



[12] 发明专利申请审定说明书

[21] 申请号 85103891

[51] Int.Cl⁴

[44] 审定公告日 1989 年 12 月 27 日

B01J 23 / 85

[22] 申请日 85.5.10

[71] 申请人 国际壳牌研究有限公司

地 址 荷兰海牙 2596 邮政号卡万比兰大街
30 号

[72] 发明人 罗伯特·查尔斯·瑞安 查尔斯·
特雷尔·亚当斯 唐·迈尔斯·
沃什切克

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

C10G 45 / 08

代理人 唐 跃 穆德俊

说明书页数: 附图页数:

[54] 发明名称 一种制备负载型加氢转化催化
剂的方法以及由该法制成的催
化剂

[57] 摘要

制备负载型加氢转化催化剂的方法, 该催化剂含有主要含氧化铝、氧化硅或二者的混合物的载体、钨和钨中至少一种以及钴和镍中至少一种, 该方法包括: (a) 制备一种 pH 值为 0.7~2.7 的一次浸渍水溶液, 这包括: 将钨化合物和钨化合物中至少一种、钴化合物和镍化合物中至少一种、对于每克分子钨或钨其用量为 0.2~1.0 克分子的起稳定作用的磷化合物以及其用量为载体的 2~6%(重)、选自醇胺、多胺和氨基酸的适宜的可溶性胺化合物相混合, (b) 用上述的溶液浸渍上述载体, 和(c) 干燥和焙烧所得复合物。

△
▽

权 利 要 求 书

1. 采用浸渍法制备负载型加氢转化催化剂的方法，该催化剂由主要由氧化铝、氧化硅或二者的混合物组成的载体、钼和钨中至少一种和钴和镍中至少一种以及磷所组成；该方法主要由以下步骤组成：(a) 制备一种pH值为0.7 ~ 2.7 的一次浸渍水溶液，制备中主要是：将钼化合物和钨化合物中至少一种、钴化合物和镍化合物中至少一种、对于每克分子钼或钨其用量为0.2 ~ 1.0 克分子的起稳定作用的磷化合物以及其用量为载体的2% ~ 6% (重)、选自醇胺、多胺和氨基酸的适宜的可溶性胺化合物相混合，(b) 用上述的溶液浸渍上述载体，和(c) 干燥和焙烧所得复合物。

2. 如权利要求1 所述的方法，其中使用一种pH值范围为1.2 ~ 2.5 (在38°C) 的浸渍液。

3. 如权利要求1 所述的方法，其中使用的载体中还含有结晶的硅酸盐沸石。

4. 如权利要求1 所述的方法，其中使用活化的 γ -氧化铝载体。

5. 如权利要求1 所述的方法，其中配制含钼的浸渍水溶液时，另外添加每克分子钼用0.1 ~ 1.0 克分子的过氧化氢。

6. 如权利要求1 ~ 5 中任一项所述的方法，其中所用的胺化合物选自单乙醇胺、1-氨基-2-丙醇、3-氨基-1-丙醇、氨基乙酸和次氨基三乙酸。

7. 一种加氢转化催化剂，该催化剂主要由1 ~ 5% (重) 的钴

与镍中至少一种、10~16% (重) 的钼与10~32% (重) 的钨中至少一种以及余量的磷和主要由氧化铝、氧化硅或二者的混合物组成的载体所组成, 该催化剂是按以下方法制得的, 该方法主要由以下步骤组成:

(a) 制备一种pH值为0.7~2.7的一次浸渍水溶液, 制备中主要是: 将钼化合物和钨化合物中至少一种、钴化合物和镍化合物中至少一种、对于每克分子钼或钨其用量为0.2~10克分子的起稳定作用的磷化合物以及其用量为载体的2~6% (重)、选自醇胺、多胺和氨基酸的适宜的可溶性胺化合物相混合;

(b) 用上述的溶液浸渍上述载体; 以及

(c) 干燥和焙烧所得复合物。

8. 如权利要求7所述的催化剂, 该催化剂是通过用pH值为1.2~2.5 (在38°C) 并且含有镍和钼或钴和钼的浸渍水溶液来浸渍氧化铝、氧化硅或二者的混合物而制得的。

