



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116328830 B

(45) 授权公告日 2024. 04. 26

(21) 申请号 202310362274.4
 (22) 申请日 2023.04.06
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 116328830 A
 (43) 申请公布日 2023.06.27
 (73) 专利权人 北京海新能源科技股份有限公司
 地址 100000 北京市海淀区人大北路33号1
 号楼大行基业大厦9层
 专利权人 福建三聚福大化肥催化剂国家工
 程研究中心有限公司
 (72) 发明人 江莉龙 曹彦宁 黄宽 马永德
 蔡镇平
 (74) 专利代理机构 北京东方芊悦知识产权代理
 事务所(普通合伙) 11591
 专利代理师 彭秀丽
 (51) Int. Cl.
 B01J 29/85 (2006.01)
 B01J 29/78 (2006.01)
 B01J 29/48 (2006.01)
 C11C 3/12 (2006.01)
 C11C 3/14 (2006.01)
 C10L 1/02 (2006.01)

(56) 对比文件
 CN 103769197 A, 2014.05.07
 CN 109833906 A, 2019.06.04
 CN 102099112 A, 2011.06.15
 CN 114574235 A, 2022.06.03
 CN 113634247 A, 2021.11.12
 CN 114950493 A, 2022.08.30
 CN 104084222 A, 2014.10.08
 CN 115725363 A, 2023.03.03
 CN 108906120 A, 2018.11.30
 WO 2008101945 A1, 2008.08.28
 CN 112934245 A, 2021.06.11
 CN 115595171 A, 2023.01.13
 US 2014360921 A1, 2014.12.11
 Yongxin Ding等. An in-situ combo Mo-
 based ionic liquid and SAPO-11 catalyst
 for efficient biolipids
 hydrodeoxygenation and isomerization.
 《Fuel》. 2021, 第362卷文献号130827. (续)

审查员 何晓英

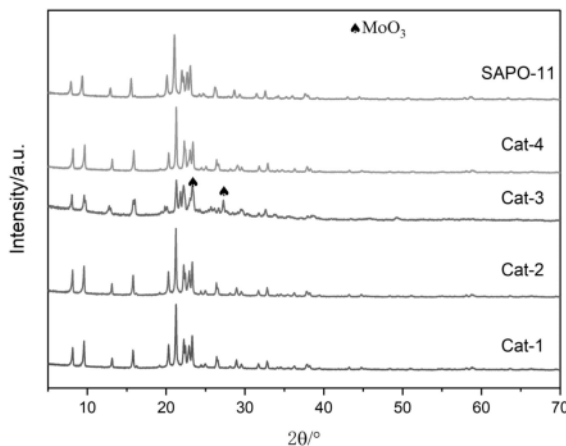
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称
 一种硫化态加氢异构催化剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种硫化态加氢异构催化剂及其制备方法和应用,该催化剂为以钼源和分子筛为原料物理混合,经原位硫化得到的硫化态加氢异构组合物,其中钼离子与分子筛的中 Al₂O₃ 的摩尔比为1:(20-30)。本发明所得硫化态加氢异构催化剂经原位硫化后具有很高的生物质油加氢活性和长链异构烃类选择性,可以在较温和的条件下对常规脂肪酸及其脂肪酸甲酯油品进行加氢脱氧异构。本催化剂具有适宜的酸性,最大程度上降低了裂化副反应,降低了生物

柴油的凝点,热稳定性较好。



CN 116328830 B

[接上页]

(56) 对比文件

刘彬等. 低负载量 MoS₂ /3A 分子筛催化剂的制备及其加氢脱硫性能.《南京工业大学学报(自然科学版)》.2014, 第36卷(第03期), 第52-56

页.

纪娜等. 硫化物催化木质素及其模型化合物转化制备高附加值化学品.《化学进展》.2017, 第29卷(第05期), 第563-578页.

