



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112675880 A

(43) 申请公布日 2021.04.20

(21) 申请号 202011572144.6

C10G 47/12 (2006.01)

(22) 申请日 2020.12.27

C10G 45/08 (2006.01)

(71) 申请人 陕西延长石油(集团)有限责任公司

地址 710075 陕西省西安市唐延路61号延  
长石油科研中心

(72) 发明人 杨涛 扈广法 戴鑫 张生娟

黄传峰 杨天华 杨程 朱永红

刘树伟 程秋香 陈茂森

(74) 专利代理机构 西安智大知识产权代理事务

所 61215

代理人 王晶

(51) Int. Cl.

B01J 27/051 (2006.01)

B01J 37/03 (2006.01)

C10G 47/06 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种Mo-Co双金属负载型催化剂及其方法

(57) 摘要

一种Mo-Co双金属负载型催化剂及其方法,所述Mo-Co双金属负载型催化剂包括碳质颗粒载体和过渡金属Mo、Co活性组分,所述碳质颗粒载体比表面为300~1500m<sup>2</sup>/g。本发明解决现有重油加氢过渡金属催化剂存在的制备工艺复杂、制备成本高、加氢活性低的问题。

1. 一种Mo-Co双金属负载型催化剂,其特征在于,所述Mo/Co双金属负载型催化剂包括碳质颗粒载体和过渡金属Mo、Co活性组分,所述碳质颗粒载体比表面为300~1500m<sup>2</sup>/g,合成原料含有醇类。

2. 根据权利要求1所述的一种Mo-Co双金属负载型催化剂,其特征在于,所述Mo/Co双金属负载型催化剂的合成原料主要还包括钼盐、钴盐、碳质颗粒、硫源、酸溶液。

3. 基于权利要求1所述的一种Mo-Co双金属负载型催化剂的合成方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将钼盐、硫源、醇类溶于水中并置于反应发生装置内进行一定时间的反应;

(2) 将碳质颗粒加入至反应发生装置之中进行一定时间的充分混合;

(3) 将酸溶液和钴盐一起加入到反应发生装置中在一定pH环境下进行一定时间的沉淀负载,得到Mo/Co双金属负载型催化剂。

4. 根据权利要求3所述的一种Mo-Co双金属负载型催化剂的合成方法,其特征在于,所述步骤(1)反应时间为10-40min,所述步骤(2)混合时间为10-40min,所述步骤(3)沉淀负载时间为20-80min。

5. 根据权利要求3所述的一种Mo-Co双金属负载型催化剂的合成方法,其特征在于,所述钼盐为钼酸铵、钼酸钾、钼酸钠中的任意一种或多种组合,所述钼盐的加入量按金属钼与碳质颗粒的质量比为0.1~3:100计。

6. 根据权利要求3所述的一种Mo-Co双金属负载型催化剂的合成方法,其特征在于,所述硫源为硫化钠、硫化氢中的任意一种或多种组合,所述硫源中元素硫与钼盐中金属钼的摩尔比按3~6:1计。

7. 根据权利要求3所述的一种Mo-Co双金属负载型催化剂的合成方法,其特征在于,所述醇类包括聚乙二醇、乙二醇、丙醇、乙醇中的任意一种或多种组合;所述醇类的加入量为水的质量的0.1%~1%。

8. 根据权利要求3所述的一种Mo-Co双金属负载型催化剂的合成方法,其特征在于,所述步骤(1)、步骤(2)及步骤(3)均需要搅拌,并有25-85℃的伴热。

9. 根据权利要求3所述的一种Mo-Co双金属负载型催化剂的合成方法,其特征在于,所述酸溶液为盐酸、硝酸、硫酸溶液中的任意一种或几种;所述pH环境为pH值在1-4。

10. 根据权利要求3所述的一种Mo-Co双金属负载型催化剂的合成方法,其特征在于,所述钴盐的加入量按其含有的金属钴与所述钼盐中金属钼摩尔比为1:9-1:2计量。

