



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109304183 B

(45) 授权公告日 2021.06.29

(21) 申请号 201710629137.7 *B01J 35/10* (2006.01)

(22) 申请日 2017.07.28 *B01J 37/02* (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号 *C10G 45/08* (2006.01)

申请公布号 CN 109304183 A 审查员 许杰

(43) 申请公布日 2019.02.05

(73) 专利权人 中国科学院宁波材料技术与工程  
研究所

地址 315201 浙江省宁波市镇海区庄市大  
道519号

(72) 发明人 许杰 尹宏峰

(74) 专利代理机构 南京利丰知识产权代理事务  
所(特殊普通合伙) 32256

代理人 王茹 王锋

(51) Int. Cl.

*B01J 23/888* (2006.01)

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

处理劣质油料的加氢处理催化剂及其制备  
方法与应用

(57) 摘要

本发明公开了一种处理劣质油料的加氢处理催化剂,其包括金属活性组分和负载所述金属活性组分的载体,所述载体主要由改性石墨烯与氧化铝经混合挤条成型及干燥、焙烧形成,所述金属活性组分包括金属氧化物,所述金属氧化物包括VIB族和/或VIII族金属元素的氧化物;所述催化剂的平均孔径为30~80nm,比表面积为100~300m<sup>2</sup>/g,压碎强度在300N·cm<sup>-1</sup>以上。本发明还提供了所述催化剂的制备方法及应用。与常规加氢处理催化剂相比,本发明提供的所述催化剂具有强度大、孔分布集中、孔容大、比表面积大的优点,且对活性稳定性良好,适用于处理沥青质含量高的劣质油料。

1. 一种处理劣质油料的加氢精制催化剂,其特征在于包括金属活性组分和负载所述金属活性组分的载体,所述载体主要由改性石墨烯与氧化铝经混合挤条成型及干燥后焙烧形成,所述金属活性组分包括金属氧化物,所述金属氧化物包括VIB族和/或VIII族金属元素的氧化物;所述催化剂的平均孔径为30~80nm,比表面积为100~300m<sup>2</sup>/g,压碎强度在300N·cm<sup>-1</sup>以上;

其中,所述改性石墨烯的用量为载体总质量的0.05~0.5wt%,所述改性石墨烯由石墨烯经水蒸汽喷淋改性形成,所述水蒸汽喷淋改性采用的水蒸汽温度为100~180℃,压力为0.10~0.25MPa,喷淋时间为1~5min,所述石墨烯采用单层石墨烯,其厚度为0.5~3.7nm,粒径大小为0.5~3μm,比表面积为500~1000m<sup>2</sup>/g;

所述氧化铝包括具有第一孔径的氧化铝和具有第二孔径的氧化铝,所述具有第一孔径的氧化铝的孔容为0.8~1.2ml/g,所述第一孔径的平均值为8~12nm,所述具有第二孔径的氧化铝的孔容为0.3~0.6ml/g,所述第二孔径的平均值为2~10nm,所述具有第一孔径的氧化铝和具有第二孔径的氧化铝的质量比为1:0.5~5。

2. 根据权利要求1所述的处理劣质油料的加氢精制催化剂,其特征在于包括64~82wt%载体以及15~28wt%金属氧化物,且载体和金属氧化物的含量之和为100%。

3. 根据权利要求1或2所述的处理劣质油料的加氢精制催化剂,其特征在于:所述VIB族或VIII族金属元素选自钼、钨、钴和镍中的任意一种或两种以上的组合。

4. 根据权利要求1或2所述的处理劣质油料的加氢精制催化剂,其特征在于:所述金属氧化物选自三氧化钼、三氧化钨、氧化镍和氧化钴中的任意一种或两种以上的组合。

5. 根据权利要求1所述的处理劣质油料的加氢精制催化剂,其特征在于,所述载体的制备方法包括:将氧化铝与改性石墨烯混合后加入助挤剂,再挤条成型,之后进行干燥、焙烧处理。

6. 根据权利要求5所述的处理劣质油料的加氢精制催化剂,其特征在于:所述干燥处理的温度为80~160℃。

7. 根据权利要求5所述的处理劣质油料的加氢精制催化剂,其特征在于:所述焙烧处理的温度为400~700℃,焙烧时间为1~15h。

8. 根据权利要求1所述的处理劣质油料的加氢精制催化剂,其特征在于:所述改性石墨烯的用量为载体总质量的0.1~0.3wt%。

9. 一种处理劣质油料的加氢精制催化剂的制备方法,其特征在于包括:

1) 对石墨烯进行水蒸汽喷淋改性处理,获得改性石墨烯,所述水蒸汽喷淋改性处理采用的水蒸汽温度为100~180℃,压力为0.10~0.25MPa,喷淋时间为1~5min,所述石墨烯采用单层石墨烯,其厚度为0.5~3.7nm,粒径大小为0.5~3μm,比表面积为500~1000m<sup>2</sup>/g;

2) 将氧化铝与步骤1)所获改性石墨烯混合均匀后挤条成型之后干燥、焙烧,获得载体,其中,所述氧化铝包括具有第一孔径的氧化铝和具有第二孔径的氧化铝,所述具有第一孔径的氧化铝的孔容为0.8~1.2ml/g,所述第一孔径的平均值为8~12nm,所述具有第二孔径的氧化铝的孔容为0.3~0.6ml/g,所述第二孔径的平均值为2~10nm,所述具有第一孔径的氧化铝和具有第二孔径的氧化铝的质量比为1:0.5~5,所述改性石墨烯的用量为载体总质量的0.05~0.5wt%;

3) 向金属活性组分的前驱体的水溶液中加入非离子表面活性剂而形成混合液,所述金

属活性组分的前驱体选自包含VIB族和/或VIII族金属元素的水溶性化合物,所述金属活性组分选自金属氧化物,之后将步骤2)所获载体浸渍于所述混合液中,之后进行干燥、焙烧处理,获得所述加氢精制催化剂。

10. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于,所述步骤2)包括:将氧化铝与改性石墨烯混合后加入助挤剂,再挤条成型,之后进行干燥、焙烧处理。

11. 根据权利要求10所述的制备方法,其特征在于:所述干燥处理的温度为80~160℃。

12. 根据权利要求10所述的制备方法,其特征在于:所述焙烧处理的温度为400~700℃,焙烧时间为1~15h。

13. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于:所述步骤3)中采用的干燥温度为80~160℃,焙烧温度为400~650℃,焙烧时间为1~15h。

14. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于:所述VIB族或VIII族金属元素选自钼、钨、钴和镍中的任意一种或两种以上的组合。

15. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于:所述金属氧化物选自三氧化钼、三氧化钨、氧化镍和氧化钴中的任意一种或两种以上的组合。

16. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于:所述水溶性化合物选自钼酸铵、偏钨酸铵、硝酸镍、碱式碳酸镍、硝酸钴和醋酸钴中的任意一种或两种以上的组合。

17. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于:所述改性石墨烯的用量为载体总质量的0.1~0.3wt%。

18. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于:所述非离子表面活性剂的用量为载体总质量的2~10wt%。

19. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于:所述非离子表面活性剂采用脂肪醇聚醚。

20. 由权利要求9-19中任一项所述方法制备的处理劣质油料的加氢精制催化剂,其平均孔径为30~80nm,比表面积为100~300m<sup>2</sup>/g,压碎强度在300N·cm<sup>-1</sup>以上,并且包括64~82wt%载体以及15~28wt%金属氧化物,且载体和金属氧化物的含量之和为100%。

21. 权利要求1-8、20中任一项所述处理劣质油料的加氢精制催化剂于劣质油料的加氢处理中的应用。

## 处理劣质油料的加氢处理催化剂及其制备方法与应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及加氢处理催化剂的制备领域,特别是涉及一种处理劣质油料的加氢处理催化剂及其制备方法与应用。

### 背景技术

[0002] 近年来,我国空气质量日益恶劣,迫切需要更加清洁的车用马达运输燃料油;另一方面我国原油质量日益变重、变差,包括一些亟待提高附加值的炼厂副产,如乙烯焦油、催化外甩油浆、催化重质循环油等,这些原料中残炭、沥青质含量高。还有近年来兴建较多的煤基油料固定床加氢装置,急切需要加工更重、更劣质的原料油,以上这些现况均需要可以处理更劣质原料的加氢处理催化剂,将这些劣质原料转化为清洁环保的轻质燃料油。目前固定床加氢处理催化剂仅能处理沥青质含量小于1.0%的原料。因此研发孔容大、比表面积大、活性好、活性稳定性好的加氢处理催化剂具有现实意义。

[0003] 在催化领域,如何制备具有高活性、良好选择性以及长寿命的催化剂是人们一直关注的课题。对于负载型催化剂而言,载体虽在一些情况下不具有直接的催化活性,但是活性组分只有担载在适宜的载体上才能稳定发挥其催化性能,使用高比表面的载体,可制备高分散度的催化剂,从而提高催化剂的反应性能;催化剂具有较大的孔容,则会提高其抗结焦或抗积炭性能,从而延长催化剂的使用寿命,同时也利于催化剂的再生。