1. 一种硫化态加氢异构催化剂,用于制备低凝点生物柴油,其特征在于,所述催化剂为以钼源和分子筛为原料,经原位硫化得到的硫化态加氢异构组合物,其中钼离子与分子筛的中 Al_2O_3 的摩尔比为1:(20-30);

所述硫化态加氢异构催化剂采用下述步骤制备得到:

S1、在水热条件下合成一系列分子筛;

S2、将分子筛在马弗炉中550-600℃焙烧3-4h,脱除模板剂;

S3、在悬浮床反应釜中依次加入正十二烷溶剂、分子筛、钼源和硫粉,并拧紧反应釜,以5-6℃/min的升温速率从室温升到硫化温度,原位硫化1-1.5h,得到硫化态催化剂;

S4、将步骤S3中得到的硫化态催化剂用乙醇和甲苯混合溶液离心洗涤4-6次,然后放入75-80℃真空干燥箱烘10-12h,即得所需硫化态加氢异构催化剂。

2. 根据权利要求1所述的硫化态加氢异构催化剂,其特征在于,所述钼源为油溶性钼或非油溶性钼中的一种或多种。

3. 根据权利要求2所述的硫化态加氢异构催化剂,其特征在于,所述钼源为油溶性钼;所述油溶性钼为异辛酸钼、六羰基钼、咪唑钼基离子液体中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的硫化态加氢异构催化剂,其特征在于,所述分子筛为SAPO-11分子筛、ZSM-22分子筛、ZSM-5分子筛中的一种或多种。

5. 一种权利要求1-4任一项所述的硫化态加氢异构催化剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1、在水热条件下合成一系列分子筛;

S2、将分子筛在马弗炉中550-600℃焙烧3-4h,脱除模板剂;

S3、在悬浮床反应釜中依次加入正十二烷溶剂、分子筛、钼源和硫粉,并拧紧反应釜,以5-6℃/min的升温速率从室温升到硫化温度,原位硫化1-1.5h,得到硫化态催化剂;

S4、将步骤S3中得到的硫化态催化剂用乙醇和甲苯混合溶液离心洗涤4-6次,然后放入75-80℃真空干燥箱烘10-12h,即得所需硫化态加氢异构催化剂。

6. 根据权利要求5所述的硫化态加氢异构催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤S3中,分子筛添加量为正十二烷溶剂量的10-15wt.%,钼源添加量为1200-1500ppm Mo,硫粉按照硫钼原子比(10-12):1进行添加。

7. 权利要求1-4任一项所述的硫化态加氢异构催化剂在生物质油加氢脱氧及异构反应中的应用,其特征在于,将所述催化剂于含硫环境及氢气氛围中进行原位硫化,经处理后直接进行生物质油的加氢脱氧及异构活性测试。

8. 根据权利要求7所述的应用,其特征在于,所述催化剂加入的量为所处理生物质油重量的8-10%,在悬浮床反应器中按照硫钼原子比(10-12):1添加硫粉保持含硫环境。

9. 根据权利要求7所述的应用,其特征在于,进行加氢脱氧剂异构化性测试时的氢气压力为2-10MPa,升温速率为5-6℃/min,反应温度为320-420℃,反应时间为1-6h。

一种硫化态加氢异构催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及石油化工技术领域,具体涉及一种硫化态加氢异构制备低凝点生物柴油催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 传统化石能源的开采与发展推动了人类文明的进程,与此同时也带来了一系列环境污染问题。随着人类文明和社会经济的高速发展,人类对于能源的需求更加迫切。化石资源的不可再生导致的能源危机引起了世界各国的广泛关注。因此,从资源战略和环境保护的角度出发,亟待开发环境友好型的可再生能源。

