

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01J 29/40 (2006.01)

C10G 45/12 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610083284.0

[43] 公开日 2007年12月5日

[11] 公开号 CN 101081370A

[22] 申请日 2006.5.31

[21] 申请号 200610083284.0

[71] 申请人 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 鲍晓军 范煜 雷多石 冈

[74] 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司

代理人 刘芳 王俊

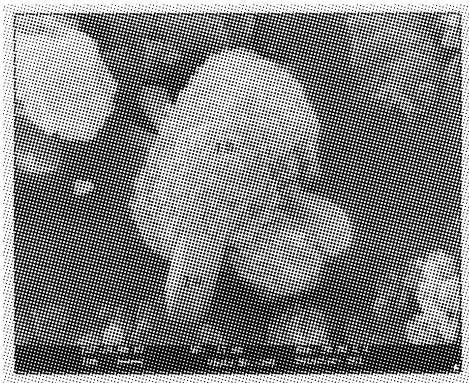
权利要求书2页 说明书10页 附图2页

[54] 发明名称

ZSM-5/SAPO-11 复合沸石和催化裂化汽油加氢改质催化剂及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及 ZSM-5/SAPO-11 复合沸石和催化裂化汽油加氢改质催化剂及其制备方法。将硫酸铝、硫酸和水配成溶液 A，将水玻璃、四乙基氢氧化铵和水配成溶液 B；然后，在强烈搅拌的情况下，将溶液 A 缓慢加入溶液 B 中，形成均匀胶体；再将胶体混合物在 150~180℃ 下晶化 24~72 小时，然后于晶化产物中加入磷酸、拟薄水铝石、硅溶胶以及合成 SAPO-11 的模板剂，再在 170~200℃ 下晶化 24~48 小时后，得到一种钠型复合沸石。以该复合沸石为载体制备的催化剂具有良好的加氢脱硫性能、优异的稳定性、较高的汽油收率、高度的异构化和一定的芳构化活性，可用于生产低硫、低烯烃的优质清洁汽油产品。



1、一种 ZSM-5/SAPO-11 复合沸石，其特征在于所述复合沸石通过以下方法制备：

将硫酸铝、硫酸和水配成溶液 A，将水玻璃、四乙基氢氧化铵和水配成溶液 B；然后，在强烈搅拌的情况下，将溶液 A 缓慢加入溶液 B 中，直至形成均匀胶体；再将胶体混合物在 150~180℃ 下晶化 24~72 小时，然后于晶化产物中加入磷酸、拟薄水铝石、硅溶胶以及合成 SAPO-11 所用的模板剂，再在 170~200℃ 下晶化 24~48 小时后，得到一种在 ZSM-5 表面附晶生长有 SAPO-11 的钠型复合沸石。

2、根据权利要求 1 所述的 ZSM-5/SAPO-11 复合沸石，其特征在于所述的模板剂为二正丙胺。

3、根据权利要求 1 所述的 ZSM-5/SAPO-11 复合沸石，其特征在于所述钠型复合沸石中 ZSM-5 沸石的重量百分含量为 20~40%，硅铝摩尔比为 50~70；SAPO-11 沸石的重量百分含量为 60~80%，硅铝摩尔比为 0.2~0.8。

4、一种催化裂化汽油加氢改质催化剂的制备方法，其特征在于包括以下步骤：

(1)对权利要求 1~3 任一项所述的 ZSM-5/SAPO-11 复合沸石进行铵交换和有机酸处理以降低钠含量，再经干燥和焙烧制成 ZSM-5/SAPO-11 氢型复合沸石；

(2)将所述 ZSM-5/SAPO-11 氢型复合沸石与粘结剂按重量比 1~4: 1 混合，向形成的混合物中加入田菁粉和 HNO₃ 水溶液，以重量计使田菁粉的终浓度为 1~3% 和 HNO₃ 的终浓度为 2~5%，再经混捏、挤压成型、干燥和焙烧后，制成催化剂载体；

