

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日:

2004年5月6日(06.05.2004)

PCT

(10) 国际公布号:

WO 2004/037408 A1

(51) 国际分类号⁷: B01J 21/12, 35/10, 37/04, 23/888, 27/19, C10G 45/08

(21) 国际申请号: PCT/CN2003/000839

(22) 国际申请日: 2003年9月29日(29.09.2003)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
02133144.8 2002年10月10日(10.10.2002) CN
02133125.1 2002年10月10日(10.10.2002) CN
02133122.7 2002年10月10日(10.10.2002) CN
02133118.9 2002年10月10日(10.10.2002) CN

(71) 申请人: 中国石油化工股份有限公司(CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区惠新东街甲6号, Beijing 100029 (CN)。中国石油化工股份有限公司抚顺石油化研究院(FUSHUN RESEARCH INSTITUTE OF PETROLEUM AND PETROCHEMICALS SINOPEC CORP.) [CN/CN]; 中国辽宁省抚顺市望花区丹东路东段31号, Liaoning 113001 (CN)。

(72) 发明人: 魏登凌(WEI, Dengling); 彭绍忠(PENG, Shaozhong); 中国辽宁省抚顺市望花区丹东路东段31号, Liaoning 113001 (CN)。

(74) 代理人: 中国专利代理(香港)有限公司(CHINA PATENT AGENT (H.K.) LTD.); 中国香港湾仔港湾道23号鹰君中心22字楼, Wanchai, Hong Kong Special Administrative Region (CN)。

(81) 指定国(国家): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(84) 指定国(地区): ARIPO专利(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚专利(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI专利(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

本国际公布:
— 包括国际检索报告。

所引用双字母代码和其它缩写符号, 请参考刊登在每期PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: A SILICON-CONTAINING ALUMINA SUPPORT, PREPARATION THEREOF AND A CATALYST COMPRISING THE ALUMINA SUPPORT

(54) 发明名称: 一种含硅氧化铝载体、其制法及含有该氧化铝载体的催化剂

(57) Abstract: The present invention relates to a silicon-containing alumina support, a preparation thereof, and a catalyst comprising the alumina support. In the alumina support of the present invention, the cocatalyst silicon is enriched on the surface of the support, with the difference between the ratio of Si/Al in the surface phase of the alumina support and the average ratio of Si/Al is equal to or greater than 0.10. During the preparation of the silicon-containing alumina support according to the present invention, a silicon-containing material with nanometer size is added. The alumina support of the present invention can be used to make catalysts suitable for hydrotreatment of hydrocarbon with superior physicochemical property and service performance.

(57) 摘要

本发明涉及一种含硅氧化铝载体及其制备方法, 及含有该氧化铝载体的催化剂。在本发明的氧化铝载体中, 助剂硅富集在表面, 表相硅铝原子比与平均硅铝原子比的差值为 0.10 以上。本发明含硅氧化铝载体的制备过程中, 加入纳米含硅化合物。本发明的氧化铝载体可用于制备烃类加氢处理等催化剂, 具有优良的物化性质和使用性能。

WO 2004/037408 A1

一种含硅氧化铝载体、其制法及含有该氧化铝载体的催化剂

技术领域

本发明涉及一种含硅氧化铝载体及其制备方法，以及含有该氧化铝载体的催化剂，特别是用于烃类加氢处理的催化剂。

背景技术

氧化铝载体是一类常用的催化剂载体，其表面性质，如比表面积、表面酸量、酸强度等，以及孔性质，如平均孔直径、孔径分布等，对含有它的催化剂的性质具有决定性的影响。为改进氧化铝载体的性能，常采用硅、磷、硼、钛、锆等助剂对其进行改性，其中硅是最常用的助剂之一。研究表明，助剂硅可以改变氧化铝载体的表面性质。但按现有技术将助剂硅加入到氧化铝中影响氧化铝载体的微观结构，例如，容易使氧化铝载体的孔径分布较弥散，不利于充分地改善其表面性质。

氧化铝载体常用于烃类加氢处理催化剂。在该类催化剂中，活性组分为第VIB族金属和第VIII族金属的氧化物。为了提高催化剂的性能，其中一种方法是对氧化铝载体进行改性。研究表明，在氧化铝载体中引入二氧化硅，在酸性质、金属分散情况及孔径分布等方面对催化剂产生明显影响。具体而言，根据体系能量最低原理，在氧化铝载体中加入二氧化硅后，二氧化硅首先要与氧化铝载体表面强活性中心作用，削弱了氧化铝载体表面活性中心，结果使氧化铝载体与活性金属间的相互作用较缓和，有利于金属分散及活性的发挥。因此，采用硅改性氧化铝载体是改进烃类加氢处理催化剂性能的方向之一。

现有烃类加氢处理催化剂引入助剂硅的硅源主要为硅酸盐类或硅溶胶类，助剂硅的引入方式主要是，含铝化合物与硅酸钠（俗名水玻璃）共沉淀制备含硅氢氧化铝，和氢氧化铝或氧化铝与硅溶胶混合制备含硅氢氧化铝，二氧化硅在催化剂中的含量一般为1~10%。

