



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107096552 B

(45)授权公告日 2019.07.12

(21)申请号 201710412089.6

B01J 27/19(2006.01)

(22)申请日 2017.06.02

C10G 45/08(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 叶金胜

申请公布号 CN 107096552 A

(43)申请公布日 2017.08.29

(73)专利权人 钦州学院

地址 535011 广西壮族自治区钦州市滨海  
新城滨海大道12号

(72)发明人 晁会霞 罗祥生 李剑云 肖长根  
柳力凤

(74)专利代理机构 桂林市持衡专利商标事务所  
有限公司 45107

代理人 汤凌志

(51)Int.Cl.

B01J 27/18(2006.01)

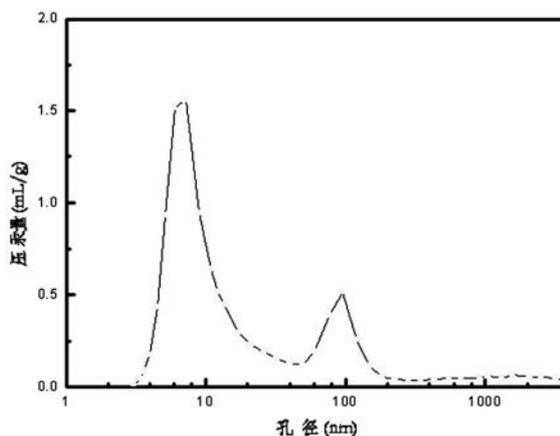
权利要求书1页 说明书12页 附图1页

## (54)发明名称

一种用于FCC汽油脱硫醇的催化剂及制备方法

## (57)摘要

本发明涉及一种用于FCC汽油脱硫醇的催化剂,催化剂包括具有大孔结构的氧化铝载体和负载于载体上的金属活性组分镍和钼,以重量百分比计,具有大孔结构的氧化铝载体为66-91wt%,载体中含有助剂组分磷和镁,孔径分布60-180nm,大孔比例2-75%,孔容0.8-2.0ml/g,比表面积250-300m<sup>2</sup>/g。氧化镍含量为5-19wt%,氧化钼含量为2-15wt%。催化剂具脱硫醇活性高,双烯烃加氢选择性高,辛烷值损失低。



1. 一种用于FCC汽油脱硫醇的催化剂,其特征在于:

催化剂包括具有大孔结构的氧化铝载体和负载于载体上的金属活性组分镍和钼,以重量百分比计,具有大孔结构的氧化铝载体为71-88wt%,氧化铝载体采用壳聚糖作为扩孔剂,载体中含有助剂组分磷、镁和铈,助剂组分磷、镁和铈的含量占载体质量的百分含量分别为 $P_2O_5$  0.1-2.5wt%、MgO 0.1-2.5wt%、 $CeO_2$  0.1-2.5wt%;

所述氧化铝载体孔径分布60-180nm,大孔比例2-75%,孔容0.8-2.0ml/g,比表面积250-300m<sup>2</sup>/g;

所述氧化铝载体介孔范围在5-50nm,介孔比例15-75%;

所述催化剂活性组分氧化镍含量为6-17wt%,氧化钼含量为5-12wt%;

所述具有大孔结构的氧化铝载体的制备方法包括如下步骤:首先,用酸溶液酸化壳聚糖,然后将拟薄水铝石和田菁粉加入到捏合机中混合均匀,再加入磷酸、硝酸镁和硝酸铈的混合溶液,最后将含壳聚糖的酸溶液加入到拟薄水铝石中捏合均匀,含扩孔剂的酸溶液的加入量为拟薄水铝石的0.1-8wt%,经过挤条-成型-干燥-焙烧,得到具有大孔结构的氧化铝载体;

对得到的具有大孔结构的氧化铝载体,利用磷、镁和铈对载体表面进行改性:配置含磷酸、硝酸镁和硝酸铈的水溶液喷淋具有大孔结构的氧化铝载体,经干燥、焙烧得到用助剂磷、镁和铈进行表面改性的氧化铝载体,控制具有大孔结构的氧化铝载体中五氧化二磷、氧化镁和氧化铈的含量都在0.1-2.5wt%的范围内,并使载体表面五氧化二磷、氧化镁和氧化铈的含量是内部五氧化二磷、氧化镁和氧化铈含量的1.1-1.6倍。

2. 权利要求1所述的一种用于FCC汽油脱硫醇的催化剂的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:

将含镍和含钼的可溶性盐配成浸渍液,浸渍具有大孔结构的氧化铝载体,在120-160℃下干燥4-8小时,650-800℃下焙烧5-9小时,得到脱硫醇催化剂;

所述具有大孔结构的氧化铝载体的制备方法包括如下步骤:首先,用酸溶液酸化壳聚糖,然后将拟薄水铝石和田菁粉加入到捏合机中混合均匀,再加入磷酸、硝酸镁和硝酸铈的混合溶液,最后将含壳聚糖的酸溶液加入到拟薄水铝石中捏合均匀,含扩孔剂的酸溶液的加入量为拟薄水铝石的0.1-8wt%,经过挤条-成型-干燥-焙烧,得到具有大孔结构的氧化铝载体;

对得到的具有大孔结构的氧化铝载体,利用磷、镁和铈对载体表面进行改性:配置含磷酸、硝酸镁和硝酸铈的水溶液喷淋具有大孔结构的氧化铝载体,经干燥、焙烧得到用助剂磷、镁和铈进行表面改性的氧化铝载体,控制具有大孔结构的氧化铝载体中五氧化二磷、氧化镁和氧化铈的含量都在0.1-2.5wt%的范围内,并使载体表面五氧化二磷、氧化镁和氧化铈的含量是内部五氧化二磷、氧化镁和氧化铈含量的1.1-1.6倍。

3. 根据权利要求2所述的一种用于FCC汽油脱硫醇的催化剂的制备方法,其特征在于:所述用酸溶液酸化壳聚糖是:首先将壳聚糖扩孔剂加入到30-95℃的去离子水中,之后滴加酸,直至壳聚糖溶解完全,得到含扩孔剂的酸溶液。

## 一种用于FCC汽油脱硫醇的催化剂及制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于FCC汽油脱硫醇催化剂及制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着环保法规的日益严格,世界各国对石油加工产品的质量提出了越来越严格的要求,特别是对石油加工产品硫含量的限制越来越严格。轻质石油产品中所含的硫化物主要为硫醇(RSH)、硫醚(RSR)等,其中硫醇对产品质量的影响最大,不仅具有恶臭味,很强的腐蚀性,还会影响产品的安定性。