(3)在所述催化剂载体上负载金属活性组分，再经干燥和焙烧，制成成品。

5、根据权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于步骤 (1) 中所用的有

机酸为草酸。

6、根据权利要求4所述的制备方法，其特征在于步骤(3)所述的负载金属活性组分是采用等体积浸渍法在所述催化剂载体上负载氧化镍和氧化钼。

7、根据权利要求6所述的制备方法，其特征在于所述的负载过程包括：

a) 将所述催化剂载体浸渍于钼酸铵溶液中，然后经干燥和焙烧处理；

b) 将步骤a)处理后的催化剂载体浸渍于硝酸镍溶液中，然后经干燥和焙烧处理。

8、根据权利要求4所述的制备方法，其特征在于步骤(2)采用的粘结剂为拟薄水铝石。

9、一种根据权利要求4~8任一项的制备方法得到的催化裂化汽油加氢改质催化剂。

10、根据权利要求9所述的催化裂化汽油加氢改质催化剂，其特征在于所述催化剂中以重量计含有1%的氧化镍和3%的氧化钼。

ZSM-5/SAPO-11 复合沸石和催化裂化汽油加氢改质催化剂及其制备方法

技术领域

本发明涉及 ZSM-5/SAPO-11 复合沸石和催化裂化汽油加氢改质催化剂及其制备方法,特别是用于催化裂化(FCC)汽油加氢改质的 ZSM-5/SAPO-11 复合沸石和催化裂化汽油加氢改质催化剂及其制备方法。

背景技术

目前,催化裂化汽油中高的烯烃含量和硫含量已成为困扰世界清洁汽油生产的关键问题。在高辛烷值组分重整汽油和烷基化汽油较少的情况下,为满足日益严格的清洁汽油标准要求,FCC 汽油的加氢改质就成为车用清洁燃料生产的关键技术之一。

美国专利 5,770,047 介绍了 Intevap 公司开发的以加氢异构为主的脱硫、降烯烃催化剂。载体为 MFI 型沸石(如 ZSM-5 或 ZSM-12)和 Al_2O_3 ,沸石的 $\text{Si}(\text{mol})/\text{Al}(\text{mol})=10\sim 200$,比表面积为 $250\sim 1200\text{ m}^2/\text{g}$,其上负载的活性组分可为 IIIA 族的 Ga 或 B, VIB 的 Cr; Al_2O_3 (比表面积 $50\sim 2900\text{ m}^2/\text{g}$) 上负载的活性组分可为 VIII 族的 Ni 或 Co, VIB 族的 Cr、Mo 及 VA 族的 P。沸程 $65\sim 170\text{ }^\circ\text{C}$ 、硫含量 $600\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的 FCC 轻馏分油经上述催化剂处理后,硫含量可降至 $74\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,汽油研究法辛烷值(RON)为 95.2,比进料的 92.6 有明显的提高,并且产品蒸汽压也得到了改善。处理 FCC 汽油重馏分时,采用两段法,第一段采用常规加氢脱硫(HDS)催化剂脱硫,第二段采用上述催化剂恢复辛烷值,可将硫含量由进料的 $3820\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 降至 $28\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,产品汽油的 RON 与进料的相比略有降低,但相差不大, C_5^+ 液体收率为 94 wt%。他们认为,这主要是由于沸石、 Al_2O_3 上分别负载不同金属,充分发挥了各自的优势, Ga 物种

由沸石迁移到 Al_2O_3 上, 进一步增强了两者的协同效应, 从而达到了在高脱硫率下保持辛烷值的目的。

美国专利 6,042,719 介绍了 Mobil 公司开发的选择性 HDS 催化剂。该催化剂在 Co-Mo/ Al_2O_3 的基础上增加了 ZSM-5 作为载体, 其中含 Co 2.7 wt%、Mo 9.6 wt%, 可在低温、低空速下操作, 以避免烯烃与 H_2S 重新结合生成硫醇。在相同的操作条件下, 含硫 0.28 wt% 的全馏分 FCC 汽油经该催化剂处理后, 产品硫含量可降至 $100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 道路法辛烷值损失 3.6 个单位; 含硫 0.049 wt% 的 FCC 轻馏分 (切割点为 90°C) 汽油经其处理后, 产品硫含量也可降至 $100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 且道路法辛烷值损失仅 2.5 个单位; 对于硫含量为 1.42 wt% 的 FCC 重馏分, 产品硫含量小于 $40 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 道路法辛烷值增加 0.7 个单位。三者的 C_5^+ 液收较高, 分别为 102 v%、96.8 v% 和 101 v%。可见, Co-MoZSM-5/ Al_2O_3 催化剂具有原料适应性广、脱硫选择性高及液体收率较高等优点。

