



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105312078 B

(45)授权公告日 2017. 11. 28

(21)申请号 201410376700.0

(22)申请日 2014.08.01

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105312078 A

(43)申请公布日 2016.02.10

(73)专利权人 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

专利权人 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 林伟 田辉平 王振波 许明德
徐志成 王磊

(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 29/14(2006.01)

B01J 29/16(2006.01)

B01J 29/072(2006.01)

B01J 29/076(2006.01)

B01J 29/76(2006.01)

B01J 29/78(2006.01)

B01J 29/80(2006.01)

C10G 45/12(2006.01)

(56)对比文件

CN 103118782 A,2013.05.22,

US 6150300 A,2000.11.21,

CN 1335360 A,2002.02.13,

汪怀远等.介孔氧化钛载体制备及其加氢脱
硫性能研究进展.《化学通报》.2012,第75卷(第
12期),

审查员 刘蕾

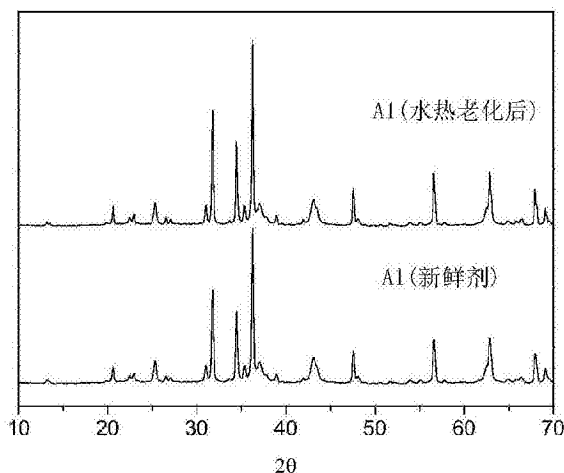
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称

一种烃油脱硫催化剂及其制备方法和烃油
脱硫的方法

(57)摘要

本发明公开了一种烃油脱硫催化剂及其制
备方法和烃油脱硫的方法。以该烃油脱硫催化
剂的总重量为基准,该烃油脱硫催化剂含有:
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%的二氧化
钛;3)5-40重量%的氮化硅;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;5)1-20重量%的具有
FAU和/或BEA结构的分子筛。该烃油脱硫催
化剂具有更好的稳定性和更高的脱硫活性,
更好的耐磨损性能,使用寿命更长。



1. 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,该烃油脱硫催化剂含有:

- 1) 10-80重量%的氧化锌;
- 2) 3-35重量%的二氧化钛;
- 3) 5-40重量%的氮化硅;
- 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;
- 5) 1-20重量%的具有FAU和/或BEA结构的分子筛。

2. 根据权利要求1所述的烃油脱硫催化剂,其中,以该烃油脱硫催化剂的总重量为基准,所述氧化锌的含量为40-60重量%,二氧化钛的含量为8-15重量%,氮化硅的含量为12-25重量%,所述金属促进剂的含量为12-20重量%,所述具有FAU和/或BEA结构的分子筛的含量为2-10重量%。

3. 根据权利要求1或2所述的烃油脱硫催化剂,其中,氮化硅为 α 相氮化硅。

4. 根据权利要求1或2所述的烃油脱硫催化剂,其中,所述具有FAU和/或BEA结构的分子筛为X型分子筛、Y型分子筛、USY、REUSY、REHY、REY、PUSY、PREHY、PREY和 β 分子筛中的至少一种。

5. 权利要求1-4中任意一项所述的烃油脱硫催化剂的制备方法,该方法包括:

- (1) 将二氧化钛粘结剂、水和酸性液体混合,得到钛溶胶;
- (2) 将所述钛溶胶、氮化硅、氧化锌、具有FAU和/或BEA结构的分子筛以及水混合,并将混合得到的载体浆液进行成型、第一干燥、第一焙烧,得到载体;
- (3) 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;
- (4) 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。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其中,所述二氧化钛粘结剂为在所述酸性液体中水解,且在所述第一焙烧的条件下转变为锐钛矿型二氧化钛的物质。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其中,所述二氧化钛粘结剂为选自四氯化钛、钛酸乙酯、钛酸异丙酯、醋酸钛、水合氧化钛中的至少一种。

