



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108855163 A

(43)申请公布日 2018.11.23

(21)申请号 201710343287.1

(22)申请日 2017.05.16

(71)申请人 江苏华伦化工有限公司

地址 225200 江苏省扬州市江都区丁伙镇
人民南路

(72)发明人 吴义彪 陈忠平 蒋继星

(74)专利代理机构 常州佰业腾飞专利代理事务
所(普通合伙) 32231

代理人 高姗

(51) Int. Cl.

B01J 27/19(2006.01)

C07C 4/06(2006.01)

C07C 15/08(2006.01)

C10G 67/02(2006.01)

权利要求书2页 说明书4页

(54)发明名称

一种重整碳十尾油裂解催化剂及其制备与应用

(57)摘要

本发明涉及石油化工技术领域,尤其是一种重整碳十尾油裂解催化剂及其制备与应用,所述催化剂中包含钼、镍、钴和磷的活性成份以及硅酸铝载体,所述硅酸铝载体占催化剂总质量的25-50%,活性成份由以下质量百分比组分组成:71-81%氧化钼、11-21%氧化镍、3.5-6.5%氧化钴和1.5-4.5%磷酸根化合物。本发明所提供的催化剂可应用于重整碳十尾油裂解催化剂在重整碳十尾油裂解生产芳烃溶剂,对重整碳十尾油进行深度处理,能有效的降低了油品的密度,将油品馏程向低沸点方向转移,具有显著的轻质化效果。加氢后的产物再进行精馏分离,所生成的高沸点芳烃溶剂油符合国家标准,对提高资源的再利用率及缓解石油资源枯竭具有重大意义。

1. 一种重整碳十尾油裂解催化剂,其特征在于,所述催化剂中包含钼、镍、钴和磷的活性成份以及硅酸铝载体,所述硅酸铝载体占催化剂总质量的25-50%,所述活性成份由以下质量百分比组分组成:71-81%氧化钼、11-21%氧化镍、3.5-6.5%氧化钴和1.5-4.5%磷酸根化合物。

2. 权利要求1所述的重整碳十尾油裂解催化剂的制备方法,其特征在于,所述的制备方法包括以下步骤:

(1) 混合溶液的制备:取钼酸铵、硝酸镍、硝酸钴和磷酸溶于蒸馏水中,形成混合溶液;

(2) 浸渍:将硅酸铝载体逐步浸入混合溶液中,在室温下浸渍6-10小时;

(3) 烘干:取出浸渍好的载体放入干燥箱中,从室温升至 $110 \pm 5^\circ\text{C}$,升温速率为 $40 \pm 5^\circ\text{C}/\text{小时}$,在 $110 \pm 5^\circ\text{C}$ 恒温3小时;

(4) 焙烧:烘干结束后,在马福炉中于 $450-550^\circ\text{C}$ 焙烧4小时,自然冷却后制得所需催化剂。

3. 根据权利要求2所述的重整碳十尾油裂解催化剂的制备方法,其特征在于,所述的硅酸铝载体按照步骤(2)所述方法浸渍4次,且每次浸渍前后按照步骤(3)所述方法烘干。

4. 根据权利要求2所述的重整碳十尾油裂解催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述的钼酸铵、硝酸镍、硝酸钴、磷酸和蒸馏水的质量比为100:39-85:14-23:1.5-5:265-275。

5. 根据权利要求2所述的重整碳十尾油裂解催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所述的硅酸铝载体与混合溶液的质量比为1:1.6-4.6。

6. 权利要求1所述的重整碳十尾油裂解催化剂在重整碳十尾油裂解生产芳烃溶剂中的应用。

7. 根据权利要求6所述的应用,其特征在于,所述应用具体操作步骤为:

(a) 加氢裂解:将催化剂装填到连续固定床反应器中,重整碳十尾油通过固定床床层,于 $350-385^\circ\text{C}$, $5.0-9.0\text{MPa}$ 氢气压力下与氢气进行预加氢、加氢裂解和加氢精制得到加氢产物,所述加氢产物含有苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、四甲苯、五甲苯、非芳轻组分和沸点 $220-250^\circ\text{C}$ 以上的尾油;

