



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103878020 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 30

(21) 申请号 201410153394. 4

C10G 45/64(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 04. 17

(56) 对比文件

(73) 专利权人 中国华电集团科学技术研究总院有限公司

CN 1721074 A, 2006. 01. 18,

CN 103059941 A, 2013. 04. 24,

地址 100077 北京市东城区永定门西滨河路8号院7号楼中海地产广场东塔11层

CN 1335364 A, 2002. 02. 13,

CN 103071527 A, 2013. 05. 01,

专利权人 中国石油大学(华东)

WO 2008/019579 A1, 2008. 02. 21,

(72) 发明人 柳云骥 马跃龙 胡小夫 潘原 柴永明 姚小强 肖可勤 刘晨光

审查员 李延

(74) 专利代理机构 东营双桥专利代理有限责任公司 37107

代理人 侯玉山

(51) Int. Cl.

B01J 29/85(2006. 01)

B01J 29/78(2006. 01)

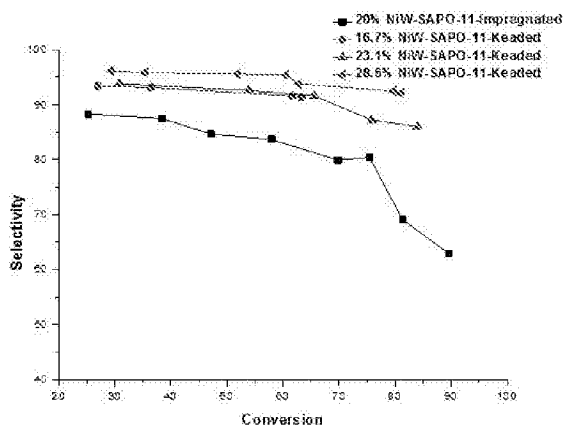
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

一种高选择性非贵金属长链烷烃异构化催化剂的制备及应用方法

(57) 摘要

本发明涉及一种高选择性非贵金属长链烷烃异构化催化剂及其制备方法。该催化剂含有SAPO-11/31/41或改性ZSM-22/23分子筛、第VIB族和/或VIII族加氢活性金属组分及无机耐熔氧化物等。该催化剂制备过程是首先制备多孔的CoMoNiW的氧化物,合成SAPO-11/31/41或对ZSM-22/23进行改性;其次将分子筛和无机耐熔氧化物混合并加入胶溶剂、水、助挤剂等挤压成膏状物;然后将CoMoNiW的氧化物和膏状物混捏挤条成型;最后经干燥和焙烧后即得到催化剂。本发明可用于制备不同加氢活性组分含量尤其是高加氢组分含量的催化剂。采用本发明制备的催化剂以非贵金属为加氢组分,比表面积和孔径大,催化剂孔道通畅,适用于C7以上长链烷烃异构化反应,具有较好的活性和非常高异构化选择性。



1. 一种高选择性非贵金属长链烷烃异构化催化剂的制备方法,其特征在于,以催化剂的重量为基准,其组成如下:分子筛:30%~60%,加氢活性金属的氧化物:10%~30%,无机耐熔氧化物:20%~40%;所述的分子筛为 SAPO-11/31/41、ZSM-22/23、ZSM-5、 β 、丝光沸石分子筛中的一种或多种;所述的加氢活性金属氧化物为 Co、Mo、Ni、W 的氧化物中两种或者三种组成的复合氧化物;无机耐熔氧化物为氧化铝、氧化钛、氧化硼、氧化镁、氧化锆或者粘土中的一种或几种;具体制备步骤如下:

(1)、将分子筛、无机耐熔氧化物或者其前身物混合,然后加胶溶剂、助挤剂和水,一起充分混捏为可塑膏状物;

(2)、将可塑膏状物和加氢活性金属氧化物混捏,挤条成型,干燥、焙烧后即得催化剂;所述的干燥温度为 80~140℃,干燥时间 2~12h;焙烧条件如下:焙烧温度 200~400℃,焙烧时间为 2~8h。

2. 根据权利要求 1 所述的高选择性非贵金属长链烷烃异构化催化剂的制备方法,其特征在于,所述的胶溶剂为硝酸或盐酸水溶液,其加入量为折纯后占载体重量的 1~5%。

3. 根据权利要求 1 所述的高选择性非贵金属长链烷烃异构化催化剂的制备方法,其特征在于,所述的无机耐熔氧化物优选为氧化铝,其前身物选自薄水铝石、拟薄水铝石、一水硬铝石、三水铝石和拜铝石中的一种或多种。

4. 根据权利要求 3 所述的高选择性非贵金属长链烷烃异构化催化剂的制备方法,其特征在于,所述的氧化铝为大孔氧化铝干胶,其比表面积为 200~300m²/g,孔容为 0.3~0.6ml/g。

