



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112973716 A

(43) 申请公布日 2021.06.18

(21) 申请号 202011490412.X

C10G 45/08 (2006.01)

(22) 申请日 2020.12.16

(66) 本国优先权数据

201911299652.9 2019.12.16 CN

(71) 申请人 北京中能炜业科技发展有限公司

地址 100021 北京市朝阳区劲松南路1号1
号楼五层516-3室

(72) 发明人 许本静 柴永明

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限
公司 11283

代理人 邹飞艳

(51) Int. Cl.

B01J 23/887 (2006.01)

B01J 23/888 (2006.01)

B01J 23/882 (2006.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

加氢精制催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及加氢催化剂领域。公开了加氢精制催化剂及其制备方法。方法包括：(1) 将含锆的化合物和水混合均匀，并调节所得浆液的pH值为5-10，然后在室温-90℃下搅拌0.5-12小时，过滤烘干和焙烧，得到氧化锆；(2) 将含助活性元素的化合物、氧化锆和水混合均匀，并调节所得混合物的pH值为5-10，再在室温-90℃下搅拌0.5-12小时，过滤烘干和在550-800℃焙烧2-5小时，得到复合氧化锆载体；助活性元素选自RE、Mg、Ca中的至少一种；(3) 将复合氧化锆载体在有机溶剂中浸渍活性金属并烘干；(4) 在惰性气氛下将步骤(3) 所得产物在300-700℃进行焙烧0.5-5小时，得到加氢精制催化剂。能够有效改善载体的物化性质，显著提高活性金属在催化剂表面的分散度。

1. 一种加氢精制催化剂的制备方法,该方法包括:

(1) 将含锆的化合物和水混合均匀,并调节得到的浆液的pH值为5-10,然后在室温-90℃下搅拌0.5-12小时,过滤烘干和焙烧,得到氧化锆;

(2) 将含助活性元素的化合物、所述氧化锆和水混合均匀,并调节得到的混合物的pH值为5-10,再在室温-90℃下搅拌0.5-12小时,过滤烘干,和在550-800℃焙烧2-5小时,得到复合氧化锆载体;其中,所述助活性元素选自RE、Mg、Ca中的一种或几种;

(3) 将所述复合氧化锆载体在有机溶剂中浸渍活性金属,并烘干;

(4) 在惰性气氛下将步骤(3)得到的产物进行焙烧,焙烧温度为300-700℃,焙烧时间为0.5-5小时,得到加氢精制催化剂。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,所述含锆的化合物选自四氯化锆、硫酸锆、硝酸锆、氧氯化锆、醋酸锆、异丙醇锆中的一种或多种。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,步骤(2)中,所述含助活性元素的化合物选自所述助活性元素的可溶性盐类,所述可溶性盐类为硫酸盐、硝酸盐或氯化盐。

4. 根据权利要求1-3中任意一项所述的方法,其特征在于,步骤(2)中,氧化锆:含助活性元素的化合物:水的重量比为1:(0.01-0.25):(1-20),其中,所述含助活性元素的化合物以氧化物计。

5. 根据权利要求1-4中任意一项所述的方法,其特征在于,步骤(3)中,所述活性金属为第VIII族和/或第VIB族金属,优选第VIII族金属为Fe、Ni、Co中的至少一种,第VIB族金属为W和/或Mo。

6. 根据权利要求1-5中任意一项所述的方法,其特征在于,相对于所述复合氧化锆载体,第VIII族金属以金属氧化物计的用量为0.1wt%-30wt%,第VIB族金属以金属氧化物计的用量为0.08wt%-20wt%。

7. 根据权利要求1-6中任意一项所述的方法,其特征在于,步骤(3)中,所述浸渍的过程包括:将所述活性金属的前驱体溶解于所述有机溶剂中,然后与所述复合氧化锆载体混合,在搅拌或静置下保持0.5-12小时,其中所述复合氧化锆载体:所述有机溶剂的固液重量比为1:(0.5-5);优选地,所述浸渍的次数至少为1次。

8. 根据权利要求1-7中任意一项所述的方法,其特征在于,步骤(3)中,所述有机溶剂的标准沸点为40-100℃;