USP 4,758,544 描述了一种用共沉淀法制备氧化铝-磷酸铝-二氧化硅载体,并负载钨-镍-氟的催化剂的方法。由于是采用共沉淀法将硅和磷元素加入到载体中的,势必有一部分硅和磷元素分散在氧化铝载体体相中,降低了助剂的利用率,不能充分发挥其作用。此外,这种既加硅又加磷势必影响氧化铝载体本身的微观结构,导致孔径分布弥散、孔容小、比表面积低,降低了助剂的分散度,也不能充分发挥助剂的作用。

CN1048651C 描述了以硫酸铝和偏铝酸钠为原料,采用沉淀法制备含硅和磷氧化铝载体的生产过程,此制备过程中引入的硅源为硅酸钠,存在上述相同的问题。

US4,134,856 也采用共沉淀法制备含二氧化硅的氧化铝载体,也存在上述类似问题。该专利描述的催化剂载体的孔径分布较为弥散,孔容和比表面积较大,属于一种无定形硅铝结构。

CN1030395C 等采用在载体或催化剂成型时向氢氧化铝中混入硅溶胶的方法引入助剂硅,由于硅溶胶在载体或催化剂的后续干燥及焙烧过程中起到扩孔作用,使得载体或催化剂的孔径分布弥散,不利于提高催化剂的反应性能。

上述现有技术助剂硅的硅源及其加入方式同时存在的一个问题是,助剂硅分散在体相中的量较大,在表相的量较少,因此,影响了助剂硅对催化剂表面性质调节作用的发挥。

发明内容

针对现有技术的不足,本发明提供一种其中助剂硅富集在氧化铝载体表面的含硅氧化铝载体及其制备方法,以及由该氧化铝载体制备的烃类加氢处理催化剂。

因此,根据本发明的第一方面,提供一种含硅氧化铝载体,它以 γ -氧化铝载体为主要组分,以二氧化硅为助剂,其特征在于,以氧化铝载体重量为基准,氧化铝载体含二氧化硅 0.5-10.0%,助剂硅富集在氧化铝载体表面,表相硅铝原子比与平均硅铝原子比的差值为 0.10 以上,一般为 0.10~0.25,优选为 0.12~0.20。

根据本发明的第二方面，提供一种制备含硅氧化铝载体的方法，包括混合和/或混捏氢氧化铝或氧化铝，同时加入纳米含硅化合物，并加入胶溶酸等，混合形成可塑体，然后成型、干燥、焙烧，即制得本发明的含硅氧化铝载体。

根据本发明的第三方面，提供一种含硅的氧化铝载体在制备烃类加氢处理催化剂，例如加氢裂化催化剂、加氢精制催化剂等中的应用。

根据本发明的第四方面，提供一种烃类加氢处理催化剂，该催化剂以本发明的含硅氧化铝载体作为载体，以VIB族金属和VIII族金属为活性组分。

具体实施方式

本发明的含硅氧化铝载体以 γ -氧化铝载体为主要组分，以二氧化硅为助剂，其特征在于，本发明的含硅氧化铝载体含二氧化硅0.5-10.0%，优选为1.0~7.0%，助剂硅富集在氧化铝载体表面，表相硅铝原子比与平均硅铝原子比的差值为0.10以上，一般为0.10~0.25，优选为0.12~0.20。在本发明的优选含硅氧化铝载体中，表相硅铝原子比在0.15以上，一般为0.15~0.30，优选为0.16~0.25。

本发明的含硅氧化铝载体的孔容为0.55-0.68ml/g，比表面积为270-320m²/g，平均孔直径为6.5-9.5nm，其中，孔径为3-15nm的孔容占总孔容的90%以上，一般为90~96%。

本发明的含硅氧化铝载体还任选含有助剂磷，以重量计含五氧化二磷0.3-3.0%。

本发明的含硅氧化铝载体还任选含有助剂钛、硼、锆等。

为制备本发明含硅氧化铝载体，混合和/或混捏氢氧化铝或氧化铝，同时，加入纳米含硅化合物，并加入胶溶酸等，混合形成可塑体，然后成型、干燥、焙烧，即制得本发明的含硅氧化铝载体。

上述纳米含硅化合物的加入方式可以采用下列方式中的一种：

(a) 纳米含硅化合物与含铝源物料（氢氧化铝或氧化铝）混合；或

(b) 纳米含硅化合物用去离子水润湿后加入含铝源物料中；或

(c) 纳米含硅化合物与胶溶酸溶液混合后加入含铝源物料中，或

(d) 将全部或部分小孔氢氧化铝与胶溶酸溶液和纳米含硅化合物混合（做胶溶剂），然后与大孔氢氧化铝混合；或

(e) 分步加入，在上述（a）、（b）、（c）和（d）中任两步或两步以上中分别加入。

上述纳米含硅化合物优选为纳米二氧化硅，其粒径为 6 ~ 100nm。纳米二氧化硅加入量可以根据氧化铝载体的具体用途确定，本发明方法可以制备二氧化硅助剂含量为 0.5 ~ 40% 的氧化铝载体，一般为 0.5 ~ 10%，优选为 1.0 ~ 7.0%。

可以在氧化铝载体制备过程中加入助剂磷。为此，可以使用含磷氢氧化铝，含磷氢氧化铝的制备过程为：按照本领域公知的中和方法，由例如硫酸铝与偏铝酸钠反应或由氯化铝与氨反应获得氢氧化铝沉淀物，然后将氢氧化铝沉淀物过滤，滤饼打浆，加入含磷化合物，控制浆液温度为 30 ~ 90℃，然后过滤并干燥、焙烧得到含磷的氢氧化铝。以重量计，氢氧化铝载体含五氧化二磷 0.3 - 3.0%。

