



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114733561 A

(43) 申请公布日 2022.07.12

(21) 申请号 202110018987.X

(22) 申请日 2021.01.07

(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大连石
油化工研究院

(72) 发明人 徐会青 刘全杰 贾立明 宋兆阳

(51) Int. Cl.

B01J 29/80 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

B01J 37/10 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 37/00 (2006.01)

C10G 45/64 (2006.01)

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

一种异构化催化剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开一种异构化催化剂及其制备方法和应用。所述催化剂的制备方法包括如下步骤：首先，制备核壳型复合物，所述复合物的核为酸性异构化材料，壳为SBA-15分子筛；然后，对制备的核壳型复合物进行成型处理制得载体；最后，在成型后的载体上负载第VIII贵金属元素，经干燥、焙烧制得最终异构化催化剂；所述异构化催化剂通过有效降低正构烷烃的过度异构，提高单甲基支链异构体和轻度分支的双支链异构体的含量，减少裂解反应的发生，提高目标产物异构产品的收率。

1. 一种异构化催化剂的制备方法,其特征在于:所述方法包括如下步骤:
首先,制备核壳型复合物,所述复合物的核为酸性异构化材料,壳为SBA-15分子筛;
然后,对制备的核壳型复合物进行成型处理制得载体;
最后,在成型后的载体上负载第Ⅷ贵金属元素,经干燥、焙烧制得最终异构化催化剂。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:在载体成型前或者载体成型后引入稀土金属和/或过渡金属;优选在载体成型前引入稀土金属,载体成型后引入过渡金属。
3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述酸性异构化材料包括丝光沸石、SAPO-11分子筛、SAPO-31分子筛、SAPO-41分子筛、ZSM-23分子筛、SSZ-32分子筛、ZSM-48分子筛中的至少一种,优选ZSM-22分子筛、ZSM-48分子筛中的至少一种,进一步优选ZSM-22分子筛,所述酸性异构化材料同SBA-15质量比为(1-45):1,优选(1-40):1,进一步优选(1-30):1。
4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述壳SBA-15分子筛厚度为20~80nm,优选20~60,进一步优选 25~55。
5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述核壳型复合物的制备过程如下:首先将硅源进行预水解后,调节 pH加入模板剂和酸性异构化材料得到凝胶混合物,老化后得到晶化液;然后将晶化液进行晶化、洗涤、干燥、焙烧制得壳核型复合物。
6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于:所述核壳型复合物的具体制备步骤如下:
 - (1) 将硅源在酸性溶液中进行预水解后,用氨水调整溶液pH,加入模板剂和酸性异构化材料,温室条件下搅拌1~10h后,得到凝胶混合物,静止老化2~20h后得到晶化液;
 - (2) 将步骤(1)中晶化液进行晶化,然后经洗涤、干燥、焙烧即得到最终的复合物。
7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于:步骤(1)中所述的硅源为正硅酸甲酯、正硅酸乙酯、正硅酸丙酯、正硅酸丁酯中的至少一种;所述的酸性溶液为盐酸溶液、硫酸溶液、磷酸溶液中的至少一种。
8. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于:步骤(1)中具体操作过程如下:先将硅源在稀酸水溶液中预水解,形成低聚的硅酸物种,预水解酸度是pH=1~4,优选2.5~3.5;预水解时间是2~8h,优选3~6h;用氨水调整溶液pH=4~6,优选pH=4.5~5.5后,加入模板剂和酸性异构化材料,搅拌1.0~10.0h后得晶化液;静止老化,静止老化温度为20~40℃,优选为25~35℃;静止老化时间为2~20h,优选5~15h。
9. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于:步骤(2)中所述的晶化:晶化温度为80~120℃,优选为90~110℃;晶化时间为10~50h,优选20~40h。
10. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于:步骤(2)中所述的干燥条件为:干燥温度80~150℃,干燥时间5~20小时,优选为干燥温度85~130℃,干燥时间8~15小时,所述的焙烧是在含氧气气氛中进行,焙烧的条件为:焙烧温度400~650℃,焙烧时间5~20小时,优选为焙烧温度450~600℃,焙烧时间8~15小时。
11. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于:将稀土金属负载到核壳型复合物上,经过干燥和焙烧,得到稀土金属改性的核壳型复合物。
12. 根据权利要求11所述的方法,其特征在于:所述的稀土金属包括镧、铈、钕、钐、钇、镨的一种或多种,优选为镧和铈。
13. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:本所述成型过程为将核壳型复合物同无机耐熔氧化物混捏成型。

