的轻烃异构化工艺转化方法,采用了吸附的方法脱除原料中的水分,并使其与固体超强酸类催化剂接触进行异构化反应,以提高催化剂的活性和选择性。

[0029] 1979年,日本人Hino等首先报道了SO₄⁻/M_xO_y型固体超强酸并将其用于催化正丁烷异构化反应,此类催化剂具有活性高、制备简单和污染小等特点。自此烷烃异构化催化剂的

研究重心转移到负载 SO_4^{2-} 的金属氧化物上,陆续制备出 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2$ 等催化剂,并显示出催化活性。

[0030] 日本公开特许公报昭59-6181公开的固体超强酸催化剂是以含硫化物处理第IV族金属的氧化物或氢氧化物,并经过400~800℃焙烧制得。催化剂具有很强的酸性,酸强度可以超过浓硫酸的酸强度,并且催化活性和选择性较高、热稳定性好、易与反应产物相分离、对环境也较友好、不腐蚀设备,以及可以反复再生使用等诸多优点,尤其是其能在较低的温度具有较高的烷烃异构化活性。

[0031] 目前,用于轻烃异构化反应的固体超强酸主要还是采用 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}$ 为载体,并负载VIII族贵金属构成的催化剂,并被认为是一种具有非常良好应用前景的固体酸类催化剂,如文献K.Arata,Adv.Catal,37(1990)165中所述。

[0032] 日本公开特许公报昭61-153140中提出,在硫酸根处理过的氧化锆中引入金属铂,不但可以明显提高催化剂的活性,而且可以大大延长催化剂的使用寿命。在USP3032599、USP6448198、USP6706659、USP6818589、USP6881873等美国专利中,也都大量公开报道了载铂的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸催化剂,在烃的异构化反应中具有较高的催化活性。

[0033] 在欧洲专利EP0520543中,也公开了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 超强酸及载铂的超强酸的制备方法,其制备 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 的方法是先四价锆、铪或钛的化合物与碱溶液接触制得氢氧化锆的水凝胶,然后在150~300℃干燥得到催化剂载体,用硫酸或水溶性硫酸盐浸渍载体,400~700℃焙烧,引入贵金属要在引入硫酸根之后进行。

[0034] 在中国专利中也有大量的固体超强酸轻烃异构化技术报道,如CN1840513A就公开了一种采用包括负载硫酸根的二氧化锆的固体超强酸为催化剂的轻烃异构化方法,该方法可有效提高所述催化剂的活性,并适当提高异构烷烃的产率,增加了异构化产品的辛烷值。除工艺外,现有技术中催化剂方面的报道也很多。

[0035] 如中国专利CN1195037A公开了一种具有大比表面积和至少80%单斜晶相的二氧化锆,其制备方法是先将锆盐水溶液与氨水混合,然后在一定的温度下陈化沉淀产物,并在200~600℃的较低温度下焙烧制得。该专利在制备二氧化锆时控制的pH值为4~10,氢氧化锆在水相中陈化的温度为0~300℃,陈化时间较长,其目的是尽量使氢氧化锆转变成单斜相,强调了氧化锆物相的影响。

[0036] 但一般认为经硫酸根处理的氧化锆尽管具有很强的酸性,但成型却十分困难,不易于工业应用。已有技术中常用的改进方法有两种,一种是将氧化铝或氧化硅制成载体颗粒,再在其表面负载一层硫酸化的氧化锆制成负载型催化剂。

[0037] 如W097/18892公开的一种负载型硫酸根/氧化锆催化剂的制备方法,载体为氧化铝、氧化硅或它们的混合物,先在载体表面沉淀出氢氧化锆,再用硫酸处理制成催化剂。所述的氧化锆或氢氧化锆预先用钼酸盐、磷酸盐、硒酸盐、硫酸盐或钨酸盐进行改性,引入5~20m%的氧化物,和0.05~5.0m%的包括钴、镍、钡、铂等活性促进金属。中国专利CN1094995A也公开了将氧化锆负载在氧化铝或氧化硅载体上,硫酸处理焙烧制成固体超强酸的方法。