[0003] CN1229838A公开了一种烃油的转化方法,该方法是将原料油与一种加氢精制催化剂在加氢脱硫醇的工艺条件下脱硫醇,所述加氢精制催化剂含有负载在氧化铝载体上的氧化钨(钼)、氧化镍和氧化钴,其中氧化钨(钼)的含量为4-10wt%,氧化镍的含量为1-5wt%,氧化钴的含量为0.01-0.1wt%,镍和钴的总原子数与镍、钴、钨(钼)的总原子数之比为0.3-0.9。CN102451694A公开了一种加氢脱硫醇催化剂及其制备方法和应用。该催化剂以氧化铝或含硅氧化铝为载体,以磷为助剂组分,以铜和锌为活性组分,以催化剂质量为基准,助剂磷的含量为0.5-3.0wt%,氧化锌的含量为3-15wt%,氧化铜的含量为5-30wt%。因该催化剂具有很强的加氢活性,在用于处理全馏分FCC汽油时,硫醇含量由38 $\mu$ g/g降低到3 $\mu$ g/g,同时烯烃含量也由25v%降低到20v%,RON损失高达1.3个单位。CN00136870.2提供了一种用于脱除航空燃料中硫醇硫的选择性脱硫醇催化剂及其制备方法。催化剂按重量份数计包括如下组分:①氧化钼7-20;②氧化钴0.1-5;③氧化镍0-5④二氧化硅0-10;⑤磷或硼或氟0-4;⑥氧化铝0-40;⑦二氧化钛60-100。催化剂的制备方法是将催化剂载体用浸渍液浸渍1-2小时,然后在100-130 $^{\circ}$ C下干燥;最后在400-550 $^{\circ}$ C焙烧2-6小时即得到催化剂。本催化剂对喷气燃料中的硫醇硫具有良好脱除效果和较好的低温活性。CN201210393263.4涉及一种新型汽油脱硫醇吸附剂的制备方法及应用。该汽油脱硫醇吸附剂的制备方法包括以下步骤:将溶剂、金属离子前驱体、介孔材料混合均匀,陈化,加入有机配体,进行水热晶化处理;然后,对水热晶化处理的产物进行抽滤、洗涤、干燥,得到沸石咪唑类骨架材料/介孔材料复合物;对所述沸石咪唑类骨架材料/介孔材料复合物进行压片成型、破碎筛分,得到汽油脱硫醇吸附剂。本发明提供的沸石咪唑类骨架材料/介孔材料复合物中,沸石咪唑类骨架材料的比表面积高,同时在介孔材料上呈高分散状态,有效地解决了团聚造成的扩散限制。所述溶剂为去离子水、甲醇、乙醇和N,N-二甲基甲酰胺中的一种或几种的组合;所述金属离子为Zn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>和Co<sup>2+</sup>中的一种或几种的组合;所述金属离子前驱体为金属离子的硝酸盐和/或乙酸盐中的一种或几种的组合;所述有机配体为咪唑、2-甲基咪唑、2-硝基咪唑和苯并咪唑中的一种或几种;所述介孔材料为改性后的有序介孔分子筛。CN200910082945.1涉及一种催化裂化汽油选择性加氢催化剂及其制备方法。本发明催化剂由Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>复合氧化物载体和活性金属氧化物组成,按对催化剂的重量百分比计,其活性金属氧化物中的NiO含量为10-20w%,MoO<sub>3</sub>含量为5-12w%;其中载体Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>氧化物TiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的重量比为0.01-1:1。本发明催化剂在低温(100-200 $^{\circ}$ C)、低压(1-3.0MPa)、低氢油比(氢油体积比5:1-100:1)

的条件下,处理催化裂化汽油,表现出很高的脱双烯烃及脱硫醇活性、选择性和稳定性。CN200910187903.4公开了一种加氢脱硫醇催化剂及其制备方法和应用。该催化剂以HZSM-5分子筛为主要载体组分,以铜和锌为活性组分。活性组分以氧化物重量计,氧化铜的含量为5%-27%,氧化锌的含量为3%-15%,采用饱和共浸技术制备。本发明的催化剂适用于对轻质油品进行选择性加氢脱硫醇反应,具有脱硫醇活性高、烯烃加氢活性低等特点,且反应后液体收率高、辛烷值损失很少。CN201610187374.8提供基于氧化铝晶面调控的轻质烃类脱硫醇催化剂及其制法,该催化剂是以本发明所述水热处理调控后的 $\gamma$ -氧化铝为载体,以镍及钼为活性金属。本发明所述轻质烃类脱硫醇催化剂为高活性和高选择性催化剂,其可用于催化轻质烃类中硫醇与二烯烃作用生成大分子硫化物,并且还可催化双烯烃的选择性加氢饱和,与现有催化剂相比,本发明所提供的催化剂脱硫醇活性高、双烯烃加氢选择性高,且活性组分不流失、不易失活,因而催化剂运转周期长,具有较好的工业应用前景。该发明水热处理调控后的 $\gamma$ -氧化铝,如上所述,该 $\gamma$ -氧化铝的特征在于其具有高度暴露的(111)和(110)晶面,使得本发明所述催化剂中的活性金属镍(Ni)和钼(Mo)可在该 $\gamma$ -氧化铝晶面上实现晶面选择优选负载,金属Ni优先负载在新暴露的(111)晶面上,而金属Mo优先负载在新暴露的(110)晶面上。同时,二种活性金属也通过分别与改性后的 $\gamma$ -氧化铝(111)和(110)晶面的作用形成了两种不同的活性晶面,从而获得了高活性和高选择性的轻质烃类脱硫醇催化剂。该催化剂可在高效脱除液化石油气、FCC汽油、催化裂解汽油和焦化汽油等轻馏分中的硫醇和/或二烯烃的情况下,保留原料中的烯烃,汽油的辛烷值RON只降低0.3点左右,从而实现轻质烃类的高附加值利用。

[0004] 上述催化剂的组成及含量比较多,制备工艺复杂,而且大批量生产催化剂产品质量很难控制。

[0005] 大孔氧化物由于具有较大的孔道结构、较高的比表面积、良好的热稳定性,广泛用于多相催化剂、催化剂载体、吸附分离材料、色谱填料、电极材料、声阻及热阻材料等领域。

[0006] 具有大孔结构的氧化铝的载体比较多。CN03126434.4公开一种大孔氧化铝载体,含有氧化铝,还含有一种卤素,以载体总量为基准,该载体含有95-99重量%的氧化铝,以元素计,0.1-5重量%的卤素,其酸量小于0.2毫摩尔/克。大孔氧化铝载体的制备方法包括将一种氧化铝的前身物成型并焙烧,在成型并焙烧之前,将氧化铝的前身物与一种扩孔剂混合,所述扩孔剂包括一种有机扩孔剂和一种卤化物,焙烧温度为600-850 $^{\circ}$ C,焙烧时间1-10小时,各组分的用量使最终的氧化铝载体含有,以载体总量为基准,95-99重量%的氧化铝,以元素计,0.1-5重量%的卤素。有机扩孔剂选自淀粉、合成纤维素、聚合醇、表面活性剂中的一种或几种。合成纤维素选自羧甲基纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素、羟基纤维素中的一种或几种。聚合醇选自聚乙二醇、聚丙醇、聚乙烯醇中的一种或几种,表面活性剂选自脂肪醇聚氧乙烯醚、脂肪醇酰胺、分子量为200-10000的丙烯酸共聚物、顺丁烯酸共聚物中的一种或几种。CN201110410339.5提供一种耐高温活性氧化铝材料及其制备方法,所述的氧化铝材料由以下步骤制得:将大孔拟薄水铝石、高粘拟薄水铝石与添加物用水混合后,在转速为100-1000r/min下搅拌均匀,再加入浓度为30%的稀硝酸反应,至pH为2.0-5.5的胶溶状态时,在80 $^{\circ}$ C-100 $^{\circ}$ C温度搅拌下陈化3-6h,在室温下加入造孔剂搅拌均匀、制浆、喷雾、干燥,在900 $^{\circ}$ C下焙烧制得氧化铝。该氧化铝材料具有便于批量生产和高比表面等优点。在1000-1100 $^{\circ}$ C的温度下可长时间的保持比表面在110m<sup>2</sup>/g以上;该氧化铝材料制备方法的工

