



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91108646.3

[51]Int.Cl⁶

C10G 45/04

[45]授权公告日 1995年11月22日

[24]颁证日 95.10.15

[21]申请号 91108646.3

[22]申请日 91.9.5

[73]专利权人 中国石油化工总公司石油化工科学研
究院

地址 100083北京市学院路18号

[72]发明人 庄福成 杨连株 孙连霞
郭群 刘广元

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 加氢催化剂的制备方法

[57]摘要

本发明介绍了一种适用于芳烃或不饱和烃的加氢反应过程,尤其是以润滑油馏份经加氢精制或加氢裂化后得到的、硫和氮含量均小于10ppm、芳烃含量不大于6(重)%的工业白油或加氢裂化尾油为原料生产食品(医药)级白油过程的深度加氢精制催化剂的制备方法。本发明由于采用了将 γ - Al_2O_3 前身物先成型再焙烧后、用含钼和含镍化合物的氨水溶液为镍和钼的前身物及先浸钼经焙烧后再浸镍,和低温焙烧、低温还原等技术,使其催化活性比用常规方法制备的催化剂有了大幅度的提高。

权利要求书

1.一种适用于硫和氮含量均小于 10ppm 的芳烃或不饱和烃的烃类加氢精制催化剂的制备方法,其特征在于由 Ni9.0~22.0 重%、Mo2.0~12.0 重%以及余量的氧化铝(以催化剂为其准)组成的催化剂的制备方法为:

(1)载体的制备:将 γ -氧化铝的前身物粉料挤压成型,在 550~750℃空气下,焙烧 1~6 小时,制得载体;

(2)催化剂的制备:

①将(1)得到的载体,浸入到预先配制好的含钼化合物的氨水中,在室温~80℃的条件下,浸泡 2~4 小时,过滤,在 80~150℃下干燥 2~16 小时后,在空气和/或水蒸汽下 200~600℃焙烧 2~8 小时,得到含钼的载体;

②将①步得到的产物浸入到预先制好的含镍化合物的氨水溶液中,在室温~60℃条件下浸泡 1~6 小时,过滤,在 80~150℃下干燥 4~16 小时;

③再重复一次②的操作;

④将③步得到的产物,在空气下 200~350℃焙烧 4~8 小时即得到催化剂。

2.一种适用于硫和氮含量均小于 10ppm 的芳烃或不饱和烃的烃类加氢精制催化剂的制备方法,其特征在于由 Ni9.0~22.0 重%、Mo2.0~12.0 重%、 $\text{SiO}_2 < 18$ 重%和余量的氧化铝(以催化剂为其准)所组成的催化剂的制备方法为:

(1)载体的制备:将 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 前身物和硅化物的混合物挤压成型,在 550~750℃空气下,焙烧 1~6 小时,制得载体;

(2)催化剂的制备:

①将(1)得到的载体,浸入到预先配制好的含钼化合物的氨水中,在室温~80℃的条件下,浸泡 2~4 小时,过滤,在 80~150℃下干燥 2~16 小时后,在空气和/或水蒸汽下 200~600℃焙烧 2~8 小时,得到含钼的载体;

②将①步得到的产物浸入到预先制好的含镍化合物的氨水溶液中,在室温~60℃条件下浸泡 1~6 小时,过滤,在 80~150℃下干燥 4~16 小时;

③再重复一次②的操作;

④将③步得到的产物,在空气下 200~350℃焙烧 4~8 小时即得到催化剂。

3.按照权利要求 2 所述的方法,其特征在于所述的含硅化合物是二氧化硅含量为 80~90 重%的硅酸铝微球粉或二氧化硅含量为 20~30 重%的硅溶胶。

4.按照权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于所述的 γ -氧化铝前身物是无定形氢氧化铝、假一水软铝石、薄水铝石、三水铝石、湃铝石或诺水铝石。

5.按照权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于所述的含钼化合物的氨水溶液和含镍化合物的氨水溶液,是采用常规方法制得,其中含钼化合物是钼酸铵或三氧化钼,镍化合物是碳酸镍或碱式碳酸镍。

