



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107456961 B

(45) 授权公告日 2020.12.11

(21) 申请号 201710769536.3

B01J 27/19 (2006.01)

(22) 申请日 2013.06.20

C10G 45/08 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107456961 A

(43) 申请公布日 2017.12.12

(30) 优先权数据

61/662003 2012.06.20 US

(62) 分案原申请数据

201380043739.4 2013.06.20

(73) 专利权人 先进炼制技术有限公司

地址 美国马里兰州

(72) 发明人 何蓉 S.普勒查

M.S.克里什纳穆尔蒂 B.M.帕特尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 李进 万雪松

(56) 对比文件

US 2011218097 A1,2011.09.08

US 4465790 A,1984.08.14

EP 0339640 A1,1989.11.02

CN 101199935 A,2008.06.18

Victor Santes et al..Catalytic

hydrotreating of heavy gasoil FCC feed on

alumina-titania-supported NiMo catalysts.

《Applied Catalysis A:General》.2004,第281

卷(第1-2期),p121-128.

S.K. Maity et al..Alumina-titania

binary mixed oxide used as support of

catalysts for hydrotreating of Maya heavy

crude.《Applied Catalysis A:General》.2003,

第244卷(第1期),p141-153.

审查员 柳杨璐

(51) Int.Cl.

B01J 21/06 (2006.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

包含二氧化钛的改进残油加氢处理催化剂

(57) 摘要

本发明涉及包含二氧化钛的改进残油加氢处理催化剂。本发明公开改进的催化剂载体、负载型催化剂和制备和使用用于残油烃原料加氢脱硫的催化剂的方法。催化剂载体包含具有5%重量或更小二氧化钛的二氧化钛-氧化铝,并且其孔体积的大于70%在具有70Å-130Å直径的孔中,且孔体积的小于2%在具有高于1000Å直径的孔中。从载体制备的催化剂包含负载于二氧化钛-氧化铝载体上的第6、9和10族金属或金属化合物和任选的磷。本发明的催化剂显示在加氢处理过程中提高的硫和MCR转化率。

1. 一种用于制备使残油烃原料加氢脱硫所用的催化剂的方法,所述方法包括:用包含至少一种催化剂或催化剂前体以及磷化合物的水溶液浸渍多孔挤出载体,所述载体包含具有基于二氧化钛-氧化铝总重量5%重量或更少的二氧化钛的胶化的共沉淀二氧化钛-氧化铝粉末形成的二氧化钛-氧化铝挤出物,所述载体具有0.5至1.0立方厘米/克的总孔体积;至少70%总孔体积在具有70Å-130Å直径的孔中;小于5%总孔体积具有直径高于300Å的孔,通过氮孔隙率法测定;通过汞透入孔隙率法测定,小于2%总孔体积在具有高于1000Å直径的孔中,所述催化剂或催化剂前体选自周期表第6族金属、周期表第9族金属、周期表第10族金属及其组合的化合物,所述磷化合物的量提供基于催化剂组合物总重量的按元素磷计算的0.22至3.0%重量磷的磷浓度,所述化合物可热分解成其相应的金属氧化物;随后将所得经浸渍载体干燥并煅烧,以提供负载型催化剂。

2. 一种通过权利要求1的方法制备的催化剂。

3. 一种适用于使残油烃原料加氢脱硫的催化剂,所述催化剂包含:

a) 载体,所述载体包括具有基于二氧化钛-氧化铝总重量5%重量或更少的二氧化钛的共沉淀二氧化钛-氧化铝;和

b) 至少一种催化剂,所述催化剂包含选自周期表第6族金属、周期表第9族金属、周期表第10族金属及它们的组合的金属,以及磷化合物,所述磷化合物的量提供基于催化剂组合物总重量的按元素磷计算的0.22至3.0%重量磷的磷浓度,

其中所述载体特征为

(i) 具有0.5至1.0立方厘米/克的总孔体积;

(ii) 至少70%总孔体积在具有70Å-130Å直径的孔中;

(iii) 小于5%总孔体积在具有高于300Å直径的孔中,通过氮孔隙率法测定;