艺过程简单,成本低廉。其中所述的造空剂选自聚乙烯醇、聚乙二醇、聚丙烯酰胺或甲基纤维素中的一种,其用量为氧化铝材料中氧化物总重量的0-40%。《中山大学学报》(2002,41(2):121-122)介绍的方法如下:将直径为600nm的聚苯乙烯胶晶微球放置在布氏漏斗上,然后将硝酸铝与柠檬酸的乙醇溶液在抽滤下滴加到胶晶上,让其充分渗透进微球的间隙内,经干燥和焙烧,去除聚苯乙烯模板,得到大孔氧化铝。《物理化学学报》(2006,22(7):831-835)介绍了颗粒模板法制备三维有序大孔氧化铝的方法,该方法如下:首先采用乳液聚合法得到聚苯乙烯微球,将硝酸铝加稀氨水制得氧化铝溶胶,然后将两者按一定比例搅拌混合,超声处理,再经干燥和焙烧,得到大孔氧化铝。CN201010221302.3(CN102311134A)公开一种球形整体式大孔氧化铝及其制备方法。该方法包括以下步骤:将聚合物微球乳液、氧化铝溶胶及促凝剂以一定比例混合均匀,把该混合物分散于油相中,形成W/O型液滴,然后再加热上述混相体系,使水相中的氧化铝溶胶胶凝成球,之后从油相中分离出成型的凝胶微球,再在氨水介质中经陈化、干燥和焙烧后得到所述的球形整体式大孔氧化铝。该氧化铝的大孔孔径在小于1 $\mu$ m的范围内均一可控,球形颗粒的尺寸大小可控,机械强度较高,成型过程简便易行,便于大批量制备。聚合物微球直径50-1000nm,聚合物微球的类型为聚苯乙烯微球、聚苯烯酸正丁酯微球、聚丙烯酸酯等酯类微球。促凝剂为六次甲基四胺、尿素。油相为有机烃类。该发明主要是制备整体式大孔氧化铝,并且大孔孔径均一可控。制备过程使用了脂类微球以及促凝剂等。制备工艺复杂,所用的试剂原料比较多。由于用的聚合物微球使得氧化铝载体内部孔道结构是封闭的孔,也就是说氧化铝载体内部孔道不具有贯通性。CN201010221297.6公开了一种整体式大孔氧化铝的制备方法。该方法包括以下步骤:把铝源、聚乙二醇以及选自低碳醇和水至少一种混合均匀之后,将低碳环氧烷烃加入所述的混合物中,经老化、浸泡、干燥和焙烧得到整体式大孔氧化铝。本发明的制备方法简单易行、环境污染小,所得整体式大孔氧化铝其孔径在0.05-10 $\mu$ m可控。本发明提供的整体式大孔氧化物可应用于大分子多相催化、吸附分离材料、色谱填料、电极材料、声阻及热阻材料等领域。CN201410347665.X公开了一种大孔容、高强度氧化铝的制备方法,通过加入聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、烷基纤维素、田菁粉、淀粉等扩孔剂,得到含有大孔的氧化铝载体,其扩孔剂的用量占氧化铝的10-30%,但是未公开具体孔径范围。硬模板剂法虽然可以得到较好的大孔氧化铝载体,但是其模板剂的用量最好大于20%,导致加工成本大幅提高,大量模板剂的分解也不符合低碳环保的发展要求。CN201010509425.7公开了一种水热和模板剂共同扩孔的方法,以制备含有大孔结构的氧化铝载体,通过水热辅助性扩孔作用,模板剂的用量可以降低至3-10%,但是辅助水热造成了能耗的升高。CN200310103035.X公开了一种大孔氧化铝的制备方法,采用聚乙烯醇、聚丙醇、聚乙二醇软模板剂进行扩孔,通过加入1%的聚乙二醇,孔径大于100nm的孔容占总孔容的26.2%。软模板剂具有用量低、扩孔效果好的优点,但是较高分子量的醇类软模板剂在水中的溶解性能较差,导致其用于扩超大孔氧化铝受到限制。CN200910204238.5(CN102040235)公开了一种三维有序大孔氧化铝及其制备方法。该方法包括以下步骤:将单分散的聚合物微球组装为胶晶模板,然后向模板中填充特定方法制备的氧化铝溶胶,最后经干燥和焙烧得到大孔氧化铝。该方法能够很好的控制铝溶胶以及铝溶胶与聚合物微球的复合过程,尽可能不破坏氧化铝凝胶的网络结构,使所制备的氧化铝不但具有三维有序的大孔孔道而且还具有较高的比表面积。该发明通过对模板的适度烧结而形成的小窗孔,使材料中的大孔与周围的大孔通过12个小窗孔相连通。该发明的氧化

铝适宜用作重质油催化剂载体及有机大分子的吸附分离材料。在催化剂载体材料应用中有利于提高物料在催化剂中的传质能力,有利于改善催化剂的活性和选择性。CN201410148773.4公开了一种氧化铝多孔微球的制备方法,包括以下步骤:1)将表面活性剂溶于去离子水中,搅拌,作为水相;2)将螯合剂、氧化铝前驱体与正辛醇混合,搅拌,作为油相;3)在油相中加入Span80以及致孔剂,搅拌;4)将步骤3)所得澄清的油相倒入至水相中持续搅拌乳化;5)将步骤4)所得物真空抽滤,所得滤饼洗涤后干燥,得氧化铝多孔微球。该微球具有内部封闭大孔结构,微球尺寸为 $1\mu\text{m}$ - $100\mu\text{m}$ ,该发明利用致孔剂与乳液中的溶胶凝胶过程获得具有内部封闭大孔结构的金属多孔微球。利用相分离原理制备多孔微球。内部封闭孔径为 $50\text{nm}$ - $5\mu\text{m}$ 。内部封闭孔径为 $50\text{nm}$ - $5\mu\text{m}$ 。该氧化铝多孔微球内部孔径是封闭的,也就是说氧化铝载体内部孔道不具有贯通性。致孔剂为聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酰胺或聚丙烯酸。该发明使用了大量的表面活性剂、螯合剂、致孔剂,制备原料多,合成工艺复杂。

[0007] 以上大孔氧化铝主要是使用纤维素、聚合醇、聚苯乙烯等作为扩孔剂制备大孔氧化铝。

[0008] 具有大孔以及介孔即复合孔结构的氧化铝载体也比较多。CN101200297A公开了整体式大孔氧化铝的制备方法:采用反向浓乳液法以苯乙烯和二乙烯苯为单体制备整体式大孔有机模板;以异丙醇铝或拟薄水铝石为前驱物制备 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 水溶胶;将 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 水溶胶填充到整体式大孔有机模板中;填充后的整体式有机/无机复合物经干燥,于 $600^\circ\text{C}$ - $900^\circ\text{C}$ 焙烧去除模板,得到整体式大孔氧化铝。该方法的优点在于制备过程简单易行,制得的整体式大孔氧化铝具有微米级互相连通的大孔孔道,孔径为 $1$ - $50\mu\text{m}$ 。该方法制备整体式大孔氧化铝简单易行,但该方法中水相的体积分数占 $75\%$ - $90\%$ ,相应地有机单体的体积分数相对较低,本方法在降低有机单体消耗的同时,所制备的模板的制备效率也较低,不利于后继步骤大孔氧化铝的批量制备。CN201110032234.0一种复合孔结构的氧化铝载体的制备方法,包括将选自异丙醇铝、仲丁醇铝、硝酸铝、氯化铝、铝溶胶和拟薄水铝石粉中至少一种的含铝化合物和复合模板剂混合并焙烧,所述复合模板剂为介孔模板剂和大孔颗粒模板剂,所述介孔模板剂选自聚乙二醇-聚丙二醇-聚乙二醇三嵌段聚合物、聚乙二醇、十二烷基胺、十六烷基三甲基溴化铵、月桂酸、硬脂酸和脂肪醇聚氧乙烯醚中至少一种,所述大孔颗粒模板剂选自粒径大于 $50\text{nm}$ 的聚苯乙烯微球、聚甲基丙烯酸甲酯微球、生物材料颗粒、沥青颗粒或重油残渣;所述介孔模板剂、大孔颗粒模板剂和含铝化合物的重量比为 $0.1$ - $2$ : $0.1$ - $0.7$ : $1$ ,其中所述含铝化合物的重量以氧化铝计。本发明还公开了通过上述方法制备的同时具有介孔孔道和大孔孔道的氧化铝载体,其中介孔占总孔容的 $40\%$ - $90\%$ ,大孔占总孔容的 $10\%$ - $60\%$ 。CN201210328824.2公开一种梯度分布孔 $\gamma$ -氧化铝的固相制备方法。该方法是通过固相反应得到前驱体碳酸铝铵,焙烧后得到一种较高比表面积、梯度分布孔和较大孔容的 $\gamma$ -氧化铝。本发明最为突出的技术特征在于采用原料固相反应合成技术,通过合成条件控制所得 $\gamma$ -氧化铝的性质。同时,本发明方法简单,易于操作,不需要添加扩孔剂,节约成本,适合工业化批量生产。本发明氧化铝载体的制备过程包括以下步骤:(1)把硝酸铝、碳酸氢铵与表面活性剂充分研磨均匀,在特定温度的密闭容器中陈化一定时间得到前驱体碳酸铝铵;(2)将(1)所制得的前驱体碳酸铝铵干燥后与胶溶剂混合均匀后成型,一般可以采用挤条机挤条成型;(3)将(2)所制得得成型物干燥、有氧焙烧制得最终氧化铝载体。步骤(1)所述的诱导剂为液体形态的聚乙二醇,加入量相当于硝酸铝重量的 $0.1$ - $10.0\%$ 。步骤(2)所述的碳酸