在本发明的一个优选实施方式中，含硅氧化铝载体以下列方式制备：混合大孔氢氧化铝粉和/或小孔氢氧化铝粉，加入含有纳米二氧化硅的胶溶剂，或混入含无机酸的水溶液和纳米二氧化硅，混合形成可塑体，在挤条机上挤成条状物。成形后的条状物在 90℃ - 150℃ 下干燥 8 - 16 小时，然后于 450 - 650℃ 焙烧 1 - 6 小时，最后得到本发明的含硅氧化铝载体。其中，大孔氢氧化铝的孔容为 0.7 - 1.1ml/g，平均孔直径为 6.0 - 11.0nm，比表面积为 300 - 380m²/g；小孔氢氧化铝的孔容为 0.2 - 0.6ml/g，平均孔直径为 2.0 - 10.0nm，比表面积为 200 - 300m²/g。大孔氢氧化铝

与小孔氢氧化铝的重量混合比为 1: 1 ~ 1: 5。小孔氢氧化铝与大孔氢氧化铝的混合部分与做胶溶剂部分的比例为 5: 1 ~ 25: 1。

本发明方法改变了传统含硅氧化铝载体的制备方法，通过采取新的硅源及独特的添加助剂硅的技术，使硅元素富集于氧化铝载体表面且分散均匀，起到了调变氧化铝载体的表面性质的作用，进而有效地改善含有该载体的催化剂中金属组分与氧化铝载体间的相互作用。具体具有如下优点：

(1) 与现有技术相比，不增加额外步骤，简便易行，容易掌握。

(2) 由于使用的纳米二氧化硅具有粒度小、高度分散性及优异的稳定性等特点，对氧化铝载体微观结构的影响小，氧化铝载体孔径分布更加均匀，可以有效控制产品性质，同时可放宽对氧化铝载体前身物-拟薄水铝石或氧化铝的限制，降低生产成本。

(3) 在氧化铝（或氢氧化铝）生成后加入纳米二氧化硅制备催化剂的氧化铝载体，有利于氧化铝载体表面硅富集且分散均匀，起到了调变氧化铝载体的表面性质的作用。

(4) 用于制备催化剂，可有效地改善活性组分与氧化铝载体间的相互作用，提供更多的表面活性中心。

(5) 用于制备含磷的含硅氧化铝载体时，在氧化铝载体制备过程中采用先加入助剂磷后加入纳米二氧化硅的方法，解决了用现有技术中氧化铝载体同时加入助剂磷和硅使孔径分布弥散的缺点。

本发明关于助剂硅的加入方法还可以适用于助剂钛、硼、锆、磷等助剂，例如采用纳米含钛物质、纳米含硼物质、纳米含锆物质、纳米含磷物质等作为氧化铝载体助剂来源，制备含上述一种或几种助剂的催化剂或催化剂载体。

本发明的含有二氧化硅的氧化铝载体可用于制备烃类 - 例如石油烃类 - 加氢处理催化剂，例如加氢裂化催化剂、加氢精制催化剂等。

本发明的烃类加氢处理催化剂以本发明的含硅氧化铝载体作

为载体，以VIB族金属和VIII族金属为活性组分，还可含有可选择助剂组分磷。在本发明的烃类加氢处理催化剂中，第VIB族金属优选为钨和/或钼，第VIII族金属优选是镍和/或钴，以最终催化剂重量计，含VIB族金属氧化物（例如钨和/或钼氧化物）18.0 - 28.0%，VIII族金属氧化物（例如镍和/或钴氧化物）2.0 - 6.0%，二氧化硅 0.3 - 7.0%，其余为氧化铝载体。在本发明的优选实施方案中，烃类加氢处理催化剂可以含五氧化二磷 0.5 - 8.0%。

本发明的催化剂的比表面积为 $150 - 200 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $0.30 - 0.40 \text{ ml/g}$ ，优选 $0.32 - 0.38 \text{ ml/g}$ ，孔径为 $3 - 15 \text{ nm}$ 的孔容占总孔容的 90%以上，优选为 92 - 96%。催化剂表相硅铝原子比大于 0.15，优选为 $0.15 - 0.25$ 。催化剂表相硅铝原子比与平均硅铝原子比的差值为 $0.10 - 0.20$ 。

为制备本发明的烃类加氢处理催化剂，采用本领域公知的浸渍法，以本发明含硅氧化铝载体作为载体，使用例如含有钼-镍及任选的磷的溶液对所述氧化铝载体进行浸渍，浸渍后氧化铝载体在 $90 - 150^\circ\text{C}$ 干燥 1 - 5 小时，再于 $430 - 550^\circ\text{C}$ 焙烧 1 - 5 小时，即制得本发明的催化剂。

由本发明的含硅氧化铝载体得到的烃类加氢处理催化剂的活性显著提高，实验表明，加氢脱氮活性比现有技术高 20%左右。

分析及表征方法

本发明氧化铝载体和催化剂的二氧化硅 (SiO_2) 含量用比色法测定；孔结构用氮吸附法测定，采用美国迈克仪器公司 ASAP2400 型全自动物理吸附仪；酸度和酸量分布采用真空氮吸附和程序升温解吸的 NH_3 -TG-TPD 技术测定。采用 JSW-6310F 冷场发射扫描电子显微镜观测氧化态催化剂体相中元素分布。表相硅铝原子比测定方法：用 X 光电子能谱 (XPS) 方法测定，平均硅铝原子比按二氧化硅含量与氧化铝含量换算得到。表相硅铝原子比与平均硅铝原子比的差值为 $\Delta\text{Si}/\text{Al}$ (上述硅铝原子比为硅铝原子数比)。

