



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108014838 B

(45)授权公告日 2020.08.18

(21)申请号 201610972040.1

(22)申请日 2016.10.31

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108014838 A

(43)申请公布日 2018.05.11

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号
专利权人 中国石油化工股份有限公司石油
化工科学研究院

(72)发明人 杨清河 辛靖 杨平 李明丰
聂红 赵广乐 王轶凡 董松涛
胡志海

(74)专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司 11283

代理人 刘国平 顾映芬

(51)Int.Cl.
B01J 29/78(2006.01)
B01J 32/00(2006.01)
B01J 35/10(2006.01)
B01J 20/08(2006.01)
B01J 20/18(2006.01)
B01J 20/28(2006.01)
C10G 47/20(2006.01)

审查员 吴小莉

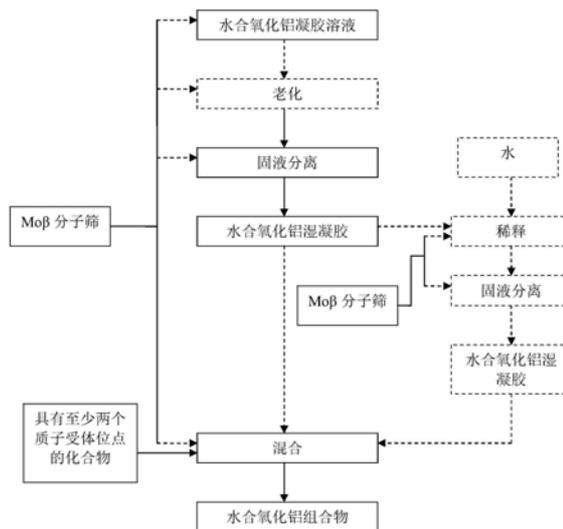
权利要求书8页 说明书31页 附图3页

(54)发明名称

含有Mo β 分子筛的水合氧化铝组合物和成型体及制备方法和应用以及催化剂及制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种水合氧化铝组合物及其制备方法以及成型体及其制备方法和应用,该组合物含有水合氧化铝、Mo β 分子筛以及具有至少两个质子受体位点的化合物,该组合物的 Φ 值为5以下。本发明还公开了以由所述水合氧化铝组合物形成的成型体作为载体的具有加氢催化作用的催化剂及制备方法和加氢裂化方法。本发明以水合氧化铝湿凝胶为起始原料制备得到具有较高强度的成型体,省略了用于干燥水合氧化铝湿凝胶的步骤,简化了总体工艺流程,降低了总体操作能耗,避免了由于采用拟薄水铝石干胶粉作为原料而引发的粉尘污染,极大的改善了作业环境。根据本发明的催化剂在加氢裂化反应中显示出较高的催化活性。



1. 一种水合氧化铝的生产成型方法,该方法包括以下步骤:

(1) 提供一种水合氧化铝凝胶溶液,将所述水合氧化铝凝胶溶液进行洗涤和固液分离,得到第一水合氧化铝湿凝胶,所述固液分离的条件使得所述第一水合氧化铝湿凝胶的*i*值为不低于50%,所述水合氧化铝凝胶溶液为经过老化或者未经过老化的由沉淀法、水解法、种分法和快速脱水法中的一种或两种以上的方法制备得到的反应混合物;

所述*i*值采用以下方法测定:将10g水合氧化铝湿凝胶在120℃于空气气氛中干燥240分钟,将经干燥的样品的质量记为 w_2 ,采用式II计算*i*值,

$$i = \frac{10 - w_2}{10} \times 100\% \quad (\text{式 II});$$

(2) 将所述第一水合氧化铝湿凝胶与具有至少两个质子受体位点的化合物混合,得到水合氧化铝组合物,所述具有至少两个质子受体位点的化合物为葡聚糖、半乳聚糖、甘露聚糖、半乳甘露聚糖、纤维素醚、淀粉、壳多糖、糖胺聚糖和氨基多糖中的一种或两种以上,所述具有至少两个质子受体位点的化合物的用量使得最终制备的组组合物的 ϕ 值为1.2以上且5以下,

所述 ϕ 值采用以下方法测定:将10g组合物在120℃于空气气氛中干燥240分钟,将经干燥的组组合物的质量记为 w_1 ,采用式I计算 ϕ 值,

$$\phi = \frac{10 - w_1}{w_1} \quad (\text{式 I});$$

(3) 将所述水合氧化铝组合物进行成型,得到水合氧化铝成型物;

(4) 将所述水合氧化铝成型物进行干燥,得到水合氧化铝成型体;

(5) 可选地,将至少部分所述水合氧化铝成型体进行焙烧,得到氧化铝成型体;

其中,该方法还包括在步骤(1)和/或步骤(2)中进行混合Mo β 分子筛的操作,以使得所述水合氧化铝组合物含有Mo β 分子筛。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述固液分离的条件使得所述第一水合氧化铝湿凝胶的*i*值为不低于55%。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中,所述固液分离的条件使得所述第一水合氧化铝湿凝胶的*i*值为不低于60%。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述固液分离的条件使得所述第一水合氧化铝湿凝胶的*i*值为不高于95%。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中,所述固液分离的条件使得所述第一水合氧化铝湿凝胶的*i*值为不高于90%。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中,所述固液分离的条件使得所述第一水合氧化铝湿凝胶的*i*值为不高于85%。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中,所述固液分离的条件使得所述第一水合氧化铝湿凝胶的*i*值为不高于82%。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述固液分离的条件使得所述第一水合氧化铝湿凝胶的*i*值为50-95%。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中,所述固液分离的条件使得所述第一水合氧化铝湿

凝胶的*i*值为50-90%。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中,所述固液分离的条件使得所述第一水合氧化铝湿凝胶的*i*值为60-90%。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中,所述固液分离的条件使得所述第一水合氧化铝湿凝胶的*i*值为60-85%。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述固液分离的条件使得所述第一水合氧化铝湿凝胶的*i*值为60-82%。

13. 根据权利要求1-12中任意一项所述的方法,其中,所述第一水合氧化铝湿凝胶为未经历使其*i*值为50%以下的脱水处理的水合氧化铝湿凝胶。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中,所述第一水合氧化铝湿凝胶为未经历使其*i*值为55%以下的脱水处理的水合氧化铝湿凝胶。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中,所述第一水合氧化铝湿凝胶为未经历使其*i*值为60%以下的脱水处理的水合氧化铝湿凝胶。

16. 根据权利要求1-12中任意一项所述的方法,其中,所述固液分离分一次或多次进行,至少最后一次固液分离为加压过滤和/或真空过滤。

17. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述具有至少两个质子受体位点的化合物的用量使得制备的水合氧化铝组合物的 ϕ 值为4.5以下。

18. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述具有至少两个质子受体位点的化合物的用量使得制备的水合氧化铝组合物的 ϕ 值为1.4以上。

19. 根据权利要求18所述的方法,其中,所述具有至少两个质子受体位点的化合物的用量使得制备的水合氧化铝组合物的 ϕ 值为1.5以上。

20. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述具有至少两个质子受体位点的化合物的用量使得制备的水合氧化铝组合物的 ϕ 值为1.4-4.5。

21. 根据权利要求20所述的方法,其中,所述具有至少两个质子受体位点的化合物的用量使得制备的水合氧化铝组合物的 ϕ 值为1.5-4.3。

22. 根据权利要求17-21中任意一项所述的方法,其中,所述水合氧化铝组合合物不含胶溶剂。

23. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述水合氧化铝组合合物中Mo β 分子筛的含量使得以焙烧后的水合氧化铝组合合物的总量为基准,Mo β 分子筛的含量为0.5-90重量%,氧化铝的含量为10-99.5重量%,所述焙烧在600℃的温度下进行,所述焙烧的持续时间为3小时。

24. 根据权利要求23所述的方法,其中,所述水合氧化铝组合合物中Mo β 分子筛的含量使得以焙烧后的水合氧化铝组合合物的总量为基准,Mo β 分子筛的含量为1-80重量%,氧化铝的含量为20-99重量%,所述焙烧在600℃的温度下进行,所述焙烧的持续时间为3小时。

25. 根据权利要求24所述的方法,其中,所述水合氧化铝组合合物中Mo β 分子筛的含量使得以焙烧后的水合氧化铝组合合物的总量为基准,Mo β 分子筛的含量为5-70重量%,氧化铝的含量为30-95重量%,所述焙烧在600℃的温度下进行,所述焙烧的持续时间为3小时。

26. 根据权利要求25所述的方法,其中,所述水合氧化铝组合合物中Mo β 分子筛的含量使得以焙烧后的水合氧化铝组合合物的总量为基准,Mo β 分子筛的含量为10-60重量%,氧化铝的含量为40-90重量%,所述焙烧在600℃的温度下进行,所述焙烧的持续时间为3小时。

27. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述水合氧化铝组合物中,相对于100重量份水合氧化铝湿凝胶,所述具有至少两个质子受体位点的化合物的含量为1-25重量份,所述水合氧化铝湿凝胶以水合氧化铝计。

28. 根据权利要求27所述的方法,其中,所述水合氧化铝组合物中,相对于100重量份水合氧化铝湿凝胶,所述具有至少两个质子受体位点的化合物的含量为2-22重量份,所述水合氧化铝湿凝胶以水合氧化铝计。

29. 根据权利要求28所述的方法,其中,所述水合氧化铝组合物中,相对于100重量份水合氧化铝湿凝胶,所述具有至少两个质子受体位点的化合物的含量为5-20重量份,所述水合氧化铝湿凝胶以水合氧化铝计。

30. 根据权利要求1、17-21和27-29中任意一项所述的方法,其中,所述具有至少两个质子受体位点的化合物为半乳聚糖、甘露聚糖、半乳甘露聚糖和纤维素醚中的一种或两种以上。

31. 根据权利要求30所述的方法,其中,所述纤维素醚为甲基纤维素、羟乙基纤维素和羟丙基纤维素中的一种或两种以上。

32. 根据权利要求1、17-21和27-29中任意一项所述的方法,其中,所述具有至少两个质子受体位点的化合物为半乳甘露聚糖和纤维素醚。

33. 根据权利要求32所述的方法,其中,以所述具有至少两个质子受体位点的化合物的总量为基准,所述半乳甘露聚糖的含量为10-80重量%,所述纤维素醚的含量为20-90重量%。

34. 根据权利要求33所述的方法,其中,以所述具有至少两个质子受体位点的化合物的总量为基准,所述半乳甘露聚糖的含量为15-70重量%,所述纤维素醚的含量为30-85重量%。

35. 根据权利要求34所述的方法,其中,以所述具有至少两个质子受体位点的化合物的总量为基准,所述半乳甘露聚糖的含量为25-60重量%,所述纤维素醚的含量为40-75重量%。

36. 根据权利要求1所述的方法,其中,以所述Mo β 分子筛的总量为基准,所述Mo β 分子筛中以氧化物计的Mo的含量为0.1-10重量%。

37. 根据权利要求36所述的方法,其中,以所述Mo β 分子筛的总量为基准,所述Mo β 分子筛中以氧化物计的Mo的含量为0.2-5重量%。

38. 根据权利要求37所述的方法,其中,以所述Mo β 分子筛的总量为基准,所述Mo β 分子筛中以氧化物计的Mo的含量为0.3-2重量%。

39. 根据权利要求38所述的方法,其中,以所述Mo β 分子筛的总量为基准,所述Mo β 分子筛中以氧化物计的Mo的含量为0.4-1重量%。

40. 根据权利要求1、23-26和36-39中任意一项所述的方法,其中,所述Mo β 分子筛采用包括以下步骤的方法制得:

(I) 将作为母体的 β 分子筛与含Mo化合物混合,得到含有 β 分子筛和含Mo化合物的混合物;

(II) 将步骤(I)得到的混合物在含水蒸气的气氛中进行焙烧,得到的焙烧物为所述Mo β 分子筛。

41. 根据权利要求40所述的方法,其中,步骤(I)中,所述混合包括将 β 分子筛和含Mo化合物进行研磨,得到的研磨物为所述含有 β 分子筛和含Mo化合物的混合物。

42. 根据权利要求40所述的方法,其中,步骤(II)中,所述焙烧在200-700°C的温度下进行,所述焙烧的持续时间为1-24小时,含水蒸气的气体流量为0.3-2标准立方米/(千克·小时)。

43. 根据权利要求42所述的方法,其中,步骤(II)中,所述焙烧在400-650°C的温度下进行,所述焙烧的持续时间为1.5-12小时,含水蒸气的气体流量为0.6-1.5标准立方米/(千克·小时)。

44. 根据权利要求40所述的方法,其中,所述Mo β 分子筛的n值为 $0 < n < 1$,所述n值采用式III计算得到:

$$n = \frac{I}{\alpha \times I_0} \quad (\text{式 III})$$

式III中,I为Mo β 分子筛的傅立叶变换红外光谱谱图中,3610 cm^{-1} 处的吸收峰的强度;
 I_0 为作为母体的 β 分子筛的傅立叶变换红外光谱谱图中,3610 cm^{-1} 处的吸收峰的强度;
 α 为Mo β 分子筛的傅立叶变换红外光谱谱图中3740 cm^{-1} 处的吸收峰强度与作为母体的 β 分子筛的傅立叶变换红外光谱谱图中3740 cm^{-1} 处的吸收峰强度的比值。

45. 根据权利要求44所述的方法,其中, $0.3 \leq n \leq 0.6$ 。

46. 根据权利要求1、17-21、23-29和36-39中任意一项所述的方法,其中,步骤(2)中,所述混合的方法为搅拌和/或捏合。

47. 一种水合氧化铝的生产成型方法,该方法包括以下步骤:

(1) 提供一种水合氧化铝凝胶溶液,将所述水合氧化铝凝胶溶液进行洗涤,得到第一水合氧化铝湿凝胶,所述水合氧化铝凝胶溶液为经过老化或者未经过老化的由沉淀法、水解法、种分法和快速脱水法中的一种或两种以上的方法制备得到的反应混合物;

(2) 采用(2-1)或者(2-2)对第一水合氧化铝湿凝胶进行处理,得到第二水合氧化铝湿凝胶,

(2-1) 将所述第一水合氧化铝湿凝胶与水混合,形成浆液,将所述浆液进行固液分离,得到第二水合氧化铝湿凝胶;

(2-2) 将所述第一水合氧化铝湿凝胶进行固液分离,得到第二水合氧化铝湿凝胶,

(2-1)和(2-2)中,所述固液分离的条件使得所述第二水合氧化铝湿凝胶的i值为不低于50%,

所述i值采用以下方法测定:将10g水合氧化铝湿凝胶在120°C于空气气氛中干燥240分钟,将经干燥的样品的质量记为 w_2 ,采用式II计算i值,

$$i = \frac{10 - w_2}{10} \times 100\% \quad (\text{式 II});$$

(3) 将第二水合氧化铝湿凝胶与具有至少两个质子受体位点的化合物混合,得到水合氧化铝组合物;

(4) 将所述水合氧化铝组合物进行成型,得到水合氧化铝成型物;

(5) 将所述水合氧化铝成型物进行干燥,得到水合氧化铝成型体;

(6) 可选地,将至少部分所述水合氧化铝成型体进行焙烧,得到氧化铝成型体;

其中,该方法还包括在步骤(1)、步骤(2)和步骤(3)中的一个、两个或者三个中进行混合Mo β 分子筛的操作,以使得所述水合氧化铝组合物含有Mo β 分子筛。

48. 根据权利要求47所述的方法,其中,步骤(2-1)和(2-2)中,所述固液分离的条件使得所述第二水合氧化铝湿凝胶的*i*值为不低于55%。

49. 根据权利要求48所述的方法,其中,步骤(2-1)和(2-2)中,所述固液分离的条件使得所述第二水合氧化铝湿凝胶的*i*值为不低于60%。

50. 根据权利要求47所述的方法,其中,步骤(2-1)和(2-2)中,所述固液分离的条件使得所述第二水合氧化铝湿凝胶的*i*值为不高于95%。

51. 根据权利要求50所述的方法,其中,步骤(2-1)和(2-2)中,所述固液分离的条件使得所述第二水合氧化铝湿凝胶的*i*值为不高于90%。

52. 根据权利要求51所述的方法,其中,步骤(2-1)和(2-2)中,所述固液分离的条件使得所述第二水合氧化铝湿凝胶的*i*值为不高于85%。

53. 根据权利要求52所述的方法,其中,步骤(2-1)和(2-2)中,所述固液分离的条件使得所述第二水合氧化铝湿凝胶的*i*值为不高于82%。

54. 根据权利要求47所述的方法,其中,所述固液分离的条件使得所述第二水合氧化铝湿凝胶的*i*值为50-95%。

55. 根据权利要求54所述的方法,其中,所述固液分离的条件使得所述第二水合氧化铝湿凝胶的*i*值为50-90%。

56. 根据权利要求55所述的方法,其中,所述固液分离的条件使得所述第二水合氧化铝湿凝胶的*i*值为60-90%。

57. 根据权利要求56所述的方法,其中,所述固液分离的条件使得所述第二水合氧化铝湿凝胶的*i*值为60-85%。

58. 根据权利要求57所述的方法,其中,所述固液分离的条件使得所述第二水合氧化铝湿凝胶的*i*值为60-82%。

59. 根据权利要求47-58中任意一项所述的方法,其中,所述第二水合氧化铝湿凝胶为未经历使其*i*值为50%以下的脱水处理的水合氧化铝湿凝胶。

60. 根据权利要求59所述的方法,其中,所述第二水合氧化铝湿凝胶为未经历使其*i*值为55%以下的脱水处理的水合氧化铝湿凝胶。

61. 根据权利要求60所述的方法,其中,所述第二水合氧化铝湿凝胶为未经历使其*i*值为60%以下的脱水处理的水合氧化铝湿凝胶。

62. 根据权利要求47-58中任意一项所述的方法,其中,所述固液分离分一次或多次进行,至少最后一次固液分离为加压过滤和/或真空过滤。

63. 根据权利要求47所述的方法,其中,所述具有至少两个质子受体位点的化合物的用量使得制备的水合氧化铝组合物的 ϕ 值为4.5以下。

64. 根据权利要求47所述的方法,其中,所述具有至少两个质子受体位点的化合物的用量使得制备的水合氧化铝组合物的 ϕ 值为1.4以上。

65. 根据权利要求64所述的方法,其中,所述具有至少两个质子受体位点的化合物的用量使得制备的水合氧化铝组合物的 ϕ 值为1.5以上。

66. 根据权利要求47所述的方法,其中,所述具有至少两个质子受体位点的化合物的用量使得制备的水合氧化铝组合物的 ϕ 值为1.4-4.5。

67. 根据权利要求66所述的方法,其中,所述具有至少两个质子受体位点的化合物的用量使得制备的水合氧化铝组合物的 ϕ 值为1.5-4.3。

68. 根据权利要求63-67中任意一项所述的方法,其中,所述水合氧化铝组合物不含胶溶剂。

69. 根据权利要求47所述的方法,其中,所述水合氧化铝组合物中Mo β 分子筛的含量使得以焙烧后的水合氧化铝组合物的总量为基准,Mo β 分子筛的含量为0.5-90重量%,氧化铝的含量为10-99.5重量%,所述焙烧在600°C的温度下进行,所述焙烧的持续时间为3小时。