[0038] 中国专利CN1040846C公开了一种负载型氧化锆体系超强酸催化剂的制备方法,是将锆盐溶解在去离子水或乙醇水溶液中,加入76~180微米的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或无钠氧化硅,用氨水调节pH值至6~7,在载体表面生成氧化锆涂层,经过滤、浸 SO_4^{2-} 、焙烧等步骤后,制得 ZrO_2 -

γ - Al_2O_3 体系超强酸催化剂,其比用机械混合法和共沉淀法制得的催化剂对直链烷烃的异构化反应活性高。

[0039] 对前述固体超强酸的另一种改进方法是将氧化铝加入到氧化锆中,通过挤出成型制备条形催化剂。如中国专利CN1229368A公开的固体酸催化剂的制备方法是将锆的氢氧化物或氧化物与铝的氢氧化物或氧化物及含硫化合物混捏成型,焙烧后再负载一种第8、9或10族金属,最后在300~700℃焙烧制成催化剂,该催化剂中的氧化锆为四方晶系,异构化反应活性虽高,但选择性较差。

[0040] 美国专利USP6180555则利用化学混合的方法,如共沉淀或将氢氧化铝与氢氧化锆溶液混合的方法,来制备固体氧化物混合物,然后再成型、酸化,负载金属组分;该方法中加入的氢氧化铝为结构支撑剂,以保持氧化锆全部为四方晶相,该剂可选自氧化铝、氧化硅、无定形硅铝、硅酸铝或粘土等物质。

[0041] 中国专利CN1524616A所公开的一种固体强酸催化剂,包含被硫含量为1.0~2.5m%含硫化合物硫酸化了的混合氧化物,混合氧化物由氧化锆、氧化硅和氧化铝按30~90:1~30:9~40的干基质量比组成,其中氧化锆的单斜晶相比例为10~70质量%,其余为四方晶相;催化剂适用于 C_4 ~ C_7 烷烃的异构化反应。

[0042] 中国专利CN11590990C所公开的一种固体超强酸催化剂,包括被含硫化合物硫酸化了的混合氧化物,该混合氧化物包含25~90m%的氧化锆、9~74m%的氧化铝和1~30m%的氧化硅,催化剂中的硫含量为0.5~2.5m%;在 C_5 、 C_6 正构烷烃异构化反应中,具有较高的催化剂活性和异构化选择性。

[0043] 中国专利CN101745407B公开了一种固体超强酸催化剂,包括50~90m%的负载 SO_4^{2-} 的氧化锆和10~50m%氧化硅,优选进一步负载VIII族金属,催化剂用于 C_5 、 C_6 轻烃异构化反应,具有较高的异构化活性和较低的裂解活性。

[0044] 除了固体超强酸外,使用杂多酸类和复合载体的技术也有报道。如中国专利CN1465436A公开了的烷烃异构化催化剂含有重量比为0.5~90m%的杂多酸或杂多酸盐及99.5~10m%的无机物,这些无机物主要为载体,而没有使用VIII族贵金属;该催化剂比较适合应用于低碳数烷烃,如丁烷的异构化反应,但对于较高碳数的烷烃异构化反应,其多支链烷烃的选择性和产率均比较低。

[0045] 在CN106311298A、CN109482205A、CN109482234A、CN106334570B、CN106334581B等中国专利中,也都公开了采用了杂多酸所制备的正构烷烃异构化催化剂及其制备方法,但多用于 C_7 和 C_7 以上烷烃的异构化过程中。

[0046] 在中国专利CN102107142A的一种 C_7 ~ C_{10} 烷烃异构化催化剂及其制备方法中,还公开了复合载体,复合载体包括20~70m%的MCM-41分子筛、10~35m%的磷钨酸和10~50m%的氧化铝,并含0.05~3.0m%的铂,由于通过浸渍将较强酸性的杂多酸分散在介孔分子筛孔道中,增加了活性位点,发挥了酸性催化作用。采用复合载体发挥不同性能材料的催化特性,但公开的技术报道并不太多。