[0003] 生物柴油作为生物质能具有安全性好、燃烧效率高、环境友好可再生等优点,是化石柴油的潜在替代品。生物柴油的发展也经历了第一代生物柴油、第二代生物柴油和第三代生物柴油。以脂肪酸和甲醇通过酯交换得到脂肪酸甲酯的第一代生物柴油,技术相对成熟,在世界范围内得到了广泛的应用。其主要的生产方法有酸碱催化法、酶催化法及超临界法,但第一代生物柴油存在着含氧量高、低温流动性差、热值低等缺点。通常,第一代生物柴油并不能完全替代石化柴油,只能和石化柴油添加调和使用。第二代生物柴油是指油脂在催化剂的作用下通过加氢脱氧、脱羧、脱羰等途径生产与石化柴油化学组成相似的饱和长链烷烃。相比于第一代生物柴油,具有十六烷值高、含氧量低、稳定性高等特点。第二代生物柴油的发展逐渐向低凝点的异构烷烃倾斜。第三代生物柴油,主要采用非油脂类生物质和微生物油脂,等通过提取、分离、加氢精制等手段生产生物柴油。由于原料的差异,实现了“不与人争粮,不与粮争地”,具有良好的发展前景。第三代生物柴油生产过程中需要使用到加氢脱氧及异构催化剂,但由于现有的生物质油加氢脱氧及异构催化剂存在活性低、稳定性差等问题,导致生产成本较高,目前并没有大规模推广。

发明内容

[0004] 本发明旨在解决目前生物质油加氢脱氧及异构催化剂活性低、稳定性差等问题,提供了一种硫化态加氢异构制备低凝点生物柴油催化剂及其制备方法,引入硫化态催化剂提供加氢脱氢活性,和具有适宜酸性的分子筛催化剂混合使用,形成“金属-酸”双功能催化剂,可显著提高对于含氧量高的复杂油品的加氢脱氧活性,并显著降低生物柴油的凝点,具有较高的工业推广价值。

[0005] 本发明采用如下技术方案:

[0006] 一种硫化态加氢异构催化剂,用于制备低凝点生物柴油,所述催化剂为以钼源和分子筛为原料,经原位硫化得到的硫化态加氢异构组合物,其中钼离子与分子筛的中 Al_2O_3 的摩尔比为1:(20-30)。

[0007] 所述钼源为油溶性钼或非油溶性钼中的一种或多种。

[0008] 优选地,所述钼源为油溶性钼,所述油溶性钼为异辛酸钼、六羰基钼、咪唑钼基离子液体中的一种或多种。

- [0009] 所述分子筛为SAPO-11分子筛、ZSM-22分子筛、ZSM-5分子筛中的一种或多种。
- [0010] 一种硫化态加氢异构催化剂的制备方法,包括如下步骤:
- [0011] S1、在水热条件下合成一系列分子筛;
- [0012] S2、将分子筛在马弗炉中550-600℃焙烧3-4h,脱除模板剂;
- [0013] S3、在悬浮床反应釜中依次加入正十二烷溶剂、分子筛、钼源和硫粉,并拧紧反应釜,以5-6℃/min的升温速率从室温升到硫化温度,原位硫化1-1.5h,得到硫化态催化剂;
- [0014] S4、将步骤S3中得到的硫化态催化剂用乙醇和甲苯混合溶液离心洗涤4-6次,然后放入75-80℃真空干燥箱烘10-12h,即得所需硫化态加氢异构催化剂。
- [0015] 所述步骤S3中,分子筛添加量为正十二烷溶剂量的10-15wt.%,钼源添加量为1200-1500ppm Mo,硫粉按照硫钼原子比(10-12):1进行添加。
- [0016] 一种硫化态加氢异构催化剂在生物质油加氢脱氧及异构反应中的应用,将所述催化剂于含硫环境及氢气氛围中进行原位硫化,经处理后直接进行生物质油的加氢脱氧及异构活性测试。
- [0017] 所述催化剂加入的量为所处理生物质油重量的8-10%,在悬浮床反应器中按照硫钼原子比(10-12):1添加硫粉保持含硫环境。
- [0018] 进行加氢脱氧剂异构化性测试时的氢气压力为2-10MPa,升温速率为5-6℃/min,反应温度为320-420℃,反应时间为1-6h。
- [0019] 本发明技术方案,具有如下优点:
- [0020] A.本发明提供的硫化态加氢异构催化剂,可在较低的Mo含量下实现油脂的脱氧,生成具有较高十六烷值的生物柴油。分子筛的引入,提高了原位硫化后MoS₂的分散性,使其条纹长度更短,堆叠层数更少,暴露更多的S空位,提高催化剂的HDO活性。
- [0021] B.本发明提供的硫化态加氢异构催化剂,原位硫化后的MoS₂作为加氢活性相,分子筛作为酸中心,形成“金属-酸”双功能催化剂,催化油脂生产生物柴油。其中醇或直链烷烃脱氢生成烯烃,在酸性位点重排生成异构烯烃后加氢饱和生成异构烷烃。通过调节Mo含量可以改变分子筛的表面酸性,抑制不必要的裂化副反应。
- [0022] C.本发明提供的催化剂制备方法简单,催化剂成本相对较低,对于含氧量高的复杂油品具广泛的适应性。使用效果表明,本发明在生物质油加氢脱氧及异构中展现出较高的活性,裂化副反应少,同时对长链异构烷烃具有较高的选择性(15-20%)。