5. 根据权利要求 1 所述的高选择性非贵金属长链烷烃异构化催化剂的制备方法,其特征在于,所述的加氢活性金属氧化物为采用钴、钼、镍、钨的化合物经水热反应制备的具有介孔结构的氧化物,反应温度为 50~200℃,反应时间 4~48h;所述介孔结构的氧化物的比表面积为:50~200m²/g,孔容:0.1~0.3ml/g。

6. 根据权利要求 5 所述的高选择性非贵金属长链烷烃异构化催化剂的制备方法,其特征在于,所述的钴、镍、钼、钨的化合物分别为硝酸钴、碱式碳酸镍/硝酸镍、七钼酸铵/四钼酸铵/氧化钼、偏钨酸铵。

7. 根据权利要求 5 所述的高选择性非贵金属长链烷烃异构化催化剂的制备方法,其特征在于,所述的水热反应中还可以加入淀粉或者田菁粉,其加入量为金属化合物重量的 1~5%。

8. 根据权利要求 1-7 任一所述的高选择性非贵金属长链烷烃异构化催化剂的制备方法,其特征在于,当所述的分子筛选择 ZSM-22/23 时,需要对其进行改性,改性的方法有高温焙烧、EDTA 或者 NH₄F 水热处理;其中高温焙烧的方法为:将分子筛 ZSM-22/23 在温度 600~900℃焙烧 2~8h 即得改性的分子筛 ZSM-22/23;EDTA 或者 NH₄F 水热处理的方法为:分子筛 ZSM-22/23 加入 EDTA 或者 NH₄F 的水溶液中反应,然后经过滤、洗涤、干燥及焙烧得到改性的分子筛 ZSM-22/23,其中 EDTA 或者 NH₄F 水热处理的温度为 60~100℃,处理时间 2~12h,EDTA 或者 NH₄F 水溶液浓度为 0.02~0.4mol/L,反应的固液比 1:5~1:20。

9. 根据权利要求 8 所述的高选择性非贵金属长链烷烃异构化催化剂的制备方法,其特征在于,所述得到的催化剂性质如下:孔容:0.10~0.30ml/g,比表面积为 150~300m²/g,堆积密度为 0.65~1.1g/ml。

10. 根据权利要求 1-9 任一权利要求制备的高选择性非贵金属长链烷烃异构化催化剂的应用方法,其特征在于,所述的催化剂在使用前需要进行预硫化,以 1~5wt%CS₂的环己烷溶液或航空煤油为预硫化油,预硫化时间 2~24h,预硫化温度为 180~360℃;然后对 C₇ 以上长链烷烃或者含有大量长链烷烃的油品进行加氢异构化反应,反应条件为:氢气压力 1~15Mpa,温度 250~400℃,体积空速 0.5~4h⁻¹,氢油体积比 200~1000。

一种高选择性非贵金属长链烷烃异构化催化剂的制备及应用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及异构化催化剂的制备以及应用领域,具体地说是一种高选择性非贵金属长链烷烃异构化催化剂的制备及应用方法。

背景技术

[0002] 将 C_5/C_6 正构烷烃转化成异构烷烃,是生产高辛烷值清洁汽油的有效方法。常用的轻烃异构化方法是采用分子筛基双功能催化剂在 $220\sim 300^\circ\text{C}$ 进行临氢异构化反应。常用的分子筛有 X、Y 及丝光沸石等。

[0003] 对于 C_7 以上的正构烷烃,如果使用上述分子筛基催化剂进行异构化反应,则催化剂裂解活性太高,将导致反应产物的液收降低,过程的选择性低。研究表明,具有十元环孔道结构的 SAPO-11/31/41、ZSM-22/23 分子筛由于其独特的孔道结构和温和的酸性,具有优异的烷烃异构化选择性。与 SAPO-11/31/41 分子筛为载体的催化剂相比,以 ZSM-22/23 分子筛为载体的催化剂烷烃异构化选择性稍差,但活性高。为提高异构化催化剂的选择性,人们通常对分子筛载体进行改性,调节其酸强度和酸密度,可以在合成分子筛时调节硅铝比,以及在分子筛合成以后通过水热处理、高温热处理、化学试剂脱铝等方法调变其酸性。

[0004] 据报道,长链烷烃异构化跟短链烷烃异构化的反应机理是不同的。一般认为,当碳原子数超过 8 个以后,其异构化反应机理都是按照锁钥机理进行,异构化反应主要在分子筛孔口和外表面进行。

[0005] 烷烃异构化催化剂是双功能催化剂,由加氢脱氢组分和酸性载体两部分组分。加氢脱氢组分有很多种:包括 1) 单金属或多金属复合体系,如 Pt、Ni 等,催化剂在使用前需要用氢气还原;2) 过渡金属硫化物体系,催化剂在使用前需要预硫化;3) 过渡金属的碳化物、氮化物、磷化物等。值得注意的是过渡金属 Co/Mo/Ni/W 的硫化物,在用于柴油加氢时,除可以降低柴油凝点外,还有脱硫、脱氮和芳烃饱和的功能。