9. 如权利要求7所述的催化剂, 其中在配制含钼的浸渍水溶液时, 另外添加每克分子钼0.1~1克分子的过氧化氢。

10. 如权利要求7~9中一种或多项所述的催化剂, 该催化剂是通过使用一种选自乙醇胺、1-氨基-2-丙醇、3-氨基-1-丙醇、氨基乙酸和次氨基三乙酸的胺化合物而制得的。

一种制备负载型加氢转化催化剂的
方法以及由该法制成的催化剂

本发明是关于负载型加氢转化催化剂、特别是具有改善了的加氢脱氮 (HDN) 活性的催化剂的制备方法及用这种方法制备的催化剂。

为了开发和商品化一些新的、价格实惠的、高活性的、能应用于大体积第一级氢化裂解进料加氢器和催化裂解进料加氢器的氢转化催化剂, 已进行了大量的研究。上述工序的碳氢化合物进料中含有大量沸点高于535℃的残留组分(包括裂化原料在内)这造成了目前工业上所用的上述用途催化剂的严重的活性和稳定问题。

工业用的一些加氢脱氮催化剂是众所周知的。目前活性最好的是附在 γ -氧化铝载体上的Ni - Nb, Ni - W, 和Co - Mo 催化剂。添加起助催化剂作用的磷能增强这些催化剂的活性。例如, 在英国专利说明书701,217 中提到, 通过添加磷钼酸钴形式的磷可提高加氢脱硫的活性。在英国专利说明书807,583 中, 提到磷对改善Co - Mo / Al₂O₃ 和Ni - W / Al₂O₃ 二种催化剂的氢化活性有促进作用。

当催化剂可用多次浸渍法制备时, 一步浸渍法是最理想的。为了达到高效的浸渍和金属在载体上均匀分布的效果, 浸渍过程中金属元素必须保持溶液的状态。使金属在溶液中保持很高浓度的方法是公众熟知的。例如, 在美国专利说明书3,629,146 中就介绍了一种制备含金属钼的载体上催化剂的方法, 按制成的催化剂计算, 该催化剂的金属钼浓度超过12% (重量) (纯金属的浓度), 它是从一种稳定化的溶液中经一步水性浸渍制成的。为了达到高效的浸渍和金属在载体上均匀部分的效果, 金属在浸渍过程中必须保持溶液状态。金属从浸渍液中沉析会导致浸渍不均匀和沉积的金属

的效用的降低。上述的美国专利还谈到，在浸渍液中加入一定量的起稳定作用的过氧化氢和磷酸，可以将高浓度的活性钼浸入到载体中。现已发现，过氧化氢对所有的浸渍液并不都是必需的，因为它用在磷-钼溶液时是一种能提高溶液钼含量的溶剂。

在美国专利说明书2,946,739 中介绍了一种制备 $\text{Co} - \text{Mo} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 氢化裂解催化剂的“常规”方法，该方法是先用 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 溶于50/50 乙醇胺-水混合物的水溶液浸渍，然后将此部分浸渍的催化剂干燥和焙烧，第二步再用 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ 的水溶液浸渍。已经发现，高浓度的胺与磷钼化合物一起使用会形成不稳定的溶液，也就是说，会造成金属化合物的沉析或金属在载体上的不均匀分布。

在研究催化剂的各种制备方法的过程中发现，将低浓度的能溶于浸渍液的某些胺化合物，如醇胺、多胺和氨基酸，与钼和钨化合物中的至少一种和镍和钴化合物中的至少一种以及磷化合物共同使用，可得到一种稳定的浸渍液。常用的醇胺有乙醇胺、丙醇胺、丁醇胺、二乙醇胺2,2-二氨基-1,3-丙二醇、2,2,3-三氨基-1-丙醇或三乙醇胺。常用的多胺是乙二胺。常用的氨基酸有氨基乙酸和次氨基三乙酸。过氧化氢在某些情况下也可用作配制溶液的辅助剂。出乎意料地发现：用既含有磷化合物又含有胺化合物的溶液制备的催化剂，其HDN活性比用只含有磷化合物的溶液制备的催化剂高19%。胺化合物的需要量也比现有技术中（美国专利说明2,946,739）所用的少得多。只用胺化合物而不用磷化合物制得的催化剂，其加氢脱氮活性比既含磷又含胺的催化剂小得多。