下述实施例旨在进一步说明本发明，但是不以任何方式限制本发明。

实施例 1

将以硫酸铝中和偏铝酸钠所制备的大孔氢氧化铝粉 188.0g (孔容 0.825ml/g, 平均孔直径为 9.4nm, 比表面积为 350m²/g), 小孔氢氧化铝粉 226.0g (孔容 0.458ml/g, 平均孔直径为 8.0nm, 比表面积为 228m²/g), 平均粒径 30nm 的纳米二氧化硅 4.0% (基于最终载体重量), 75.0g 去离子水和 8g 柠檬酸, 混合均匀, 加入由 26.0g40%硝酸与 325.0g 去离子水配制成的溶液, 混捏成可塑体, 在挤条机上挤成条形物, 在干燥温度 110℃条件下干燥 8 小时, 然后在 500℃下焙烧 4 小时, 性质见表 1。

实施例 2

在实施例 1 中, 把纳米二氧化硅 4.0%换成 6.2% (平均粒径 15nm), 即成本例。

实施例 3

在实施例 1 中, 把纳米二氧化硅 4.0%换成 2.3% (平均粒径 45nm), 即成本例。

实施例 4

在实施例 1 中, 将纳米二氧化硅换成 8.5%, 焙烧温度改为 550℃, 即成本例。

实施例 5

在实施例 1 中, 焙烧温度改为 580℃, 即成本例。

实施例 6

在实施例 1 中, 纳米二氧化硅的加入方法为: 纳米二氧化硅与硝酸溶液混合, 然后加入大孔氢氧化铝和小孔氢氧化铝中, 其它步骤同实施例 1, 即成本例。

实施例 7

在实施例 1 中, 将纳米二氧化硅换成 5.5%, 按纳米二氧化硅与小孔氢氧化铝的 10%及硝酸溶液制成胶溶剂, 然后与大孔氢氧化铝和剩余小孔氢氧化铝混合, 其它同实施例 1, 即成本例。

实施例 8

在实施例 1 中, 将纳米二氧化硅换成 3.0%, 其中纳米二氧化

硅分为两等份，一份与去离子水润湿后加入氢氧化铝物料中，另一份与小孔氢氧化铝的 5%及硝酸溶液制成胶溶剂后加入氢氧化铝物料中，其它步骤同实施例 1，即成本例。

比较例 1

在实施例 1 中，不用纳米二氧化硅，用 85.0g 含二氧化硅 20% 的硅溶胶，水 325g 改为 340g，即成本例。

比较例 2

在实施例 1 中，大孔氢氧化铝粉换成以三氯化铝、氨水和硅酸钠为原料，采用沉淀法生产的大孔含硅氢氧化铝粉，二氧化硅含量为 5.2%，不加纳米二氧化硅，水 325g 改为 400g，即成本例。

比较例 3

比较例 1 中硅溶胶的用量增加至 130g。

实施例 9

步骤 1 在一干净容器中加入 1200ml 去离子水，升温至 65℃，以 30ml/分钟流速将比重为 1.35 的偏铝酸钠水溶液及以 65ml/分钟流速将比重为 1.15 的硫酸铝水溶液，同时加入到搅拌的去离子水中，保持温度 65℃，pH 为 8.5，加料时间为 90 分钟。

步骤 2 停止加料后，体系在上述 pH 值和温度条件下老化 90 分钟，过滤后的滤饼加去离子水浆化，并加入碳酸钠溶液和/或氨水溶液洗涤 5 次，洗涤至氧化铝载体中 Na^+ 含量 < 0.05m%， $\text{SO}_4^{=}$ 含量 < 1.2m%， Fe^{+++} 含量 < 0.08m% 为止。

步骤 3 将上步得到的氢氧化铝滤饼加入到 2.5 L 去离子水和 42g 85m% 磷酸的溶液中打浆均匀，控制浆液温度为 65℃，浆化 40 分钟后过滤，得到含磷氢氧化铝滤饼。

步骤 4 滤饼直接在 120℃ 干燥 8 小时后待用。

步骤 5 称量上述含磷氢氧化铝 142g，小孔氢氧化铝 252g，纳米二氧化硅 7.5g (平均粒径 30nm) 和 90g 去离子水，混合均匀，加入由 24g 40% 硝酸溶液和 340g 去离子水配制成的溶液，混捏成可塑体，用挤条机挤成条形物，在 120℃ 温度条件下干燥 8 小时，然后在 500℃ 下焙烧 4 小时，即成本例。