70. 根据权利要求69所述的方法,其中,所述水合氧化铝组合物中Mo β 分子筛的含量使得以焙烧后的水合氧化铝组合物的总量为基准,Mo β 分子筛的含量为1-80重量%,氧化铝的含量为20-99重量%,所述焙烧在600°C的温度下进行,所述焙烧的持续时间为3小时。

71. 根据权利要求70所述的方法,其中,所述水合氧化铝组合物中Mo β 分子筛的含量使得以焙烧后的水合氧化铝组合物的总量为基准,Mo β 分子筛的含量为5-70重量%,氧化铝的含量为30-95重量%,所述焙烧在600°C的温度下进行,所述焙烧的持续时间为3小时。

72. 根据权利要求71所述的方法,其中,所述水合氧化铝组合物中Mo β 分子筛的含量使得以焙烧后的水合氧化铝组合物的总量为基准,Mo β 分子筛的含量为10-60重量%,氧化铝的含量为40-90重量%,所述焙烧在600°C的温度下进行,所述焙烧的持续时间为3小时。

73. 根据权利要求47所述的方法,其中,所述水合氧化铝组合物中,相对于100重量份水合氧化铝湿凝胶,所述具有至少两个质子受体位点的化合物的含量为1-25重量份,所述水合氧化铝湿凝胶以水合氧化铝计。

74. 根据权利要求73所述的方法,其中,所述水合氧化铝组合物中,相对于100重量份水合氧化铝湿凝胶,所述具有至少两个质子受体位点的化合物的含量为2-22重量份,所述水合氧化铝湿凝胶以水合氧化铝计。

75. 根据权利要求74所述的方法,其中,所述水合氧化铝组合物中,相对于100重量份水合氧化铝湿凝胶,所述具有至少两个质子受体位点的化合物的含量为5-20重量份,所述水合氧化铝湿凝胶以水合氧化铝计。

76. 根据权利要求47、63-67和73-75中任意一项所述的方法,其中,所述具有至少两个质子受体位点的化合物为半乳聚糖、甘露聚糖、半乳甘露聚糖和纤维素醚中的一种或两种以上。

77. 根据权利要求76所述的方法,其中,所述纤维素醚为甲基纤维素、羟乙基纤维素和羟丙基纤维素中的一种或两种以上。

78. 根据权利要求47、63-67和73-75中任意一项所述的方法,其中,所述具有至少两个质子受体位点的化合物为半乳甘露聚糖和纤维素醚。

79. 根据权利要求78所述的方法,其中,以所述具有至少两个质子受体位点的化合物的总量为基准,所述半乳甘露聚糖的含量为10-80重量%,所述纤维素醚的含量为20-90重量%。

80. 根据权利要求79所述的方法,其中,以所述具有至少两个质子受体位点的化合物的总量为基准,所述半乳甘露聚糖的含量为15-70重量%,所述纤维素醚的含量为30-85重

量%。

81. 根据权利要求80所述的方法,其中,以所述具有至少两个质子受体位点的化合物的总量为基准,所述半乳甘露聚糖的含量为25-60重量%,所述纤维素醚的含量为40-75重量%。

82. 根据权利要求47所述的方法,其中,以所述Moβ分子筛的总量为基准,所述Moβ分子筛中以氧化物计的Mo的含量为0.1-10重量%。

83. 根据权利要求82所述的方法,其中,以所述Moβ分子筛的总量为基准,所述Moβ分子筛中以氧化物计的Mo的含量为0.2-5重量%。

84. 根据权利要求83所述的方法,其中,以所述Moβ分子筛的总量为基准,所述Moβ分子筛中以氧化物计的Mo的含量为0.3-2重量%。

85. 根据权利要求84所述的方法,其中,以所述Moβ分子筛的总量为基准,所述Moβ分子筛中以氧化物计的Mo的含量为0.4-1重量%。

86. 根据权利要求47、69-72和82-85中任意一项所述的方法,其中,所述Moβ分子筛采用包括以下步骤的方法制得:

(I) 将作为母体的β分子筛与含Mo化合物混合,得到含有β分子筛和含Mo化合物的混合物;

(II) 将步骤(I)得到的混合物在含水蒸气的气氛中进行焙烧,得到的焙烧物为所述Moβ分子筛。

87. 根据权利要求86所述的方法,其中,步骤(I)中,所述混合包括将β分子筛和含Mo化合物进行研磨,得到的研磨物为所述含有β分子筛和含Mo化合物的混合物。

88. 根据权利要求86所述的方法,其中,步骤(II)中,所述焙烧在200-700℃的温度下进行,所述焙烧的持续时间为1-24小时,含水蒸气的气体流量为0.3-2标准立方米/(千克·小时)。

89. 根据权利要求88所述的方法,其中,步骤(II)中,所述焙烧在400-650℃的温度下进行,所述焙烧的持续时间为1.5-12小时;含水蒸气的气体流量为0.6-1.5标准立方米/(千克·小时)。

90. 根据权利要求86所述的方法,其中,所述Moβ分子筛的n值为 $0 < n < 1$,所述n值采用式III计算得到:

$$n = \frac{I}{\alpha \times I_0} \quad (\text{式 III})$$

式III中,I为Moβ分子筛的傅立叶变换红外光谱谱图中,3610 cm^{-1} 处的吸收峰的强度;
 I_0 为作为母体的β分子筛的傅立叶变换红外光谱谱图中,3610 cm^{-1} 处的吸收峰的强度;
 α 为Moβ分子筛的傅立叶变换红外光谱谱图中3740 cm^{-1} 处的吸收峰强度与作为母体的β分子筛的傅立叶变换红外光谱谱图中3740 cm^{-1} 处的吸收峰强度的比值。

91. 根据权利要求90所述的方法,其中, $0.3 \leq n \leq 0.6$ 。

92. 根据权利要求47、63-67、69-75和82-85中任意一项所述的方法,其中,步骤(3)中,所述混合的方法为搅拌和/或捏合。

93. 一种由权利要求1-92中任意一项所述的方法制备的成型体。

94. 根据权利要求93所述的成型体,其中,该成型体的径向压碎强度为10-50N/mm。

95. 根据权利要求94所述的成型体,其中,该成型体的径向压碎强度为20-35N/mm。

96. 权利要求93-95中任意一项所述的成型体作为载体或者吸附剂的应用。

97. 根据权利要求96所述的应用,其中,所述载体为负载型催化剂的载体。

98. 根据权利要求97所述的应用,其中,所述载体为负载型加氢催化剂的载体。

99. 一种具有加氢催化作用的催化剂,该催化剂含有载体以及负载在所述载体上的第VIII族金属元素和第VIB族金属元素,其中,所述载体为权利要求93-95中任意一项所述的成型体。

100. 根据权利要求99所述的催化剂,其中,以所述催化剂的总量为基准,以氧化物计,所述第VIII族金属元素的含量为1-10重量%,以氧化物计,所述第VIB族金属元素的含量为5-50重量%。

101. 根据权利要求100所述的催化剂,其中,以所述催化剂的总量为基准,以氧化物计,所述第VIII族金属元素的含量为1.5-8重量%,以氧化物计,所述第VIB族金属元素的含量为10-35重量%。

102. 根据权利要求101所述的催化剂,其中,以所述催化剂的总量为基准,以氧化物计,所述第VIII族金属元素的含量为2-6重量%,以氧化物计,所述第VIB族金属元素的含量为20-30重量%。

103. 一种具有加氢催化作用的催化剂的制备方法,该方法包括在载体上负载第VIII族金属元素和第VIB族金属元素,其中,该方法还包括采用权利要求1-92中任意一项所述的方法制备作为载体的水合氧化铝成型体或者氧化铝成型体。

104. 根据权利要求103所述的制备方法,其中,含第VIII族金属元素的化合物以及含第VIB族金属元素的化合物在载体上的负载量使得,以最终制备的催化剂的总量为基准,以氧化物计,所述第VIII族金属元素的含量为1-10重量%,以氧化物计,所述第VIB族金属元素的含量为5-50重量%。

105. 根据权利要求104所述的制备方法,其中,含第VIII族金属元素的化合物以及含第VIB族金属元素的化合物在载体上的负载量使得,以最终制备的催化剂的总量为基准,以氧化物计,所述第VIII族金属元素的含量为1.5-8重量%,以氧化物计,所述第VIB族金属元素的含量为10-35重量%。

106. 根据权利要求105所述的制备方法,其中,含第VIII族金属元素的化合物以及含第VIB族金属元素的化合物在载体上的负载量使得,以最终制备的催化剂的总量为基准,以氧化物计,所述第VIII族金属元素的含量为2-6重量%,以氧化物计,所述第VIB族金属元素的含量为20-30重量%。

107. 一种加氢裂化方法,该方法包括在加氢裂化条件下,将烃油与加氢裂化催化剂接触,其中,所述加氢裂化催化剂为权利要求99-102中任意一项所述的催化剂或者由权利要求103-106中任意一项所述的方法制备的催化剂。

含有Mo β 分子筛的水合氧化铝组合物和成型体及制备方法和应用以及催化剂及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及氧化铝成型技术领域,具体地,本发明涉及一种水合氧化铝组合物及其制备方法,本发明还涉及由所述水合氧化铝组合物形成的水合氧化铝成型体和氧化铝成型体,本发明进一步涉及一种以由所述水合氧化铝组合物形成的成型体作为载体的具有加氢催化作用的催化剂及其制备方法和采用该催化剂的加氢裂化方法。

背景技术

[0002] 在传统方法中,含有Mo β 分子筛的氧化铝成型体、特别是含有Mo β 分子筛的 γ -氧化铝成型体,因其具有较好的孔结构、适宜的比表面和较高的耐热稳定性,常作为吸附剂或负载型催化剂的载体使用。这种氧化铝通常由干燥后的水合氧化铝,如拟薄水铝石等经成型、干燥后、再高温焙烧得到。

[0003] 基于上述认识,如图1所示,制备得到的水合氧化铝湿凝胶需要进行干燥,得到拟薄水铝石干胶粉,然后以拟薄水铝石干胶粉作为起点,加入Mo β 分子筛、助挤剂以及可选的化学胶溶剂(无机酸和/或有机酸),经混捏后成型,成型物经过干燥和可选的焙烧后作为吸附剂或载体使用。这种制备方法的主要问题是粉尘污染较大且能耗高。

[0004] 为了降低粉尘污染,改善作业环境,研究人员意识到应当改变成型所用的原料,开始尝试将水合氧化铝湿凝胶或者半干燥的拟薄水铝石作为原料制备氧化铝成型物。

[0005] US4613585公开了一种制备氧化铝催化剂载体的方法,该方法包括以下步骤:

[0006] (a) 将硫酸铝溶液和铝酸钠溶液同时倒入装有去离子水的容器中,使硫酸铝溶液和铝酸钠溶液进行反应,反应条件为pH6.0-8.5,温度为50-65 $^{\circ}$ C,由此制备第一含有无定形氢氧化铝的水浆液;

[0007] (b) 向第一水浆液中添加铝酸钠水溶液,所述铝酸钠水溶液的添加量足以中和所述第一水浆液,步骤(a)和步骤(b)中使用的铝酸钠溶液的总量相当于步骤(a)中使用的硫酸铝的量的化学当量的0.95-1.05,由此制备第二水浆液,所述第二水浆液的Al₂O₃浓度为7wt%或更高;

[0008] (c) 过滤出第二水浆液中的无定形氢氧化铝,得到滤饼,首先用稀的氨水洗涤得到的滤饼,然后用稀硝酸溶液进行洗涤,最后再用稀的氨水进行洗涤,以除去硫酸根阴离子和钠阳离子杂质,同时调整滤饼的pH在7.5-10.5范围内;

[0009] (d) 然后,不用老化该滤饼,在压滤机上将该滤饼脱水,并将其Al₂O₃的含量提高至28-35wt%,并在pH为7.5-10.5的范围内,在一个自清洁型的混合器中捏合该滤饼,停留时间为10s或更长,使拟薄水铝石颗粒在短时间内长大,由此得到含有这些颗粒的团状物;

[0010] (e) 将步骤(d)得到的团状物挤出形成挤出物,然后干燥和焙烧得到挤出物。

[0011] 从US4613585公开的方法来看,尽管该方法可以将水合氧化铝湿凝胶成型,但是从无定形氢氧化铝的制备条件到捏合设备及捏合条件都有限制,导致工艺操作复杂。并且,由该方法制备的载体应该不会具有很高的强度,很难满足工业应用的要求,其原因在于由该

方法制备的挤出物中自由水的含量高,经干燥和焙烧得到的挤出物疏松。同时,采用该方法制备载体,很难对载体的孔结构进行调控,从而很难满足多种使用场合的需求。

[0012] CN103769118A公开了一种重油加氢催化剂,包括载体和活性成分,载体为氧化铝,活性组分为第VIII族和/或VIB族的金属,其中VIII族金属为Co或Ni,VIB族金属为Mo或W,其中,所述氧化铝载体用干基含量为50%以下的拟薄水铝石成型制备。所述干基含量为50%以下的拟薄水铝石的制备过程包括:(1)铝盐溶液与沉淀剂进行中和成胶反应;(2)过滤回收成胶反应的固体产物;(3)固体产物经干燥后得到干基含量为50%以下。

[0013] CN103769118A采用干基含量为50%以下的拟薄水铝石制备氧化铝载体,干基含量为50%以下的拟薄水铝石则是将从成胶反应得到的混合物中分离出来的固体产物进行干燥而得到的,实际操作过程中,这是一个很难实行的方法,主要原因如下:

[0014] (1)未完全干燥的拟薄水铝石粘性较强,转移困难,极易造成二次粉尘污染;

[0015] (2)干燥都是从表面开始的,对从成胶反应得到的混合物中分离出来的湿的固体产物进行的干燥属于不完全干燥,因此存在夹心饼干现象,即部分拟薄水铝石的表面被干燥(即,被干燥的表面基本不含自由水),而内部仍然保持湿的状态(即,对于未被干燥的内部,自由水的含量基本保持干燥前的水平),由于表面被干燥,因此形成硬质颗粒,向这种未完全干透的拟薄水铝石中加入胶溶剂和/或粘结剂等经捏合后成型时,在干燥过程形成的硬质颗粒在挤出的过程中极易导致堵塞,影响生产效率;

[0016] (3)很难稳定控制拟薄水铝石的干基,干基不稳定会对成型造成很大的干扰,使成型过程也非常不稳定,造成不合格产品量增加,生产效率低下;

[0017] (4)CN103769118A在成型时采用常规的成型工艺,然而由于其采用的拟薄水铝石的干基(为35%-50%)远低于常规的干基含量(为70%左右),即水含量高,在挤出成型过程基本上不会产生挤出压力,因此挤出物经干燥焙烧后得到的载体基本没有机械强度,只要施加一点外力,就会粉化,不具备工业应用的可能性,这是该技术面临的最大问题。

[0018] 综上所述,如何在确保能得到满足工业使用要求的含有Mo β 分子筛的氧化铝载体的前提下,简化含有Mo β 分子筛的氧化铝载体的制备工艺流程并降低操作能耗,同时减轻含有Mo β 分子筛的氧化铝载体制备工艺过程中的粉尘污染仍然是一个亟待解决的技术问题。

发明内容

[0019] 本发明的目的在于简化含有Mo β 分子筛的氧化铝载体的制备工艺流程,减轻含有Mo β 分子筛的氧化铝载体制备工艺过程中的粉尘污染,同时制备的载体还能满足工业使用要求。

[0020] 针对US4613585和CN103769118A在制备氧化铝载体时所面临的问题,本发明的发明人独辟蹊径,将分子结构中含有至少两个质子受体位点的化合物与直接来自于合成反应的水合氧化铝湿凝胶混合,形成的混合物不仅能够成型,而且经干燥以及可选的焙烧而得到的成型体能具有满足工业要求的强度。在此基础上完成了本发明。

[0021] 根据本发明的第一个方面,本发明提供了一种水合氧化铝组合物,该组合物含有水合氧化铝、Mo β 分子筛以及具有至少两个质子受体位点的化合物,

[0022] 所述组合物的 ϕ 值为5以下,所述 ϕ 值采用以下方法测定:将10g所述组合物在120℃于空气气氛中干燥240分钟,将经干燥的组合物的质量记为 w_1 ,采用式I计算 ϕ 值,

$$[0023] \quad \varphi = \frac{10 - w_1}{w_1} \quad (\text{式 I}).$$

[0024] 根据本发明的第二个方面,本发明提供了一种水合氧化铝组合物的制备方法,该方法包括将一种原料组合物中的各组分混合,得到所述水合氧化铝组合物,所述原料组合物含有水合氧化铝湿凝胶、Mo β 分子筛以及具有至少两个质子受体位点的化合物,所述水合氧化铝湿凝胶的*i*值为不低于50%,所述具有至少两个质子受体位点的化合物的用量使得最终制备的组合物的 φ 值为5以下,

[0025] 所述*i*值采用以下方法测定:将10g水合氧化铝湿凝胶在120℃于空气气氛中干燥240分钟,将经干燥的样品的质量记为 w_2 ,采用式II计算*i*值,

$$[0026] \quad i = \frac{10 - w_2}{10} \times 100\% \quad (\text{式 II})$$

[0027] 所述 φ 值采用以下方法测定:将10g组合物在120℃于空气气氛中干燥240分钟,将经干燥的组合物的质量记为 w_1 ,采用式I计算 φ 值,

$$[0028] \quad \varphi = \frac{10 - w_1}{w_1} \quad (\text{式 I}).$$

[0029] 根据本发明的第三个方面,本发明提供了一种由本发明第二个方面所述的方法制备的水合氧化铝组合物。

[0030] 根据本发明的第四个方面,本发明提供了一种水合氧化铝成型体,该水合氧化铝成型体由本发明第一个方面所述的水合氧化铝组合物或者本发明第三个方面所述的水合氧化铝组合物形成。

[0031] 根据本发明的第五个方面,本发明提供了一种水合氧化铝成型体的制备方法,该方法包括将本发明第一个方面所述的水合氧化铝组合物或者本发明第三个方面所述的水合氧化铝组合物进行成型,将得到的成型物进行干燥。