铝铵的干燥过程一般为在50-180℃下干燥1-20小时。步骤(3)所述的焙烧过程为在350-900℃下焙烧1-10小时。该发明使用前驱体碳酸铝铵在一定温度下分解制备 $\gamma$ -氧化铝。碳酸铝铵在分解过程中,产生气体,如 $\text{NH}_3$ 和 $\text{CO}_2$ ,这些气体的产生和逸出会制造一些大孔。同时氧化铝的形貌是由碳酸铝铵的形貌拓扑转化而来的。焙烧过程中较慢的升温速率有利于气体物质缓慢的逸出,不易造成载体坍塌。方法简单,不需要添加任何物理扩孔剂。CN201310097588.2公开了一种 $\gamma$ -氧化铝颗粒及其制备方法:1)将可溶性铝盐溶解于由酸酸化的pH值小于等于3的水溶液中,所述可溶性铝盐加入的量使得制得的含铝水溶液中铝离子的摩尔浓度为0.01-5mol/L;2)向步骤1)制得的含铝水溶液中加入碱性沉淀剂,所述碱性沉淀剂加入的量使得反应后溶液pH值在5-12之间;3)将步骤2)得到的混合沉淀物溶液在室温下搅拌0.1-3h后,放入水浴锅或水热釜中,在50-150℃的温度下陈化6-24h;4)将步骤3)陈化后的溶液搅拌均匀后,使用喷雾干燥法干燥,喷雾干燥时控制进风温度为150-400℃,出风温度为60-110℃,喷雾干燥的热效率在50%以上;5)将步骤4)得到的干燥后的氧化铝前驱体粉末在室温下以第一加热速率加热至250℃-350℃,然后以第二加热速率加热至400℃-800℃,保温0.5-20h得到最终产物 $\gamma$ -氧化铝颗粒;其中,所述第一加热速率小于第二加热速率,且所述第一加热速率和所述第二加热速率在0.1-10℃/min的范围内。制得的 $\gamma$ -氧化铝经实验验证测试,其比表面积在180m<sup>2</sup>/g-260m<sup>2</sup>/g范围内,具有高比表面积。制得的 $\gamma$ -氧化铝颗粒在扫描电镜下观测具有中空泡沫状形貌,且具有微孔-介孔-大孔的复合孔径结构。这样, $\gamma$ -氧化铝作为催化剂载体时,其中空泡沫状形貌可以有效分散催化剂中的活性组分。而中空泡沫状形貌和复合孔径结构,有利于催化过程中的物质传输,从而加快催化反应速率。所述复合孔径结构是指既包括孔径小于2nm的微孔,又包括孔径在2nm-50nm之间的介孔,还包括孔径大于50nm的大孔。步骤1)中还包括向制得的含铝水溶液中加入造孔剂,所述造孔剂加入的量使得加入后水溶液中造孔剂的摩尔浓度是铝离子的摩尔浓度的0.01-5倍。所述造孔剂为十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、聚乙烯醇(PVA)、聚乙二醇(PEG)和六偏磷酸钠中的一种或者多种。CN101863499A(201010187094.X)提供了一种大孔-介孔氧化铝的制备方法。包括以下步骤:a.先将反应助剂及铝盐溶解在有机溶剂溶液中,反应助剂:铝离子两种物质摩尔比为3-5:1,再将模板剂加入上述溶液并溶解,铝离子与模板剂摩尔比为1:0.015-0.025,最终溶液的pH值控制在3.5-6.0;b.将a步制备的溶液进行老化处理,使其逐步脱除体系中有有机溶剂和水分得到大孔-介孔氧化铝前驱体;c.经400-800℃焙烧处理获得大孔-介孔氧化铝粉体。本发明工艺简单,孔道规则,孔径分布集中且可根据具体应用状况实现可控调节,因而在石油化工领域多相催化、吸附分离、以及作为催化剂载体、能源材料等方面有重要的应用价值。充分利用反应助剂与模板剂的空间构架效应和配位作用,以及中介有机高分子、反应助剂对无机离子的络合作用,从而一步制备出孔径可调的大孔-介孔氧化铝材料。所制备的大孔-介孔氧化铝材料的比表面积高达250-320m<sup>2</sup>/g,孔道规则,孔径分布在介孔5-40nm、大孔50-150nm,且可根据实际情况实现调节。反应助剂为有机酸,铝盐为无机铝盐。模板剂为三嵌段共聚物。有机溶剂为无水醇类、醚类或者酮类溶剂。有机酸为柠檬酸或者月桂酸。三嵌段共聚物为P123或者F127。Tie-Zhen Ren等(Langmuir,2004,20:1531-1534)采用非离子表面活性剂Brij 56仲丁醇铝在酸性条件下采用水热法及微波辅助合成大孔-介孔氧化铝,合成的多孔氧化铝粉体大孔孔径0.8-2 $\mu\text{m}$ ,介孔孔径5-8nm,孔壁0.4-1.4 $\mu\text{m}$ 的氧化铝。其不足是铝醇盐

价格昂贵,合成的大孔-介孔氧化铝孔容小、孔道不规则、孔径分布过大且无法实现孔结构的有效调节,因而,在使用效果及范围上有很大的局限性。Jean-Philippe Dacquin等(J. Am. Chem. Soc., 2009, 131:12896-12897)采用溶胶-凝胶法以P123为模板剂在混合溶液中引入具有单一分散相的聚苯乙烯小液滴来实现大孔-介孔氧化铝中大孔的形成。不足之处是大孔孔径大小(300nm或400nm)完全由二次引入聚苯乙烯液滴的大小决定,即大孔孔径大小取决于聚苯乙烯液滴大小。无法通过对溶液自身组分的部分改变以及体系中有有机分子相互作用来实现孔径的调整。Huining Li等(Inorganic Chemistry, 2009, 48:4421)同样采用溶胶-凝胶法以F127为模板剂在混合溶液中引入具有单一分散相的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)小液滴来实现大孔-介孔氧化铝中大孔的形成,不足之处是大孔孔径大小也完全由二次引入聚甲基丙烯酸甲酯液滴大小决定,无法通过对溶液体系自身组分的部分改变来实现孔径的调整来实现大孔-介孔复合孔结构的形成,因而也无法实现大孔-介孔孔径的可控调节,在使用过程中,尤其是针对复杂成分的大分子催化过程中受到很大的局限性。