(iv) 通过汞透入孔隙率法测定,小于2%总孔体积在具有高于1000Å直径的孔中。

4. 权利要求3的催化剂,其中所述载体包含至少90%重量共沉淀二氧化钛-氧化铝。

5. 权利要求3的催化剂,其中共沉淀二氧化钛-氧化铝中存在的二氧化钛的量为基于所述二氧化钛-氧化铝总重量小于5%重量的量。

6. 权利要求3的催化剂,其中共沉淀二氧化钛-氧化铝中存在的二氧化钛的量为基于所述二氧化钛-氧化铝总重量0.3至4.5%重量二氧化钛的量。

7. 权利要求3的催化剂,其中(a)载体总孔体积的至少79%在具有70Å-130Å直径的孔中;或(b)总孔体积的0.40%至1.5%在具有高于1000Å直径的孔中;或者同时满足(a)和(b)。

8. 权利要求3的催化剂,其中所述至少一种催化剂包含选自钴、镍、钼及其组合的金属。

9. 权利要求3的催化剂,其中磷浓度为基于催化剂组合物总重量的按元素磷计算的0.22至1.95%重量磷。

10. 权利要求3的催化剂,其中磷浓度为基于催化剂组合物总重量的按元素磷计算的0.26至1.95%重量磷。

11. 一种加氢处理含硫的残油烃原料的方法,所述方法包括使所述残油原料与权利要求3的催化剂在加氢脱硫过程条件下接触,并产生具有与残油烃原料相比降低的硫含量的加氢处理残油烃馏分。

12. 权利要求11的方法,其中使所述残油烃原料与所述催化剂在300℃至450℃反应温度、120巴至200巴氢压力、250NL/L至1400NL/L H₂:油比和0.2hr⁻¹至2.0hr⁻¹的空间速度下接触。

包含二氧化钛的改进残油加氢处理催化剂

[0001] 本申请是申请日为2013年6月20日,申请号为201380043739.4,发明名称为“包含二氧化钛的改进残油加氢处理催化剂”的发明专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请交叉引用

[0003] 本申请要求2012年6月20日提交的美国临时专利申请61/662,003号的提交日的权益,其标题为“IMPROVED RESID HYDROTREATING CATALYST CONTAINING TITANIA”(包含二氧化钛的改进残油加氢处理催化剂),其公开内容通过引用结合到本文中。

发明领域

[0004] 本发明涉及残油进料流的催化加氢处理。具体地讲,本发明涉及制备改进的催化剂载体的方法,用载体制备的改进加氢脱硫催化剂,和用前述催化剂使烃原料加氢脱硫同时降低经处理原料的微残炭含量的方法。

[0005] 发明背景

[0006] 烃原料通常作为燃料燃烧。在这些烃原料含硫时,原料燃烧产生硫氧化物气体形式的大气污染物。在炼油工业中,经常期望通过加氢处理降低馏分硫含量使含硫的油和馏分(例如,重油和残油)提高品质。

[0007] 在加氢处理过程中,使烃原料与加氢转化催化剂在氢存在下在高压和高温接触。在加氢处理过程中使用的催化剂一般包含选自周期表第6、9和10族的催化活性金属,且一般负载于主要由氧化铝制成的载体上。为了实现脱硫,典型操作条件加氢处理方法包括300℃至480℃反应区域温度、20至200bar压力、90至2500标准升氢气/升(Nl/l)油进料的氢进料速率和主要在氧化铝载体上的催化剂(例如镍或钴和钼或钨)。

[0008] 除了使重油或残油原料提高品质以减少硫外,非常期望使烃原料提高品质以提供低残炭。

[0009] 残炭为烃形成焦炭的倾向的度量。以%重量表示,残炭可按微残炭(MCR)测定。加氢处理残油原料中的MCR含量是重要参数,因为加氢处理残油通常作为到焦化器或流化催化裂化(FCC)单元的进料。降低经加氢处理残油中的MCR含量降低焦化器中产生的低值焦炭量,并且提高FCC单元中产生的汽油量。

[0010] 为此目的,仍需要研发催化剂组合物,所述催化剂组合物提供优良的重油和残油原料加氢脱硫,同时在加氢处理过程中提供提高的MCR转化率。

[0011] 发明概述

[0012] 本发明基于以下发现:与用具有相同或基本相同孔分布的氧化铝载体制备的催化剂来加氢脱硫相比,使用具有规定孔分布的共沉淀二氧化钛-氧化铝载体意外地提供一种用于在加氢处理过程期间使烃原料(特别是残油原料)加氢脱硫的改进催化剂。

[0013] 另外,本发明的催化剂提供在残油馏分中降低的MCR含量。用本发明的催化剂从加氢处理过程得到的烃馏分有利地显示与起始烃原料的MCR含量相比降低的MCR含量。另外,与用具有相同或基本相同孔分布且从只包含氧化铝的载体制备的加氢脱硫催化剂得到的MCR含量比较时,用本发明的催化剂从加氢处理过程得到的烃馏分意外地显示降低的MCR含

