



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103480386 A

(43) 申请公布日 2014. 01. 01

(21) 申请号 201210189840. 8

B01J 23/882(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 06. 08

B01J 23/888(2006. 01)

C10G 45/08(2006. 01)

(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石油化
工科学研究院

(72) 发明人 马军建 杨清河 曾双亲 聂红
李大东

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限
公司 11283

代理人 刘国平 顾映芬

(51) Int. Cl.

B01J 23/883(2006. 01)

权利要求书3页 说明书17页

(54) 发明名称

具有加氢催化作用的催化剂及其制备方法和
应用和烃油加氢处理方法

(57) 摘要

本发明提供了一种具有加氢催化作用的催化
剂及其制备方法和应用,该催化剂含有载体、以及
负载在所述载体上的至少一种第 VIII 族金属元
素和至少一种第 VIB 族金属元素,所述第 VIII 族
金属元素和第 VIB 族金属元素各自沿该催化剂径
向截面呈非均匀分布,其中,沿该催化剂径向截

面, $\frac{C_{外}^{VIII}}{C_{中}^{VIII}}=0.1-0.9, \frac{C_{外}^{VIB}}{C_{中}^{VIB}}=0.1-0.8$,所述载体

为水合氧化铝成型物,由含有至少一种水合氧化
铝、至少一种含镁化合物和至少一种纤维素醚的
原料制成。本发明还提供了一种烃油加氢处理方
法。根据本发明的催化剂在烃油(特别是重质烃
油)的加氢脱金属反应中显示出更高的催化活性、
更好的催化稳定性和更长的使用寿命。

1. 一种具有加氢催化作用的催化剂,该催化剂含有载体、以及负载在所述载体上的至少一种第 VIII 族金属元素和至少一种第 VIB 族金属元素,所述第 VIII 族金属元素和第 VIB 族金属元素各自沿该催化剂径向截面呈非均匀分布,其中,沿该催化剂径向截面,

$$\frac{C_{外}^{VIII}}{C_{中}^{VIII}}=0.1-0.9, \frac{C_{外}^{VIB}}{C_{中}^{VIB}}=0.1-0.85,$$

$C_{外}^{VIII}$ 为第 VIII 族金属元素在所述催化剂的外表面的平均浓度;

$C_{中}^{VIII}$ 为第 VIII 族金属元素在所述催化剂的中心处的平均浓度;

$C_{外}^{VIB}$ 为第 VIB 族金属元素在所述催化剂的外表面的平均浓度;

$C_{中}^{VIB}$ 为第 VIB 族金属元素在所述催化剂的中心处的平均浓度;

所述载体为水合氧化铝成型物,由含有至少一种水合氧化铝、至少一种含镁化合物和至少一种纤维素醚的原料制成。

2. 根据权利要求 1 所述的催化剂,其中,沿该催化剂径向截面, $\frac{C_{外}^{VIII}}{C_{中}^{VIII}}=0.4-0.85,$

$$\frac{C_{外}^{VIB}}{C_{中}^{VIB}}=0.2-0.8。$$

3. 根据权利要求 1 所述的催化剂,其中,以催化剂的总量为基准,所述载体的含量为 70-95 重量%,以氧化物计,所述第 VIII 族金属元素的含量为 1-8 重量%,所述第 VIB 族金属元素的含量为 3-22 重量%。

4. 根据权利要求 1 所述的催化剂,其中,所述载体是由含有至少一种水合氧化铝、至少一种含镁化合物和至少一种纤维素醚的原料制备成型体,并将所述成型体进行干燥而制成的。

5. 根据权利要求 4 所述的催化剂,其中,所述干燥的温度为高于 180°C 且不高于 300°C。

6. 根据权利要求 5 所述的催化剂,其中,所述干燥的温度为 200-260°C。

7. 根据权利要求 1 或 4 所述的催化剂,其中,以所述原料的总量为基准,所述纤维素醚的总含量为 0.5-12 重量%,以 MgO 计的所述含镁化合物的总含量为 0.5-10 重量%,以 Al₂O₃ 计的所述水合氧化铝的总含量为 78-98 重量%。

8. 根据权利要求 7 所述的催化剂,其中,以所述原料的总量为基准,所述纤维素醚的总含量为 2-7 重量%,以 MgO 计的所述含镁化合物的总含量为 1-8 重量%,以 Al₂O₃ 计的所述水合氧化铝的总含量为 85-96 重量%。

9. 根据权利要求 1 或 4 所述的催化剂,其中,所述纤维素醚选自甲基纤维素、羟乙基甲基纤维素和羟丙基甲基纤维素。

10. 根据权利要求 1 或 4 所述的催化剂,其中,所述含镁化合物选自硝酸镁、氯化镁和乙酸镁;

所述水合氧化铝选自薄水铝石、三水铝石、无定型水合氧化铝和拟薄水铝石。

11. 根据权利要求 1、3 和 4 中任意一项所述的催化剂,其中,所述载体的吸水率为 0.4-1.5, δ 值为 10% 以下, Q_1 为 12N/mm 以上,

$$\text{其中, } \delta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \times 100\%$$

Q_1 为未经水浸泡的载体的径向压碎强度,以 N/mm 计,

Q_2 为经水浸泡 30 分钟并在 120℃干燥 4 小时后的载体的径向压碎强度,以 N/mm 计。

12. 根据权利要求 11 所述的催化剂,其中,所述载体的吸水率为 0.6-1, δ 值为 5% 以下, Q_1 为 15-30N/mm。

13. 根据权利要求 1-3 中任意一项所述的催化剂,其中,所述第 VIII 族金属元素为钴和 / 或镍,所述第 VIB 族金属为钨和 / 或钨。

14. 一种制备具有加氢催化作用的催化剂的方法,该方法包括在载体上负载至少一种第 VIII 族金属元素以及至少一种第 VIB 族金属元素,所述第 VIII 族金属元素和第 VIB 族金属元素基本以盐的形式负载在所述载体上,其特征在于,所述载体为水合氧化铝成型物,由含有至少一种水合氧化铝、至少一种含镁化合物和至少一种纤维素醚的原料制备成型体,并将所述成型体在高于 180℃且不低于 300℃的温度下进行干燥而制成。

15. 根据权利要求 14 所述的方法,其中,由所述原料制备成型体的方式包括:

将至少一种水合氧化铝、至少一种含镁化合物和至少一种纤维素醚与水混合,得到第一混合物,并将所述第一混合物成型;或者

将至少一种水合氧化铝和至少一种纤维素醚与水混合,得到第二混合物,并将所述第二混合物先后进行成型和脱水,得到预成型体,在所述预成型体上负载至少一种含镁化合物。

16. 根据权利要求 14 或 15 所述的方法,其中,所述干燥的温度为 200-260℃。

17. 根据权利要求 14 或 15 所述的方法,其中,以所述原料的总量为基准,所述纤维素醚的总含量为 0.5-12 重量%,以 MgO 计的所述含镁化合物的总含量为 0.5-10 重量%,以 Al_2O_3 计的所述水合氧化铝的总含量为 78-98 重量%。

18. 根据权利要求 17 所述的方法,其中,以所述原料的总量为基准,所述纤维素醚的总含量为 2-7 重量%,以 MgO 计的所述含镁化合物的总含量为 1-8 重量%,以 Al_2O_3 计的所述水合氧化铝的总含量为 85-96 重量%。

19. 根据权利要求 14 或 15 所述的方法,其中,所述纤维素醚选自甲基纤维素、羟乙基甲基纤维素和羟丙基甲基纤维素。

20. 根据权利要求 14 或 15 所述的方法,其中,所述含镁化合物选自硝酸镁、氯化镁和乙酸镁;

所述水合氧化铝选自薄水铝石、三水铝石、无定型水合氧化铝和拟薄水铝石。

21. 根据权利要求 14 所述的方法,其中,所述第 VIB 族金属元素和第 VIII 族金属元素在所述载体上的负载量使得,以最终制备的催化剂的总量为基准,所述载体的含量为 70-95 重量%,以氧化物计,所述第 VIII 族金属元素的含量为 1-8 重量%,所述第 VIB 族金属元素的含量为 3-22 重量%。