## 一种Mo-Co双金属负载型催化剂及其方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及重油加氢技术领域,特别涉及一种Mo-Co双金属负载型催化剂及其方法。

### 背景技术

[0002] 随着全球原油重质化、劣质化趋势加剧,以及国内原油进口依存度的增高,石油基重油及煤基油的加氢技术开发成为炼化领域的发展趋势。

[0003] 现在多数分散型催化剂需要额外添加硫化剂进行硫化形成活化态,而硫化剂往往采用硫化氢、工业硫粉或DMDS,这些硫化剂分别存在着剧毒、溶解困难、成本高等不足。此外,重油悬浮床加氢催化剂存在着成本低、活性高不能兼得的矛盾,一般情况下,Fe系分散型催化剂成本低,但加氢活性不强,Mo、Ni、Co等过渡金属油溶性催化剂活性高,但由于有机配体的存在导致成本很高。申请号为201310317514.5的专利,公开了一种油溶性自硫化钼催化剂,其合成步骤包括(1)、在氮气保护下,按顺序将钼源、水、硫化钠、溶剂、无机酸置于容器中,混合搅拌均匀并冷却在5-50℃,反应10-150min;(2)、加入烷基胺和二硫化碳,搅拌均匀,加热至60-200℃反应3-10h;(3)、反应结束后将产物充分冷却后抽滤,用甲醇充分洗涤,干燥得到油溶性自硫化钼催化剂;在一定程度上强化了催化剂的加氢活性,但仍存在合成过程复杂、成本较高的不足。

[0004] 综合来说,目前重油加氢催化剂存在着制备工艺复杂、制备成本高或加氢活性低的情况,导致加氢技术存在装置投资运行成本高、反应工况苛刻、装置操作难度大等情况。

### 发明内容

[0005] 为了克服上述现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种Mo-Co双金属负载型催化剂及其方法,解决现有悬浮床过渡金属催化剂存在的制备工艺复杂、制备成本高、加氢活性低的问题。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采用的技术方案是:

[0007] 一种Mo-Co双金属负载型催化剂,所述Mo/Co双金属负载型催化剂包括碳质颗粒载体和过渡金属Mo、Co活性组分,所述碳质颗粒载体比表面为300~1500m<sup>2</sup>/g,合成原料含有醇类。

[0008] 所述Mo/Co双金属负载型催化剂的合成原料主要还包括钼盐、钴盐、碳质颗粒、硫源、酸溶液。

[0009] 一种Mo-Co双金属负载型催化剂的合成方法,包括以下步骤:

[0010] (1) 将钼盐、硫源、醇类溶于水中并置于反应发生装置内进行一定时间的反应;

[0011] (2) 将碳质颗粒加入至反应发生装置之中进行一定时间的充分混合;

[0012] (3) 将酸溶液和钴盐一起加入到反应发生装置中在一定pH环境下进行一定时间的沉淀负载,得到Mo/Co双金属负载型催化剂。

[0013] 所述步骤(1)反应时间为10-40min,所述步骤(2)混合时间为10-40min,所述步骤

(3) 沉淀负载时间为20-80min。

[0014] 所述钼盐为钼酸铵、钼酸钾、钼酸钠中的任意一种或多种组合,所述钼盐的加入量按金属钼与碳质颗粒的质量比为0.1~3:100计。

[0015] 所述硫源为硫化钠、硫化氢中的任意一种或多种组合,所述硫源中元素硫与钼盐中金属钼的摩尔比按3~6:1计。

[0016] 所述醇类包括聚乙二醇、乙二醇、丙醇、乙醇中的任意一种或多种组合。

[0017] 所述醇类的加入量为水的质量的0.1%~1%。

[0018] 所述步骤(1)、步骤(2)及步骤(3)均需要搅拌,并有25-85℃的伴热。

[0019] 所述酸溶液为盐酸、硝酸、硫酸溶液中的任意一种或几种。

[0020] 所述pH环境为pH值在1-4。

[0021] 所述钴盐的加入量按其含有的金属钴与所述钼盐中金属钼摩尔比为1:9-1:2计量。

[0022] 本发明的有益效果:

[0023] (1) 提供了一种重油加氢领域内合成方法简便的过渡金属催化剂,成本相对较低;