[0032] 根据本发明的第六个方面,本发明提供了一种由本发明第五个方面所述的方法制备的水合氧化铝成型体。

[0033] 根据本发明的第七个方面,本发明提供了一种氧化铝成型体,该氧化铝成型体由本发明第一个方面所述的水合氧化铝组合物或者本发明第三个方面所述的水合氧化铝组合物形成。

[0034] 根据本发明的第八个方面,本发明提供了一种氧化铝成型体的制备方法,该方法包括将本发明第一个方面所述的水合氧化铝组合物或者本发明第三个方面所述的水合氧化铝组合物进行成型,将得到的成型物进行干燥和焙烧。

[0035] 根据本发明的第九个方面,本发明提供了一种由本发明第八个方面所述的方法制备的氧化铝成型体。

[0036] 根据本发明的第十个方面,本发明提供了一种水合氧化铝的生产成型方法,该方法包括以下步骤:

[0037] (1) 提供一种水合氧化铝凝胶溶液,将所述水合氧化铝凝胶溶液进行洗涤和固液分离,得到第一水合氧化铝湿凝胶,所述固液分离的条件使得所述第一水合氧化铝湿凝胶的*i*值为不低于50%;

[0038] 所述*i*值采用以下方法测定：将10g水合氧化铝湿凝胶在120℃于空气气氛中干燥240分钟，将经干燥的样品的质量记为 w_2 ，采用式II计算*i*值，

$$[0039] \quad i = \frac{10 - w_2}{10} \times 100\% \quad (\text{式 II})$$

[0040] (2) 采用本发明第二个方面所述的方法将所述第一水合氧化铝湿凝胶与具有至少两个质子受体位点的化合物混合，得到水合氧化铝组合物；

[0041] (3) 将所述水合氧化铝组合物进行成型，得到水合氧化铝成型物；

[0042] (4) 将所述水合氧化铝成型物进行干燥，得到水合氧化铝成型体；

[0043] (5) 可选地，将至少部分所述水合氧化铝成型体进行焙烧，得到氧化铝成型体；

[0044] 其中，该方法还包括在步骤(1)和/或步骤(2)中进行混合Mo β 分子筛的操作，以使得所述水合氧化铝组合物含有Mo β 分子筛。

[0045] 根据本发明的第十一个方面，本发明提供了一种水合氧化铝的生产成型方法，该方法包括以下步骤：

[0046] (1) 提供一种水合氧化铝凝胶溶液，将所述水合氧化铝凝胶溶液进行洗涤，得到第一水合氧化铝湿凝胶；

[0047] (2) 采用(2-1)或者(2-2)对第一水合氧化铝湿凝胶进行处理，得到第二水合氧化铝湿凝胶，

[0048] (2-1) 将所述第一水合氧化铝湿凝胶与水混合，形成浆液，将所述浆液进行固液分离，得到第二水合氧化铝湿凝胶；

[0049] (2-2) 将所述第一水合氧化铝湿凝胶进行固液分离，得到第二水合氧化铝湿凝胶，

[0050] (2-1)和(2-2)中，所述固液分离的条件使得所述第二水合氧化铝湿凝胶的*i*值为不低于50%，

[0051] 所述*i*值采用以下方法测定：将10g水合氧化铝湿凝胶在120℃于空气气氛中干燥240分钟，将经干燥的样品的质量记为 w_2 ，采用式II计算*i*值，

$$[0052] \quad i = \frac{10 - w_2}{10} \times 100\% \quad (\text{式 II})$$

[0053] (3) 采用本发明第二个方面所述的方法将第二水合氧化铝湿凝胶与具有至少两个质子受体位点的化合物混合，得到水合氧化铝组合物；

[0054] (4) 将所述水合氧化铝组合物进行成型，得到水合氧化铝成型物；

[0055] (5) 将所述水合氧化铝成型物进行干燥，得到水合氧化铝成型体；

[0056] (6) 可选地，将至少部分所述水合氧化铝成型体进行焙烧，得到氧化铝成型体；

[0057] 其中，该方法还包括在步骤(1)、步骤(2)和步骤(3)中的一个、两个或者三个中进行混合Mo β 分子筛的操作，以使得所述水合氧化铝组合物含有Mo β 分子筛。

[0058] 根据本发明的第十二个方面，本发明提供了一种由本发明第十个方面或者第十一个方面所述的方法制备的成型体。

[0059] 根据本发明的第十三个方面，本发明提供了根据本发明水合氧化铝成型体和氧化铝成型体作为载体或者吸附剂的应用。

[0060] 根据本发明的第十四个方面，本发明提供了一种具有加氢催化作用的催化剂，该催化剂含有载体以及负载在所述载体上的第VIII族金属元素和第VIB族金属元素，其中，所

述载体为根据本发明的水合氧化铝成型体或者根据本发明的氧化铝成型体。

[0061] 根据本发明的第十五个方面,本发明提供了一种具有加氢催化作用的催化剂的制备方法,该方法包括在载体上负载第VIII族金属元素和第VIB族金属元素,其中,该方法还包括采用本发明第五个方面、第八个方面、第十个方面或者第十一个方面所述的方法制备作为载体的水合氧化铝成型体或氧化铝成型体。

[0062] 根据本发明的第十六个方面,本发明提供了一种加氢裂化方法,该方法包括在加氢裂化条件下,将烃油与加氢裂化催化剂接触,其中,所述加氢裂化催化剂为本发明第十四个方面所述的催化剂或者由本发明第十五个方面所述的方法制备的催化剂。

[0063] 与现有的以拟薄水铝石干胶粉作为起始原料制备氧化铝成型体的工艺方法(如图1所示的工艺)相比,本发明直接以合成反应制备得到的水合氧化铝湿凝胶作为成型的起始原料制备含有Mo β 分子筛的成型体,具有以下优势:

[0064] (1)省略了现有工艺中用于干燥水合氧化铝湿凝胶的步骤,并且在制备成型原料时,无需额外引入水将拟薄水铝石干胶粉调制可成型的物料,简化了总体工艺流程,降低了总体操作能耗;

[0065] (2)避免了由于采用拟薄水铝石干胶粉作为原料而引发的粉尘污染,极大的改善了作业环境。

[0066] 与直接以水合氧化铝湿凝胶作为起始原料制备载体的现有工艺、例如US4613585和CN103769118A相比,本发明的工艺过程更为简洁,可操作性更强,并且能有效地提高最终制备的成型体的强度,同时能对最终制备的成型体的孔径分布进行调节,能满足多种使用场合的要求。本发明能以水合氧化铝湿凝胶为起始原料制备具有较高强度的含有Mo β 分子筛的成型体的原因可能在于:具有至少两个质子受体位点的化合物与水合氧化铝湿凝胶中的自由水相互作用形成氢键,吸附水合氧化铝湿凝胶中的自由水,同时具有至少两个质子受体位点的化合物也能与水合氧化铝分子结构中的羟基发生氢键相互作用,起到物理胶溶的作用,从而使得水合氧化铝湿凝胶不仅能成型,而且能使得最终制备的成型体具有较高的强度。

[0067] 以根据本发明的水合氧化铝组合物制备的成型体作为载体的具有加氢催化作用的催化剂在烃油的加氢裂化反应中显示出更高的催化活性。

附图说明

[0068] 附图是用来提供对本发明的进一步理解,并且构成说明书的一部分,与下面的具体实施方式一起用于解释本发明,但并不构成对本发明的限制。

[0069] 图1是目前工业应用中通常使用的成型工艺流程。

[0070] 图2是制备根据本发明的水合氧化铝组合物的方法的一种优选实施方式。

[0071] 图3是根据本发明的成型工艺流程的一种优选实施方式。

具体实施方式

[0072] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的

值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0073] 根据本发明的第一个方面,本发明提供了一种水合氧化铝组合物,该组合物含有水合氧化铝、Mo β 分子筛以及具有至少两个质子受体位点的化合物。

[0074] 所述水合氧化铝可以为选自三水氧化铝和一水氧化铝中的一种或两种以上。所述水合氧化铝的具体实例可以包括但不限于薄水铝石、三水氧化铝、无定型水合氧化铝和拟薄水铝石。所述水合氧化铝优选含有一水氧化铝,更优选为一水氧化铝。在本发明的一种优选的实施方式中,所述水合氧化铝含有拟薄水铝石,更优选为拟薄水铝石。根据该优选的实施方式的水合氧化铝组合物特别适于制备用作具有加氢催化作用的催化剂载体的成型体。

[0075] 根据本发明的水合氧化铝组合物,所述水合氧化铝直接来源于水合氧化铝湿凝胶,并非来源于水合氧化铝干胶粉。本发明中,术语“水合氧化铝湿凝胶”是指通过合成反应得到且未经过将其*i*值降低至50%以下(优选55%以下,更优选60%以下)的脱水过程的含水的水合氧化铝凝胶。本发明中,*i*值采用以下方法测定:将10g水合氧化铝湿凝胶在120℃于空气气氛中干燥240分钟,将经干燥的样品的质量记为 w_2 ,采用式II计算*i*值,

$$[0076] \quad i = \frac{10 - w_2}{10} \times 100\% \quad (\text{式 II}).$$

[0077] 所述合成反应是指制备氢氧化铝凝胶的反应,可以为本领域通常使用的水合氧化铝凝胶合成反应,具体可以列举出沉淀法(包括酸法和碱法)、水解法、种分法和快速脱水法。合成的水合氧化铝凝胶可以为未经过老化的水合氧化铝凝胶,也可以为经历过老化的水合氧化铝凝胶。所述沉淀法、水解法、种分法和快速脱水法的具体操作方法和条件可以为常规选择,下文中将进行说明。所述水合氧化铝湿凝胶可以通过将合成反应得到的水合氧化铝凝胶可选地进行老化后,进行洗涤和固液分离并收集固相而得到。

[0078] 与来源于干胶粉的水合氧化铝不同,直接来源于水合氧化铝湿凝胶的所述水合氧化铝在贮存过程中水合氧化铝的物相会发生变化。例如,环境温度且封闭条件下放置72小时,放置后的组合物中水合氧化铝的物相会发生变化。所述环境温度随放置环境而定,一般可以为5-50℃,如20-40℃。所述封闭条件是指将所述组合物置于封闭容器中,所述封闭容器可以为闭合容器(如罐、桶或者箱),也可以为封口的柔性包覆物(如封口袋),所述柔性包覆物可以为纸和/或聚合物材料,优选为聚合物材料,如塑料。

[0079] 在一个实例中,直接来源于水合氧化铝湿凝胶的水合氧化铝含有拟薄水铝石(如为拟薄水铝石)时,将所述组合物于环境温度且封闭条件下放置72小时,放置后的组合物中的三水氧化铝含量高于放置前的组合物中的三水氧化铝含量。在该实例中,以放置前的组合物中的三水氧化铝的含量为基准,放置后的组合物中的三水氧化铝含量一般至少提高0.5%,优选至少提高1%,更优选提高1.1-1.5%。

[0080] 根据本发明的水合氧化铝组合物,还含有具有至少两个质子受体位点的化合物。根据本发明的水合氧化铝组合物,无需以干胶粉作为起始原料,即可用于成型(特别是挤出成型),且得到的成型体具有较高的强度的原因可能在于:所述具有至少两个质子受体位点的化合物与水合氧化铝湿凝胶中的自由水发生氢键相互作用,从而吸附自由水,同时与水合氧化铝分子结构中的羟基发生相互作用,起到胶溶的作用。

[0081] 所述具有至少两个质子受体位点的化合物中,所述质子受体位点是指所述化合物的分子结构中能与水和羟基形成氢键的部位。所述质子受体位点的具体实例可以列举出但不限于氟(F)、氧(O)和氮(N)中的一种或两种以上。所述具有至少两个质子受体位点的化合物的具体实例可以包括但不限于分子结构中含有选自羟基、羧基、氨基、醚键、醛基、羰基、酰胺基、和氟原子中的一种或两种以上的基团的化合物,优选为羟基和/或醚键。

[0082] 所述具有至少两个质子受体位点的化合物可以为有机化合物,也可以为无机化合物,还可以为有机化合物和无机化合物的组合。采用具有至少两个质子受体位点的有机化合物,该有机化合物可以通过焙烧过程除去。采用具有至少两个质子受体位点的无机化合物,该无机化合物中的部分元素可以保留在最终制备的成型体中,由此可以通过该无机化合物在成型体中引入助剂元素。

[0083] 在本发明的一种优选的实施方式中,所述具有至少两个质子受体位点的化合物为分子结构中具有多个(如三个以上)质子受体位点的聚合物。根据该优选的实施方式,能获得更好的物理胶溶作用,从而进一步提高最终制备的成型体的强度,特别是在采用挤出工艺进行成型时,能进一步提高最终制备的成型体的强度。优选地,所述聚合物为有机聚合物。根据该优选的实施方式,所述具有至少两个质子受体位点的化合物的具体实例可以包括但不限于多羟基化合物、聚醚和丙烯酸型聚合物中的一种或两种以上。

[0084] 所述多羟基化合物可以列举出但不限于多糖、多糖的醚化物和多元醇。

[0085] 所述多糖可以为同多糖,也可以为杂多糖,还可以为同多糖和杂多糖的组合。所述多糖及其醚化物具体可以列举出但不限于葡聚糖、半乳聚糖、甘露聚糖、半乳甘露聚糖、纤维素醚、淀粉、壳多糖、糖胺聚糖和氨基多糖。所述纤维素醚是指纤维素分子中的部分羟基上的氢原子被一个或多个烃基取代后形成的醚系衍生物,其中,多个所述烃基可以为相同,也可以为不同。所述烃基选自取代的烃基和未取代的烃基。所述未取代的烃基优选为烷基(例如:C₁-C₅的烷基)。本发明中,C₁-C₅的烷基的具体实例包括C₁-C₅的直链烷基和C₃-C₅的支链烷基,可以为但不限于:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基和叔戊基。所述取代的烃基例如可以为被羟基、羧基、氰基或者芳基取代的烷基(例如:C₁-C₅的被羟基取代的烷基、C₁-C₅的被羧基取代的烷基、C₁-C₅的被芳基取代的烷基),所述芳基可以为苯基或者萘基。所述取代的烃基的具体实例可以包括但不限于:氰基、苯甲基、苯乙基、羟甲基、羟乙基、羟丙基、羟丁基、羧甲基、羧乙基和羧丙基。所述纤维素醚的具体实例可以包括但不限于甲基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羧甲基纤维素、乙基纤维素、苄基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、氰乙基纤维素、苄基氰乙基纤维素、羧甲基羟乙基纤维素和苯基纤维素。所述多糖可以为各种来源的多糖,例如:可以半乳甘露聚糖可以来自于田菁粉。

[0086] 所述多元醇具体可以列举出但不限于聚乙烯醇、部分缩醛化的聚乙烯醇(缩醛度可以为95%以下,优选为80%以下,更优选为70%以下,进一步优选为50%以下)、聚醚多元醇和聚酯多元醇中的一种或两种以上。

[0087] 所述聚醚具体可以列举出但不限于聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物和聚四氢呋喃。

[0088] 所述丙烯酸型聚合物是指含有丙烯酸型单体单元的聚合物,所述丙烯酸型单体单元具体可以为但不限于丙烯酸单体单元和烷基丙烯酸单体单元(优选为C₁-C₅的烷基丙烯酸

单体单元,更优选为甲基丙烯酸单体单元)。所述丙烯酸型聚合物具体可以列举出聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、丙烯酸-丙烯酸甲酯共聚物、丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯共聚物、甲基丙烯酸-丙烯酸甲酯共聚物和甲基丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯共聚物。

[0089] 在该优选的实施方式中,所述具有至少两个质子受体位点的化合物更优选含有多糖和/或多糖的醚化物,进一步优选为多糖和/或多糖的醚化物。

[0090] 在本发明的一种更为优选的实施方式中,所述具有至少两个质子受体位点的化合物含有半乳甘露聚糖和纤维素醚。根据该更为优选的实施方式,由根据本发明的组合物形成的成型体具有更高的强度。进一步优选地,所述具有至少两个质子受体位点的化合物优选为半乳甘露聚糖和纤维素醚。

[0091] 在该更为优选的实施方式中,以所述具有至少两个质子受体位点的化合物的总量为基准,所述半乳甘露聚糖的含量可以为10-80重量%,优选为15-70重量%,更优选为25-60重量%;所述纤维素醚的含量可以为20-90重量%,优选为30-85重量%,更优选为40-75重量%。

[0092] 根据本发明的组合物还含有Mo β 分子筛。本发明中,Mo β 分子筛是指含有Mo元素的 β 分子筛。含有Mo β 分子筛的组合物特别适于制备具有加氢催化作用的催化剂的载体。

[0093] 所述组合物中Mo β 分子筛的含量可以根据该组合物的具体应用场合进行选择。在一种优选的实施方式中,以焙烧后的组合物的总量为基准,Mo β 分子筛的含量可以为0.5-90重量%,优选为1-80重量%,更优选为5-70重量%,进一步优选为10-60重量%;氧化铝的含量可以为10-99.5重量%,优选为20-99重量%,更优选为30-95重量%,进一步优选为40-90重量%,所述焙烧在600℃的温度下进行,所述焙烧的持续时间为3小时。根据该优选的实施方式的组合物特别适于制具有加氢催化作用的催化剂的载体。

[0094] 所述Mo β 分子筛中Mo元素的含量可以为常规选择。优选地,以所述Mo β 分子筛的总量为基准,所述Mo β 分子筛中以氧化物计的Mo的含量为0.1-10重量%。更优选地,以所述Mo β 分子筛的总量为基准,所述Mo β 分子筛中以氧化物计的Mo的含量为0.2-5重量%,更优选为0.3-2重量%,进一步优选为0.4-1重量%。

[0095] 所述Mo β 分子筛中以氧化物计的Mo的含量采用以下公式计算得到:

[0096]
$$\text{Mo的含量} = \frac{\text{待测Mo}\beta\text{分子筛中氧化钼的测定值}}{(\text{待测Mo}\beta\text{分子筛的质量} \times \text{待测Mo}\beta\text{分子筛的干基})}$$

[0097] 其中,干基为待测Mo β 分子筛在空气气氛中于600℃焙烧4小时后的质量与焙烧前的质量之比。

[0098] 所述Mo β 分子筛可以采用常规方法制得。在一种优选的实施方式中,所述Mo β 分子筛采用包括以下步骤的方法制得:

[0099] (I) 将作为母体的 β 分子筛与含Mo化合物混合,得到含有 β 分子筛和含Mo化合物的混合物;

[0100] (II) 将步骤(I)得到的混合物在含水蒸气的气氛中进行焙烧,得到的焙烧物为所述Mo β 分子筛。

[0101] 作为母体的 β 分子筛可以为常见的各种 β 分子筛,其具体实例可以包括但不限于H β 分子筛、稀土 β 分子筛、稀土H β 分子筛、含钛的 β 分子筛和含磷的 β 分子筛中的一种或两种以上的组合。作为母体的 β 分子筛的结晶度没有特别限定,可以为具有较高结晶度的 β 分子筛,