量。

[0014] 在本发明的一个方面,本发明提供一种用于制备改进的加氢脱硫催化剂的催化剂载体。催化剂载体包括具有基于二氧化钛-氧化铝总重量5%重量或更少的二氧化钛的共沉淀二氧化钛-氧化铝,并且具有孔分布,使得其孔体积的至少70%体积在具有约70Å-约130Å直径的孔中,小于5%孔体积在具有高于300Å直径的孔中,小于2%孔体积在具有高于1000Å直径的孔中。

[0015] 在本发明的另一个方面,本发明提供一种用于制备改进加氢脱硫催化剂的方法。催化剂从一种催化剂载体材料制备,所述催化剂载体材料包括具有基于二氧化钛-氧化铝总重量5%重量或更少的二氧化钛的共沉淀二氧化钛-氧化铝。通过在本发明的载体上浸渍催化活性的第6、9和10族金属或前体金属化合物和任选的磷化合物,制备本发明的催化剂。

[0016] 在本发明的另一个方面,本发明提供用于在加氢处理过程期间降低残油烃进料中硫含量的改进加氢脱硫催化剂。

[0017] 在本发明的另一个方面,本发明提供改进的加氢处理催化剂,所述催化剂有能力在加氢处理过程期间降低残油烃原料中硫含量,同时降低加氢处理馏分中微残炭(MCR)含量。

[0018] 本发明也提供制备具有不同孔径分布的共沉淀二氧化钛-氧化铝载体的方法。

[0019] 在本发明的另一个方面,本发明提供使用本发明的负载型催化剂组合物的改进加氢处理方法。

[0020] 以下更详细地描述本发明的这些和其它方面。

[0021] 发明详述

[0022] 本发明一般提供催化剂组合物,所述催化剂组合物包含负载于共沉淀二氧化钛-氧化铝载体上的周期表第6、9和10族金属的催化活性金属或前体金属化合物和任选的磷化合物。在本发明的一个实施方案中,用于制备本发明催化剂的载体材料包括包含基于二氧化钛-氧化铝组合物总重量5%重量或更少的二氧化钛的二氧化钛-氧化铝。在本发明的另一个实施方案中,载体材料包含基于二氧化钛-氧化铝组合物总重量小于5%重量的二氧化钛。在本发明的另一个实施方案中,载体材料包含基于二氧化钛-氧化铝组合物总重量约0.3至约4.5%重量的二氧化钛。

[0023] 本发明的二氧化钛-氧化铝载体一般包含至少90%重量本文所述的共沉淀二氧化钛-氧化铝。优选载体材料包含至少95%重量、最优选大于99%重量二氧化钛-氧化铝,所述重量百分数基于载体的总重量百分数。因此,载体材料可“基本”由本文所述共沉淀二氧化钛-氧化铝组成。本文关于载体材料组合物所用的短语“基本由...组成”在本文中用来表示载体材料可包含共沉淀二氧化钛-氧化铝和其它组分,其条件为这些其它组分不实质作用或影响最终加氢转化催化剂组合物的催化性质。

[0024] 本发明的二氧化钛-氧化铝载体有利地具有特定的表面积、孔体积和孔体积分布性质。

[0025] 按照本发明意图,孔体积可用氮孔隙率法和汞透入孔隙率法测定。一般地,具有1000Å或更小直径的孔用氮孔隙率法测定,而具有大于1000Å直径的孔用汞透入孔隙率法测定。

[0026] 本文所述孔体积为在饱和蒸气压吸附进入样品孔结构的液体的体积,假定吸附的

液体具有与液体体积密度相同的密度。用于氮孔隙率法的液体为液氮。通过氮物理吸附测定孔体积的程序公开和描述于D. H. Everett和F. S. Stone, *Proceedings of the Tenth Symposium of the Colston Research Society*, Bristol, England: Academic Press, March 1958, 109-110页。

[0027] 本发明中所述氧化铝载体材料的孔体积汞测定和孔径分布可用能够在大气压至约4000bar压力范围以 $\theta=140^\circ$ 接触角和0.49N/m汞表面张力在室温测定的任何适合汞孔隙率测定仪得到。

[0028] 本文定义的表面积通过BET表面积分析测定。测定表面积的BET方法由Brunauer, Emmett和Teller在*J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319详细描述,所述文献通过引用结合到本文中。

