



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102921428 A

(43) 申请公布日 2013.02.13

(21) 申请号 201210419417.2

C10G 70/02(2006.01)

(22) 申请日 2012.10.26

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

(72) 发明人 李明玉 马颖涛 李军 闫雨
张丽梅

(74) 专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代
理事务所 12201

代理人 王丽

(51) Int. Cl.

B01J 23/883(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

一种含硫焦化液化气高温加氢催化剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种用于焦化液化气高温加氢饱和的催化剂及其制备方法和应用,催化剂以 γ -氧化铝为载体,催化剂活性组分为钼、镍,以催化剂总重量 100% 计,含 Mo_2O_3 10.0%~20.0%, NiO 6.0%~18.0%, 催化剂为 $\Phi 3 \times 3 \sim 5\text{mm}$ 的条型、三叶草型或球型,比表面积 $100 \sim 200\text{m}^2/\text{g}$ 。在催化剂的制备过程中,先负载钼,再负载镍,经烘干、焙烧得到催化剂。本发明催化剂可用于焦化液化气、焦化剩余 C_4 高温加氢饱和,催化剂不需进行预硫化,氢气气氛还原后可以直接用于焦化液化气、焦化剩余 C_4 高温加氢,焦化液化气、焦化剩余 C_4 不需要进行预处理。加氢反应进料温度 $180 \sim 230^\circ\text{C}$, 反应温度 $280 \sim 300^\circ\text{C}$, 反应压力 $2.3 \sim 3.5\text{MPa}$, 体积液时空速 $1.5 \sim 8.0\text{h}^{-1}$, 氢 / 烯烃摩尔比 $1.2 \sim 1.8 : 1$, 加氢后烯烃含量均可小于 1%。

1. 一种含硫焦化液化气高温加氢催化剂,其特征在于:催化剂以 γ -氧化铝为载体,催化剂活性组分为钼、镍,以催化剂总重量 100% 计,含 Mo_2O_3 10.0%~20.0%,Ni 6.0%~18.0%,催化剂为 $\Phi 3 \times 3 \sim 5\text{mm}$ 的条型、三叶草型或球型,比表面积 $100 \sim 200\text{m}^2/\text{g}$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的加氢催化剂,其特征在于:活性组分的含量以催化剂总重量 100% 计, Mo_2O_3 13.0%~16.0%,NiO 10.0%~13.0%。

3. 权利要求 1 所述催化剂的制备方法,其特征是催化剂以 γ -氧化铝为载体,通过浸渍的方式将活性组分负载于成型后的载体上,经过烘干、焙烧制得。

4. 如权利要求 3 所述的方法,其特征是,活性组分以盐溶液的方式引入,镍的可溶性盐为硝酸盐、醋酸盐、甲酸盐;钼的可溶性盐为钼酸铵。

5. 如权利要求 4 所述的方法,其特征是活性组分同时或分步负载于载体上,再经烘干、焙烧后制得成品催化剂。

6. 如权利要求 5 所述的方法,其特征是催化剂制备分步负载于载体上,先负载活性组分钼,烘干后再负载活性组分镍,然后经烘干、焙烧后制得成品催化剂。

7. 如权利要求 5 所述的方法,其特征是负载活性组分时,烘干温度 $115 \sim 125^\circ\text{C}$,焙烧温度 $350 \sim 450^\circ\text{C}$ 。

8. 如权利要求 5 所述的方法,其特征是负载活性组分时,烘干温度 $118 \sim 120^\circ\text{C}$,焙烧温度 $350 \sim 375^\circ\text{C}$ 。

9. 权利要求 1 所述催化剂的应用,其特征是催化剂使用前在氢气气氛中还原,先以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 120°C ,保温 2h,再以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 300°C ,保温 4h,然后在氢气气氛中将床层温度降至 180°C ,用于含硫液化气加氢反应。

10. 根据权利要求 9 所述的焦化液化气高温加氢催化剂的应用方法,其特征在于:含硫液化气的加氢反应在绝热或列管式固定床反应器中,其工艺条件为:进料温度 $180 \sim 230^\circ\text{C}$,反应温度 $280 \sim 300^\circ\text{C}$,反应压力 $2.3 \sim 3.5\text{MPa}$,体积液时空速 $1.5 \sim 8.0\text{h}^{-1}$,氢/烯烃摩尔比 $1.2 \sim 1.8:1$,加氢后烯烃含量均可小于 1%。

