



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112619696 A

(43)申请公布日 2021.04.09

(21)申请号 201910954218.3

C10G 49/08(2006.01)

(22)申请日 2019.10.09

(71)申请人 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

申请人 中国石油化工股份有限公司上海石
油化工研究院

(72)发明人 郑均林 宋奇 孔德金 姜向东
李成

(74)专利代理机构 北京知舟专利事务所(普通
合伙) 11550

代理人 赵宇

(51)Int.Cl.

B01J 29/78(2006.01)

B01J 29/26(2006.01)

权利要求书2页 说明书9页

(54)发明名称

一种复合床加氢裂化催化剂体系及其制法
和应用

(57)摘要

本发明涉及一种复合床加氢裂化催化剂体系及其制备方法和应用。本发明所述复合床加氢裂化催化剂体系,包括上部的催化剂与下部的催化剂;所述催化剂以重量份数计,均包括以下组分:a)8-80份固体酸沸石;b)0.05~8份VIII族金属;c)1.5~25份VIB族金属氧化物;d)15~90份粘结剂;所述固体酸沸石的孔道空间指数介于6-18,且上部催化剂所含沸石的空间指数大于下部催化剂所含沸石。该催化剂体系用于从催化柴油等含硫氮、高芳烃原料生产轻质芳烃和裂解料的加氢裂化反应中,具有芳烃产品纯度更高的特点。

1. 一种复合床加氢裂化催化剂体系,包括上部催化剂与下部催化剂;所述催化剂以重量份数计,包括以下组分:a) 8-80份固体酸沸石;b) 0.05~8份VIII族金属;c) 1.5~25份VIB族金属氧化物;d) 15~90份粘结剂;所述催化剂中的固体酸沸石的孔道空间指数介于6-18,且上部催化剂所含固体酸沸石的空间指数大于下部催化剂所含固体酸沸石的空间指数。

2. 根据权利要求1所述催化剂体系,其特征在于,所述固体酸沸石包括孔道空间指数介于6-18的沸石中的至少一种,优选 β 沸石、MCM-22和丝光沸石中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述催化剂体系,其特征在于,所述VIII族金属包括铂、钯、钌、钴、镍和铑中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述催化剂体系,其特征在于,所述VIB族金属氧化物包括钼的氧化物和钨的氧化物中的至少一种;优选为二氧化钼、三氧化钼、二氧化钨、三氧化钨中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述催化剂体系,其特征在于,所述粘结剂选自氧化铝、氧化硅-氧化铝复合物和氧化镁-氧化铝复合物中的至少一种。

6. 根据权利要求1所述催化剂体系,其特征在于,上部催化剂与下部催化剂的重量比为1:9~9:1,优选为1:6~6:1。

7. 根据权利要求1所述催化剂体系,其特征在于,上部催化剂中固体酸沸石的空间指数与下部催化剂中固体酸沸石的空间指数之差为0.50,优选为3.0。

8. 根据权利要求1~7之任一项所述催化剂体系,其特征在于,所述催化剂中:

所述固体酸沸石为15~75份;和/或,

所述VIII族金属为0.1~7份;和/或,

所述VIB族金属氧化物为3~20份;和/或,

所述粘结剂为20~70份。

9. 根据权利要求1~8之任一项所述的复合床加氢裂化催化剂体系的制备方法,包括将所述催化剂装填为上部催化剂和下部催化剂;其中所述催化剂的制备包括将包含所述固体酸沸石的催化剂载体成型并负载所述金属组分得到催化剂前体,之后将催化剂前体还原的步骤。

10. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于,所述催化剂的制备包括以下步骤:

1) 将包括所述固体酸沸石与粘合剂在内的组分混合干燥后在500~600℃空气气氛中焙烧得所需的催化剂载体;

2) 以包括VIII族金属化合物和VIB族金属化合物在内的金属组分配制金属溶液,通过等体积浸渍方法浸渍以上所得催化剂载体,干燥后在400~560℃空气气氛中焙烧得到催化剂前体;

3) 将所得催化剂前体在氢气条件下还原到400~500℃后得到所述催化剂。

11. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于,上部催化剂与下部催化剂的重量比为1:9~9:1,优选为1:6~6:1。

12. 根据权利要求1~8之任一项所述的,或根据权利要求9~11之任一项所述方法制备的复合床加氢裂化催化剂体系在从催化柴油生产轻质芳烃和裂解料中的应用。

13. 根据权利要求12所述的应用,其特征在于,包括将所述复合床加氢裂化催化剂体系在临氢条件下与催化柴油接触的步骤。

14. 根据权利要求12或13所述的应用,其特征在于,所述催化柴油先经过加氢精制反应后与所述复合床加氢裂化催化剂体系接触,其氮含量 ≤ 20 ppm。

15. 根据权利要求13所述的应用,其特征在于,所述临氢条件包括:温度 $300\sim 450^{\circ}\text{C}$,氢气分压 $2.0\sim 10.0\text{MPa}$,液时空速 $0.2\sim 4.0\text{小时}^{-1}$,氢烃体积比 $500\sim 4000$ 。

