



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111604074 A

(43)申请公布日 2020.09.01

(21)申请号 202010611912.8

(22)申请日 2020.06.29

(71)申请人 煤炭科学技术研究院有限公司
地址 100013 北京市朝阳区和平里青年沟
路5号

(72)发明人 马博文 吴艳 李文博 陈贵锋
黄澎 赵鹏 文芳 李兰廷

(74)专利代理机构 北京智桥联合知识产权代理
事务所(普通合伙) 11560
代理人 江莉莉

(51)Int.Cl.

B01J 27/19(2006.01)

B01J 27/188(2006.01)

B01J 35/10(2006.01)

C10G 45/04(2006.01)

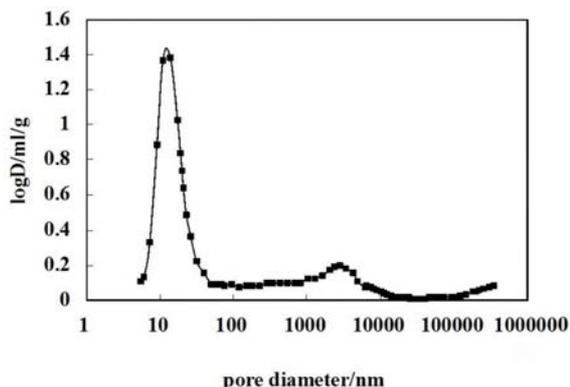
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种煤焦油双峰孔结构加氢预处理催化剂
及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种煤焦油双峰孔结构加氢预处理催化剂及其制备方法。所述煤焦油双峰孔结构加氢预处理催化剂氧化铝载体的孔容为0.8~1.5mL/g,比表面积120~350m²/g,介孔最可几孔径为15~30nm,大孔最可几孔径为2000~4000nm,2400nm以上大孔的孔体积占总孔容的5~25%。以氧化铝为载体,以VIB和VIII金属元素为活性组分,以磷元素为助剂,加氢预处理催化剂中活性组分以金属计的重量含量为0.4%~10%,助剂磷以元素计的重量含量为0.1%~10%。本发明提供的煤焦油双峰孔结构加氢预处理催化剂具有大孔容大孔径,扩散性能优异,具有较高的脱金属和氢解沥青质活性。



1. 一种煤焦油双峰孔结构加氢预处理催化剂,其特征在于,所述催化剂以氧化铝为载体,孔容为 $0.8\sim 1.5\text{mL/g}$;比表面积为 $120\sim 350\text{m}^2/\text{g}$;介孔最可几孔径为 $15\sim 30\text{nm}$;大孔最可几孔径为 $2000\sim 4000\text{nm}$,孔直径在 2400nm 以上大孔的孔体积占总孔容的 $5\sim 25\%$,其中,所述氧化铝载体采用的复合扩孔剂为含硼化合物和聚氧乙烯醚。

2. 根据权利要求1所述的催化剂,其特征在于,以VIB和VIII金属元素为活性组分,加氢预处理催化剂中活性组分以金属计的重量含量为 $0.4\%\sim 10\%$;以磷元素为助剂,助剂磷以元素计的重量含量为 $0.1\%\sim 10\%$ 。

3. 一种根据权利要求1或2所述的煤焦油双峰孔结构加氢预处理催化剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 采用滴定法制备出铝水化合物,在搅拌条件下加入含磷化合物,然后静置、冷却、洗涤、干燥得到拟薄水铝石,通过调节偏铝酸钠与硫酸铝的铝摩尔比、滴加方式、陈化温度分别得到含磷拟薄水铝石 M_1 和含磷拟薄水铝石 M_2 。

(2) 将含磷拟薄水铝石 M_1 和 M_2 与复合扩孔剂和助挤剂混合并成型、干燥、焙烧制得氧化铝载体;