实施例 10

步骤 1 同实施例 9 步骤 1、步骤 2。

步骤 2 将实施例 9 步骤 3 中的 42.0g 85 m%磷酸改为 56g85m%磷酸。

步骤 3 同实施例 9 步骤 4、步骤 5。

实施例 11

步骤 1 同实施例 9 步骤 1、步骤 2。

步骤 2 将实施例 9 步骤 3 中的 42.0g85m%磷酸改为 75g85m%磷酸

步骤 3 同实施例 9 步骤 4、步骤 5。

实施例 12

步骤 1 同实施例 9 步骤 1、步骤 2、步骤 3、步骤 4。

步骤 2 将实施例 9 步骤 5 中的焙烧温度改为 550℃，焙烧 4 小时。

实施例 13

步骤 1 同实施例 9 步骤 1、步骤 2、步骤 3、步骤 4。

步骤 2 将实施例 9 步骤 5 中的焙烧温度改为 600℃，焙烧 3 小时。

实施例 14

在实施例 9 中，将纳米二氧化硅换成 13g(平均粒径 20nm)，纳米二氧化硅与硝酸溶液混合，然后加入大孔氢氧化铝和小孔氢氧化铝中，其它同实施例 9。

实施例 15

在实施例 9 中，将纳米二氧化硅换成 20g(平均粒径 45nm)，纳米二氧化硅与小孔氢氧化铝的 10%及硝酸溶液制成胶溶剂，然后与大孔氢氧化铝和剩余小孔氢氧化铝混合，其它同实施例 9。

实施例 16

在实施例 9 中，将纳米二氧化硅换成 25g，其中纳米二氧化硅分为两等份，一份与加去离子水润湿后加入氢氧化铝物料中，另一份与小孔氢氧化铝的 5%及硝酸溶液制成胶溶剂后加入氢氧化

铝物料中，其它步骤同实施例 9。

比较例 4

在实施例 9 中将步骤 5 中的纳米二氧化硅改用 95g20%的硅溶胶，去离子水 430g 改为 390g，助剂磷采用共沉淀法加入（同 US4,758,544 中所述的方法）。

实施例 17

将取实施例 1、2、3、7、9、12、14、15 和比较例 2、4 的氧化铝载体各 100 克，用 MoO_3 含量为 38g/100ml、NiO 含量为 7.2g/100ml、P 含量为 3.0g/100ml 的溶液 250ml 浸渍 2.0 小时（含磷的氧化铝载体 9、12、14、15、比较例 4 的浸渍溶液磷含量减少为 2.0g/100ml），然后在 110℃干燥 4 小时，在 500℃焙烧 4 小时，得到最终加氢处理催化剂 C1~C10。各催化剂性质及组成见表 3。催化剂 C3、C4、C7、C9 和 C10 的氧化态体相中元素分布电镜观测结果见表 4。

表 3 结果看出，在催化剂二氧化硅总含量为 1.7~5.0%的情况下，表相硅铝原子比较大，一般为 0.16~0.20，硅富集于催化剂表面，表相硅铝原子比与平均硅铝原子比的差值为 0.10 以上，明显高于现有技术；从表 4 氧化态催化剂体相中元素分布电镜观测结果看出，催化剂沿条形物径向方向由里向外各种元素含量变化梯度也较小，说明本发明纳米二氧化硅具有促进催化剂中各元素分散均匀，表面性质均一的作用。

实施例 18

实施例 17 得到的各催化剂的性能评价。

催化剂在评价前需要进行预硫化处理，预硫化过程为：用含 1.8%二硫化碳的灯油，在氢分压 13.7MPa，体积空速 1.2h^{-1} ，氢油体积比 1200:1 条件下进行预硫化。230℃恒温硫化 8 小时，360℃恒温硫化 4 小时。

在氢分压 14.7MPa，体积空速 1.0h^{-1} ，氢油体积比 1000:1 的工艺条件下处理伊朗 VGO 油（硫 1.1%，氮 0.12%，芳烃 42.8%）。反应结果见表 5。

表 1 实施例 1~8 及比较例 1~3 氧化铝载体的理化性质

实 例	孔 容 ml /g	比 表 面 积 m ² /g	平 均 3 ~ 15nm 孔 径 nm	孔 径 占 孔 容 分 率 %	总 酸 量 mmol/g	总 含 量 SiO ₂ %	平 均 表 相 Si/Al	表 相 Si/Al	ΔSi/Al
1	0.61	302	7.9	90.7	0.67	4.00	0.0354	0.164	0.129
2	0.63	312	8.1	90.0	0.77	6.20	0.0562	0.190	0.134
3	0.61	300	7.8	91.5	0.65	2.20	0.0191	0.158	0.139
4	0.63	290	8.3	89.6	0.78	8.52	0.0792	0.281	0.202
5	0.65	280	8.5	89.0	0.70	4.07	0.0361	0.160	0.124
6	0.61	308	7.8	91.2	0.69	4.10	0.0363	0.169	0.133
7	0.63	310	7.9	92.0	0.75	5.40	0.0485	0.186	0.138
8	0.62	303	8.0	91.7	0.65	3.07	0.0269	0.160	0.133
比 例 1	0.64	280	8.4	85.9	0.55	5.50	0.0495	0.108	0.059
比 例 2	0.65	285	8.5	86.1	0.53	2.51	0.0219	0.087	0.065
比 例 3	0.66	289	8.9	84.5	0.58	8.53	0.0792	0.142	0.063