附图说明

- [0023] 图1为实施例1-4所得硫化态加氢异构催化剂和SAPO-11分子筛的XRD谱图。

具体实施方式

- [0024] 下面将对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。
- [0025] 本发明提供了一种硫化态加氢异构催化剂,用于制备低凝点生物柴油,催化剂为以钼源和分子筛为原料物理混合,在悬浮床反应釜中经原位硫化得到的硫化态加氢异构混合物,其中钼离子与分子筛的中Al₂O₃的摩尔比为1:(20-30)。钼源为油溶性钼或非油溶性钼

中的一种或任意比例的多种,优选油溶性钼,油溶性钼可选为异辛酸钼、六羰基钼、咪唑钼基离子液体中的一种或任意比例的多种。分子筛为SAPO-11分子筛、ZSM-22分子筛、ZSM-5分子筛中的一种或任意比例的多种。

[0026] 本发明提供的硫化态加氢异构催化剂可在较低的Mo含量下实现油脂的脱氧,生成具有较高十六烷值的生物柴油。分子筛的引入,提高了原位硫化后 MoS_2 的分散性,使其条纹长度更短,堆叠层数更少,暴露更多的S空位,提高催化剂的HDO活性。原位硫化后的 MoS_2 作为加氢活性相,分子筛作为酸中心,形成“金属-酸”双功能催化剂,催化油脂生产生物柴油。其中醇或直链烷烃脱氢生成烯烃,在酸性位点重排生成异构烯烃后加氢饱和生成异构烷烃。通过调节Mo含量可以改变分子筛的表面酸性,抑制不必要的裂化副反应。

[0027] 本发明还提供了一种硫化态加氢异构催化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0028] S1、在水热条件下合成一系列分子筛,具体合成方法为现有常规技术;

[0029] S2、将分子筛在马弗炉中550-600℃焙烧3-4h,脱除模板剂;

[0030] S3、在悬浮床反应釜中依次加入正十二烷溶剂、分子筛、钼源和硫粉,并拧紧反应釜,以5-6℃/min的升温速率从室温升到硫化温度,原位硫化1-1.5h,得到硫化态催化剂;其中分子筛添加量为正十二烷溶剂量的10-15wt.%,钼源添加量为1200-1500ppm Mo,硫粉按照硫钼原子比(10-12):1进行添加;

[0031] S4、将步骤S3中得到的硫化态催化剂用乙醇和甲苯混合溶液离心洗涤4-6次,然后放入75-80℃真空干燥箱烘10-12h,即得所需硫化态加氢异构催化剂。

[0032] 本发明还提供了一种硫化态加氢异构催化剂在生物质油加氢脱氧及异构反应中的应用,将所述催化剂于含硫环境及氢气氛围中进行原位硫化,经处理后直接进行生物质油的加氢脱氧及异构活性测试。催化剂加入的量为所处理生物质油重量的8-10%,在悬浮床反应器中按照硫钼原子比(10-12):1添加硫粉保持含硫环境。进行加氢脱氧剂异构化性测试时的氢气压力为2-10MPa,升温速率为5-6℃/min,反应温度为320-420℃,反应时间为1-6h。