14. 根据权利要求1所述的方法,其特征在於:所述第VIII族贵金属元素为铂或/和钯,优选为铂,所述的第VIII族贵金属元素在催化剂中的质量含量以金属单质计为0.05%~1.5%,优选为0.1%~1.0%。

15. 根据权利要求2所述的方法,其特征在於:所述过渡金属为铈和/或锡,其含量以金属单质计在催化剂中的含量为0.1%~10%,优选为0.5%~8.0%。

16. 根据权利要求1所述的方法,其特征在於:所述的干燥条件为:干燥温度80~150℃,干燥时间5~20小时,优选为干燥温度85~130℃,干燥时间8~15小时,所述的焙烧是在含氧气气氛中进行,焙烧的条件为:焙烧温度400~650℃,焙烧时间5~20小时,优选为焙烧温度450~600℃,焙烧时间8~15小时。

17. 一种异构化催化剂,其特征在於:所述异构化催化剂含有核壳结构的复合物、第VIII族贵金属活性组分,所述壳核结构的复合物核为酸性异构化材料,壳为SBA-15分子筛;所述酸性异构化材料包括丝光沸石、SAPO-11分子筛、SAPO-31分子筛、SAPO-11分子筛、SAPO-31分子筛、SAPO-41分子筛、ZSM-23分子筛、SSZ-32分子筛、ZSM-48分子筛中的至少一种,优选ZSM-22分子筛、SAPO-11分子筛中的至少一种,进一步优选ZSM-22分子筛,所述核壳质量比为(1-45):1,优选(1-40):1,进一步优选(1-30):1,以最终异构化催化剂的重量计,具有核壳结构的复合物的含量为1-90%,优选为10-80%,进一步优选为20-70%,第VIII族贵金属活性组分的含量为0.01-10%,优选为0.05-8.0%,进一步优选为0.1-5.0%,所述第VIII族贵金属活性组分为Pt和Pd,优选为Pt。

18. 根据权利要求17所述的催化剂,其特征在於:以最终异构化催化剂的重量计,稀土金属以氧化物计的重量含量为0.5%~10%,优选1.0%~8.0%,进一步优选1.5%~6.5%;过渡金属以单质计的重量含量为0.1%~10%,优选0.5%~8.0%,进一步优选0.5%~5.0%。

19. 权利要求17或18所述催化剂用于异构化反应,其特征在於:异构化操作条件如下:氢气压力2MPa~20MPa、温度300℃~450℃、体积空速 0.5h^{-1} ~ 4h^{-1} 、氢油体积比200~1000;优选:氢气压力5MPa~10MPa、温度320℃~400℃、体积空速 1h^{-1} ~ 3h^{-1} 、氢油体积比300~500。

一种异构化催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种异构化催化剂及其制备方法和应用,具体地说涉及一种适于长链烷烃异构化反应的催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 长链正构烷烃加氢异构化反应通常采用双功能固体催化剂,由加氢/脱氢组分和酸性载体两部分组成。在金属活性中心上进行加氢/脱氢反应,骨架异构和裂化反应在载体的酸性中心上进行。催化剂中的酸性载体不仅提供了合适的孔结构和酸性中心,还增加了催化剂的有效比表面积、减少金属组分的用量,提高催化剂的机械强度,起到了非常重要的作用。其中加氢-脱氢组分主要为第Ⅷ族金属如Pt、Pd、Rh、Ir和Ni等;常见的加氢异构载体可分为以下三类:1.无定型单金属氧化物或复合氧化物;2.硅铝分子筛系列,如Y、 β 、ZSM-5、ZSM-22、ZSM-23、SSZ-32、丝光沸石等;3.磷酸铝分子筛系列,如SAPO-11、SAPO-31、SAPO-41等。与无定型氧化物和超强酸相比,分子筛在择形选择性、稳定性、抗毒化以及抗积碳能力方面均显示出优异的性能。因此以分子筛为载体的异构化催化剂得到广泛应用。但这类微孔分子筛孔径较小($<1\text{nm}$),大分子难以进入孔道,无法满足长链正构烷烃和蜡含量较高原料的加工需求。介孔材料(2~50nm)具有较大的孔径、较小的分子扩散阻力,在分子催化、吸附和分离等领域具有广阔的应用前景。但其水热、酸稳定性和强度较差,无法达到工业应用的要求,在大分子催化方面的优势还未体现出来。因此,结合两种分子筛的先天优势,制备介孔-微孔复合的分子筛并将其应用于润滑油加氢异构化反应,对于石化产品质量的提高和更新换代具有非常重要的意义。

