改性 Y 型分子筛及制备方法、加氢裂化催化剂及制备方法和烃油加氢裂化的方法

技术领域

本发明涉及一种加氢裂化领域，具体地，涉及改性 Y 型分子筛及制备方法、加氢裂化催化剂及制备方法和烃油加氢裂化的方法。

背景技术

加氢裂化技术具有原料适应性强、产品方案灵活性大、目的产品选择性高、产品质量好、附加值高等特点，可将各种重质、劣质原料直接转化清洁燃油和优质的化工原料，已成为现代炼油和石油化学工业最重要的重油深度加工工艺之一，在国内外获得日益广泛的应用。虽然我国现有加氢裂化装置加工能力已超过 50.0Mt/a，但由于国内原油质量逐年变差，高硫原油进口量大幅增加，环保对炼油工艺本身及石油产品质量要求日趋严格，市场对清洁燃油和化工原料需求量不断增加。因此，加氢裂化技术还将得到更为广泛的应用，同时也对加氢裂化技术本身提出了更高的要求。

加氢裂化技术的核心是加氢裂化催化剂，加氢裂化催化剂是具有裂化和加氢活性的双功能催化剂，裂化功能由分子筛等酸性载体材料提供，加氢功能则由负载于催化剂上的元素周期表中第Ⅵ族和第Ⅷ族活性金属提供，通过裂化和加氢双功能位的调变来满足不同的反应需求。分子筛作为加氢裂化催化剂裂化组分，其性能对催化剂的反应性能起着决定性的作用。目前，加氢裂化催化剂所用分子筛类型主要有 Y 型和 β 型等。Y 型分子筛具有三维超笼和四面体走向的 12 元环大孔、开放的孔道结构，对大分子环状烃具有很好的开环选择性，其重石脑油产品芳潜含量高，加氢尾油的 BMCI 值低，目前在加氢裂化催化剂中应用最为广泛。

Y 型分子筛作为加氢裂化催化剂的裂化组分，其使用前通常需要进行改性处理，提高分子筛的水热及化学稳定性，同时，改善其酸性质及孔结构，以获得适合加氢裂化反应的酸性环境和理想的孔道结构。通常 Y 型分子筛的改性技术包括水热改性法，无机酸、有机酸、盐和络合剂等化学脱铝改性法，以及水热与化学脱铝相结合等改性方法。但是目前改性方法获得的改性 Y 型分子筛，酸性中心在分子筛不同孔道内均有分布（微孔和二次孔），一方面处于微孔中的酸性中心可利用性较差，另一方面容易引起过度的

二次裂化反应发生，反应选择性及产品液收下降。

US4503023 公开了一种分子筛改性方法，采用 NaY 沸石用氟硅酸铵进行液相的脱铝补硅方式，制备分子筛结晶度高，硅铝比高，具有一定的耐有机氮中毒的能力，但由于其结构过于完整，几乎没有二次孔，酸性中心主要处于微孔处，劣质原料中大分子反应物可接近性较差。

CN1178193A 公开了一种改性 Y 沸石，孔径大于 1.7×10^{-10} 米的孔体积占 45%以上，表面积 750-900m^2/g；晶胞参数在 24.23×10^{-10} 米-25.45×10^{-10} 米，结晶度 95-110%，SiO_2/Al_2O_3 比为 7-20。其方法为以 NaY 沸石为原料，首先进行铵交换，至 Na_2O 含量小于 2m%，然后水蒸气处理，特征在于水蒸气处理后的沸石再用含 NH^+、H^+及其它金属阳离子的缓冲溶液处理。采用水热脱硫结合缓冲溶液处理的方式对 Y 分子筛进行改性处理，获得的分子筛具有较为丰富二次孔，扩散性能较好，但是，此种改性方式获得的改性 Y 型分子筛仍然有大量处于微孔结构中的酸性位，分子筛酸性位分散度较大，反应选择性较差。

CN1178721A 公开了一种高硅铝比高结晶度 Y 型分子筛，其特征在于晶胞常数 2.425-2.436nm，SiO_2/Al_2O_3 摩尔比为 15-200，比表面 700-780m^2/g，相对结晶度 100-125%。其制备方法为：NH_4NaY 分子筛原料用六氟硅酸铵脱铝补硅，然后进行饱和水蒸汽下水热处理，最后再用铝盐溶液处理。但是，所得改性 Y 型分子筛的二次孔含量较低，同时，在微孔中分布了大量酸性中心，导致反应过程过度裂化反应发生，液体收率下降。

US4036739 公开了一种加氢裂化方法，其中公开了一种 Y 型分子筛的改性方法，在 315-899℃的温度下，并与至少 0.5psi 水蒸气接触处理一段时间，所得改性 Y 分子筛晶胞常数为 2.440-2.464nm；将处理后的 Y 分子筛进行铵交换，得到钠含量小于 1%的中间物；然后，得到晶胞常数小于 2.440nm 的改性 Y 分子筛，但是，由于该处理过程较为苛刻，使得获得的改性 Y 分子筛结晶度破坏严重，结晶度较低，影响了其使用性能。

现有技术提供的 Y 型分子筛用于加氢裂化反应存在过度裂化的缺陷，且反应选择性较差。

发明内容

本发明的目的是为了克服现有技术中加氢裂化反应存在过度裂化和反应选择性较差的问题，提供了改性 Y 型分子筛及制备方法、加氢裂化催化剂及制备方法和烃油加氢裂化的方法。该改性 Y 型分子筛的酸性中心位集中分布于大孔道内，制得的加氢裂化催