(3) 配置含有钼和/或钨,和镍和/或钴的金属溶液,并对(2)中所得载体以饱和浸渍的方式负载金属;物料洗涤、在 $50\sim 120^\circ\text{C}$ 下干燥 $2\sim 4$ 小时,然后在 $400\sim 700^\circ\text{C}$ 下焙烧 $2\sim 6$ 小时,催化剂中含有占催化剂总重量 $0.4\%\sim 10\%$ 的活性金属,磷元素含量占催化剂总重量的 $0.1\%\sim 10\%$ 。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,由BET氮吸附表征可知,制得的含磷拟薄水铝石 M_1 孔容为 $2.0\sim 3.2\text{mL/g}$,比表面积为 $130\sim 280\text{m}^2/\text{g}$,最可几孔径为 $30\sim 55\text{nm}$,由压汞测试结果可知,含磷拟薄水铝石 M_1 大孔区域最可几孔径 8000nm , 8000nm 以上大孔的孔容占总孔容超过 57% ;制得的含磷拟薄水铝石 M_2 孔容为 $1.0\sim 1.5\text{mL/g}$,比表面积为 $350\sim 500\text{m}^2/\text{g}$,最可几孔径为 $10\sim 20\text{nm}$ 。

5. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述的含磷拟薄水铝石 M_1 和 M_2 的重量混合比为 $20\sim 95:5\sim 80$ 。

6. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述的含磷化合物为磷酸和磷酸盐中的一种或几种。

7. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述的复合扩孔剂为含硼化合物和聚氧乙烯醚;所述的含硼化合物优选硼酸、氧化硼和硼酸盐中的一种或几种;以硼计,所述的含硼化合物的加入量优选为拟薄水铝石干胶粉中对应的氧化铝重量的 $0.5\sim 5\%$ 。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述的聚氧乙烯醚的加入量优选为拟薄水铝石干胶粉中对应的氧化铝重量的 $0.5\sim 3\%$;所述的聚氧乙烯醚为脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚、蓖麻油聚氧乙烯醚、脂肪胺聚氧乙烯醚、脂肪酸聚氧乙烯酯其中的一种或几种。

9. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述的助挤剂优选为田菁粉或淀粉;所述的助挤剂的加入量优选为拟薄水铝石干胶粉中对应的氧化铝重量的 $1\sim 3\%$ 。

10. 一种根据权利要求1或2任一项所述的煤焦油双峰孔结构加氢预处理催化剂做为固定床加氢催化剂使用,特别是作为煤焦油加工用的加氢保护剂、脱金属催化剂和脱沥青质催化剂等加氢催化剂。

一种煤焦油双峰孔结构加氢预处理催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种加氢预处理催化剂及其制备方法,更具体地说是一种煤焦油双峰孔结构加氢预处理催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 煤焦油是煤在热解和气化过程中获得的一种宝贵化工原料。随着低阶煤热解技术的迅速发展,中低温煤焦油产量的大幅提升。中低温煤焦油含有较多的烷烃、环烷烃和较少的稠环芳烃,适宜通过加氢的方式生产清洁燃料油和高附加值化学品。

[0003] 渣油属于石油基重油中最难加工的原料,含有大量胶质和沥青质,这部分物质分子量大、结构复杂,扩散困难,因此要求催化剂具有优良的孔道结构。与渣油相比较,煤焦油中所含的沥青质远大于渣油中的含量,由于沥青质分子直径大,含有大量杂原子和金属,在加氢过程中易于缩聚形成焦炭和发生金属沉积,堵塞催化剂孔道使其失活,从而对煤焦油加氢催化剂提出更高的要求。

[0004] 氧化铝载体的孔结构是催化剂十分重要的性质。煤焦油中的沥青质分子及金属杂原子化合物直径都较大,煤焦油加氢属于扩散控制过程,需要催化剂具有较大的孔径以使重质组分大分子能够进入催化剂孔道,进而与催化剂表面活性位作用,同时需要大孔容容纳脱除的金属杂质,因此氧化铝载体的孔结构对催化剂的反应效果有很大影响。

[0005] 为提高氧化铝载体扩散性能,目前主流做法是加入扩孔剂制备双峰孔结构氧化铝载体,使催化剂同时存在直径在10-30nm和直径在100nm以上的孔结构。直径在100nm以上孔道为大分子物质提供扩散通道,而直径在10-30nm的孔道提供反应表面和沉积场所。两类孔道协同作用,以提高催化剂的反应性能及稳定性。