因此，本发明是关于负载型加氢转化催化剂的制备方法，该催化剂含有结合在适当载体上的钼和钨中至少一种和钴和镍中至少一种；本制备方法包括：(a) 制备 PH值范围为0.7 ~2.7 的水成浸渍液(aqueous

impregnation solution), 制备过程包括将钼化合物和钨化合物中至少一种、钴化合物和镍化合物中至少一种、对于每克分子钼或钨其起稳定作用

的用量为0.2 ~1.0 克分子的磷化合物以及用量为载体的2 ~6 % (重量)的合适的可溶性胺化合物相混合;(b)用该浸渍液浸渍适当的催化剂载体,和(c)干燥和焙烧所得复合物。

为了改善催化剂的HDN(加氢脱氮)活性,浸渍液不仅必须是稳定的,而且要能使金属在载体中均匀地分布。为了防止金属在载体表面沉积,浸渍液的PH值(在38°C)必须低于2.7。但如果PH值太低,即低于0.7,则 MoO_3 和磷酸盐形成一种不能在载体上均匀分布的加合物。

PH值以保持在1.2至2.5之间(在38°C)为好,这时用该溶液浸渍载体,可使它载有所需量的有催化活性的金属。然后干燥和焙烧被浸渍的载体(复合物)。该方法特别适用于含有载于活化的 γ -氧化铝上的2.5~4%(重量)的钴或镍和10~16%(重量)的钼或10~32%(重量)的钨的催化剂。使用既含有磷酸又含有可溶性胺化合物的一次浸渍液(single impregnation solution),可获得非常高的金属负载量。

从本发明可见,某些可溶性胺化合物与某些磷化合物(最好是磷酸)联合使用时,不仅能有效地使浸渍液稳定,且能大大增强制成的催化剂的催化活性。催化剂活性增强的原因还不清楚,但是可以相信,将某些磷化合物和胺化合物联合使用使金属分散得更好了。

正如前面提到的,要使催化剂载体上的起氢化作用的金属具有所希望的高浓度量,同时又保持很高的活性,所需要的生产条件是非常关键的。我们现在感到,最关键的工艺条件是可溶性胺化合物/载体重量比和 P/MoO_3 重量比。为了达到本文所述系统的上述效果,可溶性胺/载体的百分比应在2%至6%(重量)的范围内。当此百分比小于2%(重量)时,催化剂活性的提高看来不能满足要求,而大于6%(重量)时,其活性看来并不比含胺6%(重量)时更高。同样,磷的量应为0.2~1.0克分子/克分子钼或钨。

可采取许多技术措施使浸渍液的PH值保持在所要求的0.7~2.7、

最好是在1.2 到2.5 的范围内。将含有氨和(或)氢氧化铵以及一种适宜的可溶性胺化合物的含钼溶液与含有磷酸的含镍溶液合并, 可制成一种适宜的浸渍液。

为了稳定 MoO_3 , 加到 MoO_3 水浆中的氨和(或)氢氧化铵的量通常是每7 克分子 MoO_3 用6 克分子 NH_3 或 NH_4OH 。也可以将可溶性胺加到该溶液中去, 尽管有些碱性胺, 如单乙醇胺、丙醇胺、乙二醇胺, 它们可以按1 克分子对1 克分子的比例取代氨和(或)铵离子。制备含钼溶液的一种较好方法还包括向浸渍液中添加过氧化氢, 其用量是0.1 ~1 克分子过氧化氢/ 克分子钼。

含镍溶液中含有溶于水的镍盐和磷酸, 适宜的镍化合物范围很广, 如硝酸镍、乙酸镍、甲酸镍、硫酸镍、氧化镍、磷酸镍、碳酸镍、氯化镍和氢氧化镍。尤其有用的是硝酸镍和碳酸镍两种化合物。改变镍盐、氨或氢氧化铵和合适的可溶性胺化合物的用量, 可使溶液的最终 PH 值在所要求的范围内, 尤其是在1.2 ~2.5 的范围内(在 38°C), 同时能达到所要求的镍含量。

本发明的方法特别适用于负载型加氢转化催化剂, 这种催化剂含有结合在载体上的钴和镍中至少一种及钼和钨中至少一种。这种催化剂通常含钴和(或)镍1 ~5 % (重量), 特殊的含钴和(或)镍2.5 ~4 % (重量), 和钼10~16% (重量)或钨10~32% (重量)。