化剂用于蜡油加氢裂化反应可以提高催化反应过程的选择性，减少二次裂化反应发生，改善加氢裂化尾油质量，提高反应液体产品收率。

本发明的发明人在研究中发现，现有技术制备的改性 Y 型分子筛中，大量的酸性中心存在于微孔结构中，其吡啶红外酸总量/正丁基吡啶红外酸比值一般大于 1.5。但是，微孔内酸性中心的大量存在使得发生过度裂化反应，反应选择性变差。对此，发明人提出本发明，限定改性 Y 型分子筛上酸性中心的分布，控制微孔内的酸性中心的数量，以解决加氢裂化反应存在过度裂化和反应选择性较差的问题。

针对现有技术中存在的不足之处，本发明的第一方面提供一种改性 Y 型分子筛，其中，以所述改性 Y 型分子筛的总量为基准，所述改性 Y 型分子筛含有 0.5-2 重量%的 Na_2O；所述改性 Y 型分子筛的吡啶红外总酸量与所述改性 Y 型分子筛的正丁基吡啶红外总酸量的比值为 1-1.2；所述改性 Y 型分子筛的吡啶红外总酸量为 0.1-1.2mmol/g。

优选地，所述改性 Y 型分子筛的比表面积为 500-900m^2/g；所述改性 Y 型分子筛的孔容为 0.28-0.7ml/g；所述改性 Y 型分子筛的相对结晶度为 50%-130%；所述改性 Y 型分子筛的晶胞参数为 2.425-2.450；所述改性 Y 型分子筛的硅铝摩尔比为（6-80）：1。

本发明的第二方面提供一种制备本发明的改性 Y 型分子筛的方法，其中，包括如下步骤：

（1）将 NaY 分子筛进行预处理，得到脱钠脱铝 Y 型分子筛；

（2）将所述脱钠脱铝 Y 型分子筛进行钠离子交换，得到含钠 Y 型分子筛；

（3）将所述含钠 Y 型分子筛与大分子铵盐溶液进行浸渍处理，再经干燥、焙烧得到改性 Y 型分子筛。

优选地，步骤（1）中所述预处理的过程包括：铵离子交换、水热脱铝、铝盐脱铝、氟硅酸盐脱铝和酸脱铝中的一个或几个的组合。

优选地，步骤（1）中所述预处理的过程包括：

（a）将 NaY 分子筛与铵盐水溶液进行铵离子交换反应，得到脱钠 Y 型分子筛；

（b）将所述脱钠 Y 型分子筛进行水热脱铝，得到水热脱铝产物；

（c）将所述水热脱铝产物进行化学脱铝，得到所述脱钠脱铝 Y 型分子筛，其中，所述化学脱铝为铝盐脱铝、氟硅酸盐脱铝或酸脱铝。

本发明第三方面提供一种制备加氢裂化催化剂的方法，该方法包括：

（I）将本发明的改性 Y 型分子筛、无定型硅铝和/或氧化铝按照重量比为（5-90）：（0-50）：（0.6-80）进行混合为载体混料，然后向所述载体混料中加入质量分数为 3-30

重量%的硝酸水溶液制成浆料进行挤条成型；

（II）将步骤（I）得到的挤条产物在 80-120℃下干燥 1-5h，再在 400-500℃下焙烧 1-5h 得到硅铝载体；

（III）将所述硅铝载体在含有加氢活性金属的溶液中进行饱和浸渍，并将得到的产物经干燥、焙烧后得到加氢裂化催化剂。

本发明第四方面提供一种本发明的方法制得的加氢裂化催化剂，所述加氢裂化催化剂包含硅铝载体和加氢活性金属，以所述加氢裂化催化剂的总量为基准，所述硅铝载体的含量为 55-85 重量%，所述加氢活性金属以金属氧化物计的含量为 15-45 重量%，其中，所述硅铝载体含有本发明的改性 Y 型分子筛，所述改性 Y 型分子筛在所述硅铝载体中的含量为 5-90 重量%。

本发明第五方面，提供一种烃油加氢裂化的方法，该方法包括：在氢气存在下，将烃油与本发明的加氢裂化催化剂相接触进行加氢裂化反应，其中，反应温度为 340-420℃，反应压力为 8-20MPa，所述烃油进料的体积空为速 0.1-2h^{-1}，氢气与所述烃油的体积比为（200-2000）：1。

通过上述技术方案，本发明提供了一种酸性中心位集中分布于大孔道（即二次孔）内的改性 Y 型分子筛。改性 Y 型分子筛的微孔内酸性中心位基本上被钠离子占据，仅剩下大孔道内的酸性中心，可以减少烃类分子进入微孔发生二次裂化反应的发生。通过使用不同分子大小的碱性有机物如吡啶和正丁基吡啶测定改性 Y 型分子筛上的红外酸含量，当两者的酸含量数值相当时可以说明改性 Y 型分子筛中分布的酸性中心集中在打孔道中。

本发明提供了制备改性 Y 型分子筛的方法，经过先将改性处理好的 Y 型分子筛酸性中心进行钠离子交换，使 Y 型分子筛具有的各种孔道内的酸性中心位被钠离子占据；然后，选用分子尺寸较大的苄基季铵盐对其进行铵离子交换处理，由于苄基季铵盐具有较大的分子尺寸，选择性地将分布于大孔道内的钠离子交换为苄基季铵阳离子，当再进行干燥和焙烧后，仅能苄基季铵阳离子脱除裸露出 Y 型分子筛的打孔道内的酸性中心位，而微孔内的酸性中心位仍然被钠离子占据而不显现酸性，使得本发明提供的分子筛具有酸性中心位集中分布于大孔道内特征，该特征可以通过使用具有不同分子尺寸的吡啶和正丁基吡啶进行红外酸性测定进行鉴别，得到具有上述特征的改性 Y 型分子筛。