[0033] 本发明提供的催化剂制备方法简单,催化剂成本相对较低,对于含氧量高的复杂油品具广泛的适应性。

[0034] 以下将通过具体的实施例对本发明进行详细描述。

[0035] 实施例1:

[0036] 本实施例提供一种硫化态加氢脱氧及异构催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0037] S1、在水热条件下合成SAPO-11分子筛催化剂;

[0038] S2、将SAPO-11分子筛催化剂在马弗炉中600℃焙烧3h,脱除模板剂;

[0039] S3、在悬浮床反应釜中依次加入30g正十二烷溶剂、3g SAPO-11分子筛、1200ppm Mo的异辛酸钼、硫粉,硫粉按照硫钼原子比10:1添加,然后拧紧反应釜,升温升到至350℃原位硫化1h,得到硫化态催化剂,命名为Cat-1;

[0040] S4、将步骤S3中得到的Cat-1用乙醇和甲苯混合溶液离心洗涤4-6次,然后放入80℃真空干燥箱烘12h,即得所需硫化态加氢异构催化剂。

[0041] 实施例2

[0042] 本实施例提供一种硫化态加氢脱氧及异构催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0043] S1、在水热条件下合成SAPO-11分子筛催化剂;

[0044] S2、将SAPO-11分子筛催化剂在马弗炉中550℃焙烧4h,脱除模板剂;

[0045] S3、在悬浮床反应釜中依次加入30g正十二烷溶剂、4.5g SAPO-11分子筛、1500ppm Mo的六羰基钼、硫粉,硫粉按照硫钼原子比12:1添加,然后拧紧反应釜,升温升到至420℃原位硫化1.5h,得到硫化态催化剂,命名为Cat-2;

[0046] S4、将步骤S3中得到的Cat-2用乙醇和甲苯混合溶液离心洗涤4-6次,然后放入75℃真空干燥箱烘10h,即得所需硫化态加氢异构催化剂。

[0047] 实施例3

[0048] 本实施例提供一种硫化态加氢脱氧及异构催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0049] S1、在水热条件下合成SAPO-11分子筛催化剂;

[0050] S2、将SAPO-11分子筛催化剂在马弗炉中600℃焙烧3h,脱除模板剂;

[0051] S3、在悬浮床反应釜中依次加入30g正十二烷溶剂、3g SAPO-11分子筛、1200ppm Mo的钼酸铵、硫粉,硫粉按照硫钼原子比10:1添加,然后拧紧反应釜,升温升到至350℃原位硫化1h,得到硫化态催化剂,命名为Cat-3;

[0052] S4、将步骤S3中得到的Cat-3用乙醇和甲苯混合溶液离心洗涤4-6次,然后放入80℃真空干燥箱烘12h,即得所需硫化态加氢异构催化剂。

[0053] 实施例4

[0054] 本实施例提供一种硫化态加氢脱氧及异构催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0055] 本实施例提供一种硫化态加氢脱氧及异构催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0056] S1、在水热条件下合成SAPO-11分子筛催化剂;

[0057] S2、将SAPO-11分子筛催化剂在马弗炉中600℃焙烧4h,脱除模板剂;

[0058] S3、在悬浮床反应釜中依次加入30g正十二烷溶剂、4.5g SAPO-11分子筛、1400ppm Mo的咪唑型离子液体 $[C_8mim]_2MoO_4$ 、硫粉,硫粉按照硫钼原子比11:1添加,然后拧紧反应釜,升温升到至420℃原位硫化1h,得到硫化态催化剂,命名为Cat-4;

[0059] S4、将步骤S3中得到的Cat-4用乙醇和甲苯混合溶液离心洗涤4-6次,然后放入80℃真空干燥箱烘12h,即得所需硫化态加氢异构催化剂。

[0060] 实施例5

[0061] 本实施例提供一种硫化态加氢脱氧及异构催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0062] 本实施例提供一种硫化态加氢脱氧及异构催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0063] S1、在水热条件下合成ZSM-22分子筛催化剂;

