

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
C10G 45/06



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00124903.7

[43] 授权公告日 2003 年 7 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1115388C

[22] 申请日 2000.9.25 [21] 申请号 00124903.7
[71] 专利权人 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
共同专利权人 中国石油化工股份有限公司石油
化工科学研究院
[72] 发明人 康小洪 王 奎 董维正 杨清河
朱 立
审查员 张建国

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 徐 舒 庞立志

权利要求书 3 页 说明书 16 页 附图 3 页

[54] 发明名称 一种加氢保护催化剂及其制备方法

[57] 摘要

一种加氢保护催化剂含有一种氧化铝载体和负载在氧化铝载体上的钼和/或钨及镍和/或钴,其中,所述氧化铝载体的总氨积分吸附热不大于 25 焦耳/克,氨微分吸附热大于 100 千焦/摩尔的氨积分吸附热占总氨积分吸附热的百分数不大于 10%。与现有技术催化剂相比,该保护剂具有更高的催化活性、更低的积炭量,更低的孔容下降率、更好的活性稳定性和更高的强度。

ISSN 1008-4274

1. 一种加氢保护催化剂，该催化剂含有一种氧化铝载体和负载在该氧化铝载体上的钼和/或钨及镍和/或钴，其特征在于，所述氧化铝载体的总氮积分吸附热不大于 25 焦耳/克，其中，氮微分吸附热大于 100 千焦/摩尔的氮积分吸附热占总氮积分吸附热的百分数不大于 10%。

2. 根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于，所述氧化铝载体的总氮积分吸附热为 20-25 焦耳/克，其中，氮微分吸附热大于 100 千焦/摩尔的氮积分吸附热占总氮积分吸附热的百分数为 7-10%。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的催化剂，其特征在于，所述氧化铝为 γ -氧化铝。

4. 根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于，所述催化剂具有如下的孔分布：孔直径为 100-200 埃的孔容占总孔容的 50-90%，孔直径为 200-1000 埃的孔容占总孔容的 5-30%，孔直径大于 1000 埃的孔容占总孔容的 5-40%，其余的孔容为直径小于 100 埃的孔所占据。

5. 根据权利要求 4 所述的催化剂，其特征在于，所述催化剂具有如下的孔分布：孔直径为 100-200 埃的孔容占总孔容的 55-80%，孔直径为 200-1000 埃的孔容占总孔容的 5-20%，孔直径大于 1000 埃的孔容占总孔容的 8-25%，其余的孔容为直径小于 100 埃的孔所占据。

6. 根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于，以催化剂的总重量为基准，并以氧化物计，钼和/或钨的含量为 1-10 重%；镍和/或钴的含量为 0.5-3 重%。

7. 根据权利要求 6 所述的催化剂，其特征在于，以催化剂的总重量为基准，并以氧化物计，钼和/或钨的含量为 4-9 重%；镍和/或钴的含量为 0.5-2.5 重%。

8. 权利要求 1 催化剂的制备方法包括将水合氧化铝、碳黑粉、有机扩孔剂、胶溶剂和水混合，挤出成型，干燥、焙烧并浸渍上金属组分，干

燥并焙烧，其特征在于，所述碳黑粉是 pH 值至少为 8 的碳黑粉，各组分的用量为，一份重量的氧化铝使用 0.03 至小于 0.05 份重量的炭黑粉，0.05-0.2 份重量的有机扩孔剂和 0.02-0.05 份重量的胶溶剂。

9. 根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于，所述炭黑粉的 pH 值为 8 - 12。

10. 根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于，所述水合氧化铝指拟薄水铝石。

11. 根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于，调节炭黑粉 pH 的方法包括用一种碱性溶液与所述炭黑粉混合，再加入酸溶液，使混合物的 pH 值至少为 8，过滤掉溶液，得到 pH 值至少为 8 的炭黑粉。

12. 根据权利要求 11 所述的方法，其特征在于，所述碱性溶液和酸性溶液的加入量使所述混合物的 pH 值为 8 - 12。

13. 根据权利要求 11 或 12 所述的方法，其特征在于，所述碱性溶液选自氨水溶液，有机胺水溶液、尿素溶液中的一种或几种；所述酸溶液选自硝酸、盐酸和碳原子数为 1 - 5 的有机酸溶液中的一种或几种。

14. 根据权利要求 13 所述的方法，其特征在于，所述碱性溶液为氨水溶液；所述酸溶液为硝酸溶液。

15. 根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于所述的有机扩孔剂选自不含氮的聚合醇类和醚类中的一种或几种，或者选自非离子型的表面活性剂中的一种或几种，或者选自不含氮的聚合醇类和醚类与非离子型的表面活性剂的混合物。

16. 根据权利要求 15 所述的方法，其特征在于所述的有机扩孔剂选自聚乙二醇，聚乙烯醇中的一种或几种，或者选自线性聚醚伯醇，或者选自它们的混合物。

17. 根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于，所述的胶溶剂选自可溶性铝盐、有机酸和无机酸中的一种或几种。

18. 根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于，所述成型后得到的氧化铝载体的干燥温度为 90 - 150℃，焙烧温度为 550-650℃，焙烧时间为 1-8 小时。

19. 根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于，浸渍金属组分后，干燥温度为 90 - 150℃，焙烧温度为 450-550℃，焙烧时间为 1 - 8 小时。

一种加氢保护催化剂及其制备方法

本发明是关于一种加氢催化剂及其制备方法，更具体地说，是关于一种含钨和/或钼及镍和/或钴的加氢保护催化剂及其制备方法。

加氢原料常含有少量胶质、沥青质、残碳以及铁等杂质。在加氢反应过程中变成积碳和金属硫化物沉积到催化剂的表面，堵塞了催化剂的孔道，使催化剂孔容大大下降，从而使催化剂活性快速降低。因此，在加氢反应主催化剂床层之前，常常预置一个加氢保护剂床层或装有加氢保护剂的反应器，通过将加氢原料通过该床层或反应器，使上述杂质在保护剂上沉积下来，以延缓主催化剂的失活。

