



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 113731455 A

(43)申请公布日 2021.12.03

(21)申请号 202010464534.5

(22)申请日 2020.05.28

(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 宋焯 林伟 宋海涛 王磊 刘俊

(51)Int.Cl.

B01J 27/22(2006.01)

B01J 23/80(2006.01)

B01J 35/10(2006.01)

B01J 37/02(2006.01)

B01J 37/08(2006.01)

B01J 37/18(2006.01)

C10G 45/08(2006.01)

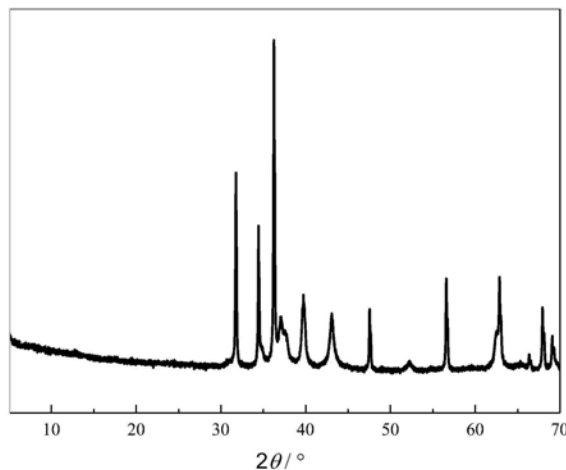
权利要求书2页 说明书12页 附图1页

(54)发明名称

一种具有产氢功能的脱硫催化剂及其制备方法和烃油脱硫方法

(57)摘要

本发明涉及一种具有产氢功能的脱硫催化剂,以该脱硫催化剂的总重量为基准,其中含有:1)10~80重量%的至少一种选自IIB、VB和VIB族元素的金属氧化物;2)3~35重量%的氧化铝粘结剂;3)5~40重量%的 α -MoC;4)5~30重量%的金属促进剂,所述金属促进剂选自钴、镍、铁和锰中的至少一种。本发明还提供了一种脱硫催化剂的制备方法和烃油脱硫的方法。本发明提供的脱硫催化剂中, α -MoC与活性金属相互作用,促进环烷烃脱氢芳构化,实现高深度脱硫的,同时提高汽油辛烷值,还能产氢,减少脱硫过程的氢耗。



1. 一种具有产氢功能的烃油脱硫催化剂,以该催化剂的总重量为基准,其中含有:
 - 1) 10~80重量%的至少一种选自IIB、VB和VIB族元素的金属氧化物;
 - 2) 3~35重量%的氧化铝粘结剂;
 - 3) 5~40重量%的 α -MoC;
 - 4) 5~30重量%的金属促进剂,所述金属促进剂选自钴、镍、铁和锰中的至少一种。
2. 根据权利要求1所述的催化剂,其中,以该催化剂的总重量为基准,其中含有:40~60重量%的所述金属氧化物,8~15重量%的氧化铝粘结剂,7~30重量%的 α -MoC,12~25重量%的所述金属促进剂。
3. 根据权利要求1或2所述的催化剂,其中,所述烃油脱硫催化剂经XRD分析得到的谱图中,在 $2\theta=39.6^\circ$ 、 52.2° 、 62.5° 处存在 α -MoC的晶相峰。
4. 根据权利要求1或2所述的催化剂,其中,所述金属氧化物为氧化锌、氧化钼和氧化钒中的至少一种。
5. 根据权利要求1或2所述的催化剂,其中,所述金属促进剂为镍和/或钴。
6. 一种制备烃油脱硫催化剂的方法,包括:
 - (1) 将钼酸盐溶于去离子水中,蒸发除去水分,干燥,焙烧,得到 MoO_3 固体;将所得的 MoO_3 固体在含有碳源与氢气的碳化气氛中碳化,即得到 α -MoC;
 - (2a) 将 α -MoC、氧化铝粘结剂、水以及酸性液体接触形成浆液,将所述浆液与至少一种选自IIB、VB和VIB族元素的金属氧化物混合得到载体浆液;或者
 - (2b) 将氧化铝粘结剂、水和酸性液体接触形成浆液,将所述浆液与至少一种选自IIB、VB和VIB族元素的金属氧化物、 α -MoC混合得到载体浆液;
 - (3) 将所述载体浆液进行成型、第一干燥、第一焙烧,得到载体;
 - (4) 在所述载体中引入金属促进剂的前体,然后进行第二干燥和第二焙烧,得到催化剂前体;
 - (5) 将所述催化剂前体在氢气气氛下还原,得到烃油脱硫催化剂。
7. 根据权利要求6所述的方法,其中步骤(1)中,所述钼酸盐选自钼酸钠、钼酸镁、七钼酸铵。
8. 根据权利要求6所述的方法,其中步骤(1)中,所述碳化气氛是 CH_4/H_2 或 $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$,碳源与氢气的体积比在10~30%之间。
9. 根据权利要求6所述的方法,其中步骤(1)中,碳化程序升温的速度为 $1\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$,碳化温度为 $400\sim 800^\circ\text{C}$,碳化时间为60~400min。
10. 根据权利要求6所述的方法,其中, α -MoC的平均粒径为 $1\sim 50\text{nm}$,优选 $5\sim 40\text{nm}$,更优选 $10\sim 35\text{nm}$ 。
11. 根据权利要求6所述的方法,其中, α -MoC的比表面积为 $5\text{m}^2/\text{g}\sim 200\text{m}^2/\text{g}$,优选 $10\text{m}^2/\text{g}\sim 150\text{m}^2/\text{g}$,更优选 $20\sim 80\text{m}^2/\text{g}$ 。
12. 根据权利要求6所述的方法,其中,所述金属促进剂的前体选自金属促进剂的醋酸盐、碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐、硫氰酸盐和氧化物中的至少一种。
13. 权利要求6-12中任意一项所述方法制得的烃油脱硫催化剂。
14. 一种烃油脱硫的方法,包括:在氢气气氛下,将含硫烃油与权利要求1-5和13中任意一项所述的烃油脱硫催化剂在 $350\sim 500^\circ\text{C}$ 、 $0.5\sim 4\text{MPa}$ 下进行脱硫反应。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中所述含硫烃油中,硫含量200~1500ppm,环烷烃含量10~30%。