优选地,所述有机溶剂选自烷烃、芳香烃、醇、酮、醚、酯、卤代烷烃中的一种或者多种;优选所述有机溶剂为正己烷、环己烷、庚烷、苯、甲苯、甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、丁酮、三氯甲烷中的一种或多种。

9. 根据权利要求1-8中任意一项所述的方法,其特征在于,步骤(4)中,焙烧温度为450-650℃,焙烧时间为1-4小时。

10. 一种权利要求1-9中任意一项所述的制备方法制得的加氢精制催化剂。

加氢精制催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及加氢催化剂领域,具体地,涉及一种加氢精制催化剂的制备方法和制得的加氢催化剂。

背景技术

[0002] 随着环保法规的日趋严格,新的柴油标准对柴油产品中硫质量分数、芳烃质量分数和十六烷值提出了更为严格的要求。催化裂化柴油产量约占柴油总产量的30%左右,由于其十六烷值低、硫、氮和胶质的质量分数高,油品颜色深、安定性差,无法直接作为柴油使用。加氢工艺是改善油品质量最有效的工艺手段之一,加氢催化剂是加氢工艺中最为重要和关键的技术。

[0003] 加氢催化剂一般由具有加氢功能的金属或金属氧化物和载体组成,常用的金属组份是VIB族和VIII金属,例如钴、钼、镍、钨等,这类催化剂一般通过浸渍法使金属活性组份负载于载体上。常用的载体为氧化锆或含硅氧化锆。为了进一步提高催化剂的活性和稳定性,常常对载体进行改进,使之更适合于劣质柴油馏分的深度加氢精制。

[0004] CN1133723C公开了一种馏分油加氢精制催化剂及其制备方法,以含二氧化硅5-15wt%的氧化锆小球为载体,含 MoO_3 21-28wt%, NiO 2-8wt%, CoO 0.03-2.0wt%,采用两段喷浸。催化剂的比表面积为 $190-220\text{m}^2/\text{ml}$,孔容为 $0.35-0.55\text{ml}/\text{g}$ 。所述的催化剂同时具有较高的加氢脱硫和加氢脱氮活性,适用于同时含硫氮较多的劣质馏分油加氢精制。

[0005] W02007084438公开了一种选择性加氢脱硫催化剂,该催化剂含有8-30重量%的选自第VIB族的钼,2-8重量的选自第VIII族的钴,及适当量的有机物作为络合剂负载在硅载体上。使用该催化剂处理催化裂化汽油原料,烯烃饱和率低。

[0006] CN1123765.1公开了一种柴油加氢处理催化剂,该催化剂含有一种载体和负载在该载体上的钨和/或钨及镍和/或钴,其特征在于,所述载体由氧化锆和沸石组成,氧化锆与沸石的重量比为90:10-50:50,所述氧化锆是由小孔氧化锆和大孔氧化锆按照75:25-50:50的重量比复合而成的氧化锆,其中,小孔氧化锆为直径小于80埃孔的孔体积占总孔体积95%以上的氧化锆,大孔氧化锆为直径60-600埃孔的孔体积占总孔体积70%以上的氧化锆。

[0007] CN1049679C公开了一种柴油加氢转化催化剂,以氧化锆和Y型分子筛为载体,含有至少一种VIB族金属和至少一种VIII族金属,其特征在于催化剂载体组成为氧化锆40-90w%、无定形硅铝0-20w%,分子筛5-40w%,其中的Y型分子筛孔容 $0.40-0.52\text{ml}/\text{g}$,比表面 $750-900\text{m}^2/\text{g}$,晶胞常数 $2.420-2.500\text{nm}$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比7-15,催化剂中VIB族金属氧化物含量为10-30w%,VIII族金属氧化物含量为2-15w%。它适合于 $150-400^\circ\text{C}$ 的石油馏分的加氢转化,特别适用于硫,氮,芳烃含量高,十六烷值较低的催化裂化轻循环油(LCO)的转化,其特点是在较缓和的条件下,降低硫、氮、芳烃含量,大幅度提高产品十六烷值。