进一步使用本发明的改性 Y 型分子筛制得加氢裂化催化剂，用于蜡油加氢裂化反应过程，有利于提高大蜡油中分子环状烃类物质的反应选择性，减少二次裂化反应发生，

改善加氢裂化尾油质量，提高反应液体产品收率。

具体实施方式

在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

本发明的第一方面提供一种改性 Y 型分子筛，其特征在于，以所述改性 Y 型分子筛的总量为基准，所述改性 Y 型分子筛含有 0.5-2 重量%的 Na_2O；所述改性 Y 型分子筛的吡啶红外总酸量与所述改性 Y 型分子筛的正丁基吡啶红外总酸量的比值为 1-1.2；所述改性 Y 型分子筛的吡啶红外总酸量为 0.1-1.2mmol/g。

本发明中，所述改性 Y 型分子筛是指将 Y 型分子筛原粉进行了化学处理（如本发明中后续提供的方法）之后得到的分子筛。

本发明提供的改性 Y 型分子筛，具有的酸性中心主要分布在大孔道内，而微孔内分布少量甚至没有酸性中心，可以减少烃油分子进入微孔中在酸性中心上发生二次裂化反应。

本发明提供的改性 Y 型分子筛所具有的上述孔道中酸性中心分布的特征可以通过使用吡啶和正丁基吡啶作为两种探针分子分别对改性 Y 型分子筛进行酸性测量的结果来体现。正丁基吡啶的分子直径大约为 0.8nm，可以仅进入本发明提供的改性 Y 型分子筛的大孔道中，反映出大孔道中酸性中心的总量。吡啶的分子直径大约为 0.6nm，可以进入改性 Y 型分子筛的微孔和大孔道中，反映出改性 Y 型分子筛所有孔道中酸性中心的总量。具体的测试过程可以为：通过吡啶、正丁基吡啶吸附红外光谱法，采用美国 NICOLET 公司 Nicolet 6700 傅立叶红外光谱仪，

取磨细（粒度小于 200 目）样品 20mg 压成直径为 20mm 的薄片，装在吸收池的样品架上；取 200mg 样品（片状）装入石英弹簧下端的吊杯中（在加样品之前记录弹簧长度，x_1，mm），将吸收池和吸附管连接好，开始抽空净化，真空度达 4×10^{-2}Pa 时，升温至 500℃保持 1h，以除去样品的表面吸附物（此时，记为样品净化后弹簧长度，x_2，mm）。然后降至室温，吸附吡啶（或正丁基吡啶）至饱和，再升温到 160℃，平衡 1 小时，脱附物理吸附的吡啶（此时，记为吸附吡啶后弹簧长度，x_3，mm），利用吡啶（或正丁基吡啶）重量吸附法求得总酸量；其中，

总酸量采用吡啶重量吸附法计算，具体如下：

胡克定律（Hooke's law）（弹簧伸长长度与受力关系）：$f = k\Delta x$

当弹簧竖直放置时：$m = k\Delta x$

其中，m 为样品质量，g；Δx 为弹簧伸长长度，mm；k 为弹簧倔强系数。

$$\frac{\text{吸附吡啶的质量}/79.1}{\text{总酸}} = \frac{\text{样品的质量}}{1\text{克}}$$

$$\frac{\text{吸附吡啶的质量}/136.1}{\text{总酸}} = \frac{\text{样品的质量}}{1\text{克}}$$

吡啶红外总酸量 C（*单位：mmol/g*）：

$$C = \frac{k(x_3 - x_2)}{k(x_2 - x_1) \times 79.1} mol/g = \frac{x_3 - x_2}{x_2 - x_1} \times \frac{1}{79.1} mol/g = 12.64 \times \frac{x_3 - x_2}{x_2 - x_1} mmol/g$$

正丁基吡啶红外总酸量 C'（*单位：mmol/g*）：*按上式，将 79.1 替换为 136.1 后求得；*

注：79.1、136.1 分别为吡啶、正丁基吡啶的摩尔质量，单位为 g/mol。

本发明调整酸性中心位在 Y 型分子筛的微孔和大孔道中的集中分布，从而实现控制烃油分子在分子筛上的反应。而酸性中心位的分布通过吡啶和正丁基吡啶的红外酸性总量测量来体现。对于常规的未经过孔道中酸性中心位调整的 Y 型分子筛，一般吡啶红外总酸量与正丁基吡啶红外总酸量的比值将大于 1.2。由此可以区分 Y 型分子筛的微孔中酸性中心位是否被控制。

当改性 Y 型分子筛使用正丁基吡啶、吡啶分别测量出的酸总量相比相等或正丁基吡啶的酸总量略小时，即上述限定所述改性 Y 型分子筛的吡啶红外总酸量与所述改性 Y 型分子筛的正丁基吡啶红外总酸量的比值为 1-1.2 时，则说明所述改性 Y 型分子筛含有的酸性中心主要集中在大孔道中。

根据本发明，优选地，以所述改性 Y 型分子筛的总量为基准，所述改性 Y 型分子筛含有 0.8-1.8 重量%的 Na_2O；所述改性 Y 型分子筛的吡啶红外总酸量与所述改性 Y 型分子筛的正丁基吡啶红外总酸量的比值为 1.02-1.15。

更优选，以所述改性 Y 型分子筛的总量为基准，所述改性 Y 型分子筛含有 1-1.5 重量%的 Na_2O；所述改性 Y 型分子筛的吡啶红外总酸量与所述改性 Y 型分子筛的正丁基吡啶红外总酸量的比值为 1.05-1.12。

根据本发明，优选地，所述改性 Y 型分子筛的吡啶红外总酸量为 0.2-1mmol/g。

更优选，所述改性 Y 型分子筛的吡啶红外总酸量为 0.3～0.8mmol/g。

根据本发明，所述改性 Y 型分子筛还具有其他特征，也有利于用于蜡油加氢裂化反应过程中，改善加氢裂化尾油质量，提高反应液体产品收率。优选情况下，所述改性 Y 型分子筛的比表面积为 500-900m^2/g；优选为 550-850m^2/g；更优选为 600-750m^2/g。