[0047] 在与本发明较为相近的现有技术中,大孔氧化铝作为新型催化剂载体材料,在已有技术中也有报道,如在中国专利CN201210055961.3所公开的一种直链烷烃异构化催化剂中,就包括了复合大孔氧化铝载基体,和以载体为准计算的含量为0.01~2.0m%的铂,所述大孔氧化铝的孔体积为1.0~1.8毫升/克,通过将大孔氧化铝、含氯铝溶胶、盐酸混合后挤

条成型,氯铂酸溶液浸渍载铂后制得。

[0048] 中国专利CN108786861B、CN108786860A等所公开的轻质烷烃异构化催化剂及制备方法中,包括 γ - Al_2O_3 载体和以载体为基准计的,铂0.05~1.0m%, TiO_2 0.01~2.0m%,氯2~12m%,所述的 γ - Al_2O_3 载体呈最可几孔直径为12~20nm、6~10nm的大、小孔双峰孔分布,并有高的异构化转化活性和产物选择性。

[0049] 中国专利CN11685330公开的一种固体超强酸催化剂,包括含硫酸根离子的二氧化锆载体和贵金属组分,催化剂中硫元素含量为0.5~5.0m%,贵金属含量为0.1~5.0m%,催化剂的比表面积为120~250米²/克,孔直径为4.5~11.0纳米的孔至少为70v%,氧化锆的单斜相占5~70%,适用于 C_5/C_6 烷烃异构化中。

[0050] 在美国专利USP6180556B1中公开了一种用溶胶法制备的固体超强酸催化剂,先将氧化锆制成溶液,添加以氧化物计0.5~8.0m%的选自第3~15族的元素的化合物,优选氢氧化铝,混合均匀后加入羧丙基甲基纤维素和淀粉制成溶胶,在氨水中滴球成型,浸渍引入硫酸根并干燥焙烧,提高了催化剂孔容量。

[0051] 中国专利CN 100528344C中也公开了类似的制备方法,包括使IVB族金属的氢氧化物与VIB族金属的含氧阴离子的水溶液接触以提供混合物;干燥后与IIIA族氢氧化物凝胶和聚合纤维素醚化合物捏合、成型、锻烧;用VIII族金属盐的水溶液浸渍该锻烧材料以获得链烷烃异构化催化剂。

[0052] 采用稀土元素改性催化剂的方法也有报道,如CN1261212C等公开的 $\text{C}_4\sim\text{C}_7$ 烷烃异构化固体酸催化剂,包括负载于载体上的硫酸根和V III族金属,所述载体由氧化锆、氧化铝和选自稀土元素或IIA族金属的改性元素,催化剂中氧化锆为四方晶相,硫含量为0.5~5m%,VIII族金属含量为0.1~5m%,改性元素含量为0.1~10m%,用于低碳烷烃异构具有较好的活性稳定性和选择性。

[0053] 目前, SO_4^- 是 $\text{SO}_4^-/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸催化剂的主要活性组元,但在烷烃异构化反应过程中,催化剂的B(Bronsted)酸中心和L(Lewis)酸中心的平衡关系,直接决定了催化剂的反应性能,而催化剂的含水量对催化剂的酸性也有显著的影响。反应过程中进入系统的水主要是由原料带入的,过量的水会造成L酸的损失,使催化剂酸强度降低,从而引起催化剂的性能下降或失活。

[0054] 如中国专利CN1185325C中使用 $\text{SO}_4^-/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸催化剂的烷烃异构化过程,原料烃的水含量要低于5ppm。但催化剂过度脱水又会使直接起催化作用的B酸中心向L酸中心转化,也会导致催化剂活性下降;在美国专利USP5837641中,则采用短期向原料中注水5~15ppm的方法,以提高过度脱水催化剂的活性。

[0055] 因此,本领域尽管已公开了大量的现有技术,但仍然需要在活性、选择性、稳定性和使用寿命上,不断改进异构化催化剂及其制备技术,以持续改进轻质直链烷烃异构化的反应转化过程。

发明内容

[0056] 高辛烷值的支链烷烃一直是理想的汽油组分,而石油烃中存在大量的直链烷烃,因此,通过异构化技术,将低辛烷值的轻质直链烷烃转化为高辛烷值的异构烷烃对汽油质量升级具有重要意义。