为了能容纳金属和积炭，加氢保护剂必须有较大的孔和孔径，使胶质、沥青质及金属尽可能沉积到孔道里面。如果加氢保护剂的强度不高，由于反应过程中温度的波动，易使催化剂破碎，使催化剂床层压力降增大，因此，加氢保护剂还必须具有较高的强度。因此，研制强度高、具有大孔径、大孔容，同时又失活慢的加氢保护剂十分重要。

USP4, 448, 896公开了一种用于脱硫和脱重金属的加氢催化剂，该催化剂含有（1）作为催化活性组分的至少一种选自由元素周期表中第VIB族和第VIII族的金属组成的组中的金属组分和（2）一种多孔活性氧化铝载体。该载体通过将碳黑粉和活性氧化铝或活性氧化铝的前身物的混合物成型，并将干燥后的混合物在含氧气氛中焙烧，以烧掉碳黑粉而得到。该催化剂具有100-350米²/克，优选为200-300米²/克的比表面，其孔容为0.5-1.5毫升/克，优选为0.5-1.5毫升/克，总孔容的主要部分，优选总孔容的至少90%被孔直径为37.5-1000埃的孔所占据，并且，在孔直径小于100埃和100-1000埃处各有一个峰值，孔直径为37.5-100埃的孔容为至少0.2毫升/克，优选为0.4-0.7毫升/克，孔直径为100-1000埃的孔的孔容为至少0.2毫升/克，优选为0.2-0.5毫升/克。该催化剂采用炭黑粉为扩孔剂，得到的催化剂虽具有较大的孔，但是，由于炭黑粉的用量高达10%以上，使催化剂的强度大大下降。

再者，大量碳黑粉的使用，不利于焙烧催化剂载体时的温度控制，容易产生飞温，不利于工业生产。

CN1, 179, 356A 公开了一种催化剂载体及其制备方法，该催化剂载体由 γ -氧化铝构成，其孔容为 0.65-0.88 毫升/克，比表面为 225-290 米²/克。其中孔径为 7-13 纳米的孔容占总孔容的 80-95%，孔径小于 7 纳米的孔容占总孔容的 2-15%，孔径大于 13 纳米的孔容占总孔容的 2-15%。该催化剂载体的制备方法包括，称取拟薄水铝石干胶粉，加入碱性水溶液，加入量为拟薄水铝石干胶粉的 20-60 重%，充分混捏后再加入酸性水溶液，加入量为拟薄水铝石干胶粉的 40-60 重%，充分混捏后挤出成型，在 80-140℃ 下干燥 1-5 小时，在 700-900℃ 焙烧 2-5 小时。该催化剂具有较大的孔容和比表面，孔分布也比较集中。然而，该催化剂采用先加入碱性水溶液，再加入酸性水溶液的方法，虽然酸碱中和反应减少了胶溶，扩大了孔径，但是牺牲了载体的强度。

CN1, 160, 602A 公开了一种大孔氧化铝载体及其制备方法，该氧化铝载体的孔容为 0.8-1.2 毫升/克，可几孔直径为 15-20 纳米，堆积密度为 0.5-0.6 克/毫升，比表面为 110-200 米²/克。该氧化铝载体的制备方法包括将拟薄水铝石与水或一种水溶液混合，捏合成为可塑体，挤出成型，干燥并焙烧，其改进在于，在拟薄水铝石与水的混合物中加入可燃性固体颗粒扩孔剂和可与拟薄水铝石或氧化铝发生化学反应作用的含磷、硅或硼化合物的扩孔剂。该氧化铝载体同样存在强度较低的缺点。

CN1, 103, 009A 公开了一种具有双重孔结构的氧化铝的制备方法，该氧化铝是由两种孔径分布不同的氧化铝或其前身物与炭黑粉、表面活性剂、胶溶剂和水混合成型，经干燥、焙烧制成，具体地说，包括将孔径分布不同的两种氧化铝混合均匀，将其与炭黑粉、表面活性剂、胶溶剂按 1: 0.05-0.1: 0.05-0.1: 0.02-0.05 的比例和水混合均匀、成型，100-130℃ 干燥，并在 550-650℃ 下焙烧 1-4 小时而得到。该氧化铝中，孔直径为 100-200 埃的孔的孔容占总孔容的 50% 以上，孔直径大于 1000 埃的孔的孔容占总孔容的 5-

30%。用该方法制备的氧化铝载体具有较高的强度，与 USP4, 448, 896 公开的方法相比，该方法也使用了较少的碳黑粉，易于工业应用。

众所周知，氧化铝载体本身具有一定的酸性，是生成积炭的场所，为了减少积炭的生成，常采用氧化硅作为催化剂载体，但是，氧化硅较难成型，导致催化剂的强度不好。以氧化铝作载体时催化剂的强度较好，但是，催化剂易积炭，而上述所有现有技术都没有考虑到催化剂的积炭问题。

本发明的目的是克服现有技术催化剂易积炭和强度不高的缺点，提供一种不易积炭且强度较高的加氢保护催化剂，本发明的另一个目的是提供该催化剂的制备方法。

本发明提供的加氢保护催化剂含有一种氧化铝载体和负载在该氧化铝载体上的钼和/或钨及镍和/或钴，其中，所述氧化铝载体的总氮积分吸附热不大于 25 焦耳/克，其中，氮微分吸附热大于 100 千焦/摩尔的氮积分吸附热占总氮积分吸附热的百分数不大于 10%。

本发明提供的催化剂的制备方法包括将水合氧化铝、碳黑粉、有机扩孔剂、胶溶剂和水混合，挤出成型，干燥、焙烧并浸渍上金属组分，干燥并焙烧，其中，所述碳黑粉是 pH 值至少为 8 的碳黑粉，各组分的用量为，一份重量的氧化铝使用 0.03 至小于 0.05 份重量的炭黑粉，0.05-0.2 份重量的有机扩孔剂和 0.02-0.05 份重量的胶溶剂。