[0003] 目前关于异构脱蜡催化剂的报导很多,例如CN2004138051、CN2005077209, CN1792451等专利文献都详细描述了以分子筛为载体的烷烃加氢异构化催化剂的制备方法。美国专利US5990371、US5833837、US5817907、US5149421、US5882505、US5135638、US5110445、US4919788、US4419420、US4601993、US4599162、US4518485等也都涉及异构脱蜡技术,其中使用的酸性组分主要有丝光沸石、SAPO-11、SAPO-31、SAPO-41、ZSM-23、SSZ-32、ZSM-48型分子筛等,对于不同结构的分子筛,由于其独特的孔道结构和物化性质,所以适合不同的用途。但这类微孔分子筛孔径较小($<1\text{nm}$),大分子难以进入孔道,无法满足长链正构烷烃和蜡含量较高原料的加工需求。

[0004] 介孔材料(2~50nm)具有较大的孔径、较小的分子扩散阻力,在分子催化、吸附和分离等领域具有广阔的应用前景。如SBA-15介孔材料因具有规则二维六方孔道、较大比表面积和较高水热稳定性而备受学者关注。SBA-15骨架主要由无定形SiO₂组成,结构特点具有孔径分布单一,通常在4.6nm-30nm左右,而且孔径容易调控,同时具有较高的比表面积(约 $1000\text{m}^2\text{g}^{-1}$),而且其孔容大、孔隙率较高。

[0005] 目前专利报道中,介孔-微孔复合分子筛大多应用于重质油或长链大分子的催化剂裂化反应中,相对于单一分子筛表现出了更好的催化性能。但相对于长链烷烃加氢异构化反应中的应该报道较少。

[0006] CN102874829A公开了一种利用超声波产生的空化效应,首先将微孔沸石与碱液混合,进行超声波处理,再在有机溶剂存在下在密闭体系中对微孔沸石进行热处理,最后进行酸处理制备介孔-微孔沸石分子筛的方法,增加了材料中的介孔含量,提高了材料的BET比表面积。

[0007] CN105032478A公开了一种核壳结构的ZSM-22/MCM-41复合分子筛为载体制备的催化剂应用于F-T合成重油的临氢异构化反应,CN106513035公开了一种以微孔ZSM-23为核,以介孔分子筛MCM-41或SBA-15为壳,采用共晶化方式复合形成的复合分子筛为载体制备的催化剂,应用于长链正构烷烃核蜡含量比较高的原料加氢异构化反应。这两种复合分子筛催化剂表现出了较高的异构选择性,异构化选择性都大于90%,但是在异构化产物中多支链异构体含量较高,大于50%以上,多支链异构体特别是复杂分支的多支链异构体的增多,虽然可以在一定程度上达到很好的降凝效果,但是粘度指数损失较大,不适合生产高质量的基础油产品。

发明内容

[0008] 针对现有技术的不足,本发明提供一种异构化催化剂及其制备方法和应用,所述异构化催化剂通过有效降低正构烷烃的过度异构,提高单甲基支链异构体和轻度分支的双支链异构体的含量,减少裂解反应的发生,提高目标产物异构产品的收率。

[0009] 一种异构化催化剂的制备方法,所述方法包括如下步骤:

首先,制备核壳型复合物,所述复合物的核为酸性异构化材料,壳为SBA-15分子筛;

然后,对制备的核壳型复合物进行成型处理制得载体;

最后,在成型后的载体上负载第VIII贵金属元素,经干燥、焙烧制得最终异构化催化剂;

任选在载体成型前或者载体成型后引入稀土金属和/或过渡金属;优选在载体成型前引入稀土金属,载体成型后引入过渡金属。

[0010] 本发明方法中,所述酸性异构化材料包括丝光沸石、SAPO-11分子筛、SAPO-31分子筛、SAPO-41分子筛、ZSM-23分子筛、SSZ-32分子筛、ZSM-48分子筛中的至少一种,优选ZSM-22分子筛、ZSM-48分子筛中的至少一种,进一步优选ZSM-22分子筛,所述酸性异构化材料同SBA-15质量比为(1-45):1,优选(1-40):1,进一步优选(1-30):1。