一种具有产氢功能的脱硫催化剂及其制备方法和烃油脱硫方法

技术领域

[0001] 本发明涉及烃油脱硫领域,具体地,涉及一种烃油脱硫催化剂及其制备方法和烃油脱硫的方法。

背景技术

[0002] 随着人们对环境保护的日益重视,环保法规也日渐严格,而降低汽油和柴油的硫含量被认为是改善空气质量的最重要措施之一。我国汽油产品中的大多数硫来自于热加工汽油调合组分,如催化裂化汽油。因此热加工汽油中硫含量的减少有助于降低我国汽油产品的硫含量。我国现行的汽油产品标准GB 17930-2016《车用汽油》要求2017年在全国实施硫质量分数不大于10mg/kg的国V汽油质量标准。我国将在2019年1月实施国VIA汽油标准,要求烯烃含量不高于18%,于2023年1月全面实施国VIB汽油质量标准,要求烯烃含量不高于15%。在这种情况下,催化裂化汽油必须经过深度脱硫,同时需要降低烯烃含量才能使汽油产品符合环保的要求。

[0003] 目前,油品的深度脱硫方法主要有选择性催化加氢脱硫和催化加氢吸附脱硫两种方法。催化加氢吸附脱硫是在一定的温度、压力和临氢的条件下实现将烃油中的硫化物吸附脱除,该技术具有氢耗低且对氢气的纯度要求不高的特点,使得该技术在燃油脱硫方面具有广阔的应用前景。

[0004] CN1355727A公开了一种适用于从裂化汽油和柴油机燃料中脱除硫的吸附剂组合物,由氧化锌、氧化硅、氧化铝和镍组成,其中镍以基本上还原价态存在,其存在量能在从脱硫条件下与所述含镍吸附剂组合物接触的裂化汽油或柴油机燃料流中脱除硫。该组合物通过将氧化锌、氧化硅和氧化铝形成的混合物颗粒化形成颗粒,干燥、焙烧后用镍或含镍化合物浸渍,再干燥、焙烧、还原得到。

[0005] CN1382071A公开了一种适用于从裂化汽油和柴油机燃料中脱除硫的吸附剂组合物,由氧化锌、氧化硅、氧化铝和钴组成,其中钴以基本上还原价态存在,其存在量能在从脱硫条件下与所述含钴吸附剂组合物接触的裂化汽油或柴油机燃料流中脱除硫。

[0006] US6150300公开了一种制备吸附剂的方法,包括制备球形颗粒:(a)将含二氧化硅的组合物、含有分散在水性介质中的金属氧化物的组合物以及含有氧化锌的组合物混合形成第一混合物且不挤出所述第一混合物;(b)将所述第一混合物成球形形成具有直径10-1000mm的颗粒。其中步骤(a)还包括与金属促进剂混合。

[0007] CN1422177A公开了一种适用于从裂化汽油和柴油机燃料中脱除硫的吸附剂组合物,由氧化锌、膨胀珍珠岩、氧化铝和促进剂金属组成,其中所述促进剂金属以基本上还原的价态和在从脱硫条件下与之接触时能从裂化汽油或柴油机燃料流中脱除硫的量存在。

[0008] CN1627988A公开了一种适合用于从裂化汽油和柴油燃料中除去元素硫和硫化物的吸附剂组合物,所述吸附剂组合物包含:氧化锌、膨胀珍珠岩、铝酸盐和促进剂金属,其中所述促进剂金属以当使裂化汽油或柴油燃料流与其在脱硫条件下接触时将导致从裂化

汽油或柴油燃料的料流中脱硫的量存在,且至少部分所述促进剂金属以0价态存在。

[0009] CN1856359A公开了一种生产组合物的方法,包括:a)混合液体、含锌化合物、含二氧化硅材料、氧化铝和助催化剂,以形成其混合物;b)干燥该混合物,以形成经干燥的混合物;c)煅烧该经干燥的混合物,以形成经煅烧的混合物;d)用适当的还原剂在适当的条件下将该经煅烧的混合物还原,以生产其内具有还原价态的助催化剂内容物的组合物,以及e)回收改组合物。助催化剂含有选自镍等多种金属。

[0010] CN1871063A公开了一种生产组合物的方法,该方法包括:a)将液体、含锌化合物、含二氧化硅材料、氧化铝混合以便形成其混合物;b)将所述混合物干燥该混合以形成第一经干燥混合物;c)将所述第一经干燥混合物煅烧以形成第一经煅烧混合物;d)将促进剂结合到所述第一经煅烧混合物之内或之上以形成经促进混合物;e)使所述经促进混合物与选自柠檬酸、酒石酸及其组合的酸接触以形成经接触混合物;f)将所述经接触混合物干燥以形成第二经干燥混合物;g)将所述第二经干燥混合物煅烧以形成第二经煅烧混合物;h)在适当的条件下采用适合的还原剂还原所述第二经煅烧混合物以生产其中含有还原价态促进剂内容物的组合物,和i)回收所述组合物。

[0011] 虽然已公开的脱硫催化剂具有一定的脱硫性能,但随着汽油质量标准的提高,对产品汽油硫含量要求也不断严格,脱硫时烯烃还是会不可避免的发生加氢反应,不仅使产品汽油辛烷值降低,还会增加氢气消耗。所以需要提供一种更高性能的脱硫催化剂,实现高深度脱硫的同时,提高产品汽油辛烷值,并减少脱硫过程的氢耗。

发明内容

[0012] 本发明的目的是为了克服现有技术的吸附剂脱硫的同时会有辛烷值损失以及增加氢气消耗的缺陷,提供了一种具有产氢功能的烃油脱硫催化剂及其制备方法和烃油脱硫的方法。

[0013] 本发明提供的烃油脱硫催化剂可以促进环烷烃脱氢芳构化,实现高深度脱硫的同时提高汽油辛烷值,还能产氢,减少脱硫过程的氢耗。

[0014] 本发明提供了一种具有产氢功能的烃油脱硫催化剂,以该烃油脱硫催化剂的总重量为基准,其中含有:1) 10~80重量%的至少一种选自IIB、VB和VIB族元素的金属氧化物;2) 3~35重量%的氧化铝;3) 5~40重量%的 α -MoC;4) 5~30重量%的金属促进剂,所述金属促进剂选自钴、镍、铁和锰中的至少一种。

[0015] 本发明还提供了制备上述烃油脱硫催化剂的方法,包括:

[0016] (1) 将钼酸盐溶于去离子水中,蒸发除去水分,干燥,焙烧,得到 MoO_3 固体;将所得的 MoO_3 固体在同时含有碳源与氢气的碳化气氛中碳化,即得到 α -MoC;

[0017] (2a) 将 α -MoC、氧化铝粘结剂、水以及酸性液体接触形成浆液,将所述浆液与至少一种选自IIB、VB和VIB族元素的金属氧化物混合得到载体浆液;或者

[0018] (2b) 将氧化铝粘结剂、水和酸性液体接触形成浆液,将所述浆液与至少一种选自IIB、VB和VIB族元素的金属氧化物、 α -MoC混合得到载体浆液;

[0019] (3) 将所述载体浆液进行成型、第一干燥、第一焙烧,得到载体;