[0006] 以贵金属为加氢脱氢组分时,催化剂的活性和选择性高,但是催化剂制备成本高,而且不抗硫,不能用于硫含量较高的柴油或者润滑油异构降凝过程中。

[0007] 含有 SAPO-11/31/41、ZSM-22/23 等分子筛的载体,与不含分子筛的载体相比,孔容和比表面一般会有较大程度的下降,当载体中分子筛含量较高时,采用浸渍法浸渍时,催化剂负载量是非常有限的,而且负载后会造成催化剂比表面积和孔容的大幅下降,影响催化剂的活性和选择性。

[0008] SAPO-11 分子筛在烷烃异构化反应上表现出了优异的性能,USP5833837、USP5135638 等报道了利用 SAPO-11 为载体生产润滑油的方法。

[0009] CN97116407. x 公开了一种柴油异构降凝催化剂,其加氢活性组分含量较高。催化剂采用浸渍法制备,由于催化剂中活性金属含量高,特别是分子较大的氧化物的含量也较高,导致部分活性组分会堵塞分子筛的孔道。

[0010] CN1352231A 公开了一种柴油异构降凝催化剂,采用浸渍的方法负载氧化镍和 / 或

氧化物,其中氧化镍 1%~6%,氧化钨 0~15%。当催化剂不含氧化钨,仅含少量氧化镍时,催化剂的加氢精制性能不理想,而采用浸渍法制备的催化剂中含氧化钨(加氢组分负载量提高)时,催化剂的比表面明显降低,降凝效果比仅含氧化镍的催化剂效果要差。

发明内容

[0011] 针对现有技术的不足,本发明提供了一种活性高、选择性好的非贵金属长链烷烃异构化催化剂的制备方法及应用方法,该催化剂克服了贵金属不抗硫的缺点,同时克服了浸渍法对于催化剂负载量的限制以及对催化剂比表面积和孔容大幅减小的影响,对原料中的 S、N 含量要求不那么苛刻,用于长链烷烃异构化反应,选择性非常高。

[0012] 首先,给出长链烷烃异构化催化剂的制备方法:以催化剂的重量为基准,其组成如下:分子筛:30%~60%,加氢活性金属的氧化物:10%~30%,无机耐熔氧化物:20%~40%;所述的分子筛为 SAPO-11/31/41、ZSM-22/23、ZSM-5、 β 、丝光沸石分子筛中的一种或多种(采用分子筛作为异构化催化剂的酸性组分,尤其是具有十元环一维孔道的 SAPO-11/31/41、ZSM-22/23 分子筛,由于其特殊的孔道结构和温和的酸性,这类分子筛的选择性非常好);所述的加氢活性金属氧化物为 Co、Mo、Ni、W 的氧化物中两种或三种组成的复合氧化物(Co、Mo、Ni、W 等非贵金属做加氢组分,是因为上述非贵金属抗硫性能比较好,而且用于柴油降凝时,还有脱硫、脱氮、芳烃饱和的功能);无机耐熔氧化物为氧化铝、氧化钛、氧化硼、氧化镁、氧化锆或者粘土中的一种或几种;具体制备步骤如下:

[0013] (1)、将分子筛、无机耐熔氧化物或者其前身物混合,然后加胶溶剂、助挤剂和水,一起充分混捏为可塑膏状物。

[0014] (2)、将可塑膏状物和加氢活性金属氧化物混捏,挤条成型,干燥、焙烧后即得催化剂;所述的干燥温度为 80~140℃,干燥时间 2~12h;焙烧条件如下:焙烧温度 200~400℃,焙烧时间为 2~8h。催化剂形状(截面形状)可以为圆形、四边形、三角形、三叶草形或四叶草形等,也可以是这些形状的变形。

[0015] 上述方案可进一步优选为:

[0016] 胶溶剂优选为硝酸或盐酸水溶液,其加入量为折纯后占载体重量的 1~5%。胶溶剂是能够使混合物胶溶的物质,也可以在硅溶胶、碱性氧化物或酸性化合物(比如硫酸、醋酸、柠檬酸)等中选择,此处载体即分子筛、无机耐熔氧化物或者其前身物的混合物。

[0017] 无机耐熔氧化物优选为氧化铝,其前身物选自薄水铝石、拟薄水铝石、一水硬铝石、三水铝石和拜铝石中的一种或多种。

[0018] 氧化铝优选为大孔氧化铝干胶,其比表面积为 200~300m²/g,孔容为 0.3~0.6ml/g。

[0019] 加氢活性金属氧化物为采用钴、钼、镍、钨的化合物经水热反应制备的具有介孔结构的氧化物,反应温度为 50~200℃,反应时间 4~48h;介孔结构的氧化物的比表面积为:50~200m²/g,孔容:0.1~0.3ml/g。

[0020] 钴、镍、钼、钨的化合物分别优选为硝酸钴、碱式碳酸镍 / 硝酸镍、七钼酸铵 / 四钼酸铵 / 氧化钼以、偏钨酸铵。

[0021] 水热反应中还可以加入淀粉或者田菁粉,其加入量为金属化合物重量的 1~5%。

[0022] 为提高异构化催化剂的选择性,当所述的分子筛选择 ZSM-22/23 时,需要对其进行改性,改性的方法有高温焙烧、EDTA 或者 NH₄F 水热处理;其中高温焙烧的方法为:将分子