一种含硫焦化液化气高温加氢催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于含硫液化气加氢的催化剂及其制备方法和应用,特别是含硫的焦化液化气高温加氢的催化剂的制备及其应用方法。

背景技术

[0002] 炼厂常减压、催化裂化、延迟焦化、加氢裂化装置副产大量液化气。常减压、加氢裂化液化气饱和度高,国内大部分企业都用作乙烯裂解料。催化裂化液化气一般分离出丙烷、丙烯,剩余 C₄ 因为异丁烷含量较高,且与丁烯比例相差不大,一般生产烷基化油,也有用来加氢生产乙烯裂解料的。催化裂化剩余 C₄ 硫含量较低,低温加氢脱硫成本较低,可以采用低温加氢工艺生产乙烯裂解料。延迟焦化装置以常减压渣油、催化油浆为原料,因为原料重质化和原油中硫含量较高等原因,造成延迟焦化液化气硫含量较高,经过胺吸收、碱洗、水洗等脱硫处理后,硫含量仍然较高,特别是分离出丙烷、丙烯后的延迟焦化剩余 C₄ 硫含量更高,限制了其开发利用,一般作为工业或民用燃料,化工利用率不高。

[0003] 延迟焦化剩余 C₄ 正构烷烃 70~75%, 烯烃含量 30~36%, 较催化裂化剩余 C₄ 加氢生产乙烯裂解料氢耗低、产品裂解三烯收率高,因此延迟焦化剩余 C₄ 加氢饱和和生产乙烯裂解料是一种较好的利用途径,既可以使乙烯原料轻质化,又实现了焦化剩余 C₄ 的化工利用。

[0004] 延迟焦化装置以常减压渣油、催化油浆为原料,原料的重质化导致其液化气产品中硫、金属等杂质含量较高,因此限制了其加氢工艺。GB 1174—1997 规定的 LPG 中总硫质量分数小于 343mg/m³。炼厂焦化液化气经过胺液抽提出 H₂S、用 10%NaOH 进行碱洗,洗去未抽提去的 H₂S 和低级硫醇,含有硫醇钠的碱液用磺化酞菁钴催化剂进行氧化再生、沉降脱硫醇氧化生成的二硫化物后去碱洗系统循环使用,经脱硫处理后,焦化液化气硫含量一般在 600~800mg/m³,且硫形态以二硫化物为主。为此许多装置对焦化液化气脱硫装置进行技术改造,采用纤维膜碱洗代替传统的静态混合器或吸收塔碱洗脱硫醇工艺,增加溶剂油纤维膜再生碱液萃取系统,用精制汽油、或精制柴油萃取再生碱液中的二硫化物等方法降低焦化液化气中的硫含量,但焦化液化气中的硫含量仍在 100~200mg/m³,硫形态仍以二硫化物为主。

[0005] 对含硫液化气组分加氢,一般采用钼和 / 或钨、钴和 / 或镍催化剂高温加氢工艺,或采用贵金属催化剂或高镍催化剂低温加氢工艺。采用传统的钼和 / 或钨、钴和 / 或镍催化剂高温加氢工艺,催化剂需要经预硫化成硫化态,而催化剂预硫化过程所需温度高,时间长。采用贵金属催化剂或高镍催化剂低温加氢工艺,要对原料进一步进行脱硫、脱水、脱砷处理,以防止催化剂中毒。虽然高镍催化剂较贵金属催化剂抗硫性能有所提高,但低温加氢时仍需要脱硫、脱砷。而焦化装置原料为减压渣油、催化油浆等重质原料,焦化液化气中硫、砷含量高,脱硫、硫形态以二硫化物为主,脱硫、脱砷成本高。

[0006] CN 101433853A 公开了一种加氢催化剂、制备方法及其应用,该催化剂以氧化铝为载体,活性组分钨 0.3~0.5wt%, 助剂 X₁ 1.0~3.0wt%, 选自 B、P、Si 中的一种或多种,助剂 X₂ 0.01~5wt%, 选自 Ag、Pb、Au、Co、Cu、Bi、Ni、Pt、Ti 中的一种或多种,碱金属和 / 或碱土金属