[0020] (4) 在所述载体中引入金属促进剂的前体,然后进行第二干燥和第二焙烧,得到催化剂前体;

[0021] (5) 将所述催化剂前体在氢气气氛下还原,得到烃油脱硫催化剂。

[0022] 本发明还提供了本发明的方法制得的烃油脱硫催化剂。

[0023] 本发明还提供了一种烃油脱硫的方法,包括:在氢气气氛下,将含硫烃油与本发明提供的烃油脱硫催化剂在350~500℃、0.5~4MPa下进行脱硫反应。

[0024] 本发明提供的烃油脱硫催化剂的组成中含有 α -MoC,可以与活性金属促进剂相互作用,能够在烃油脱硫过程中更有效地将烃油中的硫吸附到烃油脱硫催化剂上,得到硫含量更低的烃油,并且还可提高汽油辛烷值,同时还能产氢,减少脱硫过程的氢耗。

[0025] 本发明的其他特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

附图说明

[0026] 附图是用来提供对本发明的进一步理解,并且构成说明书的一部分,与下面的具体实施方式一起用于解释本发明,但并不构成对本发明的限制。在附图中:

[0027] 图1为实施例1得到的烃油脱硫催化剂A1的XRD图谱;

[0028] 图2为对比例1得到的烃油脱硫催化剂B1的XRD图谱。

具体实施方式

[0029] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

[0030] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0031] 本发明提供一种烃油脱硫催化剂,以该烃油脱硫催化剂的总重量为基准,其中含有:1) 10~80重量%的至少一种选自IIB、VB和VIB族元素的金属氧化物;2) 3~35重量%的氧化铝粘结剂;3) 5~40重量%的 α -MoC;4) 5~30重量%的金属促进剂,所述金属促进剂选自钴、镍、铁和锰中的至少一种。

[0032] 优选地,以该烃油脱硫催化剂的总重量为基准,其中含有:25~70重量%的所述金属氧化物,6~25重量%的氧化铝粘结剂,7~30重量%的 α -MoC,8~25重量%的所述金属促进剂。

[0033] 更优选地,以该烃油脱硫催化剂的总重量为基准,其中含有:40~60重量%的所述金属氧化物,8~15重量%的氧化铝粘结剂,10~25重量%的 α -MoC,12~20重量%的所述金属促进剂。

[0034] 本发明中,可以通过XRD晶相分析方法测定所述烃油脱硫催化剂中各组分的含量。根据本发明,所述烃油脱硫催化剂经XRD分析得到的谱图中在 2θ 为 $2\theta = 39.6^\circ$ 、 52.2° 、 62.5° 处存在 α -MoC的晶相峰。

[0035] 其中, α -MoC的平均粒径为1~50nm,优选5~40nm,更优选10~35nm。 α -MoC的比表面积为 $5\text{m}^2/\text{g}$ ~ $200\text{m}^2/\text{g}$,优选 $10\text{m}^2/\text{g}$ ~ $150\text{m}^2/\text{g}$,更优选 $20\text{m}^2/\text{g}$ ~ $80\text{m}^2/\text{g}$ 。本发明中, α -MoC的平均粒径为5~40nm,优选为10~30nm。 α -MoC的比表面积为 $10\text{m}^2/\text{g}$ ~ $100\text{m}^2/\text{g}$,优选为 $30\text{m}^2/\text{g}$ ~ $60\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0036] 根据本发明,所述至少一种选自IIB、VB和VIB族元素的金属氧化物可以为氧化锌、氧化镉、氧化钒、氧化铌、氧化钽、氧化铬中的至少一种,优选情况下,所述金属氧化物为氧化锌、氧化钽和氧化钒中的至少一种;更优选地,所述金属氧化物为氧化锌。

[0037] 根据本发明,优选地,所述金属促进剂为镍和/或钴时,所述烃油脱硫催化剂可以具有较高的脱硫活性和再生性能;可以进一步优选所述金属促进剂为镍。

[0038] 根据本发明,优选情况下,所述氧化铝为 γ -氧化铝、 η -氧化铝、 θ -氧化铝和 χ -氧化铝中的至少一种;优选地,所述氧化铝为 γ -氧化铝。

[0039] 本发明中,所述烃油脱硫催化剂还可以含有其他组分,如脱硫催化剂可以含有的组分,例如层柱粘土、粘土、碱金属氧化物等。其中层柱粘土的含量可以为1~10重量%,粘土的含量可以为1~10重量%,碱金属氧化物的含量为0.1~5重量%。其中中,所述层柱粘土为间层矿物晶体,是由两种单层矿物粘土组分规则交替排列组成,其底面间距不小于1.7nm。优选所述层柱粘土的实例包括但不限于累托土、云蒙石、膨润土、蒙脱土和蒙皂石中的至少一种。其中中,所述粘土可以选自本领域技术人员所熟知的粘土原料,常用的粘土种类均可以用于本发明,优选所述粘土可以选自高岭土、多水高岭土、蒙脱土、硅藻土、埃洛石、准埃洛石、皂石、累托土、海泡石、凹凸棒石、水滑石和膨润土中的一种或多种。其中中,所述碱金属氧化物可以为氧化钠和/或氧化钾。

[0040] 本发明还提供了一种制备本发明的烃油脱硫催化剂的方法,包括:

[0041] (1) 将钼酸盐溶于去离子水中,蒸发除去水分,干燥,焙烧,得到 MoO_3 固体;将所得的 MoO_3 固体在含有碳源与氢气的碳化气氛中碳化,即得到 $\alpha\text{-MoC}$;

[0042] (2a) 将 $\alpha\text{-MoC}$ 、氧化铝粘结剂、水以及酸性液体接触形成浆液,将所述浆液与至少一种选自IIB、VB和VIB族元素的金属氧化物混合得到载体浆液;或者

[0043] (2b) 将氧化铝粘结剂、水和酸性液体接触形成浆液,将所述浆液与至少一种选自IIB、VB和VIB族元素的金属氧化物、 $\alpha\text{-MoC}$ 混合得到载体浆液;

[0044] (3) 将所述载体浆液进行成型、第一干燥、第一焙烧,得到载体;

[0045] (4) 在所述载体中引入金属促进剂的前体,然后进行干燥和焙烧,得到催化剂前体;

[0046] (5) 将所述催化剂前体在氢气气氛下还原,得到烃油脱硫催化剂。

[0047] 根据本发明,步骤(1)中,所述钼酸盐可以选自钼酸钠 Na_2MoO_4 、钼酸镁 MgMoO_4 、七钼酸铵($[\text{NH}_4]_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$),优选七钼酸铵($[\text{NH}_4]_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$),钼酸盐水溶液的质量浓度可以为1~20%,优选5~15%。

