



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101348406 B

(45) 授权公告日 2011.08.17

(21) 申请号 200710043945.1

(22) 申请日 2007.07.18

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号
专利权人 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 刘仲能 王建强 侯闽渤 王德举
赵多 吴征

(74) 专利代理机构 上海东方易知识产权事务所
31121

代理人 沈原

(51) Int. Cl.

C07C 4/06 (2006.01)

B01J 23/755 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1151877 C, 2004.06.02, 全文.

CN 100335165 C, 2007.09.05, 全文.

徐士伟, 储伟等. 溶胶凝胶法制备甲醇裂解
铜系催化剂. 《化学研究与应用》. 2005, 第 17 卷
(第 1 期), 全文.

审查员 张靖

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

用于裂解碳九及其以上烃加氢的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于裂解碳九及其以上烃加氢的方法, 主要解决现有技术中存在的加氢活性低、烯烃转化率低、双烯加氢率低的技术问题。本发明通过采用用于裂解碳九及其以上烃加氢的方法, 以碳九及其以上烃原料油和氢气为原料, 在反应温度为 30 ~ 100℃, 反应压力为 2.0 ~ 3.5MPa, 原料油空速为 1.0 ~ 2.5 小时⁻¹, 氢 / 油体积比为 100 ~ 400 : 1 的条件下, 原料与催化剂接触反应, 使原料油中的双烯烃、链烯基芳烃、茚、双环戊二烯等不饱和组分转化成饱和烃或烷基芳烃, 其中所用的催化剂以重量百分比计包括以下组分: a) 5 ~ 75% 的镍或其氧化物; b) 余量的载体氧化铝; 其中载体氧化铝的前驱体为铝溶胶, 镍的前驱体为选自醋酸镍、氯化镍或镍氨络合物中的至少一种的技术方案较好地解决了该问题, 可用于裂解碳九及其以上烃加氢利用的工业生产中。

1. 用于裂解碳九及其以上烃加氢的方法,以碳九及其以上烃原料油和氢气为原料,在反应温度为 $30 \sim 100^{\circ}\text{C}$,反应压力为 $2.0 \sim 3.5\text{MPa}$,原料油空速为 $1.0 \sim 2.5$ 小时⁻¹,氢/油体积比为 $100 \sim 400 : 1$ 的条件下,原料与催化剂接触反应,使原料油中的双烯烃、链烯基芳烃、茛、双环戊二烯不饱和组分转化成饱和烃或烷基芳烃,其中所用的催化剂以重量百分比计包括以下组分:

a) $5 \sim 75\%$ 的镍或其氧化物;

b) 余量的载体氧化铝;

其中载体氧化铝的前驱体为铝溶胶,镍的前驱体为选自醋酸镍、氯化镍或镍氨络合物中的至少一种;催化剂采用溶胶-凝胶法制备,通过在氧化铝溶胶中加入镍组分,静止老化溶胶得到催化剂。

2. 根据权利要求 1 所述用于裂解碳九及其以上烃加氢的方法,其特征在于反应温度为 $35 \sim 80^{\circ}\text{C}$,反应压力为 $2.5 \sim 3.0\text{MPa}$,原料油空速为 $1.5 \sim 2.0$ 小时⁻¹,氢/油体积比为 $200 \sim 300 : 1$ 。

3. 根据权利要求 1 所述用于裂解碳九及其以上烃加氢的方法,其特征在于催化剂以重量百分比计,镍或其氧化物用量为 $20 \sim 40\%$ 。

用于裂解碳九及其以上烃加氢的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于裂解碳九及其以上烃加氢的方法。

背景技术

[0002] 裂解碳九及其以上馏分组成不稳定、胶质含量高、杂质较多。裂解碳九及其以上烃含有大量可聚合的活性组分,主要有苯乙烯及其衍生物、双环戊二烯及其衍生物、茚及其衍生物等。裂解碳九及其以上烃加氢脱烷基增产 BTX 芳烃催化剂体系要求工作温度在 350 ~ 500℃。如此高的反应温度势必引起裂解碳九及其以上烃中的活性组分迅速聚合并生焦积碳,严重影响加氢脱烷基催化剂的活性和寿命。因此,裂解碳九及其以上烃首先通过加氢处理去除其中的易聚合组分成为裂解碳九及其以上烃加氢利用的重要步骤。

[0003] 中国专利 CN1644656A 中公开了一种加氢催化剂及其工艺和应用。该催化剂重量百分比组成为 NiO 10 ~ 30%, Al₂O₃ 70 ~ 90%。该催化剂适用于含二烯烃和苯乙烯及其衍生物的馏分油,反应工艺条件为温度 50 ~ 200℃,压力 2.0 ~ 4.0MPa,液体空速 1 ~ 10 小时⁻¹,氢油体积比为 H₂/油 = 100 ~ 300,采用该催化剂和工艺可直接加氢制备高芳烃溶剂油和高辛烷值汽油。该催化剂的缺点是催化剂载体的制备过程复杂,载体需在 600 ~ 700℃ 通入水蒸气扩孔 1 ~ 4 小时,然后焙烧,才可得到高比表面、大孔的载体。