UOP 公司的专利 EP 0537372 报导了采用两步法进行 FCC 汽油加氢改质的过程。该过程的第一步利用粘土脱除 FCC 汽油中的高不饱和物 (例如二烯烃), 从而形成稳定的 FCC 汽油; 第二步采用 SAPO-11 沸石作为汽油异构化催化剂, 进行异构化反应。与原料油相比, 所得产品中的异构化产物显著增加, 异构烷烃与正构烷烃比由原料油的 1.09 提高到 3.97, 产品的汽油收率为 100 wt%, 产品的抗爆指数 (研究法辛烷值与马达法辛烷值的平均值) 与原料油的相等。但是, SAPO-11 沸石基催化剂的脱硫性能较差。

国外汽油调和组分一般为: FCC 汽油~33%、重整汽油~33%、(烷基化+异构化+醚化) 汽油~33%, 而我国汽油调和组分约 80% 为 FCC 汽油, 且其硫、烯烃含量均较高。正是由于国内外汽油组成结构的显著差异, 导致国外普遍应用的 FCC 汽油加氢异构化改质技术不适用于国内汽油的升级, 使得在烯烃含量大幅降低的情况下, 产品辛烷值损失较大。

鉴于我国 FCC 汽油中芳烃含量较低的特点, CN1350051A 介绍了一种低

品质 FCC 汽油改质生产清洁汽油的芳构化催化剂及其制备方法。粗 FCC 汽油在含稀土金属氧化物和过渡金属氧化物的小晶粒 HZSM-5 上进行芳构化改质, 得到低烯烃、低硫及低苯的清洁汽油。由于所采用的小晶粒 HZSM-5 沸石外表面酸强度及酸密度均较高, 使得该芳构化催化剂上非择形性反应严重, 积炭失活较快, 催化稳定性不够理想。另外, 单纯的芳构化技术一方面会因催化剂上产生大量的积炭需频繁再生, 另一方面该技术是以生产汽油中有一定含量限制的芳烃为主要目的, 因此也难以直接应用于 FCC 汽油的改质。

上述 FCC 汽油改质过程难以真正实现汽油清洁化的根本原因在于, 其所采用的催化剂体系均基于单一功能(加氢脱硫或异构化或芳构化功能)的沸石, 难以提供平衡的加氢脱硫、异构化和芳构化活性; 因过于强调一种功能而导致其无法同时满足脱硫、降烯烃、保持辛烷值的要求以及过程的经济性要求, 这正是 FCC 汽油改质的难点所在。

发明内容

本发明的目的是开发一种新型催化剂载体, 使其具有平衡的加氢脱硫、加氢异构/芳构化性能, 并基于此载体制备一种催化剂, 用以解决现有催化裂化汽油改质催化剂存在的催化稳定性差和综合性能不佳的问题。

为了实现上述目的, 本发明将具有良好加氢脱硫、芳构化活性的 ZSM-5 和具有优异加氢异构化活性稳定性的 SAPO-11 进行原位复合, 提供了一种 ZSM-5/SAPO-11 复合沸石。该复合沸石通过以下方法制备:

(1) 首先, 将硫酸铝、硫酸和水配成溶液 A, 将水玻璃、四乙基氢氧化铵和水配成溶液 B; 然后, 在强烈搅拌的情况下, 将溶液 A 缓慢加入溶液 B 中, 直至形成均匀胶体; 再将胶体混合物于 150~180 °C 下晶化 24~72 小时, 降至常温, 得到晶化产物钠型 ZSM-5;

(2) 在上述未经任何后处理(过滤、洗涤、干燥和焙烧等)的 ZSM-5

晶化产物中依次加入磷酸、拟薄水铝石、硅溶胶以及合成 SAPO-11 所用的模板剂，并不断搅拌，直至得到均匀的反应混合物凝胶；将该凝胶在 100 °C 陈化 4 小时，再于 170~200 °C 下晶化 24~48 小时后，可得 ZSM-5/SAPO-11 钠型复合沸石。