[0048] 步骤(1)中的所述干燥方法和条件为本领域技术人员所公知,例如干燥的方法可以是晾干、烘干、鼓风干燥。优选情况下,所述干燥的温度可以为室温~300 $^{\circ}\text{C}$,优选为50~100 $^{\circ}\text{C}$;干燥的时间为0.5~100h,优选为2~20h。

[0049] 步骤(1)中的焙烧条件也为本领域技术人员所公知,优选情况下,所述焙烧的温度为400~700 $^{\circ}\text{C}$,优选为450~650 $^{\circ}\text{C}$;所述焙烧的时间为0.5~100h,更优选为0.5~10h。

[0050] 所述碳化气氛可以是 CH_4/H_2 或 $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$,碳源与氢源的体积比在10~30%之间,优选体积比为15~25%,碳化程序升温的速度为1~10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,碳化温度为400~800 $^{\circ}\text{C}$,优选500~700 $^{\circ}\text{C}$,碳化时间为60~400min,优选100~300min。

[0051] 步骤(1)所制备的 $\alpha\text{-MoC}$ 具有面心立方(fcc)结构,与金属促进剂相互作用强,可以

实现环烷烃脱氢芳构化,实现脱硫的同时改善产品汽油辛烷值。

[0052] 其中, α -MoC的平均粒径为1~50nm,优选5~40nm,更优选10~35nm。 α -MoC的比表面积为 $5\text{m}^2/\text{g}$ ~ $200\text{m}^2/\text{g}$,优选 $10\text{m}^2/\text{g}$ ~ $150\text{m}^2/\text{g}$,更优选 $20\sim 80\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0053] 本发明中,所述至少一种选自IIB、VB和VIB族元素的金属氧化物可以为氧化锌、氧化镉、氧化钒、氧化铌氧化钽、氧化铬和中的至少一种;优选为氧化锌和氧化钒中的至少一种;更优选为氧化锌。所述金属氧化物的加入可以为以所述金属氧化物的粉末形式加入,也可以将所述金属氧化物加水混合为浆液后再以浆液的形式加入。

[0054] 根据本发明,所述氧化铝粘结剂可以为氧化铝或者在所述第一焙烧的条件下转变为 γ - Al_2O_3 的物质。优选情况下,所述氧化铝粘结剂可以选自SB粉、水合氧化铝、铝溶胶、一水软铝石(薄水铝石)、假一水软铝石(拟薄水铝石)、三水合氧化铝和无定形氢氧化铝中的至少一种;优选地,所述氧化铝粘结剂为SB粉、拟薄水铝石和铝溶胶中的至少一种。

[0055] 根据本发明,所述酸性液体可以为酸或酸的水溶液,所述酸可以选自可溶于水的无机酸和/或有机酸,优选地所述酸可以为盐酸、硝酸、磷酸和醋酸中的至少一种。

[0056] 根据本发明,优选情况下,所述酸性液体的用量使所述载体浆液的pH值为1~5,优选为1.5~4。

[0057] 本发明中,步骤(2a)和(2b)中加入水的量可以不特别地限定,只要能够得到所述载体浆液即可。例如加入水的量与所述氧化铝粘结剂的重量比为5:1~10:1;或者加入水的量与所述氧化铝粘结剂和 α -MoC的重量总和的重量比为5:1~10:1。

[0058] 本发明中,步骤(2a)和(2b)中还可以加入其它制备脱硫催化剂的组分,例如层柱粘土、粘土、碱金属氧化物的前躯体等。层柱粘土如前所述,不再赘述。碱金属氧化物的前躯体可以为在步骤(2)的第一焙烧条件下转变为碱金属氧化物的物质,例如碱金属氧化物、碱金属的硝酸盐、碱金属硫酸盐、碱金属磷酸盐,例如可以选自氧化钠、氧化钾、硝酸钠、硝酸钾、硫酸钾、硫酸钠、磷酸钾和磷酸钠中的一种或几种的组合。

[0059] 本发明中,得到的所述载体浆液可以为糊状物或浆液等形式。可以将该载体浆液稠化后干燥再成型。更优选该载体浆液为浆液形式,可以通过喷雾干燥形成粒度为20~200微米的微球,达到成型的目的。为了便于喷雾干燥,干燥前所述载体浆液的固含量可以为10~50重量%,优选为20~50重量%。在得到所述载体浆液的过程中还可以包括加入水,水的加入量没有特别的限定,只要得到的载体浆液满足上述固含量即可。

[0060] 本发明中,步骤(3)中的第一干燥方法和条件为本领域技术人员所公知,例如干燥的方法可以是晾干、烘干、鼓风干燥。优选情况下,所述第一干燥的温度可以为室温~400 $^{\circ}\text{C}$,优选为100~350 $^{\circ}\text{C}$;所述第一干燥的时间为0.5h以上,优选为0.5~100h,更优选为2~20h。

[0061] 本发明中,步骤(3)中的第一焙烧条件也为本领域技术人员所公知,优选情况下,所述第一焙烧的温度为400~700 $^{\circ}\text{C}$,优选为450~650 $^{\circ}\text{C}$;所述第一焙烧的时间至少为0.5h,优选为0.5~100h,更优选为0.5~10h。

[0062] 根据本发明,步骤(4)用于加入金属促进剂,所述金属促进剂如前所示。所述金属促进剂的前体为可以在第二焙烧条件下转变为金属促进剂的氧化物的物质;优选情况下,所述金属促进剂的前体可以选自金属促进剂的醋酸盐、碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐、硫氰酸盐和氧化物中的至少一种。优选所述金属促进剂的前体可以为钴、镍、铁和锰中的至少一种的

醋酸盐、碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐、硫氰酸盐和氧化物中的至少一种；优选为镍和/或钴的醋酸盐、碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐、硫氰酸盐和氧化物中的至少一种；可以优选为硝酸镍和/或硝酸钴；更优选为镍的醋酸盐、碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐、硫氰酸盐和氧化物中的至少一种；特别优选为硝酸镍。

[0063] 根据本发明，优选情况下，在载体上引入金属促进剂的前体的方法为浸渍或沉淀。所述浸渍可以为用金属促进剂的前体的溶液或悬浮液浸渍载体；所述沉淀可以为将金属促进剂的前体的溶液或悬浮液与载体混合，然后加入氨水将金属促进剂的前体沉淀在载体上。

[0064] 根据本发明，优选情况下，步骤(4)所述第二干燥的温度为50~300℃，优选为100~250℃；所述第二干燥的时间为0.5~8h，优选为1~5h。

[0065] 优选地，步骤(4)所述第二焙烧的温度为300~800℃，优选为450~750℃；所述第二焙烧的时间为0.5h以上，优选为1~3h。所述第二焙烧可以在有氧气或含氧气体存在下进行，直至挥发性物质被除去并且金属促进剂的前体被转变为金属促进剂的氧化物形式，得到催化剂前体。