按照本发明提供的催化剂，优选情况下，所述氧化铝载体的总氮积分吸附热为 20-25 焦耳/克，其中，氮微分吸附热大于 100 千焦/摩尔的部分占总氮积分吸附热的百分数为 7-10%。所述氧化铝可以是符合上述条件的各种氧化铝，如 γ -氧化铝、 η -氧化铝等，优选为 γ -氧化铝。

氧化铝氮积分吸附热和微分吸附热的测定方法如下：

1. 所用仪器

所用仪器为 HT-1000°C Calvet 型高温微量热计（法国 SETARAM 公司产品）。

2. 吸附热的测定

下面结合附图说明吸附热的测定方法。

如图 4 所示，将六通阀 13 置于“取样”位置，分别准确称取氧化铝载体 1.0000 克，装入量热计 20 的样品池 16 和参考池 10 中，自钢瓶 5 而来的高纯氮气经管线 6 进入稳流阀 7，经稳流阀 7 调节氮气的流量为 15 毫升/分钟，然后，经过流量计 8、管线 9 进入量热计 20 的参考池 10，对参考池中的氧化铝载体 11 进行吹扫。然后，所述氮气经管线 12、六通阀 13（此时，氮气不与取样管 14 相通）、管线 15 进入量热计 20 的样品池 16，对样品池 16 中的氧化铝载体 11 进行吹扫。然后，所述氮气经管线 17 放空或进行分析。参考池 10 和样品池的温度恒温在 420K，温度采用插入量热计 20 内部的热电偶 18 测定。与此同时，来自钢瓶 22 的高纯氮气经管线 23、稳压阀 24 依次进入流量调节阀 25 和 26，经流量调节阀 25 和 26 调节流量，经管线 27 进入缓冲器 28，再经管线 29、流量计 30、管线 31、六通阀 13（经取样管 14），由管线 32 放空。恒温吹扫 12 小时后，转动六通阀 13 至“进样”位置，此时来自管线 31 的氮气直接经六通阀 13（不经过取样管 14），由管线 32 放空。来自管线 12 的氮气流经取样管 14，携带取样管 14 中的氮气进入样品池 16 中，氮气吸附在样品池 16 中的氧化铝载体 11 上，发生放热并产生热效应，该热效应由量热计 20 中的热电堆 19 检测，以热电势的形式输送到微伏放大器 21 中放大并积分，再由积分计数器显示计数结果。记录每一次进氮量和每一次进氮的计数结果，按下式计算出氮微分吸附热 q （千焦/摩尔氮，简称为千焦/摩尔）： $q = kn/ad$ 。其中， q 为氮微分吸附热， k 为量热常数（千焦/字）， n 为积分计数（字）， ad 为每次进氮量（毫摩尔）。继续试验，直至相邻 2 次进氮产生的氮微分吸附热恒定。相邻 2 次进氮产生的氮微分吸附热恒定之前的氮微分吸附热的平均值乘以相邻 2 次进氮产生的氮微分吸附热恒定之前进氮量的总和再除以样品池内催化剂的重量，得到总氮积分吸附热（焦耳/克催化剂，简称焦耳/克）。将氮微分吸附热为 100 千焦/摩尔以上的各氮微分吸附热的平均值乘以氮微分吸附热为 100 千焦/摩尔以上的进氮量的总和再除以样品池内催化剂的重量，得到氮微

分吸附热为 100 千焦/摩尔以上的氨积分吸附热。

其中，量热常数的标定方法为，采用 EJP 恒流电源，对置于量热计内的恒温标准焦耳池施加 120 秒、电压约 6.2 伏特、电流 10 毫安的焦耳电流，记录其热效应的积分计数，从而得到每一计数单位（字）所对应的能量，即量热常数 k 。

其中，氨的每次进样量是通过六通阀 13 的取样管 14 来控制的，由于所述取样管 14 的体积是一定的，而每次进样时的氨气的温度和压力是不同的，因此需要标定不同温度和压力下取样管中的氨的量，在测定氧化铝的微分吸附热时也需要记录氨气的温度和压力，以更精确的测定氧化铝的微分吸附热，标定氨气进量的方法是，在不同的氨气温度和压力下，将取样管 14 中的氨气用 180 毫升蒸馏水吸收，在用 0.1N 盐酸滴定。

试验中所用高纯氮气和高纯氨气的纯度、杂质组成和生产厂家如表 1 所示。

表 1

气体	纯度, %	杂质含量, ppm						生产单位
		H ₂ O	O ₂	H ₂	CH ₄	CO ₂	C _n H _m	
高纯氮气	99.999	<2.6	<3	<1	<1	<0.5	-	北京氧气厂
高纯氨气	99.999	<10	<5	-	-	-	<2	北京氧气厂

按照本发明一个优选的实施方案，所述催化剂具有如下的孔分布：孔直径为 100-200 埃的孔容占总孔容的 50-90%，孔直径为 200-1000 埃的孔容占总孔容的 5-30%，孔直径大于 1000 埃的孔容占总孔容的 5-40%，其余的孔容为直径小于 100 埃的孔所占据。

按照本发明一个更为优选的实施方案，所述催化剂具有如下的孔分布：，孔直径为 100-200 埃的孔容占总孔容的 55-80%，孔直径为 200-1000 埃的

孔容占总孔容的 5-20%，孔直径大于 1000 埃的孔容占总孔容的 8-25%，其余的孔容为直径小于 100 埃的孔所占据。

按照本发明提供的催化剂，以催化剂的总重量为基准，并以氧化物计，钼和/或钨的含量为 1-10 重%，优选为 4-9 重%；镍和/或钴的含量为 0.5-3 重%，优选为 0.5-2.5 重%。