其中步骤 (2) 中所用的模板剂为二正丙胺。所述钠型复合沸石中 ZSM-5 沸石的重量百分含量为 20~40%，硅铝摩尔比为 50~70；SAPO-11 沸石的重量百分含量为 60~80%，硅铝摩尔比为 0.2~0.8。

本发明 ZSM-5/SAPO-11 复合沸石中 ZSM-5 和 SAPO-11 的界面效应增强了二者在酸性及孔结构方面的协同作用。

本发明还提供了一种以上述 ZSM-5/SAPO-11 复合沸石为载体的催化裂化汽油加氢改质催化剂，其制备方法如下：

(1) 对上述 ZSM-5/SAPO-11 复合沸石进行铵交换和有机酸处理以减少钠含量，再经干燥和焙烧制成 ZSM-5/SAPO-11 氢型复合沸石；

(2) 将所述 ZSM-5/SAPO-11 氢型复合沸石与粘结剂按重量比 1~4: 1 混合，向形成的混合物中加入田菁粉和 HNO₃ 水溶液，以重量计使田菁粉的终浓度为 1~3% 和 HNO₃ 的终浓度为 2~5%，再经混捏、挤压成型、干燥和焙烧后，制成催化剂载体；

(3) 在所述催化剂载体上负载金属活性组分，再经干燥和焙烧，制成成品。

其中步骤 (1) 中所用的有机酸为草酸，步骤 (2) 采用的粘结剂为拟薄水铝石；步骤 (3) 所述的负载金属活性组分是采用等体积浸渍法在所述催化剂载体上负载氧化镍和氧化钼。该负载过程包括：

a) 将所述催化剂载体浸渍于钼酸铵溶液中，然后经干燥和焙烧处理；

b) 将步骤 a) 处理后的催化剂载体浸渍于硝酸镍溶液中，然后经干燥和

焙烧处理。

该负载过程的一优选方案为：

将钼酸铵溶解在去离子水中，配成氧化物浓度为 0.1 ~ 0.5 mol/L 的盐溶液，按催化剂载体的吸水率 (0.7 ~ 1.5 ml/g)，室温下等体积浸渍 8 ~ 12 小时，然后经干燥、焙烧得到含氧化钼的催化剂中间体；将该催化剂中间体等体积浸渍于氧化物浓度为 0.1 ~ 0.4 mol/L 的硝酸镍溶液中，再经干燥、焙烧制成以复合沸石为载体的催化剂。

当步骤 (1) 采用的有机酸为草酸时，所述的硝酸镍溶液中优选加有竞争吸附剂硝酸铵，以使金属活性组分合理分布。

所述催化剂优选以重量计含有 1% 的氧化镍和 3% 的氧化钼。

采用发明催化剂进行催化裂化汽油改质，得到的产品烯烃含量(v/v): $\leq 25\%$; 芳烃含量(v/v): $\leq 35\%$; 苯含量(v/v): $\leq 1\%$; 脱硫率(%): $\geq 80\%$; 液体收率(wt%): ≥ 98 ; 抗爆指数损失: ≤ 1 个单位，产品质量得到明显改善。

附图说明

图 1 为本发明的 ZSM-5/SAPO-11 复合沸石的扫描电镜图。

图 2 为对比例 1 的 ZSM-5/SAPO-11 复合沸石的扫描电镜图。

图 3 为对比例 2 的 ZSM-5/SAPO-11 机械混合物的扫描电镜图。

具体实施方式

下面通过实施例对本发明提供的方法予以进一步的说明，但并不因此而限制本发明。

复合沸石中，ZSM-5 和 SAPO-11 的相对含量依照 CN 1565967A 的 XRD 谱图内标法确定。

实施例 1

本实施例合成钠型 ZSM-5/SAPO-11 复合沸石 I。

按化学组成 (摩尔比) $9.7 \text{ Na}_2\text{O}:1 \text{ Al}_2\text{O}_3:55 \text{ SiO}_2:10 \text{ TEAOH}$ (四乙基氢氧化铵): $3500 \text{ H}_2\text{O}$ 配制 ZSM-5 的初始凝胶, 并将其装入 500 ml 反应釜内, 于 $175 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下晶化 48 小时, 得到 ZSM-5 晶化产物。向该晶化产物中, 按化学组成 (摩尔比) 1 DPA (二正丙胺): $1 \text{ Al}_2\text{O}_3:1 \text{ P}_2\text{O}_5:0.4 \text{ SiO}_2:50 \text{ H}_2\text{O}$ 依次定量加入磷源、铝源、硅源及有机胺, 并将反应混合物凝胶于 $185 \text{ }^\circ\text{C}$ 下晶化 24 小时, 得到的钠型复合沸石 I 的组成为: 钠型 ZSM-5 的硅铝比为 50, 重量百分含量为 30%; 钠型 SAPO-11 的硅铝比为 0.3, 重量百分含量为 70%。其扫描电镜照片见图 1。

