

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810010259.9

[51] Int. Cl.

B01J 23/882 (2006.01)

B01J 23/883 (2006.01)

B01J 27/19 (2006.01)

C10G 45/08 (2006.01)

[43] 公开日 2009年7月29日

[11] 公开号 CN 101491764A

[22] 申请日 2008.1.23

[21] 申请号 200810010259.9

[71] 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲6号

共同申请人 中国石油化工股份有限公司抚顺石油
油化工研究院

[72] 发明人 朱慧红 孙素华 刘杰 张成
杨光

[74] 专利代理机构 抚顺宏达专利代理有限责任公
司
代理人 李微

权利要求书2页 说明书8页

[54] 发明名称

一种渣油加氢催化剂及其制备方法和应用

[57] 摘要

本发明涉及一种渣油加氢催化剂及其制备方法和应用。渣油加氢催化剂载体中含有改性高岭土，改性高岭土改性过程主要包括先将高岭土原土进行焙烧处理，然后用强酸和弱酸的混合酸进行处理，改性后的高岭土具有较大的孔径和适宜的表面性质，适宜作为渣油加氢催化剂的载体材料。本发明渣油加氢催化剂采用浸渍法负载 VIB 和 VIII 族活性金属组分，所制备的催化剂可以用于重油或渣油的加氢脱金属、加氢脱硫、加氢转化等领域，具有良好的使用性能。

1、一种渣油加氢催化剂，包括载体和活性金属组分，载体包括氧化铝和改性高岭土，其中改性高岭土占载体重量的 1wt%~80wt%，改性高岭土的平均孔直径为 4~12nm，活性金属组分包括第 VIII 和 VIB 金属。

2、按照权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于载体中改性高岭土含量为 5 wt %~50 wt%，改性高岭土的平均孔直径为 5~12nm。

3、按照权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于第 VIII 金属为 Ni 或 Co，第 VIB 金属为 W 或 Mo，VIII 金属以金属氧化物计在催化剂中含量为 1wt%~9wt%，VIB 金属以金属氧化物计在催化剂中含量为 5wt%~30wt%。

4、按照权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于催化剂的孔容为 0.3~1.0 ml/g，比表面积为 130~280m²/g。

5、一种权利要求 1~4 任一项权利要求所述催化剂的制备方法，采用浸渍法制备，先制备含改性高岭土的催化剂载体，然后浸渍活性加氢金属组分，得到最终催化剂，所述改性高岭土的改性方法包括：首先将高岭土原土进行高温焙烧处理，然后用混合酸溶液进行酸处理，酸处理后直接使用，或酸处理后经过包括洗涤、过滤或干燥处理步骤再使用。

6、按照权利要求 5 所述的方法，其特征在于高岭土改性方法中，高岭土原土焙烧温度为 600~950℃，焙烧时间为 0.5~15h，所述酸处理使用的混合酸为强酸和弱酸的混合物，酸处理的温度为 0~150℃，时间为 0.1~24h。

7、按照权利要求 6 所述的方法，其特征在于所述混合酸中的强酸与弱酸的摩尔比为 0.1:1~5.0:1，酸处理时液固比>3ml/g，所述的强酸为盐酸、硫酸、硝酸、高氯酸等的一种或几种，所述的弱酸为醋酸、柠檬酸、草酸、硼酸、酒石酸、磷酸等的一种或几种。

8、按照权利要求 5 所述的方法，其特征在于将改性高岭土、氧化铝或氧化

铝前身物混合，加入适宜的胶溶剂、添加剂，然后成型、干燥、焙烧，得到渣油加氢催化剂载体，将该载体浸渍活性金属溶液，然后干燥、焙烧得到渣油加氢催化剂；其中载体的干燥条件为在 80~200℃ 下干燥 2~20 小时，焙烧条件为在 450~1000℃ 下焙烧 1~8 小时；催化剂干燥温度为常温~120℃，干燥时间 0.5~24h，焙烧温度 400~550℃，焙烧时间 1~6h。