[0004] 对负载型催化剂,提高载体的孔容和比表面积,对充分发挥活性组分催化活性、提高催化剂性能有益。为了达到这样的目的,公开号为CN1768946A的专利选用淀粉类物质作为扩孔剂。这类扩孔剂在添加过程中是以固体形态与氧化铝干胶粉混合,会导致载体孔分布弥散,机械强度降低。公开号为CN1160602A的专利提出在氧化铝干胶粉混捏过程中加入炭黑颗粒作为物理扩孔剂和可以与氧化铝发生作用的水溶性磷、硅、硼化合物作为化学扩孔剂,制备可满足渣油脱金属或加氢脱硫催化剂载体。但这种方法仍需加入大量的炭黑颗粒,且炭黑颗粒较大,对载体的孔径分布影响较大,导致载体机械强度降低,同时焙烧温度较高,影响载体的表面酸性。因此不适用于作为生产超低硫柴油催化剂的载体。

### 发明内容

[0005] 本发明的主要目的在于提供一种处理劣质油料的加氢处理催化剂及其制备方法与应用,以克服现有技术中的不足。

[0006] 为实现前述发明目的,本发明采用的技术方案包括:

[0007] 本发明实施例提供了一种处理劣质油料的加氢处理催化剂,其包括金属活性组分和负载所述金属活性组分的载体,所述载体主要由改性石墨烯与氧化铝经混合挤条成型及干燥、焙烧形成,所述金属活性组分包括金属氧化物,所述金属氧化物包括VIB族和/或VIII族金属元素的氧化物;所述催化剂的平均孔径为30~80nm,比表面积为100~300m<sup>2</sup>/g,压碎强度在300N·cm<sup>-1</sup>以上。

[0008] 本发明实施例还提供了前述处理劣质油料的加氢处理催化剂的制备方法,其包

括：

[0009] 1) 对石墨烯进行水蒸汽喷淋改性处理, 获得改性石墨烯;

[0010] 2) 将氧化铝与步骤1) 所获改性石墨烯混合均匀后挤条成型, 之后干燥、焙烧, 获得载体;

[0011] 3) 向金属活性组分的前驱体的水溶液中加入非离子表面活性剂而形成混合液, 所述金属活性组分的前驱体选自包含VIB族和/或VIII族金属元素的水溶性化合物, 所述金属活性组分选自金属氧化物, 之后将步骤2) 所获载体浸渍于所述混合液中, 之后进行干燥、焙烧处理, 获得所述加氢处理催化剂。

[0012] 本发明实施例还提供了由前述方法制备的处理劣质油料的加氢处理催化剂, 其平均孔径为30~80nm, 比表面积为100~300m<sup>2</sup>/g, 压碎强度在300N·cm<sup>-1</sup>以上, 并且包括64~82wt%载体以及15~28wt%金属氧化物。

[0013] 本发明实施例还提供了前述处理劣质油料的加氢处理催化剂于劣质油料的加氢处理中的应用。

[0014] 与现有技术相比, 本发明的优点包括:

[0015] 1) 本发明提供的处理劣质油料的加氢处理催化剂采用粒径很小的单层石墨烯粉末, 经吸水改性后, 使石墨烯膨松至絮状物质, 在催化剂载体中添加此改性石墨烯, 使本已采用两种不同孔径的氧化铝载体的孔容和比表面积进一步增大, 且因此改性石墨烯加入到氧化铝载体中的量少, 只有不到0.5%, 故不会因在焙烧过程中产生大量气体, 而使催化剂孔分布弥漫, 只会有扩孔效果; 同时因石墨烯粒径小, 只有几微米, 不会像炭黑作扩孔剂那样破坏催化剂的强度;

[0016] 2) 本发明提供的处理劣质油料的加氢处理催化剂通过结合载体具有的酸性中心和金属活性组分合理搭配, 与常规加氢处理催化剂相比, 本发明所制得的催化剂具有强度大、孔分布集中、孔容大、比表面积大的优点, 对劣质原料油进行预处理, 能够深度脱除这些劣质原料油中的硫、氮等杂原子以及残炭等大分子物质, 对后续加氢裂化催化剂起到保护作用, 可有效延长装置的运转时间, 适用于处理沥青质含量高的劣质油料, 具有活性稳定性良好的特点。

### 具体实施方式

[0017] 鉴于现有技术中的不足, 本案发明人经长期研究和大量实践, 得以提出本发明的技术方案, 如下将对技术方案、其实施过程及原理等作进一步的解释说明。

[0018] 本发明实施例的一个方面提供的一种处理劣质油料的加氢处理催化剂, 其包括金属活性组分和负载所述金属活性组分的载体, 所述载体主要由改性石墨烯与氧化铝经混合挤条成型及干燥、焙烧形成, 所述金属活性组分包括金属氧化物, 所述金属氧化物包括VIB族和/或VIII族金属元素的氧化物; 所述催化剂的平均孔径为30~80nm, 比表面积为100~300m<sup>2</sup>/g, 压碎强度在300N·cm<sup>-1</sup>以上。

