



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116440887 B

(45) 授权公告日 2024. 08. 06

(21) 申请号 202210008460.3

C10G 45/04 (2006.01)

(22) 申请日 2022.01.06

B01J 35/61 (2024.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B01J 35/63 (2024.01)

申请公布号 CN 116440887 A

B01J 35/64 (2024.01)

(43) 申请公布日 2023.07.18

C10G 45/08 (2006.01)

B01J 27/19 (2006.01)

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

(56) 对比文件

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

CN 106669851 A, 2017.05.17

专利权人 中石化(大连)石油化工研究院有
限公司

审查员 卢汉华

(72) 发明人 吕振辉 彭冲 薛冬 朱慧红
金浩

(51) Int. Cl.

B01J 21/04 (2006.01)

B01J 32/00 (2006.01)

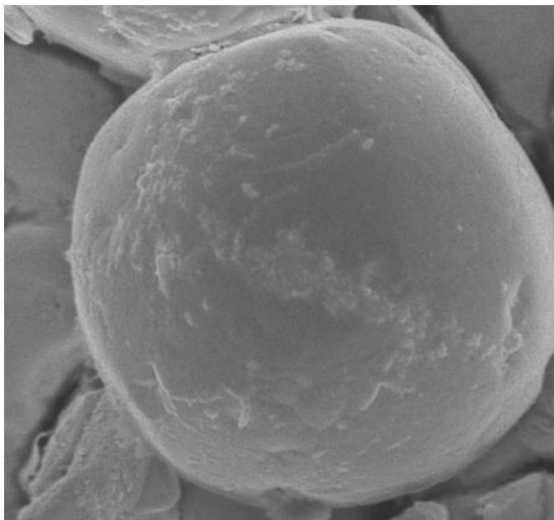
权利要求书4页 说明书15页 附图1页

(54) 发明名称

一种改性氧化铝及其生产方法

(57) 摘要

本发明公开了一种改性氧化铝及其生产方法。本发明提供的改性氧化铝呈球形颗粒,所述改性剂在改性氧化铝颗粒的内区的浓度高于所述改性剂在改性氧化铝颗粒的外区的浓度;所述改性氧化铝颗粒的内区与外区沿径向的厚度比为1:2~2:1。本发明改性氧化铝具有粒径大且分布集中,高比表面积,大孔容,高结晶度且在改性氧化铝颗粒中由内至外改性剂呈梯度减少分布等特点,可用作劣质原料加氢催化剂的载体材料。



1. 一种改性氧化铝的生产方法,其特征在于,所述改性氧化铝呈球形颗粒,改性剂在改性氧化铝颗粒的内区的质量浓度高于改性剂在改性氧化铝颗粒的外区的质量浓度至少0.5个百分点,所述改性氧化铝颗粒的内区与外区沿径向的厚度比为1:2~2:1;所述改性剂选自氟、硼、磷、硅中的至少一种;

所述改性氧化铝的制备方法包括:

(1) 将含改性剂的酸性铝酸盐溶液I、含改性剂的碱性铝酸盐溶液I、有机溶剂和极性金属晶种并流加入第一反应釜中进行中和成胶,得到生成液I;所述的有机溶剂为与水不互溶或微溶于水的有机物,选自烷烃、烯烃、有机醇、有机酸中的一种或多种;所述的极性金属晶种选自AgCl、ZnS、CuS或HgS中的一种或多种;

(2) 所得生成液I进入沉降罐中进行沉降分离,得到上层即有机溶剂和下层即溶胶II;

(3) 所述溶胶II与含改性剂的酸性铝酸盐溶液II或含改性剂的碱性铝酸盐溶液II并流进入第二反应釜中进行中和成胶反应,得到生成液III;

(4) 所述生成液III进入老化釜中进行老化;

(5) 步骤(4)所得的老化物料进行干燥,焙烧,得到所述改性氧化铝;

步骤(1)所述的第一反应釜的操作条件如下:温度为-15~15℃,压力为1~10MPa;步骤(1)所述的中和成胶的反应条件如下:pH值为2~6,反应时间为10~180分钟;

步骤(3)所述的第二反应釜的操作条件如下:温度为50~100℃,压力为1~10MPa;步骤(3)所述的中和成胶的反应条件如下:pH值为7~12,反应时间为10~180分钟;由步骤(3)引入改性氧化铝中改性剂的质量低于由步骤(1)引入改性氧化铝中改性剂的质量。

2. 按照权利要求1所述的生产方法,其特征在于,所述生产方法采用连续化方式进行。

3. 按照权利要求2所述的生产方法,其特征在于,步骤(2)所用的沉降罐以及步骤(4)所用的老化釜均设置多个,供切换使用;步骤(1)第一反应釜采用溢流式将生成液I排出第一反应釜的操作方式,步骤(3)第二反应釜采用溢流式将生成液III排出第二反应釜的操作方式。

4. 按照权利要求2所述的生产方法,其特征在于,采用连续化生产改性氧化铝时,当第一反应釜启动时,先加入有机溶剂和极性金属晶种作为底液,然后并流加入含改性剂的酸性铝酸盐溶液I和含改性剂的碱性铝酸盐溶液I进行中和成胶,直到生成液I开始排出第一反应釜;其中,底液中所述有机溶剂加入量为第一反应釜实际有效使用体积的1/5~1/2;以生成液I开始排出第一反应釜时,第一反应釜中含改性剂的酸性铝酸盐溶液I和含改性剂的碱性铝酸盐溶液I以 Al_2O_3 和改性剂单质计总质量为基准,所述极性金属晶种的加入量占0.1%~5.0%。

5. 按照权利要求4所述的生产方法,其特征在于,以生成液I开始排出第一反应釜时,第一反应釜中含改性剂的酸性铝酸盐溶液I和含改性剂的碱性铝酸盐溶液I以 Al_2O_3 和改性剂单质计总质量为基准,所述极性金属晶种的加入量占0.5%~4.0%。

6. 按照权利要求2所述的生产方法,其特征在于,采用连续化生产改性氧化铝时,当第二反应釜启动时,先加入底水,然后并流加入溶胶II与含改性剂的酸性铝酸盐溶液II或含改性剂的碱性铝酸盐溶液II进行中和成胶,直到生成液III开始排出第二反应釜;其中,底水的加入量为第二反应釜实际有效使用体积的1/7~1/2。

7. 按照权利要求6所述的生产方法,其特征在于,底水的加入量为第二反应釜实际有效

使用体积的1/6~1/3。

8.按照权利要求1-7任一所述的生产方法,其特征在于,步骤(1)所述的有机溶剂为与水不互溶或微溶于水的有机物,有机物的碳数为5~12。

9.按照权利要求1-7任一所述的生产方法,其特征在于,步骤(1)所述的第一反应釜的操作条件如下:温度为0~15℃,压力为4~10MPa;步骤(1)所述中和成胶的反应条件如下:pH值为2~5,反应时间为10~60分钟;中和成胶反应在搅拌条件下进行,搅拌速率为100~500rad/min。

10.按照权利要求9所述的生产方法,其特征在于,步骤(1)所述的中和成胶反应在搅拌条件下进行,搅拌速率为150~500rad/min。

11.按照权利要求1-7任一所述的生产方法,其特征在于,步骤(1)或步骤(3)中,所述的酸性铝酸盐选自 $AlCl_3$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ 或 $Al(NO)_3$ 中的一种或几种,所述含改性剂的酸性铝酸盐水溶液中酸性铝酸盐的浓度以 Al_2O_3 计为10~100g/100ml;所述的碱性铝酸盐选自 $NaAlO_2$ 或 $KAlO_2$ 中的一种或两种,所述含改性剂的碱性铝酸盐水溶液中碱性铝酸盐的浓度以 Al_2O_3 计为10~100g/100ml。

12.按照权利要求1-7任一所述的生产方法,其特征在于,步骤(1)中,含改性剂的酸性铝酸盐溶液中,改性剂浓度以单质计,占所述酸性铝酸盐以 Al_2O_3 计质量的2.5wt%~3.5wt%;含改性剂的碱性铝酸盐溶液中,改性剂浓度以单质计,占所述碱性铝酸盐以 Al_2O_3 计质量的2.5wt%~3.5wt%;改性剂源中,氟源为氟化铵或氟化钠,硼源为硼酸、硼酸钠或硼酸铵,磷源为磷酸或磷酸钠,硅源为硅酸或硅酸钠。

