



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116835621 A

(43) 申请公布日 2023. 10. 03

(21) 申请号 202310730494.8

C01F 7/441 (2022.01)

(22) 申请日 2023.06.20

C10G 45/04 (2006.01)

(71) 申请人 中化泉州石化有限公司

B01J 35/02 (2006.01)

地址 362103 福建省泉州市惠安县泉惠石化工业区内(东桥镇)

B01J 21/04 (2006.01)

申请人 中化泉州能源科技有限责任公司

B01J 35/10 (2006.01)

B01J 23/883 (2006.01)

B01J 32/00 (2006.01)

(72) 发明人 李慧胜 徐景东 艾子龙 曾晓霖
徐人威 马小波 王娇红 孟祥东
王美玲 陈伟敏

(74) 专利代理机构 福州元创专利商标代理有限公司 35100
专利代理师 刘佳 蔡学俊

(51) Int. Cl.

C01F 7/02 (2022.01)

C01F 7/021 (2022.01)

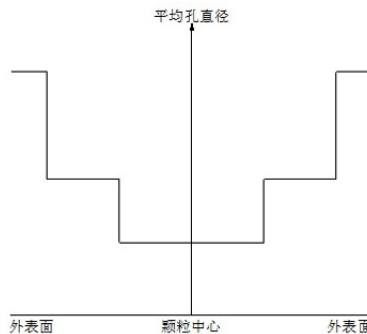
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种球形梯级孔氧化铝及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明公开了一种球形梯级孔氧化铝及其制备方法与应用,该氧化铝的平均孔直径沿球体径向从球心到外表面呈阶梯式增大,同时表层含有一定比例的100 nm以上的大孔结构。本发明通过不同晶粒尺寸的拟薄水铝石原料及模板剂组合,灵活调控球形氧化铝内部及表层的孔道直径,最终使氧化铝的孔道直径从球体中心到外表面梯级变大,形成开放式的阶梯型孔道结构,从而改善了其扩散性能,使其适于用作渣油加氢催化剂载体。



1. 一种球形梯级孔氧化铝,其特征在于:以压汞法计,所述氧化铝的孔容为0.6~1.6 mL/g,比表面积为80~250 m²/g,平均孔直径沿球体径向从球心到外表面呈阶梯式增大,其中,从球心至距离球心30-50 %球半径处的平均孔直径为10~25 nm;从距离球心30-50 %球半径处至距离球心50-80 %球半径处的平均孔直径为20~40 nm;从距离球心50-80 %球半径处至球体外表面的平均孔直径为40~60 nm,且球体外表面含有直径100 nm以上的大孔,其所对应的孔容占总孔容的20 %~60 %。

2. 一种如权利要求1所述的球形梯级孔氧化铝的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:

(1) 将拟薄水铝石PB-1与成型辅料混合均匀作为粉料A,将拟薄水铝石PB-2与成型辅料混合均匀作为粉料B,将拟薄水铝石PB-2与成型辅料及模板剂混合均匀作为粉料C;

(2) 将粉料A输送到糖衣机中,喷洒胶溶剂进行成球,当湿球平均粒径达到适当大小时,停止输送粉料A;将粉料B输送到糖衣机中,继续喷洒胶溶剂进行成球,当湿球平均粒径达到适当大小时,停止输送粉料B;再将粉料C输送到糖衣机中,继续喷洒胶溶剂进行成球,当湿球平均粒径达到适当大小时,成球结束;

(3) 将所得湿球经养生、干燥和焙烧后,得到所述球形梯级孔氧化铝。

3. 根据权利要求2所述的球形梯级孔氧化铝的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述拟薄水铝石PB-1的孔容为0.8~1.2 mL/g,比表面积为200~350 m²/g,晶粒尺寸d(120)为8~20 nm;所述拟薄水铝石PB-2的孔容为1.0~1.5 mL/g,比表面积为80~200 m²/g,晶粒尺寸d(120) ≥ 25 nm。

4. 根据权利要求2所述的球形梯级孔氧化铝的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述成型辅料选自田菁粉、淀粉、甲基纤维素、聚丙烯酰胺、多元羧酸中的一种或多种,其加入量为对应拟薄水铝石干基质量的0.3~5 %。

