



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113083356 B

(45) 授权公告日 2022.06.21

(21) 申请号 202110347538.X

B01J 37/02 (2006.01)

(22) 申请日 2021.03.31

B01J 37/08 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B01J 37/10 (2006.01)

申请公布号 CN 113083356 A

B01J 35/10 (2006.01)

C10G 45/12 (2006.01)

(43) 申请公布日 2021.07.09

审查员 王玉丽

(73) 专利权人 中国石油大学(北京)

地址 102249 北京市昌平区府学路18号

(72) 发明人 宋绍彤 段爱军 孙长宇 郑鹏

肖承坤 梅金林

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

11127

专利代理师 张丽丽 姚亮

(51) Int. Cl.

B01J 29/48 (2006.01)

B01J 21/04 (2006.01)

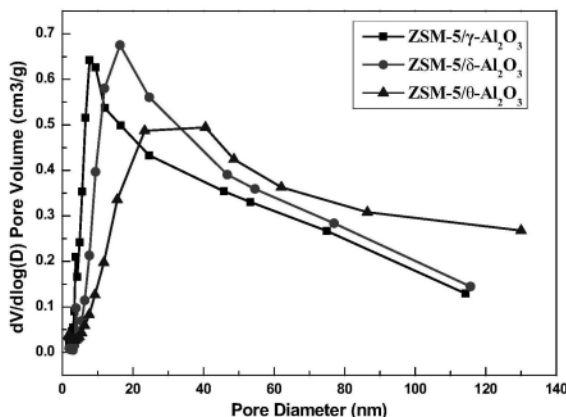
权利要求书2页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

介微孔ZSM-5/氧化铝催化剂及其制法和应用

(57) 摘要

本发明提供了一种介微孔ZSM-5/氧化铝催化剂及其制法和应用。该催化剂由活性组分、载体、有机配体和改性组分组成；载体为ZSM-5/ Al_2O_3 ；活性组分为Ni和Mo；以该催化剂的总重量为100%计，活性组分占催化剂总重量的9.8%-25.4%；改性组分以氧化物计的含量为1%-3%；有机配体的引入量与金属Ni的摩尔比为0.5-5.0:1。本发明还提供了上述催化剂的制备方法。本发明的上述催化剂可以催化FCC汽油加氢精制，汽油收率高于99%，硫含量低于10ppm，研究法辛烷值损失在1个单位以内。



1. 一种介微孔ZSM-5/ Al_2O_3 催化剂的制备方法,该制备方法包括以下步骤:

模板剂在碱性条件下,加入铝源、硅源和改性组分前驱体,经过晶化,得到ZSM-5分子筛导向剂;所述改性组分前驱体为硝酸镓;

将所述ZSM-5分子筛导向剂在 50°C - 100°C 的水浴中陈化12h-48h,过滤洗涤至中性,干燥、焙烧,得到改性后的ZSM-5基干胶粉;

将所述改性后的ZSM-5基干胶粉和拟薄水铝石溶胶混合,混合质量比为10%-50%,以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ - $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 900 - 1050°C ,焙烧6h,得到载体ZSM-5/ δ - Al_2O_3 或ZSM-5/ θ - Al_2O_3 ;

以等体积分步浸渍法分别将载体ZSM-5/ Al_2O_3 浸渍在活性组分Mo的前驱体溶液中和活性组分Ni的前驱体溶液中,干燥、焙烧,得到前体;

将所述前体浸渍到有机配体的前驱体溶液中,干燥后得到所述介微孔ZSM-5/ Al_2O_3 催化剂;

该介微孔ZSM-5/ Al_2O_3 催化剂由活性组分、载体、有机配体和改性组分组成;所述改性组分为金属镓,所述载体为ZSM-5/ δ - Al_2O_3 或ZSM-5/ θ - Al_2O_3 ,ZSM-5与 Al_2O_3 混合质量比为1:10-1:20;所述活性组分为Ni和Mo;以该催化剂的总重量为100%计,活性组分占催化剂总重量的9.8%-25.4%,活性组分Ni相对于总活性组分的摩尔配比 $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})$ 为0.1-0.9;所述改性组分以氧化物计的含量为1%-3%;有机配体的含量为1.25%-12.5%;

该介微孔ZSM-5/ Al_2O_3 催化剂用于催化FCC重汽油的加氢改质反应,加氢精制后的FCC汽油的硫含量低于10ppm、辛烷值损失在1个单位以内。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其中, δ -型氧化铝和 θ -型氧化铝的比表面积分别为 75 - $200\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 50 - $150\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,孔径分别为14-26nm、19-29nm,孔容分别为 0.4 - $0.95\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 、 0.3 - $0.8\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,所述有机配体为EDTA或NTA。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,所述模板剂为氢氧化铵、四丙基溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵、N-十八烷基-N'-己基-四甲基-1,6-己二胺中的一种;

所述硅源为硅溶胶、正硅酸四乙酯、硅酸、水玻璃中的一种;

所述铝源为偏铝酸钠、拟薄水铝石中的一种。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其中,所述模板剂为四丙基溴化铵;

所述硅源为硅溶胶;

所述铝源为偏铝酸钠。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,所述Mo的前驱体溶液选自二钼酸铵、四钼酸铵、七钼酸铵和八钼酸铵中的一种;所述Ni前驱体溶液选自硝酸镍、乙酸镍和碱式碳酸镍中的一种。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其中,所述Mo的前驱体溶液为四钼酸铵;

所述Ni前驱体溶液为硝酸镍。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,制备前体时,干燥温度为 100°C - 150°C ,干燥时间为1h-5h;焙烧温度为 500°C - 750°C ,焙烧时间为5h-10h;

制备介微孔ZSM-5/ Al_2O_3 催化剂时,干燥温度为 100°C - 150°C ,干燥时间为1h-5h。

9. 一种介微孔ZSM-5/ Al_2O_3 催化剂,其是由权利要求1-8任一项所述的制备方法得到的。

10. 权利要求9所述的介微孔ZSM-5/ Al_2O_3 催化剂的应用,该催化剂用于催化FCC重汽油的加氢改质反应,加氢精制后的FCC汽油的硫含量低于10ppm、辛烷值损失在1个单位以内。