[0019] 在一些实施方案中, 所述催化剂包括: 64~82wt%载体以及15~28wt%金属氧化物。

[0020] 在一些实施方案中, 所述VIB族或VIII族金属元素选自钼、钨、钴和镍中的任意一种或两种以上的组合, 但不限于此。

[0021] 在一些实施方案中,在本发明的催化剂中,所述金属氧化物包括三氧化钼、三氧化钨、氧化镍和氧化钴中的任意一种或两种以上的组合,但不限于此。

[0022] 更具体的,在本发明的催化剂中,当所述金属氧化物采用三氧化钼和/或三氧化钨时,以所述催化剂为准按质量百分比计,所述金属氧化物的含量为8~18wt%;当所述金属氧化物采用氧化镍和/或氧化钴时,所述金属氧化物的含量为5~15wt%。

[0023] 在一些实施方案中,所述载体经由氧化铝与改性石墨烯混合均匀后挤条成型并经干燥、焙烧而形成。

[0024] 优选的,所述载体的制备方法包括:将氧化铝与改性石墨烯混合后加入助挤剂,再挤条成型,之后进行干燥、焙烧处理。

[0025] 进一步的,所述干燥处理的温度为80~160℃。

[0026] 进一步的,所述焙烧处理的温度为400~700℃,焙烧时间为1~15h。

[0027] 优选的,所述改性石墨烯的用量为载体总质量的0.05~0.5wt%,尤其优选为0.1~0.3wt%。

[0028] 优选的,所述改性石墨烯由石墨烯经水蒸汽喷淋改性形成。

[0029] 在本发明的催化剂中,所述载体中的石墨烯在与氧化铝混合前,先经水蒸汽喷淋改性,所述水蒸汽喷淋改性采用的水蒸汽温度为100~180℃,压力为0.10~0.25MPa,喷淋时间为1~5min。

[0030] 进一步的,所述石墨烯采用单层石墨烯,其厚度为0.5~3.7nm,粒径大小为0.5~3μm,比表面积为500~1000m<sup>2</sup>/g。

[0031] 在一些实施方案中,在本发明的催化剂中,所述氧化铝采用两种孔径不同的氧化铝,即具有第一孔径的氧化铝和具有第二孔径的氧化铝。其中所述具有第一孔径的氧化铝的孔容为0.8~1.2ml/g,所述第一孔径的平均值为8~12nm,为大孔氧化铝;所述具有第二孔径的氧化铝的孔容为0.3~0.6ml/g,所述第二孔径的平均值为2~10nm,为小孔氧化铝。

[0032] 优选的,所述具有第一孔径的氧化铝和具有第二孔径的氧化铝的质量比为1:0.5~5。

[0033] 采用两种不同孔容的氧化铝配合,大孔氧化铝提供较大的孔道,有利于反应物和产物分子的顺畅传质,小孔氧化铝提供更大的比表面积和更多的反应位,两者共同作用,有利于劣质原料中大分子物质的充分反应。

[0034] 本发明提供的处理劣质油料的加氢处理催化剂采用粒径很小的单层石墨烯粉末,经吸水改性后,使石墨烯膨松至絮状物质,在催化剂载体中添加此改性石墨烯,使本已采用两种不同孔径的氧化铝载体的孔容和比表面积进一步增大,且因此改性石墨烯加入到氧化铝载体中的量少,只有不到0.5%,故不会因在焙烧过程中产生大量气体,而使催化剂孔分布弥漫,只会有扩孔效果;同时因石墨烯粒径小,只有几微米,不会像炭黑作扩孔剂那样破坏催化剂的强度。

[0035] 本发明实施例的另一个方面提供了前述处理劣质油料的加氢处理催化剂的制备方法,其包括:

[0036] 1) 对石墨烯进行水蒸汽喷淋改性处理,获得改性石墨烯;

[0037] 2) 将氧化铝与步骤1) 所获改性石墨烯混合均匀后挤条成型,之后干燥、焙烧,获得载体;

[0038] 3) 向金属活性组分的前驱体的水溶液中加入非离子表面活性剂而形成混合液,所述金属活性组分的前驱体选自包含VIB族和/或VIII族金属元素的水溶性化合物,所述金属活性组分选自金属氧化物,之后将步骤2)所获载体浸渍于所述混合液中5~10h,之后进行干燥、焙烧处理,获得所述加氢处理催化剂。