按照本发明提供的催化剂的制备方法，所述水合氧化铝指常用作氧化铝载体前身物的各种水合氧化铝中的一种或几种，如三水铝石、拟薄水铝石、薄水铝石中的一种或几种，优选为拟薄水铝石，它可以采用现有的各种方法制备，如可以采用硫酸铝法或 CO_2 -偏铝酸钠法制备。

所述炭黑粉可以是工业上常用的乙烯炭黑，槽法炭黑，高耐磨炭黑粉等。本发明的发明人发现，这些炭黑粉的 pH 值均小于 8，直接采用这些炭黑粉不能达到本发明的目的。本发明的发明人意外地发现，炭黑粉的 pH 值对氧化铝载体的性质具有非常重要的影响，为了达到本发明的目的，必须调节炭黑粉的 pH 值，才能使氧化铝载体的吸附热符合要求。按照本发明提供的方法，调节炭黑粉 pH 的方法包括用一种碱性溶液与所述炭黑粉混合，再加入酸溶液，使混合物的 pH 值至少为 8，优选为 8-12，过滤掉溶液，得到 pH 值至少为 8，优选为 8-12 的炭黑粉。其中，所述碱性溶液选自各种碱性溶液中的一种或几种，如可以选自氨水溶液，有机胺水溶液、尿素溶液中的一种或几种，优选为氨水溶液。所述酸溶液选自各种有机酸和无机酸溶液中的一种或几种，优选硝酸、盐酸和碳原子数为 1-5 的有机酸中的一种或几种，特别优选硝酸。

所述有机扩孔剂可以选自不含氮的聚合醇类和醚类中的一种或几种，如可以选自不同分子量聚乙二醇，聚乙烯醇中的一种或几种。也可以选自非离子型的表面活性剂中的一种或几种，如可以选自线性聚醚伯醇。所述有机扩孔剂还可以是上述不含氮的聚合醇类和醚类与非离子型的表面活性剂的混合物。所述的胶溶剂选自本领域常用的胶溶剂，如可溶性铝盐、有机酸和无机酸中的一种或几种。

按照本发明提供的方法，在挤出成型时，还可以向挤条混合物料中加入

适量的润滑剂和/或助挤剂，如，淀粉类物质、纤维素类物质等，其用量为本领域技术人员所公知。根据对催化剂的不同要求，可以将催化剂制备成各种形状，如圆柱形、三叶形、四叶形、蝶形等。

按照本发明提供的方法，所述成型后得到的氧化铝载体的干燥和焙烧温度为常规的干燥和焙烧温度，如干燥温度可以是室温至 300℃，优选 90-150℃，焙烧温度为 500-700℃，优选为 550-650℃，焙烧时间为至少 0.5 小时，优选为 1-8 小时。

浸渍金属组分后的干燥和焙烧温度也为常规的干燥和焙烧温度，如干燥温度可以是室温至 200℃，优选 90-150℃，焙烧温度为 300-600℃，优选为 450-550℃，焙烧时间至少 0.5 小时，优选为 1-8 小时。

本发明提供的保护剂具有如下优点：

1. 与现有技术催化剂相比，本发明提供的保护剂具有更高的催化活性。例如，在温度 380℃，压力 8 兆帕下，用本发明提供的含氧化镍 1.2 重%和氧化钼 5.1 重%的催化剂 10 克，在 0.5 升振荡式高压釜式反应器中对 200 毫升含铁 100ppm 的原料油脱铁，反应 2 小时，脱铁率高达 85 重%，而在相同条件下，采用钼和镍含量相同的现有技术催化剂，脱铁率只有 65-82 重%。

2. 本发明提供的催化剂具有更低的积炭量，因此，具有更低的孔容下降率和更好的活性稳定性。例如，在温度 380℃，压力 8 兆帕下，用本发明提供的含氧化镍 1.2 重%和氧化钼 5.1 重%的催化剂 10 克，在 0.5 升振荡式高压釜式反应器中对 200 毫升含铁 100ppm 的原料油脱铁，反应 2 小时，积炭量只有 6.8 重%，孔容下降率只有 15%，而在相同条件下，采用钼和镍含量相同的现有技术催化剂，积炭量高达 10.5-18.8 重%，孔容下降率高达 24-40%。再例如，用本发明提供的含氧化镍 1.2 重%和氧化钼 5.1 重%的催化剂，在 100 毫升连续流动下流式反应器中对含残碳 15.2 重的原料油进行脱残碳，在反应温度 380℃，反应压力 10 兆帕，氢油体积比为 800，液时空速为 10 小时⁻¹的条件下，反应 3000 小时后其脱残碳率仍然可达约 70 重%，而在相同条件下，采用钼和镍含量相同的现有技术催化剂，反应 3000 小时后其脱残碳率只有

约 32-65 重%，参见图 3。

3. 本发明提供的保护剂具有更好的强度，例如，本发明提供的催化剂强度均不小于 13.5 牛顿/毫米，而现有技术催化剂的强度均不大于 10.5 牛顿/毫米。这样就使本发明提供的催化剂更有利于延长装置运转周期。

采用本发明的保护剂，可用作杂质含量较高的原料油的加氢催化剂的保护剂。特别适用于作前置床层保护下游的主催化剂。

本发明提供的加氢保护剂的使用条件为常规的工艺条件，如反应温度为 230-420℃，优选为 300-410℃，反应压力为 0.3-18 兆帕，优选为 0.7-15 兆帕，液时空速为 1-20 小时⁻¹，优选为 2-10 小时⁻¹，氢油体积比为 90-2000，优选为 200-1000。