[0011] 本发明方法中,所述壳SBA-15分子筛厚度为20~80nm,优选20~60,进一步优选25~55。(壳层厚度是采用SEM表征其形貌。)

本发明方法中,所述核壳型复合物的制备过程如下:首先将硅源进行预水解后,调节pH加入模板剂和酸性异构化材料得到凝胶混合物,老化后得到晶化液;然后将晶化液进行晶化、洗涤、干燥、焙烧制得壳核型复合物。

[0012] 本发明方法中,所述核壳型复合物的具体制备步骤如下:

(1)将硅源在酸性溶液中进行预水解后,用氨水调整溶液pH,加入模板剂和酸性异构化材料,温室条件下搅拌1~10h后,得到凝胶混合物,静止老化2~20h后得到晶化液;

(2)将步骤(1)中晶化液进行晶化,然后经洗涤、干燥、焙烧即得到最终的复合物。

[0013] 上述方法,步骤(1)中所述的硅源为正硅酸甲酯、正硅酸乙酯、正硅酸丙酯、正硅酸

丁酯中的至少一种。

[0014] 上述方法,步骤(1)中所述的酸性溶液为盐酸溶液、硫酸溶液、磷酸溶液中的至少一种。

[0015] 上述方法,步骤(1)中所述的模板剂为聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙炔三嵌段共聚物,通式为 $EO_aPO_bEO_a$,所述a值范围为5-140,b值范围为30-100,优选为P123($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$)、F108($EO_{132}PO_{50}EO_{132}$)、P103($EO_{17}PO_{55}EO_{17}$)、P127($EO_{106}PO_{70}EO_{106}$)中的一种或多种,进一步更优选为P123和P127。

[0016] 上述方法,步骤(1)中酸性异构化材料包括丝光沸石、SAPO-11分子筛、SAPO-31分子筛、SAPO-41分子筛、ZSM-23分子筛、SSZ-32分子筛、ZSM-48分子筛中的至少一种,优选ZSM-22分子筛、ZSM-48分子筛中的至少一种,进一步优选ZSM-22分子筛,所述ZSM-22分子筛Si/Al=60~120,优选为70~110。

[0017] 上述方法,步骤(1)中涉及的晶化液中:以酸性异构化材料为基准,晶化液的组成为:硅源/模板剂/酸性异构化材料/ H_2O =(1.0-5.0):(0.1-1.5):1:(40-100),优选为硅源/模板剂/酸性异构化材料/ H_2O =(1.5-4.0):(0.2-1.0):1:(50-80)。

[0018] 上述方法,步骤(1)中具体操作过程如下:先将硅源在稀酸水溶液中预水解,形成低聚的硅酸物种,预水解酸度是pH=1~4,优选2.5~3.5;预水解时间是2~8h,优选3~6h;用氨水调整溶液pH=4~6,优选pH=4.5~5.5后,加入模板剂和酸性异构化材料,搅拌1.0~10.0h后得晶化液;静止老化,静止老化温度为20~40℃,优选为25~35℃;静止老化时间为2~20h,优选5~15h。上述方法在不同酸性介质中实施硅源水解和产物晶化的方式包裹SBA-15壳层,硅源预水解在温度较低,酸性较强的体系中完成,而晶化是在温度较高,酸性较弱的体系中完成,目的均是为有效避免在复合物合成过程中的脱铝而影响酸性材料的表面酸性质。

[0019] 上述方法,步骤(2)中所述的晶化:晶化温度为80~120℃,优选为90~110℃;晶化时间为10~50h,优选20~40h。

[0020] 上述方法,步骤(2)中所述的干燥条件为:干燥温度80~150℃,干燥时间5~20小时,优选为干燥温度85~130℃,干燥时间8~15小时,所述的焙烧是在含氧气气氛中进行,焙烧的条件为:焙烧温度400~650℃,焙烧时间5~20小时,优选为焙烧温度450~600℃,焙烧时间8~15小时。