11. 根据权利要求10所述的应用,其中,介微孔ZSM-5/ Al_2O_3 催化剂的催化条件为:

操作温度为200-300°C,压力为1.0-3.0MPa,氢油比为200-500:1,液时空速为1.0-3.0h⁻¹。

介微孔ZSM-5/氧化铝催化剂及其制法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种催化剂及其制备方法,尤其涉及一种催化裂化汽油加氢改质催化剂及其制备方法,属于催化剂技术领域。

背景技术

[0002] 研究发现,机动车尾气是造成雾霾天气的主要来源之一,且机动车尾气中的硫化物是主要污染物之一。我国汽油构成以FCC汽油组份为主,占70%左右,其特点是高硫、高烯烃及高辛烷值组份不足。而且,随着FCC加工的原料向重质化方向发展,将导致FCC汽油中的硫含量和烯烃含量进一步增高。因此FCC汽油脱硫、降烯烃、保持辛烷值就成为我国清洁汽油生产技术需要解决的关键问题。

[0003] 在对加氢脱硫催化剂的长期研究过程中,载体材料的研究是重点之一。对于负载型催化剂,载体材料对催化剂的催化性能有着重要的影响。载体不仅需要提供较大的比表面积,使催化剂的活性组分得到充分利用,降低经济成本,而且还可通过与活性组分发生相互作用来改善催化剂的性能,如可作为催化剂的骨架,提高其稳定性和机械强度,并保证催化剂有一定的形状和大小,使之符合工业反应器中流体力学条件的需要,减少流体流动阻力等众多优点。目前,最常用的催化剂载体材料有 γ - Al_2O_3 、活性炭和分子筛等。

[0004] USP4880524公开了一种石油烃类加氢处理方法,采用一种具有高活性的加氢催化剂。该催化剂为 NiMo/γ - Al_2O_3 ,比表面积大于 $300\text{m}^2/\text{g}$,小于7nm的孔径大于70%。该催化剂对于轻质馏分油有较好的加氢精制活性,但经实验室验证,仅以 γ - Al_2O_3 为单一载体所制备的负载型催化剂用于FCC汽油的加氢精制反应,其产品很难达到目前日益严苛的清洁汽油标准。因此,很多研究者以 γ - Al_2O_3 为主要载体,掺入其他组分,以期改善催化剂的加氢精制活性。CN106391097A公开了一种以多孔ZSM-5沸石与 γ - Al_2O_3 复合材料为载体,并将钴、钼、镍、钨中至少两种活性金属负载到复合载体上,得到一种新型的负载型加氢脱硫催化剂,经检测,这种载体具有多级孔结构、良好的水热稳定性、较高的机械强度,以及与负载的金属物种之间具有较弱的相互作用,改变了金属物种的存在状态,有利于金属物种的还原与硫化,易于在复合材料上形成高活性的多层的硫化钼或者硫化钨活性相,提高了金属硫化物催化剂的加氢脱硫性能。但多孔沸石的机械强度不高,在催化剂成型过程中难以成型,很难应用到实际工业中。

[0005] 近几年来,人们以介微孔复合分子筛为载体制备了加氢脱硫催化剂(CN10334995A,CN105251527A),相比较于传统的 CoMo/γ - Al_2O_3 的催化剂,介微孔复合分子筛负载的金属硫化物催化剂具有较高的加氢脱硫活性,但是其合成过程复杂,需要分段晶化,合成过程中还需要小分子有机模板剂(TPAOH、TEAOH)和介孔模板剂(CTAB、三嵌段聚合物),大大提高了制备催化剂的成本,且介微孔复合分子筛的水热稳定性仍不能满足工业对催化剂的要求。

[0006] CN105251527A公开合成了Beta-FDU-2复合分子筛,并将其与 γ - Al_2O_3 通过机械混合的方法,得到负载金属硫化物的载体。但是机械混合方法制备的复合载体会因为各种原

料混合不均匀,导致活性降低。

[0007] ZSM-5分子筛由于具有良好的择型催化性能和较好的热稳定性,被广泛的应用于石油化工等领域。而 γ - Al_2O_3 具有良好的机械性能、可调控的结构且成本低廉等不可比拟的优势,在石油炼制领域仍然是油品加工过程中的首选载体。然而,在油品加氢领域,面对愈加严苛的清洁油品生产标准,由于 γ - Al_2O_3 与活性金属间相互作用力太强,极易生成无催化活性的新相;同时,其孔径较小、传质扩散阻力大的缺点都限制了 γ - Al_2O_3 在重质馏分油加工中的应用,因此也有部分研究者对不同晶型的氧化铝载体进行研究。

[0008] CN1393288A公开了一种氧化铝载体的制备方法,其物相特征为:物相结构为 θ - Al_2O_3 ,孔容为0.9mL/g,比表面积为100-240m²/g,尤其适用于重、渣油加氢处理催化剂载体。

[0009] US4914075公开了一种脱氢催化剂,载体是氧化铝,其比表面积为50-120m²/g,虽然文中未给出氧化铝的晶型,但是在载体的制备过程中有一个800-1020℃的烧结步骤,优选 θ - Al_2O_3 ,拓展了过渡态氧化铝的应用。可以发现,不同晶型氧化铝载体在FCC汽油加氢精制领域的应用还鲜有报道。