[0066] 根据本发明，步骤(5)中，将所述催化剂前体中的金属促进剂的氧化物转变为金属单质，可以将所述催化剂前体在含氢气气氛下进行还原，使金属促进剂基本上以还原态存在，得到本发明的催化剂。所述还原的条件仅将所述催化剂前体中的金属促进剂的氧化物转变为金属单质，而所述载体中的金属氧化物不会转变。优选情况下，所述还原的温度为300~600℃，优选为400~500℃；所述还原的时间为0.5~6h，优选为1~3h；所述含氢气气氛中氢气的含量为10~60体积%。

[0067] 本发明中，步骤(5)将催化剂前体还原可以在制得催化剂前体后立即进行，也可以在使用前(即用于脱硫吸附前)进行。由于金属促进剂容易氧化，而催化剂前体中的金属促进剂以氧化物形式存在，因此为便于运输，优选步骤(5)将催化剂前体还原在进行脱硫吸附前进行。所述还原为使金属促进剂的氧化物中的金属基本上以还原态存在，得到本发明的脱硫催化剂。

[0068] 根据本发明，优选情况下，所述氧化铝粘结剂、 α -MoC、所述金属氧化物和所述金属促进剂的前体的加入量使得得到的烃油脱硫催化剂中，以所述烃油脱硫催化剂的总重量为基准，所述烃油脱硫催化剂含有10~80重量%的所述金属氧化物，优选含有25~70重量%，更优选含有40~60重量%；含有3~35重量%的氧化铝，优选含有6~25重量%，更优选含有8~15重量%；含有5~40重量%的 α -MoC，优选含有10~30重量%，更优选含有12~25重量%；含有5~30重量%的所述金属促进剂，优选含有8~25重量%，更优选含有12~20重量%。

[0069] 本发明提供的方法中可以添加其他的组分的用量，可以使得得到的烃油脱硫催化剂中，含有1~10重量%的层柱粘土，1~10重量%的粘土，0.1~5重量%的碱金属氧化物。

[0070] 本发明还提供了本发明的方法制得的烃油脱硫催化剂。

[0071] 本发明还提供了一种烃油脱硫的方法，该方法包括：在氢气气氛下，将含硫烃油与本发明提供的烃油脱硫催化剂在350~500℃、0.5~4MPa下进行脱硫反应；优选地，在400~450℃、1.0~2.0MPa下进行脱硫反应。在此过程中烃油中的硫被吸附到催化剂上，从而得到低硫含量的烃油。

[0072] 本发明中,反应后的催化剂可以经再生后重新使用。所述再生在氧气气氛下进行,再生的条件包括:再生的压力为常压,再生的温度为400~700℃,优选为500~600℃。

[0073] 本发明中,再生后的催化剂在重新进行炔油脱硫前,还需要在含氢气气氛下还原,再生后的催化剂的还原条件包括:温度为350~500℃,优选为400~450℃;压力为0.2~2MPa,优选为0.2~1.5MPa。

[0074] 本发明中,所述炔油包括裂化汽油和柴油机燃料,其中“裂化汽油”意指沸程为40℃至210℃的烃或其任何馏分,是来自使较大的烃分子裂化成较小分子的热或催化过程的产品。适用的热裂化过程包括但不限于焦化、热裂化和减粘裂化等及其组合。适用的催化裂化过程的例子包括但不限于流化床催化裂化和重油催化裂化等及其组合。因此,适用的催化裂化汽油包括但不限于焦化汽油、热裂化汽油、减粘裂化汽油、流化床催化裂化汽油和重油裂化汽油及其组合。在某些情况下,在本发明方法中用作含炔流体时可在脱硫之前将所述裂化汽油分馏和/或加氢处理。所述“柴油机燃料”意指沸程为170℃至450℃的烃混合物或其任何馏分组成的液体。此类含炔流体包括但不限于轻循环油、煤油、直馏柴油和加氢处理柴油等及其组合。

[0075] 本发明特别适用于环烷烃含量较高的含硫炔油,优选所述含硫炔油中硫含量200~1500ppm,环烷烃含量10~30%。

[0076] 本发明所用术语“硫”代表任何形式的硫元素如含炔流体如裂化汽油或柴油机燃料中常存在的有机硫化物。本发明含炔流体中存在的硫包括但不限于氧硫化碳(COS)、二硫化碳(CS₂)、硫醇或其他噻吩类化合物等及其组合,尤其包括噻吩、苯并噻吩、烷基噻吩、烷基苯并噻吩和烷基二苯并噻吩,以及柴油机燃料中常存在的分子量更大的噻吩类化合物。

[0077] 本发明提供的炔油脱硫催化剂的组成中含有 α -MoC组分,该组分可以有利于促进剂金属更好的分散,与金属有较好的相互作用,促进环烷烃脱氢芳构化。本发明催化剂具有很高的脱硫活性,同时还具有明显的辛烷值改善性能,还能产氢气,减少脱硫过程的氢耗。

[0078] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

[0079] 实施例和对比例获得的炔油脱硫催化剂采用X射线衍射仪(Siemens公司D5005型)获得XRD谱图,进行结构测定,Cu靶,K α 辐射,固体探测器,管电压40kV,管电流40mA;

[0080] 在以下实施例和对比例中,炔油脱硫催化剂的组成按照投料计算得出。

[0081] 比表面积是根据国际测试标准ISO-9277采用氮气物理吸附BET方法测定的。例如,可以使用美国康塔公司NOVA2000e型氮气物理吸附仪测定载体的比表面积。

[0082] 平均粒径由XRD晶面的半峰宽,利用Scherrer公式计算。

[0083] 制备例1

[0084] 将七钼酸铵溶于去离子水中,搅拌至全部溶解,在100℃油浴中蒸发至干,研磨后置于60℃烘箱中3h,然后将催化剂置于马弗炉中煅烧,程序升温至500℃并保留120min。再将所得的MoO₃在体积比20%的CH₄/H₂的气氛中碳化,程序升温至650℃并保留120min,得到纯 α -MoC测得粒径12nm、比表面积50m²/g。

[0085] 制备例2

[0086] 将钼酸钠Na₂MoO₄溶于去离子水中,搅拌至全部溶解,在100℃油浴中蒸发至干,研

磨后置于60℃烘箱中12h,然后将所得的MoO₃置于马弗炉中煅烧,程序升温至500℃并保留180min。再将该催化剂在体积比20%的CH₄/H₂的气氛中碳化,程序升温至650℃并保留300min,得到纯α-MoC,测得粒径30nm、比表面积32m²/g。