[0064] S2、将ZSM-22分子筛催化剂在马弗炉中550℃焙烧4h,脱除模板剂;

[0065] S3、在悬浮床反应釜中依次加入30g正十二烷溶剂、4.5g ZSM-22分子筛、1500ppm Mo的异辛酸钼、硫粉,硫粉按照硫钼原子比12:1添加,然后拧紧反应釜,升温升到至420℃原位硫化1.5h,得到硫化态催化剂,命名为Cat-5;

[0066] S4、将步骤S3中得到的Cat-5用乙醇和甲苯混合溶液离心洗涤4-6次,然后放入75℃真空干燥箱烘10h,即得所需硫化态加氢异构催化剂。

[0067] 实施例6

[0068] 本实施例提供一种硫化态加氢脱氧及异构催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0069] S1、在水热条件下合ZSM-5分子筛催化剂;

[0070] S2、将ZSM-5分子筛催化剂在马弗炉中600℃焙烧3h,脱除模板剂;

[0071] S3、在悬浮床反应釜中依次加入30g正十二烷溶剂、3g ZSM-5分子筛、1200ppm Mo的六羰基钼、硫粉,硫粉按照硫钼原子比10:1添加,然后拧紧反应釜,升温升到至350℃原位硫化1h,得到硫化态催化剂,命名为Cat-6;

[0072] S4、将步骤S3中得到的Cat-6用乙醇和甲苯混合溶液离心洗涤4-6次,然后放入80℃真空干燥箱烘12h,即得所需硫化态加氢异构催化剂。

[0073] 图1给出了实施例1-4所得硫化态加氢异构催化剂和SAPO-11分子筛的XRD谱图。从XRD谱图可以看出,Cat-1、Cat-2、Cat-4和SAPO-11分子筛催化剂具有相似的晶型结构。其中在 $2\theta=7.9^\circ$ 、 9.4° 、 12.9° 、 15.5° 、 20.2° 、 21.0° 、 22.1° 、 23.2° 是SAPO-11分子筛的特征衍射峰。Cat-1、Cat-2和Cat-4所使用的异辛酸钼、六羰基钼和咪唑型离子液体 $[C_8mim]_2MoO_4$ 都属于油溶性钼,在反应器内原位硫化后并没有发现 MoS_2 的特征衍射峰,说明其高分散在SAPO-11分子筛表面。另外在 $2\theta=23.3^\circ$ 和 26.3° 的衍射峰归属于 MoO_3 的特征衍射峰,说明非油性钼并没有硫化完全。结合活性测试结果也可以说明,由于硫化不完全导致Cat-3的加氢活性较差。

[0074] 悬浮床生物质油的活性测试:

[0075] 将实施例1-4制备的硫化态加氢异构催化剂与作为对比的SAPO-11分子筛共同进行催化剂活性测试。反应设备为间歇式高压反应釜,该装置设计体积为200mL。具体操作如下:以棕榈酸甲酯作为生物质油原料,添加量为30g,硫化态加氢异构催化剂的加入量为3g(原料添加量的10wt%),对比例中SAPO-11分子筛的添加量为3g。升华硫添加量为0.5g,反应气体为99.99%的氢气,初始氢压为8MPa。经检漏后以5℃/min的速率升温至380℃,反应时间为6h,进行活性测试。测定结果如表1所示。

[0076] 表1不同催化剂催化性能对比

	转化率 /%	直链烷烃选择性/%			异构烷烃选择性/%		
		<C15	C15	C16	<C15	C15	C16
实施例 1	96.8	0.4	19.4	58.6	2.2	2.9	12.0
[0077] 实施例 2	100.0	6.9	27.3	45.9	0.7	1.7	12.8
实施例 3	84.6	10.9	24.9	32.6	2.8	4.1	10.9
实施例 4	99.7	12.4	14.9	42.4	9.6	5.5	15.1
SAPO-11	60.8	0.4	20.3	15.4	0.5	5.2	8.3