优选地，所述改性 Y 型分子筛的孔容为 0.28-0.7ml/g；优选为 0.3-0.65ml/g；更优选为 0.35-0.6ml/g。

优选地，所述改性 Y 型分子筛的相对结晶度为 50%-130%；60%-110%；更优选为 70%-100%。

优选地，所述改性 Y 型分子筛的晶胞参数为 2.425-2.45nm；优选为 2.428-2.448nm；更优选为 2.43-2.445nm。

优选地，所述改性 Y 型分子筛的硅铝摩尔比为（6-80）：1；优选为（8-60）：1；更优选为（10-50）：1。

本发明的第二方面提供一种制备本发明的改性 Y 型分子筛的方法，其中包括如下步骤：

（1）将 NaY 分子筛进行预处理，得到脱钠脱铝 Y 型分子筛；

（2）将所述脱钠脱铝 Y 型分子筛进行钠离子交换，得到含钠 Y 型分子筛；

（3）将所述含钠 Y 型分子筛与大分子铵盐溶液进行浸渍处理，再经干燥、焙烧得到改性 Y 型分子筛。

根据本发明，步骤（1）用于在 NaY 分子筛中形成大孔道，有助于后续分别修饰大孔道和小孔道。优选情况下，步骤（1）中所述预处理的过程包括：铵离子交换、水热脱铝、铝盐脱铝、氟硅酸盐脱铝和酸脱铝中的一个或几个的组合。本发明中，将 NaY 分子筛进行所述预处理可以是将 NaY 分子筛进行铵离子交换、水热脱铝、铝盐脱铝、氟硅酸盐脱铝和酸脱铝中的一个或几个步骤，步骤之间的顺序可以不限，只要能提供所述脱钠脱铝 Y 型分子筛即可，例如所述脱钠脱铝 Y 型分子筛的 Na_2O 含量小于 3 重量%，SiO_2/Al_2O_3 摩尔比为（6-80）：1，晶胞常数 2.425-2.450。一般先将 NaY 分子筛通过铵离子交换进行脱钠，然后将脱钠的产物进行脱铝，可以选用水热脱铝、铝盐脱铝、氟硅酸盐脱铝和酸脱铝中的一个或几个的组合。

本发明一种优选实施方式，步骤（1）中所述预处理的过程包括：

（a）将 NaY 分子筛与铵盐水溶液进行铵离子交换反应，得到脱钠 Y 型分子筛；

（b）将所述脱钠 Y 型分子筛进行水热脱铝，得到水热脱铝产物；

（c）将所述水热脱铝产物进行化学脱铝，得到所述脱钠脱铝 Y 型分子筛，

其中，所述化学脱铝为铝盐脱铝、氟硅酸盐脱铝或酸脱铝。

根据本发明，步骤（a）用于脱除 NaY 分子筛中的 Na 离子，以便后续脱铝过程顺利进行。优选情况下，步骤（a）中所述铵盐离子交换反应的过程为：将 NaY 分子筛与铵盐水溶液在 60-120℃，优选 60-90℃下进行交换 1-3h，交换次数为 1-4 次，得到所述脱钠 Y 型分子筛。

优选地，所述脱钠 Y 型分子筛的 Na_2O 含量小于 3 重量%。

优选地，NaY 分子筛的 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比为（3-6）：1，Na_2O 含量为 6-12 重量%。

优选地，铵盐选自氯化铵、硝酸铵、硫酸铵、醋酸铵和草酸铵中的一种或几种，所述铵盐水溶液的摩尔浓度为 0.3-6mol/L，优选为 1-3 mol/L。

根据本发明，步骤（b）用于所述脱钠 Y 型分子筛脱铝，形成大孔道。优选地，步骤(b)中所述水热脱铝的过程为：将所述脱钠 Y 型分子筛与水蒸气在温度为 520-700℃、压力为 0.01-0.5MPa 的条件下相接触 1-6h。

优选地，所述水热脱铝的次数为 1-3 次。

根据本发明，步骤（c）用于分子筛的化学脱铝，形成大孔道。优选地，步骤（c）中所述化学脱铝的过程为：将所述水热脱铝的产物与铝盐溶液、氟硅酸铵溶液或硝酸溶液在温度为 50-120℃下进行恒温反应 0.5-3h。

优选地，所述铝盐溶液为氯化铝、硫酸铝和硝酸铝中的至少一种的水溶液。

优选地，所述铝盐溶液、氟硅酸铵溶液或硝酸溶液的摩尔浓度为 0.05-2mol/L。当所述水热脱铝的产物与所述铝盐溶液进行所述恒温反应时即为所述铝盐脱铝。当所述水热脱铝的产物与所述氟硅酸铵溶液进行所述恒温反应时即为所述氟硅酸盐脱铝。当所述水热脱铝的产物与所述硝酸溶液进行所述恒温反应时即为所述酸脱铝。

根据本发明，步骤（2）用于将所述脱钠脱铝 Y 型分子筛的大、微孔道中所空出的酸性中心用钠离子中和。步骤（2）中所述钠离子交换的过程为：将所述脱钠脱铝 Y 型分子筛与 $NaNO_3$ 水溶液在 40-80℃下进行恒温反应 1-4h；其中 $NaNO_3$ 水溶液中 $NaNO_3$ 的质量分数为 0.1-3 重量%。

根据本发明，步骤（3）中的所述浸渍处理是通过大分子铵盐用于将 Y 型分子筛的大孔道中占领酸性中心的钠离子交换下来，使大孔道中的酸性中心呈现出来。而大分子铵盐不能进入 Y 型分子筛的微孔道，微孔道中可以仍然存在钠离子占领酸性中心。最终获得的本发明的改性 Y 型分子筛可以提供大孔道中具有酸性中心，但微孔道中极少、甚至不存在酸性中心，应用于加氢裂化反应时，减少烃油发生二次裂化反应。优选情况下