13.按照权利要求1-7任一所述的生产方法,其特征在于,向第一反应釜中并流加入的有机溶剂和极性金属晶种,其中有机溶剂的体积加入速率与含改性剂的酸性铝酸盐溶液I和含改性剂的碱性铝酸盐溶液I以两者体积计加入速率之和的比为0.1:1~10:1,极性金属晶种的质量加入速率为含改性剂的酸性铝酸盐溶液I和含改性剂的碱性铝酸盐溶液I以 Al_2O_3 和改性剂单质总质量计加入速率之和的1%~10%。

14.按照权利要求1-7任一所述的生产方法,其特征在于,向第一反应釜中并流加入的有机溶剂和极性金属晶种,其中有机溶剂的体积加入速率与含改性剂的酸性铝酸盐溶液I和含改性剂的碱性铝酸盐溶液I以两者体积计加入速率之和的比为0.2:1~5:1,极性金属晶种的质量加入速率为含改性剂的酸性铝酸盐溶液I和含改性剂的碱性铝酸盐溶液I以 Al_2O_3 和改性剂单质总质量计加入速率之和的1%~5%。

15.按照权利要求1-7任一所述的生产方法,其特征在于,步骤(2)所得的溶胶II的粒径分布如下:粒径<50nm的晶粒所占比例为0.5%~5.0%,粒径为50~100nm的晶粒所占比例为2%~5%,粒径>100nm的晶粒所占比例为90%~95%;所得的溶胶II的相对结晶度<95%。

16.按照权利要求1-7任一所述的生产方法,其特征在于,步骤(2)所得的溶胶II的相对结晶度为95%~98%。

17.按照权利要求1-7任一所述的生产方法,其特征在于,步骤(2)所述沉降罐的操作条件如下:温度为-15~15℃,压力为1~10MPa。

18.按照权利要求1-7任一所述的生产方法,其特征在于,步骤(2)所述沉降罐的操作条件如下:温度为0~15℃,压力为4~10MPa。

19.按照权利要求1-7任一所述的生产方法,其特征在于,步骤(3)中,含改性剂的酸性

铝酸盐溶液中,改性剂浓度以单质计,占所述酸性铝酸盐以 Al_2O_3 计质量的0.8wt%~2.0wt%;含改性剂的碱性铝酸盐溶液中,改性剂浓度以单质计,占所述碱性铝酸盐以 Al_2O_3 计质量的0.8wt%~2.0wt%;改性剂源中,氟源为氟化铵或氟化钠,硼源为硼酸、硼酸钠或硼酸铵,磷源为磷酸或磷酸钠,硅源为硅酸或硅酸钠。

20.按照权利要求1-7任一所述的生产方法,其特征在于,步骤(3)所述的第二反应釜的操作条件如下:温度为75~100℃,压力为1~4MPa;步骤(3)所述中和成胶的反应条件如下:pH值为7.5~10.0,反应时间为10~120分钟;中和成胶反应在搅拌条件下进行,搅拌速率为100~500rad/min。

21.按照权利要求20所述的生产方法,其特征在于,步骤(3)所述的中和成胶反应在搅拌条件下进行,搅拌速率为200~500rad/min。

22.按照权利要求1-7任一所述的生产方法,其特征在于,步骤(4)中,所述老化反应条件:温度为100~200℃,压力为1~10MPa,老化时间为100~360min;老化在搅拌条件下进行,搅拌速度为500~800r/min。

23.按照权利要求1-7任一所述的生产方法,其特征在于,步骤(4)中,所述老化反应条件:温度为100~200℃,压力为1~10MPa,老化时间为150~250min。

24.按照权利要求1-7任一所述的生产方法,其特征在于,步骤(5)中,所述干燥温度为100~450℃,干燥时间为1~10小时;所述的焙烧温度为300~800℃,焙烧时间为2~5小时,焙烧气氛为空气、氮气或水蒸气中的一种或几种。

25.按照权利要求1-7任一所述的生产方法,其特征在于,步骤(5)中,所述干燥温度为150~400℃,干燥时间为1~10小时;所述的焙烧温度为350~550℃,焙烧时间为2~4小时,焙烧气氛为空气、氮气或水蒸气中的一种或几种。

26.按照权利要求1-7任一所述的生产方法,其特征在于,所述改性氧化铝中,改性剂在改性氧化铝颗粒的内区的质量浓度高于改性剂在改性氧化铝颗粒的外区的质量浓度0.5~2.5个百分点。

27.按照权利要求1-7任一所述的生产方法,其特征在于,所述改性氧化铝中,改性剂选自氟、硼、磷、硅中的至少两种,其中任意一种改性剂的含量占改性剂总质量的10%~60%。

28.按照权利要求1-7任一所述的生产方法,其特征在于,所述改性氧化铝中,在改性氧化铝颗粒的内区,改性剂的浓度为2.5wt%~3.5wt%;在改性氧化铝颗粒的外区,改性剂的浓度为0.8wt%~2.0wt%。

29.按照权利要求1-7任一所述的生产方法,其特征在于,所述改性氧化铝的孔容为0.8~1.0mL/g,比表面积为280~320 m^2/g ,可几孔径 $\leq 90\text{nm}$ 。

30.按照权利要求1-7任一所述的生产方法,其特征在于,所述改性氧化铝的可几孔径为110~160nm。

31.按照权利要求1-7任一所述的生产方法,其特征在于,所述改性氧化铝的粒径分布如下:粒径小于100 μm 的颗粒所占比例为5%~10.0%,粒径为100~200 μm 的颗粒所占比例为5%~10.0%,粒径大于200 μm 的颗粒所占比例为85.0%~90.0%。

32.按照权利要求1-7任一所述的生产方法,其特征在于,所述改性氧化铝的相对结晶度 $\leq 90\%$ 。

33.按照权利要求1-7任一所述的生产方法,其特征在于,所述改性氧化铝的相对结晶

度为95%~99%。

34. 权利要求1-33任一所述的生产方法生产的改性氧化铝在加氢催化剂载体中的应用。

一种改性氧化铝及其生产方法

技术领域

[0001] 本发明涉及氧化铝制备领域,特别是连续化生产改性氧化铝的方法。

背景技术

[0002] 目前拟薄水铝石的生产方式主要为无机铝盐法和有机铝盐法,生产过程多采用间歇式釜式反应器。拟薄水铝石主要是利用沉淀机理制得的,其中沉淀是指在液相中发生化学反应生成难溶物质,并形成新固相从液相中沉降出来的过程。从沉淀经典理论分析,沉淀形成过程分为:(1)晶核生成:由于分子或离子不断碰撞运动,在局部区域的分子聚集成簇团,聚集不仅是由于溶液中运动粒子间发生碰撞,并又通过弱作用力(范德华力)相互粘附,还通过晶体生成化学键,聚集体固化;(2)晶核生长:簇团分子颗粒互相接触,合并长大;其中,胶体均匀,粒子细小,对成核及晶体生长十分有力。

[0003] 共沉淀法是典型的制备氢氧化铝的方法。该方法是以水为介质,将原料制成铝盐,然后控制一定溶液浓度、溶液流速、温度、反应时间,经酸/碱中和,制得氢氧化铝。然而共沉淀过程中初始晶核 $Al(OH)_3$ 结合羟基多(还有水分子结合在其中),结构复杂,分子极性较小,溶解度极小,故其聚集速率远大于定向速率,因而易生成无定形的凝胶状沉淀,导致其结晶度低、晶型不完整,孔结构不理想。