[0006] CN1647857A公开了一种大孔氧化铝载体的制备方法,该方法使用一种有机扩孔剂进行扩孔,得到双峰孔结构氧化铝载体。

[0007] CN1120971公开了一种双峰孔结构氧化铝载体制备方法,该方法采用两种或两种以上原料路线制备的拟薄水铝石干胶粉,加入胶溶剂进行胶溶,采用油氨柱法进行氧化铝载体成型。

[0008] CN106914279A公开了一种氧化铝载体制备方法,该方法将水和氧化铝与非酸性粘合剂、复合扩孔剂混合并成型、干燥和焙烧,制备出含有5%-15%孔直径在1000nm大孔的氧化铝载体。CN105983443B公开了一种双峰孔结构氧化铝载体制备方法,使用含硼化合物和聚乙烯醇粉末等高聚物作为复合扩孔剂,粘合剂为合成纤维素,制备的氧化铝载体在25nm和250nm处出现特征峰,孔容在100-2000纳米的孔容占总孔容的24.1%。这两篇专利虽然获得了大量的大孔结构,但是其使用的扩孔剂和粘合剂质量占原料水合氧化铝质量的10%以上,在焙烧过程中需消耗大量能量将扩孔剂和粘合剂烧除,并且由此导致载体强度大幅降低。

[0009] 煤焦加氢预处理催化剂需要具有加氢脱金属、容纳金属和杂质及氢解部分沥青质的能力,通常选择大孔径、大孔容的氧化铝载体,并负载少量活性组分和助剂。

[0010] CN102847541A公开了一种煤焦油加氢脱金属催化剂及其制备方法,该方法将氧化铝载体先用有机酸溶液处理,再用硝酸铝溶液浸渍,经过干燥、焙烧得到改性氧化铝载体,然后将活性组分负载在载体上制得。该方法在载体改性过程步骤繁琐,且会产生二次污染。

[0011] 上述方法所制备煤焦油双峰孔结构加氢预处理催化剂的大孔孔径多集中在500nm以下,1000nm以上以及2000nm以上大孔含量较低,不能避免较小的孔道发生孔口堵塞,不能最大程度改善催化剂的扩散性能。

发明内容

[0012] 本针对现有技术的不足,本发明提供一种双峰孔结构的煤焦油加氢预处理催化剂及其制备方法,本方法制备的催化剂扩散孔孔径更大、含量更高,500nm以上大孔尤其是2400nm以上超大孔含量更高,有效解决煤焦油中大量沥青质大分子物质向催化剂内部扩散和加氢转化的问题,本发明制备过程简单、仅添加少量复合扩孔剂,焙烧过程能耗低、产品强度满足工业应用需求。本发明制备的催化剂可做为加氢保护剂、加氢脱金属剂和沥青质转化催化剂使用。

[0013] 本发明提供一种煤焦油双峰孔结构加氢预处理催化剂,其中,

[0014] 孔容为0.8~1.5mL/g;

[0015] 比表面积为120~350m²/g;

[0016] 介孔最可几孔径为15~30nm;

[0017] 大孔最可几孔径为2000~4000nm;

[0018] 孔直径在2400nm以上大孔的孔体积占总孔容的5~25%。

[0019] 以氧化铝为载体,以VIB和VIII金属元素为活性组分,加氢预处理催化剂中活性组分以金属计的重量含量为0.4%~10%。

[0020] 以磷元素为助剂,助剂磷以元素计的重量含量为0.1%~10%。

[0021] 本发明同时提供一种煤焦油双峰孔结构加氢预处理催化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0022] (1) 采用滴定法制备出铝水化合物,在搅拌条件下加入含磷化合物,然后静置、冷却、洗涤、干燥得到拟薄水铝石。通过调节偏铝酸钠与硫酸铝的铝摩尔比、滴加方式、陈化温度分别得到含磷拟薄水铝石M₁和含磷拟薄水铝石M₂。

[0023] (2) 将含磷拟薄水铝石M₁和M₂与复合扩孔剂和助挤剂混合并成型、干燥、焙烧制得氧化铝载体;