步骤（3）中所述浸渍处理的过程为：在 40-80℃下，将所述含钠 Y 型分子筛浸渍在所述大分子铵盐溶液中 2-6h。

本发明中，优选地，大分子铵盐为苄基季铵盐。

优选地，所述苄基季铵盐为苄基三丙基溴化铵、苄基三丁基溴化铵、苄基三丙基氯化铵和苄基三丁基氯化铵中的至少一种。

优选地，所述大分子铵盐溶液中以溴或氯元素的浓度计，大分子铵盐溶液的摩尔浓度为 0.2-2mol/L。

本发明中，可以采用吡啶红外吸附和正丁基吡啶红外吸附的方法测定制备的改性 Y 型分子筛中酸性中心的分布。具体方法和测试结果如前所述，不再赘述。

根据本发明，优选情况下，步骤（3）中所述干燥的过程为在 100-150℃下进行干燥 1-4h；所述焙烧的过程为在 500-700℃下进行焙烧处理 2-6h。

本发明第三方面提供一种加氢裂化催化剂的制备方法，该方法包括：

（I）将本发明的改性 Y 型分子筛、无定型硅铝和/或氧化铝按照重量比为（5-90）：（0-50）：（0.6-80）进行混合为载体混料，然后向所述载体混料中加入质量分数为 3-30 重量%的硝酸水溶液制成浆料进行挤条成型；

（II）将步骤（I）得到的挤条产物在 80-120℃下干燥 1-5h，再在 400-500℃下焙烧 1-5h 得到硅铝载体；

（III）将所述硅铝载体在含有加氢活性金属的溶液中进行饱和浸渍，并将得到的产物经干燥、焙烧后得到加氢裂化催化剂。

本发明提供的催化剂制备方法的步骤（I）中，所述浆料的固含量适于挤条成型得到条形的挤条产物即可。优选地，所述浆料的固含量为 30-60 重量%。

本发明中，步骤（III）加入含有加氢活性金属的溶液的量，可以满足得到的加氢裂化催化剂中含有以金属氧化物计的含量为 15-45 重量%的加氢活性金属。所述含有加氢活性金属的溶液中，加氢活性金属以金属氧化物计的浓度可以为 20～70mol/L。

本发明中，所述含有加氢活性金属的溶液可以是含有第 VIII 族和/或第 VI 族的金属元素的化合物的溶液。优选地，可以是含有 Ni 和/或 Co 的化合物的溶液，含有 W 和/或 Mo 的化合物的溶液。更优选地，所述含有加氢活性金属的溶液可以是含有硝酸镍、硝酸钴、偏钨酸铵、钼酸铵、氧化钼的溶液。

本发明中，步骤（III）的干燥可以是在 90-150℃下进行 2-20h 完成。焙烧可以是在 400-600℃下进行 2-10h 完成。使所述加氢活性金属转变为氧化物形式存在于所述加氢裂

化催化剂中。

本发明第四方面提供一种本发明的方法制得的加氢裂化催化剂，所述加氢裂化催化剂包含硅铝载体和加氢活性金属，以所述加氢裂化催化剂的总量为基准，所述硅铝载体的含量为 55-85 重量%，所述加氢活性金属以金属氧化物计的含量为 15-45 重量%，其中，所述硅铝载体含有本发明的改性 Y 型分子筛，所述改性 Y 型分子筛在所述硅铝载体中的含量为 5-90 重量%。

根据本发明，优选情况下，所述加氢活性金属选自第 VIII 族和/或第 VI 族的金属。

优选地，所述第 VIII 族金属为 Ni 和/或 Co，第 VI 族金属为 W 和/或 Mo。

优选地，以所述催化剂的总量为基准，按金属氧化物计，所述加氢裂化催化剂含有所述第 VIII 族金属 3-15 重量%，所述第 VI 族金属 10-40 重量%。

本发明中，为方便加氢裂化催化剂的使用，以便运输和储存，所述加氢裂化催化剂中的所述加氢活性金属以氧化态形式存在，在进行加氢裂化反应前可以与含硫化合物接触经硫化反应转变为硫化态后，参与烃油的加氢裂化。

本发明中，所述加氢裂化催化剂含有本发明提供的改性 Y 型分子筛组分，可以具有更好的加氢裂化反应选择性，减少烃油分子发生二次裂化反应，加氢裂化反应产物的选择性更好。可以通过具体的反应性能评价实验测定所述加氢裂化催化剂的反应性能。实验可以在小型微反装置上采用单段串联一次通过工艺流程，装置上有两个串联的反应器，沿流程顺序，第一反应器装填常规精制催化剂，第二反应器装填加氢裂化催化剂。

本发明中，可以通过在第二反应器内一次装填本发明的加氢裂化催化剂和另一次装填常规 Y 型分子筛制备的加氢裂化催化剂，分别进行反应评价，比较在控制相同的精制油氮含量和转化深度下，两次反应分别得到的裂化尾油产品 BMCI 值以及装置液体产品收率。其中，尾油产品 BMCI 值越低、产品液收越高说明对应的催化剂在进行加氢裂化反应过程中，进而促进了大分子环状烃的反应、减少了二次裂化反应的发生。两次反应的区别仅在于催化剂中使用的分子筛不同，上述结果可以归功于分子筛酸性更集中分布于大孔道内。

本发明第五方面提供一种烃油加氢裂化的方法，该方法包括：在氢气存在下，将烃油与本发明的加氢裂化催化剂相接触进行加氢裂化反应，其中，反应温度为 340-420℃，反应压力为 8-20MPa，所述烃油进料的体积空为速 0.1-2h^{-1}，氢气与所述烃油的体积比为（200-2000）：1。