[0008] CN1289828A公开了一种以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或以含有 SiO_2 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体的加氢精制催化剂,催化剂以W、Mo、Ni、P为活性组分。以 SiO_2 改性的 Al_2O_3 为载体的加氢催化剂性能得到一

定改进,但其载体酸量较低,强酸性中心较少,不利于氮杂环的开环断裂,脱氮活性不好。

发明内容

[0009] 本发明的目的是为了克服现有的加氢催化剂载体酸量较低,且脱硫、脱氮的活性较低的缺陷,而提供一种加氢精制催化剂及其制备方法。该制备方法可以有效改善催化剂的理化性质,提高活性金属的分散度,适用于加氢脱金属、加氢脱硫及加氢转化等加氢工艺过程。

[0010] 为了实现上述目的,本发明第一方面提供一种加氢精制催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0011] (1) 将含锆的化合物和水混合均匀,并调节得到的浆液的pH值为5-10,然后在室温-90℃下搅拌0.5-12小时,过滤烘干和焙烧,得到氧化锆;

[0012] (2) 将含助活性元素的化合物、所述氧化锆和水混合均匀,并调节得到的混合物的pH值为5-10,再在室温-90℃下搅拌0.5-12小时,过滤烘干,和在550-800℃焙烧2-5小时,得到复合氧化锆载体;其中,所述助活性元素选自RE、Mg、Ca中的一种或几种;

[0013] (3) 将所述复合氧化锆载体在有机溶剂中浸渍活性金属;

[0014] (4) 在惰性气氛下将步骤(3)得到的产物进行焙烧,焙烧温度为300-700℃,焙烧时间为0.5-5小时,得到加氢精制催化剂。

[0015] 本发明第二方面提供了一种上述方法制备得到的加氢精制催化剂。

[0016] 通过上述技术方案,采用含助活性元素的化合物对氧化锆载体进行改性处理,可以有效改善催化剂载体的孔径分布,使孔体积增加;采用有机溶剂浸渍的方法可以显著提高活性金属在催化剂表面的分散度。采用本发明方法制备的催化剂有较高的加氢活性,特别适用于加氢脱金属、加氢脱硫及加氢转化催化剂的制备。

[0017] 本发明的其他特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

具体实施方式

[0018] 下面的实施例将对本发明作进一步说明,旨在帮助阅读者更好地理解本发明的实质所在和所带来的有益效果,但不应理解为对本发明的可实施范围的任何限定。

[0019] 本发明第一方面提供一种加氢精制催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0020] (1) 将含锆的化合物和水混合均匀,并调节得到的浆液的pH值为5-10,然后在室温-90℃下搅拌0.5-12小时,过滤烘干和焙烧,得到氧化锆;

[0021] (2) 将含助活性元素的化合物、所述氧化锆和水混合均匀,并调节得到的混合物的pH值为5-10,再在室温-90℃下搅拌0.5-12小时,过滤烘干,和在550-800℃焙烧2-5小时,得到复合氧化锆载体;其中,所述助活性元素选自RE、Mg、Ca中的一种或几种;

[0022] (3) 将所述复合氧化锆载体在有机溶剂中浸渍活性金属;

[0023] (4) 在惰性气氛下将步骤(3)得到的产物进行焙烧,焙烧温度为300-700℃,焙烧时间为0.5-5小时,得到加氢精制催化剂。

[0024] 在本发明提供的一些实施方式中,步骤(1)用于制备氧化锆载体。优选地,所述含锆的化合物可以选自四氯化锆、硫酸锆、硝酸锆、氧氯化锆、醋酸锆、异丙醇锆中的一种或多种,用以提供锆源。室温可以为20-35℃。调节浆液的pH值可以是加入沉淀剂,可以为碱性化

合物,优选为氨水,避免引入杂质元素。所述浆液的pH值根据锆源的物质不同,调节最终控制在上述范围内,提供相应获得合适的氧化锆载体。优选pH值可以是5、6、7、8、9、10,以及上述数值中任意两个数值组成的范围。其中,干燥可以是在100-120℃下进行10-15小时。焙烧可以是在600-800℃下进行2-8小时。