22. 根据权利要求 14 或 21 所述的方法,其中,通过浸渍在载体上负载至少一种第 VIII 族金属元素和至少一种第 VIB 族金属元素。

23. 根据权利要求 22 所述的方法,其中,该方法还包括将浸渍得到的载体进行干燥,所述干燥的条件包括:温度为 100-200℃,时间为 1-15 小时。

24. 根据权利要求 14 或 21 所述的方法,其中,所述第 VIII 族金属元素为钴和 / 或镍,所述第 VIB 族金属元素为钼和 / 或钨。

25. 由权利要求 14-24 中任意一项所述的方法制备的具有加氢催化作用的催化剂。

26. 权利要求 1-13 和权利要求 25 中任意一项所述的催化剂在烃油加氢处理中的应用。

27. 一种烃油加氢处理方法,该方法包括在加氢处理条件下,将烃油与权利要求 1-13 和权利要求 25 中任意一项所述的催化剂接触。

28. 根据权利要求 27 所述的方法,其中,所述烃油为原油、常压渣油和减压渣油中的一种或多种。

具有加氢催化作用的催化剂及其制备方法和应用和炔油加氢处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有加氢催化作用的催化剂及其制备方法和应用,本发明还涉及一种加氢处理方法。

背景技术

[0002] 除硫、氮外,重油中还含有大量的 Ni、V、Fe、Ca 等金属杂质以及沥青质和胶质。在此类原料油的加氢处理过程中,这些杂质会吸附于催化剂表面覆盖活性中心或者沉积在催化剂孔道中堵塞孔道,从而造成催化剂的失活。因此,用于重油加氢处理过程的催化剂的容金属能力和抗积炭性能将直接对催化剂的使用周期等产生影响。

[0003] US4760045 公开了一种重油加氢处理催化剂,该催化剂含有多孔性耐热氧化物载体和负载在该载体上的至少一种选自元素周期表第 VB 族、第 VIB 族和第 VIII 族的具有加氢催化作用的活性金属组分,其中,沿催化剂截面,所述金属组分的浓度分布满足 $Cr_1 < Cr_2$ 和 $R_1 > R_2$, 其中, R_1 和 R_2 分别代表从截面中心到相应点的距离 r_1 和 r_2 与从截面中心到外表面的距离的比值, Cr_1 和 Cr_2 分别代表所述相应点的所述金属组分的浓度。

[0004] CN101376106B 公开了一种重油加氢处理催化剂,该催化剂含有载体和有效量的至少一种选自第 VIII 族和至少一种选自第 VIB 族的金属组分,其中,所述第 VIII 族金属组分的浓度沿催化剂径向截面呈非均匀分布,其中,外表面金属组分的浓度与中心处金属组分的浓度之比为 0.1-0.85;所述第 VIB 族金属组分的浓度沿催化剂径向截面呈均匀分布,其中,外表面金属组分的浓度与中心金属组分的浓度之比为 0.90-1.5。该催化剂中的载体为氧化铝。

[0005] CN101462080A 公开了一种活性金属组分非均匀分布催化剂的制备方法,包括采用浸渍的方法在载体上引入有效量的至少一种选自第 VIII 族和至少一种选自第 VIB 族的金属组分,其中,所述的浸渍包括下述步骤:(1)顺序将选自硝酸、磷酸、草酸、柠檬酸、酒石酸、庚二酸、己二酸中的一种或几种酸与选自至少一种含第 VIB 族的金属组分的化合物、至少一种含第 VIII 族的金属组分的化合物和水混合成溶液,其中,所述酸的摩尔数与含第 VIB 族的金属组分和含第 VIII 族的金属组分的化合物摩尔数之和的比值为 0.1-0.92,所述水的用量使最终以体积计的溶液量为 $0.85\eta-1.1\eta$, η 为载体的吸水率;(2)室温下用步骤(1)配制的混合溶液浸渍载体,浸渍时间为 1-5 小时;(3)将步骤(2)浸渍后的载体于大于 60°C 至 160°C 干燥 2-10 小时,并在 $400-600^\circ\text{C}$ 焙烧 2-5 小时。

[0006] 实际应用表明,上述重油加氢处理催化剂在重油的加氢处理过程中具有较好的使用稳定性。

[0007] 然而,随着原油性质变重变劣,炼厂不得不加工更为劣质的原油,因此迫切需要具有更高催化活性、更好的催化稳定性和更长的使用寿命的加氢催化剂。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种具有加氢催化作用的催化剂及其制备方法,根据本发明的催化剂在烃油(特别是重质烃油)的加氢处理中显示出更高的催化活性、更好的催化稳定性和更长的使用寿命。

[0009] 本发明的发明人在研究过程中发现,以由含有至少一种水合氧化铝、至少一种含镁化合物和至少一种纤维素醚的原料制备载体,将第 VIII 族金属元素和第 VIB 族金属元素负载在该载体上,并使第 VIII 族金属元素和第 VIB 族金属元素呈“蛋黄”型分布(即,催化剂中心处的活性金属浓度高于催化剂外表面的活性金属浓度),由此形成的催化剂在烃油(特别是重质烃油)的加氢处理中显示出更高的催化活性。由此完成了本发明。

[0010] 本发明的第一方面提供了一种具有加氢催化作用的催化剂,该催化剂含有载体、以及负载在所述载体上的至少一种第 VIII 族金属元素和至少一种第 VIB 族金属元素,所述第 VIII 族金属元素和第 VIB 族金属元素各自沿该催化剂径向截面呈非均匀分布,其中,沿

该催化剂径向截面, $\frac{C_{外}^{VIII}}{C_{中}^{VIII}}=0.1-0.9, \frac{C_{外}^{VIB}}{C_{中}^{VIB}}=0.1-0.85,$

[0011] $C_{外}^{VIII}$ 为第 VIII 族金属元素在所述催化剂的外表面的平均浓度;

[0012] $C_{中}^{VIII}$ 为第 VIII 族金属元素在所述催化剂的中心处的平均浓度;

[0013] $C_{外}^{VIB}$ 为第 VIB 族金属元素在所述催化剂的外表面的平均浓度;

[0014] $C_{中}^{VIB}$ 为第 VIB 族金属元素在所述催化剂的中心处的平均浓度;

[0015] 所述载体为水合氧化铝成型物,由含有至少一种水合氧化铝、至少一种含镁化合物和至少一种纤维素醚的原料制成。

[0016] 本发明的第二方面提供了一种制备具有加氢催化作用的催化剂的方法,该方法包括在载体上负载至少一种第 VIII 族金属元素以及至少一种第 VIB 族金属元素,所述第 VIII 族金属元素和第 VIB 族金属元素基本以盐的形式负载在所述载体上,其中,所述载体为水合氧化铝成型物,由含有至少一种水合氧化铝、至少一种含镁化合物和至少一种纤维素醚的原料制备成型体,并将所述成型体在高于 180℃ 且不高于 300℃ 的温度下进行干燥而制成。

[0017] 本发明的第三方面提供了一种由本发明的方法制备的具有加氢催化作用的催化剂。

[0018] 本发明的第四方面提供了根据本发明的催化剂在烃油加氢处理中的应用。

[0019] 本发明的第五方面提供了一种烃油加氢处理方法,该方法包括在加氢处理条件下,将烃油与本发明的催化剂接触。

[0020] 根据本发明的催化剂在烃油(特别是重质烃油)的加氢脱金属反应中显示出更高的催化活性。并且,将本发明的催化剂用于烃油(特别是重质烃油)的加氢脱金属反应时,脱出的金属趋向于沉积在催化剂的中心处,因而根据本发明的催化剂具有更高的容金属能力,进而具有更高的稳定性和更长的使用寿命。

[0021] 根据本发明的具有加氢催化作用的催化剂的制备方法,以由含有至少一种水合氧化铝、至少一种含镁化合物和至少一种纤维素醚的原料制备成型体,并将所述成型体在高于 180℃ 且不高于 300℃ 的温度下进行干燥而制成的成型物作为载体,采用本领域的常规方法即可制备活性组分(即,第 VIII 族金属元素和第 VIB 族金属元素)呈“蛋黄”型分布的

催化剂。即,根据本发明的方法简便易行。

具体实施方式

[0022] 本发明的第一方面提供了一种具有加氢催化作用的催化剂,该催化剂含有载体、以及负载在所述载体上的至少一种第 VIII 族金属元素和至少一种第 VIB 族金属元素。术语“至少一种”是指一种或两种以上。

[0023] 根据本发明的催化剂以第 VIII 族金属元素和第 VIB 族金属元素作为具有加氢催化作用的活性组分。所述第 VIII 族金属元素和第 VIB 族金属元素的含量可以根据催化剂的具体应用场合进行适当的选择。例如,在根据本发明的催化剂用于烃油(特别是重质烃油)的加氢处理时,以所述催化剂的总量为基准,所述载体的含量可以为 70-95 重量%,优选为 77.5-93 重量%;以氧化物计,所述第 VIII 族金属元素的含量可以为 1-8 重量%,优选为 1.5-4.5 重量%;以氧化物计,所述第 VIB 族金属元素的含量可以为 3-22 重量%,优选为 5-18 重量%。