6.按照权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于所述的含钼载体焙烧温度是 450~550℃。

7.按照权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于制备催化剂第④步的焙烧温度是 240~280℃,焙烧时间是 3~6 小时。

本发明属于加氢催化剂制备方法,特别是适用于芳烃或不饱和烃的加氢反应过程,尤其是以润滑油馏份经加氢精制或加氢裂化后得到的、硫和氮含量均小于 10ppm、芳烃含量不大于 6(重)%的工业白油或加氢裂化尾油为原料生产食品(医药)级白油过程的深度加氢精制催化剂的制备方法。

工业上生产食品(医药)级白油,通常是采用以下方法:

先对润滑油馏份,在含Ⅷ族金属和Ⅵ族金属的催化剂的作用下,进行加氢精制,得到硫和氮含量均小于 10ppm、芳烃含量不大于 6(重)%的工业白油或加氢裂化尾油;然后再对其产物进行深度加氢精制,以脱除剩余的硫、氮和芳烃,而得到食品(医药)级白油。

目前,工业上使用的深度加氢精制催化剂,总的说来有两种类型:一种是贵金属如铂、钯催化剂,此类催化剂活性较高,但由于需用原料资源较少的贵金属,因而价格昂贵;另一种是镍/氧化铝型催化剂,此类催化剂虽然活性较低,但价格低廉,原料资源丰富、易得,有极其广泛的应用前景。因此,近年来国内外对后一种催化剂进行了广泛的研究,以提高其催化活性。

USP4490480 中介绍了一种用于甲烷化或脂肪酸加氢的、具有 $80\sim 300$ 米²/克镍的面积的镍/氧化铝催化剂, 并且催化剂体系可含有钼助剂, 以使其降低对毒物的敏感性。但该催化剂在制备过程中, 采用高温焙烧, 在使用中采用高温还原, 不但增加了能耗, 还易造成催化剂表面的镍晶粒聚集而引起催化活性下降; 此外, 若载体中含有硫酸根(用硫酸铝-偏铝酸钠法生产的氢氧化铝产品中, 一般均含有硫酸根), 则高温还原时, 还原氢气还易与氧化铝中的硫酸根发生化学反应, 生成使镍催化剂中毒的硫化物, 而使催化剂活性下降。

EP290100 中介绍了一种用于生产白油的深度加氢精制镍/氧化铝催化剂, 该催化剂由于采用了高温焙烧载体的技术, 减少了活性组分镍与氧化铝的相互作用, 同时增大了催化剂的孔径, 因而使催化活性有所提高。但该催化剂在制备中, 同样采用高温焙烧, 使用前采用高温还原, 因此同样具有上述方法的缺点。

USP4191664 中介绍了一种用共沉淀法制备的镍/氧化铝催化剂, 该催化剂同样采用高温焙烧和高温还原, 除了有上述方法的缺点外, 由于该催化剂采用共沉淀法制备, 因而还具有催化剂成型困难, 强度差, 使用寿命短等缺点。

CN89106476 中介绍了一种镍/氧化铝催化剂的制备方法, 该方法由于采用了多次浸渍、低温焙烧和低温还原等技术, 使得催化剂活性有所提高, 但因为镍含量较高, 在制备过程中, 常需要采用多次浸渍和多次焙烧, 因而使制备过程较为复杂、成本也较高。

本发明的目的在于克服现有技术的缺点, 提供一种具有更高的催化活性和优良的稳定性及制备较简单的催化剂制备方法。

本发明的技术特征在于:

(1) 将 γ -氧化铝的前身物粉料或 γ -氧化铝的前身物粉料和硅化合物粉料混合后成型, 在 $550\sim 750^\circ\text{C}$ 空气下, 焙烧 $1\sim 6$ 小时, 制得载体。