0.5~4.0wt% ;催化剂表面积 50~150m²/g,比孔容 0.2~1.0ml/g。该催化剂特别适用于催化裂化过程和蒸汽裂解过程中副产的 C₄ 馏分加氢饱和。该催化剂以贵金属钯为活性组分,成本高。且贵金属对原料中硫、砷等毒物要求严格。

[0007] CN 1508103A、ZL01114177.8 分别公开了适用于 C₄ 馏分加氢的催化剂,但他们都以贵金属为活性组分,同样存在着催化剂成本高,对原料中硫、砷等毒物要求严格的缺陷。

[0008] CN 101037613A 公开了一种镍系加氢催化剂的制备方法,该催化剂以氧化铝和或氧化硅为载体,采用共沉淀的方法制得,主要活性组分为 Ni、La、助剂 X₁ 和载体 X₂O 组成,以催化剂组成的重量百分含量计: NiO 40~70%, La₂O₃ 2~5%, X₁O 2~5%, X₂O 20~50%, 其中 X₁ 选自 Cu、Mg、Zr, X₂ 选自 Al、Si ;其比表面积 80~200m²/g,比孔容 0.4~0.8ml/g,该催化剂适用于单烯烃加氢,尤其适用于 C₉ 馏分加氢,具有较高的加氢活性,还具有一定的抗硫中毒、抗结焦性能,但高镍催化剂采用共沉淀方法制取,要经过原料溶解、沉淀、过滤、洗涤、烘干、成型、焙烧制作步骤,工艺过程相对繁琐。

[0009] 《石化技术与应用》中“一种新型镍系催化剂的制备及其应用研究”,介绍了兰州石油化工设计院一种高镍含量 Ni/Al₂O₃-Si₂O 催化剂,采用共沉淀法制备,特别适合 C₄ 馏分加氢。据《科技信息》2006 年第 8 期中“C₄ 烯烃生产正丁烷的工艺技术研究”介绍,兰化设计院 C₄ 加氢高镍催化剂,需要控制原料中 H₂S ≤ 50ppm, 砷 ≤ 50ppb, 原料需要进行前吸附脱水、吸附脱硫化氢、吸附脱砷等预处理。

[0010] CN 10172200014A 公开了一种加氢脱硫催化剂及制备方法和应用,主催化剂为 W 和 Mo 中的一种或两种,助加氢活性组分为 Ni 和 Co 中的一种或两种,主加氢活性组分以硫化态存在,助加氢活性组分以氧化物或盐的形态存在。反应温度 230~330℃,主要用于催化裂化汽油、催化裂解汽油、焦化汽油、热裂化汽油加氢脱硫,加氢脱硫选择性高,但对烯烃加氢饱和性差,以有利于保持汽油产品的辛烷值。

[0011] CN 101081998B 公开了一种 C₄ 馏分加氢的方法,将加氢催化剂 I 和加氢催化剂 II 串联或分段装填于一个或两个固定床反应器中, C₄ 馏分与氢气混合后先与催化剂 I 接触进行二烯烃加氢饱和,然后与加氢催化剂 II 接触进行杂质脱除和烯烃饱和。加氢催化剂 I 以一种氧化铝为载体,含有 0.5~8% 重的钴和 / 或镍、2~15% 重的钼和 / 或钨、2~8% 重的碱金属 ;加氢催化剂 II 以氧化铝为载体,活性组分以氧化物计并以催化剂为基准,其含量为: 钨 10~30% 重、镍 1~7% 重、钴 0.01~1.0% 重、助催化剂 0.1~10% 重,选自镁、锌、铁、钙中任一元素。两种催化剂抗硫、抗砷性能较好,但催化剂 I、II 使用前都需经过预硫化,在氢气气氛下,注入 CS₂ 或二甲基二硫在 230~370℃ 下进行预硫化,硫化时间 8~32 小时,硫化温度高,时间长。