[0087] 对比制备例

[0088] 取七钼酸铵溶于马弗炉中,程序升温至500℃并保留240min制得MoO₃。将该MoO₃在20%CH₄/H₂的气氛中碳化,程序升温至750℃并保留120min制得β-Mo₂C,用0.5%O₂/Ar的钝化气钝化8h,得到纯β相Mo₂C。

[0089] 实施例1

[0090] 本实施例说明本发明的烃油脱硫催化剂的制备方法。

[0091] (1) 制备载体。将4.43kg的氧化锌粉末(Headhorse公司,纯度99.7重量%)和6.57kg的去离子水混合,搅拌30分钟后得到氧化锌浆液;

[0092] 取拟薄水铝石1.81kg(催化剂南京分公司,含干基1.36kg)和2.4kg的制备例1的α-MoC搅拌混合,然后加入去离子水4.6kg混合均匀为浆液后,再加入360ml的30重量%的盐酸(化学纯,北京化工厂出品)使浆液pH=2.1,搅拌酸化1h后升温至80℃老化2h,再加入氧化锌浆液混合后搅拌1h得到载体浆液;

[0093] 将所述载体浆液采用Niro Bowen Nozzle Tower™型号的喷雾干燥机进行喷雾干燥,喷雾干燥压力为8.5至9.5MPa,入口温度500℃以下,出口温度约为150℃。由喷雾干燥得到的微球先在180℃下干燥1h,然后在635℃下焙烧1h得到载体;

[0094] (3) 制催化剂前体。将3.2kg的载体用3.51kg的六水合硝酸镍(北京化学试剂公司,纯度>98.5重量%)和0.6kg的去离子水溶液浸渍,得到的浸渍物经过180℃干燥4h后,在空气气氛635℃焙烧1h,制得催化剂前体;

[0095] (4) 还原。将催化剂前体在氢气气氛中425℃下还原2h,得到烃油脱硫催化剂A1。

[0096] A1的化学组成为:氧化锌含量为44.3重量%,α-MoC含量为24.0重量%,氧化铝含量为13.6重量%,镍含量为18.1重量%。

[0097] 实施例2

[0098] 本实施例说明本发明的烃油脱硫催化剂的制备方法。

[0099] 将拟薄水铝石1.56kg(催化剂南京分公司,含干基1.17kg)和1.80kg制备例1的α-MoC搅拌混合,然后加入去离子水8.2kg混合均匀为浆液后,再加入260ml的30重量%的盐酸使浆液pH=1.9,搅拌酸化1h后升温至80℃老化2h。待温度降低后再加入5.52kg的氧化锌粉末并搅拌1h得到载体浆液。

[0100] 参照实施例1的方法进行载体浆液的喷雾干燥成型并引入活性组分镍,还原后得到烃油脱硫催化剂A2。

[0101] A2的化学组成为:氧化锌含量为55.2重量%,α-MoC含量为18.0重量%,氧化铝含量为11.7重量%,镍含量为15.1重量%。

[0102] 实施例3

[0103] 本实施例说明本发明的烃油脱硫催化剂的制备方法。

[0104] 将4.93kg的氧化锌粉末、2.1kg制备例1的α-MoC和8.8kg的去离子水混合,搅拌30分钟后得到氧化锌和α-MoC的混合浆液;

[0105] 取拟薄水铝石1.80kg(山东铝厂出品,含干基1.36kg)和去离子水4.6kg混合均匀

为浆液后,加入300ml的30重量%的盐酸(化学纯,北京化工厂出品)使浆液pH=2.5,搅拌酸化1h后升温至80℃老化2h。再加入氧化锌和 α -MoC的混合浆液后搅拌1h得到载体浆液。

[0106] 参照实施例1的方法进行载体浆液的喷雾干燥成型。

[0107] 参照实施例1的方法制备催化剂前体和催化剂,不同的是,用硝酸镍和硝酸钴的溶液替代六水合硝酸镍浸渍载体,引入活性组分镍和钴,还原后得到烃油脱硫催化剂A3。

[0108] A3的化学组成为:氧化锌含量为49.3重量%, α -MoC含量为21.0重量%,氧化铝含量为13.5重量%,镍含量为8.1重量%,钴含量为8.1重量%。

[0109] 实施例4

[0110] 本实施例说明本发明的烃油脱硫催化剂的制备方法。

[0111] 将4.93kg的氧化锌粉末、2.1kg的 α -MoC和8.8kg的去离子水混合,搅拌30分钟后得到氧化锌和制备例1的 α -MoC的混合浆液;

[0112] 取拟薄水铝石1.80kg(山东铝厂出品,含干基1.36kg)和去离子水4.6kg混合均匀为浆液后,加入300ml的30重量%的盐酸使浆液pH=2.5,搅拌酸化1h后升温至80℃老化2h。再加入氧化锌和MoC的混合浆液后搅拌1h得到载体浆液。

[0113] 参照实施例1的方法进行载体浆液的喷雾干燥成型并引入活性组分镍,还原后得到烃油脱硫催化剂A4。

[0114] A4的化学组成为:氧化锌含量为49.3重量%, α -MoC含量为21.0重量%,氧化铝含量为13.5重量%,镍含量为16.2重量%。

[0115] 实施例5

[0116] 将5.02kg的氧化锌粉末(Headhorse公司,纯度99.7重量%)和6.17kg的去离子水混合,搅拌30分钟后得到氧化锌浆液;

[0117] 取拟薄水铝石1.56kg(催化剂南京分公司,含干基1.17kg)和1.50kg的MoC搅拌混合,然后加入1.08kg的高岭土(苏州高岭土公司,含干基0.8kg)和去离子水4.6kg混合均匀为浆液后,再加入360ml的30重量%的盐酸(化学纯,北京化工厂出品)使浆液pH=2.1,搅拌酸化1h后升温至80℃老化2h,再加入氧化锌浆液混合后搅拌1h得到载体浆液。

[0118] 参照实施例1的方法进行载体浆液的喷雾干燥成型并引入活性组分镍,还原后得到烃油脱硫催化剂A5。

[0119] A5的化学组成为:氧化锌含量为50.2重量%, α -MoC含量为15.0重量%,氧化铝含量为11.7重量%,高岭土含量为8重量%,镍含量为15.1重量%。

[0120] 对比例1

[0121] 将4.43kg的氧化锌粉末和6.57kg的去离子水混合,搅拌30分钟后得到氧化锌浆液;

[0122] 取拟薄水铝石1.81kg(催化剂南京分公司,含干基1.36kg)和2.46kg的膨胀珍珠岩(催化剂南京分公司,含干基2.40kg)搅拌混合,然后加入去离子水4.6kg混合均匀,再加入360ml的30重量%的盐酸使浆液pH=2.1,搅拌酸化1h后升温至80℃老化2h,再加入氧化锌浆液混合后搅拌1h得到载体浆液。