[0024] 根据本发明的催化剂,所述第 VIII 族金属元素和所述第 VIB 族金属元素可以为本领域常用的各种具有加氢催化作用的元素。优选地,所述第 VIII 族金属元素为钴和/或镍,所述第 VIB 族金属元素为钼和/或钨。

[0025] 根据本发明的催化剂,所述第 VIII 族金属元素和所述第 VIB 族金属元素基本(即,主要或实质上)以盐的形式负载在所述载体上。即,所述第 VIII 族金属元素以含第 VIII 族金属元素的盐的形式负载在所述载体上,所述第 VIB 族金属元素以含第 VIB 族金属元素的盐的形式负载在所述载体上。也即,所述第 VIII 族金属元素和所述第 VIB 族金属元素基本(即,主要或实质上)以非氧化物的形式负载在所述载体上。

[0026] 根据本发明的催化剂,所述第 VIII 族金属元素和第 VIB 族金属元素沿催化剂的径向截面呈非均匀分布,其中,沿该催化剂径向截面, $\frac{C_{外}^{VIII}}{C_{中}^{VIII}}=0.1-0.9$, $\frac{C_{外}^{VIB}}{C_{中}^{VIB}}=0.1-0.85$,

[0027] $C_{外}^{VIII}$ 为第 VIII 族金属元素在所述催化剂的外表面的平均浓度;

[0028] $C_{中}^{VIII}$ 为第 VIII 族金属元素在所述催化剂的中心处的平均浓度;

[0029] $C_{外}^{VIB}$ 为第 VIB 族金属元素在所述催化剂的外表面的平均浓度;

[0030] $C_{中}^{VIB}$ 为第 VIB 族金属元素在所述催化剂的中心处的平均浓度。

[0031] 优选地,沿该催化剂径向截面, $\frac{C_{外}^{VIII}}{C_{中}^{VIII}}=0.4-0.85$, $\frac{C_{外}^{VIB}}{C_{中}^{VIB}}=0.2-0.8$ 。

[0032] 更优选地,沿该催化剂径向截面, $\frac{C_{外}^{VIII}}{C_{中}^{VIII}}=0.5-0.8$, $\frac{C_{外}^{VIB}}{C_{中}^{VIB}}=0.3-0.7$ 。

[0033] 本发明中,采用扫描电子显微镜及能谱仪(即,SEM-EDX)测定金属元素沿催化剂径向截面的分布,计算金属元素在催化剂颗粒外表面处的平均浓度与中心处的平均浓度之比。其中,外表面的平均浓度为外表面处 20 个数值点记数率的平均值;中心处的平均浓度为中心点处 20 个数值点记数率的平均值(注:SEM-EDX 表征结果中沿载体径向每一点的记数率与该点金属含量相互对应,记数率的大小反映该点金属含量高低,但不代表该点金属

的真实含量)。

[0034] 根据本发明的催化剂,所述载体为水合氧化铝成型物,由含有至少一种水合氧化铝、至少一种含镁化合物和至少一种纤维素醚的原料制成。

[0035] 根据本发明的催化剂,所述原料含有至少一种水合氧化铝、至少一种含镁化合物和至少一种纤维素醚,但不含胶溶剂(例如:铝溶胶、硝酸、柠檬酸、草酸、乙酸、甲酸、丙二酸、盐酸和三氯乙酸)。

[0036] 根据本发明的催化剂,所述原料的组成可以根据催化剂的应用场合进行适当的选择。一般地,以所述原料的总量为基准,所述纤维素醚的总含量可以为 0.5-12 重量%,优选为 1-10 重量%,更优选为 2-7 重量%;以 MgO 计的所述含镁化合物的总含量可以为 0.5-10 重量%,优选为 1-9 重量%,更优选为 1-8 重量%;以 Al₂O₃ 计的所述水合氧化铝的总含量可以为 78-98 重量%,优选为 81-97 重量%,更优选为 85-96 重量%。本发明中,计算所述原料的总量时,含镁化合物以 MgO 计,水合氧化铝以 Al₂O₃ 计,且所述原料不包括将所述原料成型过程中引入的水。

[0037] 本发明中,所述纤维素醚是指纤维素分子中的至少部分羟基上的氢原子被一个或多个烃基取代后形成的醚系衍生物,其中,多个所述烃基可以为相同,也可以为不同。所述烃基选自取代的烃基和未取代的烃基。所述未取代的烃基优选为烷基(例如:C₁-C₅的烷基)。本发明中,C₁-C₅的烷基的具体实例包括 C₁-C₅的直链烷基和 C₃-C₅的支链烷基,可以为但不限于:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基和叔戊基。所述取代的烃基例如可以为被羟基或羧基取代的烷基(例如:C₁-C₅的被羟基取代的烷基、C₁-C₅的被羧基取代的烷基),其具体实例可以包括但不限于:羟甲基、羟乙基、羟丙基、羟丁基、羧甲基、羧乙基和羧丙基。

[0038] 本发明对于所述纤维素醚的种类以及用于取代纤维素分子中的羟基上的氢原子的取代基的数量没有特别限定,可以为常见的各种纤维素醚。具体地,所述纤维素醚可以选自但不限于:甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羧甲基纤维素、羧乙基纤维素和羧甲基羟乙基纤维素。优选地,所述纤维素醚选自甲基纤维素、羟乙基甲基纤维素和羟丙基甲基纤维素。

[0039] 根据本发明,所述含镁化合物可以为本领域常用的各种分子结构中含有镁原子的化合物。例如,所述含镁化合物可以选自无机酸的镁盐和有机酸的镁盐,优选选自无机酸的水溶性镁盐和有机酸的水溶性镁盐。具体地,所述含镁化合物可以选自硝酸镁、氯化镁和乙酸镁,优选选自硝酸镁和氯化镁。

[0040] 本发明中,所述水合氧化铝的种类没有特别限定,可以为本领域的常规选择。优选地,所述水合氧化铝选自薄水铝石、三水铝石、无定型水合氧化铝和拟薄水铝石。更优选地,所述水合氧化铝为拟薄水铝石。

[0041] 根据本发明,所述原料还可以含有至少一种助挤剂。所述助挤剂的含量可以为本领域的常规选择。一般地,以所述原料的总量为基准,所述助挤剂的总含量可以为 0.1-8 重量%,优选为 0.5-5 重量%。本发明对于所述助挤剂的种类没有特别限定,可以为本领域的常规选择。优选地,所述助挤剂为淀粉(即,所述原料还含有淀粉)。作为助挤剂的淀粉可以为本领域常用的各种来源的淀粉,例如:由植物种子经粉碎得到的粉体,如田菁粉。

[0042] 根据本发明的催化剂,所述载体可以由所述原料制备成型体,并将所述成型体进

行干燥而制成。可以采用本领域常用的各种方法来制备所述成型体,没有特别限定。例如:可以直接将至少一种水合氧化铝、至少一种纤维素醚和至少一种含镁化合物混合成型,从而得到所述成型体;也可以先将至少一种水合氧化铝和至少一种纤维素醚混合成型,制得预成型体,然后在该预成型体上负载至少一种含镁化合物,从而得到所述成型体。

[0043] 在本发明的一种优选的实施方式中,由含有至少一种水合氧化铝、至少一种含镁化合物和至少一种纤维素醚的原料制备所述成型体的方法包括:将至少一种水合氧化铝、至少一种含镁化合物和至少一种纤维素醚与水混合,得到第一混合物,并将所述第一混合物成型。

[0044] 在本发明的另一种优选的实施方式中,由含有至少一种水合氧化铝、至少一种含镁化合物和至少一种纤维素醚的原料制备所述成型体的方法包括:将至少一种水合氧化铝和至少一种纤维素醚与水混合,得到第二混合物,并将所述第二混合物先后进行成型和脱水,得到预成型体,在所述预成型体上负载至少一种含镁化合物。

[0045] 在该实施方式中,在所述预成型体上负载至少一种含镁化合物的方式可以为本领域的常规选择,例如:可以通过将所述预成型体与含有至少一种含镁化合物的溶液接触,从而将所述含镁化合物负载在所述预成型体上。将所述预成型体与所述溶液接触的方式可以为本领域的常规选择,例如:可以通过浸渍或喷淋将所述预成型体与含有至少一种含镁化合物的溶液接触,从而将所述含镁化合物负载在所述预成型体上。在采用浸渍的方式将所述含镁化合物负载在所述预成型体上时,所述浸渍可以为饱和浸渍,也可以为过饱和浸渍。所述含有至少一种含镁化合物的溶液的溶剂可以为本领域的常规选择,优选为水。所述含有至少一种含镁化合物的溶液的浓度没有特别限定,以使负载在所述预成型体上的含镁化合物的量能够满足要求(例如前文所述的含量)为准。

