



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105772012 B

(45)授权公告日 2018.09.07

(21)申请号 201410831906.8

(22)申请日 2014.12.26

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105772012 A

(43)申请公布日 2016.07.20

(73)专利权人 国家能源投资集团有限责任公司

地址 100011 北京市东城区安定门西滨河
路22号

专利权人 北京低碳清洁能源研究所

(72)发明人 李丽 金环年 石玉林 高浩华

赵效洪 李景 马辉 艾军

朱豫飞

(74)专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司

公司 11283

代理人 王崇

(51)Int.Cl.

B01J 23/883(2006.01)

C10G 45/08(2006.01)

(56)对比文件

CN 1417194 A,2003.05.14,

CN 101144034 A,2008.03.19,

CN 101733119 A,2010.06.16,

US 2006063955 A1,2006.03.23,

US 2004132834 A1,2004.07.08,

审查员 张娣

权利要求书4页 说明书9页

(54)发明名称

加氢精制催化剂、制法和用途以及加氢精制方法

(57)摘要

本发明涉及一种加氢精制催化剂、制法、应用和采用该催化剂的加氢精制的方法,所述催化剂包括氧化铝载体和活性金属组分,基于氧化铝载体的重量,包括10-35重量%的一种元素周期表第VIB族金属组分和1-9重量%的一种元素周期表第VIII族金属组分,各自基于其相应金属元素的氧化物计;所述催化剂的制备方法包括在氧化铝载体上负载活性金属组分、用有机助剂处理并在不经进一步处理即在密闭条件下进行水处理。本发明的催化剂具有提高的催化活性。

1. 一种加氢精制催化剂,包括氧化铝载体和活性金属组分,基于氧化铝载体的重量,包括

10-35重量%的一种元素周期表第VIB族金属组分和1-9重量%的一种元素周期表第VIII族金属组分,各自基于其相应金属元素的金属最高价态的氧化物计;

其中,所述催化剂由如下方法制得:

(1)将多孔的氧化铝载体负载活性金属组分,干燥后得到催化剂前体;

(2)用选自有机多元醇、糖、醚或它们的一种任意混合物的有机助剂浸渍步骤(1)的干燥后的催化剂前体,得到浸渍混合物;

(3)将步骤(2)得到的浸渍混合物不经进一步处理即在密闭条件下进行水热处理,干燥后即得到催化剂。

2. 权利要求1的催化剂,其特征在于,所述催化剂的比表面积为140至210 m^2/g ;孔容为0.25至0.55 ml/g 。

3. 权利要求1的催化剂,其特征在于,所述催化剂的比表面积为150至200 m^2/g ;孔容为0.25至0.55 ml/g 。

4. 权利要求1的催化剂,其特征在于,所述催化剂的比表面积为160至190 m^2/g ;孔容为0.25至0.55 ml/g 。

5. 权利要求1的催化剂,其特征在于,所述催化剂的比表面积为170至180 m^2/g ;孔容为0.25至0.55 ml/g 。

6. 权利要求1的催化剂,其特征在于,所述催化剂的比表面积为140至210 m^2/g ;孔容为0.30至0.50 ml/g 。

7. 权利要求1的催化剂,其特征在于,所述催化剂的比表面积为150至200 m^2/g ;孔容为0.30至0.50 ml/g 。

8. 权利要求1的催化剂,其特征在于,所述催化剂的比表面积为160至190 m^2/g ;孔容为0.30至0.50 ml/g 。

9. 权利要求1的催化剂,其特征在于,所述催化剂的比表面积为170至180 m^2/g ;孔容为0.30至0.50 ml/g 。

10. 权利要求1的催化剂,其特征在于,所述催化剂的比表面积为140至210 m^2/g ;孔容为0.35至0.45 ml/g 。

11. 权利要求1的催化剂,其特征在于,所述催化剂的比表面积为150至200 m^2/g ;孔容为0.35至0.45 ml/g 。

12. 权利要求1的催化剂,其特征在于,所述催化剂的比表面积为160至190 m^2/g ;孔容为0.35至0.45 ml/g 。

13. 权利要求1的催化剂,其特征在于,所述催化剂的比表面积为170至180 m^2/g ;孔容为0.35至0.45 ml/g 。

14. 权利要求1的催化剂,其特征在于,所述催化剂的孔体积分布为:孔径为<4 nm的孔体积占总孔体积的5%至20%;孔径为4至10 nm的孔体积占总孔体积的45%至90%;孔径为10至80 nm的孔体积占总孔体积的5%至35%。

15. 权利要求1的催化剂,其特征在于,所述催化剂的孔体积分布为:孔径为<4 nm的孔体积占总孔体积的6%至18%;孔径为4至10 nm的孔体积占总孔体积的55%至85%;孔径为10至

80 nm的孔体积占总孔体积的10%至30%。

16. 权利要求1的催化剂,其特征在於,所述催化剂的孔体积分布为:孔径为<4 nm的孔体积占总孔体积的8%至12%;孔径为4至10 nm的孔体积占总孔体积的65%至80%;孔径为10至80 nm的孔体积占总孔体积的10%至25%。