5. 根据权利要求2所述的球形梯级孔氧化铝的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述模板剂为聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚氨酯中的一种或多种,其加入量为拟薄水铝石PB-2干基质量的5~30 %。

6. 根据权利要求2所述的球形梯级孔氧化铝的制备方法,其特征在于:步骤(3)中所述养生的温度为10~40℃,时间为6~48 h;所述干燥的温度为50~150℃,时间为1~24 h;所述焙烧的温度为600~1000℃,时间为1~6 h。

7. 一种如权利要求1所述的球形梯级孔氧化铝在作为渣油加氢催化剂载体中的应用。

一种球形梯级孔氧化铝及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于催化剂技术领域,具体涉及一种球形梯级孔氧化铝及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 随着原油重质化、劣质化程度加深,环保法规日益严格,采用加氢技术处理渣油不仅能够将重质油转化为轻质油品、提高原油利用率,还能减少环境污染、满足环保法规的要求。因此,渣油加氢处理技术成为各炼化企业加工重质油的首选技术。

[0003] 渣油加氢技术一般包括固定床、移动床、沸腾床和浆态床等工艺技术。其中,固定床渣油加氢技术成熟度较高,应用最为广泛。在固定床渣油加氢处理技术中,可在固定床反应器前设置一个上流式反应器(UFR),以延长装置运行周期。在上流式反应器中,原料油与氢气的混合物从反应器底部向上流动通过催化剂床层,使整个催化剂床层处于微膨胀的状态,因此反应器的压力降较小,同时能够有效脱除原料油中的杂质金属(主要是Ni和V)、硫、氮等,保护下游固定床催化剂,充分发挥整体催化剂的性能,从而延长装置运行周期。通常认为上流式渣油加氢催化剂比较适宜粒度较小的球形。

[0004] 渣油中绝大部分的金属杂质主要存在于胶质和沥青质等大分子化合物中,这些化合物结构复杂、分子尺寸大,在催化剂孔道中扩散困难,因此渣油加氢处理过程是典型的内扩散控制过程,而且焦炭和脱除后的金属将在催化剂表面及孔道内沉积。为了避免沉积的金属和焦炭堵塞在催化剂表面的孔口而导致催化剂快速失活,要求上流式渣油加氢催化剂具有优良的孔道结构,其催化剂表层应具有大孔以满足沥青质等大分子化合物的扩散与传质,内部具有中孔结构以提供足够的活性表面,从而提高催化剂的反应活性并延长催化剂的使用寿命。

[0005] 专利CN 1665907A公开了一种上流式加氢催化剂,其载体由氧化铝组成,孔体积为0.6~1.1 mL/g,比表面积为110~190 m²/g,直径大于1000埃的孔小于35%以及氮脱附法峰值孔径为80~140埃,催化剂的形状为球形或椭圆形,粒度约为0.1英寸(约2.5 mm)。该催化剂的平均孔径较小,与美国专利US 5472928制备的催化剂相比,该催化剂具有较高的加氢脱硫活性和较低的加氢脱金属活性。在重质油加氢过程中,重质原料先与根据US 5472928制备的催化剂在加氢脱金属条件下接触,然后产物再与该催化剂接触进行加氢脱硫。该催化剂适宜作为加氢脱硫催化剂,需要之前级配加氢脱金属催化剂,才能延长该催化剂的使用寿命,因此,不适合在上流式反应器中单独使用。

[0006] 美国专利US 4448896公开了一种具有畅通孔道的氧化铝载体及其制备方法,其以一种拟薄水铝石为原料,炭黑粉为扩孔剂,经混捏、挤条、干燥和焙烧得到氧化铝载体。其不足是加入少量炭黑粉,易形成“墨水瓶”型孔,较难形成畅通的孔道;炭黑粉加入过多则会明显降低载体强度。

[0007] 专利CN 104646005A公开了一种具有开放式的“喇叭型”孔道结构的催化剂和制备方法,其催化剂载体孔道从颗粒中心到外表面不断变大,平均孔直径为19.0~30.0 nm。该方