(2) 将上述(1)得到的载体, 浸入到预先配制好的含钼化合物的氨水溶液中, 在室温 $\sim 80^\circ\text{C}$ 的条件下, 浸泡 $2\sim 4$ 小时, 过滤, 在 $80\sim 150^\circ\text{C}$ 下干燥 $2\sim 16$ 小时后, 空气和/或水蒸汽下 $200\sim 600^\circ\text{C}$ 焙烧 $2\sim 8$ 小时, 得到含钼的载体。

(3) 再将(2)得到的产物, 浸入到预先配制好的

含镍化合物的氨水溶液中, 室温 $\sim 60^\circ\text{C}$ 的条件下浸泡 $1\sim 6$ 小时, 过滤, 在 $80\sim 150^\circ\text{C}$ 下干燥 $4\sim 16$ 小时。

(4) 再重复一次(3)的操作。

(5) 将(4)得到的产物, 在空气下 $200\sim 350^\circ\text{C}$ 的条件下, 焙烧 $4\sim 8$ 小时即可得到所述的催化剂。

所述的 γ -氧化铝的前身物是无定形氢氧化铝、假一水软铝石、薄水铝石、三水铝石、湃铝石或诺水铝石, 最好是假一水软铝石或薄水铝石, 其中可含有助剂, 如磷、硅等, 以改进氧化铝孔分布和表面性质。

所述的硅化合物最好是二氧化硅含量为 $80\sim 90$ (重)%的硅酸铝微球粉或二氧化硅含量为 $20\sim 30$ (重)%的硅溶胶。

γ -氧化铝前身物的成型采用金属负载型催化剂载体的常规方法, 如滴球成型、挤压成型等。载体可采用球状、片状或条状; 其中条状可以是圆条或异型条, 如三叶型、四叶型、哑铃型等。当载体采用挤压成型时, 需加入常规的胶溶剂, 如硝酸、柠檬酸、草酸等无机酸或有机酸, 和助挤剂, 如田菁粉、淀粉、纤维素等。

所述的含钼化合物的氨水溶液, 是采用常规方法制得, 即: 将含钼化合物, 溶解在重量百分比浓度为 $2\sim 25\%$ 氨水中配制而成。其中含钼化合物是钼酸盐或三氧化钼, 最好是钼酸铵。

所述的含镍化合物的氨水溶液, 是由含镍化合物、氨水和与所用含镍化合物的阴离子相同的铵盐, 按照常规方法制得(参见一般物化手册中镍氨络合物的制备方法)。其中镍化合物是碳酸镍或碱式碳酸镍。

用含钼化合物的氨水溶液浸渍载体时, 通常是采用过量浸渍的方法, 液/固为 $2\sim 5:1$ (重)。

用含镍化合物的氨水溶液浸渍载体时, 通常是采用过量浸渍的方法, 液/固为 $2\sim 4:1$ (重)。

所述的含钼载体焙烧温度, 最好是 $450\sim 550^\circ\text{C}$ 。

所述的镍-钼/氧化铝催化剂的焙烧温度最好是 $240\sim 280^\circ\text{C}$, 焙烧时间最好是 $3\sim 6$ 小时。

按照上述方法制得的催化剂含量(以催化剂重量为基准)是: Ni $9.0\sim 22.0$ (重)%, Mo $2.0\sim 12.0$ (重)%, SiO₂ $0\sim 18$ (重)%和余量的氧化铝。

按照上述方法制得的催化剂适用于硫和氮含量

均小于 10ppm 芳烃或不饱和烃加氢反应过程, 特别是以润滑油馏份经加氢精制或加氢裂化后得到的、硫和氮含量均小于 10ppm、芳烃含量不大于 6(重)%的工业白油或加氢裂化尾油为原料生产食品(医药)级白油的加氢精制过程。

将按照上述方法制得的催化剂用于生产食品(医药)级白油的加氢精制过程时, 催化剂在使用前需在氢气下, 经 150~350℃, 最好是 240~280℃还原 4~48 小时。