[0046] 在该实施方式中,所述脱水的条件没有特别限定,可以为本领域的常规选择,以能够脱除水为准。一般地,所述脱水可以在 60℃ 以上且低于 350℃ 的温度下进行,优选在高于 180℃ 且不高于 300℃ 的温度下进行,更优选在 200-260℃ 的温度下进行。所述脱水的时间可以根据脱水的温度进行适当的选择,没有特别限定。一般地,所述脱水的时间可以为 1-48 小时,优选为 2-24 小时,更优选为 2-12 小时。

[0047] 根据本发明的催化剂,用于制备所述第一混合物或所述第二混合物的水的用量没有特别限定,只要水的用量能够确保将各种组分混合均匀即可。

[0048] 根据本发明的催化剂,所述成型的方式没有特别限定,可以采用本领域常用的各种成型方式,例如:挤条、喷雾、滚圆、压片或它们的组合。在本发明的一种优选的实施方式中,通过挤条的方式来成型。

[0049] 根据本发明的催化剂,所述载体根据具体使用要求可以具有各种形状,例如:球形、条形、环形、三叶草形、蜂窝形或蝶形。

[0050] 根据本发明的催化剂,将所述成型体进行干燥的条件没有特别限定,可以为本领域的常规选择,以能够脱除所述成型体上的挥发性组分为准。例如:所述干燥的温度可以为 80℃ 以上且低于 350℃。优选地,所述干燥在大于 180℃ 且不高于 300℃ 的温度下进行。更优选地,所述干燥的温度为 200-260℃。根据本发明,所述干燥的时间可以根据干燥的温度进行适当的选择,以能够使得最终得到的成型物中挥发分含量满足使用要求为准。一般地,所述干燥的时间可以为 1-48 小时,优选为 2-24 小时。

[0051] 根据本发明的催化剂,所述载体具有良好的强度和吸收性能。

[0052] 具体地,所述载体在浸泡后的径向压碎强度损失率(即, δ 值)为 10% 以下,甚至能够为 5% 以下。

[0053] 本发明中, δ 值用于评价载体的强度保持率,是由以下公式定义的:

$$[0054] \quad \delta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \times 100\%,$$

[0055] 其中, Q_1 为未经水浸泡的载体的径向压碎强度,以 N/mm 计,

[0056] Q_2 为经水浸泡 30 分钟并在 120℃ 干燥 4 小时后的载体的径向压碎强度,以 N/mm 计。

[0057] 根据本发明的催化剂,未经水浸泡的载体的径向压碎强度(即, Q_1) 能够为 12N/mm 以上,甚至为 15N/mm 以上,一般为 15-30N/mm (如 20-30N/mm)。

[0058] 本发明中,所述径向压碎强度按照《石油化工分析方法》(科学出版社,1990 年第一版,杨翠定等编)中记载的 RIPP 25-90 中规定的方法测定。

[0059] 根据本发明的催化剂,所述载体的吸水率为 0.4-1.5,一般为 0.6-1 (如 0.6-0.8)。

[0060] 本发明中,所述吸水率是指干燥的载体用过量去离子水浸泡 30 分钟前后的重量变化值与所述干燥的载体的重量的比值。具体测试方法为:将待测载体在 120℃ 干燥 4 小时,然后用 40 目的标准筛进行筛分,称取 20g 筛上物作为待测样品(记为 w_1),将待测样品用 50g 去离子水浸泡 30 分钟,过滤后,将固相沥干 5 分钟,接着称量沥干的固相的重量(记为 w_2),用以下公式计算吸水率:

[0061]

$$\text{吸水率} = \frac{w_2 - w_1}{w_1}。$$

[0062] 根据本发明的催化剂,所述催化剂还可以含有至少一种能够改善催化剂的催化性能的组分,例如:磷元素。本发明对于所述能够改善催化剂的催化性能的组分的含量没有特别限定,可以为本领域的常规选择。一般地,以催化剂的总量为基准,以氧化物计,所述能够改善催化剂的催化性能的组分的含量可以为 0.1-10 重量%,优选为 0.5-5 重量%。

[0063] 根据本发明的催化剂可以采用本领域常用于制备活性组分呈“蛋黄”型分布的方法制备。本发明的发明人在研究过程中发现,在用于负载具有加氢催化作用的活性组分的载体由含有至少一种水合氧化铝、至少一种含镁化合物和至少一种纤维素醚的原料制备成型体,并将所述成型体在高于 180℃ 且不高于 300℃ 的温度下进行干燥而制成时,采用常规的方法将所述活性组分负载在该载体上,即可获得活性组分呈“蛋黄型”分布的催化剂。

[0064] 由此,本发明的第二方面提供了一种制备具有加氢催化作用的催化剂的方法,该方法包括在载体上负载至少一种第 VIII 族金属元素和至少一种第 VIB 族金属元素,所述第 VIII 族金属元素和第 VIB 族金属元素基本以盐的形式负载在所述载体上,其中,所述载体为水合氧化铝成型物,由含有至少一种水合氧化铝、至少一种含镁化合物和至少一种纤维素醚的原料制备成型体,并将所述成型体在高于 180℃ 且不高于 300℃ 的温度下进行干燥而制成。

[0065] 根据本发明的方法,所述第 VIII 族金属元素和第 VIB 族金属元素在所述载体上的负载量,以使得最终制备的催化剂中,第 VIII 族金属元素和第 VIB 族金属元素的含量能

够满足具体使用要求为准。例如,在根据本发明的催化剂用于对烃油(特别是重质烃油)进行加氢处理时,所述含第 VIB 族金属元素的化合物和含第 VIII 族金属元素的化合物在所述载体上的负载量使得,以最终制备的催化剂的总量为基准,所述载体的含量可以为 70-95 重量%,优选为 77.5-93 重量%;以氧化物计,所述第 VIII 族金属元素的含量可以为 1-8 重量%,优选为 1.5-4.5 重量%;以氧化物计,所述第 VIB 族金属元素的含量可以为 3-22 重量%,优选为 5-18 重量%。

[0066] 根据本发明的方法,所述第 VIII 族金属元素优选为钴和 / 或镍,所述第 VIB 族金属元素优选为钼和 / 或钨。

[0067] 根据本发明的方法,所述第 VIII 族金属元素和所述第 VIB 族金属元素基本(即,主要或实质上)以盐的形式负载在所述载体上。换句话说,所述第 VIII 族金属元素和所述第 VIB 族金属元素基本(即,主要或实质上)以非氧化物的形式负载在所述载体上。

[0068] 可以采用本领域常用的各种方式将所述第 VIII 族金属元素和所述第 VIB 族金属元素基本以盐(即,基本以非氧化物)的形式负载在所述载体上,例如:浸渍。所述浸渍可以为饱和浸渍,也可以为过量浸渍。根据本发明的方法,可以同时第 VIII 族金属元素和第 VIB 族金属元素负载在所述载体上,也可以分次将所述第 VIII 族金属元素和所述第 VIB 族金属元素负载在所述载体上。

[0069] 在本发明的一种实施方式中,将所述第 VIII 族金属元素和所述第 VIB 族金属元素基本以盐(即,基本以非氧化物)的形式负载在所述载体上的方式包括:用含有至少一种含第 VIII 族金属元素的盐和至少一种含第 VIB 族金属元素的化合物的水溶液浸渍所述载体,并脱除浸渍得到的载体上的水。

[0070] 在本发明的另一种实施方式中,将所述第 VIII 族金属元素和所述第 VIB 族金属元素基本以盐(即,基本以非氧化物)的形式负载在所述载体上的方式包括:用含有至少一种含第 VIII 族金属元素的盐的水溶液浸渍所述载体,并脱除浸渍得到的载体上的水,用含有至少一种含第 VIB 族金属元素的化合物的水溶液浸渍负载有所述含第 VIII 族金属元素的盐的载体,并脱除浸渍得到的载体上的水。

[0071] 在本发明的又一种实施方式中,将所述第 VIII 族金属元素和所述第 VIB 族金属元素基本以盐(即,基本以非氧化物)的形式负载在所述载体上的方式包括:用含有至少一种含第 VIB 族金属元素的化合物的水溶液浸渍所述载体,并脱除浸渍得到的载体上的水,用含有至少一种含第 VIII 族金属元素的盐的水溶液浸渍负载有所述含第 VIB 族金属元素的化合物的载体,并脱除浸渍得到的载体上的水。