[0010] Mobil公司对以ZSM-5为主的辛烷值恢复催化剂进行了深入的研究,发现此类催化剂的酸催化活性不能太高,否则将导致过度裂解反应的发生,从而降低汽油馏分产物的收率;理想的酸性应保证适度裂化、分子重排等恢复辛烷值反应的发生;为减少沸石表面酸性位上的烷基转移、烷基化物聚合等副反应的发生,必须降低表面酸性位的数量,所采用的方法可为浸渍、离子交换、水热处理、表面碱性物质中毒及二羧酸处理等方法,其中最优的方法为二羧酸处理,这样可使表面酸性位减少60%,而催化剂的综合活性基本不变。据此,Mobil公司开发了NiZSM-5/ Al_2O_3 催化剂,含Ni约1.0m%,分子筛与氧化铝比例为65:35,改质结果表明,采用NiZSM-5/ Al_2O_3 催化剂直接处理沸程为35℃-260℃的FCC汽油时,RON、MON均有所提高,抗爆指数增加1.3个单位,液体收率为94.3%,表现出良好的维持辛烷值效应,但脱硫率仅为55.3%,产品中硫含量仍高达1700 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。为提高脱硫效果,采用两段法处理FCC全馏分汽油,第一段常规加氢脱硫后,抗爆指数损失6.9个单位,经过第二段辛烷值恢复处理后,抗爆指数大幅提高,其损失降为1.55个单位,产品硫含量为30 $\mu\text{g}/\text{g}$,液体收率为94.7%,实现了脱硫、降烯烃和辛烷值损失最小的目标。此外,Mobil公司还以沸程为140℃-235℃的FCC重馏分油为原料,采用两段法考察了65m%ZSM-5/35m% Al_2O_3 催化剂的改质效果,结果表明,无金属活性组分的ZSM-5沸石基催化剂也具有较好的辛烷值恢复功能,与原料油相比,产品抗爆指数损失仅为1.4个单位,硫含量由3800 $\mu\text{g}/\text{g}$ 降为61 $\mu\text{g}/\text{g}$,表现出较好的脱硫、降烯烃及维持辛烷值的反应性能。

[0011] 面对新的清洁燃料环保法规要求,传统加氢精制技术目前面临严峻的挑战,一直以来超深度加氢脱硫的研究工作备受关注,在中国高硫高氮的汽油燃料组分中FCC汽油所占比例较大,为30%-50%;因此,对FCC汽油的超深度加氢脱硫的相关研究已成科学研究和工业应用的热点。

发明内容

[0012] 为了解决上述技术问题,本发明的目的在于提供一种用以生产低硫和高辛烷值的“超清洁”汽油的催化剂及其制备方法。

[0013] 为了实现上述目的,本发明首先提供了一种介微孔ZSM-5/ Al_2O_3 催化剂,该催化剂

由活性组分、载体、有机配体和改性组分组成；载体为ZSM-5/ Al_2O_3 ，ZSM-5与 Al_2O_3 混合质量比为1:10-1:20；活性组分为Ni和Mo；以该催化剂的总重量为100%计，活性组分占催化剂总重量的9.8%-25.4%，活性组分Ni相对于总活性金属的摩尔配比Ni/(Ni+Mo)为0.1-0.9；改性组分以氧化物计的含量为1%-3%；有机配体的含量为1.25%-12.5%。

[0014] 本发明的催化剂以ZSM-5/ Al_2O_3 为复合载体，优选EDTA或NTA为络合剂，以Ga金属为改性组分，协同活性组分，使该催化剂具有孔径大、表面酸性适中、加氢脱硫和烯烃饱和活性高及制备成本低等优点，可以用于催化生产低硫和高辛烷值的“超清洁”汽油。

[0015] 在本发明的一具体实施方式中，采用的载体为不同晶型氧化铝与ZSM-5的复合载体。具体地，采用的载体为ZSM-5/ γ -型氧化铝、ZSM-5/ δ -型氧化铝或ZSM-5/ θ -型氧化铝。

[0016] 在本发明的一具体实施方式中， γ -型氧化铝($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)、 δ -型氧化铝($\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$)和 θ -型氧化铝($\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$)的比表面积分别为 $160\text{-}400\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $75\text{-}200\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $50\text{-}150\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，孔径分别为 $5\text{-}13\text{nm}$ 、 $14\text{-}26\text{nm}$ 、 $19\text{-}29\text{nm}$ ，孔容分别为 $0.5\text{-}1.6\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.4\text{-}0.95\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.3\text{-}0.8\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。

[0017] 在本发明中，采用的不同晶型氧化铝如： δ -型氧化铝和 θ -型氧化铝，目前已有的公开报道中并未涉及到在FCC汽油加氢精制中的应用。 δ -型氧化铝和 θ -型氧化铝为 γ -型氧化铝经高温焙烧得到的过渡态氧化铝，使其具有比传统 γ -型氧化铝更大的孔径，从而有效减少了大分子含硫化合物在催化剂孔道中的传质扩散阻力，同时经高温焙烧脱水后，其表面羟基有所减少，从而使得活性金属与氧化铝表面的相互作用减弱，活性金属更容易被还原硫化为具有适当堆垛的II型活性相。

[0018] 在本发明的一具体实施方式中，活性组分选自VIB族金属和VIII族金属，其中，VIB活性组分优选Mo，VIII族金属活性组分优选Ni。具体地，活性组分Mo选自二钼酸铵、四钼酸铵、七(仲)钼酸铵和八钼酸铵中的一种，优选四钼酸铵；活性组分Ni选自硝酸镍、乙酸镍和碱式碳酸镍中的一种，优选硝酸镍。

[0019] 在本发明的一具体实施方式中，有机配体为EDTA或NTA；改性组分为金属镓。

[0020] 本发明还提供了上述介微孔ZSM-5/ Al_2O_3 催化剂的制备方法，该制备方法包括以下步骤：

[0021] 模板剂在碱性条件下，加入铝源、硅源和改性组分前驱体，经过晶化，得到ZSM-5分子筛导向剂；

[0022] 将ZSM-5分子筛导向剂在 50°C - 100°C (优选 75°C)的水浴中陈化12h-48h (优选24h)，过滤洗涤至中性，干燥、焙烧，得到改性后的ZSM-5基干胶粉；

[0023] 将改性后的ZSM-5基干胶粉和拟薄水铝石溶胶混合，混合质量比为10%-50%，以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ - $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 400°C - 1200°C ，焙烧4h-10h，得到载体ZSM-5/ Al_2O_3 ；

[0024] 以等体积分步浸渍法分别将载体ZSM-5/ Al_2O_3 浸渍在活性组分Mo的前驱体溶液中和活性组分Ni的前驱体溶液中，干燥、焙烧，得到前体；

[0025] 将前体浸渍到有机配体的前驱体溶液中，干燥后得到介微孔ZSM-5/ Al_2O_3 催化剂，其中，有机配体的前驱体溶液的引入量与金属Ni的摩尔比为0.5-5.0:1。