16. 根据权利要求12或13的应用,其特征在于所得 $65\sim 210^{\circ}\text{C}$ 重石脑油产品中的芳烃含量大于 $85\text{wt}\%$ 。

一种复合床加氢裂化催化剂体系及其制法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及石油炼化催化剂领域,进一步说是涉及一种复合床加氢裂化催化剂体系及其制法和应用。

背景技术

[0002] 加氢裂化是重质馏分油深度加工的主要工艺之一,是指通过加氢反应使原料油中的10%以上的分子变小的加氢工艺。加氢裂化技术是原油二次加工、重油轻质化的重要手段之一,由于它对原料的适应性强、操作和产品方案都十分灵活以及产品质量好等特点,已成为生产优质轻质油品及解决化工原料来源的重要途径。在现有工艺中,轻油型加氢裂化工艺以汽油或石脑油为目标产品,石脑油通过催化重整过程生产轻质芳烃,也可通过蒸汽裂解过程生产烯烃产品。

[0003] 随着柴油需求增长停滞,国VI标准在2019年实施,炼化企业出现了巨量的劣质油品过剩的情况,如催化柴油和乙烯焦油。虽然它们的沸点在柴油馏分,但由于含有大量稠环芳烃等原因,将其加工成柴油的经济性不佳,部分企业只能将其作为燃料油使用。

[0004] 在已有炼油型加氢裂化催化剂和工艺技术的基础上,相关研究机构开发了可将催化柴油转化为高辛烷值汽油调和组分的技术,如专利CN101724454A和CN102839018A公开的技术。所得重石脑油馏分的芳烃含量介于50-65%之间,可用作高辛烷值汽油调和组分,所采用的催化剂含有20-75wt%的Y型分子筛。但由于Y型分子筛的孔道开阔,其空间指数接近20(见文献Catalytic hydrocracking—mechanisms and versatility of the process, ChemCatChem 2012, 4, 292-306),不具备裂解非芳烃的择形效应,所得产物C₈、C₉和C₁₀馏分的芳烃含量偏低,非芳烃含量偏高,无法达到重整生成油的指标,进入芳烃联合装置作为生产苯和对二甲苯的原料存在明显的困难。文献CN1955262A公开了一种两段加氢裂化方法,其加氢裂化催化剂含Pt-Pd贵金属及非贵金属、高孔道空间指数的Y沸石和氧化铝,原料是催化柴油,其石脑油产品的芳潜值最高只有76.8%,芳烃的纯度不高,也达不到芳烃联合装置的要求。

[0005] 中国专利CN110180581A描述了一种催化剂及其在C₁₁⁺重芳烃轻质化反应中的应用,用于处理加氢精制后催化柴油,轻质化产物中的二甲苯产品的纯度达到96%,C₉A和C₁₀A芳烃的纯度均大于98%,轻质芳烃产品纯度已经与催化重整过程所产芳烃的纯度接近。但是芳烃联合装置中的二甲苯异构化单元、甲苯歧化单元和吸附分离单元对轻质芳烃原料的纯度要求高,其中的非芳烃含量有明确的限制;以上所述专利提供的技术方案所得轻质芳烃的纯度达不到芳烃联合装置的要求。

[0006] 将劣质油品最大化转化为满足芳烃联合装置质量指标的轻质芳烃,并副产可作为烯烃原料的优质轻烃,为芳烃、烯烃等化工装置提供原料,通过炼化一体化实现劣质重芳烃资源的利用及芳烃产业的降本增效,具有重要的技术意义和工业价值。因此,开发更加高效的催化剂体系,进一步提升催化柴油转化所得轻质芳烃的纯度,为芳烃联合装置提供更加优质的轻质芳烃原料,具有重要意义。

发明内容

[0007] 针对现有从催化柴油生产轻质芳烃和裂解料的加氢裂化反应技术中,芳烃产品纯度不够高的问题,本发明提供了一种复合床加氢裂化催化剂体系。该催化剂体系可用于从催化柴油等含硫氮、高芳烃的原料生产轻质芳烃和裂解料,所得轻质芳烃的产品纯度更高。

[0008] 本发明的一个目的是提供一种复合床加氢裂化催化剂体系。

[0009] 本发明所述的复合床加氢裂化催化剂体系,包括上部催化剂与下部催化剂,以重量份数计,所述催化剂包括以下组分:

[0010] a) 8-80份固体酸沸石;

[0011] b) 0.05~8份VIII族金属;

[0012] c) 1.5~25份VIB族金属氧化物;

[0013] d) 15~90份粘结剂;

[0014] 以上所述各组分重量份数基于以上各组分总重量份数为100份。

[0015] 根据本发明的复合床加氢裂化催化剂体系,所述催化剂中的固体酸沸石的孔道空间指数介于6-18,且上部催化剂所含固体酸沸石的空间指数大于下部催化剂所含固体酸沸石的空间指数。

[0016] 以上所述固体酸沸石孔道空间指数 (Spaciousness Index, SI) 是表示沸石的孔道宽度的指标,介于3-21之间。将特定沸石负载0.1-0.5wt%的铂或钯贵金属后,用于丁基环己烷的加氢裂化反应,分析产物中的异丁烷和正丁烷的摩尔比,即为这种沸石的孔道空间指数。以此空间指数可以表征不同沸石孔道的开阔程度。

[0017] 根据本发明的复合床加氢裂化催化剂体系,所述催化剂中的固体酸沸石优选空间指数为6~18的沸石中的至少一种,更优选空间指数为6~18的 β 沸石、丝光沸石和MCM-22沸石中的至少一种。所述催化剂体系的上部催化剂和下部催化剂所含的固体酸沸石可以为一种类型,也可以为不同的类型,且上部催化剂所含固体酸沸石的空间指数大于下部催化剂所含固体酸沸石的空间指数。

[0018] 以上所述固体酸沸石的硅铝分子比介于20~200,例如20、30、40、50、60、70、80、90、100、110、120、130、140、150、160、170、180、190、200。在优选的范围内,硅铝分子比介于30-160,例如30、40、50、60、70、80、90、100、110、120、130、140、150、160。在所述沸石的水热合成方法中,可通过控制硅源和铝源的比例调控投料硅铝比。

[0019] 以上所述催化剂的固体酸沸石,以重量份数计,在包含所述组分的催化剂组合物中为8~80份,优选15~75份,更优选30~70份,具体例如8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44、45、46、47、48、49、50、51、52、53、54、55、56、57、58、59、60、61、62、63、64、65、66、67、68、69、70、71、72、73、74、75、76、77、79、80份。

[0020] 根据本发明的复合床加氢裂化催化剂体系,所述催化剂中的VIII族金属包括铂、钯、钌、钴、镍和铈中的至少一种。以上所述VIII族金属组分可以作为化合物,例如氧化物,与最终催化剂组合物中的一种或多种其它成分化学结合,或者作为金属元素存在于该组合物中。该组分可以以任何催化有效量存在于最终的催化剂组合物中。以元素为基础计算,以重量份数计,在最终包含所述组分的催化剂组合物中为0.05~8份,优选0.1~7份,更优选0.2~5份,具体例如0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、

1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、3.0、3.1、3.2、3.3、3.4、3.5、3.6、3.7、3.8、3.9、4.0、4.1、4.2、4.3、4.4、4.5、4.6、4.7、4.8、4.9、5.0、5.1、5.2、5.3、5.4、5.5、5.6、5.7、5.8、5.9、6.0、6.1、6.2、6.3、6.4、6.5、6.6、6.7、6.8、6.9、7.0、7.1、7.2、7.3、7.4、7.5、7.6、7.7、7.8、7.9、8份。

[0021] 以上所述VIII族金属组分可以以任何合适的方式结合到催化剂内,例如与催化剂载体共沉淀、共胶凝、离子交换或浸渍,优选使用所述金属的水溶性化合物浸渍。可以使用的典型铂族化合物是氯铂酸、氯铂酸铵、溴铂酸、二氯化铂、四氯化铂水合物、氯化四胺合铂、硝酸四胺合铂、二氯羰基二氯化铂、二硝基二氨基合铂、氯化铂、二水合氯化铂、硝酸铂,优选氯铂酸作为特别优选的铂组分的来源。可以使用的典型钯族化合物是氯化钯、二水合氯化钯、硝酸钯二水合物、氯化四氨合钯,优选氯化钯作为特别优选的钯组分的来源。可以使用的典型钌族化合物是硝酸钌、三氯化钌,优选三氯化钌作为优选的钌组分的来源。可以使用的典型钴族化合物是硝酸钴、氯化钴、草酸钴,优选硝酸钴作为特别优选的钴组分的来源。可以使用的典型镍族化合物是硝酸镍、硫酸镍、卤化镍、草酸镍、乙酸镍,优选硝酸镍作为特别优选的镍组分的来源。可以使用的典型铱族化合物是氯铱酸、三氯化铱,优选氯铱酸作为特别优选的铱组分的来源。