[0021] 上述核壳型复合物的制备过程中,构建以酸性异构化材料为核,介孔SBA-15为壳的核壳型材料,形成新型微-介孔复合材料,通过调变硅源/模板剂/酸性裂化材料/ H_2O 的比例,控制水热晶化条件,在充分保证酸性裂化材料原有的酸性质条件下能促使介孔SBA-15材料定向、有序包裹在酸性裂化材料表面,形成有序、均匀、厚度可控的介孔层,其壳层厚度可以在20-80nm范围内调节。

[0022] 本发明方法中,将稀土金属负载到核壳型复合物上,经过干燥和焙烧,得到稀土金属改性的核壳型复合物。

[0023] 本发明方法中,所述的稀土金属质量含量以氧化物计为0.5%~10%,优选为1.0%~8.0%;所述的稀土金属包括镧、铈、钕、钐、铕、钆的一种或多种,优选为镧和铈;所述的稀土金属负载到复合物上可采用离子交换法、浸渍法或混捏法,其中采用离子交换法或浸渍法时,配制含稀土金属的溶液所用的前驱物为其氧化物、氯化物、硝酸盐、硫酸盐和碳酸盐中的一种或多种,优选为选自氯化物和/或硝酸盐,更优选为硝酸盐。

[0024] 采用混捏法时,是将含稀土金属的前驱物与复合物充分混合,含稀土金属的前驱物选自氧化物、氯化物、硝酸盐、硫酸盐和碳酸盐中的一种或多种,优选为氧化物和/或硝酸盐,更优选为硝酸盐。负载稀土金属后包括干燥、焙烧过程,所述的干燥条件为:干燥温度80~150℃,干燥时间5~20小时,优选为干燥温度85~130℃,干燥时间8~15小时,所述的焙烧是在含氧气气氛中进行,焙烧的条件为:焙烧温度400~650℃,焙烧时间5~20小时,优选为焙烧温度450~600℃,焙烧时间8~15小时。

[0025] 本发明方法中,所述成型过程为将核壳型复合物同无机耐熔氧化物混捏成型。所述无机耐熔氧化物为选自氧化铝、氧化钛、氧化硅、氧化硼、氧化镁、氧化锆和黏土中的一种或几种,优选为氧化铝和/或氧化硅,更优选为氧化铝。其前身物可以选自薄水铝石、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,优选为拟薄水铝石。

[0026] 本发明方法中,所述第Ⅷ族贵金属元素为铂和/或钯,优选为铂,所述的第Ⅷ族贵金属元素在催化剂中的质量含量以金属单质计为0.05%~1.5%,优选为0.1%~1.0%。

[0027] 本发明方法中,所述过渡金属为铈和/或锡,其含量以金属单质计为0.1%~10%,优选为0.5%~8.0%。

[0028] 本发明方法中,所述的第Ⅷ族贵金属元素和过渡金属负载到成型后的载体上可采用浸渍法或离子交换法,优选为浸渍法。可以采用分步浸渍,也可以采用同时浸渍。常用的第Ⅷ族贵金属浸渍溶液是含有活性金属可溶性化合物的水溶液,例如氯铂酸溶液、铂铵配合物溶液、钯铵配合物溶液、硝酸钯溶液、氯化钯溶液及其有机配合物溶液,所述的含铈前驱物为高铈酸,含锡前驱物为四氯化锡或二氯化锡溶液。

[0029] 本发明方法中,所述的干燥条件为:干燥温度80~150℃,干燥时间5~20小时,优选为干燥温度85~130℃,干燥时间8~15小时,所述的焙烧是在含氧气气氛中进行,焙烧的条件为:焙烧温度400~650℃,焙烧时间5~20小时,优选为焙烧温度450~600℃,焙烧时间8~15小时。

[0030] 一种异构化催化剂,所述异构化催化剂含有核壳结构的复合物、第Ⅷ族贵金属活性组分,所述壳核结构的复合物核为酸性异构化材料,壳为SBA-15分子筛;所述酸性异构化材料包括丝光沸石、SAPO-11分子筛、SAPO-31分子筛、SAPO-11分子筛、SAPO-31分子筛、SAPO-41分子筛、ZSM-23分子筛、SSZ-32分子筛、ZSM-48分子筛中的至少一种,优选ZSM-22分子筛、SAPO-11分子筛中的至少一种,进一步优选ZSM-22分子筛,所述核壳质量比为(1-45):1,优选(1-40):1,进一步优选(1-30):1,以最终异构化催化剂的重量计,具有核壳结构的复合物的含量为1-90%,优选为10-80%,进一步优选为20-70%,第Ⅷ族贵金属活性组分的含量为0.01-10%,优选为0.05-8.0%,进一步优选为0.1-5.0%,所述第Ⅷ族贵金属活性组分为Pt和Pd,优选为Pt。