[0024] (2) 根据重油加氢受扩散传质影响的特点,设计了外表面负载的过渡金属催化剂,采用大比表面活性炭,不但活性高而且省去了内扩散过程,提高反应效率,增强吸附焦炭能力;

[0025] (3) 双金属催化剂的设计有效提高了催化剂脱硫水平;

[0026] (4) 为降低重油加氢反应苛刻度提供了有利条件。

### 具体实施方式

[0027] 下面结合实施例对本发明作进一步详细说明。

[0028] 实施例1

[0029] 将0.0185g钼酸铵、0.075g硫化钠加入至装有200g去离子水的反应装置之中,并加入0.2g聚乙二醇,开启搅拌,加热至25℃,反应10min;将比表面为300m<sup>2</sup>/g的碳质颗粒10g加入至反应装置之中进行充分混合,并保持搅拌操作、反应温度25℃;充分混合10min后,将盐酸溶液及0.275g硝酸钴加入至反应装置中,并将pH调节至1,沉淀负载80min。

[0030] 实施例2:

[0031] 将0.745g钼酸钾、0.638g硫化氢加入至装有200g去离子水的反应装置之中,并加入2g乙二醇,开启搅拌,加热至85℃,反应40min;将比表面为1500m<sup>2</sup>/g的碳质颗粒10g加入至反应装置之中进行充分混合,并保持搅拌操作、反应温度85℃;充分混合40min后,将硫酸溶液及1.821g硝酸钴加入至反应装置中,并将pH调节至3,沉淀负载20min。

[0032] 实施例3:

[0033] 将0.504g钼酸钠、2.003g硫化钠加入至装有200g去离子水的反应装置之中,并加入1g乙醇,开启搅拌,加热至40℃,反应30min;将比表面为600m<sup>2</sup>/g的碳质颗粒10g加入至反应装置之中进行充分混合,并保持搅拌操作、反应温度40℃;充分混合20min后,将硝酸溶液及3.637g加入至反应装置中,并将pH调节至4,沉淀负载60min。

[0034] 实施例4:

[0035] 将0.185g钼酸铵、1.258g硫化钠加入至装有200g去离子水的反应装置之中,并加

入1g丙醇,开启搅拌,加热至60℃,反应35min;将比表面为800m<sup>2</sup>/g的碳质颗粒10g加入至反应装置之中进行充分混合,并保持搅拌操作、反应温度60℃;充分混合25min后,将硝酸溶液及1.220g硝酸钴加入至反应装置中,并将pH调节至1,沉淀负载50min。

[0036] 实施例5

[0037] 将实施案例1~4制备的催化剂以金属浓度为200μg·g<sup>-1</sup>加入到Toledo减压渣油中,在反应温度450℃、氢初压9MPa的条件下进行高压釜反应60min后,结果见表2。

[0038] 表1 Toledo减压渣油性质及组成

项目	单位	减压渣油
密度 (20℃)	g/cm <sup>3</sup>	0.9120
灰分	wt%	0.14
残炭	wt%	29.01
甲苯不溶物含量	wt%	0.23
饱和分	wt%	10.69
芳香分	wt%	42.73
胶质	wt%	24.27
沥青质	wt%	15.76
C	wt%	83.53
H	wt%	10.07
N	wt%	0.97
S	wt%	4.32
H/C 原子比	—	1.45

[0041] 表2高压釜反应产物分布情况

	产物分布 /w%	实施例 1 催化剂	实施例 2 催化剂	实施例 3 催化剂	实施例 4 催化剂
	气体收率	8.3	5.38	5.39	5.42
	汽油馏分	7.96	6.81	7.3	7.3
[0042]	柴油馏分	24.89	29.12	29.24	29.23
	蜡油馏分	25.18	30.08	27.75	27.56
	减压尾油	29.05	25.81	27.39	27.49
	焦炭收率	4.62	2.8	2.93	3
	脱硫率	63.47	85.34	82.13	79.56

[0043] 以上所述仅为本发明的个别实施例而已,并不能用来限制本发明,凡在本发明的总体构思之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均在本发明的保护范围之内。