[0029] 本发明的二氧化钛-氧化铝载体的表面积为约 $180\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $300\text{m}^2/\text{g}$ 。在本发明的优选实施方案中,二氧化钛-氧化铝载体的表面积为约 $220\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $280\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0030] 本发明的二氧化钛-氧化铝载体具有约 $0.5\text{cc}/\text{g}$ 至约 $1.1\text{cc}/\text{g}$ 的总孔体积。在本发明的优选实施方案中,载体的总孔体积为约 $0.6\text{cc}/\text{g}$ 至约 $0.8\text{cc}/\text{g}$ 。

[0031] 本发明的载体具有不同的孔体积分布,使得通过氮孔隙率法测定,一般至少70%总孔体积具有约 70\AA - 130\AA 直径的孔,小于5%总孔体积具有高于 300\AA 直径的孔,通过汞透入孔隙率法测定,小于2%总孔体积具有直径高于 1000\AA 的孔。

[0032] 在本发明的一个实施方案中,共沉淀二氧化钛-氧化铝载体的至少79%总孔体积具有约 70\AA - 130\AA 直径的孔。

[0033] 在本发明的另一个实施方案中,共沉淀二氧化钛-氧化铝载体的约0.4至约1.5%总孔体积具有高于 1000\AA 直径的孔。

[0034] 通过使含水硫酸铝和足以在共沉淀二氧化钛-氧化铝粉末中提供5%重量或更少二氧化钛的硫酸氧钛量共沉淀,制备本发明的二氧化钛-氧化铝载体。根据此实施方案,将硫酸铝和硫酸氧钛与包含铝酸钠的含水流混合,并保持在约7.5至约10.0的pH和约 50°C 至约 80°C 温度,以沉淀二氧化钛-氧化铝粉末。将沉淀的粉末过滤,用水洗涤,在约 150°C 至约 250°C 温度干燥,直至得到通过水分分析仪在 955°C 分析具有20%重量至40%重量水分含量的粉末。

[0035] 随后,用胶化剂处理经干燥二氧化钛-氧化铝粉末,以使氧化铝粉末胶化。适合的胶化剂包括但不限于强一元酸(例如硝酸、盐酸等)、有机酸(例如甲酸、乙酸、丙酸等)和含水碱(例如,氢氧化铵等)。然后挤出胶化氧化铝粉末,并在约 100°C 至约 150°C 温度干燥约30分钟至约3小时。

[0036] 随后在约 500°C 至 900°C 温度煅烧经干燥挤出物约1小时至约3小时,以得到具有所需孔结构的最终载体。优选在约 650°C 至约 870°C 温度煅烧经干燥挤出物约1小时至约2小时,以得到最终载体。

[0037] 本发明的挤出载体可具有各种几何形式,例如圆筒、环和对称和/或不对称多叶形,例如三叶形或四叶形。挤出物的名义尺寸可以变化。直径通常为约1mm至约3mm,长度为约1mm至约30mm。在本发明的一个实施方案中,直径为约1.1mm至约1.2mm,长度为约2mm至约6mm。催化剂领域的技术人员应了解,从载体制备的催化剂颗粒具有与载体相似的大小和形状。

[0038] 通过使二氧化钛-氧化铝载体与至少一种催化活性金属或前体金属化合物的水溶液接触,以在载体上均匀分布所需金属,制备本发明的催化剂。优选金属和/或金属前体遍布载体的孔均匀分布。在本发明的一个优选实施方案中,通过用所需催化活性金属或前体化合物的水溶液浸渍催化剂载体到初湿,制备催化剂。

[0039] 可用于制备本发明催化剂组合物的催化活性金属和/或前体金属化合物包括但不限于选自周期表第6族、周期表第9族、周期表第10族及其组合的金属或金属化合物。优选的第6族金属包括但不限于钼和钨。优选的第9和10族金属包括但不限于钴和镍。

[0040] 在本发明的一个优选实施方案中,镍和钼催化剂的组合是优选的。在本发明的一个更优选的实施方案中,所得催化剂包含约5.0至约12.0%重量浓度Mo和约1.0至约6.0%重量浓度Ni,所述%重量基于催化剂组合物总重量。

[0041] 第9和10族金属的适合前体金属化合物包括但不限于金属盐,例如硝酸盐、乙酸盐等。第6族金属的适合前体金属化合物包括但不限于钼酸铵、钼酸、三氧化钼等。

[0042] 预期用于本发明载体的催化活性金属优选以金属的氧化物和/或硫化物的形式使用。优选催化活性金属以氧化物的形式使用。

[0043] 本发明的催化剂组合物也可包含磷组分。在此情况下,除了所需的催化活性金属或前体金属化合物外,浸渍溶液也可包含磷化合物,例如磷酸、磷酸盐等。按元素磷计算,基于催化剂组合物总重量最高约3.5%重量的磷浓度适用于本发明的催化剂。在本发明的一个优选实施方案中,按元素磷计算,基于催化剂组合物总重量约0.3至约3.0%重量磷的磷浓度可用于本发明的催化剂。