[0004] CN104549528B公开了一种沸腾床催化剂的制备方法。该方法包括如下内容:(1)在撞击流反应器底部加入反应液并加热,启动底部搅拌桨;(2)将碱金属铝酸盐水溶液和 CO_2 气流分别由撞击流反应器上部的加速管注入,碱金属铝酸盐水溶液经雾化后,与 CO_2 气流进行气液撞击流反应,生成氢氧化铝晶核,进入到沉降区;(3)气液撞击流结束后,在进料口II和III同时连续加入酸性铝盐水溶液和碱金属铝酸盐水溶液或碱性沉淀剂,调节pH值,中和反应;(4)进行老化、过滤、洗涤和干燥得到氧化铝干胶;(5)将氧化铝干胶、小孔SB粉以及田菁粉混合均匀后,加入胶黏剂,成可塑体后,挤条成型,干燥、焙烧得到氧化铝载体,浸渍活性金属,干燥,焙烧后得到沸腾床催化剂。该制备方法中助剂是在步骤(5)中与活性金属一起引入催化剂中,助剂呈均匀分布状态。

[0005] 现有技术中,虽然有不同方法控制晶粒尺寸从而制备出不同孔结构和性质的拟薄水铝石,但如何制备高比表面积的大孔氧化铝,且氧化铝颗粒中改性剂呈梯度递减分布,也是本领域中一直在努力研究的重要课题。

发明内容

[0006] 针对现有技术的不足,本发明提供了一种改性氧化铝及其生产方法,特别是一种连续化生产大孔改性氧化铝的方法。本发明改性氧化铝具有粒径大且分布集中,高比表面积,大孔容,且氧化铝颗粒中由内至外改性剂呈梯度减小分布等特点,可用作劣质原料加氢催化剂的载体材料。

[0007] 本发明第一方面提供了一种改性氧化铝,其中,所述改性氧化铝呈球形颗粒,所述改性剂在改性氧化铝颗粒的内区的浓度高于所述改性剂在改性氧化铝颗粒的外区的浓度

至少0.5个百分点,优选为0.5~2.5个百分点;所述改性氧化铝颗粒的内区与外区沿径向的厚度比为1:2~2:1。

[0008] 本发明所述的改性氧化铝中,所采用的改性剂选自氟、硼、磷、硅中的至少一种;优选地,改性剂选自氟、硼、磷、硅中的至少两种,其中任意一种改性剂的含量占改性剂总质量的10%~60%,进一步优选地,改性剂选自氟-硼、硅-磷、硼-磷、氟-硼-磷或氟-硼-磷-硅。

[0009] 本发明所述的改性氧化铝中,在所述改性氧化铝颗粒的内区,改性剂的浓度为2.5wt%~3.5wt%;在所述改性氧化铝颗粒的外区,改性剂的浓度为0.8wt%~2.0wt%。

[0010] 本发明所述的改性氧化铝的性质如下:孔容为0.8~1.0mL/g;比表面积为280~320m²/g,可几孔径 $\leq$ 90nm,优选为110~160nm,进一步优选为130~160nm。

[0011] 本发明所述改性氧化铝的粒径分布如下:粒径小于100 μ m的颗粒所占比例为5%~10.0%,粒径为100~200 μ m的颗粒所占比例为5.0%~10.0%,粒径大于200 μ m的颗粒所占比例为85.0%~90.0%。

[0012] 本发明所述改性氧化铝的相对结晶度 $\leq$ 90%,优选为95%~99%。

[0013] 本发明第二方面提供了上述改性氧化铝的生产方法,包括:

[0014] (1) 将含改性剂的酸性铝酸盐溶液I、含改性剂的碱性铝酸盐溶液I、有机溶剂和极性金属晶种并流加入第一反应釜中进行中和成胶,得到生成液I;

[0015] (2) 所得生成液I进入沉降罐中进行沉降分离,得到上层即有机溶剂和下层即溶胶II;

[0016] (3) 所述溶胶II与含改性剂的酸性铝酸盐溶液II或含改性剂的碱性铝酸盐溶液II并流进入第二反应釜中进行中和成胶反应,得到生成液III;

[0017] (4) 所述生成液III进入老化釜中进行老化;

[0018] (5) 步骤(4)所得的老化物料进行干燥,焙烧,得到所述改性氧化铝;

[0019] 其中,由步骤(3)引入改性氧化铝中改性剂的质量低于由步骤(1)引入改性氧化铝中改性剂的质量。

[0020] 本发明改性氧化铝的生产方法优选采用连续化方式进行,其中步骤(2)所用的沉降罐以及步骤(4)所用的老化釜均可以设置多个,连续化生产时切换使用。

[0021] 本发明方法中,采用连续化生产改性氧化铝时,优选地,步骤(1)第一反应釜采用溢流式将生成液I排出第一反应釜的方式操作。当第一反应釜启动时,优选地,先加入有机溶剂和极性金属晶种作为底液,然后并流加入含改性剂的酸性铝酸盐溶液I和含改性剂的碱性铝酸盐溶液I进行中和成胶,直到生成液I开始排出第一反应釜。其中,底液所述有机溶剂加入量为第一反应釜实际有效使用体积的1/5~1/2;以生成液I开始排出第一反应釜时,第一反应釜中含改性剂的酸性铝酸盐溶液I和含改性剂的碱性铝酸盐溶液I以Al₂O₃计和改性剂以单质计总质量为基准,所述极性金属盐晶种的加入量占0.1%~5.0%,优选0.5%~4.0%。

[0022] 本发明方法中,采用连续化生产改性氧化铝时,优选地,步骤(3)第二反应釜采用溢流式将生成液III排出第二反应釜的操作方式。当第二反应釜启动时,优选地,先加入底水,并流加入含改性剂的酸性铝酸盐溶液II或含改性剂的碱性铝酸盐溶液II进行中和成胶,直到生成液III开始排出第二反应釜。其中,底水的加入量为第二反应釜实际有效使用体积的1/7~1/2,优选1/6~1/3。

[0023] 本发明方法中,步骤(1)所述的有机溶剂为与水不互溶或微溶于水的有机物,有机物可以是烷烃、烯烃、有机醇、有机酸等中的一种或多种,优选地,所述有机物的碳数为5~12。其中,烷烃的分子结构式为 C_nH_{2n+2} ($n \geq 5$, 优选为 $n=5 \sim 12$),可选用戊烷、己烷、十二烷等中的至少一种;烯烃的分子结构式为 C_nH_{2n} ($n \geq 5$, 优选为 $n=5 \sim 12$),可选用戊烯、己烯等中的至少一种;有机醇选自有机一元醇和有机多元醇中的至少一种,其中,有机一元醇的分子结构式为 $C_nH_{2n+2}O$ ($n \geq 6$, 优选为 $n=6 \sim 12$),可选用正己醇、正庚醇等中的至少一种;其中多元醇的分子结构式为 $C_nH_{2n+2-x}(OH)_x$ ($n \geq 6$, 优选为 $n=6 \sim 12$, $x \geq 3$),可选用季戊四醇、甘油、三羟甲基乙烷、木糖醇、山梨醇等多元醇中的至少一种;有机酸可选用脂肪族或芳香族羧酸中的至少一种,例如苯甲酸等。

[0024] 本发明方法中,所述的极性金属晶种选自金属卤族化合物,金属硫化物中的至少一种,优选选自AgCl、ZnS、CuS或HgS等中的一种或多种。

[0025] 本发明方法中,步骤(1)所述的第一反应釜的操作条件如下:温度为 $-15 \sim 15^\circ\text{C}$,优选为 $0 \sim 15^\circ\text{C}$,压力为 $1 \sim 10\text{MPa}$,优选为 $4 \sim 10\text{MPa}$ 。所述的压力气氛可以是空气、氮气或惰性气体中的一种或几种。步骤(1)所述中和成胶的反应条件如下:pH值为 $2 \sim 6$,优选为 $2 \sim 5$,反应时间为 $10 \sim 180$ 分钟,优选为 $10 \sim 60$ 分钟(当采用连续生产时,反应时间为含改性剂的酸性铝酸盐溶液I和含改性剂的碱性铝酸盐溶液I进入第一反应釜的停留时间)。中和成胶反应优选在搅拌条件下进行,所述的搅拌速率为 $100 \sim 500\text{rad/min}$,优选为 $150 \sim 500\text{rad/min}$ 。

