



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105592923 A

(43) 申请公布日 2016. 05. 18

(21) 申请号 201480052589. 8

(22) 申请日 2014. 09. 25

(30) 优先权数据

2013-201800 2013. 09. 27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2016. 03. 24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/075455 2014. 09. 25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02015/046345 JA 2015. 04. 02

(71) 申请人 克斯莫石油株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 大崎贵之 中岛伸昌

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 陈建全

(51) Int. Cl.

*B01J 27/19*(2006. 01)

*B01J 37/04*(2006. 01)

*C10G 45/08*(2006. 01)

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

重质烃油的加氢处理催化剂、重质烃油的加氢处理催化剂的制造方法以及重质烃油的加氢处理方法

(57) 摘要

本发明的目的在于,提供能够提高加氢处理后的重质烃油的贮藏稳定性而不使脱硫活性和脱金属活性降低的加氢处理催化剂以及使用该加氢处理催化剂对重质烃油进行加氢处理的方法;本发明提供一种重质烃油的加氢处理催化剂,其特征在于,将含磷/锌的氧化铝作为载体,该含磷/锌的氧化铝载体含有按以载体为基准且氧化物换算计 0.1 ~ 4 质量%的磷、并且含有按以载体为基准计 1 ~ 12 质量%的氧化锌粒子;在上述载体上担载按以催化剂为基准且氧化物换算计 8 ~ 20 质量%的选自周期表第 6 族金属中的至少一种和按以催化剂为基准且氧化物换算计 2 ~ 6 质量%的选自周期表第 8 ~ 10 族金属中的至少一种;其中,上述氧化锌粒子的平均粒径为 2 ~ 12  $\mu\text{m}$ 。

1. 一种重质烃油的加氢处理催化剂,其特征在于,将含磷/锌的氧化铝作为载体,该含磷/锌的氧化铝载体含有按以载体为基准且氧化物换算计0.1~4质量%的磷、并且含有按以载体为基准计1~12质量%的氧化锌粒子;

在所述载体上担载按以催化剂为基准且氧化物换算计8~20质量%的选自周期表第6族金属中的至少一种和按以催化剂为基准且氧化物换算计2~6质量%的选自周期表第8~10族金属中的至少一种;

其中,所述氧化锌粒子的平均粒径为2~12 $\mu\text{m}$ 。

2. 一种重质烃油的加氢处理催化剂的制造方法,其具有下述工序:

制备氧化铝凝胶的工序;

在所述氧化铝凝胶中混炼磷化合物和锌化合物以使得含有按以载体为基准且氧化物换算计0.1~4质量%的磷并且含有按以载体为基准计1~12质量%的平均粒径为2~12 $\mu\text{m}$ 的氧化锌粒子的工序;

将所得到的混炼物成型,对其进行干燥、烧成,得到含磷/锌的氧化铝载体的工序;以及

在所述含磷/锌的氧化铝载体上担载按以催化剂为基准且氧化物换算计8~20质量%的选自周期表第6族金属中的至少一种和按以催化剂为基准且氧化物换算计2~6质量%的选自周期表第8~10族金属中的至少一种的工序。

3. 一种重质烃油的加氢处理方法,其特征在于,在权利要求1所述的重质烃油的加氢处理催化剂的存在下,在氢分压为3~20MPa、300~420 $^{\circ}\text{C}$ 、液时空速为0.1~3 $\text{h}^{-1}$ 下,进行重质烃油的接触催化反应。

## 重质烃油的加氢处理催化剂、重质烃油的加氢处理催化剂的 制造方法以及重质烃油的加氢处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于通过直接脱硫装置的常压蒸馏残渣油(以下,也称为“AR”)或减压蒸馏残渣油(以下,也称为“VR”)的加氢脱硫且能够使对这些重质烃油进行加氢处理而得到的加氢处理油的贮藏稳定性提高的重质烃油的加氢处理催化剂、该加氢处理催化剂的制造方法以及使用了该加氢处理催化剂的重质烃油的加氢处理方法。

[0002] 本申请基于2013年9月27日在日本申请的特愿2013-201800号主张优先权,在此引用其内容。

### 背景技术

[0003] 在通过常压蒸馏装置对原油进行处理而得到的AR或通过用减压蒸馏装置对AR进一步处理而得到的VR等重质烃油中,含有大量硫化物。将这些重质烃油不进行脱硫处理而作为燃料使用的情况下,大量硫氧化物(SO<sub>x</sub>)向大气中排出,成为环境破坏的一个原因。因此需要降低重质烃油中的硫化物。

[0004] 由上述可知,为了降低重质烃油中的硫化物,有关加氢处理催化剂的高活性化、高寿命化的研究正在积极进行。例如,关于氧化铝系的加氢处理催化剂,公开了:通过在氧化铝载体中含有锌以及磷,作为活性金属的钼的分散状态变得良好,脱硫性能提高(例如,参考专利文献1)。

[0005] 另一方面,关于重质烃油,期待贮藏稳定性的提高。加氢处理后的重质烃油为了考虑到直到出厂的期间、出厂时的作业性而要保持流动性因而进行加热贮藏。另外,制成制品出厂后,直到使用之时有时要长期贮藏。因此,根据热历史和贮藏时的气氛下,有时在贮藏期间产生沉积,成为过滤器闭塞、泵破损等的原因。

[0006] 列举几个产生沉积的主要原因,作为其中之一,可以列举出在重质烃油中所包含的沥青质成分的稳定性。沥青质成分通过被包围在树脂成分中,不会沉积而是分散到重质烃油中。但是,通过加氢处理,树脂成分发生脱离,如果沥青质成分与树脂成分的平衡崩溃,则沥青质成分容易以沉积的形式出现。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2008-290043号公报

### 发明内容

[0010] 发明所要解决的问题

[0011] 本发明的目的在于提供能够提高加氢处理后的重质烃油的贮藏稳定性而不使脱硫活性和脱金属活性降低的加氢处理催化剂、该加氢处理催化剂的制造方法以及使用该加氢处理催化剂对重质烃油进行加氢处理的方法。