[0004] 中国专利 CN1218822A 中公开了一种选择性加氢催化剂。该催化剂由 5 ~ 25 重% 的 NiO, 0.1 ~ 2.0 重% 的锂或碱土金属(优选镁),以及余量的氧化铝组成,适用于含双烯烃的馏分油,特别是裂解汽油的全馏分油的选择性加氢过程。该催化剂的缺点是催化剂的比表面积较低(60 ~ 85 米²/克),孔体积较小(0.28 ~ 0.36 毫升/克),反应活性相对较低,反应温度较高(80 ~ 160℃)。

[0005] 中科院山西煤化所和燕山石化合作开发应用的 Ni/Al₂O₃ 催化剂针对裂解碳九及其以上烃中的 70% 的馏分加氢结果双烯值依然高于 2 克碘/100 克油,溴价超过 20 克溴/100 克油。入口反应温度超过 100℃。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是现有技术中存在的催化剂加氢活性低、烯烃转化率低、双烯加氢率低的技术问题,提供一种新的用于裂解碳九及其以上烃加氢的方法。该方法具有催化剂加氢活性高、烯烃转化率高、双烯加氢率高的优点。

[0007] 为了解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:一种用于裂解碳九及其以上烃加氢的方法,以碳九及其以上烃原料油和氢气为原料,在反应温度为 30 ~ 100℃,反应压力为 2.0 ~ 3.5MPa,原料油空速为 1.0 ~ 2.5 小时⁻¹,氢/油体积比为 100 ~ 400 : 1 的条件下,原料与催化剂接触反应,使原料油中的双烯烃、链烯基芳烃、茚、双环戊二烯不饱和组分转化成饱和烃或烷基芳烃,其中所用的催化剂以重量百分比计包括以下组分:a) 5 ~ 75% 的镍或其氧化物;b) 余量的载体氧化铝;其中载体氧化铝的前驱体为铝溶胶,镍的前驱体为选自醋酸镍、氯化镍或镍氨络合物中的至少一种;催化剂采用溶胶-凝胶法制备,通

过在氧化铝溶胶中加入镍组分,静止老化溶胶得到催化剂。

[0008] 上述技术方案中,反应温度优选范围为 35 ~ 80℃,反应压力优选范围为 2.5 ~ 3.0MPa,原料油空速优选范围为 1.5 ~ 2.0 小时⁻¹,氢/油体积比优选范围为 200 ~ 300 : 1,其中所用的催化剂以重量百分比计镍或其氧化物用量优选范围为 20 ~ 40%。

[0009] 本发明提出了一种不同于现有技术的用于裂解碳九及其以上烃加氢的方法。采用本发明的技术方案在反应温度为 35 ~ 80℃,反应压力为 2.5 ~ 3.0MPa,原料油空速为 1.5 ~ 2.0 小时⁻¹,氢/油体积比为 200 ~ 300 : 1 的条件下,原料与催化剂接触反应,使原料中的双烯烃、链烯基芳烃、茚、双环戊二烯等不饱和组分转化成饱和烃或烷基芳烃等,产品的芳烃损失率为 0 ~ 3%,反应绝热温升为 35 ~ 100℃,出口溴价平均值 3 ~ 10 克溴/100 克油,出口双烯平均值为 0 ~ 0.3 克碘/100 克油,双烯加氢率可达 98.0%,其中所用的催化剂为高活性 Ni/Al₂O₃ 催化剂,取得了较好的技术效果。

[0010] 本发明高活性 Ni/Al₂O₃ 催化剂采用溶胶-凝胶法制备,即通过在氧化铝溶胶中加入镍组分得到一种 Ni/Al₂O₃ 催化剂。应用该方法能够提高催化剂的可还原度,减少镍铝尖晶石的生成。利用该方法可以在溶胶中分散更多的镍组分,得到高镍含量的催化剂;通过静止老化溶胶或加入的镍组分的 pH 值控制溶胶原级粒子的二次聚合得到大孔径的镍催化剂;纳米溶胶粒子提供了大量的表面积以分散镍组分,得到高分散高活性的镍基催化剂;催化剂上的 ~ 3 纳米的孔径提供了小晶粒镍粒子的“镶嵌空间”,束缚了镍粒子的迁移,提高了催化剂的稳定性。

[0011] 下面通过实施例对本发明作进一步的阐述,但是这些实施例无论如何都不对本发明的范围构成限制。

[0012] 具体实施方式

[0013] 【实施例 1】

[0014] 用硝酸在 [H⁺]/[AlOOH] 摩尔比为 0.25 的条件下,将拟薄水铝石粉胶溶 24 小时,得到氧化铝固含量为 5% 的氧化铝溶胶,保持溶胶温度为 60℃。将氯化镍溶于适量的水,得到 0.10 克镍/毫升的镍盐水溶液。将适量的镍盐水溶液加入到氧化铝溶胶中,在 60℃ 下老化 24 小时,再经干燥即得到相应的催化剂前驱体。催化剂前驱体在 400℃ 焙烧 4 小时得到氧化型 NiO/Al₂O₃ 催化剂,镍含量为 50.0%,记为催化剂 1。