本发明由于采用了含钼和含镍化合物的氨水溶液浸渍载体的制备技术, 使其与用共沉淀法制备镍或镍-钼/氧化铝体系催化剂的现有技术相比, 具有催化剂易于成型、强度高、寿命长、活性组份分布均匀且催化活性高等优点: 本发明由于采用了先浸钼经焙烧后再浸镍, 和浸镍后低温焙烧、使用前低温还原的技术, 使其不但降低了活性组份镍与载体的相互作用和还原气氛与载体中杂质的相互作用, 同时也避免了由于高温焙烧而引起的催化剂表面的金属聚集现象, 因而与采用高温焙烧制备镍或镍-钼/氧化铝体系催化剂、使用中采用高温还原的现有技术相比, 具有催化剂的更高催化活性、稳定性等优点; 本发明由于引入了钼助剂, 与单镍催化剂相比, 具有更高的催化活性。

总之, 本发明由于采用了将 γ - Al_2O_3 前身物先成型再焙烧、用含钼和含镍化合物的氨水溶液为镍或钼的前身物及先浸钼经焙烧后再浸镍, 和低温焙烧、低温还原技术, 使其催化活性有了大幅度的提高, 因此, 在一定的加氢深度要求时, 使用本发明提供的催化剂, 比使用现有技术的催化剂, 不仅可大大地减少催化剂的镍金属量, 从而降低了催化剂成本, 同时还可以降低反应温度和压力, 从而减少了能耗、降低了对设备的要求, 避免了高压操作带来的不安全性; 此外, 还可提高空速, 以提高生产率。

下面通过实施例和对比例进一步描述本发明的技术特点。

实例 1

实例 1 介绍了载体的制备过程。

将氢氧化铝或氢氧化铝和硅化物的混合物与适量硝酸、柠檬酸、田菁粉和水捏合均匀, 挤压成型, 120℃干燥 4 小时, 550~750℃空气下焙烧 4~6 小时即可得到条状载体 a~b(见表 1)。

表中各原料来源:

SB 是从联邦德国进口的; A 是抚顺石油三厂生产的 3822 干胶粉, 含 1.7 重%的磷和 5 重%的 SiO_2 ; B 是长岭炼厂生产的干胶粉, 含 0.7 重%的 SO_4^{2-} 硅化物①是长岭炼厂生产硅铝微球, 含 87 重%的二氧化硅; 硝酸浓度为 65 重%, 化学纯; 柠檬酸是食品级的; 田菁粉是上海土产公司出品。

实例 2

实例 2 介绍了含钼载体的制备过程。

将 160 克 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (沈阳化学试剂一厂)与 480 毫升 8%(重)的氨水(北京新光化工厂)混合, 搅拌溶解, 用去离子水稀释至 600 毫升, 混合均匀制得含钼的溶液; 向该溶液中加入一定量的载体, 室温~80℃下浸渍 2~4 小时, 滤去多余的浸渍液, 80~150℃干燥 2~6 小时, 再于 200~600℃、100%的空气和/或水蒸汽下焙烧 2~16 小时, 得到含钼载体 1~6(见表 2)。

实例 3

实例 3 介绍了催化剂的制备过程。

含镍的氨水溶液用下述方法制备。

将 1600 克碱式碳酸镍(抚顺石油三厂)、1360 克碳酸铵(北京红星化工厂)和 2370 毫升 23%的氨水(北京新光化工厂)置于容器内, 在 45℃的水浴中搅拌 3 小时, 便可得到用于浸渍催化剂的含镍的氨水溶液。

催化剂用下述方法制备。

取一定量由上述实例制得的含钼载体, 浸入一定量的含镍的氨水溶液中, 在室温~60℃的浸渍 1~6 小时, 过滤, 在 80~150℃下干燥 4~16 小时; 再重复一次上述浸渍操作后, 将所得到的产物, 在 200~350℃空气下焙烧 4~8 小时, 即可得到所述的催化剂 A~L(见表 3、表 4)。