[0044] 在用催化活性金属或前体化合物的水溶液处理载体后,催化剂任选在约100℃至约200℃温度干燥约30分钟至约2小时。随后,将经干燥催化剂以足够使至少部分、优选所有的金属组分或前体转化成氧化物形式的温度和时间煅烧。在本发明的一个实施方案中,催化剂在约300℃至约600℃温度煅烧约30分钟至约3小时。在本发明的一个优选实施方案中,催化剂在约450℃至约550℃温度煅烧约1小时至约2小时。

[0045] 本领域的技术人员应清楚,用于催化剂载体上负载催化活性金属的浸渍方法有宽范围的变化。可应用多个浸渍步骤,或者浸渍溶液可包含要沉积的一种或多种组分或前体或其一部分。可用浸涂方法、喷雾方法等代替浸渍技术。在多次浸渍、浸涂等的情况下,可在步骤之间进行干燥和/或煅烧。

[0046] 本发明的催化剂显示在加氢处理过程期间残油原料加氢脱硫的提高了的催化活性和稳定性。本发明的催化方法基本上指向残油原料,与瓦斯油原料相反。残油一般具有大于10ppm金属,而瓦斯油几乎总是具有小于10ppm金属含量。因此,可用于本发明的典型原料为“重油”,包括但不限于原油常压蒸馏塔底物(常压蒸馏重油(reduced crude oil)或常压塔残油)或真空蒸馏塔底物(减压残油(vacuum residua))。相信金属作为有机金属化合物存在,可采用卟啉或螯合物类型结构,但本文所指金属的浓度按ppm纯金属计算。

[0047] 本发明的催化剂在加氢脱硫条件下在加氢处理过程期间提供增加的微残炭(MCR)转化率。因此,得到的加氢脱硫馏分显示与起始残油原料的MCR含量相比降低的MCR含量。另外,与可用由只包含氧化铝或包含氧化铝与其它耐高温无机材料(例如,二氧化硅和氧化镁)组合的载体制备的加氢脱硫催化剂得到的MCR比较,用本发明的催化剂得到的加氢处理馏分意外地显示降低的MCR。

[0048] 可在设备中在加氢脱硫过程条件下进行利用本发明催化剂组合物的加氢处理方法,由此使催化剂组合物与所述包含残油的原料和包含游离氢的气体实现紧密接触,以产生具有降低硫含量的含烃馏分。在本发明的一个优选实施方案中,用固定催化剂床进行加氢处理过程。加氢处理方法可按分批法或连续法用一个或多个固定催化剂床或多个固定床反应器并联或串联进行。

[0049] 可用于本发明的典型加氢脱硫过程条件包括但不限于约300℃-约450℃的温度、约120-约200bar的氢压力、约250-约1400 Nl/l (标准升氢气/升油进料)的H₂:油(或残油烃原料)比率和约0.2-约2.0的空间速度(hr⁻¹)。在本发明的一个实施方案中,用于烃原料加氢脱硫过程的操作条件包括约371℃至约388℃的反应区域温度、约138至约158bar的氢压力和约880至约900标准升/升油进料的氢进料速率。

[0050] 为了进一步说明本发明及其优点,给出以下具体实施例。这些实施例作为所要求保护的本发明的具体说明给出。然而,应了解,本发明不旨在限于在实施例中所述的具体细节。

[0051] 除非另外说明,否则涉及固体组成或浓度的实施例和说明书其余部分中的所有份数和百分比均以重量计。然而,除非另外说明,否则涉及气体组成的实施例和说明书其余部分中的所有份数和百分比均以摩尔浓度或体积计。

[0052] 另外,在说明书或权利要求书中列举的任何数字范围,如表示特定组的性质、测量单位、条件、物理状态或百分比的数字范围,均旨在通过引用或以其他方式明确地逐字结合到本文中,任何数字均落在此范围内,包括在如此列举的任何范围内的数字的任何子集。除非另外说明或与公开内容不一致,本文所述的所有范围包括端点,包括描述两个值“之间”的范围的端点。