[0031] 上述催化剂中,以最终异构化催化剂的重量计,稀土金属以氧化物计的重量含量为0.5%~10%,优选1.0%~8.0%,进一步优选1.5%~6.5%;过渡金属以单质计的重量含量为0.1%~10%,优选0.5%~8.0%,进一步优选0.5%~5.0%。

[0032] 上述催化剂中,所述壳SBA-15分子筛厚度为20~80nm,优选20~60,进一步优选25~55。

[0033] 上述催化剂中,所述催化剂物化性质如下:BET比表面为200~400m²/g,孔容为0.3~0.6ml/g,优选BET比表面为200~300 m²/g,孔容为0.3~0.5ml/g。本发明中催化剂的比

表面和孔容是采用ASAP 2400,低温液氮吸附法,经过BET计算得到。

[0034] 本发明催化剂用于异构化反应,例如石蜡烃择形异构化,尤其是用于润滑油馏分异构脱蜡过程,具有液体产品的收率高,特别是中间馏分油含量明显增加,产气量少,而且润滑油基础油粘度指数高的特点。

[0035] 本发明的催化剂可以应用于各种含蜡原料异构处理过程,含蜡原料可以为初馏点140℃以上的含蜡原料例如柴油、白油、常压重馏分油(AGO)、减压馏分油(VGO)、加氢裂化尾油、润滑油或石蜡等中的一种或多种,特别适合润滑油的处理过程。其中,对于含硫、氮杂质含量较高的含蜡原料一般需进行加氢精制后再进行异构处理。

[0036] 本发明催化剂用于异构化反应,异构化操作条件包括:氢气压力2MPa~20MPa、温度300℃~450℃、体积空速 0.5h^{-1} ~ 4h^{-1} 、氢油体积比200~1000;优选:氢气压力5MPa~10MPa、温度320℃~400℃、体积空速 1h^{-1} ~ 3h^{-1} 、氢油体积比300~500。

[0037] 本发明核壳型酸性裂化材料/SBA-15复合物,可以实现微介孔材料在纳米尺度上的复合,其中介孔材料SBA-15包裹在酸性裂化材料的表面,研究结果表明SBA-15壳层有利于动力学直径较小的直链烷烃进入,而不利于动力学直径较大的支链烷烃进入反应而发生过度异构化甚至裂解反应,提高单甲基支链异构体的含量。

具体实施方式

[0038] 下面通过实施例来进一步说明本发明催化剂的制备过程,但不应认为本发明仅局限于以下的实施例,以下实施例或比较例中的含量如无特殊说明均为重量百分含量。本发明中催化剂的比表面和孔容是采用ASAP 2405,低温液氮吸附法,经过BET计算得到。

[0039] 实施例中所使用的分子筛同CN200510066975中所提供的方法合成不同Si/Al的ZSM-22分子筛。

[0040] 比较例中所使用的SAPO-11分子筛同CN201610108516.7中所提供的方法合成不同Si/Al的SAPO-11分子筛。

[0041] 实施例中所使用的ZSM-48分子筛同CN201610108516.7中所提供的方法合成不同Si/Al的ZSM-48分子筛。

[0042] 实施例1

1)称取100.0gTEOS加入至250.0g pH=2.8的HCl溶液中,室温搅拌4h,静置8h后,加入氨水调整溶液pH=5,加入30g表面活性剂P123, 45g H-ZSM-22(Si/Al=75)分子筛,30℃条件下恒温搅拌4h后放入自生压力晶化釜中,在100℃下晶化24h后,经过滤、洗涤、干燥,550℃焙烧6h后得到60nm壳层厚度的核壳结构ZSM-22/SBA-15(60)材料,壳核质量比为15:1,样品编号YE-1。

[0043] 2)称取步骤1)制得的YE-1样品300克,配制450毫升氧化镧含量为15克的硝酸镧溶液。将上述含硝酸镧的溶液和YE-1充分混合,经110℃烘干、500℃焙烧4小时后,得到镧改性的核壳结构ZSM-22/SBA-15复合分子筛,制得氧化镧含量为4.8%的ZSM-22/SBA-15复合分子筛样品,样品编号为La-YE-1。