9、一种权利要求 1~4 任一权利要求所述催化剂在重油或渣油的加氢脱金属、加氢脱硫、加氢转化中的应用。

10、按照权利要求 9 所述的应用，其特征在于催化剂应用时的操作条件为：反应压力为 5~35MPa，温度为 300~500℃，液时体积空速为 0.1~5.0h⁻¹，氢油体积比为 100~5000。

一种渣油加氢催化剂及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及一种渣油加氢催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

随着世界范围内原油重质化、劣质化的发展，以及原油资源的匮乏，有效加工重油及原油的渣油尤显重要，其中加氢技术是加工重、渣油的有效方案之一。由于重、渣油中含有大量的金属、硫、氮等杂质，以及大量易于生焦的残炭，这些杂质会在后续的加工过程中相应的催化剂造成污染，因而必须先通过加氢处理将这些杂质脱除。因此要求渣油加氢催化剂具有良好的加氢脱金属、加氢脱硫、加氢脱氮及加氢脱残炭活性，同时为了获得轻质产品，还要求催化剂具有一定的加氢转化（裂化）活性。通常的渣油加氢催化剂以氧化铝为载体基质，以 Mo/W 和 Ni/Co 为活性组分，当然也可根据不同的要求加入适量的助剂，如 Si、Ti、Zr、B 和 P 等。典型的 Si 源多采用水玻璃、硅溶胶和分子筛等以提高催化剂的酸性。

在催化裂化催化剂中，通常采用酸后的高岭土作为活性基质，然后加入少量的氧化铝等。众所周知，高岭土是一种重要的非金属矿产资源，它具有许多可贵的实用价值和可加工性能，因此是许多部门不可缺少的矿物原料。我国是一个盛产高岭土的国家，高岭土的价格比较便宜，有着大量的原材料储量。对于石油化工行业来说，高岭土中含有一定量的硅铝，可以充分利用高岭土来合成具有一定裂化性能的含硅加氢催化剂载体。但是高岭土原土的表面积和孔体积很小，活性中心数目很少，而且原土中含有少量的 Fe_2O_3 、 K_2O 、 NaOH 、 CaO 等杂质，因而未经过改性的高岭土活性较低，不适宜用作催化剂载体材料，须

对其改性加以应用。

现有技术对用于裂化催化剂的高岭土的改性方法主要是对高岭土进行酸处理，之后用于催化剂的载体基质中。如 US4843025 公开了一种偏高岭土改性的方法，该方法包括在 700~910℃将高岭土加热到一分钟以上，得到一种活性偏高岭土，并且将活性高岭土与选自由盐酸、硝酸或它们的盐的混合物组成的酸进行反应，所述酸的用量为每摩尔活性高岭土小于 1.5 摩尔。该专利介绍的改性后高岭土与分子筛、氧化铝和硅铝氧化物及粘土等一种或几种组分，共同制备的催化剂用于流化催化裂化中。但上述方法得到的改性高岭土其孔径较小，平均孔径仅有 2~4nm，孔体积集中分布在小于 5nm 的孔中，而重油特别是渣油分子较大，因此这些小孔径高岭土不适宜用来裂解渣油等大分子物质，其作为渣油催化裂化催化剂的组分已不能满足使用要求。

CN1086534A 公开了一种重油加氢脱氮催化剂，该催化剂的特征是在载体挤条成型过程中加入低钠硅溶胶来增加载体的孔容，同时使孔分布变的更集中，并且增加了载体的酸量。载体上 SiO₂ 含量 14 wt%~19wt%，孔容 0.55~0.65ml/g，平均孔径较小。虽然该专利加入低钠硅溶胶，提高了载体酸性，但孔径仍较小，不适合用于渣油较大分子反应物的加氢过程。

CN1048037C 公开了一种重油加氢处理催化剂的制备方法，该催化剂的特征是在成胶过程中加入含有硅和磷的物质制备出含硅和磷的大孔氧化铝，含硅以 SiO₂ 计为 1.0%~4.0%。将制备的大孔氧化铝与小孔氧化铝混合制备得到载体，负载金属得到催化剂。该催化剂的孔容为 0.3-0.4mL/g，平均孔径为 7.0-9.0nm。虽然该专利采用了复合助剂共同作用提高催化剂的活性，但催化剂孔径较小，不适宜于劣质渣油的加氢过程。