[0026] 本发明的催化剂优选EDTA或NTA为络合剂，并且络合剂的引入方式为催化剂后处理；Ga金属为改性组分，并且改性组分的引入方式为分子筛原位改性，使制备得到的催化剂具有孔径大、表面酸性适中、加氢脱硫和烯烃饱和活性高及制备成本低，可以用以催化FCC

重汽油,生产低硫和高辛烷值的“超清洁”汽油。

[0027] 在本发明的一具体实施方式中,ZSM-5分子筛导向剂的制备方法包括以下步骤:

[0028] (1)取10-50g水、0.5-1.0g氢氧化钠和0.5-1.0g铝源,水浴10-50℃下搅拌,直至形成均一溶液;

[0029] (2)取4g模板剂缓慢加入到均一溶液中,并继续水浴搅拌直至均匀;

[0030] (3)将硅源加入到(2)的工作液中(加入速度以中速为佳),边加边搅拌,直至搅拌均匀为止;

[0031] (4)将1.0-3.0g改性组分前驱体溶于10-50g水后缓慢加入到体系中,不断搅拌到体系均匀;

[0032] (5)100-200℃下晶化12-72h;待晶化过程结束后,水冷却处理,得到ZSM-5分子筛导向剂。

[0033] 在本发明的一具体实施方式中,改性后的ZSM-5基干胶粉按照以下步骤制备得到:

[0034] 向2-5g拟薄水铝石中加入10-50g水打浆,待完全溶解后,加入ZSM-5分子筛导向剂(质量比为30%),继续搅拌直至均匀。在50-100℃的水浴中陈化12-72h,过滤洗涤至中性,干燥,焙烧后即得到改性后的ZSM-5基干胶粉。

[0035] 在本发明的一具体实施方式中,载体ZSM-5/Al₂O₃按照以下步骤制备得到:

[0036] 将20-50g的ZSM-5基干胶粉、0.5-1.0g田菁粉混匀,滴加0.5-1.0g浓硝酸、0.5-1.0g磷酸和10-50g水;挤条成形;在100-150℃干燥1-5小时;接着在1000-1500℃下焙烧5-10小时,得到ZSM-5/Al₂O₃载体(焙烧温度不同,得到不同晶型载体)。

[0037] 在本发明的一具体实施方式中,介微孔ZSM-5/Al₂O₃催化剂按照以下步骤制备得到:

[0038] 5-10g的Mo的前驱体溶液溶于10-50g水浸渍ZSM-5/Al₂O₃载体,超声波分散10-30分钟,搅拌5-10分钟后在100-150℃下干燥1-5h,500-750℃焙烧5-10小时后,冷却至室温;

[0039] 3-5g的Ni前驱体溶液溶于10-50g水共浸渍已负载钼的ZSM-5/Al₂O₃载体,于100-150℃干燥1-5小时,500-750℃焙烧5-10小时;取3-5g(优选4.7g)的有机溶剂溶于10-50g的pH为7-10的氨水溶液中,共浸渍已负载镍、钼的催化剂,于100-150℃干燥1-5小时,得到介微孔ZSM-5/Al₂O₃催化剂。

[0040] 在本发明的一具体实施方式中,采用的模板剂为氢氧化铵、四丙基溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵、N-十八烷基-N'-己基-四甲基-1,6-己二胺中的一种,优选为四丙基溴化铵。

[0041] 在本发明的一具体实施方式中,采用的硅源为硅溶胶、正硅酸四乙酯、硅酸、水玻璃中的一种,优选为硅溶胶。

[0042] 在本发明的一具体实施方式中,采用的铝源为偏铝酸钠、拟薄水铝石中的一种,优选为偏铝酸钠。

[0043] 在本发明的一具体实施方式中,改性组分前驱体为硝酸镓。

[0044] 在本发明的一具体实施方式中,Mo的前驱体溶液选自二钼酸铵、四钼酸铵、七钼酸铵和八钼酸铵中的一种,优选为四钼酸铵;Ni前驱体溶液选自硝酸镍、乙酸镍和碱式碳酸镍中的一种;优选为硝酸镍。

[0045] 在本发明的一具体实施方式中,制备前体时,干燥温度为100℃-150℃(优选110

℃),干燥时间为1h-5h(优选2h);焙烧温度为500℃-750℃(优选550℃),焙烧时间为5h-10h(优选6h)。

[0046] 在本发明的一具体实施方式中,制备介微孔ZSM-5/ Al_2O_3 催化剂时,干燥温度为100℃-150℃(优选110℃),干燥时间为1h-5h(优选4h)。

[0047] 本发明的介微孔ZSM-5/ Al_2O_3 催化剂可以用于催化FCC重汽油的加氢改质反应,加氢精制后的FCC汽油的硫含量低于10ppm、辛烷值损失在1个单位以内。

[0048] 本发明的介微孔ZSM-5/ Al_2O_3 催化剂可以在较缓和的反应条件下进行催化:

[0049] 操作温度为200-300℃,压力为1.0-3.0MPa,氢油比为200-500:1,液时空速为1.0-3.0 h^{-1} 。

[0050] 本发明的介微孔ZSM-5/ Al_2O_3 催化剂可以适用于FCC重汽油,经本发明加氢精制后的FCC汽油产品,汽油收率高于99%,硫含量低于10ppm,烯烃含量降低小于10v%,芳烃含量提高5wt%,研究法辛烷值损失在1个单位以内。

[0051] 在石油炼制领域, γ - Al_2O_3 是目前工业化应用最广泛的催化剂载体。但由于 γ - Al_2O_3 孔径较小,存在较大的传质扩散阻力,且表面存在大量的羟基,使得活性金属与载体间相互作用力太强,不易形成高活性的II类加氢脱硫活性相。而且 γ - Al_2O_3 仅具有L酸,不具有B酸,降低了FCC汽油加氢脱硫的选择性,这些缺点限制了 γ - Al_2O_3 在高硫汽油加氢催化剂载体中的应用。本发明催化剂在不增加生产成本的前提下,以ZSM-5分子筛及不同晶型氧化铝为复合载体,通过适当的改性后,能显著提高FCC汽油加氢脱硫的选择性,满足了清洁汽油“国六”质量标准要求。