17. 权利要求1的催化剂,其特征在於,所述催化剂的孔体积分布为:孔径为<4 nm的孔体积占总孔体积的10%至12%;孔径为4至10 nm的孔体积占总孔体积的45%至90%;孔径为10至80 nm的孔体积占总孔体积的12%至25%。

18. 权利要求1的催化剂,其特征在於,第VIB族金属选自钼、钨或其混合物,第VIII族金属选自钴、镍或其混合物。

19. 权利要求1的催化剂,其特征在於,所述催化剂还包括0-5重量%的磷、氟、钛、硼或其混合物,基于氧化铝载体的重量计。

20. 一种制备加氢精制催化剂的方法,其包括以下步骤:

(1) 将氧化铝催化剂载体负载10-35重量%的一种元素周期表第VIB族金属组分和1-9重量%的一种元素周期表第VIII族金属组分,各自基于其相应金属元素的金属最高价态的氧化物计,干燥后得到催化剂前体;

(2) 用选自有机多元醇、糖、醚或它们的一种任意混合物的有机助剂浸渍步骤(1)得到的干燥后的催化剂前体,得到浸渍混合物;

(3) 将步骤(2)得到的浸渍混合物不经进一步处理即在密闭条件下进行水热处理,干燥后即得到催化剂。

21. 权利要求20的方法,其特征在於,所述的有机多元醇可包括乙二醇、丙二醇或甘油中的一种或多种;醚包括二甘醇、双丙甘醇、三甘醇、三丁二醇或四甘醇中的一种或多种;糖包括单糖或多糖的一种或多种。

22. 权利要求21的方法,其特征在於,所述单糖包括葡萄糖或果糖的一种或多种;所述多糖可包括乳糖、麦芽糖或蔗糖的一种或多种。

23. 权利要求20的方法,其特征在於,有机助剂的引入量使催化剂中有机助剂与以氧化物计的活性金属组分的摩尔比为0.03-2。

24. 权利要求20的方法,其特征在於,有机助剂的引入量使催化剂中有机助剂与以氧化物计的活性金属组分的摩尔比为0.08-1.5。

25. 权利要求20的方法,其特征在於,所述的在密闭条件下进行处理的温度为室温-250℃;水热处理的时间为0.3-24小时。

26. 权利要求20的方法,其特征在於,所述的在密闭条件下进行处理的温度为40-250℃;水热处理的时间为0.3-24小时。

27. 权利要求20的方法,其特征在於,所述的在密闭条件下进行处理的温度为80-220℃;水热处理的时间为0.3-24小时。

28. 权利要求20的方法,其特征在於,所述的在密闭条件下进行处理的温度为120-200℃;水热处理的时间为0.3-24小时。

29. 权利要求20的方法,其特征在於,所述的在密闭条件下进行处理的温度为140-180℃;水热处理的时间为0.3-24小时。

30. 权利要求20的方法,其特征在於,所述的在密闭条件下进行处理的温度为室温-250

℃;水热处理的时间为1-12小时。

31. 权利要求20的方法,其特征在于,所述的在密闭条件下进行处理的温度为40-250℃;水热处理的时间为1-12小时。

32. 权利要求20的方法,其特征在于,所述的在密闭条件下进行处理的温度为80-220℃;水热处理的时间为1-12小时。

33. 权利要求20的方法,其特征在于,所述的在密闭条件下进行处理的温度为120-200℃;水热处理的时间为1-12小时。

34. 权利要求20的方法,其特征在于,所述的在密闭条件下进行处理的温度为140-180℃;水热处理的时间为1-12小时。

35. 权利要求20的方法,其特征在于,步骤(1)和(3)的所述干燥步骤的干燥温度可为300℃以下,干燥时间为1-24小时。

36. 权利要求20的方法,其特征在于,步骤(1)和(3)的所述干燥步骤的干燥温度可为100-300℃,干燥时间为1-24小时。

37. 权利要求20的方法,其特征在于,步骤(1)和(3)的所述干燥步骤的干燥温度可为100-200℃,干燥时间为1-24小时。

38. 权利要求20的方法,其特征在于,步骤(2)中,有机助剂的重量占催化剂整体的重量的比例为3-20%。

39. 权利要求20的方法,其特征在于,步骤(2)中,有机助剂的重量占催化剂整体的重量的比例为5-15%。

40. 权利要求20的方法,其特征在于,步骤(2)中,有机助剂的重量占催化剂整体的重量的比例为6-10%。

41. 权利要求20的方法,其特征在于,在步骤(1)制备载体和催化剂前体的步骤中加入无机助剂,所述无机助剂选自磷、氟、钛、硼,或其混合物。

42. 权利要求1-19中任一项的催化剂用于加氢精制油品的用途。

43. 一种油品加氢精制的方法,其包括:将权利要求1-19任一项的催化剂进行硫化;将经硫化的催化剂与费托油在固定床反应器中接触,其中加氢精制的反应温度为150-300℃;反应压力为4-8.5 MPa;体积空速为0.5-3 h⁻¹。