还可以为结晶度较低的无定形 β 分子筛,也可以为两者的组合。

[0102] 所述含Mo化合物可以为常见的各种含有Mo元素的化合物,其具体实例可以包括但不限于钼的氧化物、钼的氯化物和钼酸盐中的一种或两种以上。更具体地,所述含Mo化合物可以为氧化钼(三氧化钼)、钼酸铵、仲钼酸铵和氯化钼中的一种的一种或两种以上。

[0103] 所述含Mo化合物的用量可以根据预期的Mo β 分子筛中Mo的含量进行选择,以能制备具有预期Mo含量的Mo β 分子筛为准。

[0104] 步骤(I)中,所述混合可以采用常规的各种混合方式。优选地,所述混合包括将 β 分子筛和含Mo化合物进行研磨,将得到的研磨物作为所述含有 β 分子筛和含Mo化合物的混合物。所述研磨可以在常见的各种研磨装置中进行,可以为湿研、干研和半干研中的一种或两种以上的组合。所述研磨的条件可以根据具体的研磨方式进行选择,没有特别限定。

[0105] 步骤(II)中,所述焙烧在含水蒸气的气氛中进行。可以在焙烧的过程中,持续向填充有步骤(I)得到的混合物的容器中通入含水蒸气的气体;也可以通过将步骤(I)得到的混合物在充有含水蒸气的气体的密闭容器中进行焙烧而实现;还可以为上述两种方式的组合。作为一种优选的实施方式,在焙烧的过程中,持续向填充有步骤(I)得到的混合物的容器中通入含水蒸气的气体。在该优选的实施方式中,含水蒸气的气体的流量可以为0.3-2标准立方米/(千克·小时),优选为0.6-1.5标准立方米/(千克·小时)。所述含水蒸气的气体除可以由水蒸气形成的气氛,还可以为水蒸气和稀释气体形成的气氛。所述稀释气体可以为氢气、氮气和空气中的一种或两种以上的混合气,如氢气和氮气的混合气,空气与氮气的混合气。优选地,所述稀释气体为氢气。所述稀释气体的用量没有特别限定。一般地,以体积计,水蒸气与所述稀释气体的比例可以为1:10-100,优选为1:20-80。

[0106] 步骤(II)中,所述焙烧可以在200-700℃的温度下进行,优选在400-650℃的温度下进行,更优选在450-600℃的温度下进行。所述焙烧的持续时间可以根据焙烧的温度进行选择。一般地,所述焙烧的持续时间可以为1-24小时,优选为1.5-12小时,更优选为2-6小时。

[0107] 根据本发明,从进一步提高由所述组合物形成的成型体作为载体制备的具有加氢催化作用的催化剂的催化活性的角度出发,述Mo β 分子筛的n值优选为 $0 < n < 1$,更优选为 $0.3 \leq n \leq 0.6$,所述n值采用式III计算得到:

$$[0108] \quad n = \frac{I}{\alpha \times I_0} \quad (\text{式 III})$$

[0109] 式III中,I为Mo β 分子筛的傅立叶变换红外光谱谱图中,3610 cm^{-1} 处的吸收峰的程度;

[0110] I_0 为作为母体的 β 分子筛的傅立叶变换红外光谱谱图中,3610 cm^{-1} 处的吸收峰的程度;

[0111] α 为Mo β 分子筛的傅立叶变换红外光谱谱图中3740 cm^{-1} 处的吸收峰强度与作为母体的 β 分子筛的傅立叶变换红外光谱谱图中3740 cm^{-1} 处的吸收峰强度的比值。

[0112] 根据本发明的组合物的 ϕ 值为5以下,优选为4.5以下。 ϕ 值可以为1.2以上,优选为1.4以上,进一步优选为1.5以上。具体地,根据本发明的水合氧化铝组合物的 ϕ 值可以为1.2-5,优选为1.4-4.5,更优选为1.5-4.3。

[0113] 本发明中, ϕ 值采用以下方法测定:将10g所述组合物在120℃于空气气氛中干燥

240分钟,将经干燥的组合物的质量记为 w_1 ,采用式I计算 φ 值,

$$[0114] \quad \varphi = \frac{10 - w_1}{w_1} \quad (\text{式 I}).$$

[0115] 根据本发明的组合物,所述具有至少两个质子受体位点的化合物的含量以能使所述组合物的 φ 值满足上述要求为准。优选地,相对于100重量份所述水合氧化铝,所述具有至少两个质子受体位点的化合物的含量可以为1-25重量份,优选为2-22重量份,更优选为5-20重量份。

[0116] 根据本发明的组合物,可以含有胶溶剂,也可以不含有胶溶剂。所述胶溶剂可以为氧化铝成型体制备技术领域通常使用的具有胶凝作用的试剂,其具体实例可以包括但不限于铝溶胶、硝酸、柠檬酸、草酸、乙酸、甲酸、丙二酸、盐酸和三氯乙酸。

[0117] 根据本发明的组合物,所述具有至少两个质子受体位点的化合物,特别是在所述具有至少两个质子受体位点的化合物为含有具有至少两个质子受体位点的聚合物时,所述具有至少两个质子受体位点的化合物能起到物理胶溶的作用,从而可以降低胶溶剂的用量,甚至可以不使用胶溶剂。

[0118] 在本发明的一种优选的实施方式中,相对于100重量份水合氧化铝,所述胶溶剂的含量为5重量份以下,优选为3重量份以下,更优选为2重量份以下。

[0119] 在本发明的一种特别优选的实施方式中,根据本发明的组合物不含有胶溶剂。根据该特别优选的实施方式的组合物,在用于制备成型体时,制备的水合氧化铝成型体即使不进行焙烧,将其转变为氧化铝成型体,也能作为吸附剂或者载体使用,因为未经焙烧的水合氧化铝成型体含有胶溶剂时,胶溶剂在吸附和浸渍过程中溶解,大量流失,使得成型体出现溶解、粉化和孔道坍塌现象,最终丧失形状,因而无法作为吸附剂和载体使用。

[0120] 根据本发明的第二个方面,本发明提供了一种水合氧化铝组合物的制备方法,该方法包括将一种原料组合物中的各组分混合,得到所述水合氧化铝组合物,即混合得到的混合物为所述水合氧化铝组合物。

[0121] 根据本发明的水合氧化铝组合物的制备方法,所述原料混合物含有水合氧化铝湿凝胶、Mo β 分子筛以及具有至少两个质子受体位点的化合物。所述具有至少两个质子受体位点的化合物及其种类、以及所述Mo β 分子筛及其种类在前文已经进行了详细的描述,此处不再赘述。

[0122] 所述水合氧化铝湿凝胶可以采用常规方法合成,例如采用沉淀法(包括酸法和碱法)、水解法、种分法和快速脱水法中的一种或两种以上的方法制成。一般是将水合氧化铝凝胶溶液可选地进行老化后,进行洗涤和固液分离而得到的。

[0123] 所述沉淀法包括酸法和碱法。所述酸法是将铝盐用碱性化合物进行沉淀反应。所述碱法是将铝酸盐用酸性化合物进行沉淀反应。在沉淀法中,沉淀反应得到的混合物可选地进行老化(优选进行老化)之后,进行固液分离,将分离出的固相进行洗涤,得到所述水合氧化铝湿凝胶。

[0124] 所述铝盐和所述铝酸盐的种类可以为常规选择。所述铝盐的具体实例可以包括但不限于硫酸铝、氯化铝、硝酸铝中的一种或两种以上。所述铝酸盐的具体实例可以包括但不限于偏铝酸钠、偏铝酸钾中的一种或两种以上。

[0125] 所述碱性化合物和所述酸性化合物可以为常规选择。所述碱性化合物可以为常见

的各种能使水呈碱性的化合物,可以选自氨水、氢氧化物和碱性盐。所述氢氧化物可以为常见的水溶性氢氧化物,如碱金属氢氧化物。所述碱性盐可以为常见的在水中分解使得水呈碱性的盐,如偏铝酸盐、碳酸盐和碳酸氢盐。所述碱性化合物的具体实例可以包括但不限于氨水、氢氧化钠、氢氧化钾、偏铝酸钠、偏铝酸钾、碳酸氢铵、碳酸铵、碳酸氢钠、碳酸钠、碳酸氢钾和碳酸钾中的一种或两种以上。所述酸性化合物可以为常见的各种能使水呈酸性的化合物,可以为无机酸和/或有机酸。所述酸性化合物的具体实例可以包括但不限于硫酸、盐酸、硝酸、碳酸、磷酸、甲酸、乙酸、柠檬酸和草酸中的一种或两种以上。所述碳酸可以通过导入二氧化碳而原位产生。

[0126] 所述沉淀反应可以在常规条件下进行,本发明对此没有特别限定。一般地,所述碱性化合物或者所述酸性化合物的用量使得所述铝盐溶液或者所述铝酸盐溶液的pH为6-10,优选为7-9。所述沉淀反应可以在30-90℃、优选40-80℃的温度下进行。

[0127] 采用水解法制备水合氧化铝湿凝胶的方法可以包括:将含铝化合物进行水解反应,将水解反应得到的混合物可选地进行老化(优选进行老化)后,进行固液分离,将分离出的固相进行洗涤,从而得到所述水合氧化铝湿凝胶。

[0128] 所述含铝化合物可以为水解法制备水合氧化铝凝胶工艺中通常使用的含铝化合物。所述含铝化合物优选为可以发生水解反应的有机铝化合物,更优选为醇铝。所述含铝化合物的具体实例可以包括但不限于异丙醇铝、异丁醇铝、三异丙氧基铝、三特丁氧基铝和异辛醇铝中的一种或两种以上。

[0129] 本发明对于水解反应的具体条件没有特别限定,可以在常规条件下进行。一般地,所述水解反应可以在pH为3-11、优选为6-10的条件下进行。所述水解反应可以在30-90℃、优选40-80℃的温度下进行。

[0130] 在沉淀法和水解法中,所述老化的条件没有特别限定,可以在常规条件下进行。一般地,所述老化可以在35-98℃、优选40-80℃的温度下进行。所述老化的持续时间可以为0.2-6小时。

[0131] 采用种分法制备水合氧化铝湿凝胶的方法可以包括:向过饱和铝酸盐溶液中添加晶种,分解产生氢氧化铝,将分解得到的混合物进行固液分离,将分离出的固相进行洗涤,从而得到所述水合氧化铝湿凝胶。

[0132] 所述铝酸盐的具体实例可以包括但不限于偏铝酸钠、偏铝酸钾中的一种或两种以上。所述铝酸盐溶液的过饱和度可以为常规选择。

[0133] 采用快速脱水法制备水合氧化铝湿凝胶的方法可以包括:将水合氧化铝在600-950℃、优选650-800℃的温度下进行焙烧,焙烧产物进行水热处理,将水热处理得到的混合物进行固液分离,从而得到水合氧化铝湿凝胶。所述焙烧的持续时间可以为1-6小时,优选为2-4小时。所述水热处理可以在常规条件下进行。所述水热处理可以在100-200℃、优选140-160℃的温度下进行。所述水热处理通常在密闭容器内,于自生压力下进行。

[0134] 在沉淀法、水解法、种分法和快速脱水法中,所述固液分离可以采用常规方法进行,具体可以为过滤、离心或者两者的组合。

[0135] 根据本发明的水合氧化铝组合物的制备方法,所述水合氧化铝湿凝胶的*i*值为不低于50%,优选为不低于55%,更优选为不低于60%。所述水合氧化铝湿凝胶的*i*值优选为不高于95%,更优选为不高于90%,进一步优选为不高于85%,更进一步优选为不高于

82%。在一种实施方式中,所述水合氧化铝湿凝胶的*i*值为50-95%,如50-90%。在一种更为优选的实施方式中,所述水合氧化铝湿凝胶的*i*值为60-90%,进一步优选为60-85%,更进一步优选为60-82%。根据该更为优选的实施方式制备的组合物在用于成型时,获得的成型体具有更高的强度。

[0136] 可以通过对制备得到的含有水合氧化铝凝胶溶液进行固液分离时的固液分离条件进行控制,从而得到*i*值满足上述要求的水合氧化铝湿凝胶。在本发明的一种实施方式中,固液分离为一次或两次以上,至少最后一次固液分离为加压过滤和/或真空过滤。在该实施方式中,通过调整施加的压力和/或真空度的大小,对获得水合氧化铝湿凝胶*i*值进行控制。所述加压过滤采用的装置的具体实例可以列举出但不限于板框式压滤机、带式过滤机或者两者的组合。为了控制获得的水合氧化铝湿凝胶的*i*值,还可以采用自然风或者带压风对分离得到的固相进行吹扫,从而提高水分脱出的效率。所述带压风的压力可以为常规选择,一般可以为0.1-12MPa,优选为0.5-10MPa。

[0137] 根据本发明的水合氧化铝组合物的制备方法,固液分离得到的水合氧化铝湿凝胶一般未经历过将其*i*值降低至50%以下(优选55%以下、更优选60%以下)的脱水处理。

[0138] 根据本发明的水合氧化铝组合物的制备方法,所述具有至少两个质子受体位点的化合物的用量能够使得最终制备的水合氧化铝组合物的 ϕ 值为5以下,优选为4.5以下。所述具有至少两个质子受体位点的化合物的用量优选使得最终制备的水合氧化铝组合物的 ϕ 值为1.2以上。所述具有至少两个质子受体位点的化合物的用量更优选使得最终制备的水合氧化铝组合物的 ϕ 值为1.4以上,进一步优选为1.5以上。具体地,所述具有至少两个质子受体位点的化合物的用量更优选使得最终制备的水合氧化铝组合物的 ϕ 值为1.2-5,优选为1.4-4.5,更优选为1.5-4.3。

[0139] 一般地,相对于100重量份水合氧化铝湿凝胶,所述具有至少两个质子受体位点的化合物的用量可以为1-25重量份,优选为2-22重量份,更优选为5-20重量份,所述水合氧化铝湿凝胶以水合氧化铝计。

[0140] 根据本发明的水合氧化铝组合物的制备方法,所述原料混合物中Mo β 分子筛的含量使得以焙烧后的水合氧化铝组合物的总量为基准,Mo β 分子筛的含量为0.5-90重量%,优选为1-80重量%,更优选为5-70重量%,进一步优选为10-60重量%;氧化铝的含量可以为10-99.5重量%,优选为20-99重量%,更优选为30-95重量%,进一步优选为40-90重量%,所述焙烧在600°C的温度下进行,所述焙烧的持续时间为3小时。

[0141] 根据本发明的水合氧化铝组合物的制备方法,所述原料混合物可以含有胶溶剂,也可以不含有胶溶剂。优选地,相对于100重量份水合氧化铝湿凝胶,所述胶溶剂的含量为5重量份以下,优选为3重量份以下,更优选为2重量份以下,所述水合氧化铝湿凝胶以水合氧化铝计。更优选地,所述原料混合物不含有胶溶剂。即,根据本发明的水合氧化铝组合物的制备方法更优选不包括向所述原料混合物中添加胶溶剂的步骤。

[0142] 根据本发明的水合氧化铝组合物的制备方法,可以采用常规方法将水合氧化铝湿凝胶与Mo β 分子筛和具有至少两个质子受体位点的化合物混合。可以在剪切作用下将水合氧化铝湿凝胶与Mo β 分子筛和具有至少两个质子受体位点的化合物混合。在一种实施方式中,所述混合的方式为搅拌。可以将水合氧化铝湿凝胶与Mo β 分子筛和具有至少两个质子受体位点的化合物在具有搅拌装置的容器中,通过搅拌将二者混合均匀,从而得到根据本发

明的水合氧化铝组合物。所述搅拌可以在具有搅拌装置的容器中进行,也可以在打浆机中进行。在另一种实施方式中,所述混合的方式为捏合。可以将水合氧化铝湿凝胶与Mo β 分子筛和具有至少两个质子受体位点的化合物在捏合机中进行捏合,从而得到根据本发明的水合氧化铝组合物。所述捏合机的类型没有特别限定。根据本发明的水合氧化铝组合物的制备方法,可以将搅拌和混合组合使用,以将水合氧化铝湿凝胶与具有至少两个质子受体位点的化合物混合。此时,优选先进行搅拌,再进行捏合。

[0143] 根据本发明的水合氧化铝组合物的制备方法,可以采用各种混合顺序将所述Mo β 分子筛、具有至少两个质子受体位点的化合物以及水合氧化铝湿凝胶混合。

[0144] 在一种实施方式中,可以在制备水合氧化铝湿凝胶的过程中混合Mo β 分子筛,也可以将Mo β 分子筛添加到制备得到的水合氧化铝湿凝胶中,还可以在制备水合氧化铝湿凝胶的过程中混合部分Mo β 分子筛,剩余部分Mo β 分子筛添加到制备得到的水合氧化铝湿凝胶中,混合Mo β 分子筛的操作可以在上述添加时机中的一者、两者或者三者中进行。在制备水合氧化铝湿凝胶的过程中混合Mo β 分子筛时,可以在沉淀反应过程、老化过程、固液分离过程以及洗涤过程中的一者、两者、三者或者四者中进行混合Mo β 分子筛的操作。优选地,在固液分离过程中进行混合Mo β 分子筛的操作。可以根据沉淀反应的类型选择是否在制备水合氧化铝湿凝胶的过程中混合Mo β 分子筛、以及混合的时机,以使得Mo β 分子筛的结构不会或者基本不会被破坏为准。优选地,在固液分离过程中进行混合Mo β 分子筛的操作。

[0145] 在另一种实施方式中,在水合氧化铝湿凝胶制备完成后混合Mo β 分子筛。在该实施方式中,可以先将Mo β 分子筛与水合氧化铝湿凝胶混合,然后混合具有至少两个质子受体位点的化合物;也可以先将具有至少两个质子受体位点的化合物与水合氧化铝湿凝胶混合,然后混合Mo β 分子筛;还可以同时将Mo β 分子筛和具有至少两个质子受体位点的化合物与水合氧化铝湿凝胶混合。

[0146] 根据本发明的水合氧化铝组合物的制备方法,优选在水合氧化铝湿凝胶制备完成后混合Mo β 分子筛。

[0147] 根据本发明的水合氧化铝组合物的制备方法,在混合过程中,可以补充添加水,也可以不补充添加水,只要能使得制备的水合氧化铝组合物的 ϕ 值满足上述要求即可。一般地,在从提高混合的均匀性的角度出发,可以在混合过程中补充添加水。一般地,补充添加的水与具有至少两个质子受体位点的化合物的重量比可以为5-15:1,优选为8-12:1。