筛 ZSM-22/23 在温度 600~900℃ 焙烧 2~8h 即得改性的分子筛 ZSM-22/23 ;EDTA 或者 NH_4F 水处理的方法为 :分子筛 ZSM-22/23 加入 EDTA 或者 NH_4F 的水溶液中反应,然后经过滤、洗涤、干燥及焙烧得到改性的分子筛 ZSM-22/23,其中 EDTA 或者 NH_4F 水处理的温度为 60~100℃,处理时间 2~12h,EDTA 或者 NH_4F 水溶液浓度为 0.02~0.4mol/L,反应的固液比 1:5~1:20。

[0023] 上述制备方法得到的催化剂性质控制如下 :孔容 :0.10~0.30ml/g,比表面积为 150~300 m^2/g ,堆积密度为 0.65~1.1g/ml。上述参数的催化剂的异构化效果较佳。

[0024] 接着,提供一种上述制备方法制备的长链烷烃异构化催化剂的应用方法,催化剂在使用前需要进行预硫化,以 1~5wt% CS_2 的环己烷溶液或航空煤油为预硫化油,预硫化时间 2~24h,预硫化温度为 180~360℃ ;然后对 C_7 以上长链烷烃或者含有大量长链烷烃的油品进行加氢异构化反应,反应条件为 :氢气压力 1~15Mpa,温度 250~400℃,体积空速 0.5~4 h^{-1} ,氢油体积比 200~1000。

[0025] 本发明中非贵金属加氢组分不是采用浸渍的方式负载到载体上的,而是采用混捏的方法将分子筛跟过渡金属氧化物紧密接触,该方法有诸多优点 :1) 采用混捏法制备的催化剂,催化剂中过渡金属氧化物的含量可以达到比较高的水平,提高了催化剂的加氢性能。2) 采用混捏法制备的催化剂,与浸渍法制备的催化剂相比,其比表面积和孔容比较大,有利于催化剂活性和选择性的提高。3) 采用浸渍法制备催化剂时,分子筛的很多孔口将被金属组分给堵住,而采用混捏的方法,使得分子筛的孔道较为通畅,有利烷烃异构化选择性的提高。

附图说明

[0026] 图 1 :SAPO-11 基催化剂异构化选择性随转化率的变化曲线 ;

[0027] 图 2 :ZSM-22 基催化剂异构化选择性随转化率的变化曲线。

具体实施方案

[0028] 下面结合附图和实例对本发明作进一步的详细描述 :下面的实施例将就本发明提供的方法予以进一步的说明和阐述,但不应认为本发明仅局限于以下的实施例中。

[0029] 本发明催化剂是采用 10ml 固定床微型反应器以 nC_{14} 为原料进行评价,催化剂装填量为 10ml。进料前对催化剂进行预硫化,使催化剂上的金属由氧化态变为硫化态。预硫化油 :3wt% CS_2 -环己烷,预硫化条件 :300℃,4Mpa,预硫化 8h,体积空速 1.5 h^{-1} 。产物冷凝后在气相色谱仪上定量分析。

[0030] 实施例 1

[0031] 一种高选择性非贵金属长链烷烃异构化催化剂的制备方法如下 :

[0032] (1) 合成 SAPO-11 分子筛,摩尔配比 : Al_2O_3 : P_2O_5 :DPA :0.3 SiO_2 :60 H_2O 。

[0033] 混合 250g 水和 47.6gSB 粉,搅拌 ;混合 77.5g 磷酸和 80g 水滴加到 SB 粉与水的混合液中去,滴加完搅拌 4h 以上 ;然后滴加模板剂二正丙胺 34.7g,搅拌 2 小时以上,然后滴加 23.3g 硅溶胶(SiO_2 含量 26%),搅拌 2 小时以上,装釜,200℃ 晶化 48h,然后离心、洗涤,120℃ 下过夜干燥,550℃ 下焙烧 24h。

[0034] (2) 按照 Ni/W 原子比 1:1 的比例,将 44.4g 碱式碳酸镍、76.55g 偏钨酸铵,加入到

500ml 蒸馏水中,再加入 10g 田菁粉,150℃下搅拌反应 5 小时后,冷却,过滤,120℃干燥 12h 得 NiW 复合氧化物。

[0035] (3) 将合成的 35g SAPO-11 分子筛和 15g SB 粉充分混合,添加 3g 田菁粉(催化剂总重的 5wt%),滴加 2wt% 的硝酸水溶液,挤压成膏状物。

[0036] (4) 将膏状物和 10g 粉碎后的 NiW 复合氧化物混捏,挤条成型,120℃干燥 8h,375℃焙烧 4h 得催化剂,催化剂中 NiW 氧化物,分子筛和 SB 粉的比例为 2:7:3。