44. 一种油品加氢精制的方法,其包括:将权利要求1-19任一项的催化剂进行硫化;将经硫化的催化剂与费托油在固定床反应器中接触,其中加氢精制的反应温度为200-250℃;反应压力为4-8.5 MPa;体积空速为0.5-3 h⁻¹。

45. 一种油品加氢精制的方法,其包括:将权利要求1-19任一项的催化剂进行硫化;将经硫化的催化剂与费托油在固定床反应器中接触,其中加氢精制的反应温度为150-300℃;反应压力为5-7 MPa;体积空速为0.5-3 h⁻¹。

46. 一种油品加氢精制的方法,其包括:将权利要求1-19任一项的催化剂进行硫化;将经硫化的催化剂与费托油在固定床反应器中接触,其中加氢精制的反应温度为200-250℃;反应压力为5-7 MPa;体积空速为0.5-3 h⁻¹。

47. 一种油品加氢精制的方法,其包括:将权利要求1-19任一项的催化剂进行硫化;将经硫化的催化剂与费托油在固定床反应器中接触,其中加氢精制的反应温度为150-300℃;反应压力为4-8.5 MPa;体积空速为1-2 h⁻¹。

48. 一种油品加氢精制的方法,其包括:将权利要求1-19任一项的催化剂进行硫化;将经硫化的催化剂与费托油在固定床反应器中接触,其中加氢精制的反应温度为200-250℃;反应压力为4-8.5 MPa;体积空速为1-2 h⁻¹。

49. 一种油品加氢精制的方法,其包括:将权利要求1-19任一项的催化剂进行硫化;将经硫化的催化剂与费托油在固定床反应器中接触,其中加氢精制的反应温度为150-300℃;反应压力为5-7 MPa;体积空速为1-2 h⁻¹。

50. 一种油品加氢精制的方法,其包括:将权利要求1-19任一项的催化剂进行硫化;将经硫化的催化剂与费托油在固定床反应器中接触,其中加氢精制的反应温度为200-250℃;反应压力为5-7 MPa;体积空速为1-2 h⁻¹。

51. 权利要求43-50任一项的油品加氢精制的方法,其特征在于,所述油品为费托油。

加氢精制催化剂、制法和用途以及加氢精制方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种加氢精制催化剂,本发明还涉及所述催化剂的制备方法和用途,以及一种加氢精制的方法。

背景技术

[0002] 随着世界范围内对环境保护的日益严格,各国对石油燃料的质量要求日益苛刻。此外,由于市场对轻质油品(即石油产品)特别是高质量的清洁轻质油品的需求量增长较快,而世界原油逐渐变重变劣,因此,大幅降低柴油中的杂质以及多环芳烃含量,显著改善柴油质量,已经成为各炼油企业迫切需要解决的一个问题。

[0003] 众所周知,加氢技术是降低油品杂质含量、改善油品质量的重要手段之一,且其核心是加氢催化剂。

[0004] 目前应用最广泛的加氢精制催化剂是以VIB族(如Mo或W)金属为主剂,VIII族(如Ni或Co)金属为助剂,难熔氧化物(如氧化铝)为载体的负载型催化剂。在催化剂的制备过程中有机助剂的加入对加氢活性产生很大的影响,有机助剂可在催化剂制备过程中的不同阶段以不同形式引入,而某一种助剂会因催化剂制备方法的不同而对催化剂的结构和活性产生较大的影响。

[0005] 当催化剂含有机物时,有机物的引入方法,可以是将有机物与含其它组分的化合物配制成混合溶液后浸渍载体并干燥,还可以是将有机物单独配制成溶液后浸渍载体并干燥。

[0006] JP 04-166231描述了一种催化剂制备方法,其特征在于载体用含有VIII族及VIB族金属盐溶液浸渍,浸渍载体在不高于200°C的温度下干燥,干燥的浸渍载体与多羟基化合物接触后,在不高于200°C的温度下干燥制成催化剂。

[0007] US 6280610B1提出了一种新的加氢催化剂活化方法,即在浸渍、干燥和焙烧后,再用一种添加剂(至少含有两个羟基和2-10个碳原子的化合物)的溶液进行浸渍,然后进行干燥,干燥条件应使添加剂保留50%以上,最好能保留90%,不再焙烧。

[0008] EP 0601722描述了一种催化剂制备方法,其特征在于一种 γ -氧化铝载体用含有VIII族及VIB族金属、磷酸和二元醇的水溶液浸渍,浸渍后的载体在100°C下干燥制成催化剂。

[0009] CN 101279289A涉及一种加氢处理催化剂的制备方法。先在催化剂载体上用有机化合物溶液浸渍,然后用浸渍法引入活性金属,在引入活性金属过程中和/或之后,再次浸渍有机化合物添加剂,浸渍完成后直接进行干燥,但不进行焙烧过程,此专利的有机化合物包括醇类、醚类或糖类。但通过实验发现,不同的制备工艺对催化剂的活性影响较大,上述方法制备的催化剂的活性仍需进一步提高。