[0024] (3) 配置含有钼和/或钨,和镍和/或钴的金属溶液,并对(2)中所得载体以饱和浸渍的方式负载金属;物料洗涤、在50~120℃下干燥2~4小时,然后在400~700℃下焙烧2~6小时,催化剂中含有占催化剂总重量0.4%~10%的活性金属,磷元素含量占催化剂总重量的0.1%~10%。

[0025] 本发明所述的煤焦油双峰孔结构加氢预处理催化剂的制备方法,其中,由BET氮吸附表征可知,制得的含磷拟薄水铝石M₁孔容为2.0~3.2mL/g,比表面积为130~280m²/g,最可几孔径为30~55nm,由压汞测试结果可知,含磷拟薄水铝石M₁大孔区域最可几孔径8000nm,8000nm以上大孔的孔容占总孔容超过57%;制得的含磷拟薄水铝石M₂孔容为1.0~1.5mL/g,比表面积为350~500m²/g,最可几孔径为10~20nm。

[0026] 本发明所述的煤焦油双峰孔结构加氢预处理催化剂的制备方法,其中,所述的含磷拟薄水铝石 M_1 和 M_2 的重量混合比为20~95:5~80。

[0027] 本发明之所以将含磷拟薄水铝石 M_1 与含磷拟薄水铝石 M_2 混合使用,主要是因为含磷拟薄水铝石 M_1 存在大量的不稳定、易于塌陷的超大孔,单独用于制备氧化铝载体时大孔结构塌陷严重,不能获得大孔容大孔径的合格载体。本发明人发现将含磷拟薄水铝石 M_2 与含磷拟薄水铝石 M_1 混合使用的效果明显优于二者单独使用,特别是在保护2400nm以上大孔方面。

[0028] 本发明所述的煤焦油双峰孔结构加氢预处理催化剂的制备方法,其中,所述的含磷化合物为磷酸和磷酸盐中的一种或几种。

[0029] 本发明所述的煤焦油双峰孔结构加氢预处理催化剂的制备方法,其中,所述的复合扩孔剂为含硼化合物和聚氧乙烯醚。

[0030] 本发明所述的煤焦油双峰孔结构加氢预处理催化剂的制备方法,其中,所述的含硼化合物优选硼酸、氧化硼和硼酸盐中的一种或几种。

[0031] 本发明所述的煤焦油双峰孔结构加氢预处理催化剂的制备方法,其中,以硼计,所述的含硼化合物的加入量优选为拟薄水铝石干胶粉中对应的氧化铝重量的0.5~5%。

[0032] 本发明所述的煤焦油双峰孔结构加氢预处理催化剂的制备方法,其中,所述的聚氧乙烯醚的加入量优选为拟薄水铝石干胶粉中对应的氧化铝重量的0.5~3%。

[0033] 本发明所述的煤焦油加氢预处理催化剂的制备方法,其中,所述的聚氧乙烯醚为脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚、蓖麻油聚氧乙烯醚、脂肪胺聚氧乙烯醚、脂肪酸聚氧乙烯脂其中的一种或几种。

[0034] 本发明所述的煤焦油双峰孔结构加氢预处理催化剂的制备方法,其中,所述的助挤剂优选为田菁粉或淀粉。

[0035] 本发明所述的煤焦油双峰孔结构加氢预处理催化剂的制备方法,其中,所述的助挤剂的加入量优选为拟薄水铝石干胶粉中对应的氧化铝重量的1~3%。

[0036] 本发明氧化铝载体的形状可以根据不同的要求进行改变。

[0037] 与现有技术相比,本发明提供的催化剂具有大量扩散孔,500nm以上大孔尤其是2400nm以上超大孔含量更高,扩散性能更优异,有效解决煤焦油中大量沥青质大分子物质向催化剂内部扩散和加氢转化的问题;双峰集中于15~30nm和2000~4000nm,2400nm以上大孔的孔体积占总孔容的5~25%,孔道开阔,无效小孔少,负载的金属组分分散性好且可降低活性金属使用量,容杂质能力和使用寿命更优;本发明提供的方法在载体制备过程中无需添加酸性胶溶剂,降低了酸对水合氧化铝粒子结构的破坏,有效保护催化剂的孔道结构,使上大孔结构尽可能得以保存;本发明提供的拟薄水铝石胶溶性能好,在载体制备过程中无需添加粘结剂,大幅降低焙烧能耗并提高产品强度;使用含硼化合物与聚氧乙烯醚复合扩孔比两者单独使用,所得大孔孔径更大,大孔比例更高,同时扩孔剂加入量低,降低生产成本并提高载体强度。