[0052] 使用该催化剂及其配套的工艺技术能够达到如下指标:

[0053] (1) FCC汽油在临氢条件下完成深度脱硫的目的;

[0054] (2) FCC汽油脱硫率不低于99%,产品中硫含量 \leq 10ppm,满足“国六”汽油质量标准。

[0055] 加氢改质后的FCC汽油产品烯烃含量降低小于10v%,芳烃含量增加5wt%以上,研究法辛烷值损失在1个单位以内。

附图说明

[0056] 图1为不同类型的含氧化铝复合载体的XRD谱图。

[0057] 图2为不同类型的含氧化铝复合载体的BET谱图。

[0058] 图3为不同晶型ZSM-5/ Al_2O_3 复合载体孔径分布谱图。

具体实施方式

[0059] 为了对本发明的技术特征、目的和有益效果有更加清楚的理解,现对本发明的技术方案进行以下详细说明,但不能理解为对本发明的可实施范围的限定。

[0060] 实施例1

[0061] 本实施例提供了一种介微孔ZSM-5/ Al_2O_3 催化剂,其制备方法包括以下步骤。

[0062] ZSM-5分子筛导向剂的制备

[0063] (1) 以四丙基溴化铵为模板剂,称取35g去离子水、0.9g氢氧化钠和0.5g偏铝酸钠,水浴35℃条件下搅拌直至形成均一溶液;

[0064] (2) 称取4g四丙基溴化铵缓慢加入到溶液(1)中,并继续水浴搅拌;

[0065] (3) 将硅溶胶20g逐渐加入到工作液中去(加入速度以中速为佳),有放热,必须边加边搅拌,直至搅拌到体系均匀为止;

[0066] (4) 将2.05g硝酸镓溶于30g水缓慢加入到物料体系中,不断搅拌到体系均匀为止;

[0067] (5) 将物料转移到晶化釜中,170℃进行晶化,晶化72h;

[0068] (6) 待晶化过程结束后,取出晶化釜进行冷却水冷却处理,即可得到硅铝比为 54 的ZSM-5分子筛导向剂。

[0069] 称取2.5g拟薄水铝石在烧杯中并加入35g去离子水打浆,待完全溶解后,加入计量的ZSM-5分子筛导向剂(质量比为30%),继续搅拌直至均匀。反应结束后,将样品放入75℃的水浴中陈化24h,过滤洗涤至中性,将所得的样品放入干燥箱中干燥,焙烧后即得到改性后的ZSM-5基干胶粉。

[0070] 将30g的ZSM-5基干胶粉、1g田菁粉混匀后,滴加1g浓硝酸、0.8g磷酸和30g 去离子水;在挤条机内充分返混后,挤条成直径4.5mm三叶草形;然后在110℃干燥 2小时;接着在1050℃下焙烧6小时,得到ZSM-5/ θ -Al₂O₃载体。

[0071] 先用6.6g四钼酸铵溶于30g水浸渍氧化铝载体,将其超声波分散20分钟,搅拌 5分钟后在110℃下干燥2h,550℃焙烧6小时后,冷却至室温;再用4.5g硝酸镍溶于30g水共浸渍已负载钼的ZSM-5基氧化铝载体,于110℃干燥2小时,550℃焙烧 6小时;然后取4.7g的EDTA溶于30g的pH为9的氨水溶液中,共浸渍已负载镍、钼的催化剂,于110℃干燥4小时后。根据工艺需要,破碎或切断为所需的长度,所用载体记为Z-A,对应的催化剂记为Cat-A1。

[0072] 实施例2

[0073] 本实施例提供了一种介微孔ZSM-5/Al₂O₃催化剂,其制备方法包括以下步骤。

[0074] ZSM-5分子筛导向剂的制备

[0075] (1) 以十六烷基三甲基溴化铵为模板剂,称取35g去离子水、0.9g氢氧化钠和 0.5g偏铝酸钠,水浴35℃条件下搅拌直至形成均一溶液;

[0076] (2) 称取4g十六烷基三甲基溴化铵缓慢加入到溶液(1)中,并继续水浴搅拌;

[0077] (3) 将硅溶胶20g逐渐加入到工作液中去(加入速度以中速为佳),有放热,必须边加边搅拌,直至搅拌到体系均匀为止;

[0078] (4) 将1.23g硝酸镓溶于30g水缓慢加入到物料体系中,不断搅拌到体系均匀为止;

[0079] (5) 将物料转移到晶化釜中,170℃进行晶化,晶化72h;

[0080] (6) 待晶化过程结束后,取出晶化釜进行冷却水冷却处理,即可得到硅铝比为 54 的ZSM-5分子筛导向剂。

[0081] 称取2.5g的拟薄水铝石在烧杯中并加入35g去离子水打浆,待完全溶解后,加入计量的ZSM-5分子筛导向剂(质量比为30%),继续搅拌。反应结束后,将样品放入75℃的水浴中陈化24h,过滤洗涤至中性,将所得的样品放入干燥箱中干燥,焙烧后即得到改性后的ZSM-5基干胶粉。

[0082] 将30g的ZSM-5基干胶粉、1g田菁粉混匀后,滴加1g浓硝酸、0.8g磷酸和30g 水;在挤条机内充分返混后,挤条成直径4.5mm三叶草形;然后在110℃干燥2小时;接着在1050℃下焙烧6小时,得到ZSM-5/ θ -Al₂O₃载体。

[0083] 先用6.6g四钼酸铵溶于30g水浸渍氧化铝载体,然后将其超声波分散20分钟,再搅

拌5分钟后在110℃下干燥2h,550℃焙烧6小时后,冷却至室温;再用4.5g硝酸镍溶于30g水共浸渍已负载钼的ZSM-5基氧化铝载体,于110℃干燥2小时,550℃焙烧6小时;然后取4.7g的EDTA溶于30g的pH为9的氨水溶液中,共浸渍已负载镍、钼的催化剂,于110℃干燥4小时,根据工艺需要,破碎或切断为所需的长度,对应的催化剂记为Cat-A2。