[0010] 以上几个专利都涉及有机物的引入方法,可以是将有机物与含其它组分的化合物配制成混合溶液后浸渍载体并干燥,还可以是将有机物单独配制成溶液后浸渍载体并干燥,但都是采用溶液浸渍的方式引入催化剂,然后直接进行干燥。

[0011] 李俊诚等(水热改性对NiMo/ γ -Al₂O₃加氢脱氮催化剂结构及性能的影响,《无机化学学报》,20(6):739-742,2004)公开了一种加氢催化剂的制备方法,该方法包括用分步浸渍法将(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O和Ni(NO₃)₂·6H₂O负载在 γ -Al₂O₃上,并将浸渍后的产物在140-180℃的温度下进行2小时的水热改性。

[0012] CN201110328381.2公开了一种催化剂及其制备方法和应用,该方法包括用一种水溶液浸渍成型的多孔载体,将浸渍得到的混合物在密闭反应器中进行水热处理的过程中,通过添加挥发性有机物和非活性气体来提高水热处理的压力,所述水热处理的压力为P₀+ Δ P,其中,P₀为多孔载体、第VIB族金属的化合物、含第VIII族金属的化合物、含或不含的助溶剂、以及水在水热处理中产生的压力。挥发性有机物和非活性气体的总加入量使得挥发性有机物和非活性气体在水热处理中产生的总压力为 Δ P, Δ P为0.05-15MPa。

[0013] 以上两个文献及专利都是对浸渍活性金属的混合物进行处理,是负载金属的方法。CN 103071508A通过添加挥发性有机物和非活性气体来提高水热处理的压力,由于活性金属的浸渍液的大多是酸性的,如钼和镍/或钴的溶液,通常要加入磷酸才能形成稳定的溶液,其PH值都小于2;而镍钨催化剂常用的硝酸镍和偏钨酸铵溶液的PH值也在2左右,在酸以及水热的作用下会使载体受到侵蚀,相关论述参见文献Chemical treatment of γ -Al₂O₃ and its influence on the properties of Co-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis, Applied Catalysis A: General 243 (2003) 121-133。

[0014] 因此,有必要开发一种具有更高活性的催化剂。

发明内容

[0015] 本发明人经过大量的实验发现:在油品精制过程中,用有机助剂的溶液浸渍经干燥的催化剂前体,然后对浸渍有机助剂的混合物在密闭条件下进行水热处理可以提高催化剂的催化活性。

[0016] 鉴于此,本发明的目的是提供一种催化活性更高的加氢精制催化剂,制备所述催化剂及其用途,以及一种加氢精制的方法。

[0017] 根据本发明的第一方面,提供一种加氢精制催化剂,其包括氧化铝载体和活性金属组分,基于氧化铝载体的重量,包括

[0018] 10-35重量%的一种元素周期表第VIB族金属组分和1-9重量%的一种元素周期表第VIII族金属组分,各自基于其相应金属元素的金属最高价态的氧化物计;

[0019] 其中,所述催化剂由如下方法制得:

[0020] (1) 将多孔催化剂载体负载活性金属组分,干燥后得到催化剂前体;

[0021] (2) 用选自有机多元醇、糖、醚或它们的一种任意混合物的有机助剂浸渍步骤(1)得到的干燥后的催化剂前体,得到浸渍混合物;

[0022] (3) 将步骤(2)得到的浸渍混合物不经进一步处理即在密闭条件下进行水热处理,干燥后(即不经过焙烧)得到催化剂。

[0023] 在本发明加氢精制催化剂的一个优选实施方案中,所述催化剂的比表面积为140至210m²/g,优选150至200m²/g,更优选160至190m²/g,最优选170至180m²/g;孔容为0.25至0.55ml/g,优选0.30至0.50ml/g,最优选0.35至0.45ml/g。

[0024] 在本发明加氢精制催化剂的一个优选实施方案中,所述催化剂的孔体积分布为:

孔径为<4nm的孔体积占总孔体积的5%至20%，优选为6%至18%，更优选为8%至12%，最优选为10%至12%；孔径为4至10nm的孔体积占总孔体积的45%至90%，优选为55%至85%，最优选为65%至80%；孔径为10至80nm的孔体积占总孔体积的5%至35%，优选为10%至30%，更优选为10%至25%，最优选为12%至25%。

[0025] 在本发明加氢精制催化剂的一个优选实施方案中，第VIB族金属选自钼、钨或其混合物，第VIII族金属选自钴、镍或其混合物。

[0026] 在本发明加氢精制催化剂的一个优选实施方案中，所述催化剂还包括0-5重量%的磷、氟、钛、硼或其混合物，基于氧化铝载体的重量计。

[0027] 根据本发明的第二方面，还提供一种制备加氢精制催化剂的方法，所述方法包括以下步骤：

[0028] (1) 将多孔催化剂载体负载10-35重量%的一种元素周期表第VIB族金属组分和1-9重量%的一种元素周期表第VIII族金属组分，各自基于其相应金属元素的金属最高价态的氧化物计，干燥后得到催化剂前体；