(b) 精馏分离:将步骤(a)所得加氢产物进行精馏分离, 135°C 之前馏分可作为汽油调和油或进一步分离得到6号溶剂油和90号溶剂油, $135-145^\circ\text{C}$ 馏分为混合二甲苯, $150-180^\circ\text{C}$ 馏分为S1000号溶剂油, $178-215^\circ\text{C}$ 馏分为S1500号溶剂油, $210-250^\circ\text{C}$ 馏分为S2000号溶剂油; 250°C 后的蒸馏釜液可与催化重整碳十重芳烃的重组分尾油进行混合,重新进行加氢裂解反应;所述的6号溶剂油馏程为 $60-90^\circ\text{C}$,90号溶剂油的馏程为 $90-120^\circ\text{C}$;

步骤(a)中所述催化剂中包含钼、镍、钴和磷的活性成份以及硅酸铝载体,所述硅酸铝载体占催化剂总质量的25-50%,所述活性成份由以下质量百分比组分组成:71-81%氧化钼、11-21%氧化镍、3.5-6.5%氧化钴和1.5-4.5%磷酸根化合物。

8. 根据权利要求7所述的应用,其特征在于,所述重整碳十尾油的体积空速为 $0.6-2.5/\text{h}$,体积氢油比为 $600-2500:1$ 。

9. 根据权利要求7所述的应用,其特征在于,所述的催化剂装入反应器后,在通入重整碳十尾油前进行活化,具体的操作方法为:将催化剂装入连续固定床反应器中,通入氢气直至系统压力为 $3.0-4.0\text{MPa}$,建立循环并逐步升温 $150 \pm 5^\circ\text{C}$,用高压泵注入含二硫化碳的硫

化油,并逐步升温至 $320 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 进行硫化,硫化时间为28小时,所述硫化油为高沸点的1500#溶剂油,所述二硫化碳的质量为催化剂质量的0.3倍,硫化油质量为催化剂质量的30倍。

10.根据权利要求9所述的应用,其特征在于,所述的含二硫化碳的硫化油的空速为1.0/h,氢油比为800:1。

一种重整碳十尾油裂解催化剂及其制备与应用

技术领域

[0001] 本发明属于石油化工技术领域,具体涉及一种重整碳十尾油裂解催化剂及其制备与应用。

背景技术

[0002] 目前以石油催化重整的副产物碳十重芳烃为原料的生产企业,在其加工上多为经简单精馏分离后生产价值较高的高沸点芳烃溶剂、均四甲苯、偏四甲苯、萘、甲基萘等产品,经加工后的重组分尾油(约10%-50%)则大部分无深度开发进行综合利用,仅作为低廉的增塑剂或燃料添加物使用。这既造成了资源的浪费,也对环境产生了严重污染,未能充分发挥重芳烃资源的经济效益。目前在国内已经实现工业化生产的企业的能力仍显不足,因此如何将碳十重芳烃的重组分尾油裂解,进行系统化的深度加工,充分挖掘其利用价值,成为工艺研发的关键。

发明内容

[0003] 本实用发明的第一个目的在于提供一种重整碳十尾油裂解催化剂,以解决石油催化重整的副产物碳十重芳烃经加工后的重组分尾油无法深度开发和利用的问题。

[0004] 为实现上述目的,本发明提供如下技术方案:一种重整碳十尾油裂解催化剂,包含钼、镍、钴和磷的活性成份以及硅酸铝载体,所述硅酸铝载体占催化剂总质量的25-50%,所述活性成份由以下质量百分比组分组成:71-81%氧化钼、11-21%氧化镍、3.5-6.5%氧化钴和1.5-4.5%磷酸根化合物。

[0005] 本发明的第二个目的是提供了一种重整碳十尾油裂解催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0006] (1) 混合溶液的制备:取钼酸铵、硝酸镍、硝酸钴和磷酸溶于蒸馏水中,形成混合溶液;

[0007] (2) 浸渍:将硅酸铝载体逐步浸入混合溶液中,在室温下浸渍6-10小时;