对比例 1

本实例是按 CN89106476 的方法制备。

将联邦德国生产的 SB 氢氧化铝与抚顺石油三厂生产的 3822 氢氧化铝按 4:1(重)的比例混合均匀后挤出成型, 在 600℃空气下焙烧得到氧化铝载体; 取 1200 克该载体置于容器中, 加 2000 毫升含氧化镍 0.223 克/毫升溶液的镍氨络合物浸液, 在 45℃下浸泡 3 小时, 过滤, 120℃干燥 6 小时; 然后进行第 2 次浸渍、过滤, 干燥, 并经 275℃焙烧 6 小时后, 再进行 3.4 次浸渍, 过滤、干燥并于 275℃下焙烧 6 小时, 便可得到参比催化剂 D1。

其组成、结构及催化活性等有关数据见表 4。

对比例 2

本实例是按照 USP4490480 的方法制备。

将 200 克 γ - Al_2O_3 载体置于容器中，用 300 毫升含氧化镍为 0.233 克 / 毫升溶液的镍氨浸渍液，50℃ 下浸泡 1.5 小时，过滤，于 120℃ 干燥 16 小时；再按照同样方法进行第二次浸泡；然后在 400℃ 空气下焙烧 45 分钟；所得产物再用含钼 13(重)% 的钼氨溶液再 30℃ 下浸渍 2 小时，过滤，120℃ 干燥 16 小时，450℃ 焙烧一小时，得到对比催化剂 D2。催化剂在使用前需在 500℃ 氢气下还原半小时。其组成、结构及催化活性等有关数据见表 4。

对比例 3

本实例是参照 EP290100 的方法制备。

将长岭炼厂生产的氢氧化铝粉挤出成型，在 1000℃ 空气下焙烧 3 小时，可得到氧化铝载体；取该载体 40 克置于容器中，加入 60 毫升含氧化镍为 0.233 克 / 毫升镍氨溶液的浸渍液，50℃ 下浸泡 1.5 小时，过滤，120℃ 干燥 10 小时；再进行第二次浸渍，干燥后，300℃ 焙烧 5 小时；再进行第三次浸渍，干燥后，经 320℃ 焙烧 5 小时，即可得到对比催化剂 D3。催化剂在使用前需在 500℃ 氢气下还原半小时。其组成、结构及催化活性等有关数据见表 4。

实例 4

本实例介绍了催化剂的结构和催化活性的表征及评价方法。

催化剂的比表面、孔体积用低温氮吸附的方法测试。

在美国 CDS 公司生产的 804 型连续微反-色谱装置上，用苯加氢反应评价催化剂的催化活性。反应条件为：反应温度 75℃，常压，催化剂 40~60 目，装置 0.12 克，用 6.0 同粒度的石英砂稀释，以 10% 的苯和 90% 的正己烷的混合物为原料每小时进料 13.1 克；反应前催化剂在 300℃ 下用高纯氢还原 4 小时。反应结果见表 4。

从表 4 的结果可以看出，用本发明提供的方法制备的催化剂，其催化活性，均优于用现有技术制备的催化剂。

实例 5

本实例介绍了不同还原温度下催化剂的评价结

果。

用催化剂 A 在不同的还原条件和与实例 4 相同的反应条件下，进行了催化活性评价，结果见表 5。

由此可见，在本发明所述的还原条件下，催化剂具有优良的催化活性。

实例 6

本实例介绍了催化剂 A 和催化剂 D1 的油评结果。

在 300 毫升下流式连续流动固定床反应器上，以加氢裂化尾油为原料，在催化剂 A 和催化剂 D1 的催化作用下，生产食品级白油。反应条件：温度 220~260℃，压力 13.5MPa，空速(体积)0.4~1.5 时⁻¹，氢 / 油(体积)300 : 1；催化剂在反应前于 260℃ 氢气下还原 24 小时，评价结果见表 6。

所用的原料油性质：密度为 859.0 千克 / 米³，运动粘度(40℃)38.48 毫米² / 秒，总芳烃 5.36(重)%，硫、氮含量均小于 3ppm，易碳化合物和紫外吸光度均不合格。

