



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101347734 B

(45) 授权公告日 2011. 07. 20

(21) 申请号 200710043944. 7

(22) 申请日 2007. 07. 18

(73) 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
专利权人 中国石油化工股份有限公司上海
石油化工研究院

(72) 发明人 刘仲能 王建强 赵多 吴晓玲

(74) 专利代理机构 上海东方易知识产权事务所
31121

代理人 沈原

(51) Int. Cl.

B01J 23/835 (2006. 01)

C10G 45/06 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1569330 A, 2005. 01. 26, 全文.

CN 1364658 A, 2002. 08. 21, 全文.

CN 1393289 A, 2003. 01. 29, 权利要求 1、2.

US 6673743 B2, 2004. 01. 06, 全文.

张玉红, 等. 溶胶-凝胶法制备 NiO/r-Al₂O₃
催化剂热稳定性的考察. 石油炼制与化工 30
5. 1999, 30(5), 第 25-29 页.

审查员 张娴

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

大孔镍基催化剂

(57) 摘要

本发明涉及一种大孔镍基催化剂, 主要解决现有技术中存在的镍含量低、活性比表面低、平均孔径小的技术问题。本发明通过采用一种镍基催化剂, 其制备方法依次包括以下步骤: (a) 在温度 45 ~ 80℃ 的条件下, 向铝溶胶中加入镍盐水溶液或镍氨络合物, 得到镍铝溶胶; (b) 调节镍铝溶胶的 pH 值为 3.0 ~ 11.0; (c) 在温度 45 ~ 120℃ 下, 镍铝溶胶经静止老化或加热分解镍氨络合物, 得到镍铝凝胶, 所得凝胶经洗涤、干燥、还原剂还原或焙烧后用还原剂还原得到所需的镍基催化剂; 其中, 以催化剂重量计, 金属镍或其氧化物的含量为 5 ~ 75%; Ni/Al₂O₃ 催化剂比表面积在 150 ~ 350 米²/克, 孔容为 0.3 ~ 1.5 毫升/克, 平均孔径为 4.0 ~ 25.0 纳米, 其中可几孔径分布在 ~ 3 纳米和 / 或 ~ 12 纳米的位置的技术方案较好地解决了该问题, 可广泛用于轻油馏分、重油馏分、不饱和油脂、裂解汽油尤其是裂解碳九及其以上烃加氢处理的工业生产中。

CN 101347734 B

1. 一种大孔镍基催化剂的制备方法,依次包括以下步骤:

(a) 在温度 45 ~ 80℃的条件下,向铝溶胶中加入镍盐水溶液或镍氨络合物,得到镍铝溶胶;

(b) 调节镍铝溶胶的 pH 值为 3.0 ~ 11.0;

(c) 在温度 45 ~ 120℃下,加入镍盐水溶液得到的镍铝溶胶经静止老化或经过加入镍氨络合物得到的镍铝溶胶加热分解镍氨络合物,得到镍铝凝胶,所得凝胶经洗涤、干燥、还原剂还原或焙烧后用还原剂还原得到所需的镍基催化剂;

其中,以催化剂重量计,金属镍或其氧化物的含量为 5 ~ 75%;催化剂比表面积在 150 ~ 350 米²/克,孔容为 0.3 ~ 1.5 毫升/克,平均孔径为 4.0 ~ 25.0 纳米,其中可几孔径分布在 ~ 3 纳米和 / 或 ~ 12 纳米的位置。

2. 根据权利要求 1 所述的大孔镍基催化剂的制备方法,其特征在于金属镍或其氧化物的含量为 10 ~ 60%。

3. 根据权利要求 1 所述的大孔镍基催化剂的制备方法,其特征在于镍铝溶胶的 pH 值为 6.0 ~ 9.0。

4. 根据权利要求 1 所述的大孔镍基催化剂的制备方法,其特征在于镍铝溶胶的 pH 值通过碳酸铵、碳酸钠、碱金属氢氧化物中的至少一种来调节。

5. 根据权利要求 1 所述的大孔镍基催化剂的制备方法,其特征在于催化剂比表面积在 180 ~ 300 米²/克,孔容为 0.5 ~ 1.2 毫升/克,平均孔径为 6.0 ~ 20.0 纳米,其中可几孔径分布在 ~ 3 纳米和 / 或 ~ 12 纳米的位置。

大孔镍基催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种大孔镍基催化剂,具体地是涉及一种可用于轻油馏分、重油馏分、不饱和油脂、裂解汽油尤其是裂解碳九及其以上烃加氢处理的大孔镍基催化剂。