[0148] 根据本发明的第三个方面,本发明提供了一种由本发明第二个方面所述的方法制备的水合氧化铝组合物。

[0149] 根据本发明的水合氧化铝组合物可以采用常规的方法进行成型,从而得到水合氧化铝成型体或者氧化铝成型体。

[0150] 根据本发明的第四个方面,本发明提供了一种水合氧化铝成型体,该水合氧化铝成型体由本发明第一个方面所述的水合氧化铝组合物或者本发明第三个方面所述的水合氧化铝组合物形成。

[0151] 可以根据本发明的水合氧化铝组合物进行成型,将得到的成型物进行干燥,从而得到根据本发明的水合氧化铝成型体。

[0152] 所述成型的方式没有特别限定,可以采用本领域常用的各种成型方式,例如:挤条、喷雾、滚圆、压片或它们的组合。在本发明的一种优选的实施方式中,通过挤条的方式来

成型。

[0153] 将所述成型物进行干燥的温度可以为本领域的常规选择。一般地,所述干燥的温度可以为60℃以上且低于350℃,优选为65-300℃,更优选为70-250℃。所述干燥的时间可以根据干燥的温度进行适当的选择,以能够使得最终得到的水合氧化铝成型体中挥发分含量满足使用要求为准。一般地,所述干燥的持续时间可以为1-48小时,优选为2-24小时,更优选为2-12小时,进一步优选为2-6小时。所述干燥可以在含氧气氛(如空气气氛)中进行,也可以在非活性气氛(如氮气和/或零族气体形成的气氛)中进行,优选在含氧气氛中进行。

[0154] 根据本发明的水合氧化铝成型体,根据具体使用要求可以具有各种形状,例如:球形、条形、环形、三叶草形、蜂窝形、鸟巢形、圆柱形、拉西环形或蝶形。

[0155] 根据本发明的水合氧化铝成型体具有丰富的孔结构,并且孔径分布可调。

[0156] 在一种实施方式中,由压汞法测定,水合氧化铝成型体的孔径分布呈双峰分布。其中,最可几孔径分别为4-20nm(优选为5-15nm,更优选为6-10nm)和大于20nm(如20.5-35nm)。

[0157] 在另一种实施方式中,由压汞法测定,水合氧化铝成型体的孔径呈单峰分布。其中,最可几孔径为4-30nm,优选为10-25nm,更优选为11-23nm。

[0158] 根据本发明的水合氧化铝成型体,该水合氧化铝成型体具有较高的强度。一般地,根据本发明的水合氧化铝成型体的径向压碎强度为10N/mm以上,优选为15N/mm以上,更优选为20N/mm以上。具体地,该水合氧化铝成型体的径向压碎强度可以为10-50N/mm,优选为20-35N/mm。本发明中,采用RIPP 25-90中规定的方法测定成型体的径向压碎强度。

[0159] 根据本发明的第五个方面,本发明提供了一种水合氧化铝成型体的制备方法,该方法包括将本发明第一个方面所述的水合氧化铝组合物或者本发明第三个方面所述的水合氧化铝组合物进行成型,将得到的成型物进行干燥,从而得到所述水合氧化铝成型体。

[0160] 所述成型和干燥的方法和条件与本发明第四个方面所述相同,此处不再详述。

[0161] 根据本发明的水合氧化铝成型体的制备方法,可以通过改变水合氧化铝组合物的 ϕ 值来获得具有不同孔径分布的水合氧化铝成型体。

[0162] 在本发明的一种实施方式中,所述水合氧化铝组合物的 ϕ 值为不低于1.8,例如可以为1.8-5,优选为1.9-4.5。由压汞法测定,根据该实施方式制备的水合氧化铝成型体的孔径分布呈双峰分布。最可几孔径分别为4-20nm(优选为5-15nm,更优选为6-10nm)和大于20nm(如20.5-35nm)。

[0163] 在本发明的另一种实施方式中,所述水合氧化铝组合物的 ϕ 值为小于1.8,例如可以为1.2至小于1.8。优选地,所述水合氧化铝组合物的 ϕ 值为不高于1.78,例如可以为1.3-1.78,优选为1.5-1.75。由压汞法测定,根据该实施方式制备的水合氧化铝成型体的孔径呈单峰分布。最可几孔径为4-30nm,优选为10-25nm,更优选为11-23nm。

[0164] 根据本发明的第六个方面,本发明提供了一种由本发明第五个方面所述的方法制备的水合氧化铝成型体。

[0165] 由本发明的方法制备的水合氧化铝成型体具有较高的强度。一般地,由本发明的方法制备的水合氧化铝成型体的径向压碎强度为10N/mm以上,优选为15N/mm以上,更优选为20N/mm以上。具体地,由本发明的方法制备的水合氧化铝成型体的径向压碎强度可以为10-50N/mm,优选为20-35N/mm。

[0166] 根据本发明的第七个方面,本发明提供了一种氧化铝成型体,该氧化铝成型体由本发明第一个方面所述的水合氧化铝组合物或者本发明第三个方面所述的水合氧化铝组合物形成。

[0167] 可以将根据本发明的水合氧化铝组合物进行成型,将得到的成型物先后进行干燥和焙烧,从而得到所述氧化铝成型体。

[0168] 所述成型和干燥的方法和条件与本发明第四个方面所述相同,此处不再详述。

[0169] 本发明对于焙烧的条件没有特别限定,可以为本领域的常规选择。具体地,所述焙烧的温度可以为400-950℃,优选为450-900℃,更优选为460-650℃;所述焙烧的持续时间可以为2-10小时,优选为3-8小时。所述焙烧可以在含氧气氛(如空气气氛)中进行,也可以在非活性气氛(如氮气和/或零族气体形成的气氛)中进行,优选在含氧气氛中进行。

[0170] 根据本发明的氧化铝成型体,根据具体使用要求可以具有各种形状,例如:球形、条形、环形、三叶草形、蜂窝形、鸟巢形、圆柱形、拉西环形或蝶形。

[0171] 根据本发明的氧化铝成型体具有丰富的孔结构,并且孔径分布可调。

[0172] 在一种实施方式中,由压汞法测定,氧化铝成型体的孔径分布呈双峰分布。最可几孔径分别为4-20nm(优选为5-15nm,更优选为6-10nm)和大于20nm(如20.5-35nm)。

[0173] 在另一种实施方式中,由压汞法测定,氧化铝成型体的孔径呈单峰分布。最可几孔径为4-30nm,优选为10-25nm,更优选为11-23nm。

[0174] 根据本发明的氧化铝成型体,该氧化铝成型体具有较高的强度。一般地,根据本发明的氧化铝成型体的径向压碎强度为10N/mm以上,优选为15N/mm以上,更优选为20N/mm以上。具体地,由本发明的方法制备的水合氧化铝成型体的径向压碎强度可以为10-50N/mm,优选为20-35N/mm。

[0175] 根据本发明的第八个方面,本发明提供了一种氧化铝成型体的制备方法,该方法包括将本发明第一个方面所述的水合氧化铝组合物或者本发明第三个方面所述的水合氧化铝组合物进行成型,将得到的成型物进行干燥和焙烧。

[0176] 所述成型、干燥和焙烧的方法和条件与本发明第七个方面所述相同,此处不再赘述。

[0177] 根据本发明的氧化铝成型体的制备方法,可以通过改变氧化铝组合物的 ϕ 值来获得具有不同孔径分布的氧化铝成型体。

[0178] 在本发明的一种实施方式中,所述水合氧化铝组合物的 ϕ 值为不低于1.8,例如可以为1.8-5,优选为1.9-4.5。由压汞法测定,根据该实施方式制备的氧化铝成型体的孔径呈双峰分布。最可几孔径分别为4-20nm(优选为5-15nm,更优选为6-10nm)和大于20nm(如20.5-35nm)。

[0179] 在本发明的另一种实施方式中,所述水合氧化铝组合物的 ϕ 值为小于1.8,例如可以为1.2至小于1.8。优选地,所述水合氧化铝组合物的 ϕ 值为不高于1.78,例如可以为1.3-1.78,优选为1.5-1.75。由压汞法测定,根据该实施方式制备的氧化铝成型体的孔径呈单峰分布。最可几孔径为4-30nm,优选为10-25nm,更优选为11-23nm。

[0180] 根据本发明的第九个方面,本发明提供了一种由本发明第八个方面所述的方法制备的氧化铝成型体。

[0181] 由本发明的方法制备的氧化铝成型体具有较高的强度。一般地,由本发明的方法

制备的氧化铝成型体的径向压碎强度为10N/mm以上,优选为15N/mm以上,更优选为20N/mm以上。具体地,由本发明的方法制备的氧化铝成型体的径向压碎强度可以为10-50N/mm,优选为20-35N/mm。

[0182] 根据本发明的第十个方面,本发明提供了一种水合氧化铝的生产成型方法,如图2和图3所示,该方法包括以下步骤:

[0183] (1) 提供一种水合氧化铝凝胶溶液,将所述水合氧化铝凝胶溶液进行洗涤,得到第一水合氧化铝湿凝胶;

[0184] 可选的(2),采用(2-1)或者(2-2)对第一水合氧化铝湿凝胶进行处理,

[0185] (2-1) 将所述第一水合氧化铝湿凝胶与水混合物,形成浆液,将所述浆液进行固液分离,得到第二水合氧化铝湿凝胶;

[0186] (2-2) 将所述第一水合氧化铝湿凝胶进行固液分离,得到第二水合氧化铝湿凝胶;

[0187] (3) 采用本发明第二个方面所述的方法将水合氧化铝湿凝胶与具有至少两个质子受体位点的化合物混合,得到水合氧化铝组合物,所述水合氧化铝湿凝胶为所述第一水合氧化铝湿凝胶或者所述第二水合氧化铝湿凝胶;

[0188] (4) 将所述水合氧化铝组合物进行成型,得到水合氧化铝成型物;

[0189] (5) 将所述水合氧化铝成型物进行干燥,得到水合氧化铝成型体;

[0190] (6) 可选地,将至少部分所述水合氧化铝成型体进行焙烧,得到氧化铝成型体;

[0191] 其中,该方法还包括在步骤(1)、步骤(2)和步骤(3)中的一者、两者或者三者中进行混合Mo β 分子筛的操作,以使得所述水合氧化铝组合物含有Mo β 分子筛。

[0192] 根据本发明的生产成型方法,混合Mo β 分子筛的方法与本发明第二个方面中所述的方法和顺序相同,此处不再详述。

[0193] 步骤(1)中,所述水合氧化铝凝胶溶液是指水合氧化铝凝胶合成反应得到的、经过或者未经过老化的含有水合氧化铝凝胶的溶液。所述水合氧化铝凝胶溶液可以是现场制备得到的,也可以是从其它生产现场运输过来的水合氧化铝凝胶溶液。优选地,所述水合氧化铝凝胶溶液为现场制备得到的水合氧化铝湿凝胶溶液。水合氧化铝凝胶的合成方法和条件在前文已经进行了详细的说明,此处不再赘述。

[0194] 由于合成反应得到的水合氧化铝凝胶溶液具有酸碱性,步骤(1)中对水合氧化铝湿凝胶进行洗涤,以除去其中的酸性物质和碱性物质,避免酸性物质和碱性物质的存在对水合氧化铝凝胶产生的不利影响,同时提高水合氧化铝凝胶溶液的固含量。步骤(1)中所述洗涤可以在常规条件下进行,只要能将水合氧化铝凝胶溶液中的酸性物质和碱性物质的量降低至满足通常要求即可。

[0195] 在步骤(1)中,洗涤过程中也涉及固液分离,以将洗涤水挤出,得到第一水合氧化铝湿凝胶。所述第一水合氧化铝湿凝胶的*i*值可以为满足本发明第二个方面所述的与具有至少两个质子受体位点的化合物混合的水合氧化铝湿凝胶的*i*值,也可以为高于本发明第二个方面所述的与具有至少两个质子受体位点的化合物混合的水合氧化铝湿凝胶的*i*值。

[0196] 在一种实施方式中,所述第一水合氧化铝湿凝胶的*i*值满足本发明第二个方面所述的与具有至少两个质子受体位点的化合物混合的水合氧化铝湿凝胶的*i*值,即所述第一水合氧化铝湿凝胶的*i*值为不低于50%,优选为不低于55%,更优选为不低于60%。在该实施方式中,所述第一水合氧化铝湿凝胶的*i*值优选为不高于95%,更优选为不高于90%,进

一步优选为不高于85%，更进一步优选为不高于82%。在一个实例中，所述第一水合氧化铝湿凝胶的*i*值为50-95%，如50-90%。在一个更为优选的实例中，所述第一水合氧化铝湿凝胶的*i*值为60-90%，进一步优选为60-85%，更进一步优选为60-82%。

[0197] 根据该实施方式，所述第一水合氧化铝湿凝胶可以直接送入步骤(3)中，与具有至少两个质子受体位点的化合物混合。这特别适用于满足以下要求的场合：(A) 洗涤装置中的固液分离设备具有较好的分离能力，足以将第一水合氧化铝湿凝胶的*i*值控制为满足上述范围；(B) 洗涤装置与混合装置可以紧凑设置，使得洗涤装置的出料可以直接进入混合装置。

[0198] 根据该实施方式，所述第一水合氧化铝湿凝胶也可以送入步骤(2)中，采用(2-1)进行处理。这特别适用于满足以下要求的场合：(A) 洗涤装置中的固液分离设备具有较好的分离能力，足以将第一水合氧化铝湿凝胶的*i*值控制为满足上述范围；(B) 洗涤装置与混合装置无法紧凑设置，以致洗涤装置的出料无法直接进入混合装置。

[0199] 在另一种实施方式中，第一水合氧化铝湿凝胶的*i*值为95%以上，无法满足本发明第二个方面所述的与具有至少两个质子受体位点的化合物混合的要求。根据该实施方式，将所述第一水合氧化铝湿凝胶送入步骤(2)中，采用(2-1)或者(2-2)进行处理。

[0200] 该实施方式特别适用于洗涤装置中的固液分离设备的分离能力或者操作条件不足以将第一水合氧化铝湿凝胶的*i*值控制为满足本发明第二个方面所述的要求的场合、以及洗涤装置与混合装置无法紧凑设置的场合。

[0201] 在步骤(2)中，采用(2-1)或者(2-2)对第一水合氧化铝湿凝胶进行处理，得到第二水合氧化铝湿凝胶。

[0202] 在(2-1)中，将第一水合氧化铝湿凝胶与水混合，形成浆液，这样能提高水合氧化铝湿凝胶的输运性能。(2-1)中，水的添加量以形成的浆液能满足输运要求为准，可以根据具体的输运设备进行选择。

[0203] 步骤(2)得到的所述第二水合氧化铝湿凝胶的*i*值满足本发明第二个方面所述的与具有至少两个质子受体位点的化合物混合的水合氧化铝湿凝胶的*i*值，即所述水合氧化铝湿凝胶的*i*值为不低于50%，优选为不低于60%。所述第二水合氧化铝湿凝胶的*i*值优选为不高于95%，更优选为不高于90%，进一步优选为不高于85%，更进一步优选为不高于82%。在一种实施方式中，所述第二水合氧化铝湿凝胶的*i*值为50-95%，如50-90%。在一种更为优选的实施方式中，所述第二水合氧化铝湿凝胶的*i*值为60-90%，进一步优选为60-85%，更进一步优选为60-82%。

[0204] 可以通过控制步骤(2)中所述固液分离的条件来获得*i*值满足上述要求的第二水合氧化铝湿凝胶。通过选择固液分离方法及其条件来调节水合氧化铝湿凝胶的*i*值的方法在前文已经进行了详细的说明，此处不再详述。

[0205] 如图2和图3所示，可以在步骤(2)混合至少部分Mo β 型分子筛。对于采用(2-1)所述的方式进行时，如图2和图3所示，可以在稀释操作和/或固液分离操作中混合Mo β 型分子筛。

[0206] 步骤(3)中，采用本发明第二个方面所述的方法将第一水合氧化铝湿凝胶或者第二水合氧化铝湿凝胶与具有至少两个质子受体位点的化合物混合，从而得到水合氧化铝组合物。送入步骤(3)的第一水合氧化铝湿凝胶和第二水合氧化铝湿凝胶的*i*值满足本发明第二个方面所述的与具有至少两个质子受体位点的化合物混合的水合氧化铝湿凝胶的*i*值。

[0207] 步骤(3)中,可以根据预期的水合氧化铝成型体或者氧化铝成型体的孔径分布,确定水合氧化铝组合物的 ϕ 值,这在根据本发明第五个方面所述的方法以及根据本发明第八个方面所述的方法中进行了说明,此处不再详述。

[0208] 步骤(4)中,将步骤(3)得到的水合氧化铝组合物进行成型,得到水合氧化铝成型物。所述成型的方法以及成型物的形状可以参照本发明第一个方面中关于成型的相关描述,此处不再赘述。

[0209] 步骤(5)中,将步骤(3)得到的水合氧化铝成型物进行干燥,得到水合氧化铝成型体。将水合氧化铝成型物进行干燥得到水合氧化铝成型体的干燥条件,在本发明第五个方面所述的方法中已经进行了详细的说明,此处不再赘述。

[0210] 根据预期的成型体的类型,可以进行步骤(6),也可以不进行步骤(6)。在进行步骤(6)时,可以将步骤(5)获得的全部水合氧化铝成型体送入步骤(6)中,进行焙烧;也可以将步骤(5)获得的部分水合氧化铝成型体送入步骤(6)中,这样可以同时制备水合氧化铝成型体和氧化铝成型体。所述焙烧的条件在本发明第八个方面所述的方法中已经进行了详细的说明,此处不再赘述。

[0211] 根据本发明的第十一个方面,本发明提供了一种由本发明第十个方面所述的方法制备的水合氧化铝成型体或者氧化铝成型体。

[0212] 由本发明第十个方面所述的方法制备的水合氧化铝成型体和氧化铝成型体具有较高的强度。一般地,水合氧化铝成型体和氧化铝成型体的径向压碎强度各自可以为10N/mm以上,优选各自为15N/mm以上,更优选各自为20N/mm以上。在一个实例中,水合氧化铝成型体和氧化铝成型体的径向压碎强度各自为10-50N/mm。在一个更为优选的实例中,水合氧化铝成型体和氧化铝成型体的径向压碎强度各自为20-35N/mm。

[0213] 根据本发明的第十个方面可以在一种水合氧化铝生产成型系统进行,该生产成型系统包括水合氧化铝凝胶生产单元、固液分离及洗涤单元、混合单元、成型单元、干燥单元以及可选的焙烧单元,