8. 根据权利要求5所述的制备方法,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。

9. 根据权利要求5所述的制备方法,其中,在载体上引入所述金属促进剂的前体的方法为浸渍或沉淀。

10. 根据权利要求5-9中任意一项所述的制备方法,其中,所述酸性液体为酸或酸的水溶液,所述酸选自可溶于水的无机酸和/或有机酸;所述酸性液体的用量使所述钛溶胶的pH值为1-5。

11. 根据权利要求5所述的制备方法,其中,所述第一干燥的温度为室温-400 $^{\circ}$ C,所述第一干燥的时间为0.5-8h;所述第一焙烧的温度为400-700 $^{\circ}$ C,所述第一焙烧的时间为0.5h以上。

12. 根据权利要求5所述的制备方法,其中,所述第二干燥的温度为50-300 $^{\circ}$ C,所述第二干燥的时间为0.5-8h;所述第二焙烧的温度为300-800 $^{\circ}$ C,所述第二焙烧的时间为0.5-4h。

13. 根据权利要求5所述的制备方法,其中,所述还原的温度为300-600 $^{\circ}$ C,所述还原的

时间为0.5-6h,所述氢气气氛中氢气含量为10-60体积%。

14. 权利要求5-13中任意一项所述的制备方法制得的烃油脱硫催化剂。

15. 一种烃油脱硫的方法,该方法包括:在氢气气氛下,将含硫烃油与权利要求1-4和14中任意一项所述的烃油脱硫催化剂接触,所述接触的温度为350-500℃,所述接触的压力为0.5-4MPa。

一种烃油脱硫催化剂及其制备方法和烃油脱硫的方法

技术领域

[0001] 本发明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,具体地,涉及一种烃油脱硫催化剂,制备烃油脱硫催化剂的方法和由该方法得到的烃油脱硫催化剂,以及使用该烃油脱硫催化剂进行烃油脱硫的方法。

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 17930-2011《车用汽油》要求到2013年12月31日,汽油产品中硫含量必须下降至50 $\mu\text{g/g}$ 。并且未来的汽油产品质量标准将会更加严格。在这种情况下,催化裂化汽油必须经过深度脱硫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、二氧化钛和镍组成,其中镍以基本上还原价态存在,其存在量能在在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、氧化硅和二氧化钛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、二氧化钛和钴组成,其中钴以基本上还原价态存在,其存在量能在在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10-1000 μm 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、二氧化钛和促进剂金属组成,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除硫的量存在,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、二氧化钛和助催化剂,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、二氧化钛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] 虽然已公开的吸附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。并且此类催化剂在使用过程中容易发生磨损,需要不断补充催化剂,提高运行成本。由此可见,需要提供一种具有更高脱硫活性和耐磨损性能的新型催化剂。

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活性低、结构不稳定和耐磨损性能差的缺陷,提供了一种烃油脱硫催化剂及其制备方法和烃油脱硫的方法。

[0013] 为了实现上述目的,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,该烃油脱硫催化剂含有: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%的二氧化钛;3) 5-40重量%的氮化硅;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;5) 1-20重量%的具有FAU和/或BEA结构的分子筛。

[0014] 本发明还提供了本发明的烃油脱硫催化剂的制备方法,该方法包括:(1)将二氧化钛粘结剂、水和酸性液体混合,得到钛溶胶;(2)将所述钛溶胶、氮化硅、至少一种选自IIB、VB和VIB族元素的金属氧化物、具有FAU和/或BEA结构的分子筛以及水混合,并将混合得到的载体浆液进行成型、第一干燥、第一焙烧,得到载体;(3)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;(4)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。

[0015] 本发明还提供了由本发明提供的制备方法制得的烃油脱硫催化剂。

[0016] 本发明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接触,所述接触的温度为350-500℃,所述接触的压力为0.5-4MPa。

[0017] 本发明提供的烃油脱硫催化剂的组成中含有稳定的氮化硅,减少了与氧化锌等金属氧化物的相关作用,避免了硅酸锌物质的形成,例如图1显示的实施例1获得的烃油脱硫催化剂A1的水热老化后的XRD谱图中不存在硅酸锌的特征峰。本发明提供的烃油脱硫催化剂具有更好的稳定性和更高的脱硫活性,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。并且本发明提供的烃油脱硫催化剂具有更好的耐磨损性能,脱硫过程中催化剂损耗更低,使用寿命更长。

[0018] 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

[0019] 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:

[0020] 图1为实施例1得到的烃油脱硫催化剂A1在水热老化前后的XRD图谱;