[0038] 本发明提供的煤焦油双峰孔结构加氢预处理催化剂可做为固定床加氢催化剂使用,特别是作为煤焦油加工用的加氢保护剂、脱金属催化剂和脱沥青质催化剂等加氢催化剂。

附图说明

[0039] 图1:实施例1煤焦油双峰孔结构加氢预处理催化剂压汞孔径分布示意图。

具体实施方式

[0040] 以下对本发明的实施例作详细说明:本实施例在以本发明技术方案为前提下进行实施,给出了详细的实施方式和过程,但本发明的保护范围不限于下述实施例,下列实施例中未注明具体条件的实验方法,通常按照常规条件。

[0041] 实施例1

[0042] 制备含磷拟薄水铝石 M_1 和 M_2 , M_1 中含有占其总重量1.38%的P, M_2 中含有占其总重量1.69%的P。用氮气吸附法测定含磷拟薄水铝石的比表面积和孔体积, M_1 的比表面积为 $184\text{m}^2/\text{g}$,孔体积 $2.1\text{mL}/\text{g}$,最可几孔径为 40.8nm ; M_2 比表面积为 $420\text{m}^2/\text{g}$,孔体积 $1.3\text{mL}/\text{g}$,最可几孔径为 18.6nm 。称取上述含磷拟薄水铝石 M_1 50g(干基),含磷拟薄水铝石 M_2 50g(干基),加入田菁粉3g,将1.8g硼酸和0.8g聚氧乙烯醚溶解于110g去离子水中,加入前述物料中,混捏后在单螺杆挤条机上挤成直径2.5mm的圆柱形,105℃干燥4小时,再800℃焙烧4小时,得到氧化铝载体。配置含有 $(6.2\text{gMO}_3+4.8\text{gNiO})/100\text{mL}$ 的金属浸渍液,以饱和浸渍的方法对所得载体进行浸渍,在100℃下干燥4h,在520℃下焙烧4h,制得催化剂A,催化剂物性见表1。

[0043] 实施例2

[0044] 制备含磷拟薄水铝石 M_1 和 M_2 , M_1 中含有占其总重量0.87%的P, M_2 中含有占其总重量0.96%的P。用氮气吸附法测定含磷拟薄水铝石的比表面积和孔体积, M_1 的比表面积为 $178\text{m}^2/\text{g}$,孔体积 $2.2\text{mL}/\text{g}$,最可几孔径为 34.6nm ; M_2 比表面积为 $400\text{m}^2/\text{g}$,孔体积 $1.3\text{mL}/\text{g}$,最可几孔径为 17.0nm 。

[0045] 称取上述含磷拟薄水铝石 M_1 60g(干基),含磷拟薄水铝石 M_2 40g(干基),加入田菁粉3g和2.0g氧化硼,将1.0g聚氧乙烯醚溶解于107g去离子水中,加入前述物料中,混捏后在单螺杆挤条机上挤成直径3.0mm的四叶草形,120℃干燥3小时,再600℃焙烧5小时,得到氧化铝载体。配置含有 $(8.3\text{gWO}_3+3.6\text{gNiO})/100\text{mL}$ 的金属浸渍液,以饱和浸渍的方法对所得载体进行浸渍,在85℃下干燥5h,在600℃下焙烧4h,制得催化剂B,催化剂物性见表1。

[0046] 实施例3

[0047] 制备含磷拟薄水铝石 M_1 和 M_2 , M_1 中含有占其总重量1.78%的P, M_2 中含有占其总重量0.54%的P。用氮气吸附法测定含磷拟薄水铝石的比表面积和孔体积, M_1 的比表面积为 $230\text{m}^2/\text{g}$,孔体积 $3.0\text{mL}/\text{g}$,最可几孔径为 21.5nm ; M_2 比表面积为 $410\text{m}^2/\text{g}$,孔体积 $1.4\text{mL}/\text{g}$,最可几孔径为 18.0nm 。