[0022] 根据本发明的复合床催化剂体系,所述催化剂中VIB族金属氧化物与所述VIII族金属组合后,可以控制加氢程度。本发明催化剂中所述VIB族金属氧化物优选自氧化钼(二氧化钼、三氧化钼等)和氧化钨(二氧化钨、三氧化钨等)中的至少一种。以上所述VIB族金属氧化物组分可以以任何催化有效量存在于最终的催化剂组合物中,以重量份数计,在最终的包含所述组分的催化剂组合物中为1.5~25份,优选3~20份,更优选4~15份,具体例如1.5、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25份。

[0023] 以上所述VIB族金属氧化物组分可以以任何合适的方式结合到催化剂内,例如与催化剂载体共沉淀、共胶凝、混捏、离子交换或浸渍,优选使用所述金属的水溶性化合物浸渍,烘干后焙烧。可以使用的典型钼族化合物是钼酸铵、三氧化钼。优选钼酸铵作为特别优选的氧化钼的来源。可以使用的典型钨族化合物是钨酸铵、钨酸钠,优选钨酸铵作为特别优选的氧化钨的来源。

[0024] 根据本发明的复合床催化剂体系,本发明所述催化剂中粘结剂氧化铝、氧化硅-氧化铝复合物和氧化镁-氧化铝复合物中的至少一种。所述氧化铝、氧化硅-氧化铝复合物和氧化镁-氧化铝复合物,都是成熟的商业化材料,例如,中国石化催化剂分公司的各种类型的拟薄水铝石产品(氧化铝水合物),商品牌号为SIRAL2-SIRAL40的氧化硅-氧化铝复合物,海泡石类氧化镁-氧化铝复合物。粘结剂可以以任何合适的方式结合到催化剂内,例如与固体酸沸石混捏、挤条、养生、烘干和焙烧后就得到催化剂载体。

[0025] 以上所述粘结剂以重量份数计,在包含所述组分的催化剂组合物中为15~90份,优选为20~70份,更优选为30~60份。

[0026] 根据本发明的复合床催化剂体系,本发明所述催化剂中还可包括本领域催化剂的常规组分,例如硅藻土、活性粘土等。用量可为通常用量。

[0027] 根据本发明的复合床催化剂体系,所述上部催化剂中固体酸沸石的空间指数(Spaciousness Index,SI)大于下部催化剂中固体酸沸石的SI,优选其差值大于0.50,更优选其差值大于3.0。

[0028] 根据本发明的复合床催化剂体系,所述上部催化剂和下部催化剂的重量比例优选为1:9~9:1,优选为1:6~6:1,更优选为1:5~5:1。

[0029] 以上所述本发明的复合床催化剂体系包括装填于反应器上部的催化剂与下部的催化剂,其中所谓的上部、下部顺序,是同反应原料进料顺序一致的。即反应中使得反应原料先接触上部催化剂,再接触下部催化剂的顺序。

[0030] 此外,以上所述的上部催化剂和下部催化剂优选分装在不同的床层里,中间通常用冷氢箱分割,可以方便地分别装填。

[0031] 本发明的另一目的是提供本发明所述复合床催化剂体系的制备方法。

[0032] 本发明所述的复合床催化剂体系的制备方法包括将所述催化剂装填为上部催化剂和下部催化剂,具体可为分装在反应器上下不同的床层里,床层中间通常用冷氢箱分割,可以方便地分别装填;所述上部催化剂和下部催化剂的重量比例优选为1:9~9:1,优选为1:6~6:1,更优选为1:5~5:1。

[0033] 以上所述本发明复合床催化剂体系中的催化剂可采用本领域催化剂制备的任何方法进行制备,没有特别的限定。例如所述催化剂的制备可以包括将包含所述固体酸沸石的催化剂载体成型并负载所述金属组分得到催化剂前体,之后将催化剂前体还原的步骤。其中所述载体成型可通过将所述固体酸沸石与所述粘结剂一起采用本领域通常的挤条、滚球或油柱成型等方法进行;所述负载金属组分可通过本领域通常的将所述金属和/或金属化合物与催化剂载体共沉淀、共胶凝、混捏、离子交换或浸渍等方法进行。

[0034] 以上所述本发明复合床催化剂体系的制备方法中,催化剂的制备具体可以包括以下步骤:

[0035] 将所述固体酸沸石与粘合剂混合后,混捏、挤条、60~150℃烘干后在500~600℃空气气氛中焙烧3~6小时,即得所需的催化剂载体。以VIII族金属化合物和VIB族金属化合物配制复合金属溶液(溶剂可为有机溶剂和水,优选水),通过等体积浸渍方法浸渍催化剂载体,60~150℃烘干后在400~560℃空气气氛中焙烧1~4小时,得到催化剂前体。催化剂前体在氢气条件下还原到400~500℃并保持2-24小时,即可得到所需的加氢裂化催化剂。