[0015] 【实施例 2】

[0016] 催化剂的制备及操作条件同实施例 1,只是改变镍盐水溶液的前驱体为醋酸镍,镍盐水溶液的浓度为 0.04 克镍/毫升,镍含量为 50.0%,记为催化剂 2。

[0017] 【实施例 3】

[0018] 用硝酸在 [H⁺]/[AlOOH] 摩尔比为 0.25 的条件下,将拟薄水铝石粉胶溶 24 小时,得到氧化铝固含量为 5% 的氧化铝溶胶,保持溶胶温度为 60℃。以摩尔比计,碱式碳酸镍:氨水:碳酸铵 = 1 : 6.0 : 1.5,加入适量的水,得到 0.10 克镍/毫升的镍氨络合液。将镍氨络合液加入到氧化铝溶胶,在 95℃ 下将络合镍离子加热分解 8 小时,再经干燥或过滤即得到相应的催化剂前驱体。催化剂前驱体在 400℃ 焙烧 4 小时得到氧化型 NiO/Al₂O₃ 催化剂,镍含量为 50.0%,记为催化剂 3。

[0019] 【比较例 1】

[0020] 在 1307 毫升浓度为 0.6 摩尔/升的 Al(NO₃)₃·9H₂O 水溶液中加入 0.10 克镍/毫

升的硝酸镍水溶液,以 3 摩尔 / 升的氨水溶液逐滴加入上述混合溶液中,控制最终 pH 值为 8 ~ 9,反应温度为 40℃,所得沉淀在母液中陈化 24 小时,经过滤、洗涤、干燥,得到 Ni/Al₂O₃ 催化剂前驱体。催化剂前驱体在 400℃焙烧 4 小时得到氧化型 NiO/Al₂O₃ 催化剂,镍含量为 50.0%,记为催化剂 4。

[0021] 【实施例 4】

[0022] 裂解碳九及其以上馏分受乙烯装置分离流程的影响,各厂家的产品性质存在很大差异,两种不同的裂解碳九及其以上烃 (C₉⁺-I, C₉⁺-II) 的具体组分见表 1。

[0023] 将实施例 1 ~ 3 和比较例 1 得到的催化剂在 450℃用氢气还原 24 小时。加氢反应选用绝热固定床反应器,工艺条件为:入口温度 35 ~ 80℃,压力 3.0MPa,新鲜油空速 LHSV = 1.5 小时⁻¹,氢油体积比 H₂/原料油 = 300 : 1,采用裂解碳九及其以上烃 -I 为原料油,实验结果见表 2。

[0024] 表 1

[0025]

项目/名称	裂解碳九及其以上烃-I	裂解碳九及其以上烃-II
	(C ₉ ⁺ -I)	(C ₉ ⁺ -II)
饱和烷基苯 (%)	47.0	10.8
苯乙烯及其衍生物 (%)	0.8	30.7
茚及其衍生物 (%)	0.3	16.6
茚满及其衍生物 (%)	19.8	0.3
双环戊二烯及其衍生物 (%)	19.1	29.0
四氢双环戊二烯 (%)	5.6	0
萘 (%)	2.4	9.9
萘满 (%)	0.5	0
总芳烃 (%)	73.0	70.1
活性组分 (%)	45.5	76.6
颜色	水白色	黄色
溴价 (克溴/100 克油)	32.4	117.6
双烯 (克碘/100 克油)	1.0	5.8
胶质 (毫克/100 毫升)	32	4000
密度 (克/毫升)	0.92	0.94

[0026] 【实施例 5】

[0027] 催化剂的制备及工艺操作条件同实施例 4,只是改变裂解碳九及其以上烃 -II 为原料油,实验结果见表 3。

[0028] 表 2

[0029]

催化剂 编号	入口温度 (°C)	绝热温升 (°C)	产品溴价 (克溴/100 克油)	产品双烯 (克碘/100 克油)	双烯加氢率 (%)	运转时间 (小时)
催化剂 1	35	30	15.0	0.15	85.0	400
	65	60	9.0	0.04	96.0	400
催化剂 2	35	40	14.0	0.10	90.0	400
	65	65	8.6	0.04	96.0	400
催化剂 3	35	34	12.0	0.08	92.0	400
	65	76	8.0	0.02	98.0	400
催化剂 4	35	30	23.0	0.25	75.0	200
	65	40	20.0	0.15	85.0	200

[0030] 表 3

[0031]

催化剂 编号	入口温度 (°C)	绝热温升 (°C)	产品溴价 (克溴/100 克油)	产品双烯 (克碘/100 克油)	双烯加氢率 (%)	运转时间 (小时)
催化剂 1	35	50	25	0.25	96.0	400
	65	80	16	0.07	99.0	400
催化剂 2	35	60	14.0	0.15	97.4	400
	65	82	9.0	0.07	98.8	400
催化剂 3	35	68	15.0	0.1	98.3	400
	65	95	7.5	0.04	99.3	400
催化剂 4	35	32	20	0.5	91.4	200
	65	52	18	0.4	93.1	200