[0123] 参照实施例1的方法进行载体浆液的喷雾干燥成型并引入活性组分镍,还原后得到烃油脱硫催化剂B1。

[0124] B1的化学组成为:氧化锌含量为44.3重量%,膨胀珍珠岩含量为24.0重量%,氧化

铝含量为13.6重量%，镍含量为18.1重量%。

[0125] 对比例2

[0126] 取拟薄水铝石1.56kg (山东铝厂出品,含干基1.17kg) 和1.85kg的硅藻土(含干基1.80kg) 搅拌混合,然后加入去离子水8.2kg混合均匀,再加入260ml的30重量%的盐酸使浆液pH=1.9,搅拌酸化1h后升温至80℃老化2h。待温度降低后再加入5.52kg的氧化锌粉末并搅拌1h得到载体浆液。

[0127] 参照实施例1的方法进行载体浆液的喷雾干燥成型并引入活性组分镍,还原后得到烃油脱硫催化剂B2。

[0128] B2的化学组成为:氧化锌含量为55.2重量%,硅藻土含量为18.0重量%,氧化铝含量为11.7重量%,镍含量为15.1重量%。

[0129] 对比例3

[0130] 将4.93kg的氧化锌粉末和5.57kg的去离子水混合,搅拌30分钟后得到氧化锌浆液;

[0131] 取拟薄水铝石1.80kg (山东铝厂出品,含干基1.35kg) 和2.16kg的去硅藻土(世界矿业公司,含干基2.10kg) 搅拌混合,然后加入去离子水4.6kg混合均匀,再加入300ml的30重量%的盐酸使浆液pH=2.5,搅拌酸化1h后升温至80℃老化2h。再加入氧化锌浆液混合后搅拌1h得到载体浆液。

[0132] 参照实施例3的方法进行载体浆液的喷雾干燥成型并引入活性组分镍和钴,还原后得到烃油脱硫催化剂B3。

[0133] B3的化学组成为:氧化锌含量为49.3重量%,硅藻土含量为21.0重量%,氧化铝含量为13.5重量%,镍含量为8.1重量%,钴含量为8.1重量%。

[0134] 对比例4

[0135] 将4.93kg的氧化锌粉末和5.57kg的去离子水混合,搅拌30分钟后得到氧化锌浆液;

[0136] 取拟薄水铝石1.80kg (山东铝厂出品,含干基1.35kg) 和2.84kg的高岭土(苏州高岭土厂,含干基2.10kg) 搅拌混合,然后加入去离子水3.6kg混合均匀,再加入300ml的30重量%的盐酸使浆液pH=2.5,搅拌酸化1h后升温至80℃老化2h。再加入氧化锌浆液混合后搅拌1h得到载体浆液。

[0137] 参照实施例1的方法进行混合物的喷雾干燥成型并引入活性组分镍,还原后得到烃油脱硫催化剂B4。

[0138] B4的化学组成为:氧化锌含量为49.3重量%,高岭土含量为21.0重量%,氧化铝含量为13.5重量%,镍含量为16.2重量%。

[0139] 对比例5

[0140] 将4.93kg的氧化锌粉末、2.1kg制备例2的 β -MoC和8.8kg的去离子水混合,搅拌30分钟后得到氧化锌和 β -MoC的混合浆液;

[0141] 取拟薄水铝石1.80kg (山东铝厂出品,含干基1.36kg) 和去离子水4.6kg混合均匀为浆液后,加入300ml的30重量%的盐酸(化学纯,北京化工厂出品) 使浆液pH=2.5,搅拌酸化1h后升温至80℃老化2h。再加入氧化锌和 β -MoC的混合浆液后搅拌1h得到载体浆液。

[0142] 参照实施例1的方法进行载体浆液的喷雾干燥成型。

[0143] 参照实施例1的方法制备催化剂前体和催化剂,不同的是,用硝酸镍和硝酸钴的溶液替代六水合硝酸镍浸渍载体,引入活性组分镍和钴,还原后得到烃油脱硫催化剂A3。

[0144] A3的化学组成为:氧化锌含量为49.3重量%, β -MoC含量为21.0重量%,氧化铝含量为13.5重量%,镍含量为8.1重量%,钴含量为8.1重量%。

[0145] 实施例6

[0146] 脱硫性能评价。对烃油脱硫催化剂A1-A5和B1-B4采用固定床微反实验装置进行脱硫评价实验,将16g的烃油脱硫催化剂装填在内径为30mm、长为1m的固定床反应器中。

[0147] 原料烃油为硫浓度780ppm的催化裂化汽油,反应压力为1.38MPa,氢气流量为6.3L/h,汽油流量为80mL/h,反应温度为410℃,原料烃油的重量空速为 4h^{-1} ,进行含硫烃油的脱硫反应。

[0148] 以产品汽油中硫含量衡量脱硫活性。产品汽油中硫含量通过离线色谱分析方法,采用安捷仑公司的GC6890-SCD仪器进行测定。

[0149] 为了准确表征出烃油脱硫催化剂在工业实际运行中的活性,脱硫评价实验完成后的催化剂在550℃的空气气氛下进行再生处理。将烃油脱硫催化剂进行脱硫评价实验,再生6个循环后其活性基本稳定下来,以催化剂第6次循环稳定后的产品汽油中的硫含量表示催化剂的活性,稳定后产品汽油中硫含量和产物液收如表1所示。

[0150] 对烃油脱硫催化剂A1-A5和B1-B4进行汽油脱硫的穿透硫容进行计算,结果见表1。其中,穿透硫容中的穿透是指:从开始进行汽油脱硫到得到的汽油硫含量突破 $10\mu\text{g/g}$ 为止。穿透硫容是指:穿透前,汽油脱硫催化剂上一共吸附的硫含量(以汽油脱硫催化剂的总重量为基准)。

[0151] 分别采用GB/T503-1995和GB/T 5487-1995测出反应前和第六次循环稳定后汽油的马达法辛烷值(MON)和研究法辛烷值(RON),计算两次测量值的差,结果见表1。