[0025] 在本发明提供的一些实施方式中,步骤(2)用于改性所述氧化锆。使用所述助活性元素对所述氧化锆进行改性,得到的复合氧化锆载体能够提供对于加氢反应更好的促进性,改善催化剂载体的性能。优选地,所述助活性元素选自RE、Mg、Ca的一种或几种。进一步地,所述助活性元素通过含助活性元素的化合物引入到氧化锆中,可以优选分布在氧化锆载体表面。优选地,所述含助活性元素的化合物选自所述助活性元素的可溶性盐类,所述可溶性盐类例如硫酸盐、硝酸盐或氯化盐。步骤(2)中通过调节得到的混合物的pH值在上述范围内,以获得本发明所需的复合氧化锆载体。

[0026] 在本发明提供的一些实施方式中,步骤(2)中,氧化锆、所述含助活性元素的化合物的加入量可以控制以实现得到的所述复合氧化锆载体具有合适的孔结构和酸性。优选地,步骤(2)中,氧化锆:含助活性元素的化合物:水的重量比为1:(0.01-0.25):(1-20),其中,所述含助活性元素的化合物以氧化物计。优选,氧化锆:含助活性元素的化合物的重量比可以是1:0.01、1:0.05、1:0.1、1:0.15、1:0.2、1:0.25,以及上述数值中任意两个数值组成的范围;氧化锆:水的重量比可以是1:1-11,优选为1:1、1:2、1:3、1:4、1:5、1:6、1:7、1:8、1:9、1:10、1:11,以及上述数值中任意两个数值组成的范围。

[0027] 在本发明提供的一些实施方式中,步骤(3)用于负载所述活性金属,在所述复合氧化锆载体上负载本发明的加氢精制催化剂所需的活性金属。优选地,步骤(3)中,所述活性金属为第VIII族和/或第VIB族金属,第VIII族金属为Fe、Ni、Co中的至少一种,第VIB族金属为W和/或Mo。所述活性金属的用量进一步地优选,相对于所述复合氧化锆载体,第VIII族金属以金属氧化物计的用量为0.1wt%-30wt%,第VIB族金属以金属氧化物计的用量为0.08wt%-20wt%。优选地,第VIII族金属的用量为0.1wt%-0.4wt%,第VIB族金属的用量为0.08wt%-0.4wt%。

[0028] 在本发明提供的一些实施方式中,优选地,步骤(3)中,所述浸渍的过程包括:将所述活性金属的前驱体溶解于所述有机溶剂中,然后与所述复合氧化锆载体混合,在搅拌或静置下保持0.5-12小时,其中所述复合氧化锆载体:所述有机溶剂的固液重量比为1:(0.5-5);优选地,所述浸渍的次数至少为1次。所述活性金属的前驱体可以选自含所述活性金属的可溶于所述有机溶剂中的化合物,例如可以为氯化铁、钼酸铵、硝酸钴、偏钨酸铵、硝酸镍。其中,所述浸渍的过程完成后,进行烘干,温度为80-120℃,时间为10-15小时,去除有机溶剂。

[0029] 在本发明提供的一些实施方式中,优选地,所述有机溶剂的标准沸点优选40-100℃。优选地,所述有机溶剂可以是烷烃、芳香烃、醇、酮、醚、酯、卤代烷烃中的一种或者多种。优选地,所述有机溶剂优选正己烷、环己烷、庚烷、苯、甲苯、甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、丁酮、三氯甲烷中的一种或多种。步骤(3)中的浸渍活性金属所采用的有机溶剂以及用量,能够有助于提高活性金属在催化剂表面的分散度,可以通过催化剂的反应结果反映。在本发明提供的一些实施方式中,优选地,步骤(4)中,焙烧温度为450-650℃,焙烧时间为1-4小时。