[0036] 本发明的再一目的是提供本发明所述复合床催化剂体系的应用。

[0037] 本发明所述复合床催化剂体系可以应用于从催化柴油等含硫氮、高芳烃的原料生产轻质芳烃和裂解料反应中,包括在临氢条件下将加氢精制后的催化柴油与本发明所述复合床催化剂体系接触的步骤。

[0038] 以上所述的加氢精制后催化柴油在临氢条件下与本发明所述复合床催化剂体系接触,发生裂解、开环和脱烷基反应,得到轻质芳烃产物。所述轻质芳烃产物是指碳数小于11的芳烃,包括C₆芳烃,例如苯;C₇芳烃,例如甲苯;C₈芳烃,例如乙苯、二甲苯;C₉芳烃,例如甲乙苯、丙苯、三甲苯;C₁₀芳烃,例如四甲苯、二甲基乙基苯、二乙苯。

[0039] 本发明所述的复合床催化剂体系可适用于处理加氢精制后催化柴油,催化柴油等原料须先经过加氢精制处理。

[0040] 以上所述加氢精制后催化柴油的氮含量大幅降低到小于20ppm,更优选小于15ppm,其中的含氮物种包括高沸点咪唑类、吡啶类物质等。

[0041] 以上所述加氢精制后催化柴油芳烃含量应大于60wt%,更优选大于65wt%,包括非芳烃、单环芳烃、双环芳烃、三环芳烃等组分。双环芳烃包括萘系物、茚系物、茈类等,三环

芳烃包括葱、菲类等。例如60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%。

[0042] 本发明所述复合床催化剂体系应用于从催化柴油等含硫氮、高芳烃原料生产轻质芳烃和裂解料反应中,所述反应条件包括:温度300~450℃,氢气分压2.0~10.0MPa,液相空速0.2~4.0小时⁻¹,氢烃体积比500~4000。

[0043] 本发明所述的复合床催化剂体系上部催化剂所含较高SI的固体酸沸石具有好的抗氮能力;下部催化剂所含较低SI固体酸沸石具有更强的择形裂解能力,对加氢精制后的催化柴油原料中的非芳烃和65-210℃馏分内二次生成的非芳烃的裂解能力更强,更倾向于发生深度裂解为C₃-C₅轻烃的反应,从而有助于得到更高纯度的轻质芳烃。本发明复合床催化剂体系用于从催化柴油等含硫氮、高芳烃原料生产轻质芳烃和裂解料的加氢裂化反应中,具有芳烃产品纯度更高的特点。其65-210℃重石脑油产品中的芳烃含量大于85wt%,能够直接满足芳烃联合装置对轻质芳烃产物纯度的要求。

具体实施方式

[0044] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。但是需要指出的是,本发明的保护范围并不受此限制,而是由附录的权利要求书来确定。在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本发明的保护范围。

[0045] 另外需要说明的是,在以下具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合。为了避免不必要的重复,本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

[0046] 此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,由此而形成的技术方案属于本说明书原始公开内容的一部分,同时也落入本发明的保护范围,而不应被视为是本文未曾披露或预期过的新内容,除非本领域技术人员认为该结合是明显不合理的。

[0047] 在本说明书的上下文中,除了明确说明的内容之外,未提到的任何事宜或事项均直接适用本领域已知的那些而无需进行任何改变。

[0048] 本说明书提到的所有出版物、专利申请、专利和其它参考文献全都通过引用并入本文。除非另有定义,本说明书所用的所有技术和科学术语都具有本领域技术人员常规理解的含义。在有冲突的情况下,以本说明书的定义为准。

[0049] 当本说明书以词头“本领域技术人员公知”、“现有技术”或其类似用语来导出材料、物质、方法、步骤、装置或部件等时,该词头导出的对象涵盖本申请提出时本领域常规使用的那些,但也包括目前还不常用,却将变成本领域公认为适用于类似目的的那些。

[0050] 在没有明确指明的情况下,本说明书内所提到的所有百分数、份数、比率等都是以重量为基准的,除非以重量为基准时不符合本领域技术人员的常规认识;温度的单位均为℃,压力为表压,所提到的空速为液时空速LHSV。

[0051] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。在下文中,各个技术方案之间原则上可以相互组合而得到新的技术方案,这也应被视为在本文中具体公开。