[0021] 图2为对比例1得到的烃油脱硫催化剂B1在水热老化前后的XRD图谱。

具体实施方式

[0022] 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。

[0023] 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,该烃油脱硫催化剂含有: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%的二氧化钛;3) 5-40重量%的氮化硅;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;5) 1-20重量%的具有FAU和/或BEA结构的分子筛。

[0024] 优选地,以该烃油脱硫催化剂的总重量为基准,所述金属氧化物的含量为25-70重量%,二氧化钛的含量为6-25重量%,氮化硅的含量为10-30重量%,所述金属促进剂的含量为8-25重量%,所述具有FAU和/或BEA结构的分子筛的含量为1-10重量%。

[0025] 更优选地,以该烃油脱硫催化剂的总重量为基准,所述金属氧化物的含量为40-60重量%,二氧化钛的含量为8-15重量%,氮化硅的含量为12-25重量%,所述金属促进剂的含量为12-20重量%,所述具有FAU和/或BEA结构的分子筛的含量为2-10重量%。

[0026] 根据本发明,氮化硅为白色粉末,氮化硅可以为 α 相氮化硅和/或 β 相氮化硅,优选情况下,氮化硅为 α 相氮化硅。氮化硅粉末的粒径可以优选为2000-500目之间(即6.5-25 μ m)。

[0027] 本发明提供的烃油脱硫催化剂含有氮化硅,可以有效地避免在进行烃油脱硫过程中该催化剂的组成中形成硅酸锌,保证该催化剂有更好的脱硫活性。优选地,所述烃油脱硫催化剂经水热老化后的XRD谱图中在 2θ 为22.0、25.54、48.9和59.4处没有硅酸锌的特征峰。所述水热老化为温度500-700 $^{\circ}$ C、水蒸气分压为10-30kPa,处理时间为10-24h。

[0028] 根据本发明,所述FAU结构分子筛为八面沸石型分子筛,该类型分子筛具有三维十二元环孔道,孔径为7.4 \AA \times 7.4 \AA 。所述FAU结构分子筛主要为X型和Y型的分子筛,一般来说 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为2.2-3.0的为X型分子筛, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比大于3.0的为Y型分子筛。X型和Y型分子筛的骨架结构都属于六方晶系,空间群结构为Fd3m,X型分子筛的晶胞参数 $a=24.86-25.02\text{\AA}$,Y型分子筛的晶胞参数 $a=24.6-24.85\text{\AA}$ 。

[0029] 根据本发明,所述具有FAU结构的分子筛还包括改性后的具有FAU结构的分子筛。改性方法可以包括水热法、化学处理法(例如无机酸处理法、氟硅酸抽铝补硅法和 SiCl_4 气相法)或水热与化学处理相结合。改性后得到的分子筛包括但不限于超稳Y型分子筛(USY),

含有稀土元素的REUSY、REHY、REY,以及含磷的PUSY、PREHY、PREY等。所述具有FAU结构的分子筛的 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比为1-4:1;优选地,所述具有FAU结构的分子筛的 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比为1.5-3:1。

[0030] 根据本发明,所述BEA结构分子筛主要为 β 分子筛,其结构式为 $(\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{64-n}\text{O}_{128}])$, $n < 7$),是由两个结构不同但却紧密相关的多形体A和B形成的混晶,两者都具有十二元环三维孔道体系,多形体A形成一对对映体,空间群为P4122和P4322,晶胞参数为 $a=12.5 \text{ \AA}$, $b=26.6 \text{ \AA}$;多形体B属于非手性空间群C2/c,晶胞参数 $a=17.6 \text{ \AA}$, $b=17.8 \text{ \AA}$, $c=14.4 \text{ \AA}$, $\beta=114.5^\circ$ 。BEA结构分子筛中十二元环孔道尺寸为 $7.3 \text{ \AA} \times 6.0 \text{ \AA} <100 \text{ 方向}>$ 和 $5.6 \text{ \AA} \times 5.6 \text{ \AA} <001 \text{ 方向}>$ 。所述具有BEA结构的分子筛的 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比为5-10:1;优选地,所述具有BEA结构的分子筛的 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比为7-9:1。

[0031] 根据本发明,优选情况下,所述具有FAU和/或BEA结构的分子筛为X型分子筛、Y型分子筛、USY、REUSY、REHY、REY、PUSY、PREHY、PREY和 β 分子筛中的至少一种。