[0012] 用于解决问题的手段

[0013] 本发明者们为了实现上述目的进行了深入的研究,结果发现:在重质烃油的加氢处理中,通过使用含有特定量的特定大小的氧化锌粒子的含磷/锌的氧化铝载体上担载加氢活性成分而得到的加氢处理催化剂,能够得到降低了潜在沉积量的加氢处理油,从而完成了本发明。

[0014] 即,本发明涉及下述重质烃油的加氢处理催化剂、重质烃油的加氢处理催化剂的制造方法以及重质烃油的加氢处理方法。

[0015] [1]一种重质烃油的加氢处理催化剂,其特征在于,将含磷/锌的氧化铝作为载体,该含磷/锌的氧化铝载体含有按以载体为基准且氧化物换算计0.1~4质量%的磷、并且含有按以载体为基准计1~12质量%的氧化锌粒子;在上述载体上担载按以催化剂为基准且氧化物换算计8~20质量%的选自周期表第6族金属中的至少一种和按以催化剂为基准且氧化物换算计2~6质量%的选自周期表第8~10族金属中的至少一种;其中,上述氧化锌粒子的平均粒径为2~12 $\mu\text{m}$ 。

[0016] [2]一种重质烃油的加氢处理催化剂的制造方法,其具有下述工序:

[0017] 制备氧化铝凝胶的工序;

[0018] 在上述氧化铝凝胶中混炼磷化合物和锌化合物以使得含有按以载体为基准且氧化物换算计0.1~4质量%的磷和含有按以载体为基准计1~12质量%的平均粒径为2~12 $\mu\text{m}$ 的氧化锌粒子的工序;

[0019] 将所得到的混炼物成型,对其进行干燥、烧成,得到含磷/锌的氧化铝载体的工序;以及

[0020] 在上述含磷/锌的氧化铝载体上担载按以催化剂为基准且氧化物换算计8~20质量%的选自周期表第6族金属中的至少一种和按以催化剂为基准且氧化物换算计2~6质量%的选自周期表第8~10族金属中的至少一种的工序。

[0021] [3]一种重质烃油的加氢处理方法,其特征在于,在上述[1]的重质烃油的加氢处理催化剂的存在下,在氢分压为3~20MPa、温度为300~420 $^{\circ}\text{C}$ 、液时空速为0.1~3 $\text{h}^{-1}$ 下,进行重质烃油的接触催化反应。

[0022] 发明效果

[0023] 本发明的加氢处理催化剂在同时含有磷和特定大小的氧化锌粒子的含磷/锌的氧化铝载体上担载有加氢活性成分,重质烃油的脱硫活性优良。另外,通过使用该加氢处理催化剂进行加氢处理,可以得到难以产生沉积、贮藏稳定性优良的重质烃油。

## 具体实施方式

[0024] <加氢处理催化剂>

[0025] 本发明的加氢处理催化剂以氧化铝作为载体主成分。

[0026] 作为氧化铝,可以使用 $\alpha$ -氧化铝、 $\beta$ -氧化铝、 $\gamma$ -氧化铝、 $\delta$ -氧化铝等各种氧化铝,优选为多孔质且高比表面积氧化铝,其中尤其以 $\gamma$ -氧化铝为宜。

[0027] 另外,作为载体主成分的氧化铝的纯度优选为98质量%以上,更优选为99质量%以上。

[0028] 作为氧化铝中的杂质,可以列举出 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 等,优选这些杂质尽可能少,以杂质总量计优选为2质量%以下,更优选为1质量%以下,以各个成分计优选 $\text{SO}_4^{2-}$ 为

1.5质量%以下,  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 为0.1质量%以下。

[0029] 用于本发明的加氢处理催化剂的载体的氧化铝也可以使选自沸石、氧化硼、二氧化硅以及氧化锆中的一种以上复合化来制成复合化后的氧化铝载体。

[0030] 该复合化后的氧化铝载体中,氧化铝为92~99.9质量%,优选为95~98质量%、选自沸石、氧化硼、二氧化硅以及氧化锆中的一种以上优选为0~8质量%。此时,上述沸石、氧化硼、二氧化硅以及氧化锆的复合化成分通常可以使用用作该种催化剂的载体成分的那些物质。

[0031] 用于本发明的加氢处理催化剂的载体为在氧化铝载体(包括复合化后的氧化铝载体)中还含有锌和磷的含磷/锌的氧化铝载体。

[0032] 锌和磷是为了提高每个活性金属量的脱硫活性以及脱碳渣活性,作为实现活性点的质的提高的成分而添加的,起到精密地制作高活性的NiMoS相、NiWS相等活性金属-硫相的作用。

[0033] 上述含磷/锌的氧化铝载体中的锌的含量按以载体为基准且氧化物换算计为1~12质量%,优选为2~9质量%。另外,按以催化剂为基准且氧化物换算计优选为3~6质量%。锌的含量按以载体为基准计如果为1质量%以上,则能够充分提高周期表第6族金属的硫化度。另外,锌的含量如果为12质量%以下,则难以引起细孔容积和比表面积降低,在周期表第6族金属充分分散的同时,周期表第8~10族金属的硫化度难以降低。

[0034] 此外,本发明中,“周期表第6族金属”(以下,有时称为“第6族金属”)是指长周期型周期表中的第6族金属,“周期表第8~10族金属”(以下,有时称为“第8~10族金属”)是指长周期型周期表中的第8~10族金属。

[0035] 本发明的加氢处理催化剂中,作为锌,使用平均粒径为2~12 $\mu\text{m}$ 、优选为4~10 $\mu\text{m}$ 、更优选为5~9 $\mu\text{m}$ 的氧化锌粒子。载体中含有的氧化锌粒子的平均粒径如果为12 $\mu\text{m}$ 以下,则充分得到与氧化铝的相互作用,能够得到具有充分的贮藏稳定性的加氢处理后的重质烃油。另一方面,载体中含有的氧化锌粒子的平均粒径为2 $\mu\text{m}$ 以上时,在含磷/锌的氧化铝载体的制造时,锌与氧化铝容易混合。

[0036] 此外,本发明以及本申请说明书中,氧化锌粒子的粒径通过基于JIS R1629的激光衍射散射法进行测定,将粒度分布的体积平均作为平均粒径。另外,作为含磷/锌的氧化铝载体中含有的氧化锌粒子,优选纯度为99%以上的粒子。