[0072] 根据本发明,所述含第 VIII 族金属元素的盐可以为本领域的常用的各种含第 VIII 族金属元素的水溶性盐,例如:所述含第 VIII 族金属元素的盐可以选自无机酸的水溶性第 VIII 族金属盐、有机酸的水溶性第 VIII 族金属盐、以及含第 VIII 族金属元素的水不溶性化合物在水中与酸(如磷酸)和 / 或碱(如氨水)接触形成的水溶性盐。

[0073] 具体地,所述含第 VIII 族金属元素的盐可以选自但不限于:硝酸钴、醋酸钴、碱式碳酸钴在水中与酸(如磷酸)和 / 或碱(如氨水)接触而形成的水溶性盐、氯化钴、水溶性钴络合物、硝酸镍、醋酸镍、碱式碳酸镍在水中与酸(如磷酸)和 / 或碱(如氨水)接触形成的水溶性盐、氯化镍、以及水溶性镍络合物。所述水溶性钴络合物例如可以为乙二胺四乙酸钴;所述水溶性镍络合物例如可以为柠檬酸镍。优选地,所述含第 VIII 族金属元素的盐选自硝

酸钴、碱式碳酸钴在水中与酸(如磷酸)和 / 或碱(如氨水)接触形成的水溶性盐、碱式碳酸镍在水中与酸(如磷酸)和 / 或碱(如氨水)接触形成的水溶性盐、以及硝酸镍。

[0074] 根据本发明,所述含第 VIB 族金属元素的化合物的种类没有特别限定,可以为本领域的常用的含第 VIB 族金属元素的水溶性化合物,例如可以选自无机酸的水溶性第 VIB 族金属盐、有机酸的水溶性第 VIB 族金属盐、含第 VIB 族金属元素的杂多酸、含第 VIB 族金属元素的杂多酸盐、以及第 VIB 族金属的氧化物在水中与酸(如磷酸)或碱接触形成的水溶性化合物。

[0075] 具体地,所述含第 VIB 族金属元素的化合物可以选自钼酸的水溶性盐、仲钼酸的水溶性盐、钨酸铵、偏钨酸铵、仲钨酸铵、乙基偏钨酸铵、磷钨酸、磷钼酸、磷钨酸镍、磷钨酸钴、硅钨酸镍、硅钨酸钴、磷钼酸镍、磷钼酸钴、磷钼钨酸镍、磷钼钨酸钴、硅钼酸镍、硅钼酸钴、硅钼钨酸镍、硅钼钨酸钴、以及氧化钼在水中与磷酸接触形成的水溶性化合物。本发明中,所述钼酸的水溶性盐包括钼酸的水溶性金属盐和钼酸铵;所述仲钼酸的水溶性化合物包括仲钼酸的水溶性金属盐和仲钼酸铵。优选地,所述含第 VIB 族金属元素的盐选自钼酸铵、仲钼酸铵、偏钨酸铵、钨酸铵、以及氧化钼在水中与磷酸接触形成的水溶性化合物。

[0076] 根据本发明的方法,对于所述水溶液的浓度也没有特别限定,只要能够使得最终制备的催化剂中,第 VIII 族金属元素和第 VIB 族金属元素的含量满足使用要求(例如前文所述的要求)即可。

[0077] 根据本发明的方法,可以在本领域常用的条件下脱除载体上的水,例如:温度可以为 100-200°C,优选为 120-150°C;时间可以为 1-15 小时,优选为 3-10 小时。

[0078] 根据本发明的方法,所述载体由含有至少一种水合氧化铝、至少一种含镁化合物和至少一种纤维素醚的原料制备成型体,并将所述成型体在高于 180°C 且不高于 300°C 的温度下进行干燥而制成。优选地,所述干燥的温度为 200-260°C。

[0079] 根据本发明的方法,所述干燥的时间可以根据具体情况进行适当的选择,以能够脱除载体上的挥发性成分为准。例如,所述干燥的时间可以为 1-48 小时,优选为 2-24 小时。

[0080] 根据本发明的方法,所述原料含有至少一种水合氧化铝、至少一种含镁化合物和至少一种纤维素醚,但不含胶溶剂(例如:铝溶胶、硝酸、柠檬酸、草酸、乙酸、甲酸、丙二酸、盐酸和三氯乙酸)。

[0081] 根据本发明的方法,所述原料的组成可以根据催化剂的应用场合进行适当的选择。一般地,以所述原料的总量为基准,所述纤维素醚的总含量可以为 0.5-12 重量%,优选为 1-10 重量%,更优选为 2-7 重量%;以 MgO 计的所述含镁化合物的总含量可以为 0.5-10 重量%,优选为 1-9 重量%,更优选为 1-8 重量%;以 Al₂O₃ 计的所述水合氧化铝的总含量可以为 78-98 重量%,优选为 81-97 重量%,更优选为 85-96 重量%。

[0082] 根据本发明的方法,所述纤维素醚、所述含镁化合物和所述水合氧化铝的种类在前文已经进行了详细的描述,在此不再赘述。

[0083] 根据本发明的方法,所述原料还可以含有至少一种助挤剂。所述助挤剂的含量可以为本领域的常规选择。优选地,以所述原料的总量为基准,所述助挤剂的总含量可以为 0.1-8 重量%,优选为 0.5-5 重量%。本发明对于所述助挤剂的种类没有特别限定,可以为本领域的常规选择。优选地,所述助挤剂为淀粉(即,所述原料还含有淀粉)。作为助挤剂的淀粉可以为本领域常用的各种来源的淀粉,例如:由植物种子经粉碎得到的粉体,如田菁粉。

[0084] 根据本发明的方法是通过将由含有至少一种水合氧化铝、至少一种含镁化合物和至少一种纤维素醚的原料制备成型体,并将所述成型体进行干燥而制备的成型物作为载体来制备催化剂的。可以采用本领域常用的各种方法来制备所述成型体,没有特别限定。例如:可以直接将至少一种水合氧化铝、至少一种纤维素醚和至少一种含镁化合物混合成型,从而得到所述成型体;也可以先将至少一种水合氧化铝和至少一种纤维素醚混合成型,制得预成型体,然后在所述预成型体上负载至少一种含镁化合物,从而得到所述成型体。

[0085] 在本发明的一种优选的实施方式中,由所述原料制备所述成型体的方法包括:将至少一种水合氧化铝、至少一种含镁化合物和至少一种纤维素醚与水混合,得到第一混合物,并将所述第一混合物成型。

[0086] 在本发明的另一种优选的实施方式中,由所述原料制备所述成型体的方法包括:将至少一种水合氧化铝和至少一种纤维素醚与水混合,得到第二混合物,并将所述第二混合物先后进行成型和脱水,得到预成型体,在所述预成型体负载至少一种含镁化合物。

[0087] 在该实施方式中,可以采用本领域常用的各种方法将所述含镁化合物负载在所述预成型体上,例如:可以将所述预成型体与含有至少一种含镁化合物的溶液接触,从而将所述含镁化合物负载在所述载体上。将所述预成型体与含有至少一种含镁化合物的溶液接触的方式可以为本领域的常规选择,例如:可以通过浸渍或喷淋将所述预成型体与含有至少一种含镁化合物的溶液接触,从而将所述含镁化合物负载在所述预成型体上。在采用浸渍的方式将所述含镁化合物负载在所述预成型体上时,所述浸渍可以为饱和浸渍,也可以为过饱和浸渍。所述含有至少一种含镁化合物的溶液的溶剂可以为本领域的常规选择,优选为水。所述含有至少一种含镁化合物的溶液的浓度没有特别限定,以使负载在所述预成型体上的含镁化合物的量能够满足要求(例如前文所述的含量)为准。

[0088] 在该实施方式中,所述脱水的条件没有特别限定,可以为本领域的常规选择,以能够脱除水为准。一般地,所述脱水可以在高于 180℃ 且不高于 300℃ 的温度下进行,更优选在 200-260℃ 的温度下进行。所述脱水的时间可以根据脱水的温度进行适当的选择,没有特别限定。一般地,所述脱水的时间可以为 1-48 小时,优选为 2-24 小时,更优选为 2-12 小时。

[0089] 根据本发明的方法,用于制备所述第一混合物或所述第二混合物的水的用量没有特别限定,只要水的用量能够确保将各种组分混合均匀即可。

[0090] 根据本发明的方法,所述成型的方式没有特别限定,可以采用本领域常用的各种成型方式,例如:挤条、喷雾、滚圆、压片或它们的组合。在本发明的一种优选的实施方式中,通过挤条的方式来成型。