[0032] 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、氧化钼和氧化钨中的至少一种,优选情况下,所述金属氧化物为氧化锌、氧化钼和氧化钒中的至少一种;优选地,所述金属氧化物为氧化锌。

[0033] 根据本发明,优选地,所述金属促进剂为镍和/或钴,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;更优选地,所述金属促进剂为镍。

[0034] 本发明中,二氧化钛可以为所述烃油脱硫催化剂中各组分之间提供粘结作用。并避免所述烃油脱硫催化剂在经历脱硫反应和再生过程时,铝粘结剂与金属氧化物形成尖晶石结构而使所述烃油脱硫催化剂的性能降低的缺陷。

[0035] 本发明还提供了本发明的烃油脱硫催化剂的制备方法,该方法包括:(1)将二氧化钛粘结剂、水和酸性液体混合,得到钛溶胶;(2)将所述钛溶胶、氮化硅、至少一种选自IIB、VB和VIB族元素的金属氧化物、具有FAU和/或BEA结构的分子筛以及水混合,并将混合得到的载体浆液进行成型、第一干燥、第一焙烧,得到载体;(3)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;(4)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。

[0036] 本发明提供的烃油脱硫催化剂的制备方法步骤(2)中,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。

[0037] 根据本发明,优选情况下,所述二氧化钛粘结剂可以为在所述酸性液体中水解,且在所述第一焙烧的条件下转变为锐钛矿型二氧化钛的物质。优选地,所述二氧化钛粘结剂为选自四氯化钛、钛酸乙酯、钛酸异丙酯、醋酸钛、水合氧化钛和锐钛矿型二氧化钛中的至少一种。二氧化钛粘结剂与过量酸溶液接触,可以水解生成粘结性胶体溶液。

[0038] 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、所述具有FAU和/或BEA结构的分子筛、氮化硅和金属促进剂如上所述,在此不再一一赘述。

[0039] 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。

[0040] 根据本发明,在步骤(1)所述混合的过程中,优选情况下,所述酸性液体的用量使

所述钛溶胶的pH值为1-5,优选pH值为1.5-4。

[0041] 本发明中,步骤(1)加入水的量可以不特别地限定,只要能够得到所述钛溶胶即可。例如加入水的量与二氧化钛粘结剂的重量比为5-10:1。

[0042] 本发明中,步骤(2)得到的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为10-50重量%,优选为20-50重量%。步骤(2)中加入的水的量没有特别的限定,只要得到的载体浆液满足上述固含量即可。

[0043] 本发明中,步骤(2)中载体浆液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至400℃,优选为100-350℃;所述第一焙烧的时间为0.5h以上,优选为0.5-100h,更优选2-20h。

[0044] 本发明中,步骤(2)中载体浆液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℃,优选为450-650℃;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。

[0045] 根据本发明,步骤(3)用于加入金属促进剂。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。

[0046] 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。

[0047] 根据本发明,优选情况下,所述第二干燥的温度为50-300℃,所述第二干燥的时间为0.5-8h;优选地,所述第二干燥的温度为100-250℃,所述第二干燥的时间为1-5h;所述第二焙烧的温度为300-800℃,所述第二焙烧的时间为0.5h以上;优选地,所述第二焙烧的温度为450-750℃,所述第二焙烧的时间为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。

[0048] 根据本发明,步骤(4)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℃,所述还原的时间为0.5-6h,所述含氢气气氛中氢气的含量为10-60体积%;优选所述还原的温度为400℃-500℃,优选所述还原的时间为1-3h。

[0049] 本发明中,步骤(4)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(4)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。

[0050] 根据本发明,优选情况下,所述二氧化钛粘结剂、氮化硅、所述金属氧化物、所述具有FAU和/或BEA结构的分子筛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,含有10-80重量%的所述金属氧化物、3-35重量%的二氧化钛、5-40重量%的氮化硅、5-30重量%的所述金属促进剂和1-20重量%的所述具有FAU和/或BEA结构的分子筛;优选地,含有25-70重量%的所述金属氧化物、6-25重量%的二氧化钛、10-30重量%的氮化硅、8-25重量%的所述金属促进剂和1-10重量%的所述具有FAU和/或BEA结构的分子筛;更优选地,含有40-60重量%的所述金属氧化物、8-15重量%的二氧化钛、12-25重量%的氮化硅、12-20重量%的所述金属促进剂和2-10重量%的所述具有FAU和/或BEA结构的分子筛。