[0057] 正构烷烃由于容易在异构时发生裂化反应,造成尤其是高辛烷值的多支链烷烃产率降低,并且会影响液体收率。合理选择、搭配和调整催化活性组元,有效控制异构化过程中裂化产物的生成,提高异构转化活性,且提高多支链异构烷烃选择性成为催化剂研究和开发中的重点。

[0058] 酸催化剂在轻质直链烷烃的异构化转化中起着重要作用,常用的酸催化剂有液体酸催化剂,如 H_2SO_4 、HF,以及固体酸催化剂。液体酸催化剂因有严重的污染环境和腐蚀设备等问题而逐渐受到限制,固体酸催化剂常用的有三大类。

[0059] 采用分子筛类型的固体酸催化剂的异构化工艺,流程较为简单,对原料油杂质含量的要求也较宽,目前在工业上已得到广泛应用。但此类催化剂在相对较低温度时转化活性较低,异构化反应温度相对于含卤素的氧化铝催化剂较高,异构化产品的辛烷值也较低。

[0060] 采用含卤素的氧化铝催化剂进行轻烃异构化时,由于氧化铝中的卤素较易在反应过程中流失,会造成设备腐蚀和环境污染。为防止催化剂中卤素流失,对原料中的水含量要求十分苛刻,运转中还需随时补氯,以维持催化剂应有的酸性。因此使用该种催化剂时的工艺流程复杂、投资也较大。

[0061] 目前,固体超强酸催化剂由于具有较强的酸性,异构化活性也较高,因而可在相对较低的温度下进行异构化反应,以获得较高的异构化率。并且,固体超强酸催化剂不存在卤素流失的问题,因而反应过程中不会对设备造成腐蚀和环境污染。但固体超强酸催化剂对原料中的水含量也有较为严格的要求,否则其强酸中心的催化性能也会受到较大程度的影响。

[0062] 由于 C_5 、 C_6 等轻质直链烷烃的异构化过程受热力学平衡控制,无论是哪一种催化剂,一次通过反应器的异构化工艺均不能将原料中的正构烷烃完全转化为异构烷烃,因此,需要不断在异构化工艺和催化剂上加以改进和提高。

[0063] 现有的异构化工业装置中,反应过程中的转化温度随催化剂活性的降低需相应提高,而温度的提高对于原料中一些组分来说易于发生裂解反应,导致异构化产物的液体收率降低,同时催化剂在高温下的积炭速率加快,将影响异构化催化剂的使用寿命。因此,需要在催化剂的酸性组份和孔结构、容量和孔径分布上进行合理搭配和调整,抑制裂解和积碳等副反应,增加异构转化活性。

[0064] 本发明的目的就是为了满足上述实际反应过程中的需要,克服现有技术中还存在的这些不足,为进一步改善 C_5 、 C_6 等轻质直链烷烃的异构化催化剂的性能,提供一种改进的异构化催化剂,以及其制备方法和应用过程,具体来说:

[0065] 本发明所提供的一种异构化催化剂,其特征在于所述的催化剂是由 SO_4^{2-}/ZrO_2 固体超强酸、高孔容大孔氧化铝、硅铝溶胶、微晶态硅铝沸石前驱体,按100:(25~30):(1~3):(3~5)的干基质量配比,经酸化混合成型为复合固体酸多孔载体,并负载了催化剂干基总量0.2~0.4m%的VIII族金属元素和0.1~2.0m%的稀土元素;催化剂中硅、铝氧化物的质量比为1:(9~11),硫、锆氧化物的质量比为1:(9~11);催化剂的 ZrO_2 中四方相不低于70%;并具有Hammett酸度函数 H_o 值 $pK_a < -8.2$ 和 $pK_a < -11.9$ 两类强酸中心分布特征。

[0066] 本领域的技术人员不难知悉,通过上述对本发明特征的描述,即明确和限定了本发明催化剂的元素组成范围和结构特征,以及性能特征;同时也明确和限定了本发明催化剂制备过程中最重要的内容和特征;这些都是完全有别于现有技术的特征和内容,并且也