[0044] 3)称取步骤2)制得的La-YE-1样品120g, 100克(以氧化铝计)氢氧化铝(德国Condean公司生产的SB)、6克田菁粉和适量的水充分混捏成可塑膏状物,挤条成型(直径1.5毫米),经过100℃下干燥16小时,然后在空气气氛中550℃焙烧4小时得到本发明催化剂载

体ES-1, 配制含有高铈酸和 H_2PtCl_6 溶液, 与ES-1载体进行饱和浸渍, 然后再 $100^\circ C$ 干燥8小时, 在空气气氛中 $500^\circ C$ 焙烧3h, 制得含1.2wt%Re、0.6wt%Pt的本发明催化剂, 编号为E-1。

[0045] 催化剂的组成和物化性质见表1, 催化剂的评价结果见表3。

[0046] 实施例2

催化剂制备和评价同实施例1, 不同之处在于: H-ZSM-22 (Si/Al=75) 分子筛加入量为30g, 晶化温度为 $110^\circ C$, 催化剂编号E-2。

[0047] 催化剂的组成和物化性质见表1, 催化剂的评价结果见表3。

[0048] 实施例3

催化剂制备和评价同实施例1, 不同之处在于: H-ZSM-22 (Si/Al=60) 分子筛加入量为20g, 晶化温度为 $110^\circ C$, 催化剂编号E-3。

[0049] 催化剂的组成和物化性质见表1, 催化剂的评价结果见表3。

[0050] 实施例4

催化剂制备和评价同实施例1, 不同之处在于: 将硝酸铈取代硝酸镧, 催化剂编号E-4。

[0051] 催化剂的组成和物化性质见表1, 催化剂的评价结果见表3。

[0052] 实施例5

催化剂制备和评价同实施例1, 不同之处在于: 四氯化锡取代高铈酸, 催化剂编号E-5。

[0053] 催化剂的组成和物化性质见表1, 催化剂的评价结果见表3。

[0054] 实施例6

催化剂制备和评价同实施例1, 不同之处在于: H-ZSM-22 (Si/Al=75) 分子筛加入量为30g, 制备过程中不加入稀土元素, 晶化温度为 $110^\circ C$, 催化剂编号E-6。

[0055] 催化剂的组成和物化性质见表1, 催化剂的评价结果见表3。

[0056] 实施例7

催化剂制备和评价同实施例1, 不同之处在于: H-ZSM-22 (Si/Al=75) 分子筛加入量为35g, 制备过程中不加入助剂, 晶化温度为 $110^\circ C$, 催化剂编号E-7。

[0057] 催化剂的组成和物化性质见表1, 催化剂的评价结果见表3。

[0058] 实施例8

催化剂制备和评价同实施例1, 不同之处在于: SAPO-11 (Si/Al=75) 取代H-ZSM-22 分子筛, 加入量为35g, 晶化温度为 $120^\circ C$, 催化剂编号E-8。

[0059] 催化剂的组成和物化性质见表1, 催化剂的评价结果见表3。

[0060] 实施例9

催化剂制备和评价同实施例1, 不同之处在于: ZSM-48 (Si/Al=150) 取代H-ZSM-22 分子筛, 加入量为40g, 晶化温度为 $110^\circ C$, 催化剂编号E-9。

[0061] 催化剂的组成和物化性质见表1, 催化剂的评价结果见表3。

[0062] 对比例1

取50克ZSM-22 (Si/Al=75) 分子筛和30克SBA-15, 与20(以氧化铝计) 氢氧化铝(德国Condean公司生产的SB) 进行充分混合和10克田菁粉混合均匀, 然后加入100ml水和4ml浓硝酸(质量浓度为66.5%), 充分混捏, 使之成为膏状可塑物, 在挤条机上挤出直径为1.5mm的

圆柱条,圆柱条在100℃下干燥16小时,然后在空气气氛中550℃焙烧4小时得到本发明催化剂载体,配制出450毫升氧化镧含量为15克的硝酸镧溶液。将上述含硝酸镧的溶液和载体充分混合,经110℃烘干、500℃焙烧4小时后,制得氧化镧含量为4.8%的分子筛样品,样品编号为La-YC-1。