[0039] 在一些实施方案中,步骤1)中所述水蒸汽喷淋改性处理采用的水蒸汽温度为100~180℃,压力为0.10~0.25MPa,喷淋时间为1~5min。

[0040] 优选的,所述步骤2)包括:将氧化铝与改性石墨烯混合后加入助挤剂(例如柠檬酸),再挤条成型,之后进行干燥、焙烧处理。进一步的,所述干燥处理的温度为80~160℃;优选的,所述焙烧处理的温度为400~700℃,焙烧时间为1~15h。

[0041] 优选的,所述步骤3)中采用的干燥温度为80~160℃,焙烧温度为400~650℃,焙烧时间为1~15h。

[0042] 在一些实施方案中,所述VIB族或VIII族金属元素选自钼、钨、钴和镍中的任意一种或两种以上的组合,但不限于此。

[0043] 在一些实施方案中,在本发明的催化剂中,所述金属氧化物包括三氧化钼、三氧化钨、氧化镍和氧化钴中的任意一种或两种以上的组合,但不限于此。

[0044] 优选的,所述水溶性化合物包括钼酸铵、偏钨酸铵、硝酸镍、碱式碳酸镍、硝酸钴和醋酸钴中的任意一种或两种以上的组合,但不限于此。

[0045] 在一些实施方案中,在本发明的催化剂中,所述氧化铝采用两种孔径不同的氧化铝,即具有第一孔径的氧化铝和具有第二孔径的氧化铝。其中所述具有第一孔径的氧化铝的孔容为0.8~1.2ml/g,所述第一孔径的平均值为8~12nm,为大孔氧化铝;所述具有第二孔径的氧化铝的孔容为0.3~0.6ml/g,所述第二孔径的平均值为2~10nm,为小孔氧化铝。

[0046] 优选的,所述具有第一孔径的氧化铝和具有第二孔径的氧化铝的质量比为1:0.5~5。

[0047] 采用两种不同孔容的氧化铝配合,大孔氧化铝提供较大的孔道,有利于反应物和产物分子的顺畅传质,小孔氧化铝提供更大的比表面积和更多的反应位,两者共同作用,有利于劣质原料中大分子物质的充分反应。

[0048] 优选的,所述改性石墨烯的用量为载体总质量的0.05~0.5wt%,尤其优选为0.1~0.3wt%。

[0049] 进一步的,所述石墨烯采用单层石墨烯,其厚度为0.5~3.7nm,粒径大小为0.5~3μm,比表面积为500~1000m<sup>2</sup>/g。

[0050] 优选的,所述非离子表面活性剂的用量为载体总质量的2~10wt%。

[0051] 进一步的,所述非离子表面活性剂采用脂肪醇聚醚等,但不限于此。本发明加入非离子表面活性剂的作用是使活性金属浸渍地更加充分,提高活性金属组分的负载量和分散度。

[0052] 本发明实施例的另一个方面还提供了由前述方法制备的处理劣质油料的加氢处理催化剂,其平均孔径为30~80nm,比表面积为100~300m<sup>2</sup>/g,压碎强度在300N·cm<sup>-1</sup>以上,并且包括64~82wt%载体以及15~28wt%金属氧化物。

[0053] 本发明实施例的另一个方面还提供了前述处理劣质油料的加氢处理催化剂于劣质油料的加氢处理中的应用。

[0054] 综上所述,本发明提供的处理劣质油料的加氢处理催化剂通过结合载体具有的酸性中心和金属活性组分合理搭配,与常规加氢处理催化剂相比,本发明所制得的催化剂具有强度大、孔分布集中、孔容大、比表面积大的优点,对劣质原料油进行预处理,能够深度脱除这些劣质原料油中的硫、氮等杂原子以及残炭等大分子物质,对后续加氢裂化催化剂起到保护作用,可有效延长装置的运转时间,适用于处理沥青质含量高的劣质油料,具有活性稳定性良好的特点。

[0055] 以下结合若干实施例对本发明的技术方案作进一步的解释说明。

[0056] 以下各实施例均要用到活性金属浸渍溶液。以活性金属钨和镍为例,说明配制浸渍溶液的方法:取一定量的去离子水,向其中加入钼酸铵(或偏钨酸铵)、硝酸镍(或碱式碳酸镍、硝酸钴、醋酸钴)晶体,待全部溶解后,静置,过滤,得到金属浸渍溶液,其中 $W_3O_3$ 或 $MoO_3$ 的含量为20.0~50.0g/100ml, $NiO$ 或 $CoO$ 的含量为2.0~15.0g/100ml。金属浸渍溶液的配制为本领域成熟技术,可参考相关文献。

[0057] 实施例1

[0058] (1) 催化剂载体的制备:

[0059] a1、将厚度2.0nm、粒径大小 $2.5\mu m$ 、比表面积 $750m^2/g$ 的石墨烯粉末0.20g,用压力0.12MPa、 $150^\circ C$ 水蒸汽喷淋改性5min,得到蓬松絮状的改性石墨烯;

[0060] b1、将大孔氧化铝(可采用市售的孔容为 $0.8\sim 1.2ml/g$ 的普通大孔氧化铝粉)和小孔氧化铝(可采用市售的孔容为 $0.3\sim 0.6ml/g$ 的普通小孔氧化铝粉)按照2:1的质量比进行混合搅拌作为氧化铝原料;

[0061] c1、取步骤b1中混合好的氧化铝原料99g,然后加入步骤a1的改性石墨烯,充分搅拌混合,再加入助挤剂,如柠檬酸,用量以满足载体成型为准,然后混捏、碾压、成型成条型;

[0062] d1、将步骤c1中挤出的条状载体在室温下晾干,然后置于烘箱中在 $120^\circ C$ 下烘8h,然后折断成 $4\sim 5mm$ 左右备用;

[0063] e1、最后将步骤d1中的干燥条放在马弗炉中,于 $580^\circ C$ 煅烧6h,获得载体。

[0064] (2) 催化剂的制备:

[0065] a2、金属浸渍溶液的配制如上文所述,取钨镍溶液( $W_3O_3$ 含量20.0g/100ml, $NiO$ 含量为7.2g/100ml)50ml,加入十二脂肪醇聚醚,加入量按载体总质量的2%~10%加入,制成水溶液;

[0066] b2、取50g步骤(1)的e1步骤中制得的载体,加入到配成的水溶液(其中含有金属离子)中浸渍,并进行蒸馏;

[0067] c2、将步骤b2得到的产物置于烘箱中,在 $120^\circ C$ 下干燥12h;

[0068] d2、最后将烘干的产物放在马弗炉中,并在 $550^\circ C$ 条件下煅烧6h,即得到处理劣质油料的加氢处理催化剂,将该催化剂命名为C1。

[0069] 实施例2

[0070] (1) 催化剂载体的制备:

[0071] a1、将厚度2.5nm、粒径大小 $1.8\mu m$ 、比表面积 $600m^2/g$ 的石墨烯粉末0.25g,用压力0.18MPa、 $100^\circ C$ 水蒸汽喷淋改性1min,得到蓬松絮状的改性石墨烯;

[0072] b1、将大孔氧化铝(可采用市售的孔容为 $0.8\sim 1.2ml/g$ 的普通大孔氧化铝粉)和小孔氧化铝(可采用市售的孔容为 $0.3\sim 0.6ml/g$ 的普通小孔氧化铝粉)按照1:3的质量比进行



混合搅拌作为氧化铝原料；

[0073] c1、取步骤b1中混合好的氧化铝原料99g，然后加入步骤a1的改性石墨烯，充分搅拌混合，再加入助挤剂，如柠檬酸，用量以满足载体成型为准，然后混捏、碾压、成型成条型；

[0074] d1、将步骤c1中挤出的条状载体在室温下晾干，然后置于烘箱中在140℃下烘1h，然后折断成4~5mm左右备用；

[0075] e1、最后将步骤d1中的干燥条放在马弗炉中，于400℃煅烧15h，获得载体。

[0076] (2) 催化剂的制备：

[0077] a2、金属浸渍溶液的配制如上文所述，取钨钴溶液(WO<sub>3</sub>含量22.0g/100ml, CoO含量为14.0g/100ml) 50ml，加入十二脂肪醇聚醚，加入量按载体总质量的2%~10%加入，配成水溶液；

[0078] b2、取54g步骤(1)中制得的载体，加入到配成的水溶液中浸渍，并进行蒸馏；

[0079] c2、将步骤b2得到的产物置于烘箱中，在100℃下烘干15h；

[0080] d2、最后将烘干的产物放在马弗炉中，并在650℃条件下煅烧1h，即得到处理劣质油料的加氢处理催化剂，将该催化剂命名为C2。

[0081] 实施例3

[0082] (1) 催化剂载体的制备：

[0083] a1、将厚度1.5nm、粒径大小1.6μm、比表面积900m<sup>2</sup>/g的石墨烯粉末0.15g，用压力0.25MPa、180℃水蒸汽喷淋改性3min，得到蓬松絮状的改性石墨烯；

[0084] b1、将大孔氧化铝(可采用市售的孔容为0.8~1.2ml/g的普通大孔氧化铝粉)和小孔氧化铝(可采用市售的孔容为0.3~0.6ml/g的普通小孔氧化铝粉)按照1:5的质量比进行混合搅拌作为氧化铝原料；