任何普通的催化剂载体均被认为适用于本发明的方法。适合作为本发明催化剂的载体的物质包括耐火氧化物, 如氧化铝、氧化硅和它们的混合物。结晶合成沸石如硅铝酸盐、铁硅酸盐、镓硅酸盐、氧化镁、氧化钛和它们的混合物也可作为载体, 但最好与耐火氧化物载体结合起来使用。活化的 γ -氧化铝是一种特别好的载体。

要使一种新的加氢转化催化剂商品化, 就要求其 HDN 活性比现有的工业催化剂有很大提高。在致力于开发这种改进催化剂的过程中, 制备

了许多实验催化剂，并测定了其 HDN 活性。测试程序中的活性试验被设计成对脱氮作用的测定，它对各种催化剂都使用一种标准的碳氢化合物原料及一组包括温度、压力、气流和液流的标准条件。在与实验催化剂相同的条件下对一标准催化剂进行测试。将标准催化剂的第一级 (first order) 脱氮速率常数规定为 1.00，所有实验催化剂的活性均以此标准来衡量。这个方法被用来确定下列实施例中催化剂的 HDN 活性是否有改善。

使用本发明的改进催化剂时，适宜的加氢转化工艺条件是：温度 350 ~ 420 °C；总压 75 ~ 200 巴；氢气分压 60 ~ 200 巴；空间速度 (space velocity) 0.4 ~ 1.5 公斤油 / 升催化剂 / 小时；氢气进料速度 250 ~ 2500 毫升 / 公斤油。按照本工艺，重油进料的加氢脱氮处理最好在下列条件下进行：温度 260 ~ 410 °C；总压 100 ~ 150 巴；氢气分压 80 ~ 150 巴；空间速度 0.4 ~ 1.0 公斤油 / 升催化剂 / 小时；氢气进料速度 500 ~ 1500 毫升 / 公斤油进料。

所用的氢可以是纯氢气，或含氢气体，其氢含量最好大于 70%。含氢气体中也可含高达约 10% 的硫化氢。

现在通过下列实施例来说明本发明，这是为了说明本发明，不能认为是对本发明的一种限制。

实例 I

催化剂 A 在 γ -氧化铝载体上制备浓度是：镍 3.0% (重量)，钼 13.0% (重量)，磷 3.2% (重量)。因采用了干孔体积浸渍技术 (dry pore volume impregnation technique)，故载体的孔隙正好被各种盐溶液所充满。适合于浸渍 200 克其孔体积为 0.75 毫升 / 克的氧化铝的溶液可按如下方法配制：

将六水硝酸镍 (26.0 克) 溶于 85% 的磷酸 (34.8 克) 的足量蒸馏水溶液，配成约 50 毫升的第一溶液。向该溶液中加入 6.9 克碳酸镍 [含镍 51.2%

(重量) 1。搅拌溶液并慢慢加热(至约38℃),直至固体全部溶解,这样就得到了约60毫升的1号溶液。第2号溶液按下述配制:将13.4毫升30%的过氧化氢、50毫升蒸馏水和53.8克七钼酸铵混合,慢慢地加热混合物(至约38℃),直至固体全部溶解。于此溶液中加入13.2克三氧化钼和5.6克1-氨基-2-丙醇。继续加热和搅拌,直至获得一种清彻的黄色溶液。当这两种溶液处于或接近室温时,边搅拌边将2号溶液慢慢地注入到1号溶液中。将溶液冷却至约32℃,用水稀释至150毫升后,其PH值约为2.2(在38℃)。然后以中速搅拌,将溶液分成几小批加到γ-氧化铝载体中。继续搅拌浸渍过的载体15~30分钟,在121℃干燥2小时,在482℃和空气中焙烧2小时。

标准催化剂B的制备方法与催化剂A的相同,只是钼全部来源于七钼酸铵,并且不加入额外的胺化合物。浸渍液的PH值约为1.8(在38℃)。用这两种催化剂对已催化裂解的重柴油样品进行加氢处理,重柴油原料的性质见表1。加氢处理开始之前,这两种催化剂均在371℃被用H₂/H₂S气体混合物(5% H₂S(体积))硫化处理过2小时。