[0051] 本发明还提供了由本发明提供的制备方法制得的烃油脱硫催化剂。

[0052] 本发明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接触,所述接触的温度为350-500℃,所述接触的压力为0.5-4MPa;优选地,所述接触的温度为400-450℃,所述接触的压力为1.0-2.0MPa。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。

[0053] 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℃。

[0054] 本发明中,再生后的催化剂在重新进行烃油脱硫前,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。

[0055] 本发明中,所述烃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烃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。此类含烃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。

[0056] 本发明所用术语“硫”代表任何形式的硫元素如含烃流体如裂化汽油或柴油机燃料中常存在的有机硫化合物。本发明含烃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。

[0057] 本发明提供的烃油脱硫催化剂的组成中含有氮化硅组分,该组分在催化剂的多次反应和再生过程中不易与氧化锌组分发生反应作用,不会生产硅酸锌物质使该烃油脱硫催化剂因失去氧化锌而降低脱硫活性。本发明催化剂具有很高的脱硫活性,同时还具有明显的增加催化剂耐磨损强度的性质,可适用于催化裂化汽油或柴油机燃料的反复反应和再生的脱硫过程。

[0058] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

[0059] 实施例和对比例获得的烃油脱硫催化剂采用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。

[0060] 在以下实施例和对比例中,烃油脱硫催化剂的组成按照投料计算得出。

[0061] 实施例1

[0062] 本实施例用于说明本发明的制备烃油脱硫催化剂的方法。

[0063] (1) 制备载体。将2.40kg的四氯化钛(北京化工厂,分析纯,99重量%)缓慢加入4.6千克5%的稀盐酸,并缓慢搅拌避免氧化钛结晶析出,得到淡黄色透明的钛溶胶pH=2.0;

[0064] 将4.43kg的氧化锌粉末(Headhorse公司,纯度99.7重量%)、0.88kg的 β 分子筛(催化剂齐鲁分公司,含干基0.70kg, SiO₂:Al₂O₃的摩尔比为8.2)、2.06kg的氮化硅(纯度>99.0重量%, α 相,秦皇岛一诺高新材料开发有限公司)和6.57kg的去离子水混合,搅拌30分钟后得到氧化锌和累托土的混合浆液;然后加入上述钛溶胶,混合后搅拌1h得到载体浆液;

[0065] 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;

[0066] (2) 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;

[0067] (3) 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。

[0068] A1的化学组成为:氧化锌含量为44.3重量%,氮化硅含量为20.6重量%, β 分子筛含量为7.0重量%,二氧化钛含量为10.0重量%,镍含量为18.1重量%。

[0069] 实施例2

[0070] 本实施例用于说明本发明的制备烃油脱硫催化剂的方法。

[0071] 取二氧化钛1.25kg(锐钛矿型,含干基1.17kg)加入到1.8kg的去离子水和3.0kg的30重量%的盐酸(化学纯,北京化工厂出品)中,pH=1.9,搅拌反应1h,得到淡黄色透明的钛溶胶;

[0072] 将1.50kg的氮化硅、0.38kg的REUSY分子筛(催化剂齐鲁分公司,含干基0.30kg, SiO₂:Al₂O₃的摩尔比为2.8)、5.52kg的氧化锌粉末以及10.0kg的去离子水在搅拌下混合,得到氧化锌、REUSY分子筛和氮化硅的混合浆液,然后加入上述钛溶胶并搅拌1h得到载体浆液;

[0073] 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。

[0074] A2的化学组成为:氧化锌含量为55.2重量%,氮化硅含量为15.0重量%,REUSY分子筛含量为3.0重量%,二氧化钛含量为11.7重量%,镍含量为15.1重量%。

[0075] 实施例3

[0076] 本实施例用于说明本发明的制备烃油脱硫催化剂的方法。

[0077] 取钛酸乙酯3.90kg(Aldrich公司,分析纯,99重量%)和1.6kg的去离子水在搅拌的情况下缓慢加入到3.8kg的10重量%的硝酸(分析纯,北京化工厂出品)溶液中,pH=2.3,并搅拌1h,得到淡黄色透明的钛溶胶;