[0052] 本发明中,通过ICP(电感耦合等离子体)和XRF(X射线荧光)方法分析催化剂的组成。ICP测试条件为:安捷伦Optima 8000型电感耦合等离子体发射仪(ICP-AES)。XRF测试条件为:Rigaku ZSX 100e型XRF仪。

[0053] 本发明中,通过气相色谱法测定加氢裂化产品组成。色谱型号为Agilent7890A,配备FID检测器,PONA毛细管色谱柱进行分离,色谱柱采用程序升温,初始温度90℃,保持15分钟,然后以15℃/分钟速率升温至220℃,维持45分钟。

[0054] 本发明中实施例及对比例主要结果数据的计算依据:

[0055] 1、固体酸沸石空间指数(Spaciousness Index, SI),表征方法如下(文献ChemCatChem 2012,4,292-306):

[0056] $SI = Y_{\text{iso-butane}} / Y_{\text{n-butane}}$

[0057] SI是表示沸石的孔道宽度的指标,介于3-21之间。将特定沸石负载0.1-0.5wt%的铂或钯贵金属后,用于丁基环己烷的加氢裂化反应,分析产物中的异丁烷和正丁烷的摩尔比,即为这种沸石的孔道空间指数。以此空间指数可以表征不同沸石孔道的开阔程度。

[0058] 2、C₁₁⁺芳烃的转化率计算公式为:

[0059] $C_{11}^{\text{+芳烃的转化率}} = \frac{\text{进反应器}C_{11}^{\text{+芳烃}} - \text{出反应器}C_{11}^{\text{+芳烃}}}{\text{进反应器}C_{11}^{\text{+芳烃}}} \times 100\%(\text{重量})$

[0060] 3、重石脑油中芳烃含量计算公式为:

[0061] $\text{重石脑油芳烃含量}\% = \frac{\text{65-210}^\circ\text{C馏分中芳烃总量}}{\text{65-210}^\circ\text{C馏分总量}} \times 100\%$

[0062] 为说明本发明效果,提供了两种具有代表性的加氢精制后催化柴油原料,组成见表1。本发明实施例和对比例的催化剂原料均可市售而得,所有固体酸沸石分子筛、拟薄水铝石来自中国石化催化剂分公司,无定型硅铝购自Sasol公司。

[0063] 表1

[0064]

	原料油1	原料油2
密度(4℃)	0.91	0.92
硫(wtppm)	93	56
氮(wtppm)	14.3	7.4
非芳香烃(wt)	25.60	17.60
单环芳烃(wt%)	50.08	70.27
稠环芳烃(wt%)	24.32	12.13
初馏点	195	157
5%	206	179
10%	216	188
30%	245	223
50%	266	242
70%	336	263
90%	351	285
终馏点	365	325

>200℃量(wt%)	97	80
-------------	----	----

[0065] 下面通过实施例对本发明做进一步的说明。

[0066] **【对比例1】**

[0067] 催化剂装填方式:反应器中只装填一种加氢裂化催化剂C0。

[0068] 催化剂C0制备:67g干基含量为90%的 β 沸石(SI值16.48,硅铝分子比=120)、59.5g干基含量为70%拟薄水铝石、20g无定型硅铝(SiO_2 含量6wt%,干基含量80%)和4g田菁粉混合均匀,加入8ml浓硝酸和适量水,经混捏、挤条成型。室温养生24小时,90℃条件下12小时烘干,空气气氛中550℃焙烧4小时得到加氢裂化催化剂载体。适量硝酸镍和钨酸铵配制成澄清溶液,通过等体积浸渍后再100℃烘干、560℃空气中焙烧2.5小时,得到催化剂前体。20g催化剂前体在氢气条件下还原到450℃并保持4小时,得到催化剂C0。以重量份计,催化剂C0组成为(见表2):1.5份Ni-5.3份 WO_x /54.6份 β 沸石(SI=16.48)-37.7份 Al_2O_3 -0.90份 SiO_2 。其中 WO_x 的x介于2-3之间,表明其是 WO_2 和 WO_3 的复合相。

[0069] 采用原料1,氮含量14.3ppm,连续注入装填有催化剂C0的固定床反应器中。反应条件为:入口温度380℃,氢气分压7.0MPa,LHSV空速1.0小时⁻¹,氢油体积比2000。

[0070] 稳定运行120小时后取样分析,计算可得, C_{11}^+ 芳烃的转化率73.25wt%,所得65-210℃重石脑油馏分中芳烃含量76.19wt%。

[0071] **【对比例2】**

[0072] 采用与【对比例1】相同的C0催化剂及装填方式和反应条件。

[0073] 采用原料2,氮含量7.4ppm,连续注入装填有催化剂C0的固定床反应器中。反应条件为:入口温度420℃,氢气分压4.0MPa,LHSV空速2小时⁻¹,氢油体积比3000。