[0026] 本发明方法中,步骤(1)所述的酸性铝酸盐可以选自 $AlCl_3$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ 或 $Al(NO_3)_3$ 中的一种或几种,优选 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $AlCl_3$ 中的一种或几种,所述的酸性铝酸盐溶液可以为水溶液。所述含改性剂的酸性铝酸盐水溶液中酸性铝酸盐的浓度以 Al_2O_3 计为 $10 \sim 100\text{g}/100\text{ml}$ 。所述的碱性铝酸盐选自 $NaAlO_2$ 或 $KA1O_2$ 中的一种或两种,优选 $NaAlO_2$ 。所述的碱性铝酸盐溶液可以为水溶液。所述含改性剂的碱性铝酸盐水溶液中碱性铝酸盐的浓度以 Al_2O_3 计为 $10 \sim 100\text{g}/100\text{ml}$ 。

[0027] 本发明方法中,步骤(1)所述改性剂为氟、硼、磷、硅中的至少一种,含改性剂的酸性铝酸盐溶液中,改性剂浓度以单质计,占所述酸性铝酸盐以 Al_2O_3 计质量的 $2.5\text{wt}\% \sim 3.5\text{wt}\%$;含改性剂的碱性铝酸盐溶液中,改性剂浓度以单质计,占所述碱性铝酸盐以 Al_2O_3 计质量的 $2.5\text{wt}\% \sim 3.5\text{wt}\%$ 。所述改性剂源可以根据其溶液的酸碱性来选择,比如,氟源为氟化铵或氟化钠,硼源为硼酸、硼酸钠或硼酸铵,磷源为磷酸或磷酸钠,硅源为硅酸或硅酸钠。

[0028] 本发明方法中,向第一反应釜中并流加入的有机溶剂和极性金属晶种,其中有机溶剂的加入速率为含改性剂的酸性铝酸盐溶液I和含改性剂的碱性铝酸盐溶液I以两者体积计加入速率之和的比为 $0.1:1 \sim 10:1$,优选 $0.2:1 \sim 5:1$,极性金属晶种的加入速率为含改性剂的酸性铝酸盐溶液I和含改性剂的碱性铝酸盐溶液I以 Al_2O_3 计和改性剂以单质计总质量加入速率之和的 $1\% \sim 10\%$,优选 $1\% \sim 5\%$ 。

[0029] 本发明方法中,步骤(2)所得的溶胶II的粒径分布如下:粒径 $< 50\text{nm}$ 的晶粒所占比例为 $0.5\% \sim 5.0\%$,粒径为 $50 \sim 100\text{nm}$ 的晶粒所占比例为 $2\% \sim 5\%$,粒径 $> 100\text{nm}$ 的晶粒所占比例为 $90\% \sim 95\%$ 。所得的溶胶II的相对结晶度 $\leq 95\%$,优选为 $95\% \sim 98\%$ 。

[0030] 本发明方法中,步骤(2)所述沉降罐的操作条件如下:温度为 $-15 \sim 15^\circ\text{C}$,优选 $0 \sim 15^\circ\text{C}$,压力为 $1 \sim 10\text{MPa}$,优选 $4 \sim 10\text{MPa}$ 。

[0031] 本发明方法中,步骤(2)所述的沉降后,所得上层的有机溶剂可循环到第一反应釜继续使用。

[0032] 本发明方法中,步骤(3)所述的酸性铝酸盐选自 AlCl_3 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 或 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 等中的至少一种,优选为 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 AlCl_3 等中的至少一种,所述的酸性铝酸盐溶液可以为水溶液。所述含改性剂的酸性铝酸盐水溶液中酸性铝酸盐的浓度以 Al_2O_3 计为10~100g/100ml。所述的碱性铝酸盐选自 NaAlO_2 或 KAlO_2 中的一种或两种,优选 NaAlO_2 ,所述的碱性铝酸盐溶液可以为水溶液。所述含改性剂的碱性铝酸盐水溶液中碱性铝酸盐的浓度以 Al_2O_3 计为10~100g/100ml。

[0033] 本发明方法中,步骤(3)所述改性剂为氟、硼、磷、硅中的至少一种,含改性剂的酸性铝酸盐溶液中,改性剂浓度以单质计,占所述酸性铝酸盐以 Al_2O_3 计质量的0.8wt%~2.0wt%;含改性剂的碱性铝酸盐溶液中,改性剂浓度以单质计,占所述碱性铝酸盐以 Al_2O_3 计质量的0.8wt%~2.0wt%。所述改性剂源可以根据其溶液的酸碱性来选择,比如,氟源为氟化铵或氟化钠,硼源为硼酸、硼酸钠或硼酸铵,磷源为磷酸或磷酸钠,硅源为硅酸或硅酸钠。

[0034] 本发明方法中,步骤(3)所述的第二反应釜的操作条件如下:温度为50~100℃,优选为75~100℃,优选地,第二反应釜的反应温度至少比第一反应釜的反应温度高70℃;压力为1~10MPa,优选为1~4MPa,进一步优选为2.5~4MPa。优选地,第二反应釜的操作压力至少比第一反应釜的操作压力低1.0MPa。步骤(3)所述中和成胶的反应条件如下:pH值为7~12,优选为7.5~10.0,反应时间为10~180分钟,优选为10~120分钟(当采用连续生产时,反应时间为溶胶II与含改性剂的酸性铝酸盐溶液II或含改性剂的碱性铝酸盐溶液II进入第二反应釜的停留时间)。中和成胶反应优选在搅拌条件下进行,所述的搅拌速率为100~500rad/min,优选为200~500rad/min。

[0035] 本发明方法中,步骤(4)所述老化反应条件:温度为100~200℃,压力为1~10MPa,老化时间为100~360min,优选为150~250min;老化在搅拌条件下进行,搅拌速度优选为500~800r/min。

[0036] 本发明方法中,步骤(5)所述干燥温度为100~450℃,优选为150~400℃,干燥时间为1~10小时,干燥方式可选闪蒸干燥、旋风干燥、烘箱干燥、喷雾干燥等。所述的焙烧温度为300~800℃,优选为350~550℃,焙烧时间为2~5小时,优选为2~4小时。焙烧气氛为空气、氮气或水蒸气中的一种或几种。

[0037] 本发明第三方面提供了上述方法生产的改性氧化铝。

[0038] 本发明第四方面提供了上述改性氧化铝在加氢催化剂载体中的应用。

[0039] 本发明应用中,所述的加氢催化剂可以是用于处理劣质重油的加氢催化剂,如渣油、蜡油、煤焦油、煤液化油加氢中作为保护剂和/或加氢精制剂,优选加氢保护剂。

[0040] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0041] 1、本发明提供的改性氧化铝的生产方法中,先是以与水不互溶的有机溶剂为反应介质,以极性金属盐作为晶种,且在酸性铝酸盐和碱性铝酸盐中加入改性剂,在较高的压力和较低的反应温度下进行中和反应,一方面中和生成的溶胶凝胶颗粒由于表面亲水羟基的包裹,在与水不互溶的有机溶剂中各溶胶凝胶颗粒之间不会相互粘附,并在极性晶种的作用下,利用其分子小、极性大,具有较大的定向速率的特点,从而易形成晶型沉淀或具有晶

体结构的胶粒,另一方面在较高的压力和较低的温度下,降低了溶胶凝胶分子或离子的布朗运动,减少因颗粒不断碰撞而聚集为簇团,并在较低的pH值即酸性条件下使得无定形的氢氧化铝溶解,而将已生成的拟薄水铝石保留下来,从而有效控制溶胶II中晶粒适宜并完整,然后将具有完整晶型的溶胶凝胶颗粒在高温、高压、较高pH值即碱性条件下,通过加速颗粒布朗运动,使得大量晶型完整的颗粒聚集形成拟薄水铝石沉淀出来,又避免了三水氧化铝的生成,再经老化反应,从而使得最终形成的氧化铝具有大表面积,大孔容,颗粒粒径分布集中,结晶度高等特点。

[0042] 2、本发明提供的改性氧化铝具有大表面积,大孔容,颗粒粒径分布集中,由内至外改性剂呈梯度减小分布,结晶度高等特点,特别适用于作为加氢催化剂的载体,用于渣油、蜡油、煤液化油、煤焦油等重质劣质原料作为保护剂和/或加氢精制剂,优选保护剂。

[0043] 3、本发明提供的改性氧化铝中,由内至外改性剂浓度的梯度减小分布对由其制备的催化剂颗粒的活性分布进行了系统的优化,使得催化剂活性更加优异,使得更多的金属杂质沉积到催化剂内部,更加保证了催化剂长周期稳定运转。