法在一定程度上能够缓解催化剂孔口的堵塞问题,但催化剂表层缺少大孔,对催化剂扩散性能的改善有限,沥青质等大分子反应物质仍难以深入至催化剂颗粒的中心位置。

发明内容

[0008] 针对现有技术的不足,本发明提供了一种梯级孔氧化铝及其制备方法,该梯级孔氧化铝具有孔容大、孔径大、孔道由内到外呈阶梯式扩大的特点,同时梯级孔氧化铝表层含有一定比例100 nm以上的大孔结构,这使其扩散性能优异,因可作为催化剂载体,特别是上流式渣油加氢处理催化剂载体使用。

[0009] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

一种球形梯级孔氧化铝,以压汞法计,其孔容为0.6~1.6 mL/g,比表面积为80~250 m²/g,平均孔直径沿球体径向从球心到外表面呈阶梯式增大,其中,从球心至距离球心30~50 %球半径处的平均孔直径为10~25 nm;从距离球心30~50 %球半径处至距离球心50~80 %球半径处的平均孔直径为20~40nm;从距离球心50~80 %球半径处至球体外表面的平均孔直径为40~60 nm,且球体外表面含有直径100 nm以上的大孔,其所对应的孔容占总孔容的20%~60%。

[0010] 所述球形梯级孔氧化铝的制备方法包括如下步骤:

(1)将拟薄水铝石PB-1与成型辅料混合均匀作为粉料A,将拟薄水铝石PB-2与成型辅料混合均匀作为粉料B,将拟薄水铝石PB-2与成型辅料及模板剂混合均匀作为粉料C;

(2)将粉料A输送到糖衣机中,喷洒胶溶剂进行成球,当湿球平均粒径达到适当大小时,停止输送粉料A;然后将粉料B输送到糖衣机中,继续喷洒胶溶剂进行成球,当湿球平均粒径达到适当大小时,停止输送粉料B;再将粉料C输送到糖衣机中,继续喷洒胶溶剂进行成球,当湿球平均粒径达到适当大小时,成球结束;

(3)将所得湿球经养生、干燥和焙烧后,得到所述球形梯级孔氧化铝。

[0011] 进一步地,步骤(1)所述拟薄水铝石PB-1和PB-2可以是市售商品,也可以是现有技术中任意一种方法制备的产品,如硫酸铝法、碳化法、醇铝水解法、水热法等。

[0012] 更进一步地,所述拟薄水铝石PB-1的孔容为0.8~1.2 mL/g,比表面积为200~350 m²/g,晶粒尺寸d(120)为8~20 nm;所述拟薄水铝石PB-2的孔容为1.0~1.5 mL/g,比表面积为80~200 m²/g,晶粒尺寸d(120)≥25 nm。

[0013] 进一步地,步骤(1)中所述成型辅料选自田菁粉、淀粉、甲基纤维素、聚丙烯酰胺、多元羧酸中的一种或多种,其加入量为对应拟薄水铝石干基质量的0.3~5 %。

[0014] 进一步地,步骤(1)所述模板剂为聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚氨酯等高分子聚合物粉末中的一种或多种,其加入量为拟薄水铝石PB-2干基质量的5~30 %。

[0015] 进一步地,步骤(2)中所述胶溶剂为本领域常用的各种胶溶剂,其可以是铝溶胶和/或硅溶胶,也可以是无机酸和/或有机酸溶液,其中无机酸和/或有机酸的质量浓度为2~20 %,所述无机酸可以是硝酸、磷酸、盐酸、硫酸中的一种或几种,优选为硝酸,所述有机酸可以是草酸、乙酸、柠檬酸中的一种或几种。

[0016] 进一步地,步骤(3)中所述养生的温度为10~40℃,时间为6~48 h。

[0017] 进一步地,步骤(3)中所述干燥的温度为50~150℃,时间为1~24 h。

[0018] 进一步地,步骤(3)中所述焙烧的温度为600~1000℃,时间为1~6 h。

[0019] 上述所得球形梯级孔氧化铝可用于作为渣油加氢催化剂载体,尤其是上流式渣油加氢处理催化剂载体。

[0020] 本发明的显著优势在于:

本发明中所得氧化铝的孔道结构呈阶梯式分布,其表层的大孔结构能够满足大分子化合物的扩散与传质,减少反应在表层的发生,避免脱除的金属和积碳堵塞在孔口;中层较大的介孔结构能够有效促进反应过程,使金属和积碳沉积在催化剂的内部,同时有利于脱除金属后变小的化合物分子进一步扩散至内层;内层较小的介孔结构具有较大的比表面积,能够为反应提供足够的场所,反应后的产物分子因外层的大孔结构又能迅速地扩散出去。因此,本发明制备的氧化铝扩散性能优异,特别适合作为上流式渣油加氢处理催化剂载体使用。

[0021] 本发明所提供的制备方法简单,工艺流程简短,并且各层厚度可灵活调节、易于控制,易在工业上实际应用。

附图说明

[0022] 图1为本发明所制备球形梯级孔氧化铝的孔径径向分布示意图。

具体实施方式

[0023] 一种球形梯级孔氧化铝,其制备包括如下步骤:

(1)将拟薄水铝石PB-1与成型辅料混合均匀作为粉料A,将拟薄水铝石PB-2与成型辅料混合均匀作为粉料B,将拟薄水铝石PB-2与成型辅料及模板剂混合均匀作为粉料C;

(2)将粉料A输送到糖衣机中,喷洒胶溶剂进行成球,当湿球平均粒径达到适当大小时,停止输送粉料A;然后将粉料B输送到糖衣机中,继续喷洒胶溶剂进行成球,当湿球平均粒径达到适当大小时,停止输送粉料B;再将粉料C输送到糖衣机中,继续喷洒胶溶剂进行成球,当湿球平均粒径达到适当大小时,成球结束;

(3)将所得湿球经10~40℃养生6~48 h后,于50~150℃干燥1~24 h,再经600~1000℃焙烧1~6 h,得到所述球形梯级孔氧化铝。

[0024] 其中,步骤(1)中所述成型辅料选自田菁粉、淀粉、甲基纤维素、聚丙烯酰胺、多元羧酸中的一种或多种,其加入量为对应拟薄水铝石干基质量的0.3~5%。所述模板剂为聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚氨酯等高分子聚合物粉末中的一种或多种,其加入量为拟薄水铝石PB-2干基质量的5~30%。

[0025] 为了使本发明所述的内容更加便于理解,下面结合具体实施方式对本发明所述的技术方案做进一步的说明,但是本发明不仅限于此。

[0026] 实施例1

(1)称取1000 g拟薄水铝石PB-1(孔容为1.0 mL/g,比表面积为220 m²/g,晶体尺寸d(120)为15 nm)和25 g田菁粉,将其混合均匀得到粉料A;称取1000 g拟薄水铝石PB-2(孔容为1.2 mL/g,比表面积为120 m²/g,晶体尺寸d(120)为40 nm)和25 g田菁粉,将其混合均匀得到粉料B;称取1000 g拟薄水铝石PB-2、25 g田菁粉和70g聚乙烯粉末,将其混合均匀得到粉料C1。

[0027] (2)将20 g柠檬酸和35 g硝酸加入到1000 g水中,搅拌混合均匀得到胶溶剂P1。

[0028] (3)将粉料A输送到糖衣机中,喷洒胶溶剂P1进行滚动成球,当湿球平均粒径达到1.5 mm时,停止输送粉料A;然后将粉料B输送到糖衣机中并继续喷洒胶溶剂P1进行成球,当湿球平均粒径达到3.0 mm时,停止输送粉料B;再将粉料C1输送到糖衣机中并继续喷洒胶溶剂P1进行成球,当湿球平均粒径达到4.0 mm时,成球结束。

[0029] (4)将湿球在室温下养生24 h,然后在80 °C干燥6 h,最后在650 °C焙烧4 h,得到氧化铝样品S1。

[0030] 实施例2

(1)称取1000 g拟薄水铝石PB-1(孔容为1.0 mL/g,比表面积为220 m²/g,晶体尺寸d(120)为15 nm)和25 g田菁粉,将其混合均匀得到粉料A;称取1000 g拟薄水铝石PB-2(孔容为1.2 mL/g,比表面积为120 m²/g,晶体尺寸d(120)为40 nm)和25 g田菁粉,将其混合均匀得到粉料B;称取1000 g拟薄水铝石PB-2、25 g田菁粉和80 g聚乙烯粉末,将其混合均匀得到粉料C2。