[0214] 所述水合氧化铝凝胶生产单元的水合氧化铝凝胶溶液输出端口与所述固液分离及洗涤单元的待分离洗涤物料输入端口相连通,所述固液分离及洗涤单元的固相物料输出端口与所述混合单元的固相物料输入端口相连通,混合单元的混合物料输出端口与所述成型单元的原料输入端口相连通,所述干燥单元的待干燥物料输入端口与所述成型单元的成型物输出端口相连通,所述焙烧单元的待焙烧物料输入端口与所述干燥单元的干燥物料输出端口相连通。

[0215] 所述水合氧化铝凝胶生产单元用于通过合成反应生成水合氧化铝凝胶溶液。合成水合氧化铝凝胶的方法可以为常规方法,如前文所述的沉淀法、水解法、种分法以及快速脱水法,此处不再详细描述。

[0216] 所述水合氧化铝凝胶生产单元可以采用常规的反应器进行合成反应,从而得到水合氧化铝凝胶溶液,本发明对此没有特别限定。

[0217] 所述固液分离及洗涤单元用于将所述水合氧化铝凝胶生产单元输出的水合氧化铝凝胶水溶液进行固液分离和洗涤,得到水合氧化铝湿凝胶,所述水合氧化铝湿凝胶的 ϕ 值满足本发明第二个方面所述的能与具有至少两个质子受体位点的化合物混合的要求。

[0218] 所述固液分离及洗涤单元可以采用常用的各种方法进行固液分离和洗涤,从而得

到 ϕ 值满足与具有至少两个质子受体位点的化合物混合要求的水合氧化铝凝胶。所述固液分离以及洗涤单元可以采用常规的固液分离装置,例如:过滤装置、离心装置或者两者的组合。在固液分离以及洗涤单元包括过滤装置时,所述过滤装置可以为重力过滤装置、加压过滤装置和真空过滤装置中的一种或者两种以上的组合。优选地,所述过滤装置至少包括加压过滤装置。所述加压过滤装置的具体实例可以列举出但不限于板框式压滤机、带式过滤机或者两者的组合。为了控制获得的水合氧化铝湿凝胶的 ϕ 值,所述固液分离以及洗涤单元还可以包括吹扫装置,采用自然风或者带压风对分离得到的固相进行吹扫,从而提高水分脱出的效率。所述带压风的压力可以为常规选择,一般可以为0.1-12MPa,优选为0.5-10MPa。

[0219] 所述固液分离及洗涤单元可以包括一个或两个以上固液分离单元,优选至少一个固液分离单元且最后一个固液分离单元为加压过滤装置和/或真空过滤装置,以使得固液分离以及洗涤单元得到的固相物料(即,水合氧化铝湿凝胶)的 ϕ 值能满足本发明第二个方面所述的与具有至少两个质子受体位点的化合物混合的要求。通过调整施加的压力或者真空度的大小,可以对最终得到的水合氧化铝湿凝胶的 ϕ 值进行调整。所述固液分离以及洗涤单元包括两个以上固液分离单元时,除最后一个固液分离单元优选采用以压力作为推动力的固液分离方式之外,其余固液分离单元可以采用加压过滤装置和/或真空过滤装置,也可以不采用加压过滤装置和真空过滤装置,优选采用加压过滤装置和/或真空过滤装置。

[0220] 所述固液分离以及洗涤单元可以采用常规的洗涤装置对分离出的固相进行洗涤。例如,可以采用喷淋装置将洗涤水喷洒至分离出的固相表面。为了提高洗涤效果以及洗涤的效率,可以在喷淋的过程中或者喷淋完成后,对固相施加剪切和/或振荡,将喷淋水与固相混合均匀,所述剪切例如搅拌。

[0221] 就水合氧化铝凝胶物料流的走向而言,固液分离以及洗涤单元设置在水合氧化铝凝胶生产单元与混合单元之间,用于将水合氧化铝凝胶生产单元输出的凝胶溶液进行分离,得到 ϕ 值满足混合要求的水合氧化铝湿凝胶,为混合单元提供原料。

[0222] 在能为混合单元提供满足要求的水合氧化铝凝胶的前提下,从便于物料的输送的角度出发,在一种优选的实施方式中,所述固液分离以及洗涤单元可以包括洗涤子单元、稀释子单元、输送子单元以及第二固液分离单元,

[0223] 所述洗涤子单元用于收集所述水合氧化铝凝胶生产单元输出的水合氧化铝凝胶溶液中的固相并进行洗涤;

[0224] 所述稀释子单元用于将所述洗涤子单元输出的固相用水进行稀释,得到浆液;

[0225] 所述输送子单元用于将所述稀释子单元输出的浆液送入第二固液分离单元中;

[0226] 所述第二固液分离单元用于将所述浆液进行固液分离,得到水合氧化铝湿凝胶。

[0227] 所述输送子单元可以采用常规的各种输送装置,如传送带。所述输送子单元和所述洗涤子单元可以集成在一起,例如集成在一个装置中,从而在输送的过程中进行洗涤,提高生产效率。例如:采用具有固液分离功能的传送带,同时在传送带的固相物料上方设置喷淋装置,从而在运输的过程中进行洗涤和固液分离。

[0228] 所述混合单元包含向水合氧化铝湿凝胶中添加助剂的助剂添加装置,在该生产系

统运行时,所述助剂添加装置至少向水合氧化铝湿凝胶中添加具有至少两个质子受体位点的化合物。

[0229] 所述混合单元可以采用常规的混合装置,例如常见的各种混合机、捏合机或者两者的组合。所述成型单元可以采用常规的成型装置,例如:挤出装置、喷雾装置、滚圆装置、压片装置或者两种以上的组合。所述干燥单元可以采用常规的干燥装置,本发明对此没有特别限定。所述焙烧单元可以采用的常规的焙烧装置,本发明对此也没有特别限定。

[0230] 根据本发明的生产成型系统,以水合氧化铝凝胶的流向为基准,该生产成型系统在固液分离及洗涤单元的固相物料出料端口至混合单元的水合氧化铝湿凝胶输入端口之间不设置足以将水合氧化铝湿凝胶的 i 值降低至50%以下(优选为55%以下,更优选60%以下)的脱水单元。

[0231] 在实际生产过程中,可以在现有的水合氧化铝凝胶生产装置的基础上,增设混合单元、成型单元、干燥单元及焙烧单元,从而实现水合氧化铝凝胶的生产和成型的一体化。

[0232] 根据本发明的第十二个方面,本发明提供了根据本发明的水合氧化铝成型体或者氧化铝成型体作为载体或者吸附剂的应用。

[0233] 根据本发明的水合氧化铝成型体和氧化铝成型体特别适于作为负载型催化剂的载体。所述负载型催化剂可以为本领域常用的各种能够以水合氧化铝成型体和/或氧化铝成型体作为载体的催化剂。优选地,所述催化剂为具有加氢催化作用的催化剂。即,根据本发明的水合氧化铝成型体和氧化铝成型体特别适于作为具有加氢催化作用的催化剂的载体。

[0234] 可以采用本领域常用的各种方法(例如:浸渍)将具有加氢催化作用的活性组分负载在根据本发明的水合氧化铝成型体或氧化铝成型体上,例如:可以通过用含有所述活性组分的水溶液浸渍本发明的成型体,然后将负载有所述活性组分的成型体进行干燥以及任选的焙烧,从而得到具有加氢催化作用的催化剂。

[0235] 根据本发明的第十三个方面,本发明提供了一种具有加氢催化作用的催化剂,该催化剂含有载体以及负载在所述载体上的第VIII族金属元素和第VIB族金属元素,其中,所述载体为根据本发明的水合氧化铝成型体和/或根据本发明的氧化铝成型体。

[0236] 所述第VIII族金属元素和所述第VIB族金属元素可以为本领域常用的各种具有加氢催化作用的元素。优选地,所述第VIII族金属元素为钴和/或镍,所述第VIB族金属元素为钨和/或钨。所述第VIII族金属元素和第VIB族金属元素的含量可以根据催化剂的具体应用场合进行适当的选择。例如,在根据本发明的催化剂用于烃油的加氢处理时,以所述催化剂的总量为基准,以氧化物计,所述第VIII族金属元素的含量可以为1-10重量%,优选为1.5-8重量%,更优选为2-6重量%;以氧化物计,所述第VIB族金属元素的含量可以为5-50重量%,优选为10-35重量%,更优选为20-30重量%。

[0237] 根据本发明的具有加氢催化作用的催化剂,优选含有有机添加剂,所述有机添加剂为含氧有机化合物和/或含氮有机化合物。所述含氧有机化合物优选选自醇和羧酸。所述含氮有机化合物优选选自胺。所述有机添加剂的具体实例可以包括但不限于乙二醇、丙三醇、聚乙二醇(优选平均分子量为200-1500,所述平均分子量采用核磁共振氢谱法测定或者由产品说明书获知)、二乙二醇、丁二醇、乙酸、马来酸、草酸、氨基三乙酸、1,2-环己烷二胺四乙酸、柠檬酸、酒石酸、苹果酸、乙二胺、乙二胺四乙酸和乙二胺四乙酸的铵盐中的一种或

两种以上。

[0238] 所述有机添加剂与以氧化物计的第VIII族金属元素和第VIB族金属元素之和的摩尔比值可以为0.03-2:1,优选为0.08-1.5:1,更优选为0.1-1:1,进一步优选为0.2-0.8:1,更进一步优选为0.3-0.6:1。

[0239] 根据本发明的第十四个方面,本发明提供了一种具有加氢催化作用的催化剂的制备方法,该方法包括在载体上负载第VIII族金属元素和第VIB族金属元素,其中,该方法还包括采用本发明前文所述的方法制备作为载体的水合氧化铝成型体和/或氧化铝成型体。

[0240] 所述第VIII族金属元素优选为钴和/或镍,所述第VIB族金属元素优选为钼和/或钨。所述加氢活性组分在载体上的负载量可以根据催化剂的具体应用场合进行适当的选择。例如,在制备的催化剂用于烃油的加氢处理时,以制备的催化剂的总量为基准,所述第VIII族金属元素和第VIB族金属元素在所述载体上的负载量使得最终制备的催化剂中第VIII族金属元素和第VIB族金属元素的含量能够满足本发明第十三个方面所述的要求。

[0241] 根据本发明的具有加氢催化作用的催化剂的制备方法,可以采用本领域常用的各种方法将第VIII族金属元素和第VIB族金属元素负载在所述载体上,例如:浸渍。所述浸渍可以为饱和浸渍,也可以为过量浸渍。

[0242] 根据本发明的具有加氢催化作用的催化剂的制备方法,可以同时第VIII族金属元素和第VIB族金属元素负载在所述载体上,也可以分次将第VIII族金属元素和第VIB族金属元素负载在所述载体上。

[0243] 根据本发明的具有加氢催化作用的催化剂的制备方法,在将第VIII族金属元素和第VIB族金属元素负载在所述载体上之前、之中或者之后,优选还包括在所述载体上负载至少一种有机添加剂的步骤,所述有机添加剂及其种类和负载量在本发明第十三个方面中已经进行了详细的说明,此处不再详述。可以采用常规方法将所述有机添加剂负载在所述载体上,优选地,采用浸渍的方法将所述有机添加剂负载在所述载体上。更优选地,将载体与含有第VIII族金属元素、第VIB族金属元素以及所述有机添加剂的浸渍液接触,从而将第VIII族金属元素、第VIB族金属元素和有机添加剂同时负载在所述载体上。

[0244] 根据本发明的具有加氢催化作用的催化剂的制备方法,可以在本领域常用的条件下将浸渍得到的载体进行干燥以及可选的焙烧。一般地,所述干燥的条件包括:温度可以为100-300℃,优选为100-280℃,更优选为120-250℃;持续时间可以为1-12小时,优选为2-8小时。所述焙烧的条件包括:温度可以为350-550℃,优选为400-500℃;持续时间可以为1-10小时,优选为2-8小时,更优选为3-6小时。

[0245] 根据本发明的第十五个方面,本发明提供了一种加氢裂化方法,该方法包括在加氢裂化条件下,将烃油与加氢裂化催化剂接触,其中,所述加氢裂化催化剂为本发明第十三个方面所述的催化剂或者由本发明第十四个方面所述的方法制备的催化剂。

[0246] 本发明的加氢裂化方法对于烃油的种类和加氢裂化条件没有特别限定,可以为本领域的常规选择。具体地,所述烃油可以为选自原油、馏分油、溶剂精制油、蜡膏、蜡下油、费托合成油、煤液化油、轻脱沥青油和重脱沥青油中的一种或多种。优选地,所述烃油为柴油。

[0247] 根据本发明的加氢裂化方法,所述催化剂在使用之前,可以在本领域的常规条件下进行预硫化。预硫化的条件例如可以为在氢气存在下,于140-370℃的温度下用硫、硫化氢或含硫原料进行预硫化,所述预硫化可在反应器外进行也可在反应器内原位硫化。

[0248] 以下结合实施例详细说明本发明,但并不因此限制本发明的范围。

[0249] 以下实施例和对比例中,采用RIPP 25-90中规定的方法测定制备的成型物的径向压碎强度。

[0250] 以下实施例和对比例中,采用以下方法测定 ϕ 值:将10g水合氧化铝组合物在120℃于空气气氛中干燥240分钟,将经干燥的组合物的质量记为 w_1 ,采用式I计算 ϕ 值,

$$[0251] \quad \phi = \frac{10 - w_1}{w_1} \quad (\text{式 I})。$$

[0252] 以下实施例和对比例中,采用以下方法测定 i 值:将10g水合氧化铝湿凝胶在120℃于空气气氛中干燥240分钟,将经干燥的样品的质量记为 w_2 ,采用式II计算 i 值,

$$[0253] \quad i = \frac{10 - w_2}{10} \times 100\% \quad (\text{式 II})。$$

[0254] 以下实施例和对比例中,红外光谱分析在购自Thermo Scientific的型号为NICOLET 6700的红外光谱仪上进行,扫描范围为400-4000 cm^{-1} ,扫描次数为20次,采用吸收模式;并采用式III计算 n 值,

$$[0255] \quad n = \frac{I}{\alpha \times I_0} \quad (\text{式 III})$$

[0256] 式III中, I 为 $\text{Mo}\beta$ 分子筛的傅立叶变换红外光谱谱图中,3610 cm^{-1} 处的吸收峰的强度;

[0257] I_0 为作为母体的 β 分子筛的傅立叶变换红外光谱谱图中,3610 cm^{-1} 处的吸收峰的强度;

[0258] α 为 $\text{Mo}\beta$ 分子筛的傅立叶变换红外光谱谱图中3740 cm^{-1} 处的吸收峰强度与作为母体的 β 分子筛的傅立叶变换红外光谱谱图中3740 cm^{-1} 处的吸收峰强度的比值。

[0259] 以下实施例和对比例中,采用以下方法测定制备的成型体的吸水率:将待测成型体在120℃干燥4小时,然后用40目的标准筛进行筛分,称取20g筛上物作为待测样品(记为 w_3),将待测样品用50g去离子水浸泡30分钟,过滤后,将固相沥干5分钟,接着称量沥干的固相的重量(记为 w_4),采用式IV计算吸水率:

$$[0260] \quad \text{吸水率} = \frac{w_4 - w_3}{w_3} \times 100\% \quad (\text{式 IV})。$$

[0261] 以下实施例和对比例中,采用美国康塔公司Poremaster33型压汞仪,参照GB/T 21650.1-2008中规定的压汞法测定最可几孔径。干基是将待测样品在600℃焙烧4小时而测定的,为焙烧后样品的质量与焙烧前样品的质量的比值。采用日本力学电机工业株式会社的3271型x射线荧光光谱仪,参照石油化工分析方法RIPP133-90中规定的方法测定催化剂的组成。

[0262] 实施例1-11用于说明本发明的水合氧化铝组合物、成型体及其制备方法。

[0263] 实施例1

[0264] 本实施例中使用的水合氧化铝湿凝胶是将酸法(偏铝酸钠-硫酸铝法,取自中国石化长岭分公司)制备的水合氧化铝凝胶溶液进行洗涤和过滤得到的拟薄水铝石湿滤饼(将该湿滤饼编号为SLB-1),经测定,该湿滤饼的 i 值为78.2%。

[0265] 本实施例中使用的Mo β 分子筛采用以下方法制得：

[0266] 取200.0克 β 分子筛(中石化催化剂长岭分公司产品,硅铝比50,干基0.81,氧化钠含量小于0.05重量%)与8.5克三氧化钼在研钵中研磨、混合均匀。然后,将研磨物置于管式炉的恒温区中,向管式炉中持续通入氢气和水蒸气的混合气,于450℃焙烧4小时,其中,含氢气和水蒸气的混合气的流量为0.8Nm³/(kg·h),水蒸气与氢气的混合比例(体积比)为1:30。焙烧完成后,停止通入含氢气和水蒸气的混合气,并将管式炉的温度自然冷却至环境温度后,取出焙烧产物,得到Mo β 分子筛,记为Mo β -1。经测定,该Mo β 分子筛的n值为0.40,且采用x射线荧光光谱分析(XRF)测得该Mo β 分子筛中MoO₃的含量为0.5重量%。

[0267] (1)向50kg湿滤饼SLB-1中加入5.78kg Mo β -1(干基为0.75),然后加入10kg水混合打浆5分钟,然后将浆液用带式过滤器进行过滤,得到湿滤饼SLBB-1。经测定该湿滤饼SLBB-1的i值为81.0%;将该湿滤饼SLBB-1在600℃焙烧3小时后,测定,氧化铝与Mo β 分子筛的重量比为65:35。

[0268] (2)将200g编号为SLBB-1的湿滤饼置于烧杯中,然后加入5g甲基纤维素(购自浙江海申化工有限公司,下同)和3g田菁粉(半乳甘露聚糖的含量为80重量%,购自北京化学试剂公司),采用机械搅拌器搅拌10分钟后,得到的混合物为本发明的水合氧化铝组合物,其性质参数在表1中列出。

[0269] (3)将步骤(2)制备的水合氧化铝组合物在F-26型双螺杆挤出机(华南理工大学科技实业总厂制,下同)上利用 Φ 1.6mm的碟形孔板进行挤条。其中,挤条过程顺利,挤出物表面光滑无毛刺。

[0270] (4)将挤出物切断成长度约为6mm的湿条,将湿条在120℃、空气气氛中干燥3小时,得到水合氧化铝成型体HT-1,其性质参数在表1中列出。

[0271] (5)将步骤(4)制备的水合氧化铝成型体在580℃、空气气氛中焙烧4小时,得到氧化铝成型体OT-1,其性质参数在表1中列出。

[0272] 对比例1

[0273] (1)将100kg编号为SLB-1的湿滤饼进行喷雾干燥,得到拟薄水铝石干胶粉,该拟薄水铝石干胶粉的干基为0.7。该拟薄水铝石粉于环境温度(25-30℃)且封闭条件(置于密封塑料袋中)下放置72小时,放置后没有检测到形成了三水氧化铝。