[0037] 反应结果见表 1、图 1。从表 1、图 1 中可以看出,采用混捏法制备的催化剂 16.7%NiW-Keaded 的异构化选择性高,比等体积浸渍法制备的催化剂 20%NiW-Impregnated 的异构化选择性高很多。

[0038] 实施例 2

[0039] 基本情况同实施例 1,不同的是催化剂中 NiW 复合氧化物,分子筛及 SB 粉的比例为 3:7:3,取 15g NiW 复合氧化物参与混捏。

[0040] 反应结果见表 1、图 1。从表 1、图 1 中可以看出,采用混捏法制备的催化剂 23.1%NiW-Keaded 的异构化选择性高,比等体积浸渍法制备的催化剂 20%NiW-Impregnated 的异构化选择性高很多。

[0041] 实施例 3

[0042] 基本情况同实施例 1,不同的是催化剂中 NiW 复合氧化物,分子筛及 SB 粉的比例为 4:7:3,取 20g NiW 复合氧化物参与混捏。

[0043] 反应结果见表 1、图 1。从表 1、图 1 中可以看出,采用混捏法制备的催化剂 28.6%NiW-Keaded 的异构化选择性高,比等体积浸渍法制备的催化剂 20%NiW-Impregnated 的异构化选择性高很多。

[0044] 实施例 4

[0045] 本发明催化剂的制备方法如下:

[0046] (1) ZSM-22 分子筛先在 550℃下焙烧 12h 脱出模板剂,然后进行离子交换。向 1L 水中添加 80g 硝酸铵(硝酸铵水溶液浓度为 1mol/L),然后再添加 100gZSM-22 分子筛,80℃交换 4h 后过滤、洗涤、干燥,550℃下焙烧 4h 重复 3 次。

[0047] (2) 按照 Ni/Mo/W 原子比 2:1:1 的比例,将 88.7g 碱式碳酸镍、53.1g 偏钨酸铵、76.6g 钼酸铵,加入到 500ml 蒸馏水中,再加入 15g 田菁粉等,150℃下搅拌反应 5 小时后,冷却,过滤,干燥得 NiMoW 复合氧化物。

[0048] (3) 取 700℃焙烧后的 15g ZSM-22 分子筛和 20g SB 粉充分混合,添加催化剂重量 5wt% 的田菁粉,滴加 2wt% 的硝酸水溶液,挤压成膏状物。

[0049] (4) 将膏状物和 15g NiMoW 复合氧化物混捏,挤条成型,120℃干燥 8h,375℃焙烧 4h 得催化剂,催化剂中 NiMoW 复合氧化物,分子筛和 SB 粉的质量比为 3:3:4。

[0050] 反应结果见表 2、图 2。从表 2、图 2 中可以看出,采用混捏法制备的催化剂 30%NiMoW-Keaded 的异构化选择性高,比等体积浸渍法制备的催化剂 20%NiMoW-Impregnated 的异构化选择性高很多。

[0051] 实施例 5

[0052] 催化剂制备方法同实施例 5,不同的是催化剂中 NiMoW 复合氧化物与分子筛和 SB 粉的质量比为 2:3:4,取 10g NiMoW 复合氧化物参与混捏。

[0053] 反应结果见表 2、图 2。从表 2、图 2 中可以看出,采用混捏法制备的催化剂 22.2%NiMoW-Keaded 的异构化化选择性高,比等体积浸渍法制备的催化剂 20%NiMoW-Impregnated 的异构化选择性高很多。

[0054] 实施例 6

[0055] 一种高选择性非贵金属长链烷烃异构化催化剂的制备方法如下:

[0056] (1) ZSM-22 分子筛先在 550℃下焙烧 12h 脱出模板剂,然后进行离子交换。向 1L 水中添加 80g 硝酸铵(硝酸铵水溶液浓度为 1mol/L),然后再添加 100gZSM-22 分子筛,80℃交换 4h 后过滤、洗涤、干燥,550℃下焙烧 4h 重复 3 次。

[0057] (2) ZSM-22 分子筛的改性:采用高温焙烧的方法,700℃焙烧 2h。

[0058] (3) 按照 Ni/Mo/W 原子比 2:1:1 的比例,将 88.7g 碱式碳酸镍、53.1g 偏钨酸铵、76.6g 钼酸铵,加入到 500ml 蒸馏水中,再加入 15g 田菁粉等,150℃下搅拌反应 5 小时后,冷却,过滤,干燥得 NiMoW 复合氧化物。

[0059] (4) 取 700℃焙烧后的 15g ZSM-22 分子筛和 20g SB 粉充分混合,添加催化剂重量 5wt% 的田菁粉,滴加 2wt% 的硝酸水溶液,挤压成膏状物。

[0060] (5) 将膏状物和 15g NiMoW 复合氧化物混捏,挤条成型,120℃干燥 8h,375℃焙烧 4h 得催化剂,催化剂中 NiMoW 复合氧化物,分子筛和 SB 粉的质量比为 3:3:4。