[0074] 稳定运行120小时后取样分析,计算可得, C_{11}^+ 芳烃的转化率75.27wt%,所得65-210℃重石脑油馏分中芳烃含量79.36wt%。

[0075] **【实施例1】**

[0076] 催化剂C1-T前体制备:同【对比例1】中催化剂C0前体制备。

[0077] 催化剂C1-B前体制备:67g干基含量为90%的 β 沸石(SI值13.01,硅铝分子比=45)、60.9g干基含量为70%拟薄水铝石、4g田菁粉混合均匀,加入8ml浓硝酸和适量水,经混捏、挤条成型。室温养生24小时,90℃条件下12小时烘干,空气气氛中550℃焙烧4小时得到加氢裂化催化剂载体。适量硝酸镍和钨酸铵配制成澄清溶液,通过等体积浸渍后再100℃烘干、560℃空气中焙烧2.5小时,得到催化剂C1-B前体。

[0078] 装填方式:反应器中分上下部床层装填,上部装填催化剂C1-T前体(同催化剂C0前体)8g,下部装填催化剂C1-B前体12g,共20g。

[0079] 将上述催化剂前体在氢气条件下还原到450℃并保持4小时,得到包含有催化剂C1-T和催化剂C1-B的复合床加氢裂化催化剂体系C1。其中催化剂C1-T组成同对比例1催化剂C0组成;催化剂C1-B组成见表2,以重量份数计为:1.5份Ni-5.3份 WO_x /54.6份 β 沸石(SI=13.01)-38.6份 Al_2O_3 。其中 WO_x 的x介于2-3之间,表明其是 WO_2 和 WO_3 的复合相。

[0080] 采用原料1,氮含量14.3ppm,连续注入装填有复合床催化剂体系C1的固定床反应器中。反应条件为:入口温度380℃,氢气分压7.0MPa,LHSV空速1.0小时⁻¹,氢油体积比2000。

[0081] 稳定运行120小时后取样分析,计算可得, C_{11}^+ 芳烃的转化率85.63wt%,所得65-210℃重石脑油馏分中芳烃含量87.24wt%。

[0082] 【实施例2】

[0083] 催化剂C2-T前体制备:同【对比例1】中催化剂C0前体制备。

[0084] 催化剂C2-B前体制备:55.6g干基含量为90%的丝光沸石(SI值10.21,硅铝分子比=28)、71.4g干基含量为70%拟薄水铝石、4g田菁粉混合均匀,加入8ml浓硝酸和适量水,经混捏、挤条成型。室温养生24小时,90℃条件下12小时烘干,空气气氛中500℃焙烧6小时得到加氢裂化催化剂载体。适量硝酸钴和钼酸铵配制成澄清溶液,通过等体积浸渍后再100℃烘干、400℃空气中焙烧4小时,得到催化剂C2-B前体。

[0085] 装填方式:反应器中分上下部床层装填;上部装填催化剂前体C2-T(同催化剂C0前体)16g,下部装填催化剂C2-B前体4g,共20g。

[0086] 将上述催化剂前体在氢气条件下还原到400℃并保持10小时,得到包含有催化剂C2-T和催化剂C2-B的复合床加氢裂化催化剂体系C2。其中催化剂C2-T组成同对比例1催化剂C0组成;催化剂C2-B组成见表2,以重量份数计为:6.6份Co-10.8份MoO_x/41.3份丝光沸石(SI=10.21)-41.3份Al₂O₃。其中MoO_x的x介于2-3之间,表明其是MoO₂和MoO₃的复合相。

[0087] 采用原料1,氮含量14.3ppm,连续注入装填有复合床催化剂体系C2的固定床反应器中。反应条件为:入口温度380℃,氢气分压7.0MPa,LHSV空速1.0小时⁻¹,氢油体积比2000。

[0088] 稳定运行120小时后取样分析,计算可得,C₁₁⁺芳烃的转化率79.17wt%,65-210℃重石脑油馏分中芳烃含量85.84wt%。

[0089] 【实施例3】

[0090] 催化剂C3-T前体制备:同【对比例1】中催化剂C0前体制备。

[0091] 催化剂C3-B前体制备:67g干基含量为90%的MCM-22沸石(SI值6.85,硅铝分子比=32)、86g干基含量为70%拟薄水铝石、4g田菁粉混合均匀,加入8ml浓硝酸和适量水,经混捏、挤条成型。室温养生24小时,90℃条件下12小时烘干,空气气氛中580℃焙烧3小时得到加氢裂化催化剂载体。适量氯铂酸、硝酸镍和钨酸铵配制成澄清溶液,通过等体积浸渍后再100℃烘干、500℃空气中焙烧3小时,得到催化剂C3-B前体。