附图说明

[0044] 图1为本发明实施例1所得改性氧化铝颗粒的扫描电镜 (SEM) 图。

具体实施方式

[0045] 下面通过具体实施例对本发明的改性氧化铝的制备方法进行更详细的描述。实施例只是对本发明方法的具体实施方式的举例说明,并不构成本发明保护范围的限制。

[0046] 本发明中,比表面积、孔容和孔径采用低温液氮吸附法测定;粒径分布采用激光粒度分布仪测定。

[0047] 本发明中,结晶度采用X射线衍射 (XRD) 测定,其中以SB粉 (德国Condea公司) 的结晶度为100%。XRD表征采用日本理学D/max2500型X射线衍射仪:Cu K α 射线,石墨单色器,管电压40kV,管电流80mA,扫描范围 $10^{\circ} \sim 70^{\circ}$,步长 0.01° ,扫描频率 $1(^{\circ})/\text{min}$ 。

[0048] 本发明中,改性氧化铝颗粒上改性剂浓度采用场发射扫描电镜进行测定,电子枪类型:冷场发射枪,加速电压:0.1kW ~ 30kW,分辨率:1.0nm (二次电子),3.0nm (背散射电子),放大倍数:25 ~ 1000000。测试过程中,在内区和外区各取5 ~ 10个点,然后求平均值,得到对应区域的改性剂浓度。

[0049] 本发明中,改性氧化铝颗粒的内区与外区是以颗粒的中心为初始点沿径向按厚度比例形成的两个区,包含中心的区域为内区,另一区域为外区。

[0050] 实施例1

[0051] 向10L的第一反应釜I中加入2L的正己醇作为反应介质,加入1.6g AgCl,调节第一反应釜I压力5MPa,温度 10°C ,气氛为空气,搅拌速率200rad/min。待搅拌均匀后,开启第一反应釜上端的酸液进料口和碱液进料口,控制含氟硫酸铝溶液 (硫酸铝浓度以 Al_2O_3 计为20g/100mL,氟源为氟化铵,氟占硫酸铝溶液中 Al_2O_3 质量的2.5wt%) 和含氟偏铝酸钠溶液 (偏铝酸钠浓度以 Al_2O_3 计为10g/100mL,氟源为氟化钠,氟占偏铝酸钠溶液中 Al_2O_3 质量的3.0wt%) 的流速分别是20mL/min和15mL/min,反应pH值为2.5,中和反应15min后,开启下端溢流口控制阀使生成液I流入到沉降罐II中,同时向第一反应釜I中分别以10ml/min和

0.1g/min的速率加入正己醇和AgCl,待沉降罐II中生成液体积达到其1/2后切换到沉降罐III,并将沉降罐II中的有机溶剂和溶胶II分离,有机溶剂可循环到第一反应釜I中,溶胶II A性质见表1。

[0052] 向第二反应釜IV中加入2.5L纯净水,调节第二反应釜压力4MPa,温度100℃,搅拌速率300rad/min。开启第二反应釜上端的溶胶II进料口和碱液进料口,加入上述溶胶II和含氟偏铝酸钠溶液(偏铝酸钠浓度以 Al_2O_3 计为30g/100mL,氟源为氟化钠,氟占偏铝酸钠溶液中 Al_2O_3 质量的1.5wt%)的流速分别是15mL/min和20mL/min,调节反应pH值为7.5,中和反应60min后,生成液III排出第二反应釜。

[0053] 生成液III进入到老化釜中,调节老化釜的压力10MPa,温度100℃,搅拌速率500rad/min,老化150min后,通过过滤,于150℃干燥4h,在空气气氛下,于400℃焙烧3h,得到改性氧化铝A,其性质见表2。

[0054] 实施例2

[0055] 向10L的第一反应釜I中加入2.5L的环己烷作为反应介质,加入9g ZnS,调节第一反应釜I压力7MPa,温度0℃,气氛为空气,搅拌速率300rad/min。待搅拌均匀后,开启第一反应釜上端的酸液进料口和碱液进料口,控制含磷硫酸铝溶液(硫酸铝浓度以 Al_2O_3 计为30g/100mL,磷源为磷酸,磷占硫酸铝溶液中 Al_2O_3 质量的2.5wt%)和含硅偏铝酸钠溶液(偏铝酸钠浓度以 Al_2O_3 计为25g/100mL,硅源为硅酸钠,硅占偏铝酸钠溶液中 Al_2O_3 质量的2.9wt%)的流速分别是30mL/min和25mL/min,反应pH值为5.0,中和反应30min后,开启下端溢流口控制阀使生成液I流入到沉降罐II中,同时向第一反应釜I中分别以15ml/min和0.2g/min的速率加入环己烷和ZnS,待沉降罐II中生成液体积达到其3/4后切换到沉降罐III,并将沉降罐II中的有机溶剂和溶胶II分离,有机溶剂可循环到第一反应釜I中,溶胶II B性质见表1。溶胶II B中改性剂磷:硅=50wt%:50wt%。

[0056] 向第二反应釜IV中加入3L纯净水,调节第二反应釜压力3MPa,温度80℃,搅拌速率300rad/min。开启第二反应釜上端的溶胶II进料口和酸液进料口,控制溶胶II和含磷+硅的硫酸铝溶液(硫酸铝浓度以 Al_2O_3 计为25g/100mL,磷源为磷酸,硅源为硅酸,磷和硅占硫酸铝中 Al_2O_3 质量的1.0wt%)的流速分别是20mL/min和30mL/min,反应pH值为9.5,中和反应120min后,生成液III排出第二反应釜。生成液III中改性剂磷:硅=50wt%:50wt%。

[0057] 生成液III进入到老化釜中,调节老化釜的压力10MPa,温度200℃,搅拌速率500rad/min,老化180min后,通过过滤,于180℃干燥5h,在空气气氛下,于350℃焙烧4h后,得到改性氧化铝B,其性质见表2。

[0058] 实施例3

[0059] 向10L的第一反应釜I中加入5L的苯甲酸作为反应介质,加入13g CuS,调节第一反应釜I压力8MPa,温度15℃,气氛为空气,搅拌速率250rad/min。待搅拌均匀后,开启第一反应釜上端的酸液进料口和碱液进料口,控制含硼硫酸铝溶液(硫酸铝浓度以 Al_2O_3 计为40g/100mL,硼源为硼酸,硼占硫酸铝溶液中 Al_2O_3 质量的2.7wt%)和含氟偏铝酸钠溶液(偏铝酸钠浓度以 Al_2O_3 计为35g/100mL,氟源为氟化钠,氟占偏铝酸钠溶液中 Al_2O_3 质量的2.9wt%)的流速分别是20mL/min和10mL/min,反应pH值为4.5,中和反应60min后,开启下端溢流口控制阀使生成液I流入到沉降罐II中,同时向第一反应釜I中分别以20ml/min和0.5g/min的速率加入苯甲酸和CuS,待沉降罐II中生成液体积达到其2/3后切换到沉降罐III,并将沉降罐

II中的有机溶剂和溶胶II分离,有机溶剂可循环到第一反应釜I中,溶胶II C性质见表1。溶胶II C中改性剂氟:硼=45wt%:55wt%。

[0060] 向第二反应釜IV中加入3L纯净水,调节第二反应釜压力3.5MPa,温度90℃,搅拌速率450rad/min。开启第二反应釜上端的溶胶II进料口和碱液进料口,控制上述溶胶II和含氟偏铝酸钠溶液(偏铝酸钠浓度以 Al_2O_3 计为30g/100mL,氟源为氟化钠,氟占偏铝酸钠溶液中 Al_2O_3 质量的0.9wt%)的流速分别是10mL/min和25mL/min,调节反应pH值为9.5,中和反应100min后,生成液III排出第二反应釜。

[0061] 生成液III加入到老化釜中,调节老化釜的压力10MPa,温度150℃,搅拌速率400rad/min,老化240min后,通过过滤,于200℃干燥3h,在空气气氛下,于500℃焙烧4h后,得到改性氧化铝C,其性质见表2。