[0037] 本发明的加氢处理催化剂的载体中的磷的含量按以载体为基准且氧化物换算计为0.1~4质量%,优选为0.5~2.5质量%。另外,作为本发明的加氢处理催化剂,磷的含量按以催化剂为基准且氧化物换算计优选为0.08~3.6质量%。载体中的磷的含量按以载体为基准且氧化物换算计为0.1质量%以上时,第6族金属的硫化度充分地提高。另外,磷的含量如果为4质量%以下,则不会引起细孔容积和比表面积降低,第6族金属充分地分散,因此能够得到磷的添加效果。

[0038] 作为本发明的加氢处理催化剂的载体中含有的磷的原料化合物,可以使用各种化合物。作为磷化合物,可以列举出例如正磷酸、偏磷酸、焦磷酸、三磷酸、四磷酸等,其中,优选为正磷酸。

[0039] 本发明中,关于锌以及磷的含量,“按以载体为基准且氧化物换算计”是指:将载体中所包含的全部元素的质量以各自氧化物的形式计算,相对于其总质量而言锌的氧化物

量以及磷的氧化物质量所占的比例。锌的氧化物质量是换算成氧化锌、磷的氧化物质量是换算成五氧化二磷来分别求得。

[0040] 据认为,锌以及磷向氧化铝载体中的添加会缓和周期表第6族金属或周期表第8~10族金属与载体的相互作用,使第6族金属和第8~10族金属的硫化变得更容易。但是,另一方面,第6族金属或第8~10族金属与载体的相互作用如果变得过弱,则引起活性金属的凝聚,因此需要对锌和磷的添加进行精密的控制。本发明的加氢处理催化剂中,据认为通过精密地控制添加锌和磷,在保持NiMoS相、NiWS相等活性金属-硫相高分散的状态的同时,层叠数等结构形态也被最适化。

[0041] 为了得到用于本发明的加氢处理催化剂的含磷/锌的氧化铝载体,首先,通过常规方法制备氧化铝凝胶。氧化铝的原料只要是包含铝的物质就行,可以使用任意的物质,但优选为硫酸铝、硝酸铝等铝盐。这些氧化铝原料通常以水溶液的形式供应,其浓度没有特别的限定,优选为2~50质量%,更优选为5~40质量%。

[0042] 作为氧化铝凝胶的制备,例如用搅拌釜将硫酸水溶液、铝酸钠、氢氧化铝混合来制备浆料。对所得到的浆料进行利用旋转圆筒型连续真空过滤器实施的水分除去、纯水清洗,得到氧化铝凝胶。接着,对所得到的氧化铝凝胶进行清洗直到滤液中不能检测到 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{Na}^+$ ,然后使该氧化铝凝胶在纯水中混悬来得到均匀的浆料。将所得到的氧化铝凝胶浆料脱水至水分量达到60~90质量%,得到滤饼。

[0043] 本发明的加氢处理催化剂的制造方法中,优选通过压滤机进行该氧化铝凝胶浆料的脱水。通过用压滤机脱水,可以使氧化铝载体的表面状态提高,对后述催化剂活性金属(加氢活性金属)的硫化度的水平提高有益。此外,利用该压滤机的脱水工序优选在制备氧化铝凝胶的工序以及后述的混炼磷化合物和氧化锌粒子的工序中的至少一个工序后进行,也可以在任一个工序后进行。更优选在制备氧化铝凝胶后、磷化合物和氧化锌粒子的混炼前进行。

[0044] 在此,压滤机是使压缩空气或泵压作用于浆料来进行过滤的过滤器,通常也称为压滤器。压滤机中具有板框型和凹板型。板框型压滤器的滤板与滤框交替紧固在端板间,向滤框中压入浆料进行过滤。滤板具有成为滤液流路的凹槽,在炉框上铺炉布。另一方面,凹板型压滤器将滤布与凹板型的滤板交替排列并紧固在与端板之间,构成滤室(参考文献:化学工学便览第715页)。

[0045] 除了该方法之外,作为氧化铝凝胶的制备方法,可以列举出:将包含氧化铝原料的水溶液用铝酸钠、铝酸、氨等中和剂进行中和的方法、与六亚甲基四胺、碳酸钙等沉淀剂混合的方法等。

[0046] 中和剂的使用量没有特别限定,相对于包含氧化铝原料的水溶液与中和剂的总量,优选为30~70质量%。沉淀剂的使用量没有特别限定,相对于包含氧化铝原料的水溶液与沉淀剂的总量,优选为30~70质量%。

[0047] 作为氧化铝载体,在使用沸石等复合化成分和复合化后的氧化铝载体的情况下,首先,通过常规方法制备氧化铝凝胶,对所得到的氧化铝凝胶进行熟化、清洗、脱水干燥、水分调节,然后,通过共沉淀法、混炼法等将氧化铝与复合化成分进行复合化。对复合化后的氧化铝凝胶进行熟化、清洗、脱水干燥、水分调节。在复合化后的氧化铝凝胶的成型前的最终脱水工序中,也优选使用压滤机进行脱水。

[0048] 接着,在所得到的氧化铝凝胶中通过混炼来添加磷化合物和氧化锌粒子。具体而言,在加热至50~90℃的氧化铝凝胶的水分调节物中添加加热至15~90℃的磷化合物水溶液和氧化锌粒子,使用加热捏合机等进行混炼、搅拌,由此得到含磷/锌的氧化铝载体的混炼物。此外,如上所述,可以在将氧化铝凝胶与磷化合物以及锌化合物混炼、搅拌后进行利用压滤机实施的脱水。

[0049] 接着,将所得到的混炼物成型,对其进行干燥、烧成,得到含磷/锌的氧化铝载体。在该混炼物的成型时,可以通过挤出成型、加压成型等各种成型方法进行。

[0050] 另外,在所得到的成型物的干燥时,干燥温度优选为15~150℃,特别优选为80~120℃,干燥时间优选为30分钟以上。在所得到的干燥物的烧成时,烧成温度可以根据需要适当设定,例如为了形成 $\gamma$ -氧化铝,优选在450℃以上进行烧成,进一步优选为480℃~600℃。烧成时间优选为2小时以上,特别优选为3~12小时。