[0009] 以上复合孔氧化铝载体一般采用有机高聚物如聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸等作为模板剂或者是扩孔剂。使得复合孔及大孔氧化铝材料的制备存在模板的单体具有一定毒性、模板用量较大、制备成本较高、制备工艺过程繁琐等问题。同时,还存在焙烧过程中的排放物对环境污染的问题。也有在聚合物微球乳液中添加糖类化合物的专利。

[0010] CN201310142454.8公开了一种氧化铝空心球的制备方法,配制壳聚糖-乙酸-水溶液;按聚苯乙烯球:壳聚糖-乙酸-水溶液为5:1-10:1的质量比、按聚苯乙烯球: $\alpha$ -氧化铝粉体为1:5-1:15的质量比取各原料;将聚苯乙烯球与壳聚糖-乙酸-水溶液混合搅拌,使聚苯乙烯球表面均匀涂覆一层壳聚糖-乙酸-水溶液;再将涂覆有壳聚糖-乙酸-水溶液的聚苯乙烯球与 $\alpha$ -氧化铝粉体投入球磨装置中、以5-30r/s的转速旋转包覆2-24h,制得核-壳球;将核-壳球经煅烧后,即制得直径为0.2-2mm、壁厚为20-100 $\mu$ m的氧化铝空心球。CN201110170283.0公开了一种三维有序大孔氧化铝及其制备方法。该三维有序大孔氧化铝,大孔直径为50-1000nm,颗粒粒径为1-50 $\mu$ m,机械强度为80-280g/mm。该方法包括以下步骤:将向单分散聚合物微球乳液中添加糖类化合物和浓硫酸,得到改性聚合物微球胶晶模板,然后填充氧化铝溶胶,再经老化和焙烧,得到三维有序大孔氧化铝。所述聚合物微球的直径为50-1000nm,可采用聚苯乙烯微球、聚甲基丙烯酸甲酯微球、聚丙烯酸正丁酯微球和聚丙烯酸异辛酯微球中的一种或多种,优选聚苯乙烯微球。所述的单分散是指聚合物微球直径的标准偏差不大于10%。所述糖类有机物为可溶性单糖和多糖中的一种或多种,优选为蔗糖、葡萄糖、壳聚糖中的一种或多种。该方法可大幅度提高氧化铝前躯物的附着量,增强了材料的机械强度,在高温焙烧去除模板时大孔材料不易碎裂为细微的粉末,仍可以保持较高的完整度。壳聚糖在陶瓷涂料吸附材料领域应用较多。《介孔壳聚糖-氢氧化铝复合材料吸附性能研究》(作者:彭少华]苏州大学,《苏州科技学院学报:自然科学版》2013年30卷4期):以壳聚糖和 $AlCl_3$ 为原料,制备了壳聚糖和 $\alpha-Al(OH)_3$ 复合材料。用X射线粉末衍射、透射电镜、红外、热重和比表面仪对其进行了表征。结果表明: $\alpha-Al(OH)_3$ 和壳聚糖复合物呈现典型的介孔特性,BET比表面积为 $55.4m^2 \cdot g^{-1}$ ,BJH平均孔径为3.3nm;具体制备方法为:称取2.0g六水合氯化铝溶解于5.0mL pH值为1的盐酸中,加入2.0g壳聚糖,再加10.0mL蒸馏水搅拌,并用稀盐酸调节溶液的pH值至1。静置陈化30min(溶液变成糊状),用pH值为14的NaOH溶液调节溶液的pH值至8,有白色絮状沉淀产生,抽滤,用蒸馏水洗去残留的NaOH,放入

烘箱,在120℃保温5h后得产物。如上步骤,分别制备壳聚糖和氯化铝质量比分别为1:2、1:3、2:1、3:1的产物。

[0011] 《壳聚糖/氧化铝复合气凝胶的制备和表征》(常新红;洛阳师范学院化学化工学院,《洛阳师范学院学报》,2012年31卷11期):以壳聚糖和无机铝盐 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料,通过溶胶-凝胶方法,分别用 $\text{CO}_2$ 超临界干燥手段及冷冻干燥手段制备了新型的壳聚糖/氧化铝复合气凝胶。结果表明,壳聚糖的含量影响复合气凝胶的比表面积及孔体积等性质,随着壳聚糖含量的增加,混合气凝胶的比表面积逐渐减小。不同的干燥方法对复合气凝胶的比表面积等性质也有明显的影响。复合气凝胶含有微孔和介孔。CN201110022814.1一种具有超大孔径的有序介孔金属氧化物材料,其特征在于利用具有超大分子量疏水段的两亲性嵌段共聚物作为结构导向剂,根据配体辅助自组装的原理,在溶剂挥发的过程中使介孔材料前驱体与结构导向剂之间作用,并根据亲疏水性的不同形成微相分离,最终形成有序介观结构;再脱除结构导向剂后,形成具有超大孔径的有序介孔金属氧化物材料;其中,嵌段共聚物的疏水嵌段的分子量大于 $10000\text{g/mol}$ ;该有序介孔金属氧化物材料介孔孔径在 $10\text{-}50\text{nm}$ 之间,材料介孔间墙壁厚度在 $4\text{-}20\text{nm}$ 之间。所述嵌段共聚物的亲水嵌段为聚氧乙烯嵌段;所述嵌段共聚物的疏水嵌段是聚苯乙烯或其衍生物、聚丙烯酸酯或其衍生物、聚甲基丙烯酸酯或其衍生物、聚乳酸或其衍生物之一,或两种以上上述所述聚合物的共聚物。该发明制备的是介孔氧化铝,类似的还有CN101153051A, CN1631796A, CN101134567A, CN101823706A, CN101863499A。CN201310258011.5涉及一种齿球形氧化铝载体、齿球形氧化铝加氢处理催化剂及其制备方法,包括以下组分:胶溶剂,0.5-4重量份;润滑剂,0.2-2重量份;分散剂,0.2-3重量份;扩孔剂,0.3-4重量份;氢氧化铝,100重量份。扩孔剂是聚乙烯醇、聚丙烯酸钠、淀粉衍生物或炭黑中的一种或混合物。该发明添加了阴离子表面活性剂减少了各种助剂成分添加量的同时比表面积增加 $246\text{m}^2/\text{g}$ ,扩孔剂聚丙烯酸钠。该发明所述的齿球形氧化铝载体,由于大幅度降低其中各种助剂如胶溶剂、扩孔剂、分散剂、阴离子表面活性剂等组分的含量,不仅节约了成本,还具有比表面积大,机械强度高优点。该发明使用了胶溶剂,润滑剂,分散剂,扩孔剂等试剂,所制得的氧化铝载体是单峰孔分布。CN201110116418.5提供了一种介孔球形氧化铝以及采用模板剂导向制备该介孔球形氧化铝的方法。采用油柱成型法,在制备铝溶胶过程中向铝溶胶中加入具有导向功能的模板剂,铝溶胶在成型及老化过程中,由于具有导向功能的模板剂的存在使氧化铝球内制造出大量的介孔结构。模板剂为有机单体或线性聚合物,有机单体为丙烯酸、丙烯酸铵、丙烯酰胺、烯丙醇中的一种。该介孔球形氧化铝比表面为 $150\text{-}300\text{m}^2/\text{g}$ ,颗粒直径 $0.1\text{-}5\text{mm}$ ,孔体积为 $0.7\text{-}1.5\text{ml/g}$ ,孔直径为 $2\text{-}40\text{nm}$ 的孔大于97%,堆密度为 $0.30\text{-}0.80\text{g/cm}^3$ ,压碎强度为 $70\text{-}250\text{N/粒}$ 。该发明利用模板剂制备的介孔球形氧化铝孔直径比较集中,该种介孔球形氧化铝可用于石油化工及精细化工作为催化剂或催化剂载体。