发明内容

针对现有技术的不足，本发明提供一种表面性质及孔结构适宜于渣油加氢处理的催化剂及其制备方法和应用。

本发明渣油加氢催化剂包括载体和活性金属组分，载体包括氧化铝和改性高岭土，其中改性高岭土占载体重量的 1wt%~80wt%，优选为 5 wt%~50 wt%。改性高岭土的平均孔直径为 4~12nm，优选为 5~12nm，最优选 5~9 nm。活性金属组分包括第 VIII 和 VIB 金属，第 VIII 金属为 Ni 或 Co，第 VIB 金属为 W 或 Mo，VIII 金属（以金属氧化物计）为 1wt%~9wt%， VIB 金属（以金属氧化物计）为 5wt%~30wt%。催化剂的孔容为：0.3~1.0 ml/g，优选 0.3~0.8ml/g，比表面积为 130~280m²/g。

本发明渣油加氢催化剂中可以包括适宜助剂，如 P、B、Ti、Zr 等中的一种或几种。助剂可以在载体制备过程中加入，也可以在浸渍活性金属组分时加入。

本发明渣油加氢催化剂采用浸渍法制备，先制备含改性高岭土的催化剂载体，然后浸渍活性加氢金属组分，得到最终催化剂。其中所述改性高岭土的改性方法包括：首先将高岭土原土进行高温焙烧处理，然后用混合酸溶液进行酸处理，酸处理后直接使用，或酸处理后经过包括洗涤、过滤或干燥处理步骤再使用。高岭土改性方法中，高岭土原土焙烧温度为 600~950℃，焙烧时间为 0.5~15h。所述酸处理使用的混合酸为强酸和弱酸的混合物，混合酸中强酸与弱酸的摩尔比为 0.1:1~5.0:1，酸处理时液固比>3ml/g，优选为 3~15 ml/g，酸处理的温度为 0~150℃，时间为 0.1~24h。所述的强酸为盐酸、硫酸、硝酸、高氯酸等的一种或几种，所述的弱酸为醋酸、柠檬酸、草酸、硼酸、酒石酸、磷酸等的一种或几种。所述强酸和弱酸的浓度可以为 0.5~5mol/L。

将改性高岭土、氧化铝或氧化铝前身物混合，加入适宜的胶溶剂、添加剂，然后成型、干燥、焙烧，得到渣油加氢催化剂载体。将该载体浸渍活性金属溶液，然后干燥、焙烧得到渣油加氢催化剂。上述催化剂载体制备过程和条件可以按本领域普通方法进行。

本发明的渣油加氢催化剂中的氧化铝前身物可为拟薄水铝石，添加剂包括扩孔剂、助挤剂，可以根据需要使用等。载体的干燥条件为在 80~200℃下干燥 2~20 小时，焙烧条件为在 450~1000℃下焙烧 1~8 小时。挤条或制成球型，干燥焙烧

后浸渍活性金属溶液，再经过干燥焙烧得到催化剂。催化剂干燥温度为常温~120℃，干燥时间 0.5~24h，焙烧温度 400~550℃，焙烧时间 1~6h。所述的扩孔剂为炭黑、磷酸铵、碳酸铵、聚乙二醇、聚乙烯醇、甲基纤维素、聚丙烯酰胺等的一种或几种。

本发明制备的渣油加氢催化剂可以用于重油或渣油的加氢脱金属、加氢脱硫、加氢转化等过程。操作条件一般为：反应压力为 5~35MPa，温度为 300~500℃，液时体积空速为 0.1~5.0h⁻¹，氢油体积比为 100~5000。

本发明制备的催化剂，催化剂中的硅源选自改性高岭土，不仅能提供较多的适于渣油加氢尤其是加氢脱硫和脱金属的大孔，而且增加了催化剂的酸量，进而增加了催化剂的裂化性能，有利于加氢脱硫和加氢转化等过程。本发明通过将高岭土原土高温焙烧处理后，使用强酸和弱酸的混合酸进行处理，得到了较大孔径并且性质适宜的改性高岭土，为制备性质适宜的渣油加氢处理催化剂奠定了基础。本发明高岭土的改性方法简单，改性效果好。