本发明中，所述烃油可以是石油基减压蜡油原料，其馏程在 300-600℃、密度

0.86-0.94g/cm^3。

进行所述加氢裂化反应时，所述加氢裂化催化剂中的加氢活性金属以硫化态的形式参与。但是如果直接制备含有硫化态的加氢活性金属的催化剂，催化剂在运输和储存过程中容易被氧化，在正式参与加氢裂化反应前仍然需要硫化。因此，本领域通常选择制备催化剂含有氧化态的加氢活性金属，然后在进行烃油加氢裂化反应前将催化剂进行硫化反应，得到催化剂含有硫化态的加氢活性金属，或者利用烃油中的含硫化合物，在烃油与催化剂接触的过程中完成加氢活性金属的硫化并实现烃油的加氢裂化。本发明提供的烃油加氢裂化的方法中，所述加氢裂化反应的过程中，本发明的加氢裂化催化剂在烃油中的含硫化合物存在下，加氢活性金属转变为硫化态并实现烃油的加氢裂化。

以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

以下实施例和对比例中，吡啶、正丁基吡啶红外酸量通过吡啶、正丁基吡啶吸附红外光谱法测定，采用美国 NICOLET 公司 Nicolet 6700 傅立叶红外光谱仪方法测得，其过程如下：

取磨细（粒度小于 200 目）样品 20mg 压成直径为 20mm 的薄片，装在吸收池的样品架上，取 200mg 样品（片状）装入石英弹簧下端的吊杯中（在加样品之前记录弹簧长度，x_1，mm），将吸收池和吸附管连接好，开始抽空净化，真空度达 4×10^{-2}Pa 时，升温至 500℃保持 1h，以除去样品的表面吸附物（此时，记为样品净化后弹簧长度，x_2，mm）。然后降至室温，吸附吡啶（正丁基吡啶）至饱和，再升温到 160℃，平衡 1 小时，脱附物理吸附的吡啶（此时，记为吸附吡啶后弹簧长度，x_3，mm），利用吡啶（正丁基吡啶）重量吸附法求得总酸量。

其中总酸量采用吡啶重量吸附法计算，具体如下：

胡克定律（Hooke's law）（弹簧伸长长度与受力关系）：$f = k\Delta x$

当弹簧竖直放置时：$m = k\Delta x$

其中，m 为样品质量，克；Δx 为弹簧伸长长度，mm；k 为弹簧倔强系数。

$$\frac{\text{吸附吡啶的质量}/79.1}{\text{总酸}} = \frac{\text{样品的质量}}{1\text{克}}$$

$$\frac{\text{吸附吡啶的质量}/136.1}{\text{总酸}} = \frac{\text{样品的质量}}{1\text{克}}$$

总酸 C（*单位：mmol/g*）：

$$C = \frac{k(x_3 - x_2)}{k(x_2 - x_1)\times 79.1} mol/g = \frac{x_3 - x_2}{x_2 - x_1}\times\frac{1}{79.1} mol/g = 12.64\times\frac{x_3 - x_2}{x_2 - x_1} mmol/g$$

正丁基吡啶红外总酸量 *C'（单位：mmol/g）：按上式，将 79.1 替换为 136.1 后求得；*

注：79.1、136.1 分别为吡啶、正丁基吡啶的摩尔质量，单位为 g/mol。

表面积和孔体积通过采用低温氮吸附法（BET 法）方法测定；

分子筛中 Na_2O 含量，分子筛 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比通过荧光法测定；

分子筛的晶胞参数、相对结晶度通过 XRD 方法测定，仪器为 Rigaku Dmax-2500 X 射线衍射仪，采用 Cukα 辐射，石墨单晶滤波，操作管电压 35KV，管电流 40mA，扫描速度（2θ）为 2°/min，扫描范围为 4°~35°。标样为本发明实施例 1 使用的 Y 型分子筛原粉。

尾油收率通过产品实沸点切割数据计算而得；

BMCI 测定方法：BMCI=48640/T+473.7d-456.8

d：密度（15.6℃）

T：以绝对温度 K 表示的平均沸点。

实施例 1

（1）取 NaY 型分子筛原粉（Na_2O 含量为 10 重量%，SiO_2/Al_2O_3 摩尔比为 5.0），用浓度为 1.0mol/L 的硝酸铵按照液固比 3:1 混合，在 70℃下进行铵离子交换 3h，重复此过程 3 次；得到脱钠 Y 型分子筛中，Na_2O 含量为 2.5 重量%；

（2）将脱钠 Y 型分子筛与水蒸汽在 550℃、0.1MPa 下相接触进行水热脱铝 2h，重复此过程一次，得到水热脱铝产物；

（3）将水热脱铝产物按照液固比为 5:1 与 0.5mol/L 的硫酸铝溶液混合，然后在 80℃下进行恒温反应 2h，得到脱钠脱铝 Y 型分子筛；

（4）将脱钠脱铝 Y 型分子筛加入到 0.8mol/L 的 $NaNO_3$ 水溶液中，在 60℃下进行钠离子交换 2h，得到含钠 Y 型分子筛；

（5）将含钠 Y 型分子筛加入浓度为 0.5mol/L 的苄基三丁基溴化铵水溶液中，在 70℃下进行浸渍处理 3h；

（6）将步骤（5）得到的产物，经 120℃干燥 4h、550℃焙烧 4h 后获得改性 Y 型分子筛，编号为 Y-1。

实施例 2

（1）取 NaY 分子筛原粉，用浓度为 2.0mol/L 的氯化铵按照液固比 3:1 混合，在

80℃进行铵离子交换 2h，重复此过程 1 次；得到脱钠 Y 型分子筛中，Na_2O 含量为 2.7 重量%；

（2）将脱钠 Y 型分子筛与水蒸汽在 600℃、0.1MPa 下相接触进行水热脱铝 2h，重复此过程一次，得到水热脱铝产物；

（3）将水热脱铝产物按照液固比 5:1 与浓度为 0.4mol/L 的氟硅酸铵溶液混合，然后在 90℃下进行恒温反应 2h，得到脱钠脱铝 Y 型分子筛；

（4）将脱钠脱铝 Y 型分子筛加入到 2.0mol/L 的 $NaNO_3$ 水溶液中，在 80℃下进行钠离子交换 2h，得到含钠 Y 型分子筛；

（5）将含钠 Y 型分子筛加入浓度为 1.5mol/L 的苄基三丁基氯化铵水溶液中，在 70℃下进行浸渍处理 3h；

（6）将步骤（5）得到的产物，经 120℃干燥 4h、550℃焙烧 4h 后获得改性 Y 型分子筛，编号为 Y-2。

实施例 3

（1）取 NaY 分子筛原粉，用浓度为 3.0mol/L 的硫酸铵按照液固比 3:1 混合，在 80℃进行铵离子交换 2h，重复此过程 1 次；得到脱钠 Y 型分子筛中，Na_2O 含量为 2.3 重量%；