背景技术

[0002] 高镍含量、高活性比表面的 Ni/Al₂O₃ 催化剂在石油化工催化加氢、加氢脱硫和油品加氢利用等领域相当重要。美国专利 (USP3, 320, 182) 较早的给出了采用共沉淀方法制备高镍含量的 Ni/Al₂O₃ 催化剂的方法,但众所周知这种方法容易形成镍铝尖晶石。美国专利 (USP6, 673, 743 和 USP4, 490, 480)、中国专利 (ZL00803678.0) 阐述了一种可用于油品加氢的镍催化剂,镍含量可达 5 ~ 75%。该催化剂采用将 Ni 氨溶液沉积-沉淀到过过渡态氧化铝浆液中而得。美国专利 USP6, 242, 662 公布了一种将工业氢氧化铝添加到镍氨溶液再分解的方法,得到一种高镍含量的催化剂。这些方法均需要提供纳米级氧化铝或氢氧化铝粉,才能得到高分散度、高镍含量的催化剂。

[0003] 中国专利 CN1644656A 中公开了一种加氢催化剂及其工艺和应用。该催化剂重量百分比组成为 NiO10 ~ 30%, Al₂O₃70 ~ 90%。该催化剂适用于含二烯烃和苯乙烯及其衍生物的馏分油,反应工艺条件为温度 50 ~ 200℃,压力 2.0 ~ 4.0MPa,液体空速 1 ~ 10 小时⁻¹,氢油体积比为 H₂/油 = 100 ~ 300,采用该催化剂和工艺可直接加氢制备高芳烃溶剂油和高辛烷值汽油。该催化剂的缺点是催化剂载体的制备过程复杂,载体需在 600 ~ 700℃ 通入水蒸气扩孔 1 ~ 4 小时,然后焙烧,才可得到高比表面、大孔的载体。

[0004] 中国专利 CN1218822A 中公开了一种选择性加氢催化剂。该催化剂由 5 ~ 25 重% 的 NiO,0.1 ~ 2.0 重% 的锂或碱土金属(优选镁),以及余量的氧化铝组成,适用于含双烯烃的馏分油,特别是裂解汽油的全馏分油的选择性加氢过程。该催化剂的缺点是催化剂的比表面积较低(60 ~ 85 米²/克),孔体积较小(0.28 ~ 0.36 毫升/克),反应活性相对较低,反应温度较高(80 ~ 160℃)。

[0005] 利用溶胶-凝胶技术制备的催化剂能够很好地控制活性组分的含量和分布,具有高分散、晶相稳定、热稳定性好等特点。张玉红等采用拟薄水铝石胶溶法得 A100H 溶胶,通过在溶胶中分散 Ni(NO₃)₂ 溶液制得高热稳定性的 NiO/Al₂O₃ 催化剂(石油炼制与化工,1999,30(5):25-29)。但是,Ni(NO₃)₂ 容易结晶致使挤条困难,而且催化剂强度不够。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是现有技术中存在的镍含量低、活性比表面低、平均孔径小的技术问题,提供一种新的大孔镍基催化剂。该催化剂具有镍含量高、催化剂活性高、平均孔径可调,尤其能得到大孔镍基催化剂的优点。

[0007] 为了解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:一种镍基催化剂,其制备依次包括以下步骤:(a) 在温度 45 ~ 80℃ 的条件下,向铝溶胶中加入镍盐水溶液或镍氨络合物,得到镍铝溶胶;(b) 调节镍铝溶胶的 pH 值为 3.0 ~ 11;(c) 在温度 45 ~ 120℃ 下,镍铝

溶胶经静止老化或加热分解镍氨络合物,得到镍铝凝胶,所得凝胶经洗涤、干燥、还原剂还原或焙烧后用还原剂还原得到所需的镍基催化剂;其中,以催化剂重量计,金属镍或其氧化物的含量为 5 ~ 75%;Ni/Al₂O₃ 催化剂比表面积在 150 ~ 350 米²/克,孔容为 0.3 ~ 1.5 毫升/克,平均孔径为 4.0 ~ 25.0 纳米,其中可几孔径分布在 ~ 3 纳米和 / 或 ~ 12 纳米的位置。

[0008] 上述技术方案中,以重量百分比计,金属镍或其氧化物的含量优选范围为 10 ~ 60%;镍铝溶胶的 pH 值优选范围为 6.0 ~ 9.0;镍铝溶胶的 pH 值优选方案通过碳酸铵、碳酸钠、碱金属氢氧化物中的至少一种来调节;镍铝溶胶静止老化的温度为 60 ~ 80℃,时间为 12 ~ 36 小时;镍氨络合物加热分解的温度为 80 ~ 110℃,时间为 4 ~ 12 小时;Ni/Al₂O₃ 催化剂比表面积优选范围在 180 ~ 300 米²/克,孔容优选范围为 0.5 ~ 1.2 毫升/克,平均孔径优选范围为 6.0 ~ 20.0 纳米,其中可几孔径分布优选范围在 ~ 3 纳米和 / 或 ~ 12 纳米的位置。