[0029] (2) 用选自有机多元醇、糖、醚或它们的一种任意混合物的有机助剂浸渍步骤(1)的干燥后的催化剂前体，得到浸渍混合物；

[0030] (3) 将步骤(2)得到的浸渍混合物不经进一步处理即在密闭条件下进行水热处理，干燥后(即不经过焙烧)得到催化剂。

[0031] 根据本发明的第三方面，提供上述催化剂用于加氢精制油品的用途。

[0032] 根据本发明的第四方面，提供一种油品(优选为费托油，即通过费托反应获得的油品)加氢精制的方法，其包括：将上述加氢精制催化剂进行硫化；将经硫化的催化剂与费托油在固定床反应器中接触，其中加氢精制的反应温度为150-300℃，优选200-250℃；反应压力为4-8.5MPa，优选5-7MPa；体积空速为0.5-3h⁻¹，优选1-2h⁻¹。

[0033] 本发明方法使用的有机化合物与现有技术的相同，但现有方法采用溶液浸渍的方式引入催化剂，然后直接进行干燥，而本发明方法是对浸渍有机物后的混合物在密闭条件下进行水热处理。本发明的水热处理是在中性环境中对催化剂进行处理的，可以有效避免催化剂的侵蚀。实验结果表明，在具有一定温度和压力的密闭容器内进行有机物和水热处理后进一步提高了氧化铝载体的表面性能，使活性组分在载体上分布均匀，强化了有机助剂在多孔介质内部的负载，从而提高了催化剂的催化活性。本发明方法无需对原有的制备工艺进行大幅度的调整，操作过程简单，适于工业应用。

具体实施方式

[0034] 在本发明中，如无其他说明，则所有操作均在室温、常压条件下进行。

[0035] 本发明提供一种加氢精制催化剂，包括氧化铝载体和活性金属组分，基于氧化铝载体的重量，包括

[0036] 10-35重量%的一种元素周期表第VIB族金属组分和1-9重量%的一种元素周期表第VIII族金属组分，各自基于其相应金属元素的金属最高价态的氧化物计；

[0037] 在此需要说明的是，在高温焙烧之前，催化剂中的金属组分可以任何合理的价态存在。仅为方便计，在定义金属组分含量时，将其换算成其金属最高价态的金属氧化物的含量；

[0038] 其中,所述催化剂由如下方法制得:

[0039] (1) 将多孔催化剂载体负载活性金属组分,干燥后得到催化剂前体;

[0040] (2) 用选自有机多元醇、糖、醚或它们的一种任意混合物的有机助剂浸渍步骤(1)的干燥后的催化剂前体,得到浸渍混合物;

[0041] (3) 将步骤(2)得到的浸渍混合物不经进一步处理即在密闭条件下进行水热处理,干燥后(即不经过焙烧)得到催化剂。

[0042] 在实际操作中,在步骤(3)之后还可以包含高温焙烧步骤,经过焙烧的催化剂中,其金属组分处于稳定的氧化状态,通常为其最高价态。

[0043] 在本发明的一个优选实施方案中,所述催化剂的比表面积为140至210m²/g,优选150至200m²/g,更优选160至190m²/g,最优选170至180m²/g;孔容为0.25至0.55ml/g,优选0.30至0.50ml/g,最优选0.35至0.45ml/g。

[0044] 在本发明的一个优选实施方案中,所述催化剂的孔体积分布为:孔径为<4nm的孔体积占总孔体积的5%至20%,优选为6%至18%,更优选为8%至12%,最优选为10%至12%;孔径为4至10nm的孔体积占总孔体积的45%至90%,优选为55%至85%,最优选为65%至80%;孔径为10至80nm的孔体积占总孔体积的5%至35%,优选为10%至30%,更优选为10%至25%,最优选为12%至25%。

[0045] 在本发明的一个优选实施方案中,所述的第VIB族金属选自钼、钨或其混合物;所述的第VIII族金属选自钴、镍或其混合物。

[0046] 在本发明的一个优选实施方案中,所述催化剂还包括0-5重量%的磷、氟、钛、硼或其混合物,基于氧化铝载体的重量计。

[0047] 在本发明的一个更优选实施方案中,所述催化剂还包括0-5重量%的磷元素,基于催化剂载体的重量计。

[0048] 本发明还提供一种制备加氢精制催化剂的方法,其包括以下步骤:

[0049] (1) 将多孔催化剂载体负载10-35重量%的一种元素周期表第VIB族金属和1-9重量%的一种元素周期表第VIII族金属,各自基于其相应金属元素的金属最高价态的氧化物计,干燥后得到催化剂前体;

[0050] (2) 用选自有机多元醇、糖、醚或它们的一种任意混合物的有机助剂浸渍步骤(1)的干燥后的催化剂前体,得到浸渍混合物;