[0062] 实施例4

[0063] 向10L的第一反应釜I中加入4L的苯乙烯作为反应介质,加入7g HgS 调节第一反应釜I压力9MPa,反应温度5℃,气氛为空气,搅拌速率500rad/min。待搅拌均匀后,开启第一反应釜上端的酸液进料口和碱液进料口,控制含硼+磷的硫酸铝溶液(硫酸铝浓度以 Al_2O_3 计为50g/100mL,硼源为硼酸,磷源为磷酸,硼和磷占硫酸铝中 Al_2O_3 质量的2.7wt%)和含氟+硅的偏铝酸钠溶液(偏铝酸钠浓度以 Al_2O_3 计为25g/100mL,氟源为氟化钠,硅源为硅酸钠,氟和硅占偏铝酸钠中 Al_2O_3 质量的3.0wt%)的流速分别是20mL/min和15mL/min,反应pH值为4.5,中和反应45min后,开启下端溢流口控制阀使生成液I流入到高压沉降罐II中,同时向高压反应釜I中分别以30ml/min和0.5g/min的速率加入苯乙烯和 HgS ,待高压沉降罐II中生成液体积达到其4/5后切换到高压沉降罐III,并将高压沉降罐II中的有机溶剂和溶胶II分离,有机溶剂可循环到第一反应釜I中,溶胶II D性质见表1。溶胶II D中改性剂硼:氟:硅:磷=20wt%:30wt%:25wt%:25wt%。

[0064] 向第二反应釜IV中加入3L纯净水,调节第二反应釜压力4.0MPa,温度85℃,搅拌速率450rad/min。开启第二反应釜上端的溶胶II进料口和碱液进料口,控制上述溶胶II和含氟+硅+硼+磷的硫酸铝溶液(硫酸铝浓度以 Al_2O_3 计为45g/100mL,氟源为氟化钠,硅源为硅酸钠,硼源为硼酸铵,磷源为磷酸钠,氟、硅、硼和磷占偏铝酸钠中 Al_2O_3 质量的1.4wt%)的流速分别是25mL/min和40mL/min,调节反应pH值为7.5,中和反应80min后,生成液III排出第二反应釜。生成液III中改性剂硼:氟:硅:磷=20wt%:30wt%:25wt%:25wt%。

[0065] 生成液III流入到老化釜中,调节老化釜的压力8.5MPa,温度180℃,搅拌速率500rad/min,老化210min后,通过过滤,于180℃干燥2h,在空气气氛下,于400℃焙烧3h后,得到改性氧化铝D,其性质见表2。

[0066] 实施例5

[0067] 向10L的第一反应釜I中加入4L的苯乙烯作为反应介质,加入7g HgS 调节第一反应釜I压力9MPa,反应温度5℃,气氛为空气,搅拌速率500rad/min。待搅拌均匀后,开启第一反应釜上端的酸液进料口和碱液进料口,控制含硼+磷的硫酸铝溶液(硫酸铝浓度以 Al_2O_3 计为50g/100mL,硼源为硼酸,磷源为磷酸,硼和磷占硫酸铝中 Al_2O_3 质量的2.9wt%)和含氟偏铝酸钠溶液(偏铝酸钠浓度以 Al_2O_3 计为25g/100mL,氟源为氟化钠,氟占偏铝酸钠中 Al_2O_3 质量的3.0wt%)的流速分别是20mL/min和15mL/min,反应pH值为3.5,中和反应45min后,开启下端溢流口控制阀使生成液I流入到高压沉降罐II中,同时向高压反应釜I中分别以30ml/min

和0.5g/min的速率加入苯乙烯和HgS,待高压沉降罐II中生成液体积达到其4/5后切换到高压沉降罐III,并将高压沉降罐II中的有机溶剂和溶胶II分离,有机溶剂可循环到第一反应釜I中,溶胶II E性质见表1。溶胶II E中改性剂硼:氟:磷=30wt%:30wt%:40wt%。

[0068] 向第二反应釜IV中加入3L纯净水,调节第二反应釜压力2.8MPa,温度90℃,搅拌速率450rad/min。开启第二反应釜上端的溶胶II进料口和碱液进料口,控制上述溶胶II和含氟+硼+磷的硫酸铝溶液(硫酸铝浓度以 Al_2O_3 计为45g/100mL,氟源为氟化钠,硼源为硼酸铵,磷源为磷酸钠,氟、硼和磷占偏铝酸钠中 Al_2O_3 质量的1.4wt%)的流速分别是25mL/min和40mL/min,调节反应pH值为7.5,中和反应80min后,生成液III排出第二反应釜。生成液III中改性剂硼:氟:磷=30wt%:30wt%:40wt%。

[0069] 生成液III流入到老化釜中,调节老化釜的压力10MPa,温度200℃,搅拌速率500rad/min,老化210min后,通过过滤,于180℃干燥2h,在空气气氛下,于400℃焙烧3h后,得到改性氧化铝E,其性质见表2。

[0070] 对比例1

[0071] 向10L的第一反应釜I中加入5L的苯甲酸作为反应介质,加入13g CuS,调节第一反应釜I压力常压,温度75℃,搅拌速率250rad/min。待搅拌均匀后,开启第一反应釜上端的酸液进料口和碱液进料口,控制含硼硫酸铝溶液(硫酸铝浓度以 Al_2O_3 计为40g/100mL,硼源为硼酸,硼占硫酸铝溶液中 Al_2O_3 质量的2.7wt%)和含氟偏铝酸钠溶液(偏铝酸钠浓度以 Al_2O_3 计为35g/100mL,氟源为氟化钠,氟占偏铝酸钠溶液中 Al_2O_3 质量的2.9wt%)的流速分别是20mL/min和10mL/min,反应pH值为4.5,中和反应60min后,开启下端溢流口控制阀使生成液I流入到沉降罐II中,同时向第一反应釜I中分别以20ml/min和0.5g/min的速率加入苯甲酸和CuS,待沉降罐II中生成液体积达到其2/3后切换到沉降罐III,并将沉降罐II中的有机溶剂和溶胶II分离,有机溶剂可循环到第一反应釜I中,溶胶II F性质见表1。溶胶IIF中改性剂氟:硼=45wt%:55wt%。

[0072] 向第二反应釜IV中加入3L纯净水,调节第二反应釜压力为常压,温度75℃,搅拌速率450rad/min。开启第二反应釜上端的溶胶II进料口和碱液进料口,控制上述溶胶II和含氟偏铝酸钠溶液(偏铝酸钠浓度以 Al_2O_3 计为30g/100mL,氟源为氟化钠,氟占偏铝酸钠溶液中 Al_2O_3 质量的0.9wt%)的流速分别是10mL/min和25mL/min,调节反应pH值为9.5,中和反应100min后,生成液III排出第二反应釜。

[0073] 生成液III加入到老化釜中,调节老化釜的压力常压,温度75℃,搅拌速率400rad/min,老化240min后,通过过滤,于200℃干燥3h,在空气气氛下,于500℃焙烧4h后,得到改性氧化铝F,其性质见表2。

[0074] 对比例2

[0075] 向10L的第一反应釜I中加入5L的纯净水作为反应介质,加入13g CuS,调节第一反应釜I压力8MPa,温度15℃,气氛为空气,搅拌速率250rad/min。待搅拌均匀后,开启第一反应釜上端的酸液进料口和碱液进料口,控制含硼硫酸铝溶液(硫酸铝浓度以 Al_2O_3 计为40g/100mL,硼源为硼酸,硼占硫酸铝溶液中 Al_2O_3 质量的2.7wt%)和含氟偏铝酸钠溶液(偏铝酸钠浓度以 Al_2O_3 计为35g/100mL,氟源为氟化钠,氟占偏铝酸钠溶液中 Al_2O_3 质量的2.9wt%)的流速分别是20mL/min和10mL/min,反应pH值为4.5,中和反应60min后,开启下端溢流口控制阀使生成液I流入到沉降罐II中,同时向第一反应釜I中分别以20ml/min和0.5g/min的速

率加入苯甲酸和CuS,待沉降罐II中生成液体积达到其2/3后切换到沉降罐III,并将沉降罐II中的有机溶剂和溶胶II分离,有机溶剂可循环到第一反应釜I中,溶胶II G性质见表1。溶胶II G中改性剂氟:硼=45wt%:55wt%。