[0012] 美国专利 US P4482767 公开了一种 Pd/Al₂O₃ 催化剂,用于 C₃ 馏分加氢。

[0013] 综上所述,根据活性组分进行分类,目前烯烃加氢催化剂主要有钯系、镍系、钴—钼—镍系三类。钴—钼—镍系催化剂使用前需要硫化,硫化温度高(200~360℃),时间长;钯系催化剂反应温度低,但贵金属催化剂成本高,易中毒;高镍催化剂,需采用共沉淀法制备,与负载法制备相比,催化剂制备过程复杂、繁琐,也要求对原料进行前吸附脱水、吸附脱硫化氢、吸附脱砷等预处理。

[0014] 对于延迟焦化液化气或延迟焦化剩余 C₄,采用高温加氢技术进行饱和时,现在公开的液化气高温加氢的催化剂,必须进行繁杂的预硫化。

[0015] 对于延迟焦化液化气或延迟焦化剩余 C_4 ，采用低温加氢技术进行饱和时，高镍催化剂，制备过程复杂、繁琐；采用以钼为活性组分的贵金属催化剂，催化剂成本高。两种催化剂都需要对原料进行前吸附脱水、吸附脱硫、吸附脱砷等预处理，控制硫、As、水等杂质含量。而延迟焦化液化气或延迟焦化剩余 C_4 的特点是硫含量高，硫形态以二硫化物为主，精脱硫成本高，从经济性考虑，会给工业化应用带来一定困难。

[0016] 本发明提供了一种制造成本低，活性高，制备过程、预处理过程简单的加氢催化剂及其应用方法，用于含硫焦化 C_4 高温加氢饱和，催化剂经氢气气氛还原后，不需要预硫化处理即可用于加氢反应，焦化液化气或焦化剩余 C_4 原料不需进行脱硫、脱砷等预处理。

发明内容

[0017] 本发明提供了一种用于焦化液化气高温加氢的催化剂及其制备方法和应用。主要目的是针对现有催化剂进行含硫液化气高温加氢时需要进行预硫化处理，或含硫液化气低温加氢时高镍催化剂制备过程复杂、繁琐，贵金属催化剂成本高，低温加氢时都需要对原料脱硫、脱砷预处理等问题，提供一种成本低、加氢活性高、制备过程相对简单、催化剂经氢气气氛还原后，不需要预硫化处理、原料不需要脱硫处理的高温加氢的催化剂及应用方法，用于含硫延迟焦化液化气和焦化剩余 C_4 高温加氢饱和。

[0018] 本发明的技术方案如下：

[0019] 一种焦化液化气高温加氢催化剂，其特征在于：催化剂以 γ -氧化铝为载体，催化剂活性组分为钼、镍，以催化剂总重量 100% 计，含 Mo_2O_3 10.0%~20.0%，NiO 6.0%~18.0%，催化剂为 $\Phi 3 \times 3 \sim 5$ mm 的条型、三叶草型或球型，比表面积 $100 \sim 200 m^2/g$ 。

[0020] 活性组分的含量以催化剂总重量 100% 计，优选 Mo_2O_3 13.0%~16.0%，NiO 10.0%~13.0%。

[0021] 本发明的催化剂的制备方法，催化剂以 γ -氧化铝为载体，通过浸渍的方式将活性组分负载于成型后的载体上，经过烘干、焙烧制得。

[0022] 活性组分以盐溶液的方式引入，镍的可溶性盐为硝酸盐、醋酸盐、甲酸盐；钼的可溶性盐为钼酸铵。

[0023] 活性组分同时或分步负载于载体上，再经烘干、焙烧后制得成品催化剂。优选分步负载活性组分。

[0024] 催化剂制备分步负载于载体上，先负载活性组分钼，烘干后再负载活性组分镍，然后经烘干、焙烧后制得成品催化剂。

[0025] 负载活性组分时，烘干温度 $115 \sim 125^\circ C$ ，焙烧温度 $350 \sim 450^\circ C$ 。优选烘干温度 $118 \sim 120^\circ C$ ，焙烧温度 $350 \sim 375^\circ C$ 。

[0026] 本发明的催化剂的应用，催化剂使用前在氢气气氛中还原，先以 $5^\circ C/min$ 升至 $120^\circ C$ ，保温 2h，再以 $5^\circ C/min$ 升至 $300^\circ C$ ，保温 4h，然后在氢气气氛中将床层温度降至 $180^\circ C$ ，用于含硫液化气加氢反应。