[0051] (3) 将步骤(2)得到的浸渍混合物不经进一步处理即在密闭条件下进行水热处理,干燥后(即不经过焙烧)得到催化剂。

[0052] 在本发明的一个优选实施方案中,步骤(1)所述的多孔性载体,根据使用的需要由本领域技术人员根据普通知识确定。一般由难熔氧化物制备,对于加氢处理催化剂而言,典型的如氧化铝、氧化硅铝、氧化硅、沸石、二氧化钛、氧化锆、氧化硼和/或它们的混合物等,优选氧化铝。

[0053] 在本发明的一个优选实施方案中,在步骤(1)中,载体的成型方法可为滴球成型、挤压成型、压片成型等,优选挤压成型。

[0054] 在本发明的一个优选实施方案中,在步骤(1)中,载体的形状可为球形、条形(包括圆柱形或三叶草等异形条)、片形等。

[0055] 在本发明的一个优选实施方案中,在步骤(1)中,将成型后的载体进行干燥和焙

烧,所述干燥温度为40-180℃,优选为100-150℃,干燥时间为0.5-24小时,优选为1-8小时;所述的焙烧温度为400-700℃,优选为450-650℃,焙烧时间为0.5-24小时,优选为1-8小时。

[0056] 在本发明的一个实施方案中,第VIB族金属选自钼、钨或其混合物,第VIII族金属选自钴、镍或其混合物。

[0057] 活性金属组分的加入方式是本领域技术人员熟知的,可以是浸渍法,包括饱和浸渍、喷淋浸渍和过量浸渍。所用金属源为其合适的无机酸或有机酸盐。包括但不限于其硝酸盐、醋酸盐、草酸盐、氯化物和/或硫酸盐。

[0058] 在本发明的一个优选实施方案中,在步骤(1)中,所述载体负载活性金属组分后进行干燥,干燥温度在300℃以下,优选为100-300℃,更优选为100-200℃,干燥时间为1-24小时。

[0059] 在本发明的一个优选实施方案中,步骤(2)所述的有机物助剂包括例如醇类、醚类或糖类中的一种或多种。例如,适合的醇可包括乙二醇、丙二醇或甘油中的一种或多种;适合的醚可包括二甘醇、双丙甘醇、三甘醇、三丁二醇或四甘醇中的一种或多种;适合的糖包括单糖或多糖的一种或多种。其中,单糖可包括葡萄糖或果糖的一种或多种,多糖可包括乳糖、麦芽糖或蔗糖的一种或多种。

[0060] 在本发明的一个实施方案中,步骤(2)中,有机助剂的重量占催化剂整体的重量的比例为3-20%,优选5-15%,更优选6-10%。

[0061] 在本发明的一个实施方案中,有机助剂的引入量使催化剂中有机助剂与以氧化物计的活性金属组分的摩尔比为0.03-2,优选为0.08-1.5。

[0062] 在本发明的一个优选实施方案中,有机化合物的沸点为100-400℃,优选150-350℃。本发明使用的有机化合物为本领域经常使用的物质,是本领域技术人员熟知的,本发明通过优化的制备过程,使催化剂具有更突出的使用性能。

[0063] 在本发明的一个优选实施方案中,步骤(3)所述的在密闭条件下进行处理的温度为室温-250℃,优选40-250℃,更优选为80-220℃,极优选为120-200℃,最优选为140-180℃;水热处理的时间为0.03-24小时,优选为1-12小时。

[0064] 将在密闭条件下处理后的固相进行干燥,其中的干燥温度可在300℃以下,优选为100-300℃,更优选为100-200℃,干燥时间为1-24小时。

[0065] 在本发明的一个实施方案中,在步骤(1)和(2)的制备载体和催化剂前体的步骤中加入无机助剂,所述无机助剂选自磷、氟、钛、硼,或其混合物。

[0066] 本发明还提供上述催化剂用于加氢精制油品的用途。

[0067] 本发明还提供一种油品(优选为费托油,即通过费托反应获得的油品)加氢精制的方法,其包括:将上述费托油加氢精制催化剂进行硫化;将经硫化的催化剂与费托油在固定床反应器中接触,其中加氢精制的反应温度为150-300℃,优选200-250℃;反应压力为4-8.5MPa,优选5-7MPa;体积空速为0.5-3h⁻¹,优选1-2h⁻¹。

[0068] 催化剂制备中的其他条件可以按本领域常规知识确定。

[0069] 不囿于任何理论,现认为本发明的烃油加氢精制催化剂的催化活性的提高是基于以下原因:负载金属组分的氧化铝在干燥后用有机助剂浸渍,然后在密闭的具有一定温度和压力的容器内进行有机物的水热处理,进一步提高了氧化铝载体的表面性能,使活性组分在载体上分布均匀,强化有机助剂在多孔介质内部的负载,从而提高了催化剂的催化活

性;另外水热处理在中性环境中进行,可以有效避免催化剂的侵蚀。

[0070] 下面通过实施例进一步描述本发明的特征,但是这些实施例并不能限制本发明。

[0071] 实施例

[0072] 以下实施例仅是示例性的,除非另有说明,本发明的份数和比例是指重量份数和重量比例。

[0073] 对实施例中所用的原材料描述如下:

[0074] 费托油:由神华鄂尔多斯煤制油厂提供,性质见表2;

[0075] 氢氧化铝粉: PURAL SB, 购自Sasol公司;

[0076] 三氧化钼: 购自国药集团化学试剂有限公司;

[0077] 碱式碳酸镍: 购自国药集团化学试剂有限公司。

[0078] 对实施例中所用的设备描述如下:

[0079] 混捏机: 型号为MZ05TWIN“Z” BLADED Mixer, 购自英国winkworth公司;

[0080] 挤条机: 型号为B-B Gun, 购自美国BONNOT;

[0081] 高压反应釜: 型号为Parr 4568, 购自美国Parr公司;

[0082] 比表面积测试仪: 型号为TriStar II 3020, 购自美国Micromeritics公司。

[0083] 分析方法:

[0084] BET比表面和孔容孔径分布采用美国Micromeritics公司生产的TriStar II 3020型氮吸附仪测定。利用BET方程计算样品的比表面积,利用BJH模型由脱附等温线计算孔体积和孔径分布。

[0085] 制备实施例

[0086] 实施例1

[0087] (1) 将2000g氢氧化铝粉(SB粉, 购自Sasol公司)和40g 65%的硝酸以及适量水在混捏机中混捏。混捏好后用挤条机挤成圆柱型的 $\phi 3\text{mm} \times 6\text{mm}$ 条,并将挤出的湿条在120℃干燥4小时,接着在550℃焙烧4小时,制得载体S1。

[0088] (2) 取2.45g 85%的磷酸加入到适量水中,再把磷酸溶液加入到19.7g三氧化钼、5.5g碱式碳酸镍($\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)中,加热至微沸并持续加热,至沉淀物全部溶解后浸渍到75.5g S-1载体上,常温浸渍2h,120℃干燥6h,得到催化剂前体Z-1。

[0089] (3) 取乙二醇5.6g加入到适量的水中,浸渍催化剂前体Z-1,常温浸渍2h,将浸渍得到的混合物置于高压反应釜中,进行水热处理,水热处理的条件包括:温度为120℃,时间为4小时。水热处理得到的混合物冷却至室温,在160℃干燥6小时,制得催化剂C-1。

[0090] 实施例2

[0091] (1)-(2) 与实施例1中的步骤(1)-(2)相同。

[0092] (3) 取乙二醇5.6g加入到适量的水中,浸渍催化剂前体Z-1,常温浸渍2h,将浸渍得到的混合物置于高压反应釜中,进行水热处理,水热处理的条件包括:温度为140℃,时间为4小时。水热处理得到的混合物冷却至室温,在160℃干燥6小时,制得催化剂C-2。

[0093] 实施例3

[0094] (1)-(2) 与实施例1中的步骤(1)-(2)相同。

[0095] (3) 取乙二醇5.6g加入到适量的水中,浸渍催化剂前体Z-1,常温浸渍2h,将浸渍得到的混合物置于高压反应釜中,进行水热处理,水热处理的条件包括:温度为180℃,时间为

4小时。水热处理得到的混合物冷却至室温,在160℃干燥6小时,制得催化剂C-3。

[0096] 实施例4

[0097] (1)-(2)与实施例1中的步骤(1)-(2)相同。

[0098] (3)取乙二醇5.6g加入到适量的水中,浸渍催化剂前体Z-1,常温浸渍2h,将浸渍得到的混合物置于高压反应釜中,进行水热处理,水热处理的条件包括:温度为200℃,时间为4小时。水热处理得到的混合物冷却至室温,在160℃干燥6小时,制得催化剂C-4。

[0099] 实施例5

[0100] (1)-(2)与实施例1中的步骤(1)-(2)相同。

[0101] (3)取三甘醇13.6g加入到适量的水中,浸渍催化剂前体Z-1,常温浸渍2h,将浸渍得到的混合物置于高压反应釜中,进行水热处理,水热处理的条件包括:温度为150℃,时间为4小时。水热处理得到的混合物冷却至室温,在160℃干燥6小时,制得催化剂C-5。

[0102] 对比实施例1

[0103] (1)-(2)与实施例1中的步骤(1)-(2)相同。

[0104] (3)取乙二醇5.6g加入到适量的水中,浸渍催化剂前体Z-1,常温浸渍2h,在160℃干燥6小时,制得催化剂D-1。

[0105] 对比实施例2

[0106] (1)与实施例1中的步骤(1)相同。

[0107] (2)取2.45g 85%的磷酸加入到适量水中,再把磷酸溶液加入到19.7g三氧化钼、5.5g碱式碳酸镍($\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)中,加热至微沸并持续加热,至沉淀物全部溶解后,再把乙二醇5.6g加入到溶液中,然后浸渍到75.5g S-1载体上,常温浸渍2h,将浸渍得到的混合物置于高压反应釜中,进行水热处理,水热处理的条件包括:温度为140℃,时间为4小时。水热处理得到的混合物冷却至室温,在160℃干燥6小时,制得催化剂D-2。