[0061] 反应结果见表 2、图 2。从表 2、图 2 中可以看出,700℃焙烧改性后的 ZSM-22 为载体的催化剂 30%NiMoW-Keaded (700*2),相同转化率下,其烷烃异构化选择性比没有改性的 ZSM-22 为载体的催化剂 30%NiMoW-Keaded 的异构化化选择性高,比等体积浸渍法制备的催化剂 20%NiMoW-Impregnated 的异构化选择性高很多。

[0062] 实施例 7

[0063] 催化剂制备方法同实施例 4,不同的是 ZSM-22 的改性方法不同。

[0064] 本例采用 H₄EDTA 水溶液对 ZSM-22 进行水热处理的方式进行改性。向 800ml 水溶液中加入 EDTA11.69g(EDTA 水溶液浓度为 0.05mol/L,加 10.88g 25wt%氨水助 EDTA 溶解),然后加入 80g ZSM-22 分子筛,80℃水热反应 4h,过滤,洗涤,干燥,550℃焙烧 4h 得 EDTA 改性的 ZSM-22 分子筛。

[0065] 反应结果见表 2、图 2。从表 2、图 2 中可以看出,EDTA 改性后的 ZSM-22 为载体的催化剂 30%NiMoW-Keaded (EDTA),相同转化率下,其烷烃异构化选择性比没有改性的 ZSM-22 为载体的催化剂的异构化化选择性高,比等体积浸渍法制备的催化剂的异构化选择性高很多。

[0066] 实施例 8

[0067] 催化剂制备方法同例 4,不同的是 ZSM-22 的改性方法不同。

[0068] 本例采用 NH₄F 水溶液对 ZSM-22 进行水热处理的方式进行改性。向 1.2L 水中加入 6.67gNH₄F (NH₄F 水溶液浓度为 0.15 mol/),再加入 80g ZSM-22 分子筛,80℃水热反应 4h,过滤,洗涤,干燥,550℃焙烧 4h 得 NH₄F 改性的 ZSM-22 分子筛。

[0069] 反应结果见表 2、图 2。从表 2、图 2 中可以看出,NH₄F 改性后的 ZSM-22 为载体的催化剂 30%NiMoW-Keaded (NH₄F),相同转化率下,其烷烃异构化选择性比没有改性的 ZSM-22 为载体的催化剂 22.2%/30%NiMoW-Keaded 的异构化化选择性高,比等体积浸渍法制备的催化剂 20%NiMoW-Impregnated 的异构化选择性高很多。

[0070] 比较例 1

[0071] 对比催化剂 1 制备方法如下：

[0072] (1) SAPO-11 分子筛合成方法同实施例 1

[0073] (2) 将合成并焙烧的 70g SAPO-11 分子筛和 30g SB 粉充分混合, 添加 5g 田菁粉, 滴加 2wt% 的硝酸水溶液, 挤条, 120℃干燥 4h, 550℃焙烧 4h 得催化剂载体。

[0074] (3) 制备 20g 催化剂, 用 1.56g 硝酸镍和 3.03g 偏钨酸铵(NiW 原子比 1:1) 加适量蒸馏水溶解, 配浸渍液, 采用等体积浸渍法, 取 18g 载体进行浸渍, 然后室温过夜, 120℃干燥 4h, 375℃焙烧 4h 得催化剂。

[0075] 催化剂孔结构参数见表 3, 反应结果见表 1、图 1。由表 3 可以看出, 采用浸渍法制备的催化剂, 与载体相比, 浸渍后催化剂的比表面和孔容下降很大; 从表 1、图 1 中可以看出, 等体积浸渍法制备的催化剂 20%NiW-SAPO-11-Impregnated, 相同转化率下, 其烷烃异构化选择性比混捏法制备的催化剂 16.7%NiW-SAPO-11-Keaded、23.1%NiW-SAPO-11-Keaded 低很多。

[0076] 比较例 2

[0077] 对比催化剂 2 制备方法如下：

[0078] (1) 配 NiMoW 浸渍液: 将 9g 氧化钼、16.93g、3.96g 碱式碳酸镍, 加适量水及 2.11g 浓磷酸并加热搅拌, 制得均相溶液, 然后再加入 28.57g 六水合硝酸镍, 用 50ml 容量瓶定容。

[0079] (2) ZSM-22 分子筛先在 550℃下焙烧 12h 脱出模板剂, 然后进行离子交换。1L 水中溶解 80g 硝酸铵, 再加入 100g ZSM-22 分子筛, 80℃交换 4h, 交换完洗涤、干燥, 然后再 550℃焙烧 4h, 重复 3 次。

[0080] (3) 将 30g ZSM-22 分子筛和 40g SB 粉, 以 3.5g 田菁粉做助挤剂, 以 2wt% 硝酸水溶液为胶溶剂, 挤条成型, 120℃干燥 4h, 550℃下焙烧 4h 得催化剂载体。