[0084] 实施例3

[0085] 本实施例提供了一种介微孔ZSM-5/ Al_2O_3 催化剂,其制备方法包括以下步骤。

[0086] ZSM-5分子筛导向剂的制备

[0087] (1) 以十六烷基三甲基溴化铵为模板剂,称取35g去离子水、0.9g氢氧化钠和 0.5g偏铝酸钠,水浴35℃条件下搅拌直至形成均一溶液;

[0088] (2) 称取4g十六烷基三甲基溴化铵缓慢加入到溶液(1)中,并继续水浴搅拌;

[0089] (3) 将正硅酸四乙酯20g逐渐加入到工作液中去(加入速度以中速为佳),有放热,必须边加边搅拌,直至搅拌到体系均匀为止;

[0090] (4) 将2.05g硝酸镓溶于30g水缓慢加入到物料体系中,不断搅拌到体系均匀为止;

[0091] (5) 将物料转移到晶化釜中,170℃进行晶化,晶化72h;

[0092] (6) 待晶化过程结束后,取出晶化釜进行冷却水冷却处理,即可得到硅铝比为 54的ZSM-5分子筛导向剂。

[0093] 称取2.5g的拟薄水铝石在烧杯中并加入35g去离子水打浆,待完全溶解后,加入计量的ZSM-5分子筛导向剂(质量比为30%),继续搅拌。反应结束后,将样品放入75℃的水浴中陈化24h,过滤洗涤至中性,将所得的样品放入干燥箱中干燥,焙烧后即得到改性后的ZSM-5基干胶粉。

[0094] 将30g的ZSM-5基干胶粉、1g田菁粉混匀后,滴加1g浓硝酸、0.8g磷酸和30g水;在挤条机内充分返混后,挤条成直径4.5mm三叶草型;然后在110℃干燥2小时;接着在900℃下焙烧6小时,得到ZSM-5/ δ - Al_2O_3 载体。

[0095] 先用7.8g四钼酸铵溶于32g水浸渍载体,然后将其超声波分散20分钟,再搅拌 5分钟后在110℃下干燥2h,550℃焙烧6小时后,冷却至室温;再用5.4g硝酸镍溶于30g水共浸渍已负载钼的ZSM-5基氧化铝载体,于110℃干燥2小时,550℃焙烧 6小时;然后取5.6g的EDTA溶于32g的pH为9的氨水溶液中,共浸渍已负载镍、钼的催化剂,于110℃干燥4小时后,根据工艺需要,破碎或切断为所需的长度,所制备的载体记为Z-B,对应的催化剂记为Cat-B1。

[0096] 实施例4

[0097] 本实施例提供了一种介微孔ZSM-5/ Al_2O_3 催化剂,其制备方法包括以下步骤。

[0098] ZSM-5分子筛导向剂的制备

[0099] (1) 以N-十八烷基-N'-己基-四甲基-1,6-己二胺为模板剂,称取35g去离子水、0.9g氢氧化钠和0.5g偏铝酸钠,水浴35℃条件下搅拌直至形成均一溶液;

[0100] (2) 称取4g的N-十八烷基-N'-己基-四甲基-1,6-己二胺缓慢加入到溶液(1)中,并继续水浴搅拌;

[0101] (3) 将硅溶胶20g逐渐加入到工作液中去(加入速度以中速为佳),有放热,必须边加边搅拌,直至搅拌到体系均匀为止;

[0102] (4) 将1.23g硝酸镓溶于30g水缓慢加入到物料体系中,不断搅拌到体系均匀为止;

[0103] (5) 将物料转移到晶化釜中,170℃进行晶化,晶化72h;

[0104] (6)待晶化过程结束后,取出晶化釜进行冷却水冷却处理,即可得到硅铝比为54的ZSM-5分子筛导向剂。

[0105] 称取一定量的拟薄水铝石在烧杯中并加入一定量的去离子水打浆,待完全溶解后,加入计量的ZSM-5分子筛导向剂(质量比为30%),继续搅拌。反应结束后,将样品放入75℃的水浴中陈化24h,过滤洗涤至中性,将所得的样品放入干燥箱中干燥,焙烧后即得到改性后的ZSM-5基干胶粉。

[0106] 按上述实施例3制备ZSM-5/ δ - Al_2O_3 载体。

[0107] 先用7.8g四钼酸铵溶于32g水浸渍载体,然后将其超声波分散20分钟,再搅拌5分钟后在110℃下干燥2h,550℃焙烧6小时后,冷却至室温;再用5.4g硝酸镍溶于30g水共浸渍已负载钼的ZSM-5基氧化铝载体,于110℃干燥2小时,550℃焙烧6小时;然后取3.7g的NTA溶于32g的pH为9的氨水溶液中,共浸渍已负载镍、钼的催化剂,于110℃干燥4小时后,根据工艺需要,破碎或切断为所需的长度,对应的催化剂记为Cat-B2。

[0108] 对比例1

[0109] 将30g ZSM-5基干胶粉、1g田菁粉混匀后,滴加1g浓硝酸、0.8g磷酸和适量的水;在挤条机内充分返混后,挤条成直径1.5mm圆柱形;然后在110℃干燥2小时;接着在550℃下焙烧6小时,得到ZSM-5/ γ - Al_2O_3 载体,先用6.6g钼酸铵溶于32g水浸渍ZSM-5基氧化铝载体,将其超声波分散20分钟,搅拌5分钟后在110℃下干燥2h,550℃焙烧6小时后,冷却至室温;再用4.7g硝酸镍溶于32g水共浸渍已负载钼的ZSM-5基氧化铝载体,于110℃干燥2小时,550℃焙烧6小时后,根据工艺需要,破碎或切断为所需的长度,载体记为Z-C,催化剂记为Cat-C1。

[0110] 对比例2

[0111] 本对比例实施的载体制备方法同对比例1,先用7.8g钼酸铵溶于32g水浸渍载体,然后将其超声波分散20分钟,再搅拌5分钟后在110℃下干燥2h,550℃焙烧6小时后,冷却至室温;再用5.6g硝酸镍溶于32g水共浸渍已负载钼的ZSM-5基氧化铝载体,于110℃干燥2小时,550℃焙烧6小时后,根据工艺需要,破碎或切断为所需的长度,催化剂记为Cat-C2。