难以直接通过现有技术的启示去获得和借鉴。

[0067] 本发明所提供的一种异构化催化剂中,其特征还在于所述的催化剂比表面积为 $120\sim 150\text{米}^2/\text{克}$ 、孔容 $0.1\sim 0.4\text{毫升}/\text{克}$ 、孔径分布 $5.0\sim 6.0\text{纳米}$ 、体相密度 $1.0\sim 1.5\text{克}/\text{立方厘米}$ 、侧面压碎强度不小于 $16.0\text{牛顿}/\text{毫米}$ 。

[0068] 本发明所提供的一种异构化催化剂中,其特征还在于所述的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸,是由可溶性锆盐溶液与碱溶液接触,并控制pH值为 $6\sim 10$,经 $90\sim 180^\circ\text{C}$ 下水热处理 $1\sim 150$ 小时;优选的是控制pH值为 $8\sim 9.5$,经 $110\sim 170^\circ\text{C}$ 下水热处理 $20\sim 80$ 小时;过滤、干燥、焙烧。所述的可溶性锆盐选自氧氯化锆、硝酸锆或硫酸锆,碱溶液选自氨水;这些试剂、原料和所需设备可以通过商业采购的方式方便地获得;所涉及的共沉淀、水热处理、过滤、干燥和焙烧操作,为本领域普通技术人所熟知并在日常科研工作中所运用。

[0069] 本发明所提供的一种异构化催化剂,其特征还在于所述的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸是在焙烧后的氧化锆上负载硫酸根,是将氧化锆用浓度为 $0.1\sim 4.0\text{摩尔}/\text{升}$ 硫酸、硫酸铵、硫酸氢铵中的一种或多种浸渍并干燥;为了使操作过程更加有效,可按 $1\sim 1.5$ 的液/固质量比条件下浸渍操作;这些试剂可通过商购获得,浸渍操作为本领域普通技术人所熟知并日常运用。

[0070] 本发明所提供的一种异构化催化剂,其特征还在于所述的微晶态硅铝沸石前驱体是取自FAU、BEA、MOR、LTL、TON、MFI结构型沸石水热晶化过程中的无定形碱性硅-铝氧化物胶体,过滤后以酸性稀土离子溶液水热交换置换掉其中的碱金属离子,如钠离子和钾离子,并干燥后获得。

[0071] 这些结构类型不同的沸石制备过程,投料配比和胶体制备过程,可参照现有技术中的专利文献的实施例步骤和过程进行,如USP3130007公开的FAU结构沸石、USP3702886公开的MFI结构沸石、USP3308069公开的BEA结构沸石、USP3130006公开的LTL结构沸石、USP4076842公开的TON结构沸石。

[0072] 在本发明中,是在其晶化过程中,按照沸石三段呈S型的晶化曲线的规律,当第一晶化曲线段结束时即停止晶化,终止沸石晶体的水热生长,获得微晶态硅-铝氧化物沸石前驱体,其在XRD衍射图谱中表现为无定形状类型;制备过程中所需的试剂、原料和晶化设备可以通过商购的方式方便地获得。

[0073] 正常沸石水热晶化过程的操作步骤为本领域普通技术人所熟知并日常运用,相关方面的知识可通过本领域一些技术专著,如《Breck,D.W.,“Zeolite Molecular Sieves”,Wiley,New York,1974》或其他专著或技术资料去了解 and 获悉。

[0074] 本发明所提供的一种异构化催化剂中,其特征还在于所述的所负载的稀土元素是微晶态硅铝沸石前驱体制备过程中,以离子水热交换置换掉沸石前驱体中的碱金属离子,如钠离子何钾离子的方式进行负载的;稀土化合物是常用试剂和化工原料,可通过商购获得;离子水热交换为本领域技术人所熟知和运用。

[0075] 本发明所提供的一种异构化催化剂,其特征还在于所述的硅铝溶胶选自铝溶胶和硅溶胶中的一种或多种;硅铝溶胶为常用的建筑材料粘结剂之一,在催化剂中是载体组成的一部分,并可以增加催化剂的粘结强度,提高机械性能,可通过商购方便地获得,商品中常分酸性、中性和碱性,选自其中的一种或多种;溶胶浓度从 $10\sim 40\text{m}\%$ 不等,优选的是 $20\sim 30\text{m}\%$ 浓度的溶胶。