[0009] 本发明提出了一种不同于现有技术的镍基催化剂制备方法,在氧化铝溶胶中加入镍盐水溶液或镍氨络合液,经静止老化或加热分解络合镍离子得到镍铝凝胶,经焙烧、还原可得到 Ni/Al₂O₃ 催化剂。通过上述技术方案得到一种镍含量在 5 ~ 75% 的 Ni/Al₂O₃ 催化剂,优选范围为 10 ~ 60%。镍离子吸附于高比表面积的氧化铝溶胶粒子,是本发明得到高分散、高活性镍基催化剂的主要原因。镍与 Al_{100H} 在焙烧过程中不可避免地生成一部分铝酸镍,这部分镍在加氢过程中不能提供有效活性位。过高的镍含量会引起镍粒子团聚,形成更大的晶粒,亦不能提供更高的活性比表面积。本发明的镍基催化剂可提供高活性比表面的金属镍或氧化镍的含量优选范围为 10 ~ 60%。纳米溶胶粒子提供了大量的表面积以分散镍组分,得到高分散高活性的镍基催化剂。本发明催化剂上的微孔提供了小晶粒镍粒子的“镶嵌空间”,束缚了镍粒子的迁移,提高了催化剂的稳定性。通过控制镍铝溶胶粒子的 pH 值达到调控镍铝溶胶二次粒子的聚合程度,提高催化剂的结构孔,得到一种大孔镍基催化剂。裂解碳九及其以上馏分经选择加氢后,可保留其中的芳烃组分,加氢油可广泛用于高辛烷值汽油、加氢脱烷基增产 BTX(B 为苯、T 为甲苯、X 为二甲苯)芳烃以及高芳烃溶剂油等。采用本发明的技术方案,对裂解碳九及其以上馏分在入口温度 40℃、反应压力 3.0MPa、新鲜油空速 1.5 小时⁻¹、氢油体积比 H₂/原料油 = 300 : 1 的条件下考评催化剂,反应绝热温升为 35 ~ 100℃,出口溴价平均值降至 15 克溴/100 克油,出口双烯平均值小于 0.4 克碘/100 克油,双烯加氢率可达 98.0%,取得了较好的技术效果。

[0010] 下面通过实施例对本发明作进一步的阐述,但是这些实施例无论如何都不对本发明的范围构成限制。

具体实施方式

[0011] 【实施例 1】

[0012] 用硝酸在 [H⁺]/[Al_{100H}] 摩尔比为 0.25 的条件下,将拟薄水铝石粉胶溶 24 小时,得到氧化铝固含量为 5% 的氧化铝溶胶,保持溶胶温度为 40℃。将醋酸镍溶于适量的水,得到 0.04 克镍/毫升的镍盐水溶液。将适量的镍盐水溶液加入到氧化铝溶胶中,调节镍铝溶胶的 pH 值,在 60℃ 下老化 24 小时,再经干燥即得到相应的催化剂前驱体。催化剂前驱体在 400℃ 焙烧 4 小时得到氧化型 NiO/Al₂O₃ 催化剂,催化剂在 1.5 升/分钟纯氢气流中,在

450℃下还原 24 小时,得到金属型 Ni/Al₂O₃ 催化剂。

[0013] 利用碳酸铵,改变镍铝溶胶的 pH 值,依次得到催化剂 1~3,见表 1。相应催化剂经氮物理吸附得到的物性数据见表 2。催化剂还原度、分散度、活性表面积数据见表 3。

[0014] 表 1

[0015]

实施例	催化剂编号	镍铝溶胶(pH)	镍含量(重量, %)
实施例 1	催化剂 1	3.0	50.0
	催化剂 2	8.0	50.0
	催化剂 3	10.0	50.0
实施例 2	催化剂 4	3.0	50.0
	催化剂 5	8.0	50.0
	催化剂 6	10.0	50.0
比较例 1	催化剂 7	60	50.0

[0016] 表 2

[0017]

序号	比表面积(平方米/克)	孔容(毫升/克)	平均孔径 (纳米)
催化剂 1	240.6	0.38	6.2
催化剂 2	220.3	0.49	8.0
催化剂 3	180.5	0.51	14.3
催化剂 4	190.3	0.40	6.5
催化剂 5	210.3	0.48	15.0
催化剂 6	190.5	0.47	16.1
催化剂 7	180.1	0.15	3.5