[0274] (2)将300g步骤(1)制备的拟薄水铝石干胶粉与151g Mo β 分子筛(同实施例1)、10g田菁粉(同实施例1)、以及400mL浓度为65重量%的硝酸溶液采用机械搅拌器搅拌10分钟后,得到混合物。

[0275] (3)将步骤(2)制备的混合物在F-26型双螺杆挤出机上利用 Φ 1.6mm的碟形孔板进行挤条。

[0276] (4)将挤出物切断成长度约为6mm的湿条,将湿条在120℃、空气气氛中干燥3小时,得到水合氧化铝成型体DHT-1,其性质参数在表1中列出。

[0277] (5)将步骤(4)制备的水合氧化铝成型体在580℃、空气气氛中焙烧4小时,得到氧化铝成型体DOT-1,其性质参数在表1中列出。

[0278] 实施例2

[0279] (1)将5kg编号为SLBB-1的湿滤饼与500g去离子水混合打浆1分钟,然后将得到的浆液送入板框式压滤机中,将板框的压力调整为0.7MPa并保持15分钟,得到湿滤饼(编号为

LBB-1)。经测定,编号为LBB-1的湿滤饼的*i*值为68%。

[0280] (2) 将300g编号为LBB-1的湿滤饼置于烧杯中,加入4.0g羟乙基甲基纤维素(购自上海惠广精细化工有限公司,下同)和1.8g田菁粉(半乳甘露聚糖的含量为85重量%,购自北京化学试剂公司),采用机械搅拌器搅拌10分钟后,得到本发明的水合氧化铝组合物,其性质在表1中列出。

[0281] (3) 将步骤(2)制备的水合氧化铝组合物在F-26型双螺杆挤出机上利用 $\Phi 2.0\text{mm}$ 的圆形孔板进行挤条。其中,挤条过程顺利,挤出物表面光滑无毛刺。

[0282] (4) 将挤出物切断成长度约为6mm的湿条,将湿条在150℃、空气气氛中干燥2小时,得到水合氧化铝成型体HT-2,其性质参数在表1中列出。

[0283] (5) 将步骤(4)制备的水合氧化铝成型体在450℃、空气气氛中焙烧6小时,得到氧化铝成型体OT-2,其性质参数在表1中列出。

[0284] 实施例3

[0285] 采用与实施例2相同的方法制备成型体和催化剂,不同的是,步骤(2)中不使用田菁粉,羟乙基甲基纤维素的用量为5.8g,制备的水合氧化铝组合物、水合氧化铝成型体HT-3以及氧化铝成型体OT-3的性质在表1中列出。

[0286] 实施例4

[0287] 采用与实施例2相同的方法制备成型体和催化剂,不同的是,步骤(2)中不使用羟乙基甲基纤维素,田菁粉的用量为6.5g,制备的水合氧化铝组合物、水合氧化铝成型体HT-4以及氧化铝成型体OT-4的性质在表1中列出。

[0288] 实施例5

[0289] 采用与实施例2相同的方法制备成型体和催化剂,不同的是,步骤(2)中,在添加羟乙基甲基纤维素和田菁粉时,还添加2.8g硝酸(HNO_3 的含量为65重量%),制备的水合氧化铝组合物、水合氧化铝成型体HT-5以及氧化铝成型体OT-5的性质在表1中列出。

[0290] 对比例2

[0291] (1) 将300g编号为LBB-1的湿滤饼在95℃、空气气氛中干燥2小时,得到拟薄水铝石粉,该拟薄水铝石粉的*i*值为40%。该拟薄水铝石粉于环境温度(25-30℃)且封闭条件(置于密封塑料袋中)下放置72小时,放置后没有检测到形成了三水氧化铝。

[0292] (2) 将300g步骤(1)制备的拟薄水铝石粉置于烧杯中,加入4.0g羟乙基甲基纤维素和1.8g田菁粉(半乳甘露聚糖的含量为85重量%,下同),采用机械搅拌器搅拌10分钟后,得到拟薄水铝石组合物。

[0293] (3) 将步骤(2)制备的拟薄水铝石组合物组合物在F-26型双螺杆挤出机上利用 $\Phi 2.0\text{mm}$ 的圆形孔板进行挤条。其中,挤条过程挤出机频繁跳闸,挤出物表面光滑。

[0294] (4) 将挤出物切断成长度约为6mm的湿条,将湿条在150℃、空气气氛中干燥2小时,得到水合氧化铝成型体DHT-2,其性质参数在表1中列出。

[0295] (5) 将步骤(4)制备的水合氧化铝成型体在480℃、空气气氛中焙烧8小时,得到氧化铝成型体DOT-2,其性质参数在表1中列出。

[0296] 对比例3

[0297] 采用与对比例2相同的方法进行成型,不同的是,不进行步骤(2),而是将步骤(1)制备的拟薄水铝石粉直接送入步骤(3)中进行挤条。其中,挤条时挤出机发热量较大(表现

为挤条机机身发烫,有大量热气冒出),并且挤条过程中挤出机频繁跳闸,挤出物表面有毛刺。制备得到的水合氧化铝成型体标记为DHT-3,制备得到的氧化铝成型体标记为DOT-3,其性质参数分别在表1中列出。

[0298] 对比例4

[0299] 采用与实施例2相同的方法制备水合氧化铝组合物,不同的是,不使用羟乙基甲基纤维素和田菁粉,而是用6.0g石蜡。结果制备的水合氧化铝组合物无法进行挤出成型。

[0300] 对比例5

[0301] 采用与实施例2相同的方法制备水合氧化铝组合物,不同的是,不使用羟乙基甲基纤维素和田菁粉,而是用6.0g木粉。结果制备的水合氧化铝组合物无法进行挤出成型。

[0302] 实施例6

[0303] (1) 将300g编号为LBB-1的湿滤饼置于烧杯中,加入2.9g羟丙基甲基纤维素(购自浙江海申化工有限公司,下同)和3.9g田菁粉(半乳甘露聚糖的含量为85重量%),采用机械搅拌器搅拌10分钟后,得到本发明的水合氧化铝组合物,其性质在表1中列出。

[0304] (2) 将步骤(1)制备的水合氧化铝组合物在SK132S/4型单螺杆挤出机(美国BONNT公司制)上利用由外直径为 $\Phi 4.5\text{mm}$ 的圆形且中间具有一个1.5mm的圆柱共同组成的孔板进行挤条。其中,挤条过程顺利,挤出物(为拉西环)表面光滑无毛刺。

[0305] (3) 将挤出物切断成长度约为6mm的湿条,将湿条在70℃、空气气氛中干燥3小时后,接着在100℃、空气气氛中干燥2小时,得到水合氧化铝成型体HT-6,其性质参数在表1中列出。

[0306] (4) 将步骤(4)制备的水合氧化铝成型体在650℃、空气气氛中焙烧3小时,得到氧化铝成型体OT-6,其性质参数在表1中列出。

[0307] 实施例7

[0308] (1) 将300g编号为LBB-1的湿滤饼置于烧杯中,加入2.3g甲基纤维素、1.7g羟丙基甲基纤维素和4g田菁粉(半乳甘露聚糖的含量为85重量%),采用机械搅拌器搅拌10分钟后,得到本发明的水合氧化铝组合物,其性质参数在表1中列出。

[0309] (2) 将步骤(1)制备的水合氧化铝组合物在F-26型双螺杆挤出机上利用 $\Phi 3.0\text{mm}$ 的三叶草形孔板进行挤条。其中,挤条过程顺利,挤出物表面光滑无毛刺。

[0310] (3) 将挤出物切断成长度约为8mm的湿条,将湿条在120℃、空气气氛中干燥3小时,得到水合氧化铝成型体HT-7,其性质参数在表1中列出。

[0311] (4) 将步骤(4)制备的水合氧化铝成型体在550℃、空气气氛中焙烧4小时,得到氧化铝成型体OT-7,其性质参数在表1中列出。

[0312] 实施例8

[0313] (1) 将300g编号为LBB-1的湿滤饼置于烧杯中,加入2.0g羟乙基甲基纤维素和1.5g羟丙基甲基纤维素,采用机械搅拌器搅拌10分钟后,得到本发明的水合氧化铝组合物,其性质参数在表1中列出。

[0314] (2) 将步骤(1)制备的水合氧化铝组合物在F-26型双螺杆挤出机上利用 $\Phi 1.8\text{mm}$ 的碟形孔板进行挤条。其中,挤条过程顺利,挤出物表面光滑无毛刺。

[0315] (3) 将挤出物切断成长度约为6mm的湿条,将湿条在250℃、空气气氛中干燥2小时,得到水合氧化铝成型体HT-8,其性质参数在表1中列出。

[0316] (4) 将步骤(4)制备的水合氧化铝成型体在650℃、空气气氛中焙烧3小时,得到氧化铝成型体OT-8,其性质参数在表1中列出。

[0317] 实施例9

[0318] 采用与实施例2相同的方法制备水合氧化铝组合物、水合氧化铝成型体和氧化铝成型体,不同的是,步骤(1)中,将5kg编号为SLBB-1的湿滤饼与650g去离子水、30g甲基纤维素和23g田菁粉(半乳甘露聚糖的含量为85重量%)混合打浆1分钟。

[0319] 制备的水合氧化铝组合物、水合氧化铝成型体HT-9和氧化铝成型体OT-9的性质参数在表1中列出。

[0320] 实施例10

[0321] 本实施例中使用的水合氧化铝湿凝胶是将CO₂法(铝酸钠-CO₂法,取自山西省陕县兴浩催化剂新材料有限公司)制备的水合氧化铝凝胶溶液进行洗涤和过滤得到的拟薄水铝石湿滤饼(将该湿滤饼编号为SLB-2),经测定,该湿滤饼的*i*值为65.3%。

[0322] 本实施例中使用的Moβ分子筛采用以下方法制得:

[0323] 取200.0克β分子筛(中石化催化剂长岭分公司产品,硅铝比50,干基0.81,氧化钠含量小于0.05重量%)与8.5克三氧化钼在研钵中研磨、混合均匀。然后,将研磨物置于管式炉的恒温区中,向管式炉中持续通入氢气和水蒸气的混合气,于550℃焙烧2小时,其中,含氢气和水蒸气的混合气的流量为1.2Nm³/(kg·h),水蒸气与氢气的混合比例(体积比)为1:50。焙烧完成后,停止通入含氢气和水蒸气的混合气,并将管式炉的温度自然冷却至环境温度后,取出焙烧产物得到Moβ分子筛,记为Moβ-2。经测定,该Moβ分子筛的*n*值为0.60,且采用x射线荧光光谱分析(XRF)测得该Moβ分子筛中MoO₃的含量为0.5重量%。

[0324] (1) 向1kg湿滤饼SLB-2中加入0.05kg Moβ-2(干基为0.5),然后加入0.5kg水混合打浆10分钟,然后将浆液用带式过滤器进行过滤,得到湿滤饼SLBB-2。经测定该湿滤饼SLBB-2的*i*值为61.8%;将该湿滤饼SLBB-2在600℃焙烧3小时后,测定氧化铝与Moβ分子筛的重量比为90:10。

[0325] (2) 将1.12g编号为SLBB-2的湿滤饼置于烧杯中,然后加入16g甲基纤维素和21g田菁粉(半乳甘露聚糖的含量为80重量%),采用机械搅拌器搅拌10分钟后,得到的混合物为本发明的水合氧化铝组合物,其性质参数在表1中列出。

[0326] (2) 将步骤(1)制备的水合氧化铝组合物在F-26型双螺杆挤出机上利用Φ2.4mm的碟形孔板进行挤条,挤条过程顺利,挤出物表面光滑无毛刺。

[0327] (3) 将挤出物切断成长度约为6mm的湿条,将湿条在130℃、空气气氛中干燥2小时,得到水合氧化铝成型体HT-10,其性质参数在表1中列出。

[0328] (4) 将步骤(3)制备的水合氧化铝成型体在550℃、空气气氛中焙烧3小时,得到氧化铝成型体OT-10,其性质参数在表1中列出。

[0329] 实施例11

[0330] 本实施例中使用的水合氧化铝湿凝胶取自山东淄博齐茂催化剂有限公司,是将1000g酸法(铝酸钠-硫酸铝法)制备的拟薄水铝石干粉(干基为70重量%)在700℃、空气气氛中焙烧3小时,得到700g氧化铝,将700g氧化铝置于10L高压反应釜中,与5L去离子水搅拌均匀后,密封高压反应釜,在150℃、自生压力下反应6h,反应结束后,将高压反应釜的温度降至室温(为25℃)后,将反应得到的浆液送入板框式压滤机中,将板框式过滤机的板框压

力调节为0.5MPa并保持10分钟,然后用10MPa的带压风吹扫板框中的滤饼3分钟,板框泄压得到水合氧化铝湿滤饼LB-3。经测定,该湿滤饼的物相为薄水铝石,该湿滤饼的*i*值为63.0%。

[0331] 本实施例中使用的Mo β 分子筛同实施例10。

[0332] (1) 向825g湿滤饼LB-3中加入0.68kg Mo β -2(干基为0.5),然后加入0.5kg水混合打浆10分钟,然后将浆液用带式过滤机进行过滤,得到湿滤饼SLBB-3。经测定该湿滤饼SLBB-3的*i*值为64.2%;将该湿滤饼SLBB-3在600℃焙烧3小时后,测定氧化铝与Mo β 分子筛的重量比为40:60。

[0333] (2) 将300g编号为SLBB-3的湿滤饼置于烧杯中,然后加入3.0g甲基纤维素和4.6g田菁粉(半乳甘露聚糖的含量为85重量%),采用机械搅拌器搅拌10分钟后,得到的混合物为本发明的水合氧化铝组合物,其性质参数在表1中列出。

[0334] (3) 将步骤(1)制备的水合氧化铝组合物在F-26型双螺杆挤出机上利用 Φ 2.4mm的碟形孔板进行挤条。其中,挤条过程顺利,挤出物表面光滑无毛刺。

[0335] (4) 将挤出物切断成长度约为6mm的湿条,将湿条在150℃、空气气氛中干燥2小时,得到水合氧化铝成型体HT-11,其性质参数在表1中列出。

[0336] (5) 将步骤(3)制备的水合氧化铝成型体在590℃、空气气氛中焙烧4小时,得到氧化铝成型体OT-11,其性质参数在表1中列出。

[0337] 对比例6

[0338] 将实施例11制备的水合氧化铝湿滤饼LB-3进行喷雾干燥,得到拟薄水铝石干胶粉(干基为0.7)。该拟薄水铝石干胶粉于环境温度(25-30℃)且封闭条件(置于密封塑料袋中)下放置72小时,放置后没有检测到形成了三水氧化铝。

[0339] 将300g步骤拟薄水铝石干胶粉与630g Mo β -2分子筛(同实施例11)、10g田菁粉(同实施例11)、以及400mL浓度为65重量%的硝酸溶液采用机械搅拌器搅拌10分钟后,得到混合物。

[0340] 将制备的混合物采用与实施例11相同的方法挤条,后分别制备水合氧化铝成型体DHT-4和氧化铝成型体DOT-4,其性质参数在表1中列出。

[0341] 对比例7

[0342] 将采用与实施例11步骤(1)相同的方法制备的湿滤饼SLBB-3采用与实施例11步骤(3)和(4)相同的方法进行挤出,结果无法进行挤出成型。

[0343] 表1

编号	ϕ 值	三水氧化铝 提高率 ¹ (%)	成型体	径向压碎 强度(MPa)	吸水率	双峰分布		单峰分布
						最可几孔径 1 (nm)	最可几孔径 2 (nm)	最可几孔径 (nm)
实施例 1	4.26	1.1	HT-1	23.2	1.22	9.8	30.9	/
			OT-1	21.0	1.24	7.6	29.0	/
对比例 1	/	/	DHT-1	25.3	1.12	/	/	9.4
			DOT-1	21.0	1.12	/	/	7.2
实施例 2	1.64	1.2	HT-2	31.0	0.84	/	/	15.5
			OT-2	27.0	0.86	/	/	13.4
实施例 3	1.67	1.2	HT-3	25.9	0.82	/	/	13.6
			OT-3	21.8	0.84	/	/	12.9
实施例 4	1.69	1.1	HT-4	24.2	0.93	/	/	14.1
			OT-4	17.2	0.90	/	/	13.2
实施例 5	1.63	1.4	HT-5	31.3	0.80	/	/	16.8
			OT-5	27.5	0.81	/	/	14.7
对比例 2	0.48	/	DHT-2	14.2	0.83	/	/	17.2
			DOT-2	15.8	0.82	/	/	15.3
对比例 3	0.48	/	DHT-3	10.3	0.96	/	/	16.9
			DOT-3	11.2	0.93	/	/	15.2
实施例 6	1.61	1.3	HT-7	26.0	0.81	/	/	21.2
			OT-7	24.6	0.76	/	/	14.8
实施例 7	1.58	1.2	HT-8	30.0	0.85	/	/	21.5
			OT-8	29.0	0.87	/	/	20.6
实施例 8	1.64	1.3	HT-9	26.5	0.85	/	/	16.1
			OT-9	22.0	0.73	/	/	13.0
实施例 9	1.90	1.2	HT-10	22.0	1.01	6.7	26.0	/
			OT-10	26.4	0.90	7.4	20.0	/
实施例 10	1.70	1.3	HT-11	22.3	0.40	/	/	20.8
			OT-11	22.1	0.38	/	/	16.1
实施例 11	1.61	/	HT-12	25.2	0.68	/	/	15.8
			OT-12	29.2	0.66	/	/	11.7
对比例 6	/	/	DHT-4	26.2	0.67	/	/	18.3
			DOT-4	31.2	0.60	/	/	13.2

[0344] ¹: 环境温度(25-30℃)且封闭条件(置于密封塑料袋中)下放置72小时,放置后的组合物中的三水氧化铝的含量以及较放置前的提高率。

[0346] 实施例1-11的结果证实,本发明将水合氧化铝湿凝胶不经干燥成干胶粉,而是直接与具有至少两个质子受体位点的化合物混合,得到的混合物可以直接用于成型,且得到的成型体具有较高的强度,从而避免了现有以干胶粉作为起始原料制备成型体时存在的作业环境恶劣且能耗高的问题。并且,根据本发明的水合氧化铝组合物,通过调整其 ϕ 值,可以制备孔径呈双峰或者单峰分布的成型体,从而满足不同使用场合的要求。