[0078] 将4.93kg的氧化锌粉末、0.63kg的USY分子筛(催化剂齐鲁分公司,含干基0.50kg,

SiO₂:Al₂O₃的摩尔比为2.5)、1.6kg的氮化硅和10.8kg的去离子水混合,搅拌30分钟后得到氧化锌、USY分子筛和氮化硅的混合浆液,然后加入钛溶胶并搅拌1h得到载体浆液;

[0079] 参照实施例1的方法进行载体浆液的喷雾干燥成型。

[0080] 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。

[0081] A3的化学组成为:氧化锌含量为49.3重量%,氮化硅含量为16.0重量%,USY分子筛含量为5.0重量%,二氧化钛含量为13.5重量%,镍含量为8.1重量%,钴含量为8.1重量%。

[0082] 实施例4

[0083] 本实施例用于说明本发明的制备烃油脱硫催化剂的方法。

[0084] 取钛酸乙酯3.90kg(Aldrich公司,分析纯,99重量%)和1.6kg的去离子水在搅拌的情况下缓慢加入到3.8kg的10重量%的硝酸(分析纯,北京化工厂出品)溶液中,pH=2.3,并搅拌1h,得到淡黄色透明的钛溶胶;

[0085] 将4.93kg的氧化锌粉末、0.63kg的USY分子筛(催化剂齐鲁分公司,含干基0.50kg, SiO₂:Al₂O₃的摩尔比为2.5)、1.6kg的氮化硅和10.8kg的去离子水混合,搅拌30分钟后得到氧化锌、USY分子筛和氮化硅的混合浆液;然后加入钛溶胶并搅拌1h得到载体浆液;

[0086] 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。

[0087] A4的化学组成为:氧化锌含量为49.3重量%,氮化硅含量为16.0重量%,USY分子筛含量为5.0重量%,二氧化钛含量为13.5重量%,镍含量为16.2重量%。

[0088] 对比例1

[0089] 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;

[0090] 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。

[0091] 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。

[0092] 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%,氧化铝粘结剂含量为13.6重量%,镍含量为18.1重量%。

[0093] 对比例2

[0094] 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。

[0095] 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。

[0096] 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%,氧化铝粘

结剂含量为11.7重量%，镍含量为15.1重量%。

[0097] 对比例3

[0098] 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；

[0099] 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。

[0100] 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。

[0101] 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%，氧化铝粘结剂含量为13.5重量%，镍含量为8.1重量%，钴含量为8.1重量%。

[0102] 对比例4

[0103] 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；

[0104] 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。

[0105] 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。

[0106] 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%，氧化铝粘结剂含量为13.5重量%，镍含量为16.2重量%。

[0107] 实施例5

[0108] (1) 耐磨损强度评价。对烃油脱硫催化剂A1-A4和B1-B4进行耐磨损强度测试。采用直管磨损法，方法参考《石油化工分析方法(RIPP)实验方法》中RIPP29-90，结果见表1。测试得到的数值越小，表明耐磨损强度越高。表1中磨损指数对应的是在一定条件下磨损时细粉生成的百分数。

[0109] (2) 脱硫性能评价。对烃油脱硫催化剂A1-A4和B1-B4采用固定床微反实验装置进行脱硫评价实验，将16克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。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。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。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代表催化剂的活性，稳定后产品汽油中硫含量如表1所示。

[0110] 分别采用GB/T503-1995和GB/T5487-1995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)，结果见表1。

[0111] 表1

[0112]

催化剂	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4
磨损指数	2.1	2.6	2.4	2.3	7.0	7.8	7.4	7.4
产品汽油硫含量/ppm	6	4	5	5	10	5	8	7
Δ MON	0.55	0.10	0.35	0.40	-0.50	-0.45	-0.50	-0.45
Δ RON	0.50	0.05	0.33	0.30	-0.45	-0.35	-0.40	-0.45
Δ (RON+MON) /2	0.53	0.08	0.33	0.35	-0.48	-0.40	-0.45	-0.45

[0113] 注:

[0114] 1、原料汽油的硫含量为780ppm, RON为93.0, MON为82.7。

[0115] 2、 Δ MON表示产品MON的增加值;[0116] 3、 Δ RON表示产品RON的增加值;[0117] 4、 Δ (RON+MON) /2为产品抗爆指数与原料抗爆指数之差。