[0078] 由表1可以看出作为对比例的SAPO-11分子筛也有在380℃也有催化活性,但转化率相较于实施例1-4低很多,且有较多的棕榈酸生成。实施例3中由于钼未完全硫化,加氢活性和Cat-1、Cat-2和Cat-4相比有明显差异。整体而言,硫化态加氢异构催化剂 MoS_2 /SAPO-11具备“金属-酸”双功能特性,对于催化生物质油制备第二代低凝点生物柴油效果良好。同时,对制备第三代生物柴油效果也非常显著。

[0079] 本发明未述之处适用于现有技术。

[0080] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明的保护范围之中。

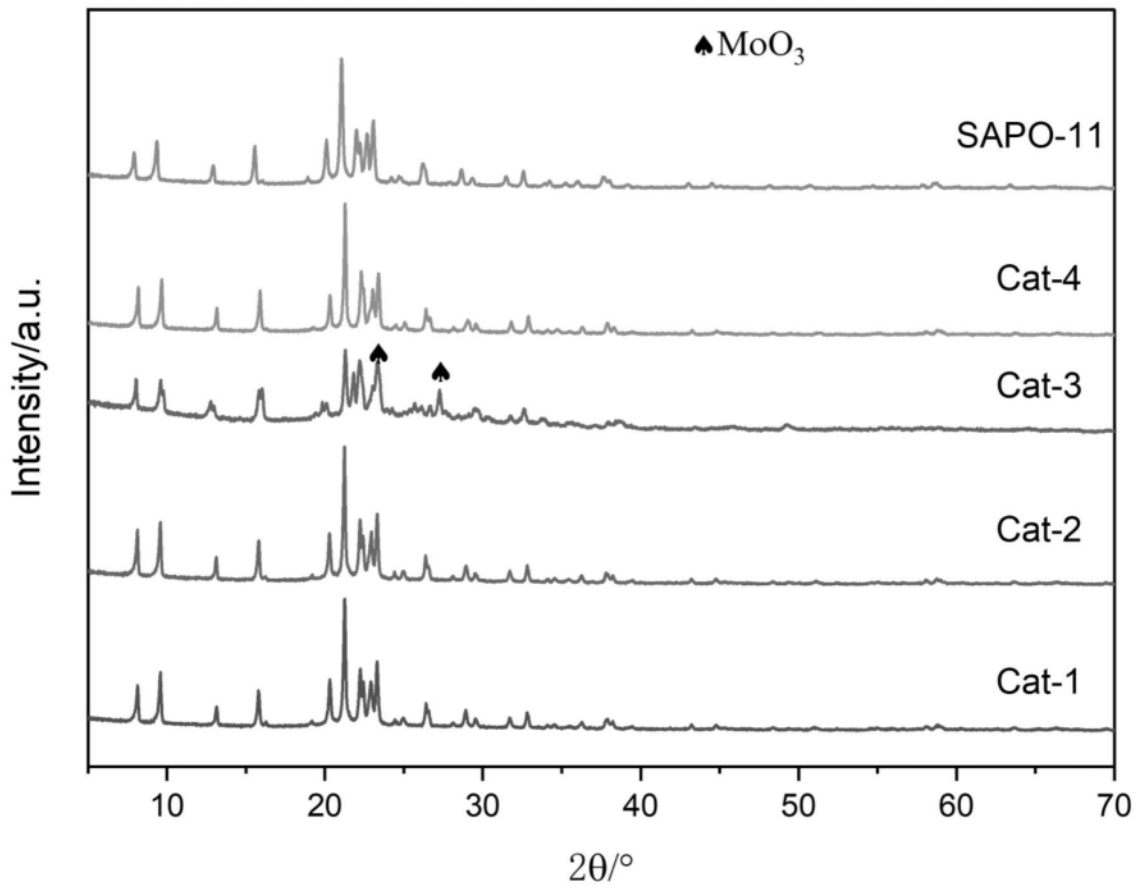


图1