实施例 2

本实施例合成钠型 ZSM-5/SAPO-11 复合沸石 II。

按化学组成 (摩尔比) $8.5 \text{ Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:68 \text{ SiO}_2:15 \text{ TEAOH}$ (四乙基氢氧化铵): $3000 \text{ H}_2\text{O}$ 配制 ZSM-5 的初始凝胶, 并将其装入 500 ml 反应釜内, 于 $175 \text{ }^\circ\text{C}$ 下晶化 48 小时, 得到 ZSM-5 晶化产物。在该晶化产物中, 按化学组成 (摩尔比) DPA (二正丙胺): $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:0.8 \text{ SiO}_2:50 \text{ H}_2\text{O}$ 依次定量加入磷源、铝源、硅源及有机胺, 并将反应混合物凝胶于 $190 \text{ }^\circ\text{C}$ 下晶化 24 小时, 得到钠型 ZSM-5/SAPO-11 复合沸石 II, 其中: ZSM-5 硅铝比为 62, 重量百分含量为 20%; SAPO-11 的硅铝比为 0.6, 重量百分含量为 80%。

实施例 3

本实施例合成钠型 ZSM-5/SAPO-11 复合沸石 III。

按化学组成 (摩尔比) $10.6 \text{ Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:79 \text{ SiO}_2:20 \text{ TEAOH}$ (四乙基氢氧化铵): $3600 \text{ H}_2\text{O}$ 配制 ZSM-5 的初始凝胶, 并将其装入 500 ml 反应釜内, 于 $175 \text{ }^\circ\text{C}$ 下晶化 48 小时, 得到 ZSM-5 晶化产物。在该晶化产物中, 按化学组成 (摩尔比) DPA (二正丙胺): $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:1.0 \text{ SiO}_2:50 \text{ H}_2\text{O}$ 依次定量加入磷源、铝源、硅源及有机胺, 并将反应混合物凝胶于 $190 \text{ }^\circ\text{C}$ 下晶化 24 小时, 得到钠型 ZSM-5/SAPO-11 复合沸石 III, 其中: ZSM-5 硅铝比为 70, 重量百

分含量为 40%；SAPO-11 的硅铝比为 0.8，重量百分含量为 60%。

对比例 1

本对比例合成钠型 ZSM-5/SAPO-11 复合沸石。

将 20 克市售硅铝比为 50 的 ZSM-5 加入化学组成（摩尔比）为 DPA（二正丙胺）： Al_2O_3 : P_2O_5 : 0.4 SiO_2 : $50 \text{ H}_2\text{O}$ 的初始凝胶中，并将该凝胶于 185 °C 下晶化 24 小时，得到钠型 ZSM-5/SAPO-11 复合沸石对比例，其中：ZSM-5 硅铝比为 50，含量为 30 wt%；SAPO-11 的硅铝比为 0.3，含量为 70 wt%。其扫描电镜照片见图 2。

对比例 2

本对比例制备与复合沸石 I 相同组成的 ZSM-5/SAPO-11 机械混合沸石。

将 30 克市售硅铝比为 50 的 ZSM-5 与 70 克硅铝比为 0.3 的 SAPO-11（按 USP 4,440,871 合成）研细均匀混合，制成 ZSM-5/SAPO-11 机械混合沸石。其扫描电镜照片见图 3。

比较图 1~3 可知，机械混合沸石中两种沸石只是独立存在，少部分颗粒发生粘连，并没有产生外表面的包覆（图 3）；而将市售的经过处理的 ZSM-5 投入 SAPO-11 的合成环境中后，所合成的复合沸石对比例的形貌与机械混合物的相同（图 2），这说明后处理（过滤、洗涤、干燥和焙烧等）会改变 ZSM-5 晶化产物表面的碱性环境及碱金属阳离子的数量，并因此抑制了 SAPO-11 在其表面的附晶生长。