[0092] 装填方式:反应器中分上下部床层装填,上部装填催化剂前体C3-T(同催化剂C0前体)12g,下部装填催化剂C3-B前体8g,共20g。

[0093] 将上述催化剂前体在氢气条件下还原到500℃并保持2小时,得到包含有催化剂C3-T和催化剂C3-B的复合床加氢裂化催化剂体系C3。其中催化剂C3-T组成同对比例1催化剂C0组成;催化剂C3-B组成见表2,以重量份数计为:0.1份Pt-1.5份Ni-14.8份WO_x/41.8份MCM-22沸石(SI=6.85)-41.8份Al₂O₃。WO_x的x介于2-3之间,表明其是WO₂和WO₃的复合相。

[0094] 采用原料1,氮含量14.3ppm,连续注入装填有复合床催化剂体系C3的固定床反应器中。反应条件为:入口温度380℃,氢气分压7.0MPa,LHSV空速1.0小时⁻¹,氢油体积比2000。

[0095] 稳定运行120小时后取样分析,计算可得,C₁₁⁺芳烃的转化率81.63wt%,所得65-210℃重石脑油馏分中芳烃含量88.65wt%。

[0096] 【实施例4】

[0097] 催化剂C4-T前体制备:同【对比例1】中催化剂C0前体制备。

[0098] 催化剂C4-B前体制备:同【实施例2】中催化剂C2-B前体制备。

[0099] 装填方式:反应器中分上下部床层装填,上部装填催化剂前体C4-T(同催化剂C0前体)10g,下部装填催化剂C4-B前体(同催化剂C2-B前体)前体10g,共20g。

[0100] 将上述催化剂前体在氢气条件下还原到450℃并保持4小时,得到包含有催化剂C4-T和催化剂C4-B的复合床加氢裂化催化剂体系C4。其中催化剂C4-T组成同对比例1催化剂C0组成(见表2);催化剂C4-B组成同实施例2催化剂C2-B组成(见表2)。

[0101] 采用原料2,氮含量7.4ppm,连续注入装填有复合床催化剂体系C4的固定床反应器中。反应条件为:入口温度420℃,氢气分压4.0Mpa,LHSV空速2小时⁻¹,氢油体积比3000。

[0102] 稳定运行120小时后取样分析,计算可得,C₁₁⁺芳烃的转化率88.71wt%,65-210℃重石脑油馏分中芳烃含量95.66wt%。

[0103] 【实施例5】

[0104] 催化剂C5-T前体制备:同【对比例1】中催化剂C0前体制备。

[0105] 催化剂C5-B前体制备:同【实施例3】中催化剂C3-B前体制备

[0106] 装填方式:反应器中分上下部床层装填,上部装填催化剂前体C5-T(同催化剂C0前体)3g,下部装填催化剂C5-B前体(同催化剂C3-B前体)前体17g,共20g。

[0107] 将上述催化剂前体在氢气条件下还原到450℃并保持4小时,得到包含有催化剂C5-T和催化剂C5-B的复合床加氢裂化催化剂体系C5。其中催化剂C5-T组成同对比例1催化剂C0组成(见表2);催化剂C5-B组成同实施例3催化剂C3-B组成(见表2)。

[0108] 采用原料2,氮含量7.4ppm,连续注入装填有复合床催化剂体系C5的固定床反应器中。反应条件为:入口温度390℃,氢气分压6.0Mpa,LHSV空速2小时⁻¹,氢油体积比2500。

[0109] 稳定运行120小时后取样分析,计算可得,C₁₁⁺芳烃的转化率92.58wt%,65-210℃重石脑油馏分中芳烃含量94.65wt%。

[0110] 表2

[0111]

编号	重量, g	组成(重量份)	
C0	20	1.5份Ni-5.3份WO _x /54.6份β沸石(SI=16.48)-37.7份Al ₂ O ₃ -0.90份SiO ₂	
C1	C1-T	8	同C0
	C1-B	12	1.5份Ni-5.3份WO _x /54.6份β沸石(SI=13.01)-38.6份Al ₂ O ₃
C2	C2-T	16	同C0
	C2-B	4	6.6份Co-10.8份MoO _x /41.3份丝光沸石(SI=10.21)-41.3份Al ₂ O ₃
C3	C3-T	12	同C0
	C3-B	8	0.1份Pt-1.5份Ni-14.8份WO _x /41.8份MCM-22沸石(SI=6.85)-41.8份Al ₂ O ₃
C4	C4-T	10	同C0
	C4-B	10	同C2-B
C5	C5-T	3	同C0
	C5-B	17	同C3-B