[0118] 从表1的结果数据可以看出, 本发明提供的烃油脱硫催化剂中含有氮化硅组分, 烃油脱硫催化剂具有更好的脱硫活性和活性稳定性。脱硫催化剂具有更好的耐磨损强度, 从而使脱硫催化剂有更长的使用寿命。

[0119] 实施例6

[0120] 对烃油脱硫催化剂A1-A4和B1-B4进行老化, 条件为: 把催化剂放置于600℃、水蒸气分压为20kPa的气氛下处理16h。

[0121] 对老化前后的A1-A4和B1-B4进行XRD谱图分析, 图1为A1水热老化前后的XRD谱图, 图2为B1水热老化前后的XRD谱图。A2-A4与A1有相似的XRD谱图, 未显示; B2-B4与B1有相似的XRD谱图, 未显示。在图1中, A1水热老化后的XRD谱图中没有出现硅酸锌的 $2\theta = 22.0$ 、 25.54 、 48.9 和 59.4 的特征峰; 在图2中, B1水热老化后的XRD谱图中出现了硅酸锌的上述特征峰。采用晶相含量定量分析B1-B4的XRD谱图中的硅酸锌含量, 结果见表2。

[0122] 用与实施例5相同的评价方法评价老化后的A1-A4和B1-B4的脱硫性能, 结果见表2。

[0123] 表2

[0124]

催化剂	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4
硅酸锌含量/重量%	0	0	0	0	23.4	18.6	19.2	20.1
产品汽油硫含量/ppm	9	5	7	6	50	36	44	44
Δ MON	0.50	0.15	0.25	0.30	-0.45	-0.40	-0.40	-0.45
Δ RON	0.50	0.05	0.30	0.35	-0.40	-0.35	-0.40	-0.35
Δ (RON+MON) /2	0.50	0.10	0.28	0.33	-0.43	-0.38	-0.40	-0.40

[0125] 从表2的结果可以看出, 经老化过程后, 实施例的烃油脱硫催化剂中没有生成硅酸锌, 而对比例中的催化剂, 氧化锌会与含氧化硅的材料生成硅酸锌, 从而使催化剂的脱硫活性降低。

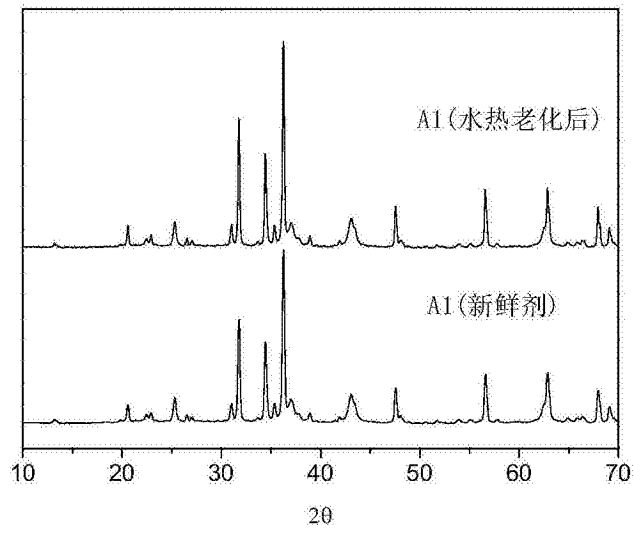


图1

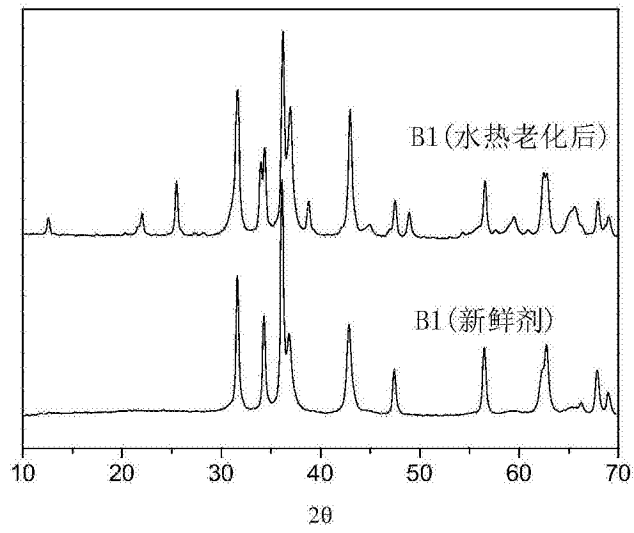


图2