[0027] 含硫液化气的加氢反应在绝热或列管式固定床反应器中，其工艺条件为：进料温度 $180 \sim 230^\circ C$ ，反应温度 $280 \sim 300^\circ C$ ，反应压力 $2.3 \sim 3.5 MPa$ ，体积液时空速 $1.5 \sim 8.0 h^{-1}$ ，氢/烯烃摩尔比 $1.2 \sim 1.8 : 1$ ，加氢后烯烃含量均可小于 1%。

[0028] 所述的用于含硫焦化液化气高温加氢的催化剂的应用方法，适用于炼厂焦化液化

气、焦化剩余 C₄ 等含硫液化气高温加氢，加氢后烯烃含量小于 1%。

[0029] 本发明的优点是：本发明所制得的催化剂特别适用于含硫液化气馏分高温加氢，加氢在绝热或列管式固定床反应器中进行，催化剂经过氢气气氛还原后，直接进行加氢反应，不需经过硫化处理，原料不需要进行预脱硫。

[0030] 本发明的催化剂，将活性组分通过浸渍的方式负载于成型后的 γ -氧化铝载体上，经过烘干、焙烧，制得所需的延迟焦化液化气或 / 和焦化剩余 C₄ 馏分高温加氢催化剂。

[0031] 本发明的催化剂使用前只需在氢气气氛中进行还原后，即可用于加氢反应。

具体实施方式

[0032] 下面通过实施例进一步说明本发明，但本发明并不限于实施例，本发明的权限以权利要求书为准。

[0033] 催化剂的制备：称取一定量成型后的 γ -氧化铝载体，用镍的可溶性盐、钼的可溶性盐制成与载体等体积的负载溶液，在室温下将载体浸泡于该负载溶液中一定时间，倾出剩余浸泡液，经过烘干、焙烧后，制得所需催化剂。

[0034] 催化剂评价条件：进料温度 180~230 °C，反应温度 280~300 °C，反应压力 2.3~3.5MPa，体积液时空速 1.5~8.0h⁻¹，氢 / 烯烃摩尔比 1.2~1.8 : 1。

[0035] 催化剂评价所需的原料分为焦化液化气和焦化剩余 C₄ 两种，组成见表 1。

[0036] 表 1 焦化液化气和焦化剩余 C₄ 组成

[0037]

组成(v)%	焦化液化气	焦化剩余 C ₄
丙烯	10.478	0.02
丙烷	38.562	0.041
异丁烷	8.626	16.915
丁烷	24.597	48.233
反 2 丁烯	2.164	4.243
1- 丁烯	6.885	13.501
异丁烯	5.071	9.944
顺 2 丁烯	1.375	2.696
异戊烷	0.031	0.061
戊烷	1.017	1.994
C ₅ ⁺	1.2	2.353

ΣC^-	25.993	30.385
硫化氢, mg/m^3	0.5 -----	
甲硫醇, mg/m^3	0.5 -----	
COS , mg/m^3	8.6	9.0
乙硫醇, mg/m^3	1.8	3.5
噻吩, mg/m^3	0.1	0.15
甲硫醚, mg/m^3	3.2	6.4
二甲基二硫醚, mg/m^3	152.3	300
总硫, mg/m^3	167	319.05

[0038] 实施例 1

[0039] 称取成型后的条状 γ -氧化铝载体 60g(约 90ml),按照最终催化剂上 Mo_2O_3 含量 13.0%, NiO 含量 10.0% 定量称取四水钼酸铵、六水硝酸镍,配成 90ml 溶液。在室温下将载体浸泡于溶液中 12 小时,倾出剩余浸泡液。于 125℃ 烘干后,分成三份,分别于 350、375℃、400℃、450℃ 焙烧 6h。制备的催化剂为 1#、2#、3#、4#。催化剂比表面积 166.2 m^2/g 、169.8 m^2/g 、166.2 m^2/g 、146.8 m^2/g 。

[0040] 对制备的 1#、2#、3#、4# 催化剂进行评价,评价原料为焦化液化气,结果见表 2。

[0041] 表 2 不同焙烧温度制备的催化剂性能

[0042]