[0076] 制备过程中涉及到的大孔氢氧化铝粉是由铝酸钠溶液和硫酸铝溶液中和、成胶和洗涤、干燥后获得的干胶粉；所述的制备条件是由碱性铝盐溶液和酸性铝盐溶液在pH 7.5~10.5的条件下滴加混合，焙烧活化后所制得的载体孔容可达0.7~2.3毫升/克；优选的是偏铝酸钠和硫酸铝在pH 8.5~9.5的条件下滴加混合，焙烧活化后所制得的载体孔容可达0.9~1.4毫升/克；所述的碱性铝盐、酸性铝盐、偏铝酸钠、硫酸铝可以通过商业购买的方式方便地获得。

[0077] 本发明所提供的一种异构化催化剂，其特征在于所述的混合成型时酸化高孔容大孔氧化铝用的酸选自硝酸、柠檬酸、醋酸、盐酸和硫酸中的一种或多种，催化剂成型后经干燥并于400~700℃焙烧成复合固体酸多孔载体。

[0078] 这些酸和涉及成型制备中的田菁粉助挤剂可以通过商业购买的方式方便地获得，原料粉体一般要先经过研磨和40~200目筛分，筛分和挤条成型装置可通过商业购买的方式方便地获得。筛分、混合、酸化、混捏、挤条和或滚球成型、干燥和焙烧为本领域普通技术人员所熟知的化工操作，并日常运用。

[0079] 本发明所提供的一种异构化催化剂，其特征在于所述的浸渍负载VIII族金属元素选自铂和钯中的一种或多种，并经干燥后400~700℃下焙烧1~10小时。

[0080] 金属元素负载现在已普遍采用浸渍法，即将载体浸入水溶性的活性金属元素的溶液中，然后进行洗涤、干燥和热分解，可使活性组分获得高度分散，和在载体外表面和孔壁上分布均匀，与载体结合也较牢固，能承受高空速下运转。浸渍负载制备过程中，化合物配置成溶液过程时，是用硝酸、草酸、醋酸中的一种先将元素化合物进行溶解，这些酸可以通过商购的方式方便地获得。

[0081] 本发明还提供了一种异构化转化方法，包括将上述本发明所制备的催化剂，在120~200℃、压力1.5~3.5Mpa、氢与烃原料的摩尔比为0.05~5.0和质量空速0.1~10小时⁻¹下，将富含C₄~C₇烷烃的烃原料进行异构化反应转化。所涉及的转化操作为本领域普通技术人员所熟知并运用于日常的科研和生产中。

[0082] 本发明的有益的技术效果在于所提供的一种异构化催化剂具有两类强酸中心分布，酸性中心密度高且在反应转化过程中稳定性好，催化活性组元分布更合理，并具有更好的催化反应性能，能够充分转化反应原料，减少反应副产物，转化活性高、异构产物选择性好，并具有更好的使用寿命。特别适用于工业上含轻质直链烷烃运料的异构化转化工艺中，本发明的其它特征和优点也将在随后具体实施方式部分予以详细说明。

具体实施方式

[0083] 下面的实施例是用来进一步描述本发明的内容及使用效果，实施例作为说明性的解释本发明的实施方式，但并不因此而限制本发明的广义解释。

[0084] 本发明的一种异构化催化剂的实施例中，催化剂中组分的物相分析用X射线衍射仪测定、元素的含量用X光荧光法测定、硫含量通过硫炭仪测定、氯含量用电极法测定；采用氮吸附法和压汞法相结合测定催化剂的比表面积、孔容量和分布；采用压强测定仪测定催化剂机械强度；原料和反应产物组成分析采用气相色谱仪完成。

[0085] 催化剂的酸强度测定可参照(《工业催化剂分析测试表征》刘希尧等编著)第八章中的滴定法和吸附法的内容和步骤进行；其它分析检测可以参见(《石油和石油产品试验方