与上述二者不同，钠型复合沸石 I 的扫描电镜照片上呈现出明显的 ZSM-5 一端植入 SAPO-11 沸石中的现象（图 1），这一点可由表 1 中的数据来证实。

表 1 样品的 SEM 能谱分析

	SAPO-11	ZSM-5	复合物 I 中 SAPO-11 相 (1#)	复合物 I 中 ZSM-5 相 (2#)
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol/mol)	0.34	50.8	0.46	51.9
$\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol/mol)	0.85	-	1.33	0.14

实施例 4

本实例制备以复合沸石 I 为载体的催化剂 A。

取 40 克钠型复合沸石 I，在 90~95 °C 下与 400 毫升 1 mol/L 的硝酸铵溶液交换 4 小时，过滤、洗涤、干燥，重复操作两次；再用 400 毫升 1mol/L 的草酸溶液在 90~95 °C 下处理 4 小时，过滤、洗涤滤液至中性，120 °C 干燥 3 小时，540 °C 焙烧 5 小时，制成氢型复合沸石 I。

称取 20 克氢型复合沸石 I、9 克 Al_2O_3 和 0.9 克田菁粉，将其研磨混合均匀，加入 3 ml 质量浓度为 65% 的硝酸溶液，充分混捏后于挤条机中挤条成型，经 120 °C 干燥、520 °C 焙烧后，制成催化剂载体。

将上述催化剂载体 20 克浸渍于 16 ml 含有 0.6 克 MoO_3 的钼酸铵溶液中，在室温下陈化 8 小时、120 °C 干燥 3 小时、480 °C 焙烧 4 小时；然后，将焙烧产物浸渍于 16 ml 含有 0.2 克 NiO 的硝酸镍和 2.2 克 NH_4NO_3 的溶液中，经 120 °C 干燥、480 °C 焙烧后，制成催化剂 A。

本实施例中，可通过调整溶液中钼酸铵和硝酸镍的浓度而改变催化剂中氧化镍和氧化钼的含量，例如为了获得以重量计含有 1% 的氧化镍和 3% 的氧化钼的催化剂。

实施例 5

本实施例制备以对比例 2 的机械混合沸石为载体的催化剂 B。制备方法与实施例 4 相同，所不同的是无铵交换和有机酸处理过程。

实施例 6

本实施例制备以硅铝比为 50 的 HZSM-5 沸石为载体的催化剂 C。制备方法与实例 4 相同，所不同的是无铵交换和有机酸处理过程。

实施例 7

本实施例制备以硅铝比为 0.3 的 SAPO-11 沸石为载体的催化剂 D。制备方法与实施例 3 相同，所不同的是无铵交换和有机酸处理过程。

实施例 8

本实施例说明 ZSM-5/SAPO-11 复合沸石基催化剂在改善 FCC 汽油质量方面的应用。

将催化剂 A~D 分别装入小型固定床反应器中，装入量为 10 ml，气密合格后，首先进行催化剂预硫化。硫化油为直馏汽油，硫化剂为 CS₂，其浓度为 3.0 wt%；硫化压力为 2.8 MPa，在 150 °C 下硫化 1 小时，在 230 °C、290 °C、320 °C 和 340 °C 下分别硫化 6 小时；硫化油体积空速为 2.0 h⁻¹。硫化结束后，切换为原料油置换 2 小时，然后将反应压力降为 2.0 MPa，反应温度升至 380 °C，稳定 10 小时后，采样分析。24 小时后的反应结果见表 2。

表 2 催化剂 A~D 上 FCC 汽油改质结果

催化剂		原料油	A	B	C	D
液体产物集总组成 (v%)	正构烷烃	6.25	9.23	11.54	11.11	12.33
	异构烷烃	28.25	45.26	40.21	36.28	48.71
	烯烃	41.10	10.37	13.87	25.32	11.13
	环烷烃	6.98	7.53	12.02	9.45	8.69
	芳烃	17.42	27.61	22.36	17.84	19.14
苯(v%)	0.68	0.47	0.53	0.45	0.51	
硫 (μg·g ⁻¹)	300	20	22	24	17	
脱硫率 (%)	-	93.3	92.7	92.0	94.3	
抗爆指数 (R + M)/2	86.6	86.7	83.8	81.4	82.7	
液体收率 (wt%)	-	99	99	94.2	100	
积炭量 (mg/g cat.)	-	5.1	16.3	41.2	3.1	