[0012] 大孔氧化铝以及复合孔氧化铝对催化剂的活性、选择性和稳定性方面都有不同程度的改善作用。聚乙烯醇类模板剂在水中的溶解度受聚合度的影响,导致其用于超大孔氧化铝的制备上也受到一定的限制。

[0013] 现有技术主要是改变载体化学组成和类型,以及添加活性助剂来提升催化剂性能。由于硫醇对石油产品质量的影响最大,不仅具有恶臭味,很强的腐蚀性,还会影响产品的安定性。因此需要脱硫醇催化剂具有催化剂脱硫醇活性高,双烯烃加氢选择性高,辛

烷值损失低的特性。

### 发明内容

[0014] 本发明要解决的问题是提供一种FCC汽油脱硫醇催化剂,该催化剂具有脱硫醇活性高,双烯烃加氢选择性高,辛烷值损失低的特点。催化剂以氧化铝为载体,氧化铝载体采用壳聚糖作为扩孔剂,合成出具有大孔结构的氧化铝载体。大孔氧化铝具有孔径大小可调节,大孔比例可以有效控制的特点。

[0015] 本发明提供一种用于FCC汽油脱硫醇催化剂,该催化剂包括具有大孔结构的氧化铝载体和负载于载体上的金属活性组分镍和钼,以重量百分比计,具有大孔结构的氧化铝载体为66-91wt%,氧化铝载体采用壳聚糖作为扩孔剂,载体中含有助剂组分磷和镁,助剂组分磷和镁的含量占载体质量的百分含量分别为 $P_2O_5$  0.1-2.5wt%、 $MgO$  0.1-2.5wt%,孔径分布60-180nm,优选65-150nm,大孔比例2-75%,优选5-65%,孔容0.8-2.0ml/g,优选0.8-1.3ml/g或优选1.6-2.0ml/g,比表面积250-300m<sup>2</sup>/g。氧化镍含量为5-19wt%,氧化钼含量为2-15wt%。

[0016] 优选地,所述具有大孔结构的氧化铝载体中还含有助剂组分铈,助剂组分氧化铈的含量占载体质量的百分含量为0.1-2.5wt%。

[0017] 优选地,所述催化剂以重量百分比计,具有大孔结构的氧化铝载体为71-88wt%,氧化镍含量为6-17wt%。氧化钼含量为5-12wt%。

[0018] 所述脱硫醇催化剂制备方法包括如下步骤:将含钴和含钼的可溶性盐配成浸渍液,浸渍具有大孔结构的氧化铝载体,在120-160℃下干燥4-8小时,650-800℃下焙烧5-9小时,得到脱硫醇催化剂。

[0019] 本发明具有大孔结构的氧化铝载体,孔径可以通过变化扩孔剂的加入量以及扩孔剂的分子量大小进行调整。孔径分布可以在60-180nm之间变化,比如60-90nm,100-160nm,120-180nm等范围。大孔比例为2-75%,可以调变为5-30%,35-50%,55-75%等范围。

[0020] 本发明还提供一种具有大孔结构的氧化铝载体的制备方法,首先,用酸溶液酸化壳聚糖,然后将拟薄水铝石和田菁粉加入到捏合机中混合均匀,再加入磷酸、硝酸镁混合溶液,最后将含壳聚糖的酸溶液加入到拟薄水铝石中捏合均匀,含扩孔剂的酸溶液的加入量为拟薄水铝石的0.1-8wt%,优选0.2-5.0wt%,经过挤条-成型-干燥-焙烧,得到具有大孔结构的氧化铝载体。

[0021] 具有大孔结构的氧化铝载体的制备方法还可以引入铈,例如将硝酸铈与硝酸镁一起混合加入载体中,得到含磷、镁、铈的氧化铝载体。

[0022] 所述酸溶液酸化壳聚糖的过程如下:首先将壳聚糖扩孔剂加入到30-95℃的去离子水中,之后滴加酸,直至壳聚糖溶解完全,得到含扩孔剂的酸溶液。所述酸可以是无机酸或者有机酸,优选醋酸、甲酸、苹果酸、乳酸等。酸的加入量以能完全溶解壳聚糖为宜。也可以选用水溶性壳聚糖,比如羧化壳聚糖、壳聚糖盐类、壳聚糖硫酸酯等。壳聚糖酸溶液最好用超声波震荡或者磁力搅拌。超声波震荡10min以上,磁力搅拌0.5-2h。对扩孔剂进行超声波震荡或者磁力搅拌,扩孔剂分散性好,氧化铝载体更容易产生大孔,而且孔径分布更加集中,孔径分布在70-180nm。所述田菁粉的加入量为拟薄水铝石的0.1-7wt%。

[0023] 挤条工艺为,将配置好的含扩孔剂的酸溶液加入到田菁粉和拟薄水铝石中混合均

匀,之后挤条、成型,经过100-160℃烘干3-9小时,650-800℃焙烧4-8小时,最终得到具有大孔结构的氧化铝载体。

[0024] 本发明氧化铝载体采用壳聚糖为扩孔剂,制备的氧化铝载体含有大孔结构,同时还含有介孔结构,介孔范围在2-50nm,介孔比例15-75%,优选15-50%,是一种含介-大孔的氧化铝载体。而且孔径并非均一的孔径结构。

[0025] 采用本发明所述制备方法得到的具有大孔结构的氧化铝载体,还可以利用磷和镁对载体表面进行改性,磷和镁的浓度不宜过高,最好是配置浓度低于制备复合载体时的磷酸和硝酸镁水溶液喷淋载体表面,优选通过如下步骤进行载体表面改性:配置含磷酸和硝酸镁的水溶液喷淋具有大孔结构的氧化铝载体,经干燥、焙烧得到用助剂磷和镁进行表面改性的氧化铝载体,控制具有大孔结构的氧化铝载体中五氧化二磷和氧化镁含量在0.1-2.5wt%的范围内,并使载体表面五氧化二磷和氧化镁的含量是内部五氧化二磷和氧化镁含量的1.1-1.6倍。

[0026] 上述含有助剂组分磷、镁和铈的氧化铝载体,还可以利用磷、镁和铈对载体表面进行改性,配置含磷酸、硝酸镁和硝酸铈的水溶液喷淋载体表面,优选通过如下步骤进行载体表面改性:配置含磷酸、硝酸镁和硝酸铈的水溶液喷淋具有大孔结构的氧化铝载体,经干燥、焙烧得到用助剂磷、镁和铈进行表面改性的氧化铝载体,控制具有大孔结构的氧化铝载体中五氧化二磷、氧化镁和氧化铈的含量都在0.1-2.5wt%的范围内,并使载体表面五氧化二磷、氧化镁和氧化铈的含量是内部五氧化二磷、氧化镁和氧化铈含量的1.1-1.6倍。

[0027] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0028] 1、本发明催化剂载体采用壳聚糖作为扩孔剂,扩孔剂壳聚糖价格低廉,而且环保无毒,适合工业化生产。得到的具有大孔结构的氧化铝载体,孔径大小可调节,大孔比例可以有效控制。而且载体还含有介孔,是一种介-大孔氧化铝载体。催化剂载体具有大孔结构,催化剂不易结焦失活,稳定性好。