[0051] 本发明的加氢处理催化剂的含磷/锌的氧化铝载体优选得到下述物性值。

[0052] 含磷/锌的氧化铝载体的比表面积以利用氮吸附法(BET法)得到的测定值计优选为200~380m<sup>2</sup>/g,更优选为220~360m<sup>2</sup>/g。比表面积过小时,加氢活性金属的分散性变差,脱硫活性有可能降低;比表面积过大时,细孔直径极端变小,因此催化剂的细孔直径也变小,加氢处理时,硫化合物向催化剂细孔内的扩散变得不充分,脱硫活性有可能降低。通过使含磷/锌的氧化铝载体的比表面积在上述范围内,加氢活性金属的分散性良好,并且能够得到具有充分大小的细孔直径的加氢处理催化剂。

[0053] 含磷/锌的氧化铝载体的通过水银压入法测定的细孔分布中的平均细孔直径优选为5~12nm,更优选为6~10nm。通过使含磷/锌的氧化铝载体的平均细孔直径在上述范围内,在具有充分的细孔内表面积的同时,反应物质在细孔内的扩散性也良好,脱硫反应有效地进行,脱硫活性进一步提高。

[0054] 含磷/锌的氧化铝载体的细孔容积以利用水银压入法得到的测定值计优选为0.4~0.9mL/g,更优选为0.6~0.8mL/g。在细孔容积过小的情况下,通过通常的浸渗法(含浸法)制备催化剂时,进入细孔容积内的溶剂变为少量。溶剂如果为少量,则加氢活性金属化合物的溶解性变差,金属的分散性降低,有可能形成低活性的催化剂。虽然存在为了提高活性金属化合物的溶解性而大量添加硝酸等酸的方法,但如果过量添加,则引起载体的低表面积化,成为脱硫性能降低的主要原因。另一方面,细孔容积过大的情况下,比表面积极端变小,活性金属的分散性有可能降低。通过使含磷/锌的氧化铝载体的细孔容积在上述范围内,在具有充分的比表面积的同时,在细孔容积内进入充分量的溶剂,因此加氢活性金属化合物的溶解性和分散性均变良好,脱硫活性进一步提高。

[0055] 在含磷/锌的氧化铝载体上,以包含按以催化剂为基准且氧化物换算计8~20质量%的选自第6族金属中的至少一种和按以催化剂为基准且氧化物换算计2~5质量%的选自第8~10族金属中的至少一种的方式进行担载,由此能够制造本发明的加氢处理催化剂。

[0056] 在此,关于第6族金属以及第8~10族金属的含量,“按以催化剂为基准且氧化物换算计”是指:以各自的氧化物的形式计算催化剂中所包含的全部元素的质量,相对于该总质量而言各个金属的氧化物质量所占的比例。作为第6族金属以及第8~10族金属的氧化物质量,对于第6族金属而言换算成6价的氧化物来求得,对于第8~10族金属而言换算成2价的氧化物来求得。

[0057] 作为第6族金属,可以列举出钼(Mo)、钨(W)、铬(Cr)等,其中尤其优选每单位质量的活性高的Mo。作为在含磷/锌的氧化铝载体上搭载的Mo化合物,可以列举出三氧化钼、磷钼酸、钼酸铵、钼酸等,优选为磷钼酸、三氧化钼、钼酸铵。

[0058] 含磷/锌的氧化铝载体中的第6族金属的含量按以催化剂为基准且氧化物换算计为8~20质量%,优选为10~16质量%。第6族金属如果为8质量%以上,则可以充分显示出由第6族金属引起的效果,如果为20质量%以下,则第6族金属难以凝聚,活性金属的分散性提高。也就是说,不会发生超过有效地分散的活性金属含量的限度、或催化剂表面积大幅降低,从而能够实现催化剂活性的提高。

[0059] 作为第8~10族金属,可以列举出镍(Ni)、钴(Co)等,其中尤其优选加氢能高且催化剂制备成本低的Ni。作为在含磷/锌的氧化铝载体上搭载的Ni化合物,可以列举出Ni的碳酸盐、乙酸盐、硝酸盐、硫酸盐、氯化物,优选为碳酸盐、乙酸盐,更优选为碳酸盐。

[0060] 在含磷/锌的氧化铝载体中的第8~10族金属的含量按以催化剂为基准且氧化物换算计为2~6质量%,优选为2.5~4.5质量%。第8~10族金属如果为2质量%以上,则充分地得到归属于第8~10族金属的活性点。另一方面,如果为6质量%以下,则第8~10族金属化合物难以凝聚,活性金属的分散性提高。在使用了例如Ni的情况下,难以生成作为不活泼前体的NiO种(在催化剂硫化后和加氢处理中作为NiS种存在)和进入载体的晶格内的Ni尖晶石种,因此出现催化剂活性的提高。

[0061] 关于第6族金属、第8~10族金属的各成分的上述含量,作为加氢活性金属的第6族金属、第8~10族金属的最佳质量比,以 $[\text{第8~10族金属氧化物质量}]/([\text{第8~10族金属氧化物质量}]+[\text{第6族金属氧化物质量}])$ 的值计优选为0.14~0.3。

[0062] 在第8~10族金属相对于第6族金属与第8~10族金属的总量的质量比过小的情况下,据认为是脱硫的活性点的NiMoS相、NiWS相等活性金属-硫相无法充分地生成,脱硫活性有可能不会提高。另外,该质量比过大的情况下,生成与活性无关的无用的金属种(NiS种、进入载体的晶格内的Ni尖晶石种),催化剂活性有可能降低。通过使上述质量比在上述范围内,充分地生成活性金属-硫相,并且能够抑制与活性无关的无用的金属种的生成。

[0063] 作为使含磷/锌的氧化铝载体搭载第6族金属和第8~10族金属的方法,可以为浸渗法、共沉淀法等公知的方法。例如,像在将含磷/锌的氧化铝载体浸渍到含有这些加氢活性金属成分的溶液中的状态下使加氢活性金属成分沉淀的方法那样,也可以采用使含磷/锌的氧化铝载体与含有加氢活性金属成分的溶液接触、从而使加氢活性金属搭载在含磷/锌的氧化铝载体上的浸渗法。此外,作为使含磷/锌的氧化铝载体中浸渗第6族金属以及第8~10族金属成分的方法,可以为使这些各成分同时浸渗的一段浸渗法,也可以为分别浸渗的二段浸渗法。