[0081] (4) 采用等体积浸渍法, 制备负载量 20wt% 的催化剂 20g。从容量瓶中取 6.1ml NiMoW 浸渍液, 根据载体吸水率算得浸渍液应加水稀释至 8.0ml, 然后浸渍, 过夜放置, 120℃下干燥 4h, 375℃下焙烧 4h。

[0082] 催化剂孔结构参数见表 3, 反应结果见表 2、图 2。由表 3 可以看出, 采用浸渍法制备的催化剂, 与载体相比, 浸渍后催化剂的比表面和孔容下降很大; 从图 2、表 2 中可以看出, 等体积浸渍法制备的催化剂 20%NiMoW-Impregnated, 相同转化率下, 其烷烃异构化选择性比混捏法制备的催化剂 20%NiMoW-Keaded、30%NiMoW-Keaded 低很多。

[0083] 表 1 NiW/ SAPO-11 催化剂转化率与选择性的对应关系

[0084]

浸渍 20%NiW- SAPO-11	转化率	25.26	47.14	57.99	69.83	81.3	89.53
	选择性	88.33	84.65	83.68	79.94	69.12	62.98
混捏 16.7%NiW- SAPO-11	转化率	26.94	36.44	61.71	63.31		
	选择性	93.44	93.16	91.59	91.36		
混捏 23.1%NiW- SAPO-11	转化率	29.29	35.37	51.87	62.81	79.7	81.04
	选择性	96.13	95.86	95.62	93.8	92.53	92.12
混捏 28.6%NiW- SAPO-11	转化率	30.79	53.89	65.55	75.77	83.98	
	选择性	93.83	92.63	91.64	87.22	86.01	

[0085] 表 2 NiMoW- ZSM-22 催化剂转化率与选择性的对应关系

[0086]

浸渍 20%NiMoW- ZSM-22	转化率	52.47	65.73	76.44			
	选择性	78.88	70.77	52.57			
混捏 22.2%NiMoW- ZSM-22	转化率	59.15	61.64	73.52	82.58	89.43	
	选择性	77.79	66.5	58.76	48.98	40.01	
混捏 30%NiMoW- ZSM-22	转化率	49.85	52	62	70	73.63	79.41
	选择性	88.02	87.2	86.2	85	84.25	81.23
混捏 30%NiMoW- ZSM-22(700*2)	转化率	58.2	61.6	75.11	83.37	84.62	89.24
	选择性	87.94	87.27	85.26	82.16	81.65	75.25
混捏 30%NiMoW- ZSM-22(EDTA)	转化率	31.03	45.1	66.31	69.89	84.35	87.34
	选择性	94.63	91.55	89.28	87.06	82.52	82.86
混捏 30%NiMoW- ZSM-22(NH ₄ F)	转化率	47.72	63.68	72.04	76.80	88.48	
	选择性	90.11	88.25	87.27	85.75	68.87	

[0087] 表 3 各种催化剂、分子筛及氧化物的孔结构参数

[0088]

	BET 比表面	总孔容	孔容 ml/g		比表面积 m ² /g	
	m ² /g	ml/g	微孔	介孔	微孔	外比表面积
NiW 氧化物	92.4	0.098	0.003	0.09	8.7	83.9
NiMoW 氧化物	96.16	0.13				
载体 (SAPO-11 + Al ₂ O ₃)	185.6	0.25	0.025	0.22	134.0	51.6
浸渍 20%NiW- SAPO-11	105.2	0.15	0.021	0.13	42.7	62.6
混捏 16.7%NiW- SAPO-11	179.6	0.23	0.030	0.20	61.7	117.9
混捏 23.1%NiW- SAPO-11	169.1	0.20	0.028	0.17	58.7	110.4
混捏 28.6%NiW- SAPO-11	174.7	0.17	0.025	0.14	52.4	122.3
载体 (ZSM-22 + Al ₂ O ₃)	201.1	0.39	0.01	0.38	24.3	176.8
浸渍 20%NiMoW- ZSM-22	111.2	0.24	0.01	0.23	22.5	88.7
混捏 22.2%NiMoW- ZSM-22	185.9	0.33	0.02	0.31	38.8	147.1
				0.27		
混捏 30%NiMoW-ZSM-22	166.9	0.29	0.015	5	31.9	135.0