[0048] 称取上述含磷拟薄水铝石 M_1 70g(干基),含磷拟薄水铝石 M_2 30g(干基),加入田菁粉3g,将1.6g硼酸和1.4g聚氧乙烯醚溶解于110g去离子水中,加入前述物料中,混捏后在单螺杆挤条机上挤成直径3.0mm的三叶草形,110℃干燥4小时,再750℃焙烧4小时,得到氧化铝载体。配置含有 $(10.2\text{gMO}_3+2.6\text{gNiO})/100\text{mL}$ 的金属浸渍液,以饱和浸渍的方法对所得载体进行浸渍,在120℃下干燥3h,在500℃下焙烧5h,制得催化剂C,催化剂物性见表1。

[0049] 实施例4

[0050] 制备含磷拟薄水铝石 M_1 和 M_2 , M_1 中含有占其总重量1.12%的P, M_2 中含有占其总重

量2.05%的P。用氮气吸附法测定含磷拟薄水铝石的比表面积和孔体积, M_1 的比表面积为 $260\text{m}^2/\text{g}$, 孔体积 $2.6\text{mL}/\text{g}$, 最可几孔径为 18.5nm ; M_2 比表面积为 $450\text{m}^2/\text{g}$, 孔体积 $1.2\text{mL}/\text{g}$, 最可几孔径为 18.0nm 。

[0051] 称取上述含磷拟薄水铝石 M_1 80g(干基), 拟薄水铝石 M_2 20g(干基), 加入田菁粉3g, 将2.8g氧化硼和1.2g聚氧乙烯醚溶解于110g去离子水中, 加入前述物料中, 混捏后在单螺杆挤条机上挤成直径2.0mm的圆柱形, 60°C 干燥10小时, 再 800°C 焙烧4小时, 得到氧化铝载体D, 配置含有 $(6.1\text{g}\text{WO}_3+5.3\text{g}\text{Co}_2\text{O}_3)/100\text{mL}$ 的金属浸渍液, 以饱和浸渍的方法对所得载体进行浸渍, 在 110°C 下干燥4h, 在 560°C 下焙烧4h, 制得催化剂D, 催化剂物性见表1。

[0052] 比较例1

[0053] 称取商用的大孔拟薄铝石干胶粉(干基含量71.5wt%) 100g, 加入1.8g田菁粉, 混合均匀; 将4.2g硼酸溶解于110g去离子水中, 加入前述物料, 混捏后在单螺杆挤条机上挤成直径3.0mm的三叶草形。在 100°C 干燥5小时, 再于 700°C 焙烧4小时, 得到氧化铝载体。配置含有 $(6.3\text{g}\text{WO}_3+3.6\text{g}\text{NiO}+1.5\text{P}_2\text{O}_5)/100\text{mL}$ 的金属浸渍液, 以饱和浸渍的方法对所得载体进行浸渍, 在 110°C 下干燥4h, 在 600°C 下焙烧4h, 制得催化剂E, 催化剂物性见表1。

[0054] 比较例2

[0055] 将38.1g氢氧化铝干胶粉(含氧化铝75%的烷基铝水解产物)和硫酸铝法制得的氢氧化铝61.9g混合后加入硝酸1.4g和聚氧乙烯醚4.0g、127mL水混捏, 在单螺杆挤条机上挤成直径2.5mm的圆柱形。在 120°C 干燥2小时, 再于 800°C 焙烧4小时, 得到氧化铝载体。配置含有 $(10.2\text{g}\text{MoO}_3+1.6\text{g}\text{NiO}+0.8\text{P}_2\text{O}_5)/100\text{mL}$ 的金属浸渍液, 以饱和浸渍的方法对所得载体进行浸渍, 在 70°C 下干燥8h, 在 500°C 下焙烧4h, 制得催化剂F, 催化剂物性见表1。