[0064] 作为使第6族金属、第8~10族金属搭载在含磷/锌的氧化铝载体上的具体方法,可以列举出以下的方法。首先,制备包含第6族金属化合物、第8~10族金属化合物、磷化合物的浸渗用溶液。此外,在金属化合物中含有磷的情况下,不加入磷化合物,或者添加适当量的磷化合物。制备时,为了促进这些化合物的溶解,也可以进行加热(30~100℃)、酸(硝酸、磷酸、有机酸(柠檬酸、乙酸、苹果酸、酒石酸等))的添加。

[0065] 在此,相对于第6族金属而言在载体中混炼的磷的以氧化物换算计的质量比,优选为0.25以下。如果为0.25以下,则催化剂的表面积以及细孔容积不会减少,不仅会抑制催化



剂活性的降低,而且酸量不会增加,能够防止碳析出,由此抑制活性劣化。

[0066] 接着,将制备的浸渗用溶液缓慢添加并浸渗到含磷/锌的氧化铝载体中以使其达到均匀。浸渗时间优选为1分钟~5小时,更优选为5分钟~3小时,温度优选为5~100℃,更优选为10~80℃,气氛没有特别限定,分别适宜为大气中、氮中、真空中。

[0067] 在浸渗承载第6族金属以及第8~10族金属成分后,通常,在氮气流中,空气气流中或者真空中,在常温~80℃下,将水分在一定程度上(LOI(烧失量, Loss on ignition)达到50%以下)除去,用干燥炉在空气气流中,80~150℃下干燥10分钟~10小时。接着,用烧成炉在空气气流中,优选在300~700℃下、更优选在500~650℃下进行优选10分钟~10小时、更优选3小时以上的烧成。

[0068] 对于本发明的加氢处理催化剂,为了提高对于重质烃油的加氢活性、脱硫活性,优选将其比表面积、细孔容积、平均细孔直径以及细孔分布调节至以下的范围内。

[0069] 本发明的加氢处理催化剂的比表面积以利用BET法得到的测定值计优选为180~320m<sup>2</sup>/g,更优选为200~300m<sup>2</sup>/g。比表面积过小时,加氢活性金属的分散性变差,比表面积过大时,细孔直径极端变小,因此催化剂的细孔直径也变小。通过使本发明的加氢处理催化剂的比表面积在上述范围内,能够使加氢活性金属的分散性和加氢处理时硫化物向催化剂细孔内的扩散性这两者变得更加良好。

[0070] 本发明的加氢处理催化剂的细孔容积以利用水银压入法得到的测定值计优选为0.45~0.8mL/g,更优选为0.5~0.7mL/g。在细孔容积过小的情况下,在加氢处理时,硫化物在催化剂细孔内的扩散有可能变得不充分;在细孔容积过大的情况下,比表面积有可能极端变小。通过使本发明的加氢处理催化剂的细孔容积在上述范围内,能够使加氢活性金属的分散性和加氢处理时硫化物向催化剂细孔内的扩散性这两者变得更加良好。

[0071] 本发明的加氢处理催化剂的通过水银压入法测定的细孔分布中的平均细孔直径优选为7~13nm,更优选为7~12nm。通过使本发明的加氢处理催化剂的平均细孔直径在上述范围内,在具有充分的细孔内表面积(即,催化剂的有效比表面积)的同时,反应物质在细孔内的扩散性也良好,能够使脱硫活性进一步提高。

[0072] 另外,为了增加满足上述细孔条件的细孔的有效数,作为本发明的加氢处理催化剂的细孔分布,具有平均细孔直径±1.5nm的细孔直径的细孔的总容积相对于总细孔容积的比例优选为45%以上,更优选为55%以上。

[0073] 另外,作为在本发明的加氢处理催化剂中的加氢活性金属的分布状态,优选为在催化剂中活性金属均匀地分布的匀质型。

[0074] <加氢处理方法>

[0075] 本发明的加氢处理方法为如下方法:在氢分压为3~20MPa、优选为8~19MPa、温度为300~420℃、优选为350~410℃以及LHSV(液时空速)为0.1~3h<sup>-1</sup>、优选为0.15~2h<sup>-1</sup>的条件下,使本发明的加氢处理催化剂与原料油接触,进行加氢处理,降低该原料油中的硫成分。

[0076] 温度如果为300℃以上,则能够充分地发挥催化剂活性、特别是脱金属活性。另一方面,如果为420℃以下,则重质烃油的热裂解适度地进行,难以引起催化剂劣化。

[0077] 氢分压如果为8MPa以上,则加氢反应容易进行,如果为20MPa以下,则能够得到适度的脱金属活性,因此催化剂寿命延长。

[0078] 作为用于本发明的加氢处理方法的重质烃油,可以列举出:从原油通过蒸馏得到的常压蒸馏残渣油、减压蒸馏残渣油、作为热裂解油的减粘裂化油、作为石油以外的重质烃油的沥青砂油、页岩油等、或者它们的混合物等,优选为常压蒸馏残渣油、减压蒸馏残渣油、或者它们的混合油。

[0079] 在将常压蒸馏残渣油与减压蒸馏残渣油混合的情况下,作为混合比例,虽然也根据其性状不同而不同,但通常使用的情况是以减压蒸馏残渣油达到约1~60容量%的方式进行混合。

[0080] 作为用于本发明的加氢处理方法的重质烃油,优选密度为 $0.91\sim 1.10\text{g}/\text{cm}^3$ 、特别是 $0.95\sim 1.05\text{g}/\text{cm}^3$ 、硫成分为2~6质量%、特别是2~5质量%、镍、钒等金属成分为1~1500ppm、特别是20~400ppm、沥青质成分为2~15质量%、特别是3~10质量%的重质烃油。

[0081] 本发明的加氢处理方法中的其他加氢处理条件可以根据所要求的反应程度等来适当选定。例如,氢/油比优选为 $400\sim 3000\text{m}^3/\text{m}^3$ ,更优选为 $500\sim 1800\text{m}^3/\text{m}^3$ 。