具体实施方式

下面通过实施例进一步表述本发明的技术特征，但不局限于实施例，涉及百分比为重量百分比。

实施例 1

把高岭土原土在高温炉中焙烧，焙烧温度为 600℃，恒温 12h，冷却后称取 200 克放入容器中，加入 2mol/L 硝酸 400ml 和 2 mol/L 柠檬酸 400ml，加热进行反应，反应温度为 60℃，反应时间为 8h，然后洗涤过滤干燥得到改性高岭土 T₁。

称取 600 克拟薄水铝石干胶（含氧化铝 79wt%），加入 23.7 克炭黑、9.48 克田菁粉，并加入改性高岭土 T₁7.10 克，混合均匀，然后加入氨水 17.7 克，加入蒸馏水 720 克，混捏挤条成型，然后在 120℃干燥 2h，800℃焙烧 3h 得到载体 A。

称取七钼酸铵 82.56 克，加入 900ml 浓度为 12%的氨水，然后加入碱式碳酸镍 37.46g 搅拌至完全溶解，用氨水将溶液体积调节至 1000ml，得溶液 L-1。将

载体 A 用溶液 L-1 溶液饱和浸渍, 在 110°C 干燥 2h, 450°C 焙烧 5h 得到催化剂 T-A。

实施例 2

方法同实施例 1, 只是加入高岭土的量 27.88 克, 在 120°C 干燥 2h, 900°C 焙烧 2h 得到载体 B。

称取七钼酸铵 168.80 克, 加入 1400ml 浓度为 12% 的氨水, 然后加入碱式碳酸镍 57.44g 搅拌至完全溶解, 用氨水将溶液体积调节至 1500ml, 得溶液 L-2。将载体 B 饱和浸渍 L-2 溶液, 在 100°C 干燥 6h, 520°C 焙烧 3h 得到催化剂 T-B。

实施例 3

方法同实施例 1, 只是加入高岭土的量 121.72 克, 在 120°C 干燥 2h, 900°C 焙烧 1h 得到载体 C。

称取磷酸 144.90g, 加入蒸馏水 1400ml, 然后依次加入氧化钼 354.19g、碱式碳酸钴 93.27g, 加热搅拌至完全溶解后, 用蒸馏水将溶液调节至 1500ml, 得溶液 L-3。将载体 C 饱和浸渍 L-3 溶液, 在 120°C 干燥 2h, 480°C 焙烧 3h 得到催化剂 T-C。

实施例 4

高岭土处理方法同实施例 1。

称取 600 克拟薄水铝石干胶(含氧化铝 79wt%), 加入 23.7 克聚乙烯醇、47.4 克的碳酸铵, 9.48 克田菁粉, 并加入改性高岭土 T₁557.54 克, 混合均匀, 然后加入氨水 17.7 克, 加入蒸馏水 720 克, 混捏挤条成型, 然后在 120°C 干燥 2h, 750°C 焙烧 3h 得到载体 D。

称取磷酸 66.67g, 加入蒸馏水 1400ml, 然后依次加入氧化钼 235.3g、碱式碳酸钴 65.78g, 加热搅拌至完全溶解后, 用蒸馏水将溶液调节至 1500ml, 得溶液 L-4。将载体 D 饱和浸渍 L-4 溶液, 在 120°C 干燥 5h, 420°C 焙烧 3h 得到催化剂 T-D。

实施例 5

把高岭土原土用粉碎机在高温炉中焙烧，焙烧温度为 800℃，恒温 3h，冷却后称取 200 克放入容器中，加入 4mol/L 盐酸 600ml 和 2mol/L 草酸 400ml，加热进行反应，反应温度为 40℃，反应时间为 20h，然后洗涤过滤干燥得到改性高岭土 T₂。