（2）将脱钠 Y 型分子筛与水蒸汽在 630℃、0.1MPa 下相接触进行水热处理 2h，重复此过程一次，得到水热脱铝产物；

（3）将水热脱铝产物按照液固比 5:1 与浓度为 0.6mol/L 的稀硝酸溶液混合，然后在 95℃下进行恒温反应 2h，得到脱钠脱铝 Y 型分子筛；

（4）将脱钠脱铝 Y 型分子筛加入到 1.5mol/L 的 $NaNO_3$ 水溶液中，在 70℃下进行钠离子交换 2h，得到含钠 Y 型分子筛；

（5）将含钠 Y 型分子筛加入浓度为 1.2mol/L 的苄基三丙基溴化铵水溶液中，在 80℃下进行浸渍处理 2h；

（6）将步骤（5）得到的产物，经 120℃干燥 4h、550℃焙烧 4h 后获得改性 Y 型分子筛，编号为 Y-3。

实施例 4

（1）取 NaY 型分子筛原粉，用浓度为 0.5mol/L 的硝酸铵按照液固比 3:1 混合，在

70℃下进行铵离子交换 3h，重复此过程 3 次；得到脱钠 Y 型分子筛中，Na_2O 含量为 2.5 重量%；

（2）将脱钠 Y 型分子筛按照液固比 6:1 与 0.2mol/L 氟硅酸铵处理溶液混合，然后在 80℃下进行恒温反应 2h；

（3）将步骤（2）得到的产物与水蒸汽在 0.2MPa、520℃下相接触进行水热处理 2h，重复此过程 1 次；

（4）将步骤（3）得到的产物按照液固比 5:1 与 0.6mol/L 的硫酸铝溶液搅拌混合，然后在 75℃下进行恒温反应 2h，得到脱钠脱铝 Y 型分子筛；

（5）将脱钠脱铝 Y 型分子筛加入到 0.6mol/L 的 $NaNO_3$ 水溶液中，在 50℃下进行钠离子交换 2h，得到含钠 Y 型分子筛；

（6）将含钠 Y 型分子筛加入浓度为 0.5mol/L 的苄基三丁基溴化铵水溶液中，在 60℃下进行浸渍处理 5h；

（7）将步骤（6）得到的产物，经 120℃干燥 4h、550℃焙烧 4h 后获得改性 Y 分子筛，编号为 Y-4。

对比例 1

（1）取 NaY 型分子筛原粉，用浓度为 0.5mol/L 的硝酸铵按照液固比 3:1 混合，在 70℃下进行铵离子交换 3h，重复此过程 3 次；得到脱钠 Y 型分子筛中，Na_2O 含量为 2.5 重量%；

（2）将铵交换 Y 分子筛与水蒸汽在 550℃、0.1MPa 下相接触进行水热处理 2h；重复此过程一次，得到水热脱铝产物；

（3）将水热脱铝产物按照液固比为 5:1 与 0.5mol/L 的硫酸铝溶液混合，然后在 80℃下进行恒温反应 2h；

（4）将步骤（3）得到的产物，经 120℃干燥 4h、550℃焙烧 4h 后获得改性 Y 型分子筛，编号为 B-1。

对比例 2

（1）取 NaY 型分子筛原粉，用浓度为 0.5mol/L 的硝酸铵按照液固比 3:1 混合，在 70℃下进行铵离子交换 3h，重复此过程 3 次；得到脱钠 Y 型分子筛中，Na_2O 含量为 2.5 重量%；

（2）将步骤（1）得到的产物按照液固比 6:1 与 0.2mol/L 氟硅酸铵处理溶液混合，然后在 80℃下进行恒温反应 2h；

（3）将步骤（2）得到的产物与水蒸汽在 0.2MPa、520℃下相接触进行水热处理 2h，重复此过程 1 次；

（4）将步骤（3）得到的所得分子筛按照液固比 5:1 与 0.6mol/L 的硫酸铝溶液搅拌混合，然后在 75℃下进行恒温反应 2h；

（5）将步骤（4）得到的产物，经 120℃干燥 4h、550℃焙烧 4h 后获得改性 Y 型分子筛，编号为 B-2。

对比例 3

（1）取 NaY 型分子筛原粉 200g，用浓度为 0.5mol/L 的硝酸铵按照液固比 3:1 混合，在 70℃下进行铵离子交换 3h，重复此过程 3 次；得到脱钠 Y 型分子筛中，Na_2O 含量为 2.5 重量%；

（2）将脱钠 Y 型分子筛在 560℃，0.1MPa 下水热处理 2h；

（3）将步骤（2）得到的分子筛按照液固比 5:1 与蒸馏水搅拌混合，然后升温至 80℃，在搅拌的过程中加入 0.5mol/L 的硫酸铝溶液 400ml，恒温反应 2h；