[0031] (2)将30 g柠檬酸和35 g硝酸加入到980 g水中,搅拌混合均匀得到胶溶剂P2。

[0032] (3)将粉料A输送到糖衣机中,喷洒胶溶剂P2进行滚动成球,当湿球平均粒径达到1.6 mm时,停止输送粉料A;然后将粉料B输送到糖衣机中并继续喷洒胶溶剂P2进行成球,当湿球平均粒径达到2.8 mm时,停止输送粉料B;再将粉料C2输送到糖衣机中并继续喷洒胶溶剂P2进行成球,当湿球平均粒径达到4.0 mm时,成球结束。

[0033] (4)将湿球在室温下养生24 h,然后在80 °C干燥6 h,最后在680 °C焙烧4 h,得到氧化铝样品S2。

[0034] 实施例3

(1)称取1000 g拟薄水铝石PB-1(孔容为1.0 mL/g,比表面积为220 m²/g,晶体尺寸d(120)为15 nm)和25 g田菁粉,将其混合均匀得到粉料A;称取1000 g拟薄水铝石PB-2(孔容为1.2 mL/g,比表面积为120 m²/g,晶体尺寸d(120)为40 nm)和25 g田菁粉,将其混合均匀得到粉料B;称取1000 g拟薄水铝石PB-2、25 g田菁粉和90 g聚乙烯粉末,将其混合均匀得到粉料C3。

[0035] (2)将30 g柠檬酸和40 g硝酸加入到980 g水中,搅拌混合均匀得到胶溶剂P3。

[0036] (3)将粉料A输送到糖衣机中,喷洒胶溶剂P3进行滚动成球,当湿球平均粒径达到1.8 mm时,停止输送粉料A;然后将粉料B输送到糖衣机中并继续喷洒胶溶剂P3进行成球,当湿球平均粒径达到3.2 mm时,停止输送粉料B;再将粉料C3输送到糖衣机中并继续喷洒胶溶剂P3进行成球,当湿球平均粒径达到4.0 mm时,成球结束。

[0037] (4)将湿球在室温下养生24 h,然后在80 °C干燥6 h,最后在680 °C焙烧4 h,得到氧化铝样品S3。

[0038] 对比例1

(1)称取1000 g拟薄水铝石PB-1(孔容为1.0 mL/g,比表面积为220 m²/g,晶体尺寸d(120)为15 nm)和25 g田菁粉,将其混合均匀得到粉料A。

[0039] (2)将20 g柠檬酸和35 g硝酸加入到1000 g水中,搅拌混合均匀得到胶溶剂P1。

[0040] (3)将粉料A输送到糖衣机中,喷洒胶溶剂P1进行滚动成球,当湿球平均粒径达到4.0 mm时,成球结束。

[0041] (4)将湿球在室温下养生24 h,然后在80 °C干燥6 h,最后在650 °C焙烧4 h,得到

氧化铝样品CS-1。

[0042] 对比例2

(1)称取1000 g拟薄水铝石PB-1(孔容为1.0 mL/g,比表面积为220 m²/g,晶体尺寸d(120)为15 nm)和25 g田菁粉,将其混合均匀得到粉料A;称取1000 g拟薄水铝石PB-2(孔容为1.2 mL/g,比表面积为120 m²/g,晶体尺寸d(120)为40 nm)和25 g田菁粉,将其混合均匀得到粉料B。

[0043] (2)将20 g柠檬酸和35 g硝酸加入到1000 g水中,搅拌混合均匀得到胶溶剂P1。

[0044] (3)将粉料A输送到糖衣机中,喷洒胶溶剂P1进行滚动成球,当湿球平均粒径达到1.5mm时,停止输送粉料A;然后将粉料B输送到糖衣机中并继续喷洒胶溶剂P1进行成球,当湿球平均粒径达到4.0 mm时,成球结束。

[0045] (4)将湿球在室温下养生24 h,然后在80 °C干燥6 h,最后在650 °C焙烧4 h,得到氧化铝样品CS-2。

[0046] 1. 实施例及对比例所得氧化铝的物化性质列于表1。

[0047] 氧化铝从球心到外表面不同部分的平均孔直径的测定方法为:在成球过程中,当球形载体生长到一定粒径时,取出样品进行养生、干燥和焙烧,采用物理吸附、压汞等分析方法测定样品的孔容、比表面积和平均孔直径,由样品总的孔容和表面积等于各部分之和的关系,计算出从球心至外表面不同部分的平均孔直径。