[0108] 对上述实施例2与对比实施例2中制得的催化剂C-2和D-2进行BET比表面积和孔径分布测试,测试结果列于下表1中。

[0109] 表1 BET比表面积和孔径分布测试结果

测试项目		D-2	C-2
BET 比表面, m^2/g		171.49	178.78
孔容, ml/g		0.37	0.39
孔体积 分布%	<4 nm	9.56%	11.41%
	4-10 nm	82.11%	75.42%
	10-80 nm	8.33%	13.17%
平均孔径, nm		8.60	8.67

[0110] 表1为对在水热处理条件相同时制备的催化剂测试的结果。其中,对比实施例2是在有机助剂的存在下用活性金属浸渍液对载体进行浸渍后直接进行水热处理,因此水热环境呈强酸性,而本发明的方法将负载活性金属的载体经过干燥后得到催化剂前体,再用有机助剂浸渍,然后对浸渍有机助剂的混合物在密闭条件下进行水热处理,因此本发明的水

热处理在中性环境中进行。由表1可见,在水热处理条件相同时,与对比实施例2的方法制得的催化剂D-2相比,由本发明方法制得的催化剂C-2有较大的比表面积和孔容,孔体积分布较好。

[0112] 以下实施例用于说明根据本发明的催化剂的活性以及加氢精制方法。

[0113] 实验实施例

[0114] 上述实施例和对比例中,采用相对加氢脱氧活性来评价催化剂的加氢脱氧活性,计算方法为将加氢脱氧反应作为1级反应处理,按下式计算催化剂X的反应速率常数 $k(X)_{HDO}$:

$$[0115] \quad k(X)_{HDO} = LHSV \cdot \ln \left(\frac{\text{原料中的氧含量}}{\text{产品中的氧含量}} \right)$$

[0116] 式中,LHSV为进行加氢精制反应时烃油的液时体积空速,

[0117] 式中,LHSV为进行加氢精制反应时烃油的液时体积空速,

[0118] 以催化剂D-1的加氢脱氧活性(记为 $k(D-1)_{HDO}$)为基准,按下式计算催化剂X的相对加氢脱氧活性:

$$[0119] \quad \text{相对加氢脱氧活性}(X) = \left(\frac{k(X)_{HDO}}{k(D-1)_{HDO}} \right) \cdot 100\%$$

[0120] 在30ml固定床反应器中进行催化剂评价,所用原料油为一种费托合成轻油,其性质见表2。正式进料前,先用含2%的二硫化碳的煤油对催化剂进行硫化。切入原料后,反应温度为210℃,反应压力为6.4MPa,体积空速为 $1.5h^{-1}$,结果列于表3。

[0121] 表2 合成轻油LO性质

[0122]

参数	分析数据
20℃密度/(g/cm ³)	0.7695
酸值/(mgKOH/g)	9.4

[0123]

溴价/(gBr/100g)	10.5
氧含量/%	2.2
硫含量/(μg/g)	7.2
氮含量/(μg/g)	4.8
馏程(D86)/℃	
IBP/5%(初馏点)	92/111
10%/30%	130/187
50%/70%	239/273
90%/95%	324/350
FBP(终馏点)	374

[0124] 表3 催化剂评价结果

[0125]

催化剂	相对加氢脱氧活性
C-1	125

C-2	130
C-3	120
C-4	115
C-5	135
D-1	100
D-2	110

[0126] 表3中,通过实施例与对比实施例1的对比可以发现:与进行溶液浸渍后直接进行干燥的方法相比,本发明的在密闭的具有一定温度和压力的容器内进行有机物的水热处理进一步提高了氧化铝载体的表面性能,使活性组分在载体上分布均匀,强化有机助剂在多孔介质内部的负载,从而提高了催化剂的催化活性。

[0127] 通过实施例与对比实施例2的对比可以发现:对比实施例2是在有机助剂的存在下用活性金属浸渍液对载体进行浸渍后直接进行水热处理,因此水热环境呈强酸性,而本发明的方法将负载活性金属的载体经过干燥后得到催化剂前体,再用有机助剂浸渍,然后对浸渍有机助剂的混合物在密闭条件下进行水热处理,因此本发明的水热处理在中性环境中进行,可以有效避免催化剂的侵蚀,提高催化剂活性。

[0128] 表3的结果表明,采用本发明的加氢精制催化剂C-1至C-5对费托油进行加氢处理时,其活性明显优于对比实施例的催化剂D-1和D-2的活性。

[0129] 综上所述,本发明的催化剂用有机助剂浸渍经干燥的催化剂前体,然后对浸渍有机助剂的混合物在密闭条件下进行水热处理可以提高催化剂的催化活性。

[0130] 应理解,以上发明实施例仅是示例性的,并非以任何形式构成对本发明的限制,本领域普通技术人员在不脱离本发明宗旨的情况下可在本发明的范围内对上述实施方案进行改变或变型,凡是未脱离本发明权利要求书的内容,均落在本发明的保护范围内。