称取 600 克拟薄水铝石干胶（含氧化铝 79wt%），加入 23.7 克炭黑、9.48 克田菁粉，并加入改性高岭土 T₂69.47 克，混合均匀，然后加入氨水 17.7 克，加入蒸馏水 720 克，混捏挤条成型，然后在 120℃干燥 2h，650℃焙烧 3h 得到载体 E。将载体 E 用溶液 L-2 溶液饱和浸渍，在 120℃干燥 2h，450℃焙烧 5h 得到催化剂 T-E。

实施例 6

把高岭土原土用粉碎机在高温炉中焙烧，焙烧温度为 900℃，恒温 2h，冷却后称取 200 克放入容器中，加入 2mol 硫酸 400ml 和 4mol 醋酸 600ml，加热进行反应，反应温度为 90℃，反应时间为 4h，然后洗涤过滤干燥得到改性高岭土 T₃。

称取 600 克拟薄水铝石干胶（含氧化铝 79wt%），加入 23.7 克炭黑、9.48 克田菁粉，并加入改性高岭土 T₃15.89 克，混合均匀，然后加入氨水 17.7 克，加入蒸馏水 720 克，混捏挤条成型，然后在 120℃干燥，600℃焙烧 3h 得到载体 F。将载体 F 用溶液 L-1 溶液饱和浸渍，在 110℃干燥 2h，550℃焙烧 5h 得到催化剂 T-F。

对比例

称取 600 克拟薄水铝石干胶（含氧化铝 79wt%），加入 23.7 克炭黑、9.48 克田菁粉，混合均匀，加入上述处理的硅溶胶 27.88 克，然后加入氨水 17.7 克，加入蒸馏水 700 克，混捏挤条成型，然后在 120℃干燥 2h，900℃焙烧 3h 得到载体 G。将载体 G 用溶液 L-2 溶液饱和浸渍，在 110℃干燥 2h，520℃焙烧 5h 得到催化剂 T-G。

将上面所得到的改性高岭土的理化性质列于表 1。

表 1 改性高岭土理化性质

项目	T ₁	T ₂	T ₃
比表面积/m ² ·g ⁻¹	49	103	69
孔容/ml·g ⁻¹	0.101	0.139	0.108
平均孔径/nm	8.2	5.4	6.3

上面所列的催化剂的理化性质分别列于表 2。

表 2 催化剂理化性质

项目	T-A	T-B	T-C	T-D	T-E	T-F	T-G
比表面积/m ² ·g ⁻¹	157	144	147	158	162	191	143
孔容/ml·g ⁻¹	0.658	0.641	0.371	0.422	0.587	0.609	0.536
组成/%							
MoO ₃	5.68	7.81	18.15	12.12	8.22	5.84	8.11
NiO/CoO	1.91	1.93	2.89	1.81	1.98	1.89	1.94
P	-	-	1.25	1.16	-	-	-

把这些催化剂用高压釜进行活性评价，所用的原料的理化性质见表 2，评价条件见表 3，以对比比例的活性为 100，其它与对比比例活性比较后的评价结果见表 4。

表 2 原料油性质一览表

项目	原料油
密度 (20℃) /Kg·m ⁻³	973
硫/%	2.22
氮/μg·g ⁻¹	2899
残炭/%	14.24
镍+钒/μg·g ⁻¹	241.78

表 3 高压釜评价工艺条件

条件	
反应温度/℃	410
反应压力/MPa	15
反应时间/min	96

表 4 高压釜评价催化剂结果

项目	T-A	T-B	T-C	T-D	T-E	T-F	T-G
脱(Ni+V)率/%	103	105	109	114	107	105	100
脱硫率/%	106	105	111	114	104	102	100
脱残炭率/%	103	107	108	102	105	102	100
500℃转化率/%	110	120	124	134	122	115	100

从表 4 中可以看出（以对比催化剂 T-G 反应性能为 100 计）：加入酸处理的高岭土与加入硅溶胶相比，增加了杂质脱除率，增大了转化率，因此适合用做渣油加氢脱金属、加氢脱硫、加氢脱残炭和加氢转化等催化剂。