实施例

[0053] 实施例1

[0054] 将硫酸铝溶液、硫酸氧钛溶液和水混合,以形成包含3.4%铝和0.45%钛的50加仑溶液。将此硫酸铝和硫酸氧钛溶液加到63℃包含165加仑水底料的共沉淀罐(strike tank)。同时向共沉淀罐加入包含12%铝的铝酸钠水溶液,以使浆料pH保持在8.4。在所有硫酸铝和硫酸氧钛溶液加入后,铝酸钠溶液流继续,以使浆料pH达到9.2。

[0055] 将浆料过滤,以分离出二氧化钛-氧化铝混合物,随后在过滤带上洗涤,以去除残余钠和硫酸盐。然后将所得滤饼喷雾干燥,以得到包含3.5g二氧化钛/100g二氧化钛-氧化铝的二氧化钛-氧化铝粉末。

[0056] 实施例2

[0057] 将在实施例1中得到的二氧化钛-氧化铝(5000g)与52g浓硝酸(70%)和5107g水经85分钟混合成湿混合物。然后将此湿混合物用4英寸挤出机挤成不对称四叶形挤出物(名义直径0.05")。将挤出物在120℃干燥过夜,随后在650℃以8升/分钟空气流量煅烧1小时。

[0058] 经煅烧挤出物具有以下性质:表面积263m²/g;总孔体积0.714 cc/g;在具有70-130Å直径的孔中的孔体积为总孔体积的79%;在具有高于300Å直径的孔中的孔体积为总孔体积的1.2%;在具有高于1000Å直径的孔中的孔体积为总孔体积的0.52%。经煅烧二氧化钛-氧化铝载体包含3.5%重量二氧化钛。

[0059] 实施例3

[0060] 用包含11.4%Mo、3.1%Ni和0.3%P的金属水溶液浸渍如实施例2中所述制备的二氧化钛-氧化铝催化剂载体。用水中的三氧化钼、碳酸镍和磷酸制备水溶液。将湿挤出物转入马弗盘(muffle tray),并用穿孔铝箔覆盖。将马弗盘放在120℃烘箱中过夜。

[0061] 然后将经干燥挤出物在538℃以8升/分钟空气流速煅烧30分钟。完成的催化剂标记为催化剂A,催化剂A包含9.60%钼、2.52%镍、1.75%钛和0.26%磷。催化剂的性质描述于以下表1中。

[0062] 实施例4

[0063] 用包含11.8%Mo、3.2%Ni和2.6%P的金属水溶液浸渍如实施例2中所述制备的二氧化钛-氧化铝催化剂载体。从三氧化钼、碳酸镍和磷酸制备溶液。将湿挤出物转入马弗盘,并用穿孔铝箔覆盖。将马弗盘放在120℃烘箱中过夜。

[0064] 然后将经干燥挤出物在538℃以8升/分钟空气流速煅烧30min。完成的催化剂标记为催化剂B,催化剂B包含9.52%钼、2.49%镍、1.78%钛和1.95%磷。催化剂的性质描述于以下表1中。

[0065] 实施例5

[0066] 如实施例1中所述制备二氧化钛-氧化铝粉末,不同之处在于共沉淀罐包含234加仑水底料。最终二氧化钛-氧化铝粉末包含4.1g二氧化钛/100g二氧化钛-氧化铝。如实施例2中所述制备二氧化钛-氧化铝载体,不同之处在于在挤出、干燥和煅烧前,将5000g粉末与136g浓硝酸和5275g水只混合60分钟。

[0067] 经煅烧挤出物具有以下性质:表面积 $267\text{m}^2/\text{g}$;总孔体积 0.674cc/g ;在具有70-130 Å直径的孔中的孔体积为总孔体积的71%;在具有高于300Å直径的孔中的孔体积为总孔体积的1.78%;在具有高于1000Å直径的孔中的孔体积为总孔体积的0.73%。

[0068] 用包含11.4%Mo、3.1%Ni和0.3%P的金属水溶液浸渍二氧化钛-氧化铝催化剂载体,随后在510℃煅烧1h。完成的催化剂标记为催化剂C,催化剂C包含8.74%钼、2.20%镍、0.29%磷和1.99%钛。催化剂的性质描述于以下表1中。

[0069] 表1

[0070] 催化剂中所用载体的性质

[0071]

	催化剂A	催化剂B	催化剂C
二氧化钛含量,%重量	3.5	3.5	4.1
PSD,%体积			
70-130 Å	79%	79%	71%
>300 Å	1.20	1.20	1.78
50-200 Å	93.0	93.0	89.7
>1,000 Å	0.52	0.52	0.73