法国家标准》中国标准出版社出版1989年)和《《石油化工分析方法(RIPP试验方法)》科学出版社出版1990年)中的相关分析方法。

[0086] 实施例1

[0087] 本实施例制备本发明的高孔容大孔氧化铝的前驱体,即高孔容氢氧化铝干胶粉。在搅拌罐中连续滴加铝酸钠溶液(氧化铝10m%)和硫酸铝溶液(氧化铝10m%)中和、成胶,控制流量使胶体的pH值8.5~9.5的条件下,胶体经洗涤、干燥后获得的高孔容氢氧化铝粉干胶粉。

[0088] 实施例2

[0089] 本实施例制备本发明的微晶态硅铝氧化物沸石前驱体。参照现有技术中USP3130007(FAU结构沸石)、USP3308069(BEA结构沸石)、USP3130006(LTL结构沸石)、USP4076842(TON结构沸石)、USP3702886(MFI结构沸石)专利文献实施例中的配比和成胶步骤,获得FAU、BEA、MOR、LTL、TON、MFI等不同结构类型的水合硅铝氧化物碱性胶体,并放置于晶化釜中水热晶化。

[0090] 按照沸石晶化过程中呈三段S型的晶化曲线的规律,当第一晶化曲线段结束时即停止晶化,终止沸石晶体的水热生长,获得微晶态硅铝氧化物沸石前驱体,过滤、洗涤后干燥,其在XRD衍射图谱中呈现为无定形状类型。

[0091] 过滤后的固体物以10m%浓度的稀土离子溶液,用酸将混合浆液调整在pH3.5~4的酸性条件下,水热交换置换掉其中的钠离子,使 M_2O 的含量<1m%,并110℃下干燥10小时后获得本发明的微晶态硅铝氧化物沸石前驱体干粉。

[0092] 实施例3

[0093] 本实施例制备本发明中的 SO_4^{2-}/ZrO_2 固体超强酸,即硫酸根酸化处理后的氢氧化锆。将氧氯化锆($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)配成5m%的水溶液,边搅拌边慢慢加入浓度为25m%的氨水,调节pH值至8~9.5,将所得氢氧化锆沉淀连同溶液移至高压釜密封,并在130℃温度下水热处理24小时;将固体物过滤并用脱离子水洗涤,直至滤液中检测不出 Cl^- ,110℃下干燥24小时,制得氢氧化锆粉末。

[0094] 按1~1.2的液/固质量比例用0.5摩尔/升的硫酸浸渍氢氧化锆粉末1小时,110℃下干燥24小时,获得本发明的 SO_4^{2-}/ZrO_2 固体超强酸前驱物,硫酸根酸化处理后的氢氧化锆。

[0095] 实施例4

[0096] 本实施例制备本发明的催化剂。取按绝干基计的100克在上述实施例1~3中所制备的硫酸根酸化氢氧化锆、5克微晶态硅铝氧化物沸石前驱体、30克高孔容氢氧化铝粉干胶粉;加入4克田菁粉和10毫升36质量%浓度的硝酸和150毫升去离子水,混捏后加入10毫升25m%浓度的酸性硅溶胶;再经充分混捏后,挤成直径为1.5~2毫米、长3~5毫米的条;110℃干燥24小时,650℃焙烧3小时;用1.0m%的氯铂酸溶液100毫升浸渍4小时;110℃干燥24小时,550℃焙烧3小时,制成催化剂1[#]~6[#];其组成和物化性质见表1。

[0097] 对比例1

[0098] 本对比例制取 SO_4^{2-}/ZrO_2 -氧化(硅)铝载铂固体酸型异构化催化剂。选取市售的 γ -氧化铝、硅溶胶和硫酸根酸化处理的氢氧化锆为载体,按现有技术所公开的步骤,酸化、混捏、成型、干燥和焙烧后,浸渍铂金属溶液制备成催化剂7[#];其组成和物化性质见表1。取上述催化剂并浸渍稀土金属溶液,干燥后焙烧制成含稀土的催化剂8[#];其组成和物化性质见

表1。制备过程、操作条件与组成、物化性质尽量与实施例4中的催化剂相同或靠近,以便于对比。

[0099] 实施例5

[0100] 本实施例采用具体实施方式中所述的检测方法对实施例4中的催化剂1[#]~6[#]和对比例1中的催化剂7[#]~8[#]进行测试,物化性质和酸性质见表1