图 1 是沉积在本发明提供的催化剂中的铁的分布图；

图 2 是沉积在参比催化剂中的铁的分布图；

图 3 是不同催化剂脱残炭率随反应时间的变化图；

图 4 是测定氧化铝载体吸附热的流程示意图。

下面的实施例将对本发明作进一步说明，但并不因此而限制本发明。

实例 1

本发明提供的催化剂的制备。

将 1.5 克高耐磨炭黑粉（天津碳黑厂出品）与浓度为 65 重%的氨水 20 毫升混合，用浓度为 65 重%的硝酸溶液调节混合物的 pH 至 9，过滤，将得到的湿炭黑粉与 33 克（干基重）拟薄水铝石（商品名称为氢氧化铝干胶粉，长岭催化剂厂产，固含量为 65 重%）混合均匀，加入 2 克表面活性剂线性聚醚伯醇（商品牌号为 SA-20，天津助剂厂出品），碾混 5 分钟，再加入胶溶剂硝酸铝（北京化工厂出品）1.2 克，继续碾混 10 分钟（氧化铝：炭黑粉：有机扩孔剂：胶溶剂 = 1:0.045:0.061:0.036）。将得到的混合物挤成外接圆直径为 1.8 毫米的三叶形条，120℃烘干，600℃焙烧 4 小时，得催化剂载体 Z1。载体

Z1 的总氨积分吸附热和氨微分吸附热大于 100 千焦/摩尔的氨积分吸附热占总氨积分吸附热的百分数如表 2 所示。用含氧化镍 19.7 克/升和氧化钼 83.7 克/升的硝酸镍和仲钼酸铵的混合水溶液 26 毫升浸渍得到的 40 克载体 A，120℃烘干，480℃焙烧 4 小时。得催化剂 C1，催化剂 C1 的金属含量和物化性质见表 3-5。其中，镍、钼和钨含量由计算而得。催化剂的比表面、孔容和孔分布采用压汞法测定，催化剂耐压强度的测定参见《石油化工分析方法（RIPP 试验方法）》66-67，科学出版社，1990。

对比例 1

按 CN1103009A 的方法制备催化剂。

按实例 1 的方法制备催化剂，不同是炭黑粉直接使用，不用氨水和硝酸调节 pH，炭黑粉的用量为 1.8 克。得到参比载体 ZB1 和参比催化剂 CB1。载体 ZB1 的总氨积分吸附热和氨微分吸附热大于 100 千焦/摩尔的氨积分吸附热占总氨积分吸附热的百分数如表 2 所示，表 3-5 给出了催化剂 CB1 的组成和物化性质。

对比例 2

参比催化剂的制备。

按 US4, 448, 896 实例 1 的方法制备催化剂载体和催化剂，不同的是用本发明实例 1 所述的拟薄水铝石和未调节 pH 值的炭黑粉代替 US4, 448, 896 实例 1 所述的勃姆石 (boehmite) 和炭黑粉，挤条条件、干燥、焙烧温度和时间、浸渍液均同本发明实例 1。得到参比催化剂载体 ZB2 和参比催化剂 CB2。载体 ZB2 的总氨积分吸附热和氨微分吸附热大于 100 千焦/摩尔的氨积分吸附热占总氨积分吸附热的百分数如表 2 所示，表 3-5 给出了催化剂 CB2 的组成和物化性质。

对比例 3

参比催化剂的制备。

将 1.5 克高耐磨炭黑粉（同实例 1）与 3.3 克（干基重）拟薄水铝石（同

实例 1) 混合均匀, 加入 2 克实例 1 所述表面活性剂, 碾混 5 分钟, 加入 39.2 克 4.3 重%的硝酸水溶液, 混捏, 再加入 18.8 克 2.1 重%的氨水, 按实例 1 的方法挤出成型、干燥和焙烧, 得到参比催化剂载体 ZB3。按实例 1 的方法浸渍金属组分, 干燥和焙烧, 得到参比催化剂 CB3。载体 ZB3 的总氨积分吸附热和氨微分吸附热大于 100 千焦/摩尔的氨积分吸附热占总氨积分吸附热的百分数如表 2 所示, 表 3-5 给出了参比催化剂 CB3 的组成和物化性质。

对比例 4

参比催化剂的制备。

按对比例 3 的方法制备催化剂, 不同的只是硝酸溶液的用量为 7.1 克, 氨水用量为 3.4 克, 得到参比催化剂载体 ZB4 和参比催化剂 CB4, 载体 ZB4 的总氨积分吸附热和氨微分吸附热大于 100 千焦/摩尔的氨积分吸附热占总氨积分吸附热的百分数如表 2 所示。表 3-5 给出了参比催化剂 CB4 的组成和物化性质。

实例 2

本发明提供的催化剂的制备。

按实例 1 的方法制备催化剂载体和催化剂, 不同的只是 pH 值调节至 10.0, 硝酸镍和仲钨酸铵的混合水溶液中氧化镍和氧化钨含量分别为 23.1 克/升和 92.3 克/升, 得到载体 Z2 和催化剂 C2, 载体 Z2 的总氨积分吸附热和氨微分吸附热大于 100 千焦/摩尔的氨积分吸附热占总氨积分吸附热的百分数如表 2 所示, 催化剂 C2 的组成和物化性质表 3-5 中。

实例 3

本发明提供的催化剂的制备。

按实例 1 的方法制备催化剂载体和催化剂, 不同的是用 3 克聚乙二醇 (分子量为 1500, 天津天泰精细化工产品有限公司) 代替代替 2 克 SA-20, 用 1.2 克硝酸代替 1.2 克硝酸铝 (氧化铝: 炭黑粉: 有机扩孔剂: 胶溶剂 = 1: 0.039:0.12:0.036), 用含氧化镍 24.9 克/升和氧化钨 96.3 克/升的硝酸镍和

偏钨酸铵混合溶液代替实例 1 的硝酸镍和仲钨酸铵的混合水溶液，得到催化剂载体 Z3 和催化剂 C3。载体 Z3 的总氨积分吸附热和氨微分吸附热大于 100 千焦/摩尔的氨积分吸附热占总氨积分吸附热的百分数如表 2 所示。催化剂 C3 的物化性质列于表 3-5 中。