表 2 实施例 9 ~ 16 及比较例 4 氧化铝载体的理化性质

实例	P ₂ O ₅ %	TPD-NH ₃ (总酸量) Mmol/g	3 ~ 15nm 孔径占 总孔容分率%	孔容 ml/g	比表		平均 孔径 nm	总含量 SiO ₂ %	平均		ΔSi/Al
					面积 m ² /g	体积 mm ³ /g			Si/Al	表相 Si/Al	
9	1.00	0.67	95.6	0.597	320	7.9	2.19	0.0190	0.169	0.150	
10	1.32	0.65	95.7	0.613	325	8.0	2.17	0.0188	0.170	0.151	
11	1.74	0.62	94.9	0.625	318	8.1	2.19	0.0190	0.168	0.149	
12	1.10	0.64	95.0	0.637	315	8.2	2.18	0.0189	0.168	0.149	
13	1.07	0.66	94.0	0.645	305	8.4	2.20	0.0191	0.167	0.148	
14	1.09	0.70	95.8	0.611	339	7.8	4.08	0.0362	0.165	0.129	
15	1.08	0.73	95.4	0.619	337	7.9	5.88	0.0531	0.205	0.152	
16	1.11	0.75	94.9	0.624	334	8.0	7.21	0.0660	0.213	0.147	
比 4	1.61	0.52	81.2	0.650	290	8.6	5.90	0.0542	0.125	0.071	

表 3 实施例 17 各催化剂组成及性质

催化剂	氧化铝载体	SiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	MoO ₃ %	NiO%	Al ₂ O ₃ %
C1	实施例 1	3.1	5.2	25	4	余量
C2	实施例 2	4.8	5.2	25	4	余量
C3	实施例 3	1.7	5.2	25	4	余量
C4	实施例 7	4.2	5.2	25	4	余量
C5	实施例 9	1.7	5.5	25	4	余量
C6	实施例 12	1.7	5.5	25	4	余量
C7	实施例 14	3.2	5.5	25	4	余量
C8	实施例 15	4.5	5.5	25	4	余量
C9	比较例 2	1.9	5.2	25	4	余量
C10	比较例 4	4.5	5.5	25	4	余量

续表 3

催化剂	孔容 ml/g	比表面 积 m ² /g	3 ~ 15nm 孔径占总 孔容分率 %	TPD-NH ₃ (总酸量) mmol/g	平均 Si/Al	表相 Si/Al	ΔSi/Al
C1	0.35	164	92.7	0.64	0.0416	0.172	0.130
C2	0.36	157	92.3	0.74	0.0661	0.196	0.130
C3	0.37	155	96.1	0.65	0.0223	0.168	0.146
C4	0.34	168	94.7	0.73	0.0587	0.186	0.127
C5	0.31	182	96.7	0.75	0.0223	0.169	0.147
C6	0.33	178	97.0	0.73	0.0223	0.168	0.146
C7	0.32	185	96.2	0.75	0.0416	0.166	0.124
C8	0.30	187	95.6	0.77	0.0588	0.206	0.147
C9	0.38	167	86.4	0.56	0.0225	0.087	0.065
C10	0.39	163	81.7	0.54	0.0588	0.125	0.066

表 4 氧化态催化剂体相中元素分布电镜观测结果※

元素	C3			C4			C7			C9			C10		
	边位	1/2 位	中心位	边位	1/2 位	中心位	边位	1/2 位	中心位	边位	1/2 位	中心位	边位	1/2 位	中心位
Si	1.13	1.21	1.09	1.78	1.87	1.69	1.47	1.55	1.39	0.77	0.98	0.69	1.24	1.31	1.09
Ni	2.27	2.05	2.18	2.33	2.12	2.21	2.20	2.09	2.11	2.09	3.23	2.71	1.89	3.01	2.51
Mo	14.2	13.1	14.3	13.8	12.9	14.5	15.8	14.5	16.2	14.3	9.8	11.0	15.9	10.5	12.1

※氧化态元素组成为氧化态催化剂体相中某一横断面微区上某种元素质量占所含元素总质量的百分数。

表 5 催化剂活性对比评价结果

催化剂	反应温度, ℃,	生成油含硫 量, $\mu\text{g/g}$	生成油含氮 量, $\mu\text{g/g}$
C1	370	57	9.7
C2	370 + 2	43	6.5
C3	370 + 1	65	8.2
C4	370 + 1	55	6.0
C5	370 + 1	71	7.4
C6	370 + 2	65	7.7
C7	370	45	7.3
C8	370 + 1	45	5.5
C9	370 + 5	97	9.5
C10	370 + 6	82	9.0

实施例 19、20

按照实施例 1 的方法, 增加纳米二氧化硅的含量, 使含二氧化硅氧化铝载体中的二氧化硅含量为 10%、15%。氧化铝载体主要性质见表 6 (19、20)。

比较例 5、6

按照比较例 1 的方法, 增加硅溶胶的用量, 使含二氧化硅氧化铝载体中的二氧化硅含量为 10%、15%。氧化铝载体主要性质见表 6 (比 5、比 6)。

表 6 实施例 19、20 及比较例 5、6 氧化铝载体的理化性质

实例	孔容 ml/g	比表面 积 m ² /g	平均孔 径 nm	3 ~ 15nm 孔径占孔 容分率%	总酸量 mmol/g	总含量 SiO ₂ %	平均 Si/Al	表相 Si/Al	Δ Si/Al
19	0.615	316	8.0	91.1	0.81	9.62	0.090	0.294	0.204
20	0.623	323	8.1	89.5	0.84	14.60	0.145	0.372	0.227
比 5	0.666	290	8.6	79.2	0.62	9.87	0.093	0.182	0.089
比 6	0.691	275	8.9	75.3	0.64	14.79	0.148	0.283	0.135