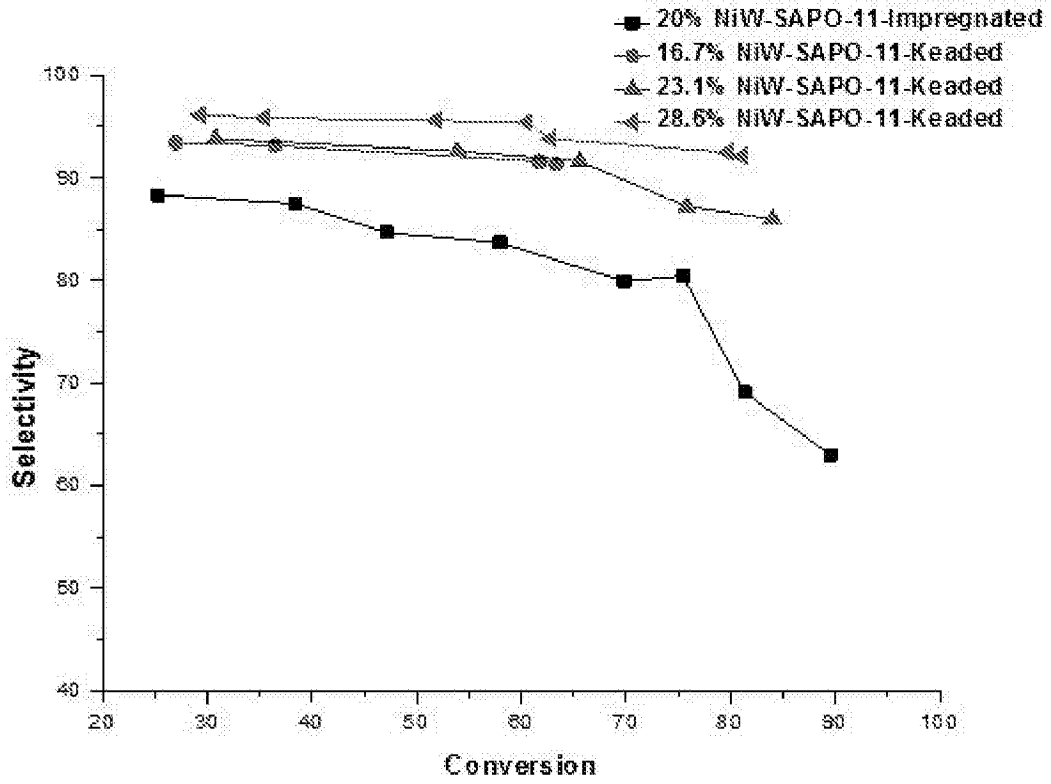


图 1

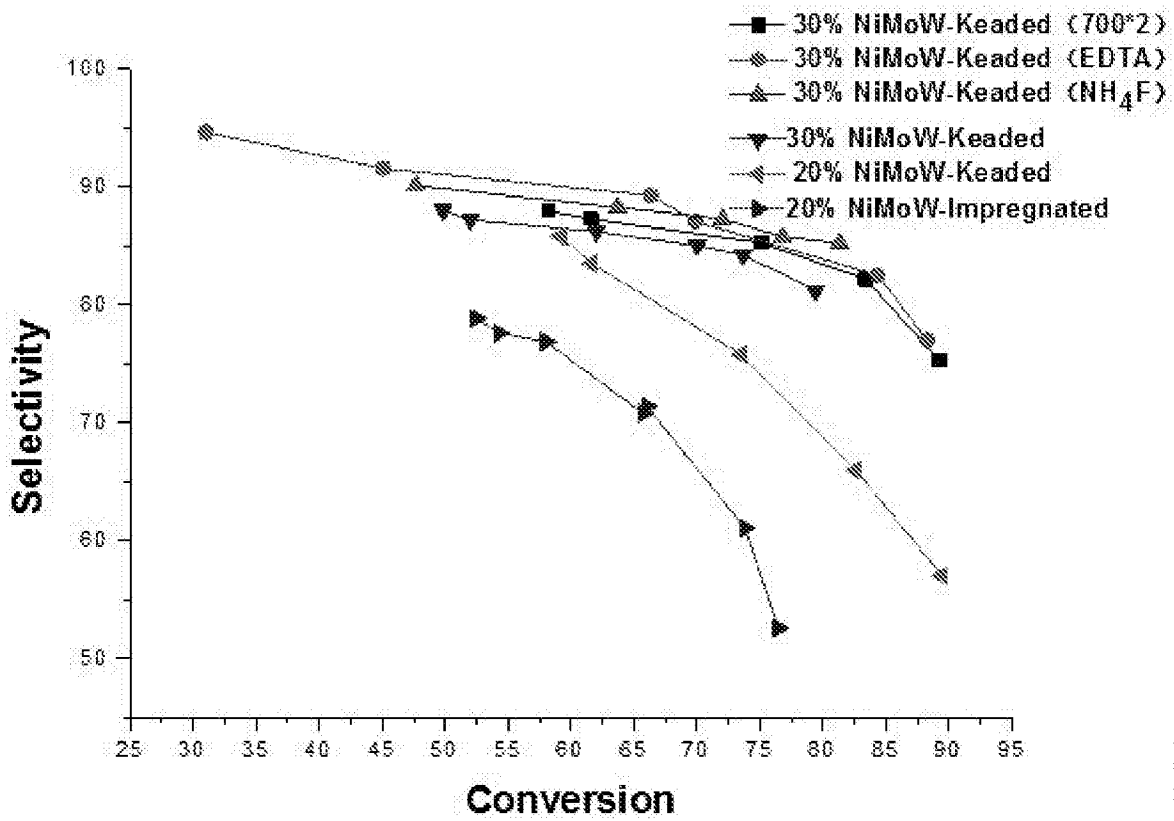


图 2