[0018] 表 3

[0019]

序号	镍还原度 (%)	镍分散度 (%)	镍表面积 (平方米/克催化剂)	镍表面积 (平方米/克镍)	镍颗粒大小 (纳米)
催化剂 1	55	12.0	39.0	78.0	12.0
催化剂 2	54	11.8	42.0	84.0	20.5
催化剂 3	55	12.0	45	90.0	22.0
催化剂 4	60	36.0	59.0	118.0	21.0
催化剂 5	64	40.5	62.4	124.8	13.4
催化剂 6	63	46.0	60.0	120	15.9
催化剂 7	11	5.0	5.2	17.3	3.2

[0020] 【实施例 2】

[0021] 用硝酸在 [H⁺]/[Al₁₀₀H] 摩尔比为 0.25 的条件下,将拟薄水铝石粉胶溶 24 小时,得到氧化铝固含量为 5% 的氧化铝溶胶,保持溶胶温度为 60℃。以摩尔比计,碱式碳酸镍:氨水:碳酸铵=1:6.0:1.5,加入适量的水,得到 0.10 克镍/毫升的镍氨络合液。将镍氨

络合液加入到氧化铝溶胶,利用碳酸铵或者稀硝酸溶液,调节镍铝溶胶的 pH 值,在 95℃下将络合镍离子加热分解 8 小时,再经干燥或过滤即得到相应的催化剂前驱体。催化剂前驱体在 400℃焙烧 4 小时得到氧化型 NiO/Al₂O₃ 催化剂,记为催化剂 4~6,见表 1,催化剂在 1.5 升/分钟纯氢气流中,在 450℃下还原 24 小时,得到金属型 Ni/Al₂O₃ 催化剂。相应催化剂经氮物理吸附得到的物性数据见表 2。催化剂还原度、分散度、活性表面积数据见表 3。

[0022] 【比较例 1】

[0023] 在 1307 毫升浓度为 0.6 摩尔/升的 Al(NO₃)₃·9H₂O 水溶液中加入 0.10 克镍/毫升的硝酸镍水溶液 171 毫升,以 3 摩尔/升的氨水溶液逐滴加入上述混合溶液中,控制最终 pH 值为 8~9,反应温度为 40℃,所得沉淀在母液中陈化 24 小时,经过滤、洗涤、干燥,得到 Ni/Al₂O₃ 催化剂前驱体。催化剂前驱体在 400℃焙烧 4 小时得到氧化型 NiO/Al₂O₃ 催化剂,记为催化剂 7,见表 1。相应催化剂经氮物理吸附得到的物性数据见表 2。催化剂还原度、分散度、活性表面积数据见表 3。

[0024] 【实施例 3】

[0025] 裂解碳九及其以上馏分中芳烃占 65~80%,同时含有大量可聚合的不饱和组分,具体的组分见表 4。本试验例选用该裂解碳九及其以上馏分进行本发明催化剂加氢活性测试。将实施例 1~2 和比较例 1 得到的催化剂在 450℃用氢气还原 24 小时。加氢反应选用绝热固定床反应器,工艺条件为:入口温度 40℃,压力 3.0MPa,新鲜油空速 LHSV = 1.5 小时⁻¹,氢油体积比 H₂/原料油 = 300 : 1。实验结果见表 5。

[0026] 表 4

[0027]

项 目	含量/性能	项 目	含量/性能
饱和烷基苯 (%)	47.0	萘满 (%)	0.5
苯乙烯及其衍生物 (%)	0.8	总芳烃 (%)	73.0
茚及其衍生物 (%)	0.3	活性组分 (%)	45.5
茚满及其衍生物 (%)	19.8	颜色	水白色
双环戊二烯及其衍生物 (%)	19.1	溴价(克溴/100 克油)	32.4
二氢双环戊二烯 (%)	2.1	双烯 (克碘/100 克油)	1.0
四氢双环戊二烯 (%)	5.6	胶质(毫克/100 毫升油)	32
萘 (%)	2.4	密度(克/毫升)	0.92

[0028] 表 5

[0029]

催化剂	入口温度 (°C)	绝热温升 (°C)	产品溴价 (克溴/100 克油)	产品双烯 (克碘/100 克油)	双烯加氢率 (%)	运转时间 (小时)
催化剂 1	40	50	12	0.02	98.0	200
催化剂 2	40	52	13	0.02	98.0	200
催化剂 3	40	55	8	0.02	98.0	200
催化剂 4	40	74	7	0.03	97.0	200
催化剂 5	40	80	9	0.04	96.0	200
催化剂 6	40	85	6	0.04	96.0	200
催化剂 7	40	35	25	0.1	90.0	100