[0112] 本发明所涉及实施例和对比例的催化剂物化性质见表1。通过表1可以看出,随着焙烧温度的增加,复合载体的比表面积和孔容均逐渐减小,这可能是由于随着焙烧温度的逐渐增加, Al_2O_3 表面相邻的孔道结构出现了部分坍塌,使得 Al_2O_3 材料的部分微孔和较小的介孔,或者较小的介孔之间相互形成较大介孔,导致BET中孔径的增加。此外,在高温焙烧过程中,孔道坍塌的程度和位置会变得不规律,所以ZSM-5/ δ - Al_2O_3 和ZSM-5/ θ - Al_2O_3 载体孔径分布相对分散,且ZSM-5/ θ - Al_2O_3 载体同时存在由坍塌碎片组成的粒间孔,因此平均孔径小于ZSM-5/ δ - Al_2O_3 载体,而较大的孔径有利于反应物分子在孔道内的扩散,因此提高其反应活性。

[0113] 实施例5

[0114] 将以上实施例和对比例中所制备的三叶草型催化剂在微型固定床中进行催化性能评价,表2列出了评价实验中用到的京博石化催化裂化重汽油基本性质;参加评价的实施例催化剂物化性质见表1。

[0115] 首先将催化剂破碎、过筛,取40-60目,装填2.5mL,两端充装石英砂,气密合格后,首先进行催化剂的预硫化。硫化剂采用2.0wt%的 CS_2 的环己烷溶液。硫化压力为2MPa,在150℃下进硫化液,在230℃硫化1小时,在320℃硫化4小时;硫化液体积空速为 1.0h^{-1} ,氢油

比为400。硫化结束后,升温至所需操作温度260℃,氮气吹扫三次,然后将反应压力降为2.0MPa,稳定12小时后取样分析,反应结果见表3。

[0116] 表1实施例催化剂物化性质

催化剂编号	S _{BET} (m ² /g)	S _{mic} (m ² /g)	S _{meso} (m ² /g)	V(cm ³ /g)	D _{BJH-ad} (nm)
Cat-C1	300.94	82.67	218.27	0.62	8.85
Cat-C2	292.26	82.58	209.68	0.60	8.83
Cat-B1	237.68	108.39	129.29	0.57	10.45
Cat-B2	239.34	108.27	131.07	0.54	10.44
Cat-A1	211.92	123.87	88.05	0.47	9.91
Cat-A2	214.85	123.66	91.19	0.45	9.89

[0118] 表2京博石化FCC重汽油的性质

项目	催化裂化汽油
密度/g·cm ⁻³	0.78
硫含量, μg·g ⁻¹	1188.3
辛烷值	86.93
馏程, °C	-
IBP	32
10%	45
50%	77
90%	167
FBP	193

[0121] 表3工艺操作条件

项目	催化裂化重汽油
反应温度, °C	260
反应压力, MPa	2.0
体积空速, h ⁻¹	3.0
氢油比, V/V	400:1

[0123] 表4实施例催化剂上FCC汽油加氢精制结果

催化剂	原料油	Cat-C1	Cat-C2	Cat-B1	Cat-B2	Cat-A1	Cat-A2
硫, μg·g ⁻¹	1188.3	11.99	12.46	5.88	6.72	7.89	8.26
脱硫率, %	-	98.99	98.95	99.51	99.43	99.34	99.30
芳烃, v%	29.04	32.17	31.04	35.82	35.91	33.06	33.75
芳烃增幅(v%)	-	3.13	2.00	6.78	6.87	4.02	4.71
RON	86.55	85.43	84.81	90.2	90.64	88.33	88.79
△RON	-	-1.12	-1.74	3.65	4.06	1.78	2.24
液体收率, wt%	-	99.07	99.41	99.65	99.33	99.89	99.20

[0125] 从图1和图2可以看出,所有载体均出现了归属于ZSM-5分子筛的(101)、(103)、(501)、(303)和(503)的衍射峰,说明高温焙烧并没有破坏ZSM-5分子筛结构。且在2θ=37°、

46°和67°峰位处,出现了应对于氧化铝晶面的衍射峰。样品在 $P/P_0=0.5-1.0$ 的相对压力范围内出现迟滞环,且 N_2 -吸附脱附等温线归属于IV性吸附平衡曲线和H4型迟滞环,表明所合成载体均存在介孔结构,这与表1结构相匹配。图3可以看出,在晶型转变的过程中,随着焙烧温度的增加,载体孔径经历了逐渐增大到减小的过程,这可能是因为随着焙烧温度的逐渐增加, Al_2O_3 表面相邻的孔道结构出现了部分坍塌,使得 Al_2O_3 的部分微孔和较小的介孔,或者较小的之间连接形成较大的介孔,导致平均孔径的增加;但是,在高温被烧得过程中,孔道坍塌的程度和位置会变得不规律,所以ZSM-5/ δ - Al_2O_3 和ZSM-5/ θ - Al_2O_3 的孔径分布图中均发现其孔径分布相对分散;当焙烧温度达到1000℃时,氧化铝孔道开始出现较大面积坍塌,导致其较难形成具有较大孔径的稳定结构,同时存在由坍塌的碎片组成的粒间孔,因此ZSM-5/ θ - Al_2O_3 的孔径分布弥散,且平均孔径呈现减小的趋势。

[0126] 由表3和表4可以看出,Cat-A1、Cat-A2、Cat-B1、Cat-B2对FCC汽油的加氢精制效果都高于以传统 γ - Al_2O_3 为载体的Cat-C1和Cat-C2,且液体收率均达到99%以上。此外,Cat-B1催化剂具有适宜的比表面积和较大的孔径,有利于反应物分子在孔道内的扩散,且ZSM-5分子筛的引入提高了其酸性,尤其是B酸的存在,有利于直接加氢脱硫路径的发生,ZSM-5/ δ - Al_2O_3 复合催化剂充分发挥了开阔孔道结构与适宜酸性的适配性,因此,Cat-B1的脱硫性能最高,产物的硫含量低于10ppm,加氢改质后的FCC汽油产品烯烃含量降低小于10v%,芳烃含量增加5wt%以上,研究法辛烷值损失在2.0个单位以内,达到了“国六”标准。