[0076] 向第二反应釜IV中加入3L纯净水,调节第二反应釜压力3.5MPa,温度90℃,搅拌速率450rad/min。开启第二反应釜上端的溶胶II进料口和碱液进料口,控制上述溶胶II和含氟偏铝酸钠溶液(偏铝酸钠浓度以 Al_2O_3 计为30g/100mL氟源为氟化钠,氟占偏铝酸钠溶液中 Al_2O_3 质量的0.9wt%)的流速分别是10mL/min和25mL/min,调节反应pH值为9.5,中和反应100min后,生成液III排出第二反应釜。

[0077] 生成液III加入到老化釜中,调节老化釜的压力10MPa,温度150℃,搅拌速率400rad/min,老化240min后,通过过滤,于200℃干燥3h,在空气气氛下,于500℃焙烧4h后,得到改性氧化铝G,其性质见表2。

[0078] 对比例3

[0079] 向10L的第一反应釜I中加入5L的苯甲酸作为反应介质,调节第一反应釜I压力8MPa,温度15℃,气氛为空气,搅拌速率250rad/min。待搅拌均匀后,开启第一反应釜上端的酸液进料口和碱液进料口,控制含硼硫酸铝溶液(硫酸铝浓度以 Al_2O_3 计为40g/100mL,硼源为硼酸,硼占硫酸铝溶液中 Al_2O_3 质量的2.7wt%)和含氟偏铝酸钠溶液(偏铝酸钠浓度以 Al_2O_3 计为35g/100mL,氟源为氟化钠,氟占偏铝酸钠溶液中 Al_2O_3 质量的2.9wt%)的流速分别是20mL/min和10mL/min,反应pH值为4.5,中和反应60min后,开启下端溢流口控制阀使生成液I流入到沉降罐II中,同时向第一反应釜I中以20ml/min的速率加入苯甲酸,待沉降罐II中生成液体积达到其2/3后切换到沉降罐III,并将沉降罐II中的有机溶剂和溶胶II分离,有机溶剂可循环到第一反应釜I中,溶胶II H性质见表1。溶胶II H中改性剂氟:硼=45wt%:55wt%。

[0080] 向第二反应釜IV中加入3L纯净水,调节第二反应釜压力3.5MPa,温度90℃,搅拌速率450rad/min。开启第二反应釜上端的溶胶II进料口和碱液进料口,控制上述溶胶II和含氟偏铝酸钠溶液(偏铝酸钠浓度以 Al_2O_3 计为30g/100mL氟源为氟化钠,氟占偏铝酸钠溶液中 Al_2O_3 质量的0.9wt%)的流速分别是10mL/min和25mL/min,调节反应pH值为9.5,中和反应100min后,生成液III排出第二反应釜。

[0081] 生成液III加入到老化釜中,调节老化釜的压力10MPa,温度150℃,搅拌速率400rad/min,老化240min后,通过过滤,于200℃干燥3h,在空气气氛下,于500℃焙烧4h后,得到改性氧化铝H,其性质见表2。

[0082] 对比例4

[0083] 向10L的第一反应釜I中加入5L的苯甲酸作为反应介质,加入13g CuS,调节第一反应釜I压力8MPa,温度200℃,气氛为空气,搅拌速率250rad/min。待搅拌均匀后,开启第一反应釜上端的酸液进料口和碱液进料口,控制含硼硫酸铝溶液(硫酸铝浓度以 Al_2O_3 计为40g/100mL,硼源为硼酸,硼占硫酸铝溶液中 Al_2O_3 质量的2.7wt%)和含氟偏铝酸钠溶液(偏铝酸钠浓度以 Al_2O_3 计为35g/100mL,氟源为氟化钠,氟占偏铝酸钠溶液中 Al_2O_3 质量的2.9wt%)的流速分别是20mL/min和10mL/min,反应pH值为4.5,中和反应60min后,开启下端溢流口控制阀使生成液I流入到沉降罐II中,同时向第一反应釜I中分别以20ml/min和0.5g/min的速率加入苯甲酸和CuS,待沉降罐II中生成液体积达到其2/3后切换到沉降罐III,并将沉降罐

II中的有机溶剂和溶胶II分离,有机溶剂可循环到第一反应釜I中,溶胶II I性质见表1。溶胶II I中改性剂氟:硼=45wt%:55wt%。

[0084] 向第二反应釜IV中加入3L纯净水,调节第二反应釜压力3.5MPa,温度90℃,搅拌速率450rad/min。开启第二反应釜上端的溶胶II进料口和碱液进料口,控制上述溶胶II和含氟偏铝酸钠溶液(偏铝酸钠浓度以 Al_2O_3 计为30g/100mL氟源为氟化钠,氟占偏铝酸钠溶液中 Al_2O_3 质量的0.9wt%)的流速分别是10mL/min和25mL/min,调节反应pH值为9.5,中和反应100min后,生成液III排出第二反应釜。

[0085] 生成液III加入到老化釜中,调节老化釜的压力10MPa,温度150℃,搅拌速率400rad/min,老化240min后,通过过滤,于200℃干燥3h,在空气气氛下,于500℃焙烧4h后,得到氧化铝I,其性质见表2。

[0086] 对比例5

[0087] 向10L的第一反应釜I中加入5L的苯甲酸作为反应介质,加入13g CuS,调节第一反应釜I压力8MPa,温度15℃,气氛为空气,搅拌速率250rad/min。待搅拌均匀后,开启第一反应釜上端的酸液进料口和碱液进料口,控制浓度40g/100mL的硫酸铝溶液和浓度为35g/100mL的偏铝酸钠溶液的流速分别是20mL/min和10mL/min,反应pH值为4.5,中和反应60min后,开启下端溢流口控制阀使生成液I流入到沉降罐II中,同时向第一反应釜I中分别以20ml/min和0.5g/min的速率加入苯甲酸和CuS,待沉降罐II中生成液体积达到其2/3后切换到沉降罐III,并将沉降罐II中的有机溶剂和溶胶II分离,有机溶剂可循环到第一反应釜I中,溶胶II J性质见表1。

[0088] 向第二反应釜IV中加入3L纯净水,调节第二反应釜压力3.5MPa,温度90℃,搅拌速率450rad/min。开启第二反应釜上端的溶胶II进料口和碱液进料口,控制上述溶胶II和浓度为30g/100mL的偏铝酸钠溶液的流速分别是10mL/min和25mL/min,调节反应pH值为9.5,中和反应100min后,生成液III排出第二反应釜。

[0089] 生成液III加入到老化釜中,调节老化釜的压力10MPa,温度150℃,搅拌速率400rad/min,老化240min后,通过过滤,于200℃干燥3h,在空气气氛下,于500℃焙烧4h后,得到改性氧化铝J,其性质见表2。

[0090] 对比例6

[0091] 向10L的第一反应釜I中加入5L的苯甲酸作为反应介质,加入13g CuS,调节第一反应釜I压力8MPa,温度15℃,气氛为空气,搅拌速率250rad/min。待搅拌均匀后,开启第一反应釜上端的酸液进料口和碱液进料口,控制含硼硫酸铝溶液(硫酸铝浓度以 Al_2O_3 计为40g/100mL,硼源为硼酸,硼占硫酸铝溶液中 Al_2O_3 质量的1.5wt%)和含氟偏铝酸钠溶液(偏铝酸钠浓度以 Al_2O_3 计为35g/100mL,氟源为氟化钠,氟占偏铝酸钠溶液中 Al_2O_3 质量的1.5wt%)的流速分别是20mL/min和10mL/min,反应pH值为4.5,中和反应60min后,开启下端溢流口控制阀使生成液I流入到沉降罐II中,同时向第一反应釜I中分别以20ml/min和0.5g/min的速率加入苯甲酸和CuS,待沉降罐II中生成液体积达到其2/3后切换到沉降罐III,并将沉降罐II中的有机溶剂和溶胶II分离,有机溶剂可循环到第一反应釜I中,溶胶II K性质见表1。溶胶II K中改性剂氟:硼=45wt%:55wt%。

[0092] 向第二反应釜IV中加入3L纯净水,调节第二反应釜压力3.5MPa,温度90℃,搅拌速率450rad/min。开启第二反应釜上端的溶胶II进料口和碱液进料口,控制上述溶胶II和含