[0056] 采用BET和压汞、XRF等分析方法对催化剂进行分析, 结果见表1。

[0057] 表1催化剂物化性质

项目		A	B	C	D	E	F
比表面积, m^2/g		224	181	154	143	128	166
孔体积, mL/g		0.90	0.95	0.91	0.98	0.68	0.62
最可几孔径, nm (介孔)		17	18	18	20	11.5	10.7
最可几孔径, nm (大孔)		2040	2400	3100	3300	—	—
[0058] 压汞孔分布, %	>500nm	20.1	18.9	20.7	22.2	10.2	12.6
	>1000nm	15.8	14.4	15.8	17.4	0.3	1.8
	>2400nm	6.9	10.4	112.1	13.7	0.1	0.1
MO_3 或 WO_3 , %		6.2	8.2	6.1	6.0	6.3	9.8
NiO 或 Co_2O_3 , %		4.7	3.6	2.5	2.2	3.5	1.5
强度, N/mm		21.0	19.6	20.6	18.9	11.5	7.7

[0059] 表1的结果表明, 与比较例相比较, 本发明方法制备的具有双峰催化剂孔结构, 孔容、孔径更大, 介孔最可几孔径在 15nm 以上, 且具有相当比例的 2400nm 以上孔道结构; 含硼

化合物和聚氧乙烯醚复合使用比单独使用扩孔效果好,孔径更大,大孔更多,添加量更少;本发明方法制备的催化剂,强度更高,满足工业应用要求。

[0060] 在200ml小型评价装置上对上述实施例与对比例所得催化剂进行评价试验,对表1催化剂进行活性和稳定性评价,评价条件见表2,评价结果见表3。

[0061] 表2催化剂评价条件

[0062]	原料油性质	中低温煤焦油
	密度(20℃), kg/m ³	1020
	金属, μg/g ⁻¹	186
	工艺条件	
	反应温度, °C	300
	氢分压, MPa	10.0
	体积空速h ⁻¹	0.6
	氢油比	800

[0063] 表3催化剂金属脱除率

催化剂	运转时间, h		
	100	500	1000
A	88.2	84.5	80.1
B	87.4	83.8	80.2
[0064] C	85.4	81.9	79.2
D	87.8	84.1	81.7
E	66.8	58.3	52.2
F	63.4	56.1	50.1

[0065] 由表3评价结果可知,本发明催化剂具有更高的脱金属活性和更优的活性稳定性。

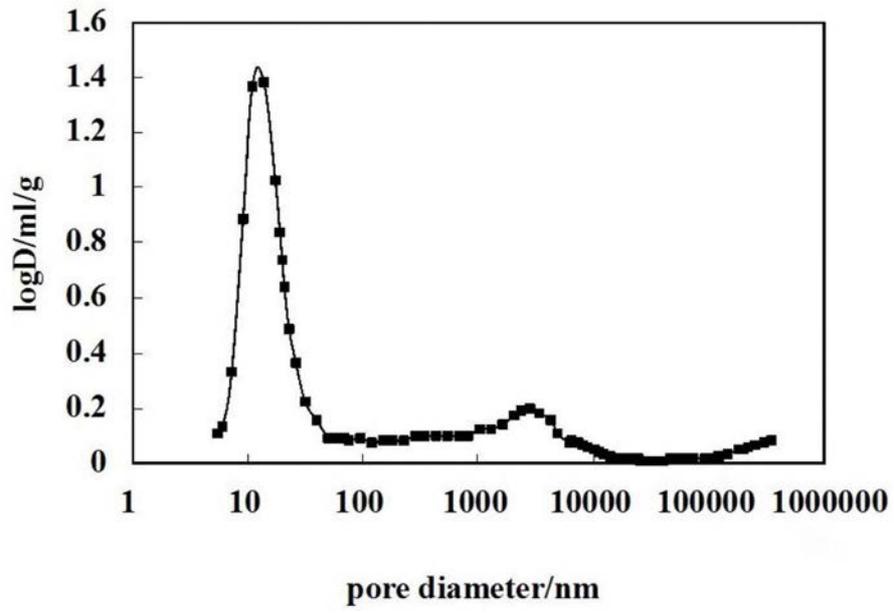


图1