[0091] 根据本发明的方法,所述载体根据具体使用要求可以具有各种形状,例如:球形、条形、环形、三叶草形、蜂窝形或蝶形。

[0092] 根据本发明的方法,还可以包括向所述载体上引入至少一种能够改善最终制备的催化剂的催化性能的组分,例如:磷元素。可以通过在负载所述第 VIII 族金属元素和第 VIB 族金属元素之前,向所述载体上引入所述组分;也可以在负载所述第 VIII 族金属元素和第 VIB 族金属元素的同时,将所述组分负载在所述载体上。所述能够改善催化剂的性能的组分的引入量可以为本领域的常规选择。一般地,所述能够改善催化剂的性能的组分的引入量使得最终制备的催化剂中,以氧化物计,所述组分的含量可以为 0.1-10 重量%,优选

为 0.5-5 重量%。

[0093] 根据本发明的方法制备的催化剂中,具有加氢催化作用的第 VIB 族金属元素和第 VIII 族金属元素呈“蛋黄”型分布,在烃油(特别是重质烃油)的加氢处理中显示更高的活性。

[0094] 由此,本发明的第三方面提供了一种由本发明的方法制备的催化剂。

[0095] 根据本发明的方法制备的催化剂,所述第 VIII 族金属元素和第 VIB 族金属元素沿催化剂的径向截面呈非均匀分布,其中,沿该催化剂径向截面, $\frac{C_{外}^{VIII}}{C_{中}^{VIII}}=0.1-0.9$,

$$\frac{C_{外}^{VIB}}{C_{中}^{VIB}}=0.1-0.85,$$

[0096] $C_{外}^{VIII}$ 为第 VIII 族金属元素在所述催化剂的外表面的平均浓度;

[0097] $C_{中}^{VIII}$ 为第 VIII 族金属元素在所述催化剂的中心处的平均浓度;

[0098] $C_{外}^{VIB}$ 为第 VIB 族金属元素在所述催化剂的外表面的平均浓度;

[0099] $C_{中}^{VIB}$ 为第 VIB 族金属元素在所述催化剂的中心处的平均浓度。

[0100] 优选地,沿该催化剂径向截面, $\frac{C_{外}^{VIII}}{C_{中}^{VIII}}=0.4-0.85$, $\frac{C_{外}^{VIB}}{C_{中}^{VIB}}=0.2-0.8$ 。

[0101] 更优选地,沿该催化剂径向截面, $\frac{C_{外}^{VIII}}{C_{中}^{VIII}}=0.5-0.8$, $\frac{C_{外}^{VIB}}{C_{中}^{VIB}}=0.3-0.7$ 。

[0102] 根据本发明的催化剂在烃油(特别是重质烃油)的加氢处理中显示出更高的催化活性、更好的稳定性和更长的使用寿命。

[0103] 由此,本发明的第四方面提供了一种根据本发明的催化剂在烃油加氢处理中的应用。

[0104] 本发明的第五方面提供了一种烃油加氢处理方法,该方法包括在加氢处理条件下,将烃油与本发明的催化剂接触。

[0105] 本发明中,所述烃油可以为各种需要进行加氢处理的烃类原料,优选为各种需要进行加氢脱金属处理的重质烃类原料。具体地,所述烃油可以为原油、常压渣油和减压渣油。

[0106] 根据本发明的烃油加氢处理方法是通过对将烃油与本发明提供的催化剂接触,而以更高的效率对烃油进行加氢处理的,对于加氢处理的其余条件没有特别限定,可以根据待处理的烃油的性质,依据本领域的常规知识进行适当的选择。例如,在所述烃油为重质烃油时,所述加氢处理条件包括:温度可以为 300-450°C,优选为 330-400°C;以表压计,氢分压可以为 5-20MPa,优选为 6-18MPa;烃油的体积空速可以为 0.1-3.0 小时⁻¹,优选为 0.15-2 小时⁻¹;氢油体积比可以为 200-2500,优选为 300-2000。

[0107] 根据本发明的烃油加氢处理方法,所述催化剂在使用之前,可以在本领域的常规条件下进行预硫化。预硫化的条件例如可以为在氢气存在下,于 140-370°C 的温度下用硫、硫化氢或含硫原料进行预硫化,所述预硫化可在反应器外进行也可在反应器内原位硫化。

[0108] 以下结合实施例和对比例详细说明本发明。

[0109] 以下实施例和对比例中,采用 RIPP 25-90 中规定的方法测定载体的径向压碎强度。

[0110] 以下实施例和对比例中,采用以下方法测定载体的 δ 值:采用 RIPP 25-90 中规定的方法测定未经水浸泡的载体的径向压碎强度(记为 Q_1);将载体置于 50g 去离子水中,浸泡 30 分钟,然后过滤,将得到的固体在 120°C 干燥 4 小时,按照 RIPP 25-90 中规定的方法测定干燥的固体的径向压碎强度(记为 Q_2),采用以下公式计算 δ 值,

$$[0111] \quad \delta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \times 100\%。$$

[0112] 以下实施例和对比例中,采用以下方法测定载体的吸水率:将待测载体在 120°C 干燥 4 小时,然后用 40 目的标准筛进行筛分,称取 20g 筛上物作为待测样品(记为 w_1),将待测样品用 50g 去离子水浸泡 30 分钟,过滤后,将固相沥干 5 分钟,接着称量沥干的固相的重量(记为 w_2),用以下公式计算吸水率:

[0113]

$$\text{吸水率} = \frac{w_2 - w_1}{w_1}。$$

[0114] 以下实施例和对比例中,干基含量是通过将待测样品在 600°C 焙烧 4 小时而测定的。

[0115] 以下实施例和对比例中,由 x 射线荧光光谱法(即, XRF)测定催化剂的组成。

[0116] 以下实施例和对比例中,采用扫描电子显微镜及能谱仪(即, SEM-EDX)测定金属元素沿催化剂径向截面的分布,计算金属元素在催化剂颗粒外表面处的平均浓度与中心处的平均浓度之比。其中,外表面的平均浓度为外表面处 20 个数值点记数率的平均值;中心处的平均浓度为中心点处 20 个数值点记数率的平均值(注:SEM-EDX 表征结果中沿载体径向每一点的记数率与该点金属含量相互对应,记数率的大小反映该点金属含量高低,但不代表该点金属的真实含量)。

[0117] 实施例 1-10 用于说明本发明的催化剂及其制备方法和应用。

[0118] 实施例 1

[0119] (1) 伴随搅拌将 5.0g $Mg(NO_3)_2$ 溶解于 95mL 去离子水中,得到含镁水溶液。将 100.0g 拟薄水铝石粉(购自中国石化催化剂长岭分公司,干基含量为 69.5 重量%)、4.0g 甲基纤维素(购自浙江海申化工有限公司)、3.0g 田菁粉和上述含镁水溶液混合均匀。将得到的混合物送入挤出机中挤出,得到湿条。将挤出的湿条置于烘箱中,在 200°C 干燥 6 小时,从而得到载体。测定得到的载体的径向压碎强度、吸水率和 δ 值,结果在表 1 中列出。

[0120] (2) 将 4.71g 碱式碳酸镍(NiO 含量为 51 重量%)、12.0g 氧化钼和 1.12g 磷酸溶解于水中,配制成 60mL 溶液;将得到的溶液浸渍 20.0g 步骤(1)制备的载体(平均直径为 1.1mm,颗粒长度为 2-5mm,干基含量为 69.7 重量%),浸渍时间为 4 小时。过滤后,将得到的固体产物于 120°C 干燥 4 小时,得到根据本发明的催化剂 B1,其组成在表 2 中示出。

[0121] 对比例 1

[0122] (1) 伴随搅拌将 5.0g $Mg(NO_3)_2$ 溶解于 95mL 去离子水中,得到含镁水溶液。将 100.0g 拟薄水铝石粉(同实施例 1)、2.5mL 浓硝酸、3.0g 田菁粉和上述含镁溶液混合均匀。将得到的混合物送入挤出机中挤出,得到湿条。将挤出的湿条置于烘箱中,在 200°C 干燥 6

小时,然后在 600℃焙烧 4 小时,从而得到载体。测定得到的载体的径向压碎强度、吸水率和 δ 值,结果在表 1 中列出。

[0123] (2) 将 4.71g 碱式碳酸镍(NiO 含量为 51 重量%)、12.0g 氧化钼和 1.12g 磷酸溶解于水中,配制成 60mL 溶液。将得到的溶液浸渍 14.40g 步骤(1)制备的载体(平均直径为 1.1mm,颗粒长度为 2-5mm),浸渍时间为 4 小时。过滤后,将得到的固体产物于 120℃干燥 4 小时,得到催化剂 A1,其组成在表 2 中列出。

[0124] 对比例 2

[0125] (1)采用与对比例 1 相同的方法制备载体,不同的是,不在 600℃进行焙烧,从而得到载体。测定得到的载体的径向压碎强度、吸水率和 δ 值,结果在表 1 中列出。