[0030] 本发明第二方面提供了一种上述方法制得的加氢精制催化剂。

[0031] 在本发明提供的一些实施方式中,获得的催化剂的比表面积为 $300-400\text{m}^2/\text{g}$,优选为 $310-360\text{m}^2/\text{g}$;孔容为 $0.4-0.6\text{mL}/\text{g}$,优选为 $0.45-0.55\text{mL}/\text{g}$ 。所述加氢精制催化剂的组成包括:基于所述催化剂的总量,氧化锆含量为 $25-75\text{wt}\%$,助活性元素(以氧化物计)为 $1-25\text{wt}\%$,第VIII族金属(以金属氧化物)含量为 $0.1-30\text{wt}\%$,第VIB族金属(以金属氧化物)计的含量为 $0.08-20\text{wt}\%$ 。所述加氢精制催化剂的组成可以通过荧光分析法测定,或制备投料计算。

[0032] 本发明还提供了一种催化裂化柴油加氢精制的方法,包括:将催化裂化柴油在加氢精制催化剂存在下进行加氢精制反应,所述加氢精制催化剂为本发明的馏分油加氢精制催化剂。

[0033] 催化裂化柴油可以是石油炼制的催化裂化工艺制得的柴油。加氢精制反应的条件可以是:温度为 $300-400^\circ\text{C}$,氢分压为 $5-7\text{MPa}$,原料催化裂化柴油的体积空速为 $1-4\text{h}^{-1}$,氢气与原料催化裂化柴油的体积比为 $200-500:1$ 。

[0034] 使用本发明的加氢精制催化剂,催化裂化柴油的加氢脱硫率达到 100% ,脱氮率 94.0% 以上。

[0035] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

[0036] 以下实施例和对比例中:

[0037] 催化剂的比表面积、孔容通过BET测试方法测定;

[0038] 原料油、加氢产物中的硫含量通过气相色谱法方法测定;

[0039] 加氢脱硫率 $\% = 1 - (\text{原料油中硫含量} - \text{加氢产物中硫含量}) / \text{原料油中硫含量} \times 100\%$;

[0040] 加氢脱氮率 $\% = 1 - (\text{原料油中氮含量} - \text{加氢产物中氮含量}) / \text{原料油中氮含量} \times 100\%$ 。

[0041] 实施例1

[0042] 取 1465g 氧氯化锆 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 2269g 去离子水打浆后,用稀氨水调节混合物的pH值为 7.0 ,室温搅拌 3.0 小时,过滤后将其 120°C 下干燥 12 小时,并 700°C 下焙烧 3 小时,得到氧化锆。

[0043] 取氧化锆 737g (以干基计算)、 240mL 氯化稀土溶液(氧化稀土含量 $250\text{g}/\text{L}$)、 2800g 去离子水混合,用稀氨水调节混合物的pH值为 5.5 ,在 30°C 下搅拌老化 2 小时,过滤后将其 120°C 下干燥 12 小时,在 750°C 焙烧 2 小时,得到复合氧化锆载体。氧化锆:氧化稀土:水的重量比为 $1:0.08:3.80$ 。

[0044] 将 339g 氯化铁、 272g 钼酸铵溶于 800g 乙醇(纯度 99.9%)中制成浸渍液,所得浸渍液与上述复合氧化锆载体(相对于复合氧化锆载体,氧化铁的用量为 $10\text{wt}\%$,氧化钼的用量为 $20\text{wt}\%$)混合均匀(复合氧化锆载体:有机溶剂的固液重量比为 $1:2$),室温下保持 12h ,然后所得产物 100°C 烘干 24 小时,再在氮气气氛、 500°C 下焙烧 4 小时。得到催化剂A1。催化剂A1的分析结果见表1。

[0045] 实施例2

[0046] 取 1250g 异丙醇锆和 1100g 去离子水打浆后,用稀氨水调节混合物的pH值为 5.5 , 40°C 搅拌 3.0 小时,过滤后将其 120°C 下干燥 12 小时,并 600°C 下焙烧 5 小时,得到氧化锆。

[0047] 取氧化锆 618g (以干基计算)、 203g 氯化镁、 2000g 去离子水混合,用稀氨水调节混

合物的pH值为7.5,在40℃下搅拌老化1小时,过滤后将其120℃下干燥12小时,在650℃焙烧3小时,得到复合氧化锆载体。氧化锆:氧化镁:水的重量比为1:0.14:3.24。