权 利 要 求

1. 一种含硅的氧化铝载体，其特征在于，以氧化铝载体重量为基准，氧化铝载体含二氧化硅 0.5 - 10.0%，氧化铝载体表相硅铝原子比与平均硅铝原子比的差值为 0.10 以上。

2. 按照权利要求 1 的氧化铝载体，其特征在于所述的表相硅铝原子比与平均硅铝原子比的差值为 0.10 - 0.25。

3. 按照权利要求 1 的氧化铝载体，其特征在于表相硅铝原子比与平均硅铝原子比的差值为 0.12 - 0.20。

4. 按照权利要求 1 的氧化铝载体，其特征在于氧化铝载体以重量计含二氧化硅为 1.0 - 7.0%。

5. 按照权利要求 1 的氧化铝载体，其特征在于氧化铝载体表相硅铝原子比大于 0.15。

6. 按照权利要求 5 的氧化铝载体，其特征在于氧化铝载体表相硅铝原子比为 0.15 - 0.30。

7. 按照权利要求 1 的氧化铝载体，其特征在于氧化铝载体比表面积为 $270 - 320\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $0.55 - 0.68\text{ml/g}$ ，其中孔径为 3 - 15nm 的孔容占总孔容的 90% 以上。

8. 按照权利要求 7 的氧化铝载体，其特征在于所述的孔径为 3 - 15nm 的孔容占总孔容的 90 - 96%。

9. 一种制备含硅氧化铝载体的方法，包括混合和/或混捏氢氧化铝或氧化铝，同时加入纳米含硅化合物，并加入胶溶酸等，混合形成可塑体，然后成型、干燥、焙烧，即制得本发明的含硅氧化铝载体，纳米含硅化合物加入量以最终氧化铝载体重量计为含二氧化硅 0.5 - 40.0%。

10. 按照权利要求 9 的方法，其特征在于所述的纳米含硅化合物为纳米二氧化硅，粒径为 6 - 100nm。

11. 按照权利要求 8 的方法，其特征在于所述氧化铝载体二氧化硅含量为 0.5 - 10%。

12. 按照权利要求 9 的方法，其特征在于所述氢氧化铝为以

下列方式制得的含有 0.3 - 3.0 重量 % 五氧化二磷的含磷氢氧化铝：将氢氧化铝沉淀物打浆，加入含磷化合物，控制浆液温度为 30 - 90℃，然后过滤、干燥并焙烧得到含磷的氢氧化铝。

13. 按照权利要求 9 的方法，其特征在于所述的纳米含硅化合物的加入方式采用下列方式中的一种：(a) 纳米含硅化合物与含铝源物料混合，或 (b) 纳米含硅化合物用去离子水润湿后加入含铝源物料中，或 (c) 纳米含硅化合物与胶溶酸溶液混合后加入含铝源物料中，或 (d) 用全部或部分小孔氢氧化铝与胶溶酸溶液和纳米含硅化合物混合作为胶溶剂，然后与大孔氢氧化铝混合，或 (e) 分步加入，在上述 (a)、(b)、(c) 和 (d) 中任两步或两步以上中分别加入。

14. 按照权利要求 13 的方法，其特征在于所述的大孔氢氧化铝的孔容为 0.7 - 1.1ml/g，平均孔直径为 6 - 11nm，比表面积为 300 - 380m²/g；小孔氢氧化铝的孔容为 0.2 - 0.6ml/g，平均孔直径为 2 - 10nm，比表面积为 200 - 300m²/g；大孔氢氧化铝与小孔氢氧化铝的重量比为 1: 1 - 1: 5；小孔氢氧化铝与大孔氢氧化铝的混合部分与做胶溶剂部分的比例为 5: 1 - 25: 1。

15. 按照权利要求 9 的方法，其特征在于所述的干燥过程为在 90℃ - 150℃ 下干燥 8 - 16 小时，焙烧过程为在 450 - 650℃ 焙烧 1 - 6 小时。

16. 按照权利要求 9 的方法，其特征在于采用氧化铝或拟薄水铝石与纳米助剂原料混合的方式引入助剂，所述的助剂为钛、硼、锆和磷中的一种或几种，纳米助剂原料为纳米含钛物质、纳米含硼物质、纳米含锆物质、纳米含磷物质。

17. 权利要求 1 的含硅氧化铝载体在催化剂中的应用。

18. 权利要求 17 的应用，其特征在于所述催化剂为烃类加氢处理催化剂。

19. 一种烃类加氢处理催化剂，含有权利要求 1 的含硅氧化铝载体，和第 VIB 族金属和 VIII 族金属作为活性组分。

20. 按照权利要求 19 的催化剂，其特征在于催化剂含二氧化

硅 0.3 - 7.0%，表相硅铝原子比大于 0.15，孔容为 0.30 - 0.40ml/g，孔径为 3 - 15nm 的孔容占总孔容的 90%以上。

21. 按照权利要求 20 的催化剂，其特征在于表相硅铝原子比为 0.15 - 0.25。

22. 按照权利要求 20 的催化剂，其特征在于表相硅铝原子比与平均硅铝原子比的差值为 0.10 - 0.20。

23. 按照权利要求 19 的催化剂，其特征在于所述催化剂还含有助剂组分磷。

24. 按照权利要求 19 的催化剂，其特征在于，以最终催化剂重量计，催化剂含有 2.0 - 6.0%第 VIB 族金属钨和/或钼，18.0 - 28.0%第 VIII 族金属镍和/或钴，以及 0.5 - 8.0%五氧化二磷。