[0126] (2)采用与对比例 1 相同的方法制备催化剂,不同的是,载体为对比例 2 步骤(1)制备的载体,浸渍过程中,载体出现溶解和结构崩塌的现象,得到的催化剂 A2 无法作为成型催化剂使用。

[0127] 对比例 3

[0128] 采用与实施例 1 相同的方法制备催化剂,不同的是,步骤(1)中,将挤出的湿条置于烘箱中,在 175℃干燥 12 小时,从而得到载体,得到的催化剂记为 A3,其组成在表 2 中列出。

[0129] 对比例 4

[0130] 采用与实施例 1 相同的方法制备催化剂,不同的是,步骤(1)中,将挤出的湿条置于烘箱中,在 200℃干燥 6 小时,接着在 500℃焙烧 3 小时,从而得到载体,得到的催化剂记为 A4,其组成在表 2 中列出。

[0131] 对比例 5

[0132] 采用与实施例 1 相同的方法制备催化剂,不同的是,步骤(2)中,将得到的固体产物于 120℃干燥 4 小时后,接着在 500℃焙烧 3 小时,从而得到催化剂 A5,其组成在表 2 中列出。

[0133] 实施例 2

[0134] (1)在一个 2L 的反应罐中以并流方式加入 2000mL 浓度为 48g/L 的硫酸铝溶液与偏铝酸钠溶液(氧化铝含量为 200g/L,苛性系数为 1.58)进行沉淀反应,反应温度为 50℃,pH 值为 6.0,反应停留时间为 15 分钟;将得到的浆液用真空过滤机进行过滤,待过滤完成后,在滤饼上补充加入 20L 去离子水(温度为 40±5℃)冲洗滤饼约 60 分钟。将洗涤后的滤饼加入到 1.5L 去离子水中搅拌成浆液,将浆液用泵送入喷雾干燥器进行干燥,控制喷雾干燥器的出口温度在 100-110℃的范围之内,物料干燥时间为 2 分钟,得到水合氧化铝,其中,氧化铝含量为 63 重量%,经 XRD 分析确定为无定形态。

[0135] (2)伴随搅拌将 3.0g $Mg(NO_3)_2$ 溶解于 95mL 去离子水中得到含镁水溶液。将 50.0g 拟薄水铝石(购自中国石化催化剂长岭分公司,干基含量为 69.5 重量%)、50.0g 步骤(1)制备的无定型水合氧化铝、2.0g 甲基纤维素(购自浙江海申化工有限公司)、3.0g 羟乙基甲基纤维素(购自上海惠广精细化工有限公司)和上述含镁水溶液搅拌均匀。将得到的混合物送入挤出机中挤出,得到湿条。将得到的湿条置于烘箱中,在 220℃干燥 6 小时,从而得到载体。测定得到的载体的径向压碎强度、吸水率和 δ 值,结果在表 1 中列出。

[0136] (3)将 1.18g 碱式碳酸镍(NiO 含量为 51 重量%)、3.00g 氧化钼和 0.28g 磷酸溶解

于水中,配制成 60mL 镍钼磷溶液。将得到的溶液浸渍 20.0g 步骤(2)制备的载体(平均直径为 1.1mm,颗粒长度为 2-5mm,干基含量为 72.9 重量%),浸渍时间为 4 小时。过滤后,将得到的固体于 120℃干燥 4 小时,得到根据本发明的催化剂 B2,其组成在表 2 中列出。

[0137] 实施例 3

[0138] (1)伴随搅拌,将 14.9g 氯化镁溶解于 95mL 去离子水中,制备得到含镁水溶液。将 60.0g 拟薄水铝石(购自中国石化催化剂长岭分公司,干基含量为 69.5 重量%)、40.0g 三水铝石(购自广西平果铝业公司,干基含量为 64.5 重量%)、1.0g 甲基纤维素(购自浙江海申化工有限公司)、2.0g 羟丙基甲基纤维素(购自浙江海申化工有限公司)、3.0g 田菁粉和上述含镁水溶液搅拌均匀。将得到的混合物送入挤出机中挤出,得到湿条。将得到的湿条置于烘箱中,在 200℃干燥 12 小时,从而得到载体。测定得到的载体的径向压碎强度、吸水率和 δ 值,结果在表 1 中列出。

[0139] (2)将 0.34g 碱式碳酸钴(CoO 含量为 70 重量%)、1.2g 氧化钼和 0.11g 磷酸溶解于水中,配制成 60mL 镍钼磷溶液。将得到的溶液浸渍 20.0g 步骤(1)制备的载体(平均直径为 1.1mm,颗粒长度为 2-5mm,干基含量为 68.5 重量%),浸渍时间为 1 小时。过滤后,将得到的固体于 120℃干燥 4 小时,从而得到根据本发明的催化剂 B3,其组成在表 2 中列出。

[0140] 实施例 4

[0141] (1)伴随搅拌将 3.4g 乙酸镁溶解于 90mL 去离子水中,制备得到含镁水溶液。将 100.0g 拟薄水铝石 SB 粉(购自 Sasol 公司,干基含量为 75.0 重量%)、3.0g 羟乙基甲基纤维素(购自上海惠广精细化工有限公司)和上述含镁水溶液搅拌均匀。将得到的混合物送入挤出机中挤出,得到湿条。将得到的湿条置于烘箱中,在 300℃干燥 2 小时,从而得到载体。测定得到的载体的径向压碎强度、吸水率和 δ 值,结果在表 1 中列出。

[0142] (2)将 2.71g 硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和 4.11g 偏钨酸铵($(\text{NH}_4)_6\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)溶解于水中,配制成 13.8mL 镍钨溶液。将得到的溶液浸渍 20.0g 步骤(1)制备的载体(平均直径为 1.1mm,颗粒长度为 2-5mm,干基含量 68.1 重量%),浸渍时间为 1 小时。将得到的固体产物于 120℃干燥 4 小时,从而得到根据本发明的催化剂 B4,其组成在表 2 中列出。

[0143] 对比例 6

[0144] 采用与实施例 4 相同的方法制备催化剂,不同的是,步骤(1)中,将得到的湿条置于烘箱中,在 330℃干燥 2 小时,从而得到载体,进而得到催化剂 A6,其组成在表 2 中列出。

[0145] 实施例 5

[0146] (1)将 100.0g 拟薄水铝石 SB 粉(购自 Sasol 公司,干基含量为 75.0 重量%)、3.0g 羟乙基甲基纤维素(购自上海惠广精细化工有限公司)、2.0g 羟丙基甲基纤维素(购自上海惠广精细化工有限公司)、3.0g 田菁粉、6.0g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 90mL 水混合均匀。将得到的混合物送入挤出机中挤出,得到湿条。将得到的湿条置于烘箱中,在 250℃干燥 4 小时,从而得到载体。测定得到的载体的径向压碎强度、吸水率和 δ 值,结果在表 1 中列出。

[0147] (2)将 0.78g 碱式碳酸镍(NiO 含量为 51 重量%)、2.0g 氧化钼和 0.19g 磷酸溶解于水中,配制成 60mL 镍钼磷溶液。将得到的溶液浸渍 18.1g 步骤(1)制备的载体(平均直径为 1.1mm,颗粒长度为 2-5mm,干基含量为 76.1 重量%),浸渍时间为 4 小时。过滤后,将得到的固体于 120℃干燥 4 小时,从而得到根据本发明的催化剂 B5,其组成在表 2 中列出。

[0148] 实施例 6

[0149] (1) 伴随搅拌将 8.0g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶解于 90mL 去离子水中, 制备得到含镁水溶液。将 100.0g 拟薄水铝石(购自山东烟台恒辉化工有限公司, 干基含量为 71.0 重量%)、5.0g 羟丙基甲基纤维素(购自上海惠广精细化工有限公司)、3.0g 田菁粉和上述含镁水溶液混合均匀。将得到的混合物送入挤出机中挤出, 得到湿条。将得到的湿条置于烘箱中, 在 190°C 的温度下干燥 4 小时, 从而得到载体。测定得到的载体的径向压碎强度、吸水率和 δ 值, 结果在表 1 中列出。

[0150] (2) 将 1.76g 碱式碳酸镍(NiO 含量为 51 重量%)、4.50g 氧化钼和 0.42g 磷酸溶解于水中, 配制成 60mL 镍钼磷溶液。将得到的溶液浸渍 20.0g 步骤(1)得到的载体(平均直径为 1.1mm, 颗粒长度为 2-5mm, 干基含量为 66.9 重量%), 浸渍时间为 4 小时。过滤后, 将得到的固体产物于 120°C 干燥 4 小时, 从而得到根据本发明的催化剂 B6, 其组成在表 2 中列出。