浸渍液中含1-氨基-2-丙醇的催化剂A的HDN活性比标准催化剂B的高19%。

实例2

催化剂C的制备方法与催化剂A的相同,只是钼酸盐溶液是用69.9克七钼酸铵制成的(无三氧化钼),而且用5.6克次氨基三乙酸代替了5.6克1-氨基-2-丙醇。浸渍液的PH值为1.5(在38℃)。

含次氨基三乙酸的催化剂C的HDN活性相对于标准催化剂B的活性有22%的增加。

实例3

催化剂D的制备方法与催化剂C的相同,只是用7.0克氨基乙酸代替了次氨基三乙酸。浸渍液的PH值为2.3(在38℃)。

含氨基乙酸的催化剂 D 的 HDN 活性相对于标准催化剂的活性有 19% 的增加。

实例4

为了证明起促进剂作用的合适胺化合物的存在的必要性，对一种含有醇官能团的水溶性添加剂进行了试验。催化剂 E 的制备方法与催化剂 C 的相同，只是用 5.6 克乙二醇取代了次氨基三乙酸。浸渍液的 PH 值为 1.9（在 38℃）。

含乙二醇的催化剂 E 的活性在实验范围内与标准催化剂 B 的活性相同。

实例5

为了证明采用既含磷又含有可溶性胺化物的一次浸渍溶液可制得金属负载量非常高的催化剂，按下述方法制备催化剂 F，其金属负载量为镍 3.5%（重量），钼 15.0%（重量），磷 3.2%（重量）：

将六水硝酸镍（29.5克）溶于 85% 的磷酸（36.8克）的足量蒸馏水溶液，配成约 50 毫升溶液。在溶液中加入 9.5 克碳酸镍[含镍 51.2%（重量）]。搅拌并慢慢加热形成的浆液（至约 38℃）直至固体全部溶解，这样可制得约 60 毫升的第一溶液。

第二溶液（其体积约为 80 毫升）制备如下：将 30% 的过氧化氢（12.5 毫升）、50 毫升的蒸馏水和七钼酸铵（65.3 克）相混合。慢慢地加热浆液（至约 38℃）直至固体全部溶解。再加入 16.2 克三氧化钼和 5.6 克单乙醇胺。继续加热和搅拌直至获得清彻的黄色溶液。

当上述二溶液均处于或接近室温时，边搅拌边慢慢地将第二溶液注入第一溶液。将混合液冷却至约 32℃，再稀释至 150 毫升。这样得到一个清彻稳定的溶液，其 PH 值为 2.0（38℃）。然后边中速搅拌边将溶液分成几小批注入到 γ -氧化铝载体中。继续搅拌已浸渍的载体 15~30 分钟，所

得催化剂颗粒是浸渍均匀的颗粒。在121 °C干燥此催化剂2 小时，在482 °C焙烧2 小时。按与测定催化剂 B 相同的步骤测定催化剂 F ，发现它的脱氮活性比标准催化剂 B 的高23%（表1）。

催化剂 G 具有同催化剂 F 一样高的金属和磷的负载量，但是在制备它时未在浸渍液中加入可溶性胺化合物。浸渍时溶液中的金属部分地沉积在载体的外表面，因而造成了金属分布的不均匀。焙烧后催化剂颗粒被主要是氧化钼的“灰尘”所覆盖。这个催化剂不适于进行对比试验。

表1

测试结果

条件：H 58.2 巴；330 °C；H / 油 4.0

进料参数：C 88.99 %；H 9.68 %；S 1.28 %；N 482ppm

载体上的负载：Ni 3.0 %（重量）- Mo 13.0%（重量）- P 3.2 %（重量）

催化剂	添加剂（克/100克载体）	溶液 PH值（在38 °C）	相对脱氮活性
B	-	1.8	1.00 ± 0.10
A	1-氨基-2-丙醇(2.8)	2.2	1.19
C	次氨基三乙酸(2.8)	1.5	1.22
D	氨基乙酸(3.5)	2.3	1.19
E	乙二醇(2.8)	1.9	1.08
F*	单乙醇胺(2.8)	2.0	1.23

* 载体的负载量	%（重量）	%（重量）	%（重量）
	Ni 3.5	Mo15	P3.2