[0085] c1、取步骤b1中混合好的氧化铝原料99g，然后加入步骤a1的改性石墨烯，充分搅拌混合，再加入助挤剂，如柠檬酸，用量以满足载体成型为准，然后混捏、碾压、成型成条型；

[0086] d1、将步骤c1中挤出的条状载体在室温下晾干，然后置于烘箱中在100℃下烘15h，然后折断成4~5mm左右备用；

[0087] e1、最后将步骤d1中的干燥条放在马弗炉中，于700℃煅烧1h，获得载体。

[0088] (2) 催化剂的制备：

[0089] a2、金属浸渍溶液的配制如上文所述，取钼钴溶液(MoO<sub>3</sub>含量16.0g/100ml, CoO含量为5.0g/100ml) 50ml，加入十二脂肪醇聚醚，加入量按载体总质量的2%~10%加入，配成水溶液；

[0090] b2、取47g步骤(1)中制得的载体，加入到配成的水溶液中浸渍，并进行蒸馏；

[0091] c2、将步骤b2得到的产物置于烘箱中，在160℃下烘干1h；

[0092] d2、最后将烘干的产物放在马弗炉中，并在400℃条件下煅烧15h，即得到处理劣质油料的加氢处理催化剂，将该催化剂命名为C3。

[0093] 实施例4

[0094] (1) 催化剂载体的制备：

[0095] 催化剂载体的制备方法同实施例3中的步骤(1)。

[0096] (2) 催化剂的制备：

[0097] a2、金属浸渍溶液的配制如上文所述，取钼镍溶液(MoO<sub>3</sub>含量12.0g/100ml, NiO含

量为10.0g/100ml) 50ml,加入十二脂肪醇聚醚,加入量按载体总质量的2%~10%加入,配成水溶液;

[0098] b2、取58g步骤(1)中制得的载体,加入到配成的水溶液中浸渍,并进行蒸馏;

[0099] c2、将步骤b2得到的产物置于烘箱中,在120℃下烘干8h;

[0100] d2、最后将烘干的产物放在马弗炉中,并在550℃条件下煅烧6h,即得到处理劣质油料的加氢处理催化剂,将该催化剂命名为C4。

[0101] 对照例1

[0102] (1) 催化剂载体的制备:

[0103] a1、将厚度1.5nm、粒径大小1.6 $\mu$ m、比表面积900m<sup>2</sup>/g的石墨烯粉末0.15g,不经喷淋改性,备用;

[0104] b1~e1步骤同实施例3。

[0105] (2) 催化剂的制备:同实施例3。

[0106] 将该催化剂命名为DC1。

[0107] 对照例2

[0108] (1) 催化剂载体的制备:

[0109] a1、同实施例3;

[0110] b1、将大孔氧化铝(可采用市售的孔容为0.8~1.2ml/g的普通大孔氧化铝粉)作为氧化铝原料;

[0111] c1、取步骤b1中的氧化铝原料99g,然后加入步骤a1的改性石墨烯,充分搅拌混合,再加入助挤剂,如柠檬酸,用量以满足载体成型为准,然后混捏、碾压、成型成条型;

[0112] d1、e1、同实施例3。

[0113] (2) 催化剂的制备:同实施例3。

[0114] 将该催化剂命名为DC2。

[0115] 对照例3

[0116] (1) 催化剂载体的制备:

[0117] a1、同实施例3;

[0118] b1、小孔氧化铝(可采用市售的孔容为0.3~0.6ml/g的普通小孔氧化铝粉)作为氧化铝原料;

[0119] c1、取步骤b1中的氧化铝原料99g,然后加入步骤a1的改性石墨烯,充分搅拌混合,再加入助挤剂,如柠檬酸,用量以满足载体成型为准,然后混捏、碾压、成型成条型;