[0048] 将280g硝酸钴 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、160g偏钨酸铵溶于900g乙醇(纯度99.9%)中制成浸渍液,所得浸渍液与上述复合氧化锆载体(相对于复合氧化锆载体,氧化钴的用量为8wt%,氧化钨的用量为15wt%)混合均匀(复合氧化锆载体:有机溶剂的固液重量比为1:2),室温下保持8h,然后所得产物120℃烘干6小时,再在氮气气氛、550℃下焙烧2小时。得到催化剂A2。催化剂A2的分析结果见表1。

[0049] 实施例3

[0050] 取1680g硝酸锆和574g去离子水打浆后,用稀氨水调节混合物的pH值为6.5,60℃搅拌1.0小时,过滤后将其120℃下干燥12小时,并800℃下焙烧2小时,得到氧化锆。

[0051] 取氧化锆526g(以干基计算)、99g氯化钙、5600g去离子水混合,用稀氨水调节混合物的pH值为6.5,在60℃下搅拌老化1小时,过滤后将其120℃下干燥12小时,在550℃焙烧5小时,得到复合氧化锆载体。氧化锆:氧化钙:水的重量比为1:0.09:10.6。

[0052] 将489g硝酸镍、68g钼酸铵溶于600g环己烷(纯度99.9%)中制成浸渍液,所得浸渍液与上述复合氧化锆载体(相对于复合氧化锆载体,氧化镍的用量为20wt%,氧化钼的用量为5wt%)混合均匀(复合氧化锆载体:有机溶剂的固液重量比为1:2),室温下保持12h,然后所得产物120℃烘干6小时,再在氮气气氛、600℃下焙烧3小时。得到催化剂A3。催化剂A3的分析结果见表1。

[0053] 实施例4

[0054] 取1600g硝酸锆和1000g去离子水打浆后,用稀氨水调节混合物的pH值为7.5,25℃搅拌5.0小时,过滤后将其120℃下干燥12小时,并650℃下焙烧4小时,得到氧化锆。

[0055] 取氧化锆500g(以干基计算)、240g硫酸镁、4600g去离子水混合,用稀氨水调节混合物的pH值为7.5,在60℃下搅拌老化1.5小时,过滤后将其120℃下干燥12小时,在700℃焙烧2小时,得到复合氧化锆载体。氧化锆:氧化镁:水的重量比为1:0.16:9.2。

[0056] 将175g硝酸钴 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、272g钼酸铵溶于1000g环己烷(纯度99.9%)中制成浸渍液,所得浸渍液与上述复合氧化锆载体(相对于复合氧化锆载体,氧化钴的用量为5wt%,氧化钼的用量为20wt%)混合均匀(复合氧化锆载体:有机溶剂的固液重量比为1:3),室温下保持24h,然后所得产物120℃烘干6小时,再在氮气气氛、650℃下焙烧3小时。得到催化剂A4。催化剂A4的分析结果见表1。

[0057] 实施例5

[0058] 取1177g氧氯化锆和1800g去离子水打浆后,用稀氨水调节混合物的pH值为9.0,25℃搅拌2.0小时,过滤后将其120℃下干燥12小时,并750℃下焙烧2.5小时,得到氧化锆。

[0059] 取氧化锆523g(以干基计)、480mL氯化稀土溶液(氧化稀土含量250g/L)、2700g去离子水混合,用稀氨水调节混合物的pH值为8.5,在90℃下搅拌老化1.5小时,过滤后将其120℃下干燥12小时,在700℃焙烧2小时,得到复合氧化锆载体。氧化锆:氧化稀土:水的重量比为1:0.23:5.16。

[0060] 将526g硝酸钴 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、106g偏钨酸铵溶于1000g丁酮(纯度99.9%)中制成浸渍液,所得浸渍液与上述复合氧化锆载体(相对于复合氧化锆载体,氧化钴的用量为15wt%,氧化钨的用量为10wt%)混合均匀(复合氧化锆载体:有机溶剂的固液重量比为1:

2) 混合均匀, 室温下保持24h, 然后所得产物120℃烘干6小时, 再在氮气气氛、550℃下焙烧3小时。得到催化剂A5。催化剂A5的分析结果见表1。

[0061] 对比例1

[0062] 取1465g氧氯化锆 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 和2269g去离子水打浆后, 用稀氨水调节混合物的pH值为7.0, 室温搅拌3.0小时, 过滤后将其120℃下干燥12小时, 在750℃焙烧2小时, 得到氧化锆。

[0063] 将339g氯化铁、272g钼酸铵溶于800g乙醇(纯度99.9%)中制成浸渍液, 所得浸渍液与上述氧化锆(相对于复合氧化锆, 氧化铁的用量为12wt%, 氧化钼的用量为23wt%)混合均匀, 室温下保持12h, 然后所得产物100℃烘干24小时, 再在氮气气氛、500℃下焙烧4小时。得到对比催化剂D1。催化剂分析结果见表1。

[0064] 对比例2

[0065] 取1465g氧氯化锆 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 和2269g去离子水打浆后, 用稀氨水调节混合物的pH值为7.0, 室温搅拌3.0小时, 过滤后将其120℃下干燥12小时, 在750℃焙烧2小时, 得到氧化锆。

[0066] 取氧化锆737g(以干基计算)、560g硅溶胶(氧化硅含量25%)、2800g去离子水混合, 在室温下搅拌老化2小时, 过滤后将其120℃下干燥12小时, 在750℃焙烧2小时, 得到改性氧化锆载体。

[0067] 将339g氯化铁、272g钼酸铵溶于800g去离子水中制成浸渍液, 所得浸渍液与上述改性氧化锆载体(相对于改性氧化锆载体, 氧化铁的用量为8.5wt%, 氧化钼的用量为17wt%)混合均匀, 室温下保持12h, 然后所得产物100℃烘干24小时, 在空气气氛、500℃下焙烧4小时。得到对比催化剂D2。催化剂分析结果见表1。

[0068] 表1

催化剂编号	A1	A2	A3	A4	A5	D1	D2
比表面积, m^2/g	300	320	333	318	352	280	300
孔容, mL/g	0.45	0.50	0.48	0.52	0.50	0.33	0.32
RE_2O_3/ZrO_2	0.09	-	-	-	0.20	-	0.08
MgO/ZrO_2	-	0.05	-	0.12	-	-	-
CaO/ZrO_2	-	-	0.07	-	-	-	-
表面金属含量与锆含量的质量比							
Fe/Zr	0.2079					0.1113	0.1045
Co/Zr		0.1480		0.1008	0.3216		
Ni/Zr			0.4246				
Mo/Zr	0.3931		0.0899	0.3755		0.2672	0.2788
W/Zr		0.3081			0.2380		

[0070] 表1结果表明, 本发明方法制备方法的催化剂具有较高的比表面积和孔容, 较高的

金属在载体表面的分散性。

[0071] 实施例6-10

[0072] 将催化剂A1-A5按照表2提供的原料油和评价条件进行加氢脱硫和脱氮反应。反应评价结果见表3。

[0073] 表2

原料油	催化柴油
20℃密度, kg/m ³	975
S, ppm (质量)	6500
N, ppm (质量)	880
氢分压, MPa	6.0
温度, °C	340
体积空速, h ⁻¹	2.0

[0074]

[0075]

氢油体积比	300
-------	-----

[0076] 对比例3-4

[0077] 按照实施例6-10中方法,将催化剂D1-D2进行加氢脱硫和脱氮反应。反应评价结果见表3。

[0078] 表3

[0079]

编号	催化剂名称	加氢脱硫, %	加氢脱氮, %
实施例6	A1	100	94.0
实施例7	A2	100	95.5
实施例8	A3	100	96.0
实施例9	A4	100	95.5
实施例10	A5	100	94.6
对比例3	D1	78.3	70.2
对比例4	D2	80.3	69.5

[0080] 表3结果表明,本发明提供的催化剂具有更高的催化加氢活性,其催化柴油加氢性能显著优于对比催化剂。

[0081] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于本发明的保护范围。

[0082] 另外需要说明的是,在上述具体实施方法中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何的方式进行组合。为了避免不必要的重复,本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

[0083] 此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。