[0008] (3) 烘干:取出浸渍好的载体放入干燥箱中,从室温升至 $110 \pm 5^\circ\text{C}$,升温速率为 $40 \pm 5^\circ\text{C}/\text{小时}$,在 $110 \pm 5^\circ\text{C}$ 恒温3小时;

[0009] (4) 焙烧:烘干结束后,在马福炉中于 $450-550^\circ\text{C}$ 焙烧4小时,自然冷却后制得所需催化剂。

[0010] 本发明将活性成份以盐的形态溶解在溶液中,然后浸渍到多孔的硅酸铝载体上并渗透到内表面上,浸渍后的催化剂干燥时将水蒸发逸出,使活性组分的盐类遗留在硅酸铝载体的内表面上,经加热分解后制得稳定态的氧化物,利于储存及运输,在使用时经活化后制得活性组分,具有活性组分分散好、活性高的优点。

[0011] 优选的,所述的硅酸铝载体按照步骤(2)所述方法浸渍4次,且每次浸渍前后按照步骤(3)所述方法烘干,重复浸渍以便获得足够大的负载量,从而使得载体更充分的吸附活性成分。

[0012] 优选的,步骤(1)中所述的钼酸铵、硝酸镍、硝酸钴、磷酸和蒸馏水的质量比为100:39-85:14-23:1.5-5:265-275。优选的,步骤(2)中所述的硅酸铝载体与混合溶液的质量比为1:1.6-4.6。

[0013] 本发明同时提供了重整碳十尾油裂解催化剂在重整碳十尾油裂解生产芳烃溶剂中的应用,解决了催化重整碳十重芳烃的重组分尾油未能合理充分利用的问题。

[0014] 具体操作方法为:

[0015] (a) 加氢裂解:将催化剂装填到连续固定床反应器中,重整碳十尾油通过固定床床层,于350-385℃,5.0-9.0MPa氢气压力下与氢气进行预加氢、加氢裂解和加氢精制得到加氢产物,所述加氢产物含有苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、四甲苯、五甲苯、非芳轻组分和沸点220-250℃以上的尾油;

[0016] (b) 精馏分离:将步骤(a)所得加氢产物进行精馏分离,135℃之前馏分可作为汽油调和油或进一步分离得到6号溶剂油和90号溶剂油,135-145℃馏分为混合二甲苯,150-180℃馏分为S1000号溶剂油,178-215℃馏分为S1500号溶剂油,210-250℃馏分为S2000号溶剂油;250℃后的蒸馏釜液可与催化重整碳十重芳烃的重组分尾油进行混合,重新进行加氢裂解反应;所述的6号溶剂油馏程为60-90℃,90号溶剂油的馏程为90-120℃;

[0017] 步骤(a)中所述催化剂中包含钼、镍、钴和磷的活性成份以及硅酸铝载体,所述硅酸铝载体占催化剂总质量的25-50%,所述活性成份由以下质量百分比组分组成:71-81%氧化钼、11-21%氧化镍、3.5-6.5%氧化钴和1.5-4.5%氧化磷。

[0018] 优选的,所述重整碳十尾油的体积空速为0.6-2.5/h,体积氢油比为600-2500:1。

[0019] 催化重整碳十重芳烃的重组分尾油(馏程220-250℃后的组分)组成复杂,溴值偏低,组分间沸点相差很小,许多为高凝固点,资源可利用率低。现有技术并未对其进行合理利用,而是多将其用作增塑剂或燃料添加物,造成资源浪费。本发明的目的是为了解决现有技术中存在的缺陷,提供一种工艺简单,便于工业化操作的连续生产方法。

[0020] 本方法以催化重整碳十重芳烃的重组分尾油(馏程220-250℃后的组分)为原料,经过装有催化剂的连续固定床反应器,进行预加氢、加氢裂解和加氢精制过程,对两个及两个以上苯环的芳烃经加氢裂解产生单环芳烃,有效的降低了油品的密度,将油品馏程向低沸点方向转移,具有显著的轻质化效果。加氢后的产物再进行精馏分离,所生产的高沸点芳烃溶剂油符合国家标准(GB/T29497-2013),为提高资源的再利用率及缓解石油资源枯竭提供新的有效途径。