[0120] d1、e1、同实施例3。

[0121] (3) 催化剂的制备:同实施例3。

[0122] 将该催化剂命名为DC3。

[0123] 经测试,实施例1-4所获催化剂C1至C4以及对照例所获催化剂DC1至DC3的物理性质见表1。

[0124] 表1实施例1-4所获催化剂C1至C4以及对照例所获催化剂DC1至DC3的物理性质

| 催化剂编号 | 比表面积, m <sup>2</sup> /g | 压碎强度, N/cm <sup>-1</sup> | 平均孔径, nm | 孔分布, % |        |         |          |           |           |            |          |
|-------|-------------------------|--------------------------|----------|--------|--------|---------|----------|-----------|-----------|------------|----------|
|       |                         |                          |          | < 8nm  | 8~30nm | 30~60nm | 60~100nm | 100~300nm | 300~500nm | 500~1000nm | > 1000nm |
| C1    | 143                     | 336                      | 45       | 5      | 9      | 28      | 14       | 15        | 12        | 8          | 7        |
| C2    | 129                     | 319                      | 57       | 4      | 10     | 30      | 15       | 11        | 10        | 9          | 7        |
| C3    | 189                     | 380                      | 36       | 5      | 11     | 25      | 20       | 15        | 12        | 8          | 3        |
| C4    | 188                     | 387                      | 37       | 9      | 10     | 20      | 18       | 15        | 13        | 7          | 4        |
| DC1   | 120                     | 260                      | 62       | 12     | 15     | 18      | 24       | 12        | 8         | 4          | 3        |
| DC2   | 110                     | 280                      | 78       | 9      | 14     | 18      | 25       | 13        | 9         | 5          | 2        |
| DC3   | 101                     | 275                      | 75       | 7      | 12     | 15      | 26       | 16        | 10        | 6          | 3        |

[0126] 从表1可以看出,按本发明的方法制备的催化剂不仅比表面积大,且孔分布相对集中,同时压碎强度也明显高于对照例所获催化剂。

[0127] 本发明实施例1-4所获C1至C4催化剂以及对照例所获DC1至DC3催化剂活性评价使用的原料油是高温煤焦油馏分油(实为蒽油与少量软沥青混合物),馏分范围在200~600℃,密度为1140kg/m<sup>3</sup>,硫含量6800μg/g,氮含量11000μg/g,残炭12.6%,总金属含量150μg/g。评价条件为反应的体积空速为0.3h<sup>-1</sup>,系统反应压力氢分压为15.0MPa,反应温度为380℃,氢油比为1200。装有本发明催化剂的小型装置采用本领域技术人员熟识的固定床加氢催化剂硫化步骤,在硫化结束后,装置运转50h时取初活性的产物试样,在装置连续运转3000小时后,再取产物试样,分析检测两次取样产物中硫、氮、残炭及金属含量,得到数据列于表2。

[0128] 表2实施例1-4所获催化剂C1至C4以及对照例所获催化剂DC1至DC3的活性及其稳定性数据

| 催化剂编号 | 脱硫率,% |       | 脱氮率,% |       | 脱残炭率,% |       | 脱 Ni+V 率,% |       |
|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|------------|-------|
|       | 初活性   | 3000h | 初活性   | 3000h | 初活性    | 3000h | 初活性        | 3000h |
| C1    | 98.8  | 98.6  | 98.2  | 98.0  | 87.3   | 86.5  | 82.5       | 82.1  |
| C2    | 99.1  | 99.0  | 98.5  | 98.3  | 88.3   | 86.7  | 83.3       | 82.5  |
| C3    | 99.3  | 99.1  | 98.9  | 98.6  | 87.4   | 87.0  | 84.7       | 84.1  |
| C4    | 99.4  | 99.2  | 99.0  | 98.7  | 89.4   | 88.6  | 85.4       | 84.3  |
| DC1   | 97.2  | 94.5  | 96.8  | 94.2  | 85.6   | 82.0  | 80.3       | 76.0  |
| DC2   | 95.2  | 93.0  | 94.6  | 92.1  | 82.3   | 80.1  | 78.6       | 72.2  |
| DC3   | 92.2  | 90.9  | 91.8  | 90.4  | 81.1   | 78.8  | 76.9       | 72.5  |

[0129] 从表2可以看到,本发明实施例1-4所获C1~C4催化剂脱硫、脱氮率都很好,更显著的是其活性稳定性好。本发明所获催化剂与对照例催化剂相比,针对劣质原料,在满足常规加氢预处理目的的同时,活性高,活性稳定性好,将显著提高工业装置的运转周期,提高装置利用率,为企业增加经济效益。

[0130] 通过实施例1-4,可以发现,藉由本发明的上述技术方案获得的处理劣质油料的加氢处理催化剂具有强度大、孔分布集中、孔容大、比表面积大的优点,对劣质原料油进行预处理,能够深度脱除这些劣质原料油中的硫、氮等杂原子以及残炭等大分子物质,对后续加氢裂化催化剂起到保护作用,可有效延长装置的运转时间,适用于处理沥青质含量高的劣质油料,具有活性稳定性良好的特点。

[0131] 此外,本案发明人还参照实施例1-实施例4的方式,以本说明书中列出的其它原料和条件等进行了试验,并同样制得了强度大、孔分布集中、孔容大、比表面积大且活性稳定性良好的处理劣质油料的加氢处理催化剂。

[0132] 应当理解,上述实施例仅为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此项技术的人士能够了解本发明的内容并据以实施,并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明精神实质所作的等效变化或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围之内。