由表 2 可以看出，催化剂 A~D 均具有优异的脱硫初活性，但降烯烃、保持辛烷值的能力却有显著差异。HZSM-5 沸石基催化剂（催化剂 C）具有很高的积炭量、较低的液体收率及最低的抗爆指数，这些均说明该催化剂不适用于 FCC 汽油的改质；而 SAPO-11 沸石基催化剂（催化剂 D）虽具有优异的加氢异构化活性和很高的液体收率，但其芳构化活性较低，产品的辛烷值较低（与原料油抗爆指数损失 3.9 个单位）。与单一的 SAPO-11 沸石基催化剂相比，ZSM-5/SAPO-11 机械混合物基催化剂（催化剂 B）的加氢异构化性能下降，但其芳构化性能有所改善，产品抗爆指数增加 1.1 个单位，然而与

原料油的相比依然损失 2.8 个单位，且该催化剂的积炭量较大，表明其稳定性较差。与前三者相比，复合沸石基催化剂（催化剂 A）具有明显的优势，不仅具有较高的加氢异构化活性，还具有较优的芳构化活性，且产品的抗爆指数与原料油的相当，催化剂上的积炭量较少，这是由于复合沸石中 ZSM-5 与 SAPO-11 的界面效应增强了二者在酸性及孔结构方面的协同作用。

在上述工作的基础上，进一步考察了 ZSM-5/SAPO-11 复合沸石基催化剂的稳定性，结果见表 3。由表可知，复合沸石基催化剂运行 350 h 后，异构烷烃平均增加了 11.43 v%，表现出良好的加氢异构化稳定性；芳烃平均增加了 4.09 v%，显示出一定的芳构化稳定性；烯烃平均降低了 21.49 v%，表现出很好的降烯烃能力；液体收率平均值为 99.4 wt%；脱硫率为 80%，产品的辛烷值损失很小。这表明 ZSM-5/SAPO-11 复合沸石基催化剂具有良好的脱硫性能、优异的降烯烃能力和很高的液收，是一种高性能的 FCC 汽油加氢改质催化剂。

表 3 ZSM-5/SAPO-11 复合沸石基催化剂的稳定性试验结果

时间 (h)	正构烷烃 (v%)	异构烷烃 (v%)	烯烃 (v%)	环烷烃 (v%)	芳烃 (v%)	硫 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
原料油	6.11	28.79	40.56	6.34	18.20	300
50	9.31	40.65	19.07	8.52	22.45	63
150	10.23	39.56	18.87	9.19	22.15	56
250	9.97	39.87	19.56	8.36	22.24	89
350	9.76	40.80	18.79	8.33	22.32	61
平均值*	9.82	40.22	19.07	8.60	22.29	60