[0072] 比较性实施例1

[0073] 如实施例1中所述浸渍氧化铝粉末,不同之处在于使硫酸铝溶液只与水混合,而不与硫酸氧钛混合。所得氧化铝粉末不含可检测量的二氧化钛。

[0074] 将一部分氧化铝粉末(5000g)与134g浓硝酸和4961g水经60分钟混合成湿混合物。然后,将湿混合物用4英寸挤出机挤成不对称四叶形挤出物(名义直径0.05")。将挤出物在

120℃干燥过夜,随后在650℃以8升/分钟空气流速煅烧1小时。

[0075] 经煅烧挤出物具有以下性质:表面积 $276\text{m}^2/\text{g}$;总孔体积 $0.746\text{cc}/\text{g}$;在具有70-130Å直径的孔中的孔体积为总孔体积的78%;在具有高于300Å直径的孔中的孔体积为总孔体积的1.10%;在具有高于1000Å直径的孔中的孔体积为总孔体积的0.96%。见以下表2。

[0076] 用从三氧化钼、碳酸镍和磷酸制备的金属水溶液浸渍经煅烧挤出物,以得到完成的催化剂,标记为比较性催化剂1,比较性催化剂1包含8.49%钼、2.37%镍和0.22%磷与小于可检测含量的钛。

[0077] 比较性实施例2

[0078] 将如以上比较性实施例1中所述制备的750g沉淀氧化铝粉末与8.9g浓硝酸、51.3g六水合硝酸镁和630g水经20分钟混合成湿混合物。然后,将湿混合物用2英寸挤出机挤成不对称四叶形挤出物(名义直径0.05")。将挤出物在204℃干燥2小时,随后在650℃以0.5升/分钟空气流速煅烧1小时,以使硝酸镁分解成氧化镁。

[0079] 经煅烧挤出物具有以下性质:表面积 $284\text{m}^2/\text{g}$;总孔体积 $0.82\text{cc}/\text{g}$;在具有70-130Å直径的孔中的孔体积为总孔体积的71%;在具有高于300Å直径的孔中的孔体积为总孔体积的3.17%;在具有高于1000Å直径的孔中的孔体积为总孔体积的0.35%。经煅烧挤出物包含1.6%重量氧化镁。

[0080] 用从三氧化钼、碳酸镍和磷酸制备的金属水溶液浸渍经煅烧挤出物,以得到完成的催化剂,标记为比较性催化剂2,比较性催化剂2包含8.96%钼、2.40%镍、0.83%P及0.85%镁。催化剂的性质描述于以下表2中。

[0081] 比较性实施例3

[0082] 将如以上比较性实施例1中所述制备的5000g沉淀氧化铝粉末与105g浓硝酸、114g细二氧化钛颗粒和3835g水经70分钟混合成湿混合物。将湿混合物用4英寸挤出机挤成不对称四叶形挤出物。将挤出物在120℃干燥过夜,随后在650℃以8升/分钟空气流速煅烧1小时。经煅烧挤出物具有以下性质:表面积 $263\text{m}^2/\text{g}$;总孔体积 $0.720\text{cc}/\text{g}$;在具有70-130Å直径的孔中的孔体积为总孔体积的79%;在具有高于300Å直径的孔中的孔体积为总孔体积的1.0%;在具有高于1000Å直径的孔中的孔体积为总孔体积的0.22%。在50-200Å和高于200Å的孔中的孔体积百分数分别为93.0和1.85%。通过共研磨,经煅烧挤出物包含3.5%二氧化钛。

[0083] 浸渍经煅烧挤出物,并在350℃温度煅烧,以提供完成的催化剂。催化剂标记为比较性催化剂3,比较性催化剂3包含8.78%钼和2.46%镍、1.63%钛及0.22%磷。催化剂的性质描述于以下表2中。

[0084] 比较性实施例4

[0085] 如实施例1中所述沉淀二氧化钛-氧化铝粉末(1521g),不同之处在于共沉淀罐中的底料水在57℃,并且包含3.6g二氧化钛/100g二氧化钛和氧化铝。将二氧化钛-氧化铝粉末与15.2g浓硝酸和1166g水经5分钟混合成湿混合物。然后将此湿混合物用4英寸挤出机挤成不对称四叶形挤出物(名义直径0.05")。将挤出物在120℃干燥过夜,随后在704℃煅烧1小时。经煅烧挤出物具有以下性质:表面积 $280\text{m}^2/\text{g}$;总孔体积 $0.963\text{cc}/\text{g}$;在具有70-130Å直径的孔中的孔体积为总孔体积的62.7%;在具有高于300Å直径的孔中的孔体积为总孔体积的16.1%;在具有高于1000Å直径的孔中的孔体积为总孔体积的12.3%。在小于50Å、50-200Å和高于200Å的孔中的孔体积百分数分别为2.1%、80.7%和17.2%。