[0029] 2、本发明还可以在氧化铝载体中以及载体表面引入铈,使载体表面铈含量高于载体内部,该具有大孔结构的氧化铝载体制备成脱硫醇催化剂,能够抑制烯烃聚合,提高双烯加氢选择性。

[0030] 3、本发明得到的具有大孔结构的氧化铝载体,利用磷和镁或磷、镁和铈对具有大孔结构的氧化铝载体表面进行改性,并使载体表面五氧化二磷、氧化镁、氧化铈的含量是内部五氧化二磷、氧化镁、氧化铈含量的1.1-1.6倍。采用喷淋的方式对载体表面进行改性,能够有效胶溶载体表面的部分微孔,这样有利于减少载体表面的微孔比例,提高载体表面介-大孔比例,促进载体表面产生出更多的活性位负载中心,提高脱硫醇活性。而且这种载体内外组分浓度不同结构,使二烯烃不容易进入孔道内部发生聚合反应堵塞孔道。对载体表面的改进不宜用浸渍方法,浸渍载体表面会使大量水分进入载体,达不到提高载体表面介-大孔比例的目的。

[0031] 4、本发明所述脱硫醇催化剂适用于脱除液化石油气、FCC汽油、催化裂解汽油和/或焦化汽油中的硫醇和/或二烯烃;或用于催化双烯烃选择性加氢。也就是说催化剂对原料中的烯烃不加氢,脱除液化石油气、FCC汽油、催化裂解汽油和/或焦化汽油等轻质烃类中的硫醇和/或二烯烃,催化剂选择性好。汽油的辛烷值RON损失0.3-0.4点左右。催化剂脱硫醇活性高,双烯烃加氢选择性高,辛烷值损失低。

## 附图说明

[0032] 图1为实施例3制备的具有大孔结构的氧化铝载体的孔径分布图。

## 具体实施方式

[0033] 以下通过实施例进一步详细描述本发明,但这些实施例不应认为是对本发明的限制。

[0034] 制备催化剂所用主要原料来源:本发明所用的原料试剂均为市售产品。

[0035] 实施例1

[0036] 首先将8.0g水溶性壳聚糖扩孔剂加入到50℃的去离子水中,之后滴加醋酸,直至壳聚糖溶解完全,得到含扩孔剂的酸溶液。分别称取磷酸1.46g,硝酸镁7.35g,将磷酸和硝酸镁完全溶解于70g蒸馏水中配成含磷、镁的水溶液。称量350g拟薄水铝石粉子和20.0g田菁粉加入到捏合机中,并混合均匀,再加入磷酸和硝酸镁的混合溶液,最后将含壳聚糖的酸溶液加入到拟薄水铝石中捏合均匀,经过捏合-挤条成型为三叶草形状。在120℃干燥8小时,700℃焙烧4小时,得到含磷和镁的氧化铝载体1。载体1中五氧化二磷0.5wt%,氧化镁0.8wt%。具有大孔结构的氧化铝载体比表面积与孔径分布见表1。

[0037] 将硝酸镍和钼酸铵配成浸渍液,加入氨水调节pH值使盐全部溶解后浸渍氧化铝载体1,在130℃下干燥6小时,680℃焙烧8小时,得到催化剂1。催化剂1主要组成:具有大孔结构的氧化铝载体为79wt%,氧化镍含量为12wt%,氧化钼含量为9wt%。

[0038] 实施例2

[0039] 将8.0g水溶性壳聚糖扩孔剂加入到50℃的去离子水中,之后滴加醋酸,直至壳聚糖溶解完全,得到含扩孔剂的酸溶液。分别称取磷酸1.09g,硝酸镁9.12g,将磷酸和硝酸镁完全溶解于70g蒸馏水中配成含磷、镁的水溶液。称量350g拟薄水铝石粉子和20.0g田菁粉加入到捏合机中,并混合均匀,再加入磷酸和硝酸镁的混合溶液,最后将含壳聚糖的酸溶液加入到拟薄水铝石中捏合均匀,经过捏合-挤条成型为三叶草形状。在120℃干燥8小时,700℃焙烧4小时,得到含磷和镁的氧化铝载体1。再利用磷和镁对载体表面进行改性,配置含磷酸和硝酸镁的水溶液喷淋具有大孔结构的氧化铝载体1,经120℃干燥8小时,700℃焙烧4小时得到用助剂磷和镁进行表面改性的氧化铝载体2,载体表面五氧化二磷和氧化镁的含量是内部五氧化二磷和氧化镁含量的1.2倍。具有大孔结构的氧化铝载体比表面积与孔径分布见表1。

[0040] 将硝酸镍和钼酸铵配成浸渍液,加入氨水调节pH值使盐全部溶解后浸渍氧化铝载体2,在130℃下干燥6小时,720℃焙烧5小时,得到催化剂2。催化剂2主要组成:具有大孔结构的氧化铝载体为79.5wt%,氧化镍含量为10.5wt%,氧化钼含量为10wt%。

[0041] 实施例3

[0042] 载体的制备方法按照实施例1进行。不同之处在于载体中助剂组分还含有铈,将水溶性壳聚糖扩孔剂更换为非水溶性壳聚糖扩孔剂,壳聚糖甲酸液用磁力搅拌器搅拌30分钟,得到具有大孔结构的氧化铝载体3。载体中助剂组分磷、镁和铈的含量占载体质量的百分含量分别为1.8wt%、2.0wt%、0.6wt%。其比表面积与孔径分布见表1。

[0043] 将硝酸镍和钼酸铵配成浸渍液,加入氨水调节pH值使盐全部溶解后浸渍氧化铝载体3,在130℃下干燥6小时,750℃焙烧5小时,得到催化剂3。催化剂3主要组成:具有大孔结

构的氧化铝载体为81.5wt%，氧化镍含量为6wt%，氧化钼含量为12.5wt%。

[0044] 实施例4

[0045] 载体的制备方法按照实施例3进行。不同之处在于将水溶性壳聚糖扩孔剂更换为非水溶性壳聚糖扩孔剂，壳聚糖乙酸液用超声波震荡15分钟。得到具有大孔结构的氧化铝载体。载体中助剂组分磷、镁和铈的含量占载体质量的百分含量分别为1.6wt%、1.6wt%、0.6wt%。再利用磷、镁和铈对载体表面进行改性，得到载体4，载体4表面五氧化二磷、氧化铈和氧化镁的含量是内部五氧化二磷、氧化铈和氧化镁含量的1.5倍。具有大孔结构的氧化铝载体4比表面积与孔径分布见表1。

[0046] 将硝酸镍和钼酸铵配成浸渍液，加入氨水调节pH值使盐全部溶解后浸渍氧化铝载体4，在130℃下干燥6小时，750℃焙烧5小时，得到催化剂4。催化剂4主要组成：具有大孔结构的氧化铝载体为77.5wt%，氧化镍含量为16wt%，氧化钼含量为6.5wt%。

[0047] 实施例5

[0048] 载体的制备方法按照实施例2进行，所不同的是载体表面五氧化二磷和氧化镁的含量是内部五氧化二磷和氧化镁含量的1.4倍。催化剂5主要组成：具有大孔结构的氧化铝载体为80.5wt%，氧化镍含量为5.5wt%，氧化钼含量为14wt%。

[0049] 实施例6

[0050] 载体的制备方法按照实施例4进行，所不同的是表面五氧化二磷、氧化铈和氧化镁的含量是内部五氧化二磷、氧化铈和氧化镁含量的1.3倍。催化剂6主要组成：具有大孔结构的氧化铝载体为78wt%，氧化镍含量为13.5wt%，氧化钼含量为8.5wt%。