25. 按照权利要求 19 的催化剂，其特征在于催化剂的比表面积在 150 - 200m²/g，孔容为 0.32 - 0.38ml/g，孔径为 3 - 15nm 的孔容占总孔容的 92 - 96%。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN03/00839

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J21 / 12, 35 / 10, 37 / 04, 23 / 888, 27 / 19, C10G45 / 08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J21 / 12, 21 / 04, 35 / 10, 37 / 04, 23 / 888, 23 / 882, 23 / 883, 23 / 88, 27 / 19, 27 / 188, 27 / 185,
C10G45 / 08, 45 / 06, 45 / 04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

CNPAT

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, PAJ, CNPAT

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN1085594A (FUSHUN PETRO-CHEM INST CHINA PETRO-CHEM) , 1994.04.20, abstract	1-25
A	EP201762A (UNION OIL CO CALIFORNIA) , 1986.11.20, abstract	1-25
A	WO9305878A1 (AMERICAN CYANAMID CO) , 1993.04.01, abstract	1-25
A	CN1110304A (CHINA PETRO-CHEM IND CORP), 1995.10.18, abstract	1-25
A	CN1350882A (CHINA PETRO-CHEM CORP) 2002.05.29, abstract	1-25
A	CN1451717A (CHINA BEIJING UNIV PETROLEUM) 2003.10.29 abstract	1-25
A	WO0209870A2 (IKEDA H) , 2002.02.07, abstract	1-25

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16.Dec.2003 (16.12.03)

Date of mailing of the international search report

17 · FEB 2004 (17 · 02 · 2004)

Name and mailing address of the ISA/CN

6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District,
100088 Beijing, China

Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

Telephone No. 86-10-62084758



INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN03/00839

CN1085594A 1994. 04. 20

EP0201762A 1986. 11. 20

JP61287448A 1986. 12. 17

US4652545A 1987. 3. 24

CA1264726A 1990. 01. 23

DE3682319G 1991. 12. 12

WO9305878A1 1993. 04. 01

US5210061A 1993. 05. 11

US5334307A 1994. 08. 02

CN1110304A 1995. 10. 18

CN1350882A 2002. 05. 29

CN1451717A 2003. 10. 29

WO0209870A2 2002. 02. 07

EP1305112A2 2003. 05. 02

AU200183967A 2002. 02. 13

JP2002035590A 2002. 02. 05

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN03/00839

A. 主题的分类

B01J21 / 12, 35 / 10, 37 / 04, 23 / 888, 27 / 19, C10G45 / 08

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类体系和分类号)

B01J21 / 12, 21 / 04, 35 / 10, 37 / 04, 23 / 888, 23 / 882, 23 / 883, 23 / 88, 27 / 19, 27 / 188, 27 / 185,
C10G45 / 08, 45 / 06, 45 / 04

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

中国专利数据库

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称和, 如果实际可行的, 使用的检索词)

WPI, EPODOC, PAJ, CNPAT

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求编号
A	CN1085594A (中国石油化工总公司抚顺石油化工研究院), 1994.04.20, 摘要	1-25
A	EP201762A (UNION OIL CO CALIFORNIA), 1986.11.20, 摘要	1-25
A	WO9305878A1 (AMERICAN CYANAMID CO), 1993.04.01, 摘要	1-25
A	CN1110304A (中国石油化工总公司), 1995.10.18, 摘要	1-25
A	CN1350882A (中国石油化工股份有限公司) 2002.05.29, 摘要	1-25
A	CN1451717A (石油大学(中国北京)) 2003.10.29 摘要	1-25
A	WO0209870A2 (IKEDA H), 2002.02.07, 摘要	1-25

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的专用类型:

“A” 明确叙述了被认为不是特别相关的一般现有技术的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先的申请或专利

“L” 可能引起对优先权要求的怀疑的文件, 为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布的在后文件, 它与申请不相抵触, 但是引用它是为了理解构成发明基础的理论或原理

“X” 特别相关的文件, 仅仅考虑该文件, 权利要求所记载的发明就不能认为是新颖的或不能认为是有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 权利要求记载的发明不具有创造性

“&” 同族专利成员的文件

国际检索实际完成的日期

16. 12 月 2003 (16.12.03)

国际检索报告邮寄日期

17. 2月 2004 (17.02.2004)

国际检索单位名称和邮寄地址

ISA/CN

中国北京市海淀区西土城路 6 号(100088)

传真号: 86-10-62019451

授权官员: 沙开清

印开

电话号码: 86-10-62084753

国际检索报告
关于同族专利成员的情报

国际申请号
PCT / CN03 / 00839

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利成员	公布日期
CN1085594A	1994. 04. 20		
EP0201762A	1986. 11. 20	JP61287448A	1986. 12. 17
		US4652545A	1987. 3. 24
		CA1264726A	1990. 01. 23
		DE3682319G	1991. 12. 12
WO9305878A1	1993. 04. 01	US5210061A	1993. 05. 11
		US5334307A	1994. 08. 02
CN1110304A	1995. 10. 18		
CN1350882A	2002. 05. 29		
CN1451717A	2003. 10. 29		
WO0209870A2	2002. 02. 07	EP1305112A2	2003. 05. 02
		AU200183967A	2002. 02. 13
		JP2002035590A	2002. 02. 05