*脱硫率 - 80%，液体收率 - 99.4 wt%



图 1

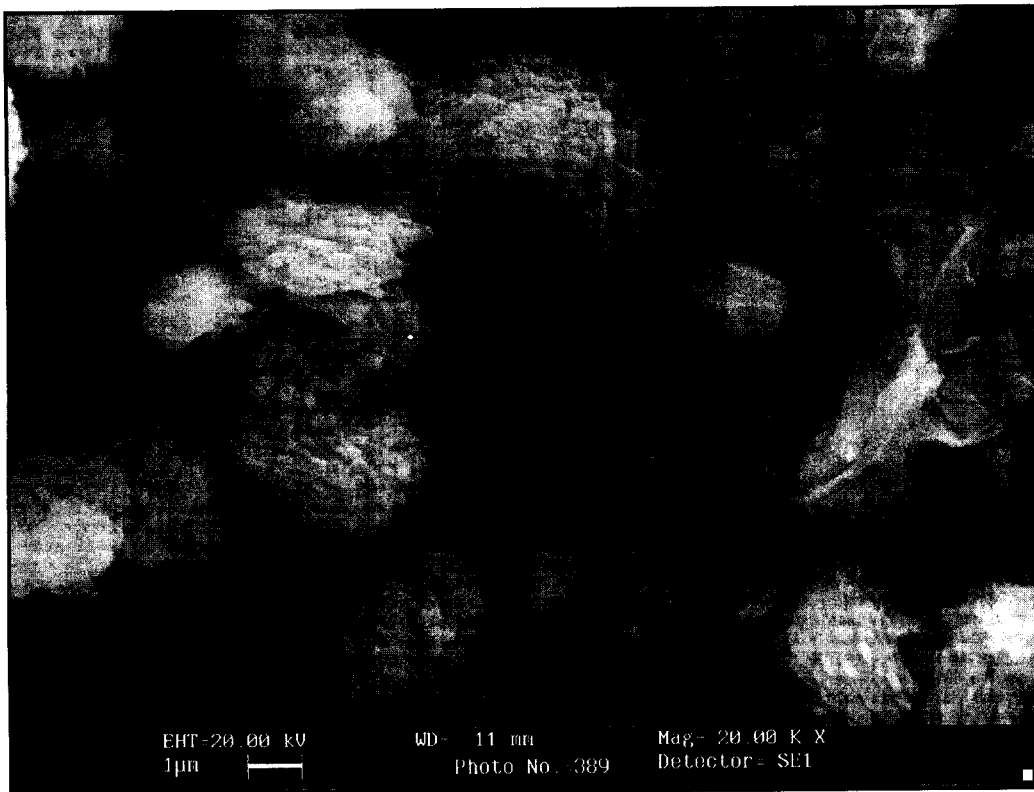


图 2

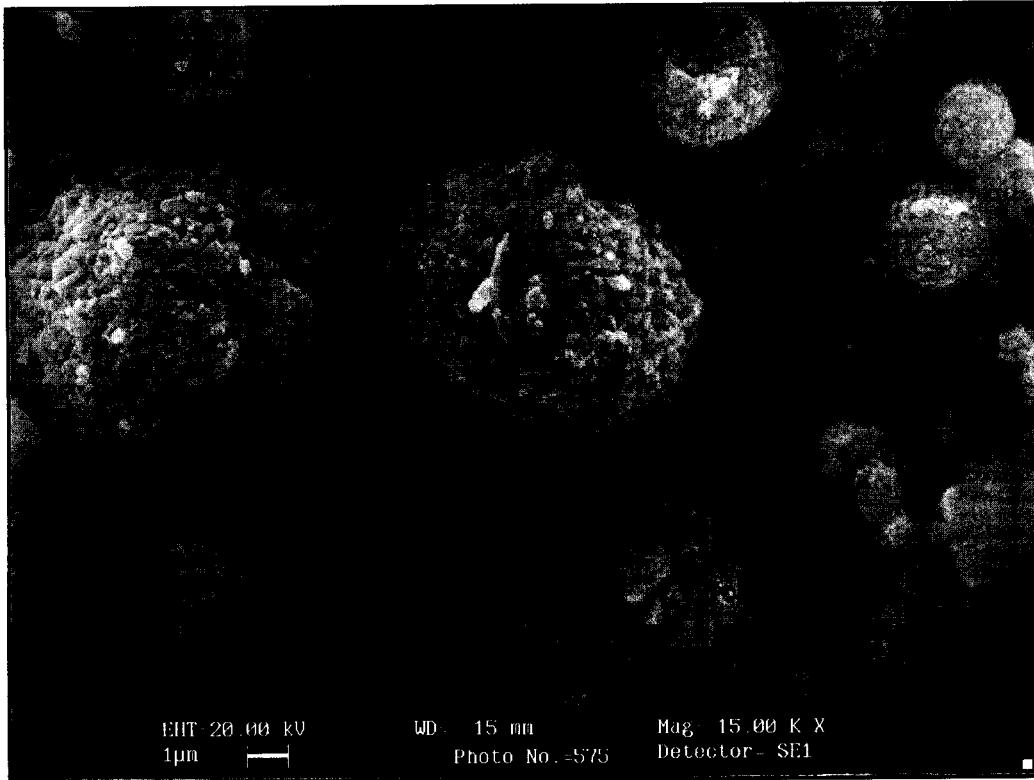


图 3