[0063] 2)称取步骤1)制得的La-YC-1样品120g,100克(以氧化铝计)氢氧化铝(德国Condean公司生产的SB)、6克田菁粉和适量的水充分混捏成可塑膏状物,挤条成型(直径1.5毫米),经过100℃下干燥16小时,然后在空气气氛中550℃焙烧4小时得到本发明催化剂载体ES-1,配制含有高铈酸和 H_2PtCl_6 溶液,与ES-1载体进行饱和浸渍,然后再100℃干燥8小时,在空气气氛中500℃焙烧3h,制得含1.2wt%Re、0.6wt%Pt的本发明催化剂,编号为C-1。

[0064] 催化剂的组成和物化性质见表1,催化剂的评价结果见表3。

[0065] 对比例2

催化剂制备和评价同对比例1,不同之处在于:ZSM-48(Si/Al=150)取代H-ZSM-22分子筛,加入量为40g,不加入稀土元素,晶化温度为110℃,催化剂编号C-2。

[0066] 催化剂的组成和物化性质见表1,催化剂的评价结果见表3。

[0067] 对比例3

催化剂制备和评价同对比例1,不同之处在于:SAPO-11(Si/Al=75)取代H-ZSM-22分子筛,加入量为35g,不加入稀土元素和助剂,晶化温度为110℃,催化剂编号C-3。

[0068] 催化剂的组成和物化性质见表1,催化剂的评价结果见表3。

[0069] 表1催化剂的主要物化性质(重量百分含量)

催化剂	壳层厚度, nm	Re ₂ O ₃ 含量 ①, %	Pt ^② , %	助剂 ②, %	Pd ^② , %	S, m ² /g	V, ml/g
E-1	60	4.8	0.6	1.2 ^④	--	310	0.41
E-2	40	6.5	--	1.2 ^④	0.4	290	0.40
E-3	20	2.3	0.4	1.5 ^④	--	280	0.37
E-4	60	1.8 ^③	0.2	2.3 ^④	0.2	305	0.39
E-5	60	3.1	1.0	3.8 ^⑤	0.1	320	0.41
E-6	40	--	0.6	0.8	--	310	0.41
E-7	45	4.8	0.6	--	--	318	0.38
E-8	45	4.8	0.6	0.8 ^④	--	280	0.36
E-9	55	4.8	0.6	0.8 ^④	--	290	0.38
C-1	--	4.8	0.6	1.2 ^④	--	275	0.32
C-2	--	--	0.8	0.8 ^④	--	280	0.34
C-3	--	--	1.2	--	--	295	0.35

注:表1中没有注明的Re₂O₃为氧化镧,分子筛为核壳型ZSM-22/SBA-15复合分子筛。

[0070] ①对于分子筛;②相对于催化剂;③氧化铈;④助剂铈;⑤助剂钨。

[0071] 以上实施例及比较例制备的催化剂采用200ml中型固定床反应器进行评价,

催化剂装填量为200ml,进料前对催化剂进行预还原,使催化剂上的贵金属转变为还原态,还原条件如下:在氢气存在下,温度300℃~500℃,压力0.5MPa~10MPa,时间1小时~12小时。

[0072] 评价所使用的原料油主要性质见表2。

表2 原料油主要性质

密度 (20℃), kg/m ³	848.5
硫, μg/g	2
氮, μg/g	1.5
粘度 (40℃), mm ² /s ²	28.15
倾点, ℃	35
蜡含量, wt%	17.7
馏程, ℃ (D1160)	
IBP/10%	250/351
30%/50%	389/407
70%/90%	425/471
95%/BP	482/500

表3 实施例催化剂评价结果

催化剂编号	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6	E-7	E-8	E-9
C ₅ 液收, wt%	99.14	98.84	98.64	97.21	98.94	92.94	90.74	98.84	91.67
润滑油基础油收	85.48	84.58	85.48	85.91	84.68	81.68	82.68	85.98	80.75
润滑油基础油性									
粘度指数	125	126	125	124	123	121	120	125	121
倾点, ℃	-21	-22	-21	-21	-21	-21	-20	-22	-20

续表3对比例催化剂评价结果

催化剂编号	C-1	C-2	C-3
C ₅ 液收, wt%	82.94	70.74	81.67
润滑油基础油收	61.68	42.68	70.75
润滑油基础油性			
粘度指数	105	102	109
倾点, ℃	-21	-20	-19