[0152] 表1

编号	穿透 硫容 /%	氢气量 差值 g/kg	产品汽油					环烷烃含量%
			硫含量 /ppm	收率 /%	Δ MON	Δ RON	Δ (RON+MON)/2	
A1	9.2	4	5	99.8	1.1	1.2	1.15	18.6
A2	9.2	2.5	5	99.9	0.6	0.5	0.55	22.5
A3	8.8	3	8	99.8	0.9	0.8	0.85	21.3
[0153] A4	9.1	3.5	7	99.7	1.0	0.8	0.90	20.3
A5	9.2	2.8	5	99.8	0.5	0.45	0.45	23.1
B1	5.2	-3.5	10	99.6	-0.50	-0.45	-0.48	26.7
B2	5.6	-3.2	9	99.5	-0.58	-0.50	-0.54	26.5
B3	5.5	-2.5	8	99.5	-0.45	-0.45	-0.45	26.9
B4	5.3	-2.6	7	99.5	-0.55	-0.50	-0.53	26.7
B5	5.3	-2.1	8	99.6	-0.25	-0.30	-0.27	26.6

[0154] 注:表中有关辛烷值的数据是相比于原料汽油的辛烷值的变化量。“-”表示相比于原料汽油的辛烷值降低。

[0155] 1、原料汽油的环烷烃含量26.8%，硫含量为780ppm，RON为93.0，MON为82.7。

[0156] 2、 Δ MON表示产品MON的增加值；

[0157] 3、 Δ RON表示产品RON的增加值；

[0158] 4、 Δ (RON+MON)/2为产品抗爆指数与原料抗爆指数之差。

[0159] 5、氢气量差值为入口氢气量(Q1)和出口氢气量(Q2)的差值,+表示氢气产生,-表示氢气消耗。

[0160] 从表1结果数据可以看出,本发明提供的烃油脱硫催化剂中含有特定结构的纯 α -MoC组分,烃油脱硫催化剂进行多次循环脱硫后仍然可以很好地实现降低汽油的硫含量,说明该催化剂具有更好的脱硫活性和活性稳定性,且可以促进烃油在脱硫过程进行脱氢反应,增产氢气,可以大大降低催化加氢吸附脱硫技术的氢气消耗,节省烃油脱硫操作的成本,改善产品汽油辛烷值。

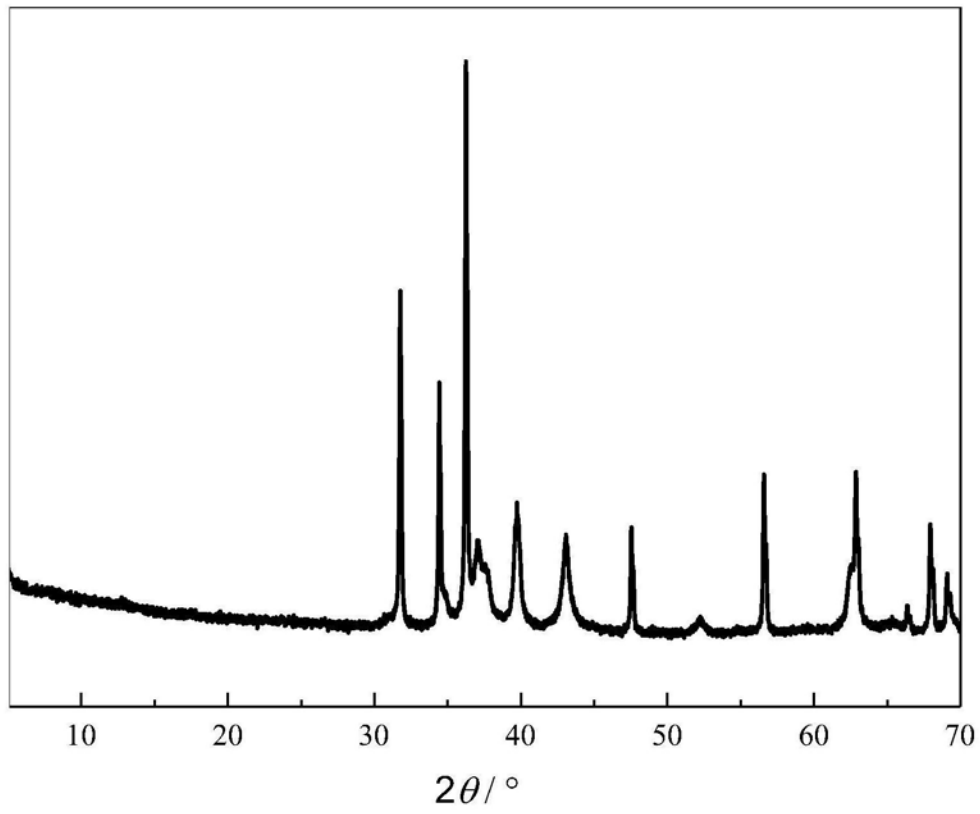


图1

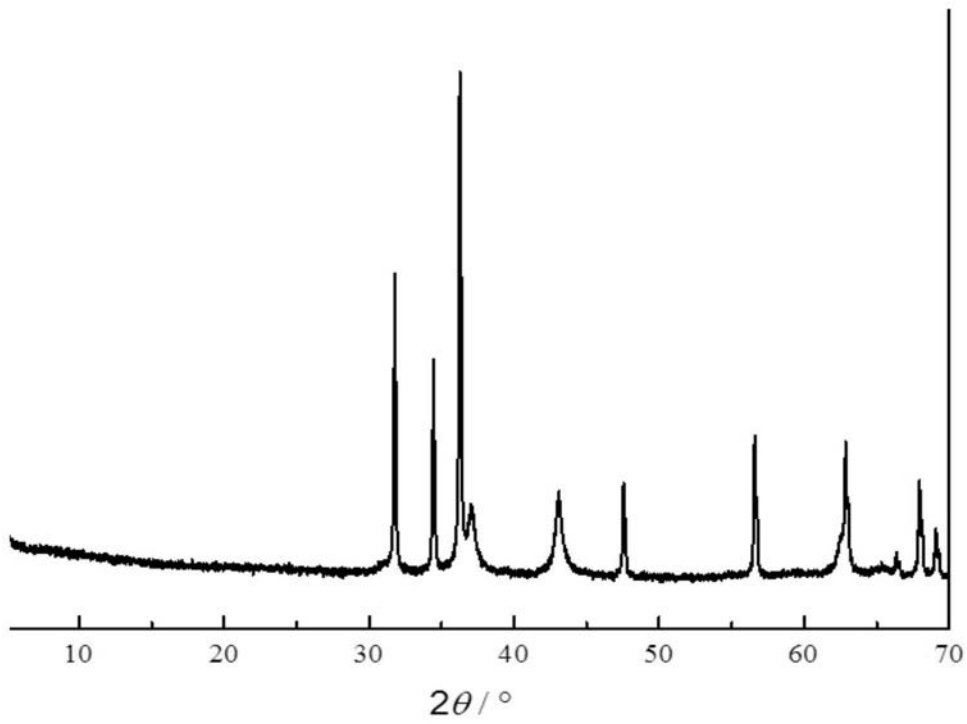


图2