（4）将步骤（3）所得的分子筛在 140℃干燥 8min；

（5）取步骤（4）所得的分子筛放置于充满丁二烯气氛的密闭容器内，控制压力 0.3MPa 充分接触 20min，然后，在空气气氛在 200℃加热 15h；

（6）步骤（5）所得的分子筛按照液固比 5：1 与蒸馏水混合，然后，加入浓度为 0.6mol/L 的氟硅酸铵溶液 100ml，80℃处理 2h；

（7）经步骤（6）氟硅酸铵处理后的 Y 分子筛，120℃干燥 2h，550℃焙烧 4h 后，得到改性 Y 分子筛，编号 B-3。

上述实施例及对比例制备的分子筛的性质见表 1。

表 1

项目	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	B-1	B-2	B-3
Na_2O 含量，%	1.2	0.8	1.0	1.5	0.12	0.10	0.11
孔容，ml/g	0.42	0.50	0.46	0.39	0.42	0.38	0.36
比表面积，m^2/g	720	700	730	760	715	765	740
结晶度，%	92	88	99	110	92	110	98
SiO_2/Al_2O_3 分子摩尔比	15	35	22	11	15	11	25
吡啶红外总酸量，mmol/g	0.52	0.35	0.43	0.60	0.70	0.93	0.68

丁基吡啶红外总酸量，mmol/g	0.49	0.34	0.40	0.55	0.49	0.55	0.43
吡啶红外总酸量与正丁基吡啶红外总酸量的比	1.06	1.03	1.08	1.09	1.43	1.69	1.58

从表 1 的数据可以看出，使用本发明提供的技术方案的实施例制备的改性 Y 型分子筛，吡啶红外总酸量与正丁基吡啶红外总酸量的比为 1-1.2，优选为 1.02-1.15，更优选为 1.05-1.12，特别优选为 1.03-1.09。而对比例得到的改性 Y 型分子筛的吡啶红外总酸量与正丁基吡啶红外总酸量的比则大于 1.2，在 1.4-1.7。

实施例 5

用实施例 1-4 与对比例 1-3 制备的改性 Y 型分子筛制备加氢裂化催化剂，催化剂配方组成如表 2 所示：

（1）将改性 Y 型分子筛和氧化铝进行混合物为载体混料，然后向载体混料中加入质量分数为 20 重量%的硝酸水溶液制成浆料进行挤条成型；

（2）将步骤（1 得到的挤条产物在 100℃下干燥 3h，再在 450℃下焙烧 3h 得到硅铝载体；

（3）将硅铝载体在含有加氢活性金属的溶液中进行饱和浸渍，并将得到的产物经干燥、焙烧后得到加氢裂化催化剂。

得到的催化剂对应编号为：对应实施例 1-4 的改性 Y 型分子筛 Y-1 至 Y-4 的催化剂为 C-1 到 C-4；对应对比例 1-3 的改性 Y 型分子筛 B-1 至 B-3 的催化剂为 BC-1 到 BC-3。见表 2。

表 2

编号	C-1	C-2	C-3	C-4	BC-1	BC-2	BC-3
分子筛	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	B-1	B-2	B-3
分子筛含量，m%	30	50	50	30	30	30	50
金属组成及含量，m%							
MoO_3	18	18	18	18	18	18	18
NiO	6	6	6	6	6	6	6

评测例 1

将催化剂 C-1 到 C-4 和 BC-1 到 BC-3 在小型微反装置（美国 xytel 公司 100ml 小型评价装置）上进行了评价试验，评价装置采用单段串联一次通过工艺流程，第一反应器

装填常规精制催化剂，第二反应器分别装填表 2 中加氢裂化催化剂，反应原料油性质列于表 3，评价结果列于表 4-表 5。

表 3

原料油	原料油
密度，g/cm^3	0.9024
馏程，℃	321～528
C，m%	86.68
H，m%	12.30
S，m%	1.54
N，%	1138
BMCI 值	40.3

表 4

催化剂	C-1	C-2	C-3	C-4	BC-1	BC-2	BC-3
反应温度，℃	365	370	370	360	362	355	372
反应压力，MPa	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
体积空速，h^{-1}	1.0	1.8	1.5	1.0	1.8	1.5	1.5
氢油体积比	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200
精制油氮含量，ppm	6	6	6	6	6	6	6
单程转化率，m%	65	70	74	65	65	65	75
化学氢耗，m%	2.30	2.35	2.40	2.34	2.43	2.50	2.48

表 5

催化剂	C-1	C-2	C-3	C-4	BC-1	BC-2	BC-3
产品分布，m%							
C5+液收，m%	97.8	98.2	97.9	97.4	95.5	94.0	95.80
尾油收率（＞350℃），m%	35	30	25	35	35	35	25
产品性质							
尾油（>350℃）							
BMCI	5.5	4.4	4.2	6.0	7.3	8.5	6.8

通过表 5 的结果可以看出，采用实施例 1-4 本发明提供的改性 Y 型分子筛制备的加氢裂化催化剂 C-1 到 C-4，分子筛上具有优化的酸性中心分布，减少微孔内酸性中心的量，进行加氢裂化反应时，得到的加氢裂化尾油产品 BMCI 值明显低于使用由对比例 1-3 的改性 Y 型分子筛（吡啶红外总酸量与正丁基吡啶红外总酸量的比大于 1.2）制得的加氢裂化催化剂进行反应的结果，同时 C_5^+液收大于对比例的催化剂的反应结果。

另外，对比例 3 中提供了一种现有技术改性 Y 型分子筛，其中采用了改变 Y 型分子筛颗粒的体相和表面的硅铝比。虽然该改性方法改变了分子筛局部的硅铝比将影响分

子筛的酸量，但是该方法无法改变 Y 型分子筛上大孔道和微孔道中酸性中心位的分布情况，仍然裸露出微孔内的酸中心位，吡啶酸量与正丁基吡啶酸量的比值大于 1.2，不能减少进入微孔道的烃分子在酸中心位上发生二次裂化反应的可能，用于加氢裂化不能改善加氢裂化尾油质量，提高反应液体产品收率。

5

以上详细描述了本发明的优选实施方式，但是，本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合，这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容，均属于本发明的保护范围。