[0048] 表1 实施例及对比例所得氧化铝样品的物化性质

氧化铝样品	S1	S2	S3	CS-1	CS-2
比表面积, m ² /g	144	148	143	170	147
孔容, mL/g	1.10	1.08	1.11	0.65	0.78
平均孔直径, nm	26.4	25.4	25.7	15.3	21.2
内层位置	球心 -37.5%R*	球心 -40%R	球心 -45%R	/	球心-37.5%R
中层位置	37.5%-75%R	40%-70%R	45%-80%R	/	/
外层位置	75%R- 外表面	70%R- 外表面	80%R- 外表面	/	37.5%R-外表 面
内层平均孔直径, nm	15.5	15.3	15.2	/	15.5
中层平均孔直径, nm	27.8	27.8	27.6	/	/
外层平均孔直径, nm	45.6	47.2	50.2	/	27.5
孔容比例(孔径> 100nm), %	24	27	31	0	0

*R 为球形氧化铝的颗粒半径

[0049] 由表1可知,实施例制备的氧化铝具备开放的呈阶梯形增大的孔道结构,且孔容、孔径更大,同时具有相当比例的100nm以上的孔道结构,外层孔径明显大于内部的孔径,孔道更为开阔。

[0050] 2. 采用实施例及对比例所得氧化铝作为载体,采用相同方法负载活性金属,使相

应催化剂均含有5 wt%的MoO₃和1 wt%的NiO。然后在200 mL渣油加氢小试装置上对所得催化剂的脱金属性能进行评价。其所用原料渣油硫含量为4.27 wt%，氮含量为2870 ppm，镍含量为28 ppm，钒含量为85 ppm。催化剂装填体积为100 mL。评价前采用湿法预硫化对催化剂进行预硫化。反应条件为：反应温度380℃，氢分压15 MPa，液时空速为1.0 h⁻¹，氢油体积比为760。评价各例催化剂的工艺条件均相同。

[0051] 采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定反应前后油品中镍和钒的含量(具体方法参见GB/T 37160)。按照下列公式计算各催化剂的脱金属率，各氧化铝载体制备的催化剂的评价结果见表2。

$$[0052] \quad \text{脱金属率} = \frac{\text{原料(Ni + V)含量} - \text{产品(Ni + V)含量}}{\text{原料(Ni + V)含量}} \times 100\%。$$

[0053] 表2 实施例及对比例所得氧化铝为载体制备的催化剂的脱金属率测定结果

载体编号	S1	S2	S3	CS-1	CS-2
运行 300 h 后脱金属率, %	66	67	68	48	56
运行 1500 h 后脱金属率, %	62	64	65	38	48
运行 3000 h 后脱金属率, %	58	60	62	25	36

[0054] 表2结果表明，利用实施例所制备氧化铝为载体制备的催化剂具有更高的脱金属活性和更优的活性稳定性。

[0055] 以上所述仅为本发明的较佳实施例，凡依本发明申请专利范围所做的均等变化与修饰，皆应属本发明的涵盖范围。

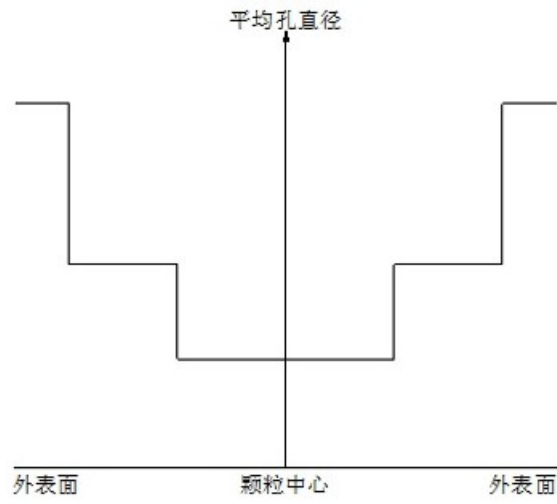


图1