[0021] 优选的,所述的催化剂装入反应器后,在通入重整碳十尾油前进行活化,具体的操作方法为:将催化剂装入连续固定床反应器中,通入氢气直至系统压力为3.0-4.0MPa,建立循环并逐步升温 $150 \pm 5^\circ\text{C}$,用高压泵注入含二硫化碳的硫化油,并逐步升温至 $320 \pm 10^\circ\text{C}$ 进行硫化,硫化时间为28小时,所述硫化油为高沸点的1500#溶剂油,所述二硫化碳的质量为催化剂质量的0.3倍,硫化油质量为催化剂质量的30倍。

[0022] 催化剂的活性组分是以稳定的氧化态形式存在的。这些氧化态的金属组分在加氢精制过程中的活性较低,只有当其转化为硫化态时才有较高的活性。催化剂的硫化就是指催化剂在氢气存在下,硫化剂(二硫化碳)分解生成 H_2S , H_2S 将催化剂金属组分由氧化态转化成相应的硫化态。含二硫化碳的硫化油是将二硫化碳溶解于高沸点的1500#溶剂油中,二硫化碳量为催化剂活化质量的0.3倍。

[0023] 更优选,所述的含二硫化碳的硫化油的空速为1.0/h,氢油比为800:1。

[0024] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0025] 1、本发明所提供的重整碳十尾油裂解催化剂,具体活性组分分散好、活性高的优点。

[0026] 2、本发明采用装有催化剂的连续固定床反应器对催化重整碳十重芳烃的重组分尾油进行深度处理,能有效的降低了油品的密度,将油品馏程向低沸点方向转移,具有显著的轻质化效果。加氢后的产物再进行精馏分离,所生成的高沸点芳烃溶剂油符合国家标准(GB/T29497-2013),对提高资源的再利用率及缓解石油资源枯竭具有重大意义。

具体实施方式

[0027] 下面将结合本发明实施例,对本发明中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅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。

[0028] 实施例1

[0029] (1)混合溶液的制备:取钼酸铵24.17克、硝酸镍20.44克、硝酸钴3.40克和磷酸0.37克溶于67毫升蒸馏水中,形成混合溶液;

[0030] (2)浸渍:将硅酸铝25.08克载体逐步浸入步骤(1)所得混合溶液中,在室温下浸渍8小时;

[0031] (3)烘干:取出浸渍好的载体放入干燥箱中,从室温升至115℃,升温速率为35℃/小时,在115℃恒温3小时;

[0032] (4)焙烧:烘干结束后,在马福炉中于450℃焙烧4小时,自然冷却后制得所需催化剂;催化剂中活性成分氧化物的总重量为催化剂总重量的50%;活性成分氧化物中氧化钼、氧化镍、氧化钴、磷酸根化合物的重量比为71:21:3.5:4.5。

[0033] (5)加氢裂解:将催化剂装填到连续固定床反应器中,重整碳十尾油通过固定床床层,于385℃,9.0MPa氢气压力下与氢气进行预加氢、加氢裂解和加氢精制得到加氢产物,其中氢油体积比2300,体积空速 1.0h^{-1} ;

[0034] (6)精馏分离:将步骤(5)所得加氢产物进行精馏分离,其中135℃之前馏分占比12%,135-145℃馏分占比4.5%,150-180℃馏分占比7.5%,178-215℃馏分占比10%,210-250℃馏分占比14.5%,250℃后馏分占比51.5%;135℃之前馏分可作为汽油调和油或进一步分离得到6号溶剂油(馏程60-90℃)和90号溶剂油(90-120℃),135-145℃馏分为混合二甲苯,150-180℃馏分为S1000号溶剂油,178-215℃馏分为S1500号溶剂油,210-250℃馏分为S2000号溶剂油;250℃后的蒸馏釜液可与催化重整碳十重芳烃的重组分尾油进行混合,重新进行加氢裂解反应,其对加氢后的油品性质影响不大。