实例 4-5

本发明提供的催化剂的制备。

按实例 1 的方法制备催化剂，不同的是硝酸镍和仲钨酸铵的混合水溶液分别含氧化镍 35.4 克/升和氧化钨 1344.83 克/升及含氧化镍 11.8 克/升和氧化钨 73.7 克/升，焙烧温度分别为 500℃和 550℃，焙烧时间分别为 8 小时和 4 小时，得到催化剂 C4 和 C5，表 3-5 给出了 C4 和 C5 的组成和物化性质。

表 2

实例编号	载体编号	总氨积分吸附热，焦耳/克	氨微分吸附热大于 100 千焦/摩尔的氨积分吸附热占总氨积分吸附热的百分数，%
1	Z1	22	9.78
对比例 1	ZB1	37	10.32
对比例 2	ZB2	40	11.62
对比例 3	ZB3	56	12.41
对比例 4	ZB4	45	11.60
2	Z2	25	8.80
3	Z3	21	9.88

表 3

实例编号	催化剂编号	催化剂中金属含量, 重%		
		氧化镍	氧化钼	氧化钨
1	C1	1.2	5.1	-
对比例 1	CB1	1.2	5.1	-
对比例 2	CB2	1.2	5.1	-
对比例 3	CB3	1.2	5.1	-
对比例 4	CB4	1.2	5.1	-
2	C2	1.4	5.6	-
3	C3	1.5	-	5.8
4	C4	2.1	8.0	-
5	C5	0.7	4.5	-

表 4

实例编号	催化剂编号	孔容, 毫升/克	比表面, 米 ² /克	强度, 牛顿/毫米
1	C1	0.65	180	16.2
对比例 1	CB1	0.51	185	10.5
对比例 2	CB2	0.68	150	10.3
对比例 3	CB3	0.74	152	8.2
对比例 4	CB4	0.65	180	10.4
2	C2	0.64	172	14.7
3	C3	0.65	177	13.5
4	C4	0.66	182	15.1
5	C5	0.72	178	14.3

表 5

实例编号	催化剂编号	孔直径分布, %				
		<100 埃	100-200 埃	200-500 埃	500-1000 埃	>1000 埃
1	C1	8.2	67.4	4.4	6.0	14.0
2	C2	8.0	65.2	4.8	6.7	15.3
3	C3	8.0	67.6	4.2	6.7	13.5
4	C4	8.2	55.0	4.7	9.1	14.0
5	C5	8.0	64.7	5.5	9.2	12.6

从表 2 中可以看出, 本发明提供的催化剂载体的总氮积分吸附热均不大于 25 焦耳/摩尔, 氮微分吸附热大于 100 千焦/摩尔的氮积分吸附热占总氮积分吸附热的百分数小于 10%。而采用现有技术所用催化剂载体则正好相反。

从表 4 可以看出, 本发明提供的催化剂具有更高的强度。本发明提供的催化剂的强度均不小于 13.5 牛顿/毫米, 而现有技术催化剂的强度均不大于 10.5 牛顿/毫米。

实例 6

下面的实例说明本发明提供的催化剂的催化性能。

在环烷基原油减二线糠醛精制油中 (含铁 27ppm) 加入环烷酸铁至含 Fe 为 100ppm, 得到评价催化剂脱铁性能和抗积炭性能的 1# 原料油 (其性质如表 6 所示)。在 0.5 升振荡式高压釜式反应器中加入 10 克 40-60 目的催化剂 C1 和 200 毫升上述得到的 1# 原料油。用氢气置换出釜内的空气后, 用氢气充压至 4 兆帕, 升温至 380℃, 压力上升为 8 兆帕, 搅拌速度 60 次/分, 反应 2 小时, 反应结束后用氢气气提 1 小时。将油和催化剂分离, 分析生成油中 Fe 含量, 催化剂经甲苯索氏抽提后分析积炭量和压汞孔容。结果列于表 7 中。其中, 积炭量的测定方法参见《石油化工分析方法 (RIPP 试验方法)》418-419, 科学出版社, 1990。铁含量的测定方法参见《石油化工分析方法 (RIPP

试验方法)》380-383, 科学出版社, 1990

用电子探针微区扫描仪(型号 EPM8100Q, 日本岛津)观察催化剂 C1 中沉积的铁沿颗粒径向分布的状况。结果如图 1 所示。

对比例 5-8

下面的对比例说明参比催化剂的催化性能。

按实例 6 的方法评价催化剂, 不同的是分别用对比例 1-4 制备的参比催化剂 CB1-CB4 代替 C1, 催化剂 CB1-CB4 的积炭量、脱铁率和孔容下降率列于表 7 中, 用电子探针微区扫描仪(型号 EPM8100Q, 日本岛津)观察催化剂 CB1 中沉积的铁沿颗粒径向分布的状况。结果如图 2 所示。

实例 7-10

下面的实例说明本发明提供的催化剂的催化性能。

按实例 6 的方法评价催化剂的活性, 只是分别用催化剂 C2-C5 代替 C1, 评价结果列于表 7 中。

表 6

原料油编号	1#	2#
原料油名称	加入环烷酸铁的环烷基原油减 二线糠醛精制油	环烷基原油减二线糠醛精制油
密度 (20 °C), g/cm ³	0.9716	0.9807
粘度 (40 °C), mm ² /s	50.1	63.2
残炭, 重%	13	15.2
铁含量, ppm	100	27.2

表 7

实例编号	催化剂编号	积炭量, 重%	脱铁率, 重%	孔容下降率, %
6	C1	6.8	85.2	15.0
对比例 5	CB1	10.5	65.3	40.2
对比例 6	CB2	15.8	82.1	38.0
对比例 7	CB3	14.7	80.1	24.1
对比例 8	CB4	18.8	80.9	30.4
7	C2	8.2	87.4	20.1
8	C3	8.8	87.3	15.3
9	C4	6.0	84.3	13.0
10	C5	8.0	82.7	21.9