[0082] 本发明的加氢处理催化剂通常在使用前(即,进行本发明的加氢处理方法前)、在反应装置中进行硫化处理来活性化。该硫化处理通常在 $200\sim 400^\circ\text{C}$ 、优选为 $250\sim 350^\circ\text{C}$ 、常压或者其以上的氢分压的氢气氛下,使用包含硫化化合物的石油蒸馏物、在该石油蒸馏物中加入二甲基二硫化物或二硫化碳等硫化剂而得到的物质、或硫化氢来进行。

[0083] 在以商业规模进行本发明的加氢处理方法的情况下,可以在反应装置内形成本发明的加氢处理催化剂的催化剂层,在该反应装置内导入原料油,在上述条件下进行加氢反应。

[0084] 该催化剂层可以为固定床、移动床或流化床式中的任意一种。最通常的情况下,为如下方法:在反应装置内形成固定床式催化剂层,使原料油导入反应装置的上部,从上到下通过固定床,从反应装置的下部使生成物流出的方法;或者相反使原料油导入反应装置的下部,从下到上通过固定床,从反应装置的上部使生成物流出的方法。

[0085] 本发明的加氢处理方法可以是将本发明的加氢处理催化剂填充到单独的反应装置中来进行的一段加氢处理方法,也可以是填充到几个反应装置中来进行的多段连续加氢处理方法。

[0086] 实施例

[0087] 接着,通过实施例等对本发明的实施方式及其效果进行更加详细地说明,但本发明不受这些例子的任何限定。

[0088] 将实施例以及比较例中所使用的氧化锌粒子的平均粒径示于表1。此外,氧化锌粒子的粒径通过基于JIS R1629的激光衍射散射法进行测定,将粒度分布的体积平均作为平均粒径。

[0089] 表1

[0090]

	平均粒径( $\mu\text{m}$ )
氧化锌1	5.5
氧化锌2	7.1
氧化锌3	0.5
氧化锌4	15.0

[0091] [实施例1]加氢处理催化剂A的制备

[0092] 首先,进行含磷/锌的氧化铝载体的制备。将12质量%的硫酸水溶液1.5L投入到充入在搅拌釜中的纯水100L中,加热至95℃后,用搅拌桨剧烈搅拌5分钟后,在该搅拌釜中投入氧化铝浓度为70g/L的铝酸钠3.9L,由此制备氢氧化铝,用搅拌桨搅拌24小时。将所得到的浆料投入到过滤器中,进行过滤,除去水分后,将所得到的凝胶使用纯水进行清洗直到滤液中检测不到 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Na}^+$ 。接着,使清洗后的凝胶混悬在纯水中,制成均匀的浆料,将该浆料投入压滤器中。该浆料隔着滤布来沉积在滤板上,通过压榨滤板来进行脱水。

[0093] 在所得到的滤饼中的水分量达到80%的时刻中断过滤。将该滤饼投入加热型捏合机(设定温度为80℃)中,充分进行混炼以使其达到均匀,然后,投入磷酸以及作为氧化锌粒子的氧化锌1,进一步进行混炼以使其达到均匀。进行混炼后将所得到的滤饼投入到挤出成型器中,得到长径为1.3mm、短径为1.1mm的四叶型形状的挤出成型物。将该成型物干燥,接着在600℃下烧成4小时,由此得到含磷/锌的氧化铝载体。所得到的含磷/锌的氧化铝载体含有按以载体为基准且氧化物换算计1.2质量%的磷和按以载体为基准且氧化物换算计4.0质量%的锌,细孔容积为0.73mL/g,比表面积为307m<sup>2</sup>/g,平均细孔直径为7.7nm。

[0094] 在茄型烧瓶中投入上述含磷/锌的氧化铝载体( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基质、直径1.33mm×1.10mm的四叶型成型物)50.00g。将在离子交换水37.6g中溶解了钼酸铵8.76g而得到的溶液滴加到上述含磷/锌的氧化铝载体中后静置,然后,使其干燥后,在500℃下烧成4小时,由此得到担载钼的含磷/锌的氧化铝载体。接着,在上述担载钼的含磷/锌的氧化铝载体上滴加在离子交换水31.8g中溶解了硝酸镍9.27g而得到的溶液后静置,然后,使其干燥后,在650℃下烧成4小时,由此得到催化剂A。

[0095] [实施例2]加氢处理催化剂B的制备

[0096] 除了将氧化锌1更换成氧化锌2以外,与实施例1同样地操作来制备加氢处理催化剂B。

[0097] [比较例1]加氢处理催化剂a的制备

[0098] 除了将氧化锌1更换成氧化锌3以外,与实施例1同样地操作来制备加氢处理催化剂a。

[0099] [比较例2]加氢处理催化剂b的制备

[0100] 除了将氧化锌1更换成氧化锌4以外,与实施例1同样地操作来制备加氢处理催化剂b。

[0101] <载体和催化剂的物理性状以及化学性状>

[0102] 将实施例1、2以及比较例1、2中制备的加氢处理催化剂A、B、a以及b的载体的性状[磷以及锌的含量(按以载体为基准且氧化物换算计)、平均细孔直径、比表面积以及细孔容积]示于表2。

[0103] 将实施例1、2以及比较例1、2中制备的加氢处理催化剂A、B、a以及b的性状[Mo以及Ni的担载量(按以催化剂为基准且氧化物换算计)、磷以及锌的担载量(按以催化剂为基准且氧化物换算计)、平均细孔直径、比表面积、细孔容积以及细孔分布]示于表3。

[0104] 表3中,“活性金属\_活性金属量(质量%)”项中的“Ni/Mo(上段)4/12(下段)”是指:该催化剂含有按以催化剂为基准且氧化物换算计4质量%的Ni、和12质量%的Mo。

[0105] 另外,表3中,“细孔分布”是指具有平均细孔直径±1.5nm的细孔直径的细孔的总

容积相对于总细孔容积的比例。此外,催化剂的物理性状以及化学性状通过以下要领来测定。

[0106] [1]物理性状的分析(比表面积、细孔容积、平均细孔直径以及细孔分布)a)测定方法以及使用设备:

[0107] • 比表面积通过利用氮吸附实施的BET法来测定。氮吸附装置使用日本BEL株式会社制造的表面积测定装置(BELSORP Mini)。

[0108] • 细孔容积、平均细孔直径以及细孔分布通过水银压入法测定。水银压入装置使用孔隙率计(MICROMERITICS AUTO-PORE 9200;岛津制作所制)。

[0109] b)测定原理:

[0110] • 水银压入法基于毛细管现象的定律。在水银和圆筒细孔的情况下,该定律通过下式表示。式中,D为细孔直径、P为施加的压力、 $\gamma$ 为表面张力、 $\theta$ 为接触角。

[0111] 测定作为施加的压力P的函数的进入细孔中的水银体积。此外,催化剂的细孔水银的表面张力设为484达因/厘米,接触角设为130度。

[0112] 式: $D = -\frac{4\gamma \cos\theta}{P}$

[0113] • 细孔容积为相对于进入细孔的每克催化剂的总水银体质量。平均细孔直径为作为P的函数计算出的D的平均值。

[0114] • 细孔分布是将P作为函数计算出的D的分布。

[0115] c)测定步骤:

[0116] 1)打开真空加热脱气装置的电源,确认达到温度为400℃、真空度为 $5 \times 10^{-2}$ 托以下。

[0117] 2)将样品滴定管以空的状态安装在真空加热脱气装置上。

[0118] 3)真空度一达到 $5 \times 10^{-2}$ 托以下,就关闭其旋塞并将该样品滴定管从真空加热脱气装置上卸下,冷却后,测定重量。

[0119] 4)在该样品滴定管中装入试样(载体或催化剂)。

[0120] 5)将带试样的样品滴定管安装到真空加热脱气装置上,真空度达到 $5 \times 10^{-2}$ 托以下后,保持1小时以上。

[0121] 6)将带试样的样品滴定管从真空加热脱气装置上卸下,冷却后,测定重量,求出试样重量。

[0122] 7)将试样装入AUTO-PORE 9200用槽池中。

[0123] 8)通过AUTO-PORE 9200进行测定。

[0124] [2]化学组成的分析

[0125] a)分析方法以及使用设备:

[0126] • 载体以及催化剂的金属分析使用电感耦合等离子体发光分析(ICPS-2000;岛津制作所制)进行。

[0127] • 金属的定量通过绝对标准曲线法进行。

[0128] b)测定步骤:

[0129] 1)在单孔槽中投入试样0.05g、盐酸(50质量%)1mL、氢氟酸一滴以及纯水1mL,加热使其溶解。

[0130] 2)溶解后,将所得到的溶液转移至聚丙烯制量瓶(50mL容积)中,加入纯水,定量至

50mL。

[0131] 3)通过ICPS-2000测定该溶液。

[0132] 表2

	实施例 1	实施例 2	比较例 1	比较例 2
催化剂的种类	催化剂 A	催化剂 B	催化剂 a	催化剂 b
氧化锌	氧化锌 1	氧化锌 2	氧化锌 3	氧化锌 4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (质量%)	1.2	1.1	1.2	1.3
[0133] ZnO(质量%)	4.0	4.0	4.0	4.1
平均细孔直径 (nm)	7.7	7.8	7.8	7.8
比表面积(m <sup>2</sup> /g)	307	311	312	314
细孔容积(mL/g)	0.73	0.72	0.72	0.73

[0134] 表3

[0135]

	实施例 1	实施例 2	比较例 1	比较例 2
催化剂的种类	催化剂 A	催化剂 B	催化剂 a	催化剂 b
氧化锌	氧化锌 1	氧化锌 2	氧化锌 3	氧化锌 4
活性金属	Ni/Mo	Ni/Mo	Ni/Mo	Ni/Mo
活性金属量(质量%)	4/12	4/12	4/12	4/12
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (质量%)	1.0	0.9	1.0	1.1
ZnO(质量%)	3.6	3.6	3.6	3.7
平均细孔直径(nm)	8.6	8.7	8.8	8.8
比表面积(m <sup>2</sup> /g)	262	267	130	270
细孔容积(mL/g)	0.61	0.6	0.6	0.74
细孔分布(%)	0.75	0.74	0.73	0.74

[0136] <重质烃油的加氢处理反应>

[0137] 按以下的要领进行下述性状的常压蒸馏残渣油(AR)的加氢处理。作为加氢处理催化剂,分别使用实施例1、2、比较例1、2中制造的催化剂A、B、a以及b。

[0138] 首先,将加氢处理催化剂填充到高压流通式反应装置中,形成固定床式催化剂层,在下述条件下进行前处理。接着,将加热至反应温度的原料油与含有氢气的气体的混合流体由该反应装置的上部导入,在下述条件下进行脱硫反应和作为裂解反应的加氢反应,使

生成油与气体的混合流体由该反应装置的下部流出,通过气液分离器分离生成油。

[0139] 关于测定方法,密度基于JIS K 2249-1“原油以及石油制品-密度试验方法以及密度·质量·容量换算表(振动式密度试验方法)”,硫成分基于JIS K 2541-4“原油以及石油制品-硫成分试验方法第4部:放射线式激发法”,潜在沉积成分基于JPI-5S-60-2000。具体而言,潜在沉积含量通过以下的方法进行分析。

[0140] <潜在沉积含量的测定步骤>

[0141] 1)取加热至60℃的试样25g加入至三角烧瓶中,安装空气冷凝器,插入到100℃的油浴中,保持24小时。

[0142] 2)将该试样充分振摇后,取样10.5g到玻璃烧杯中。

[0143] 3)将装有试样的玻璃烧杯在100℃下加热10分钟。

[0144] 4)将干燥后的玻璃纤维滤纸(直径为47mm、气孔直径为1.6μm)以3张重叠设置,在用减压泵减压至80kPa的减压过滤器中投入上述试样,30秒后减压至40kPa。