	丙烷	丙烯	异丁烷	丁烷	反-2-丁烯	丁烯-1	异丁烯	顺-丁烯-2	异戊烷	戊烷	C_5^+	ΣC^-
1#加氢产品	49.979	0.008	13.892	34.172	0.068	0.024	0.069	0.053	0.028	1.351	0.351	0.222
2#加氢产品	48.845	0.014	13.841	35.121	0.076	0.026	0.078	0.049	0.028	1.496	0.411	0.243
3#加氢产品	49.188	0.017	13.898	34.585	0.147	0.051	0.151	0.093	0.028	1.421	0.341	0.495
4#加氢产品	48.018	0.016	13.925	35.02	0.221	1.05	0.24	0.011	0.027	1.405	0.067	1.522

[0043] 实施例 2

[0044] 称取成型后的条状 γ -氧化铝载体 60g(约 90ml),按照最终催化剂上 NiO 含量 18.0% 定量称取六水硝酸镍配成 90ml 溶液,在室温下将载体浸泡于溶液中 12 小时,倾出剩余浸泡液,于 115℃ 烘干;再按照最终催化剂上 Mo_2O_3 含量 20.0%,称取四水钼酸铵配成 90ml 溶液,在室温下将负载镍后的载体浸泡于钼酸铵溶液中 12 小时,倾出剩余浸泡液,于 120℃ 烘干,350℃ 焙烧 6h。制备的催化剂为 5#。催化剂比表面积 150.2 m^2/g 。

[0045] 对 5# 催化剂进行评价,评价原料为焦化液化气,结果见表 3。

[0046] 实施例 3

[0047] 称取成型后的条状 γ -氧化铝载体 60g(约 90ml),按照最终催化剂上 Mo_2O_3 含量

16% 称取四水钼酸铵配成 90ml 溶液,在室温下将载体浸泡于溶液中 12 小时,倾出剩余浸泡液,于 118℃ 烘干;再按照最终催化剂上 NiO 含量 13.0% 称取六水硝酸镍配成 90ml 溶液,在室温下将负载钼后的载体浸泡于硝酸镍溶液中 12 小时,倾出剩余浸泡液。于 120℃ 烘干,350℃ 焙烧 6h。制备的催化剂为 6#。催化剂比表面积 199.8m²/g。

[0048] 对 6# 催化剂进行评价,评价原料为焦化液化气,评价结果见表 3。

[0049] 表 3 活性组分不同负载顺序制备的催化剂性能

[0050]

	丙烷	丙烯	异丁烷	丁烷	反-2-丁烯	丁烯-1	异丁烯	顺-丁烯-2	异戊烷	戊烷	C ₅ ⁺	ΣC ⁻
1#加氢产品	49.979	0.008	13.892	34.172	0.068	0.024	0.069	0.053	0.028	1.351	0.351	0.222
5#加氢产品	49.132	0.019	13.304	37.140	0.158	0.056	0.105	0.099	0.014	0.170	0.042	0.437
6#加氢产品	49.797	0.006	13.750	34.187	0.063	0.020	0.064	0.040	0.029	1.577	0.449	0.194

[0051] 实施例 4

[0052] 称取成型后的三叶草型 γ-氧化铝载体 III 60g (约 90ml),按照最终催化剂上 Mo₂O₃ 含量 14% 称取四水钼酸铵配成 90ml 溶液,在室温下将载体浸泡于溶液中 6 小时,倾出剩余浸泡液,于 120℃ 烘干;再按照最终催化剂上 NiO 含量 12% 称取六水硝酸镍,配成 90ml 溶液,在室温下将负载钼后的载体浸泡于硝酸镍溶液中 6 小时,倾出剩余浸泡液。于 120℃ 烘干,350℃ 焙烧 6h。制备的催化剂为 7#。催化剂比表面积 188.4m²/g。

[0053] 对 7# 进行评价,评价原料为焦化液化气,评价结果见表 4。

[0054] 实施例 5

[0055] 称取成型后的 γ-氧化铝载体 III 60g (约 90ml),按照最终催化剂上 Mo₂O₃ 含量 12% 称取四水钼酸铵配成 90ml 溶液,在室温下将载体浸泡于溶液中 4 小时,倾出剩余浸泡液,于 120℃ 烘干;再按照最终催化剂上 NiO 含量 8.0% 称取六水硝酸镍,配成 90ml 溶液,在室温下将负载钼后的载体浸泡于硝酸镍溶液中 4 小时,倾出剩余浸泡液。于 120℃ 烘干,350℃ 焙烧 6h。制备的催化剂为 8#。催化剂比表面积 192.8m²/g。