[0086] 从9.8g七钼酸铵、7.5g六水合硝酸镍、18g浓氨溶液(29%)和10mL水制备浸渍溶液。将52g浸渍溶液喷到以上基体上。随后将经浸渍的基体在510℃煅烧1小时,以提供完成的催化剂。催化剂标记为比较性催化剂4,比较性催化剂4包含9.04%钼、2.36%镍、1.88%钛及小于可检测含量的磷。催化剂的性质描述于以下表2中。

[0087] 表2

[0088] 比较性催化剂中载体的性质

[0089]	比较性催化剂1	比较性催化剂2	比较性催化剂3	比较性催化剂4
二氧化钛含量,%重量	0.00	0.00	3.5	3.6
PSD,%体积				
70-130 Å	78	71	79	62.7
>300 Å	1.10	3.17	1.00	16.1
50-200 Å	92.8	90.9	93	80.7
>1,000 Å	0.96	0.22	0.22	12.3

[0090] 实施例6

[0091] 评价本发明催化剂的加氢脱硫和MCR含量。在用二甲基二硫醚预硫化后,使催化剂A、催化剂B、催化剂C和比较性催化剂1、比较性催化剂2、比较性催化剂3和比较性催化剂4与阿拉伯轻残油(Arabian Light residuum)进料接触,这种进料已通过连续填充床反应器中的标准工业脱金属催化剂。通过包含脱金属催化剂的催化剂系统和相应脱金属催化剂处理阿拉伯轻残油所用的总LHSV和压力为 0.35h^{-1} 和2167psig。在整个试验中,包含脱金属催化剂的反应器的温度从365℃提高到377℃,包含催化剂A至C和比较性催化剂1至4的反应器的温度从371℃提高到388℃。阿拉伯轻油残油的性质显示于以下表3中。

[0092] 表3

[0093] 实施例6中所用进料的性质

[0094]	微残炭	9.87	%重量
	API比重	5.7	
	硫	0.29	%重量
	热庚烷沥青质	0.94	%重量
	镍	0.9	ppm
	钒	0.9	ppm
	5%体积TBP	15	F
	95%体积TBP	305	F

[0095] 在催化剂工作400小时并达到388℃后,关于硫和加氢处理残油MCR含量的结果记录于以下表4中。

[0096] 表4

[0097] 试验催化剂样品的MCR和硫含量结果

[0098]

催化剂	Mo %	Ni %	P %	Ti %	产品 MCR %	产品硫 %
催化剂 A	9.60	2.52	0.26	1.75	3.27	0.22
催化剂 B	9.52	2.49	1.95	1.78	3.34	0.19
催化剂 C	8.74	2.20	0.29	1.99	3.45	0.24
比较性催化剂 1	8.49	2.37	0.22	-	3.69	0.26
比较性催化剂 2	8.96	2.40	0.83	-	3.71	0.28
比较性催化剂 3	8.78	2.46	0.22	1.63	3.97	0.43
比较性催化剂 4	9.04	2.36	-	1.88	4.28	0.43

[0099] 如以上表4中所示,用催化剂A处理的残油馏分包含3.27%MCR和0.22%硫,而用催化剂B处理的残油馏分包含3.34%MCR和0.19%硫。比较起来,用比较性催化剂1处理的残油馏分包含3.69%MCR和0.26%硫。这显示通过共沉淀在载体中加入钛的益处。

[0100] 用催化剂C处理的残油馏分包含3.45%MCR和0.24%硫。这显示与催化剂A比较,催化剂C减少在70至130Å范围内的孔体积百分数的效果。用比较性催化剂2和比较性催化剂3处理的残油馏分分别包含3.71%和3.97%MCR和0.28和0.43%硫。从这两个实施例得到的结果显示,对于降低硫和MCR,从包含氧化镁或二氧化钛与氧化铝通过共研磨制备的载体制备的催化剂不如从本发明的共沉淀二氧化钛-氧化铝载体制备的催化剂有效。

[0101] 用比较性催化剂4处理的残油馏分包含4.28%MCR和0.43%硫,这显示从具有本发明孔分布外的孔分布的载体制备的催化剂提供较差的MCR和硫降低。