氟偏铝酸钠溶液(偏铝酸钠浓度以 Al_2O_3 计为30g/100mL,氟源为氟化钠,氟占偏铝酸钠溶液中 Al_2O_3 质量的1.5wt%)的混合溶液的流速分别是10mL/min和25mL/min,调节反应pH值为9.5,中和反应20min后,生成液III排出第二反应釜。

[0093] 生成液III加入到老化釜中,调节老化釜的压力10MPa,温度150℃,搅拌速率400rad/min,老化240min后,通过过滤,于200℃干燥3h,在空气气氛下,于500℃焙烧4h后,得到改性氧化铝K,其性质见表2。

[0094] 表1实施例及对比例所得溶胶II性质(待续)

[0095]

	A	B	C	D	E
相对结晶度, %	98	96	99	98	96
粒径分布, %					
<50nm	0.8	0.6	0.7	0.5	0.9
50~100nm	5.0	4.8	4.2	4.5	4.9
>100nm	94.2	94.6	95.1	95.0	94.2

[0096] 表1实施例及对比例所得溶胶II性质(续)

[0097]

	F	G	H	I	J	K
相对结晶度, %	85	90	82	93	95	96
粒径分布, %						
<50nm	11.7	15.9	8.9	9.9	0.9	0.8
50~100nm	11.4	19.7	17.9	10.6	4.3	4.9
>100nm	76.9	64.4	71.4	79.5	94.8	94.3

[0098] 表2实施例及对比例所得氧化铝的性质(待续)

[0099]

	A	B	C	D	E
比表面积, m^2/g	310	298	317	319	320
孔容, mL/g	0.99	1.0	0.98	0.99	0.97
可几孔径, nm	152	148	137	145	146
相对结晶度, %	97	96	98	97	99

[0100]

粒径分布, %					
<100 μm	5.2	6.5	6.8	7.3	6.4
100~200 μm	8.1	6.8	5.5	7.7	6.7
>200 μm	86.7	86.7	87.7	85	86.9
内区与外区厚度比	1:2	1:1.2	1:1.1	1:1.1	1:1.3
改性剂浓度, wt%					
内区	2.7	2.7	2.8	2.8	2.9
外区	1.5	1.0	0.9	1.4	1.4
各改性剂占总改性剂, wt%					
F	100	—	55	30	30
P	—	50	—	25	40
Si	—	50	—	25	—
B	—	—	45	20	30

[0101] 表2实施例及对比例所得氧化铝的性质 (续)

[0102]

	F	G	H	I	J	K
比表面积, m^2/g	219	225	250	315	287	291
孔容, mL/g	0.88	0.70	0.75	0.94	0.93	0.96
可几孔径, nm	80	69	64	115	121	111
相对结晶度, %	89	91	86	95	96	94
粒径分布, %						
<100 μm	21.1	17.9	15.9	10.0	9.9	8.9
100~200 μm	25.1	20.3	26.9	11.9	10.0	9.9
>200 μm	53.8	62.8	57.2	78.1	80.1	81.8
内区与外区厚度比	1:1.1	1:1.5	1:1.7	1:1.2	—	1:1.1

[0103]

改性剂浓度, wt%						
内区	2.8	2.8	2.8	2.8	—	1.5
外区	0.9	0.9	0.9	0.9	—	1.5
各改性剂占总改性剂, wt%						
F	55	55	55	55	—	55
P	—	—	—	—	—	—
Si	—	—	—	—	—	—
B	45	45	45	45	—	45

[0104] 实施例6

[0105] 本实施例介绍Mo、Ni、P原始溶液的配制方法。

[0106] 取157g氧化钼,69g碱式碳酸镍放入多口烧瓶中,加入一定量的去离子水后,进行搅拌直至瓶中物质呈浆状,然后缓慢添加53g磷酸,等起始反应过后再缓慢加热,保持溶液温度100℃时间为2小时,停止加热后,趁热对所得溶液过滤,得到澄清的深绿色原始溶液。溶液组成为 MoO_3 :35.27g/100ml;NiO:8.32g/100ml;P:2.19g/100ml。

[0107] 实施例7

[0108] 分别将实施例1、2、3、4、5的改性氧化铝用实施例6的溶液饱和浸渍后,经120℃下干燥3h,500℃下焙烧3h得到所需催化剂A、B、C、D和E。然后将上述催化剂分别在100mL固定床小型加氢装置上的活性对比试验,进料方式采用上进料。评价原料油性质见表3;评价条件见表4;催化剂评价结果见表5。

[0109] 对比例7

[0110] 分别将对比例1、2、3、4、5、6的改性氧化铝用实施例6的溶液饱和浸渍后,经120℃下干燥3h,500℃下焙烧3h得到所需催化剂F、G、H、I、J和K。然后将上述催化剂分别在100mL固定床小型加氢装置上的活性对比试验,进料方式采用上进料。评价原料油性质见表3;评价条件见表4;催化剂评价结果见表5。

[0111] 表3原料油性质

[0112]

原料油	减压渣油
-----	------

[0113]

密度(20℃), $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.16
残炭, wt%	13.21
S, wt%	3.15
Ni+V, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	138.98

[0114] 表4评价工艺条件

[0115]	反应温度, °C	410
	反应氢分压, MPa	15.9
	液时体积空速, h ⁻¹	0.20
	氢油体积比	1100

[0116] 表5各实施例及对比例所得催化剂的评价结果 (待续)

[0117]	催化剂编号	A	B	C	D	E
	运转时间, h	2000h				
	HDS, %	98	98	97	99	98
	HD(Ni+V), %	96	97	96	95	95
	HDCCR, %	85	90	89	88	87
	运转时间, h	5000h				
	HDS, %	97	97	96	96	96
	HD(Ni+V), %	95	95	94	93	93
	HDCCR, %	84	88	87	87	84
	金属杂质, wt%	5000h 后金属杂质径向分布(Ni+V+Fe+Ca)				
	内区	5.6	6.5	5.8	6.1	6.3
	外区	3.4	4.1	3.6	5.2	4.6

[0118] 表5各实施例及对比例所得催化剂的评价结果 (待续)

[0119]	催化剂编号	F	G	H	I	J	K
	运转时间, h	2000h					
	HDS, %	87	92	93	90	94	98

[0120]

HD(Ni+V), %	90	88	87	84	93	94
HDCCR, %	61	68	69	66	71	81
运转时间, h	5000h					
HDS, %	81	80	81	80	84	88
HD(Ni+V), %	85	85	86	79	91	89
HDCCR, %	56	61	65	58	62	73
金属杂质, wt%	5000h 后金属杂质径向分布(Ni+V+Fe+Ca)					
内区	4.9	4.1	3.8	1.9	3.2	5.2
外区	3.1	2.8	2.5	2.1	1.6	2.1

[0121] 由表1和表2可以看出,本发明提供的改性氧化铝比表面积大,孔容高,结晶度高,晶粒分布集中,很适合用于重劣质原料的加氢处理保护剂载体。

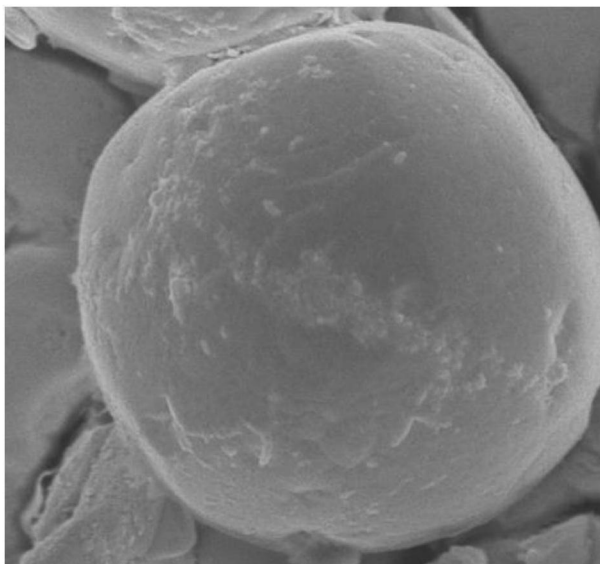


图1