[0145] 5)过滤结束,滤纸表面干燥后,进一步持续减压5分钟。

[0146] 6)减压泵停止后,在用吸气泵抽吸过滤器的同时,用25mL的清洗溶剂(庚烷85mL+甲苯15mL)清洗漏斗和过滤器所有部分。

[0147] 7)进一步用20mL庚烷清洗该滤纸后,取下最上部的滤纸(从上数第1张),用20mL庚烷清洗下部的滤纸。

[0148] 8)将从上数第1张和第2张的滤纸在110℃下干燥20分钟后,自然冷却30分钟。

[0149] 9)测定过滤后的第1张和第2张滤纸相对于过滤前的各自重量增加值,将第1张滤纸的增加重量减去第2张滤纸的增加重量后得到的重量相对于取样重量的百分率作为潜在沉积(质量%)。

[0150] 此外,过滤在25分钟没有结束的情况下,使样品量为5g或者2g再进行测定。

[0151] 镍以及钒的含量基于石油学会标准JPI-5S-62-2000“石油制品金属分析试验法(ICP发光分析法)”。

[0152] 沥青质成分是在试样中加入甲苯后,用纤维素过滤器过滤,回收甲苯不溶解成分。将该不溶性成分作为沥青质成分。

[0153] 树脂成分是在试样中加入甲苯后,用纤维素过滤器过滤,将作为滤液的甲苯溶解成分浓缩。使在该浓缩物中加入庚烷而得到的庚烷溶液在活性氧化铝填充色谱柱中流通,分离成饱和、芳香族、树脂成分,回收树脂成分。

[0154] 催化剂的前处理条件:

[0155] 催化剂的预硫化是通过减压轻油在氢分压为10.3MPa、370℃下进行12小时。然后,更换成活性评价用的原料油。

[0156] 反应条件:

[0157] 反应温度;385℃、

[0158] 压力(氢分压);10.3MPa、

[0159] 液时空速;0.4h<sup>-1</sup>、

[0160] 氢/油比;1690m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>。

[0161] 原料油的性状:

[0162] 油种;中东系原油的常压蒸馏残渣油、

[0163] 密度(15℃);0.9759g/cm<sup>3</sup>、

[0164] 硫成分;3.51质量%、

[0165] 钒;59ppm、

[0166] 镍;11ppm、

[0167] 沥青质成分;2.8质量%。

[0168] 关于催化剂活性,通过以下的方法分析。在385℃下运转反应装置,采集运转开始25天后的生成油,分析其性状(脱硫率(HDS)(%)、脱硫反应速度常数(Ks)、脱硫比活性(%))、脱金属率(HDM))。将结果示于表4。

[0169] [1]脱硫率(HDS)(%):将原料油中的硫成分通过脱硫反应转换成硫化氢,由此将从原料油中消失的硫成分的比例定义为脱硫率,通过以下的式(1)由原料油和生成油的硫分析值来计算。

[0170] [2]脱硫反应速度常数(Ks):相对于生成油的硫成分(Sp)的减少量,将得到2次反应次数的反应速度式的常数作为脱硫反应速度常数(Ks)。通过以下的式(2)来计算。此外,反应速度常数越高,表示催化剂活性越优良。

[0171] [3]脱硫比活性(%):用将催化剂A的脱硫反应速度常数设为100时的相对值表示。通过以下的式(3)来计算。

[0172] [4]脱金属率(HDM)(%):将从原料油中消失的金属成分(镍与钒的合计量)的比例定义为脱金属率,由原料油以及生成油的金属分析值通过以下的式(4)来计算。

[0173] 脱硫率(%) =  $[(S_f - S_p) / S_f] \times 100$  (1)

[0174] 脱硫反应速度常数 =  $[1 / S_p - 1 / S_f] \times (LHSV)$  (2)

[0175] 式中,Sf:原料油中的硫成分(质量%)、

[0176] Sp:生成油中的硫成分(质量%)、

[0177] LHSV:液时空速(h<sup>-1</sup>)。

[0178] 脱硫比活性(%) = (各催化剂的脱硫反应速度常数/催化剂A的脱硫反应速度常数) × 100 (3)

[0179] 脱金属率(%) =  $[(M_f - M_p) / M_f] \times 100$  (4)

[0180] 式中,Mf:原料油中的镍与钒的合计量(质量ppm)、

[0181] Mp:生成油中的镍与钒的合计量(质量ppm)。

[0182] [生成油的分析]

[0183] 将由通过上述加氢处理反应得到的运转天数为第25天的生成油求出的脱硫比活性、脱金属率、树脂成分、沥青质成分、沥青质成分相对于树脂成分的含量比(质量比、[沥青质成分(质量%)]/[树脂成分(质量%)])以及潜在沉积含量的结果示于表4。

[0184] 表4

[0185]

实施例	实施例1	实施例2	比较例1	比较例2
催化剂的种类	催化剂A	催化剂B	催化剂a	催化剂b
脱硫比活性(催化剂A=100)	100	99	97	99
脱金属率(%)	73	74	75	75
树脂成分(质量%)	3.6	3.7	3.1	3.2

沥青质成分(质量%)	2.0	2.0	1.9	2.0
沥青质成分/树脂成分(质量比)	0.56	0.54	0.61	0.63
潜在沉积(质量%)	0.5	0.5	0.9	1.0

[0186] 结果,任意催化剂的脱硫比活性和脱金属率几乎都是相同程度。另一方面,关于生成油中的树脂成分和潜在沉积量,使用催化剂A或催化剂B的情况与使用催化剂a或催化剂b的情况相比,树脂成分多,潜在沉积量明显少。也就是说,使用催化剂A或催化剂B得到的生成油与使用催化剂a或催化剂b得到的生成油相比,难以产生沉积,贮藏稳定性优良。

[0187] 由这些结果可知,通过使用使含磷/锌的氧化铝载体中含有的氧化锌粒子的大小在特定范围内的加氢处理催化剂,能够降低加氢处理后的重质烃油中的潜在沉积的含量,能够提高贮藏稳定性,而不会降低加氢处理催化剂的脱硫活性。

[0188] 产业上的可利用性

[0189] 本发明可以提供能够提高加氢处理后的重质烃油的贮藏稳定性而不使脱硫活性和脱金属活性降低的加氢处理催化剂、该加氢处理催化剂的制造方法以及使用该加氢处理催化剂对重质烃油进行加氢处理的方法。