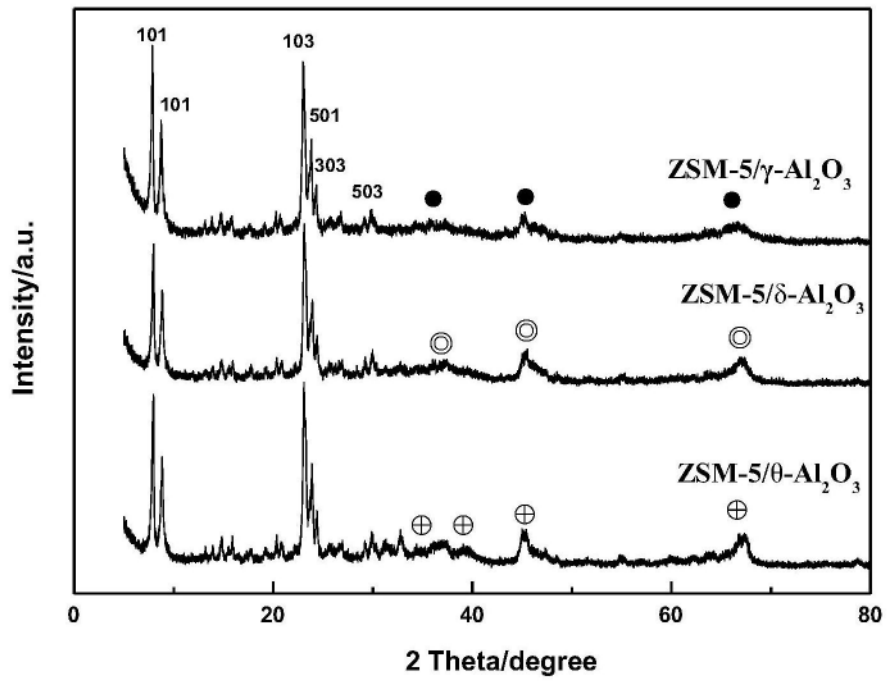


图1

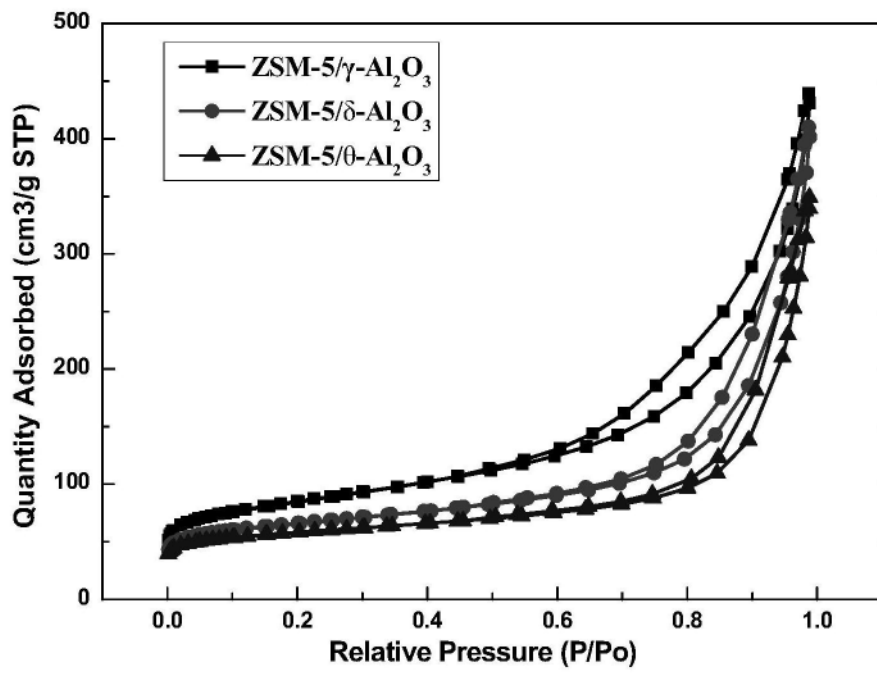


图2

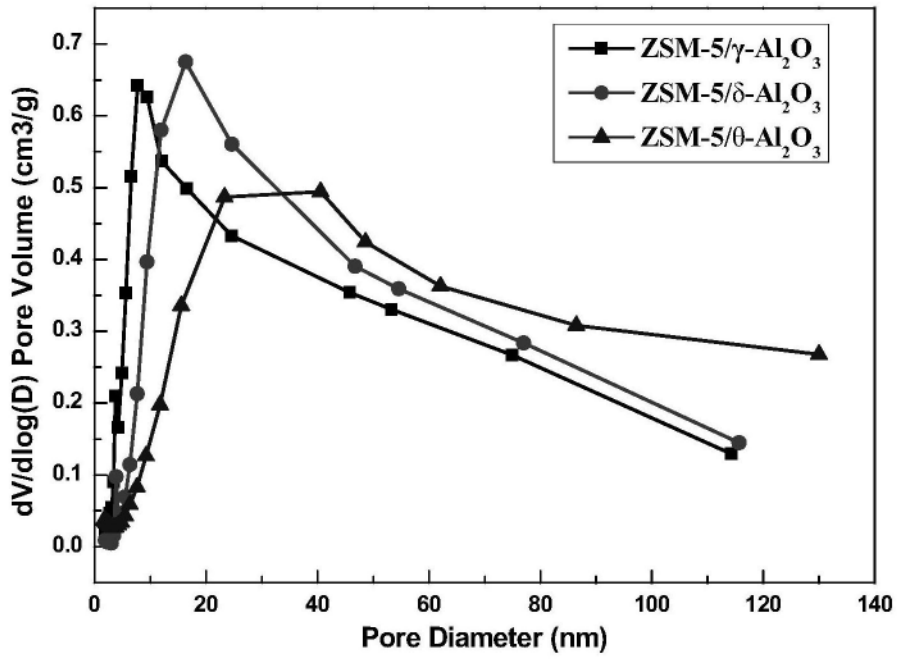


图3