表 7 的结果表明, 本发明提供的催化剂的脱铁活性明显高于参比催化剂, 而催化剂的积炭量和孔容下降率则明显低于参比催化剂。图 1 和 2 的结果表明, 沉积在本发明提供的催化剂中的铁分布比较均匀, 催化剂颗粒中心和表面沉积的铁的含量区别不大, 沉积在参比催化剂 CB1 上的铁的分布则非常不均匀, 催化剂表面上沉积的铁的量明显大于催化剂颗粒中心所沉积的铁的量, 这说明本发明提供的催化剂容铁沉积的能力更高。

实例 11

本实例说明本发明提供的催化剂的稳定性。

以表 6 所示的 2# 原料油为原料评价催化剂的脱残炭的稳定性, 反应在 100 毫升连续流动下流式反应器中进行, 40-60 目的催化剂装量为 100 毫升, 反应条件为反应温度 380℃, 反应压力 10 兆帕, 氢油体积比为 800, 液时空速为 10 小时⁻¹, 脱残炭率随时间的变化如图 3 中 1 所示。

对比例 9-11

下面对比例说明参比催化剂的活性稳定性。

按实例 11 的方法评价催化剂的活性稳定性，不同的是分别用参比催化剂 CB1、CB2 和 CB3 代替催化剂 C1，结果依次如图 3 中 2、3 和 4 所示。

从图 3 的结果可以看出，与参比催化剂相比，随反应时间的延长，本发明提供的催化剂的脱残炭活性的下降速度较慢，这说明本发明提供的催化剂具有更高的活性稳定性。

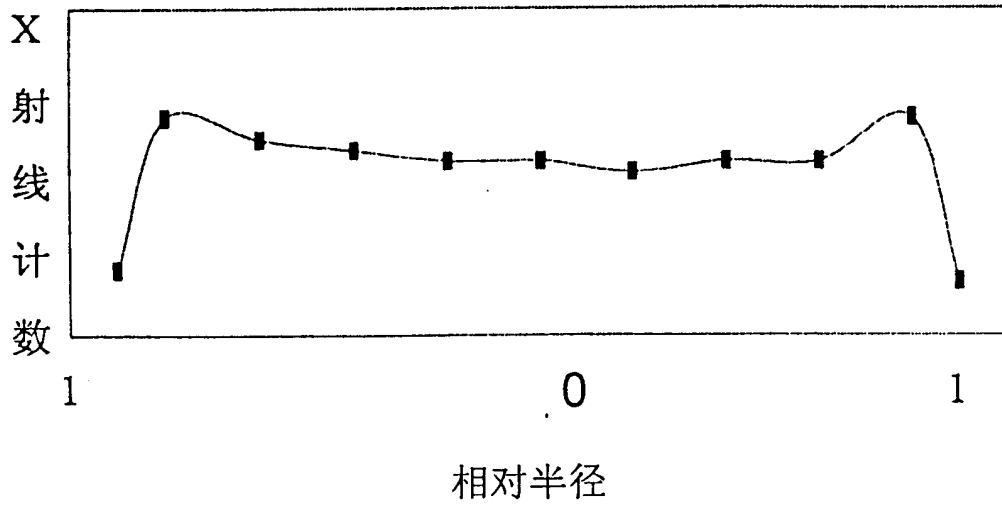


图 1

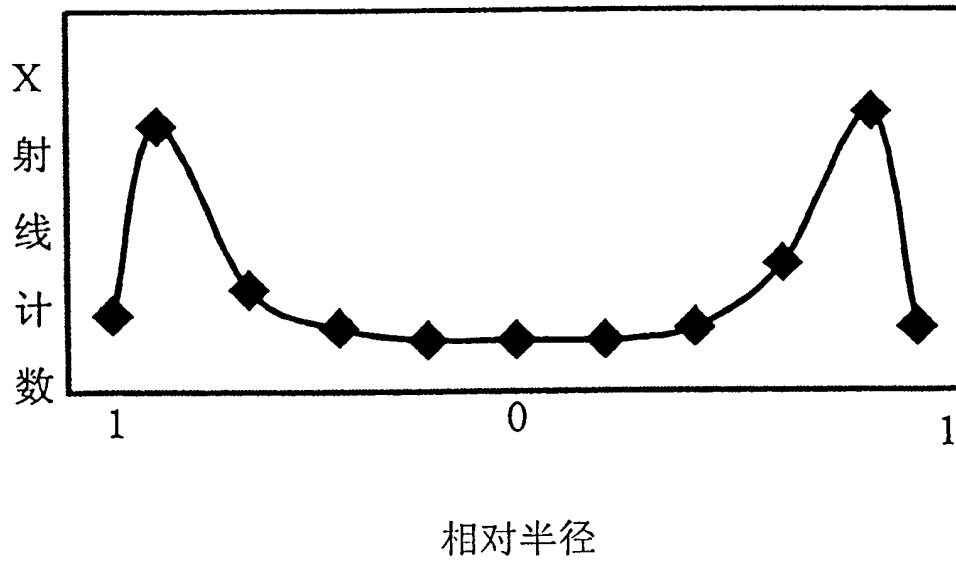


图 2

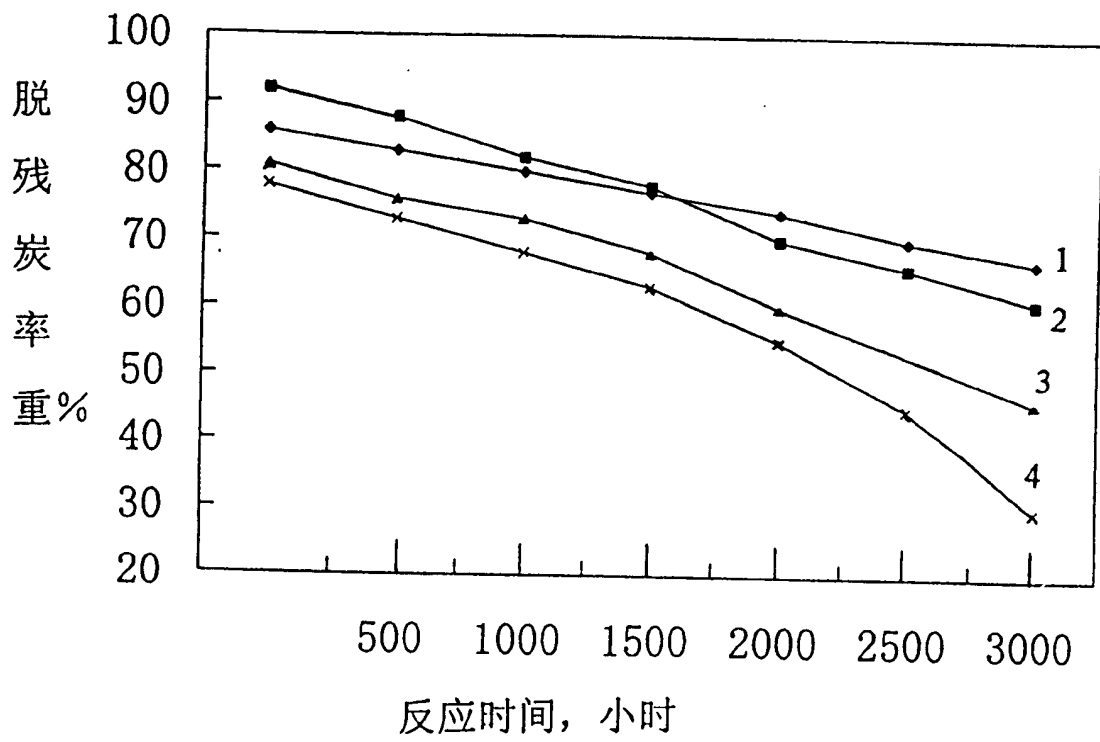


图 3

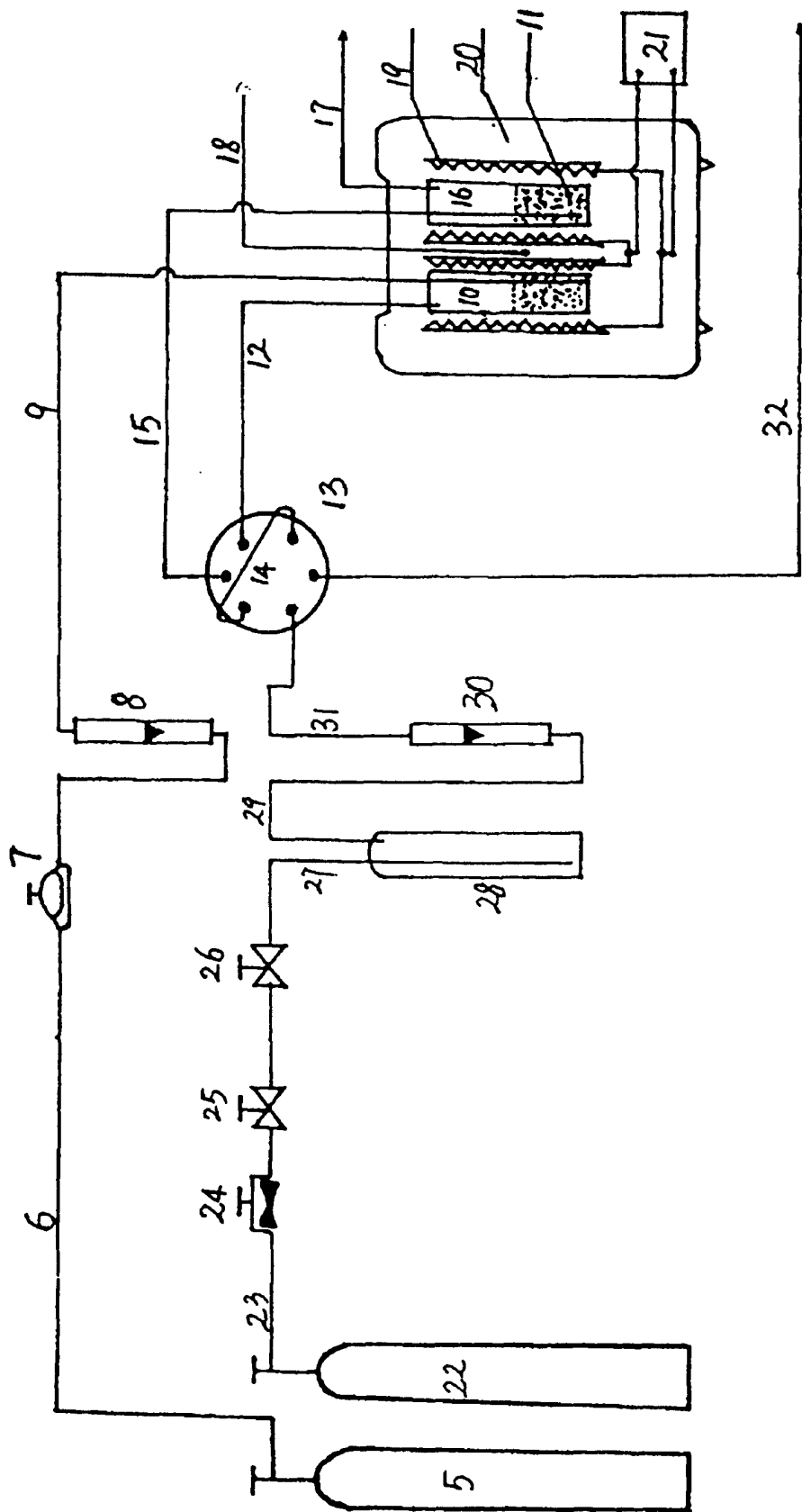


图 4