[0051] 表1大孔的氧化铝载体比表面积与孔径分布

[0052]

	比表面积, m <sup>2</sup> /g	总孔容, ml/g	大孔孔容, ml/g	大孔孔径, nm	介孔孔径, nm
1	271.4	1.55	0.95	75	18
2	279.2	1.68	1.14	124	27
3	265.4	1.58	1.06	93	14
4	281.7	1.84	1.11	130	30

[0053] 分别将催化剂1-4装填到固定床反应器中，进行评价催化剂反应性能。用硫化油对催化剂进行预硫化，硫化压力为3.2MPa，氢油体积比为300，硫化油体积空速为3.5h<sup>-1</sup>，硫化程序为分别在240℃、280℃硫化处理6h。待硫化处理结束后，切换为全馏分FCC汽油置换处理6h，然后调整到反应工艺条件，进行脱硫醇反应。FCC原料汽油硫含量556μg/g，硫醇硫35μg/g，烯烃含量47.35v%，RON 88.36。反应工艺条件为：反应器温度115℃，体积空速3.3h<sup>-1</sup>，氢油体积比11:1，反应压力2.1MPa。反应约55h后取样分析。催化剂1-4反应结果如下：催化剂1硫含量544μg/g，硫醇硫5μg/g，烯烃含量46.59v%，RON 87.93，汽油收率97.8wt%；催化剂2硫含量547μg/g，硫醇硫3μg/g，烯烃含量46.83v%，RON 87.95，汽油收率98.2wt%；催化剂3硫含量545μg/g，硫醇硫3μg/g，烯烃含量46.85v%，RON 88.01，汽油收率98.0wt%；催化剂4硫含量548μg/g，硫醇硫2μg/g，烯烃含量46.82v%，RON 88.03，汽油收率98.5wt%；催化剂产品硫醇硫低于4μg/g，烯烃含量基本不变，反应辛烷值损失在0.3-0.4，催化剂活性高，选择性好，辛烷值损失低。对催化剂进行稳定性试验，反应运行400h，催化剂1硫含量542μg/

g, 硫醇硫 $4\mu\text{g/g}$ , 烯烃含量 $46.56\text{v}\%$ , RON 7.91, 汽油收率 $97.9\text{wt}\%$ ; 催化剂2硫含量 $546\mu\text{g/g}$ , 硫醇硫 $3\mu\text{g/g}$ , 烯烃含量 $46.82\text{v}\%$ , RON 7.94, 汽油收率 $98.0\text{wt}\%$ ; 催化剂3硫含量 $545\mu\text{g/g}$ , 硫醇硫 $3\mu\text{g/g}$ , 烯烃含量 $46.84\text{v}\%$ , RON 7.98, 汽油收率 $98.1\text{wt}\%$ ; 催化剂4硫含量 $547\mu\text{g/g}$ , 硫醇硫 $2\mu\text{g/g}$ , 烯烃含量 $46.83\text{v}\%$ , RON 8.04, 汽油收率 $98.4\text{wt}\%$ ; 催化剂运行400h后产品硫醇硫低于 $4\mu\text{g/g}$ , 烯烃含量基本不变, 催化剂不易结焦失活, 稳定性好。

[0054] 分别将催化剂5-6装填到固定床反应器中, 进行评价催化剂反应性能。用硫化油对催化剂进行预硫化, 硫化压力为 $3.2\text{MPa}$ , 氢油体积比为300, 硫化油体积空速为 $3.5\text{h}^{-1}$ , 硫化程序为分别在 $240^\circ\text{C}$ 、 $280^\circ\text{C}$ 硫化处理6h。待硫化处理结束后, 切换为全馏分FCC汽油置换处理6h, 然后调整到反应工艺条件, 进行脱硫醇反应。FCC原料汽油硫含量 $733\mu\text{g/g}$ , 硫醇硫 $28\mu\text{g/g}$ , 烯烃含量 $44.68\text{v}\%$ , RON 9.24。反应工艺条件为: 反应器温度 $145^\circ\text{C}$ , 体积空速 $2.2\text{h}^{-1}$ , 氢油体积比14:1, 反应压力 $2.7\text{MPa}$ 。反应约55h后取样分析, 催化剂5硫含量 $724\mu\text{g/g}$ , 硫醇硫 $2\mu\text{g/g}$ , 烯烃含量 $43.95\text{v}\%$ , RON 8.95, 汽油收率 $98.3\text{wt}\%$ ; 催化剂6硫含量 $725\mu\text{g/g}$ , 硫醇硫 $2\mu\text{g/g}$ , 烯烃含量 $44.19\text{v}\%$ , RON 9.01, 汽油收率 $98.6\text{wt}\%$ 。催化剂活性高, 选择性好, 辛烷值损失低, 催化剂对不同硫含量, 硫醇硫含量和烯烃含量的油品适应性强。

[0055] 当然, 本发明还可有其它多种实施例, 在不背离本发明精神及其实质的情况下, 熟悉本领域的技术人员可根据本发明作出各种相应的改变和变形, 但这些相应的改变和变形都应属于本发明的保护范围。

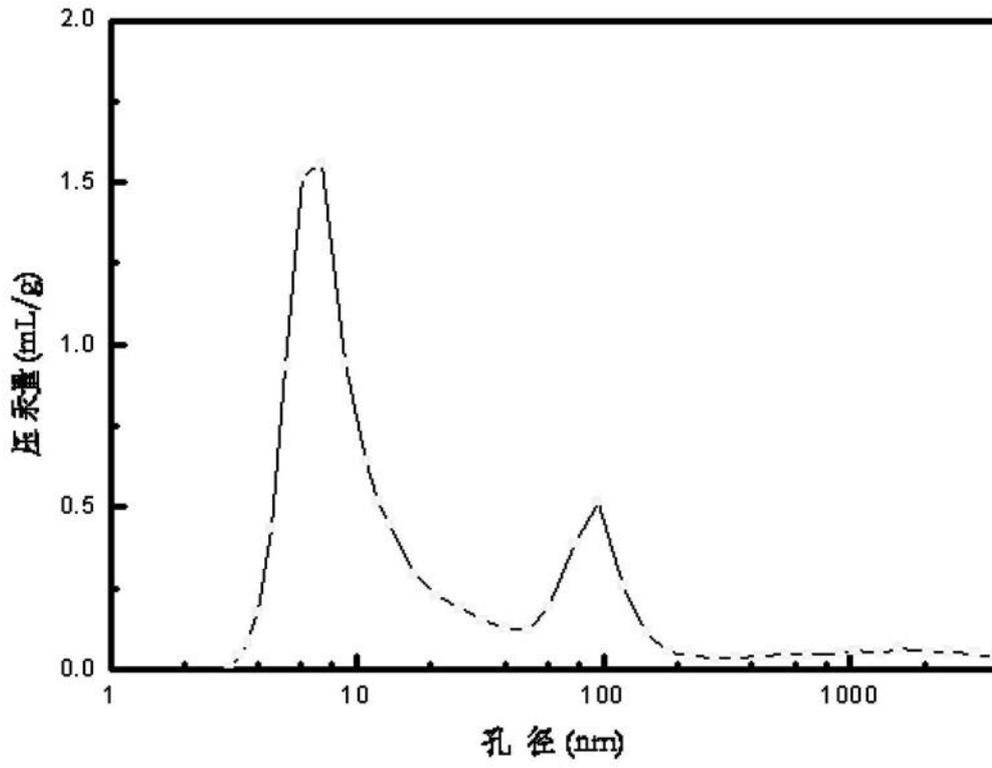


图1