[0347] 实验实施例1-8用于说明根据本发明的具有加氢催化作用的催化剂及其制备方法和加氢处理方法。

[0348] 实验实施例1

[0349] 在25℃的温度下,将偏钨酸铵、硝酸镍和柠檬酸溶解在去离子水中,形成浸渍液,采用饱和浸渍法浸渍100g实施例1制备的氧化铝成型体1小时,将浸渍得到的混合物于120℃干燥2小时,接着在150℃干燥3小时,得到催化剂OC-1。其中,所述浸渍液中,柠檬酸与以氧化物计的钨和镍的摩尔比为0.3。将制备的催化剂OC-1于600℃焙烧4小时后测定其组成,结果在表2中列出。

[0350] 实验对比例1

[0351] 采用与实验实施例1相同的方法制备催化剂,不同的是,氧化铝成型体为对比例1制备的氧化铝成型体。制备得到的催化剂记为DOC-1,其组成在表2中列出。

[0352] 实验实施例2

[0353] 在30℃的温度下,将偏钨酸铵、硝酸镍和乙二胺溶解在去离子水中,形成浸渍液,

采用饱和浸渍法浸渍100g实施例2制备的氧化铝成型体1小时,将浸渍得到的混合物于120℃干燥2小时,接着在150℃干燥3小时,得到催化剂OC-2。其中,所述浸渍液中,乙二胺与以氧化物计的钨和镍的摩尔比为0.5。将制备的催化剂OC-2于600℃焙烧4小时后测定其组成,结果在表2中列出。

[0354] 实验实施例3

[0355] 采用与实验实施例2相同的方法制备催化剂,不同的是,氧化铝成型体为实施例3制备的氧化铝成型体。制备的催化剂记为OC-3,其组成在表2中列出。

[0356] 实验实施例4

[0357] 采用与实验实施例2相同的方法制备催化剂,不同的是,氧化铝成型体为实施例4制备的氧化铝成型体。制备的催化剂记为OC-4,其组成在表2中列出。

[0358] 实验实施例5

[0359] 采用与实验实施例2相同的方法制备催化剂,不同的是,氧化铝成型体为实施例5制备的氧化铝成型体。制备的催化剂记为OC-5,其组成在表2中列出。

[0360] 实验实施例6

[0361] 在35℃的温度下,将偏钨酸铵、钼酸铵、硝酸镍和柠檬酸溶解于去离子水中,形成浸渍液,采用饱和浸渍法浸渍100g实施例11制备的氧化铝成型体1小时,将浸渍得到的混合物于120℃干燥2小时,接着在180℃干燥3小时,得到催化剂OC-6。其中,所述浸渍液中,柠檬酸与以氧化物计的钼、镍和钨的摩尔比为0.36。将制备的催化剂OC-6于600℃焙烧4小时后测定其组成,结果在表2中列出。

[0362] 实验对比例2

[0363] 采用与实验实施例6相同的方法制备催化剂,不同的是,氧化铝成型体为对比例6制备的氧化铝成型体。制备得到的催化剂记为DOC-2,其组成在表2中列出。

[0364] 实验实施例7

[0365] 采用与实验实施例1相同的方法制备催化剂,不同的是,氧化铝成型体用实施例1制备的水合氧化铝成型体代替。制备得到的催化剂记为HC-1,其组成在表2中列出。

[0366] 实验对比例3

[0367] 采用与实验对比例2相同的方法制备催化剂,不同的是,氧化铝成型体用对比例1制备的水合氧化铝成型体代替。结果,在浸渍的过程中,水合氧化铝成型体的结构崩塌,无法制备成型催化剂。

[0368] 实验实施例8

[0369] 采用与实验实施例6相同的方法制备催化剂,不同的是,氧化铝成型体用实施例11制备的水合氧化铝成型体代替。制备得到的催化剂记为HC-2,其组成在表2中列出。

[0370] 实验对比例4

[0371] 采用与实验对比例3相同的方法制备催化剂,不同的是,氧化铝成型体用对比例6制备的水合氧化铝成型体代替。结果,在浸渍的过程中,水合氧化铝成型体的结构崩塌,无法制备成型催化剂。

[0372] 表2

编号	载体	催化剂编号	Al ₂ O ₃ (重量%)	Mo β 分子筛 (重量%)	WO ₃ (重量%)	MoO ₃ (重量%)	NiO (重量%)
实验实施例 1	实施例 1 氧化铝成型体	OC-1	45.5	24.5	26	/	4
实验对比例 1	对比例 1 氧化铝成型体	DOC-1	45.5	24.5	26	/	4
实验实施例 2	实施例 2 氧化铝成型体	OC-2	48	25.8	21	/	5.2
实验实施例 3	实施例 3 氧化铝成型体	OC-3	48	25.8	21	/	5.2
[0373] 实验实施例 4	实施例 4 氧化铝成型体	OC-4	48	25.8	21	/	5.2
实验实施例 5	实施例 5 氧化铝成型体	OC-5	48	25.8	21	/	5.2
实验实施例 6	实施例 11 氧化铝成型体	OC-6	27.1	40.6	27	2.5	2.8
实验对比例 2	对比例 6 氧化铝成型体	DOC-2	27.1	40.6	27	2.5	2.8
实验实施例 7	实施例 1 水合氧化铝成型体	HC-1	45.5	24.5	26	/	4
实验实施例 8	实施例 11 水合氧化铝成型体	HC-2	27.1	40.6	27	2.5	2.8

[0374] 测试实施例1-8用于说明根据本发明的加氢裂化方法。

[0375] 测试实施例1-8

[0376] 采用以下方法对实验实施例1-8制备的催化剂的催化性能进行评价,实验结果在表3中列出。

[0377] 以纯度99重量%的四氢萘为原料(分析纯),在微型固定床反应器上分别对实验实施例1-8制备的催化剂在四氢萘反应中的催化性能,其中,催化剂的装填量为1.2g,反应温度为370℃,压力为5.0MPa(表压),空速为5.0h⁻¹。

[0378] 将实验对比例1制备的DOC-1作为参比催化剂,将其催化性能定义为100%,计算在370℃温度下其余催化剂相对于DOC-1的相对转化率,在四氢萘的转化率为35%下其余催化剂相对于DOC-2的相对选择性。

[0379] 其中,转化率是指四氢萘的转化率,采用式V计算:

$$[0380] \quad C = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (\text{式 V})$$

[0381] 式V中,C为四氢萘的转化率,

[0382] m₁为原料中四氢萘的质量分数,

[0383] m₂为产物中四氢萘的质量分数;

[0384] 选择性是指苯、甲苯和二甲苯的总选择性,采用式VI计算:

$$[0385] \quad S_{\text{BTX}} = \frac{m_3}{C} \times 100\% \quad (\text{式 VI})$$

[0386] 式VI中,m₃为产物中苯、甲苯和二甲苯的质量分数,

[0387] C为四氢萘的转化率。

[0388] 测试对比例1-2

[0389] 采用与测试实施例1-8相同的方法分别对实验对比例1-2制备的催化剂的催化性能进行评价,实验结果在表3中列出。

[0390] 表3

[0391]

编号	催化剂编号	相对转化率 (%)	相对选择性 (%)
测试实施例1	OC-1	117	119
测试对比例1	DOC-1	100	100
测试实施例2	OC-2	114	118
测试实施例3	OC-3	110	113
测试实施例4	OC-4	109	112
测试实施例5	OC-5	112	114
测试实施例6	OC-6	142	145
测试对比例2	DOC-2	126	123
测试实施例7	HC-1	120	123
测试实施例8	HC-2	144	148

[0392] 测试实施例1-8的结果证实,以根据本发明的水合氧化铝成型体和氧化铝成型体作为载体制备的催化剂在烃油加氢裂化反应中,显示出较高的催化活性。

[0393] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中的具体细节,在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本发明的保护范围。另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合,为了避免不必要的重复,本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。

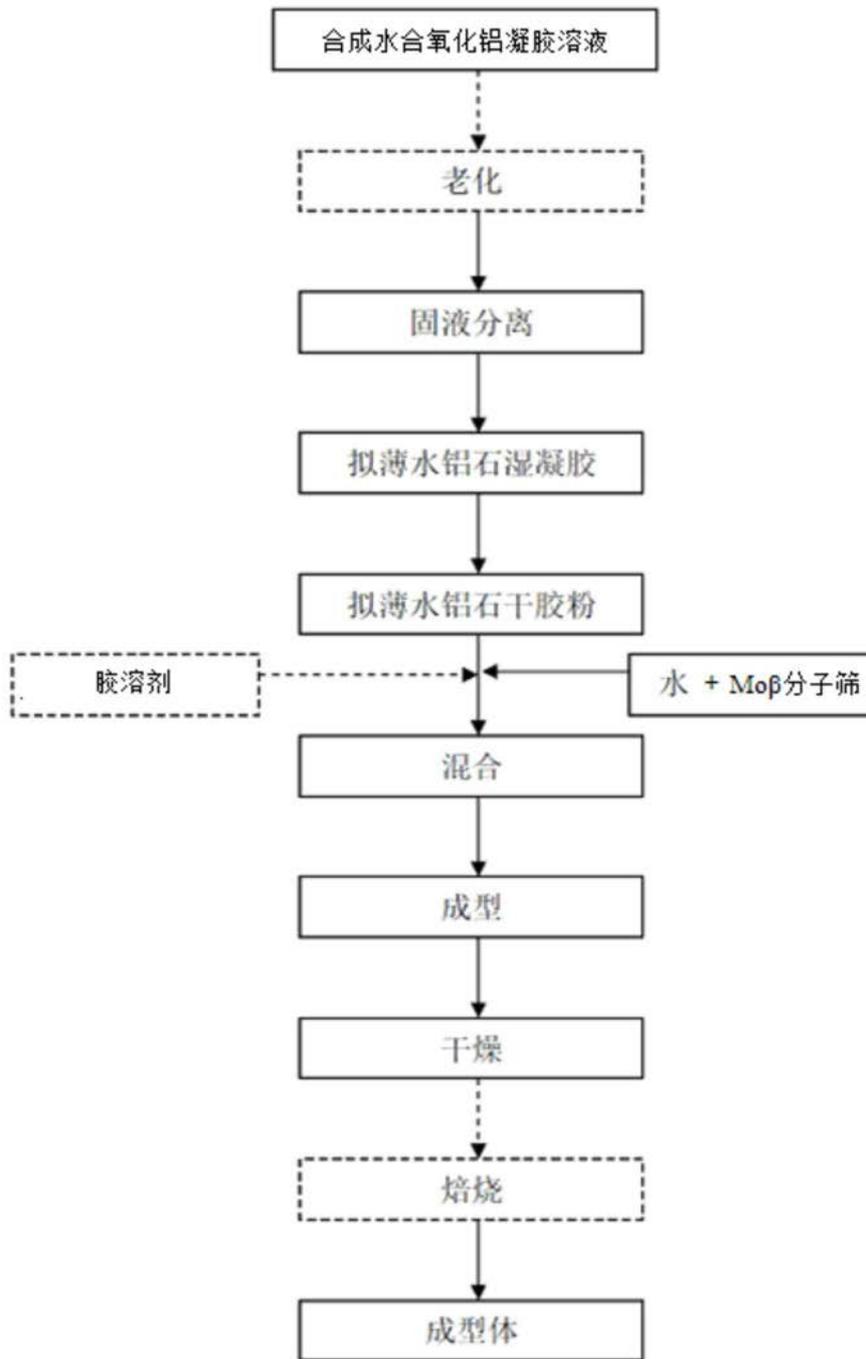


图1

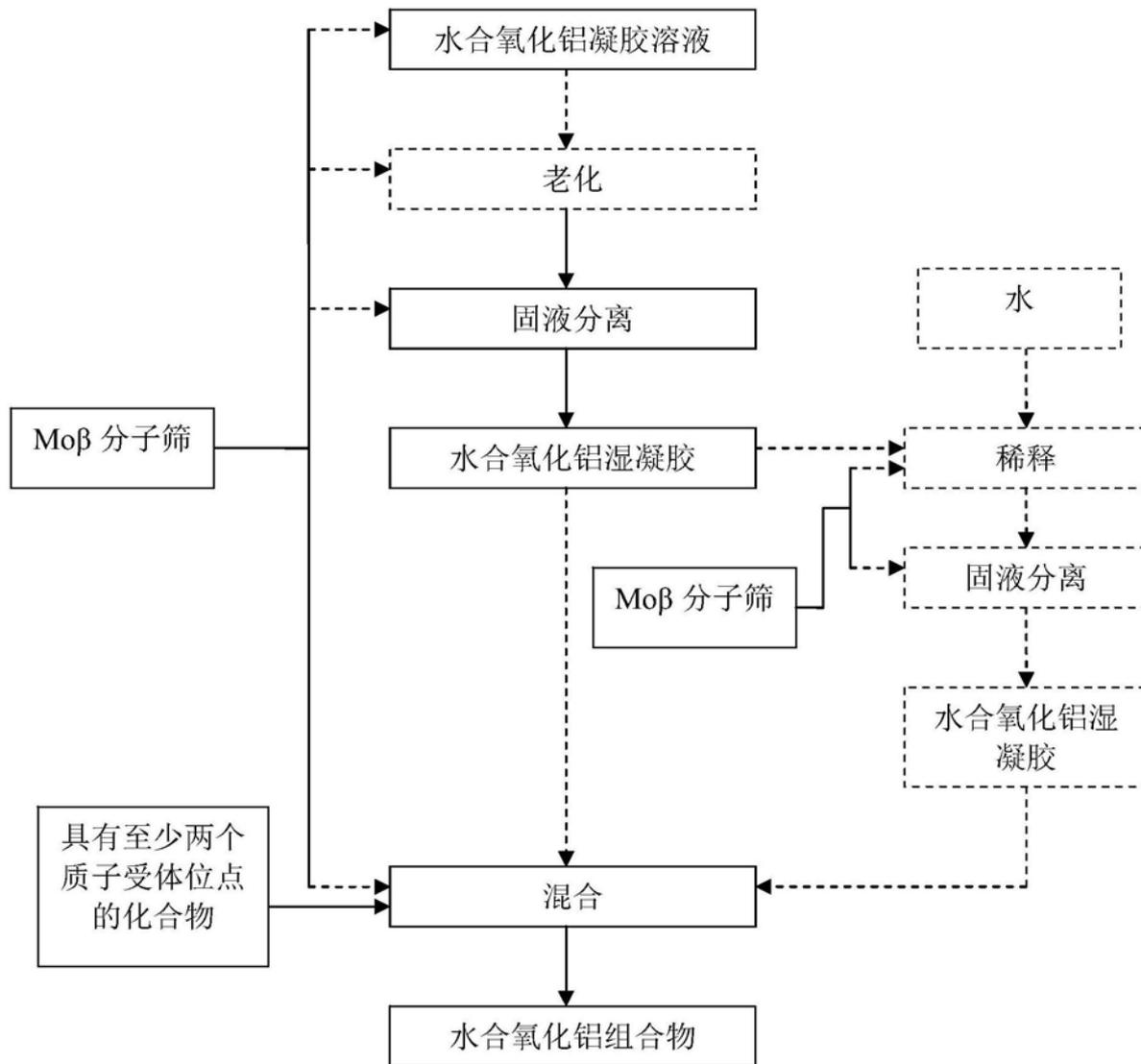


图2

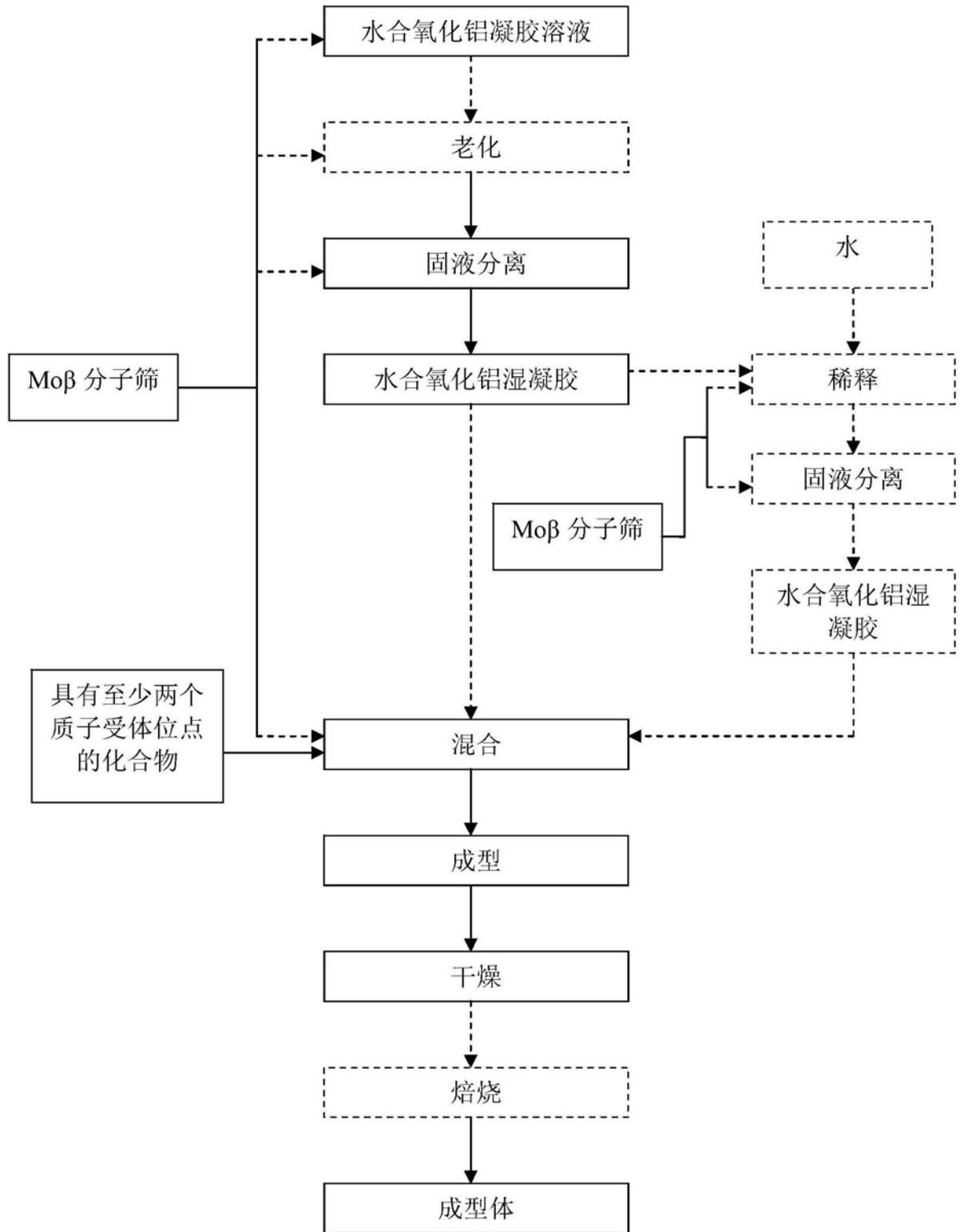


图3