[0056] 对 8# 进行评价,评价原料为焦化液化气,并与 6#、7# 进行比较,评价结果见表 4。

[0057] 表 4 不同负载量的催化剂性能

[0058]

	丙烷	丙烯	异丁烷	丁烷	反-2-丁烯	丁烯-1	异丁烯	顺-丁烯-2	异戊烷	戊烷	C ₅ ⁺	ΣC ⁻
6#加氢产品	49.797	0.006	13.750	34.187	0.063	0.020	0.064	0.040	0.029	1.577	0.449	0.194
7#加氢产品	50.142	0.007	13.849	34.05	0.076	0.026	0.077	0.048	0.028	1.33	0.351	0.234
8#加氢产品	49.351	0.017	13.704	34.289	0.132	0.046	0.139	0.084	0.029	1.658	0.535	0.418

[0059] 实施例 6

[0060] 称取成型后的 γ-氧化铝载体 III 60g (约 90ml),按照最终催化剂上 Mo₂O₃ 含量 12% 称取四水钼酸铵配成 90ml 溶液,在室温下将载体浸泡于溶液中 6 小时,倾出剩余浸泡液,于 120℃ 烘干;再按照最终催化剂上 NiO 含量 8.0% 称取四水醋酸镍配成 90ml 溶液,在室温下将负载钼后的载体浸泡于硝酸镍溶液中 6 小时,倾出剩余浸泡液。于 120℃ 烘干,350℃ 焙烧 6h。制备的催化剂为 9#。催化剂比表面积 190.6m²/g。

[0061] 对 9# 催化剂进行评价,并与 8# 催化剂评价结果进行比较,评价结果见表 5。

[0062] 表 5 不同原料制备的催化剂性能

[0063]

	丙烷	丙烯	异丁烷	丁烷	反-2-丁烯	丁烯-1	异丁烯	顺-丁烯-2	异戊烷	戊烷	C ₅ ⁺	ΣC ⁺
8#加氢产品	49.351	0.017	13.704	34.289	0.132	0.046	0.139	0.084	0.029	1.658	0.535	0.418
9#加氢产品	49.134	0.016	13.307	37.138	0.154	0.053	0.102	0.087	0.014	0.170	0.042	0.412

[0064] 催化剂应用

[0065] 应用例 1

[0066] 对炼厂焦化液化气原料直接进行连续加氢,分别用表 1 中的焦化液化气、焦化剩余 C₄ 为原料,用实施例 3 方法制得的 6# 催化剂进行连续加氢考察催化剂寿命。考察结果见表 6。

[0067] 表 6 催化剂的加氢性能

运转时间, h	焦化液化气加氢结果		焦化剩余 C ₄ 加氢结果	
	Σ 出口烯烃, %	Σ 出口 C ₅ ⁺ , %	Σ 出口烯烃, %	Σ 出口 C ₅ ⁺ , %
24	0.968	0.410	0.437	0.501
72	0.362	0.59	0.302	0.497
120	0.159	0.51	0.231	0.576
168	0.062	0.35	0.129	0.236
216	0.002	0.76	0.194	0.241
264	0.0045	0.544	0.137	0.356
312	0.006	0.792	0.198	0.592
360	0.003	0.214	0.234	0.635
408	0.008	0.81	0.263	0.827
456	0.020	0.56	0.195	0.678
504	0.327	1.11	0.182	0.409
552	0.430	0.602	0.113	0.381
600	0.511	1.003	0.075	0.411
648	0.629	0.747	0.084	0.468
696	0.565	0.793	0.403	0.24
720	0.141	0.485	0.376	0.327
768	0.061	0.476	0.398	0.584
816	0.056	0.693	0.348	0.428
840	0.050	0.704	0.48	0.193
864	0.040	0.547	0.459	0.376
888	0.769	0.793	0.131	0.222
912	0.798	0.704	0.183	0.414
936	0.529	0.687	0.207	0.421
960	0.353	0.611	0.565	0.434
984	0.432	0.642	0.635	0.216
1008	0.504	0.672	0.614	0.098

[0068]