[0101] 表1、实施例、对比例中催化剂的组成、物化性质和酸性质:

实施例号	实施例 4						对比例 1	
	Cat 1 [#]	Cat 2 [#]	Cat 3 [#]	Cat 4 [#]	Cat 5 [#]	Cat 6 [#]	Cat 7 [#]	Cat 8 [#]
前驱体类型	FAU	BEA	MOR	LTL	TON	MFI	-	-
Pt m%	0.34	0.34	0.33	0.34	0.33	0.34	0.34	0.34
ZrO ₂ 四方相%	77	73	78	75	70	77	78	78
RE ₂ O ₃ m%	0.40	0.35	0.21	0.22	0.19	0.15	-	0.25
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ m/m	1/10	1/10	1/10	1/10	1/10	1/10	1/10	1/10
SO ₃ /ZrO ₂ m/m	1/10	1/10	1/10	1/10	1/10	1/10	1/10	1/10
BET m ² /g	127	123	121	124	123	120	122	123
孔径 ml/g	0.29	0.27	0.23	0.24	0.21	0.20	0.19	0.21
最可几孔径 nm	5.70	5.56	5.27	5.45	5.25	5.16	5.46	5.61
体相密度 g/ml	1.47	1.46	1.40	1.44	1.40	1.39	1.45	1.47
强度 N/mm	16.9	17.1	16.0	16.4	16.5	16.3	16.9	16.2
Ho<-11.9 酸量比例 %	~65	~70	~75	~70	~80	~80	>95	>95
Ho<-8.2 酸量比例%	~35	~30	~25	~30	~20	~20	微量	微量

[0102] 在表1中采用无水条件下指示剂滴定法结合氨吸附差热法,以确定Hammett酸度函数Ho值在pKa<-8.2和pKa<-11.9两类强酸中心集中分布的酸量比例。

[0103] 实施例6

[0104] 本实例对本发明的催化剂和作为对比的催化剂,进行烷烃异构化催化性能评价对比。在固定床高压微型反应装置上,以正戊烷含量超过99.5m%的石油烃原料作为反应进料,对实施例4中的催化剂催化剂1[#]~6[#]和对比例1的催化剂7[#]~8[#]进行催化反应性能评价,结果见表2。

[0105] 反应评价条件为催化剂装样量为2克,反应压力2.0MPa,反应温度170℃、进料质量空速1.5时⁻¹,氢气与原料烃的摩尔比例为2.0,连续反应100小时后,进行切换取样分析。

[0106] 表2、富含正戊烷的石油烃原料对催化剂的微反评价结果:

实施例号	催化剂号	产物分布, m%			
		C ₁ ~C ₄	iC ₅	nC ₅	C ₅ ⁺
[0108] 实施例 4	Cat 1 [#]	1.9	76.1	21.3	0.7
	Cat 2 [#]	1.5	76.1	21.9	0.5
	Cat 3 [#]	1.6	75.9	22.1	0.4
	Cat 4 [#]	1.8	76.9	20.8	0.5
	Cat 5 [#]	1.8	75.1	22.5	0.6
	Cat 6 [#]	1.5	74.9	23.2	0.4
对比例 1	Cat 7 [#]	0.9	71.2	27.0	0.9
对比例 2	Cat 8 [#]	2.0	70.7	26.2	1.1

[0109] 在表2中,正戊烷异构化反应的产物分为C₁~C₄的裂解产物、异戊烷和C₅⁺以上较重的产物,通过对比不难看出,本发明实施例4中的催化剂1[#]~6[#]具有更好的异构化催化反应性能,具有较好的转化活性和异构产物的选择性;并且生成C₅⁺以上较重馏分的比例也相对较低,这对延缓催化剂结焦失活,延长催化剂的长周期运转较为有利。

[0110] 需说明的是以上实施例仅用于说明本发明的技术方案而非加以限制,尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细说明,本领域普通技术人员应理解,可以对本发明的技术方案进行修改或等同替换,而未脱离本发明技术方案的精神和范围。