表中各项数据采用的分析或试验方法：粘度，GB256；密度 GB2540—81；易碳化合物，SY2867；紫外吸光度，采用联邦德国药典标准 DAB—8 方法。

从表 6 的结果可以看出：在以加氢裂化尾油为原料，生产食品级白油的过程中，本发明所述的催化剂与对比催化剂相比，具有更加优良催化性能。当达到相同的产品质量时，本发明所述的催化剂对比催化剂的空速可高 1 倍以上且反应温度可降低 20℃。

表 1

载体	氢氧化铝	硅化物	硝酸	柠檬酸	田菁粉	水	焙烧
	商品/克	克	毫升	克	克	毫升	℃,小时
a	SB/20	/	2	3	4	700	600,4
	A/80						
b	B/100	/	3	1.5	4	115	550,6
c	B/80	①20	2.5	2	4	90	750,4
d	B/125	②25	2.5	2	4	90	600,4

表 2

产品	载体种类,克	浸液毫升	浸渍	干燥	焙烧
			℃,小时	℃,小时	℃,小时,气氛
1	a,351	600	45,3.5	100,5	530,4,水蒸汽
2	b,72	120	50,3	120,14	530,4,水蒸汽
3	c,20	45	45,2	120,5	550,3,水蒸汽
4	d,20	35	45,2	120,12	530,4,水蒸汽
5	a,290	475	50,3	120,6	550,4,*
6	a,290	475	50,3	120,6	200,8,空气

* ——气氛为 1:1(体积)的水蒸汽与空气混合物。

表 3

催化剂	含钼载体 种类,克	镍氨溶液 毫升	浸渍	干燥	焙烧
			℃, hr	℃, hr	℃, hr
A	1, 351	500	45, 3	120, 5	267, 5
B	2, 26	40	30, 4	120, 4	275, 5
C	3, 20	50	45, 2	110, 14	275, 5
D	4, 20	30	55, 1.5	140, 6	275, 5
E	5, 20	30	45, 3	120, 4	275, 6
F	6, 20	30	45, 3	110, 6	275, 8
G	1, 20	35	45, 2.5	120, 4	250, 6
H	1, 20	35	45, 2.5	120, 4	350, 5
I	1, 20	35	45, 2.5	120, 4	200, 5
J	2, 20	30	45, 1.5	120, 16	275, 5
K	4, 20	30	45, 1.5	120, 16	275, 5
L	4, 20	30	45, 1.5	120, 16	275, 5

表 4

催化剂	组 成, 重%			比表面 米 ² /克	孔体积 毫升/克	转化率 %
	Mo	Ni	SiO ₂			
A	6.4	15.7	/	210	0.28	79.2
B	7.5	18.4	/	210	0.30	84.3
C	6.1	17.2	17.2	194	0.27	85.1
D	5.1	17.9	4.0	205	0.37	88.3
E	5.1	17.9	/			73.7
F	5.1	17.9	/			63.8
G	5.2	16.7	/			75.8
H	5.2	16.7	/			72.0
I	5.2	16.7	/			63.3
J	7.5	9.3	/			50.1
K	2.7	14.8	4.1			85.7
L	10.7	21.7	3.5			85.3
D1	/	21.8	/	245	0.29	54.0
D2	6.3	18.0	/	226	0.29	27.5
D3	/	22.2	/	131	0.30	29.1

表 5

还原温度, ℃	300	260	270	240	200
还原时间, 小时	4	24	18	30	20
转化率, %	80.0	86.3	85.4	83.6	74.0

表 6

反应温度℃	220		240		260
空速小时 ⁻¹	0.6, 1.0		0.4	1.0	1.5
催化剂	A, A		D1	D1, A	A, D1
易碳化合物	合格, 合格		合格	合格, 合格	合格, 合格
紫外 吸光 度	275nm	0.148, 0.278	0.441	0.731, 0.251	0.275, 0.984
	295nm	0.019, 0.070	0.057	0.120, 0.055	0.040, 0.180
	300nm	0.018, 0.058	0.052	0.115, 0.045	0.035, 0.175