[0151] 实施例 7

[0152] (1) 采用与实施例 2 相同的方法制备载体, 不同的是, 甲基纤维素的用量为 4.0g。测定得到的载体的径向压碎强度、吸水率和 δ 值, 结果在表 1 中列出。

[0153] (2) 采用与实施例 2 相同的方法制备催化剂, 不同的是, 载体为 19.8g 实施例 7 步骤(1)制备的载体(平均直径为 1.1mm, 颗粒长度为 2-5mm, 干基含量为 73.2 重量%), 从而得到根据本发明的催化剂 B7, 其组成在表 2 中列出。

[0154] 实施例 8

[0155] (1) 将 100.0g 拟薄水铝石粉(购自中国石化催化剂长岭分公司, 干基含量为 69.5 重量%)、4.0g 甲基纤维素(购自浙江海申化工有限公司)和 3.0g 田菁粉混合均匀。将得到的混合物送入挤出机中挤出, 得到湿条。将挤出的湿条置于烘箱中, 在 185°C 干燥 6 小时。

[0156] 在 50°C, 伴随搅拌将 8.0g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶解于 90mL 去离子水中, 制备得到含镁水溶液。称取 50.0g 成型干燥条, 放入上述含镁水溶液中, 浸泡 4 小时后过滤, 在 200°C 干燥 6 小时, 从而得到载体。测定得到的载体的径向压碎强度、吸水率和 δ 值, 结果在表 1 中列出。

[0157] (2) 采用与实施例 1 相同的方法制备催化剂, 不同的是, 载体为 20.0g 实施例 8 步骤(1)制备的载体(平均直径为 1.1mm, 颗粒长度为 2-5mm, 干基含量为 71.0 重量%), 从而得到根据本发明的催化剂 B8, 其组成在表 2 中列出。

[0158] 实施例 9

[0159] (1) 采用与实施例 4 步骤(1)相同的方法制备载体, 不同的是, 将得到的湿条置于烘箱中, 在 260°C 干燥 2 小时, 从而得到载体。测定得到的载体的径向压碎强度、吸水率和 δ 值, 结果在表 1 中列出。

[0160] (2) 采用与实施例 4 步骤(2)相同的方法制备催化剂, 不同的是, 载体为实施例 9 步骤(1)制备的载体(平均直径为 1.1mm, 颗粒长度为 2-5mm, 干基含量为 80.0 重量%), 从而得根据本发明的催化剂 B9, 其组成在表 2 中列出。

[0161] 实施例 10

[0162] (1) 采用与实施例 6 步骤(1)相同的方法制备载体, 不同的是, 将得到的湿条置于烘箱中, 在 200°C 干燥 4 小时, 从而得到载体。测定得到的载体的径向压碎强度、吸水率和 δ 值, 结果在表 1 中列出。

[0163] (2) 采用与实施例 6 步骤(2)相同的方法制备催化剂, 不同的是, 载体为实施例 10 步骤(1)制备的载体(平均直径为 1.1mm, 颗粒长度为 2-5mm, 干基含量为 76.9 重量%), 从而

得根据本发明的催化剂 B10,其组成在表 2 中列出。

[0164] 表 1

[0165]

编号	压碎强度(N/mm)	吸水率	δ 值(%)
实施例 1	24.8	0.65	3.0
对比例 1	26.5	0.83	2.4
对比例 2	19.5	0.69	64.5
对比例 3	24.7	0.69	3.4
对比例 4	25.4	0.89	2.7
对比例 5	24.8	0.65	3.0
实施例 2	21.7	0.76	2.2
实施例 3	20.3	0.77	2.8
实施例 4	22.2	0.79	2.5
对比例 6	22.2	0.74	3.5
实施例 5	23.2	0.71	3.6
实施例 6	24.4	0.68	3.7
实施例 7	24.0	0.66	3.1
实施例 8	21.3	0.61	3.5
实施例 9	24.3	0.72	2.1
实施例 10	25.3	0.66	2.4

[0166] 表 1 的结果显示,根据本发明的催化剂中的载体具有良好的强度保持率,即使在水中浸泡后仍然较高的压碎强度。

[0167] 表 2

[0168]

编号	催化剂编号	P ₂ O ₅ (wt%)	NiO		CoO		MoO ₃		WO ₃	
			含量 (wt%)	$\frac{C_{外}^{VIII}}{C_{中}^{VIII}}$	含量 (wt%)	$\frac{C_{外}^{VIII}}{C_{中}^{VIII}}$	含量 (wt%)	$\frac{C_{外}^{VIB}}{C_{中}^{VIB}}$	含量 (wt%)	$\frac{C_{外}^{VIB}}{C_{中}^{VIB}}$
实施例 1	B1	0.89	2.20	0.60	-	-	7.50	0.65	-	-
对比例 1	A1	1.76	4.10	1.00	-	-	15.00	1.02	-	-
对比例 3	A3	0.81	2.20	0.96	-	-	7.80	0.97	-	-
对比例 4	A4	0.87	2.10	1.01	-	-	7.60	0.97	-	-
对比例 5	A5	0.84	1.98	1.02	-	-	7.30	1.07	-	-
实施例 2	B2	1.70	2.90	0.52	-	-	15.10	0.32	-	-
实施例 3	B3	1.75	-	-	2.00	0.81	7.20	0.79	-	-
实施例 4	B4	-	4.20	0.75	-	-	-	-	20.20	0.69
对比例 6	A6	-	4.40	0.91	-	-	-	-	21.60	0.96
实施例 5	B5	1.55	2.40	0.51	-	-	12.10	0.33	-	-
实施例 6	B6	1.63	3.10	0.83	-	-	19.60	0.73	-	-
实施例 7	B7	1.75	2.85	0.74	-	-	15.40	0.35	-	-
实施例 8	B8	0.84	2.15	0.62	-	-	7.70	0.68	-	-
实施例 9	B9	-	4.15	0.57	-	-	-	-	20.60	0.45
实施例 10	B10	1.68	3.30	0.81	-	-	19.30	0.64	-	-

[0169] 实施例 11-20 用于说明本发明的催化剂及其应用和烃油加氢处理方法。

[0170] 实施例 11-20

[0171] 以沙中减渣作为原料油分别对实施例 1-10 制备的催化剂进行评价,原料油性质在表 3 中列出。评价在配备有磁力搅拌的高压釜装置中进行。

[0172] 反应条件包括:剂油质量比为 0.05,反应温度为 380℃,反应初始压力为 8MPa,反应 6 小时后取样分析。采用等离子发射光谱(AES/ICP)方法测定反应生成的油中的镍、钒的含量。通过以下公式计算总脱金属率,结果在表 4 中列出。

[0173]

$$\text{总脱金属率 (\%)} = \left(1 - \frac{\text{生成的油中镍和钒的总量}}{\text{原料油中镍和钒的总量}}\right) \times 100\%$$

[0174] 采用 SEM-EDX 表征反应后的催化剂上沉积的钒在催化剂径向截面上的分布,并计算钒在催化剂的外表面上的平均浓度与催化剂的中心处的平均浓度的比值($V_{外表面}/V_{中心}$),结果在表 4 中列出。

[0175] 对比例 7-11

[0176] 采用与实施例 11-20 中相同的方法评价对比例 1 和对比例 3-6 中制备的催化剂的性能,结果在表 4 中列出。

[0177] 表 3

[0178]

密度(20℃)/g·cm ⁻³	1.04
残炭/wt%	25.68
硫含量/wt%	7.23
镍含量/wppm	73.9

钒含量 /wppm	183.4
-----------	-------

[0179] 表 4

[0180]

实施例编号	催化剂编号	总金属脱除率 /%	$V_{\text{外表面}}/V_{\text{中心}}$
实施例 11	B1	76	0.67
对比例 7	A1	63	1.41
对比例 8	A3	65	1.02
对比例 9	A4	67	1.22
对比例 10	A5	68	1.18
实施例 12	B2	90	0.52
实施例 13	B3	70	0.60
实施例 14	B4	85	0.63
对比例 11	A6	64	1.13
实施例 15	B5	84	0.51
实施例 16	B6	86	0.71
实施例 17	B7	87	0.55
实施例 18	B8	74	0.68
实施例 19	B9	89	0.60
实施例 20	B10	91	0.52

[0181] 从表 4 可以看出,根据本发明的催化剂具有更高的加氢脱金属活性。并且,在根据本发明的催化剂用于重质烃油的加氢脱金属反应时,脱除的金属趋向于在催化剂的中心处沉积,使得根据本发明的催化剂具有更高的容金属能力,因而根据本发明的催化剂具有更好的稳定性和更长的使用寿命。