[0035] 实施例2

[0036] (1)混合溶液的制备:取钼酸铵18.39克、硝酸镍10.93克、硝酸钴3.07克和磷酸0.45克溶于51毫升蒸馏水中,形成混合溶液;

[0037] (2)浸渍:将硅酸铝32.25克载体逐步浸入步骤(1)所得的混合溶液中,在室温下浸渍10小时;

[0038] (3) 烘干:取出浸渍好的载体放入干燥箱中,从室温升至105℃,升温速率为40℃/小时,在105℃恒温3小时;

[0039] (4) 焙烧:烘干结束后,在马福炉中于500℃焙烧4小时,自然冷却后制得所需催化剂;催化剂中活性成分氧化物的总重量为催化剂总重量的35%;活性成分氧化物中氧化钼、氧化镍、氧化钴、磷酸根化合物的重量比为77:16:4.5:2.5。

[0040] (5) 加氢裂解:将催化剂装填到连续固定床反应器中,重整碳十尾油通过固定床床层,于370℃,6.5MPa氢气压力下与氢气进行预加氢、加氢裂解和加氢精制得到加氢产物,其中氢油体积比1600,体积空速 1.6h^{-1} ;

[0041] (6) 精馏分离:将步骤(5)所得加氢产物进行精馏分离,其中135℃之前馏分占比10.5%,135-145℃馏分占比7%,150-180℃馏分占比9.5%,178-215℃馏分占比13%,210-250℃馏分占比21%,250℃后馏分占比39%;135℃之前馏分可作为汽油调和油或进一步分离得到6号溶剂油(馏程60-90℃)和90号溶剂油(90-120℃),135-145℃馏分为混合二甲苯,150-180℃馏分为S1000号溶剂油,178-215℃馏分为S1500号溶剂油,210-250℃馏分为S2000号溶剂油;250℃后的蒸馏釜液可与催化重整碳十重芳烃的重组分尾油进行混合,重新进行加氢裂解反应,其对加氢后的油品性质影响不大。

[0042] 实施例3

[0043] (1) 混合溶液的制备:取钼酸铵13.79克、硝酸镍5.35克、硝酸钴3.16克和磷酸0.19克溶于37毫升蒸馏水中,形成混合溶液;

[0044] (2) 浸渍:将硅酸铝37.18克载体逐步浸入步骤(1)所得的混合溶液中,在室温下浸渍6小时;

[0045] (3) 烘干:取出浸渍好的载体放入干燥箱中,从室温升至110℃,升温速率为45℃/小时,在110℃恒温3小时;

[0046] (4) 焙烧:烘干结束后,在马福炉中于550℃焙烧4小时,自然冷却后制得所需催化剂;催化剂中活性成分氧化物的总重量为催化剂总重量的25%;活性成分氧化物中氧化钼、氧化镍、氧化钴、磷酸根化合物的重量比为81:11:6.5:1.5。

[0047] (5) 加氢裂解:将催化剂装填到连续固定床反应器中,重整碳十尾油通过固定床床层,于350℃,5MPa氢气压力下与氢气进行预加氢、加氢裂解和加氢精制得到加氢产物,其中氢油体积比950,体积空速 1.8h^{-1} ;

[0048] (6) 精馏分离:将步骤(5)所得加氢产物进行精馏分离,其中35℃之前馏分占比11%,135~145℃馏分占比8.5%,150-180℃馏分占比10.5%,178-215℃馏分占比18%,210-250℃馏分占比24%,250℃后馏分占比28%;135℃之前馏分可作为汽油调和油或进一步分离得到6号溶剂油(馏程60-90℃)和90号溶剂油(90-120℃),135-145℃馏分为混合二甲苯,150-180℃馏分为S1000号溶剂油,178-215℃馏分为S1500号溶剂油,210-250℃馏分为S2000号溶剂油;250℃后的蒸馏釜液可与催化重整碳十重芳烃的重组分尾油进行混合,重新进行加氢裂解反应,其对加氢后的油品性质影响不大。

[0049] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例,对于本领域的普通技术人员而言,可以理解在不脱离本发明的原理和精神的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型,本发明的范围由所附权利要求及其等同。