



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101294103 B

(45) 授权公告日 2013. 08. 21

(21) 申请号 200810128747. X

CN 1785517 A, 2006. 06. 14, 全文.

(22) 申请日 2008. 03. 14

审查员 司彦斌

(30) 优先权数据

07/01982 2007. 03. 16 FR

(73) 专利权人 IFP 公司

地址 法国吕埃 - 马迈松

(72) 发明人 M · 罗伊 - 奥伯格 D · 基劳姆

K · 马钱德

(74) 专利代理机构 中国专利代理 (香港) 有限公

司 72001

代理人 刘维升 段家荣

(51) Int. Cl.

C10G 45/08 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1488437 A, 2004. 04. 14, 说明书实施例

4.

US 4499203 A, 1985. 02. 12, 全文.

权利要求书3页 说明书9页

(54) 发明名称

在浆料反应器中在杂多阴离子基催化剂存在
下重烃原料的加氢转化方法

(57) 摘要

本发明涉及在浆料反应器中在杂多阴离子基
催化剂存在下重烃原料的加氢转化方法。本发明
涉及在氢和固体催化剂存在下, 含液体硫的重烃
原料浆态相加氢转化方法, 所述催化剂是由至少
一种在其结构中结合钼和钴或钼和镍的杂多阴
离子的至少一种钴和 / 或镍盐形成的水溶液制得
的。该水溶液添加到含有沥青烯和 / 或树脂的烃
油中生成乳状液, 然后所述乳状液在上游或直接
注入到浆料反应器中。

1. 在氢和固体催化剂存在下,重质原料在浆料反应器中进行的转化方法,所述催化剂是由含有至少一种在其结构中结合钼和钴的杂多阴离子的至少一种钴和 / 或镍盐制成的水溶液得到的,所述盐是 $\text{Co}^{\text{II}}_3[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]$ 或 $\text{Ni}^{\text{II}}_3[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]$,它是单一或分别与盐 $\text{Co}^{\text{II}}_{3/2}[\text{Co}^{\text{III}}\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]$ 或 $\text{Ni}^{\text{II}}_2[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]$ 混合的,或由含有至少一种在其结构中结合钼和镍的杂多阴离子的至少一种钴和 / 或镍盐的水溶液得到的,所述方法包括以下步骤:

a) 在水溶液中混合至少一种钼源和至少一种氧化性化合物,以便在酸性 pH 下合成过氧钼酸盐离子,氧化性化合物 / 钼源的摩尔比是 0.1-20;

b) 采用下述 b1、b2 或 b3 中的一种途径添加至少一种钴和 / 或镍前体:

b1) 在没有镍前体存在下,在步骤 a) 的溶液中添加至少一种钴前体,制成含有至少所述盐的溶液,其中 Co/Mo 的摩尔比是 0.40-0.85,

b2) 在没有钴前体存在下,在步骤 a) 的溶液中添加至少一种镍前体,制成含有至少所述盐的溶液,其中 Ni/Mo 的摩尔比是 0.40-0.85,

b3) 在步骤 a) 的溶液中添加至少一种钴前体和至少一种镍前体,制成含有至少所述盐的溶液,其中 (Co+Ni)/Mo 的摩尔比是 0.25-0.85, Ni/Mo 的摩尔比是 0.20-0.40, Co/Mo 的摩尔比是 0.10-0.30,

c) 在低于温度 60℃ 下,往含有沥青烯和 / 或树脂的烃油里添加步骤 b) 得到的水溶液,得到乳状液,

d) 在上游或直接将步骤 c) 得到的所述乳状液注入到浆料反应器中,

其中所述的至少一种在其结构中结合钼和镍的杂多阴离子的至少一种钴和 / 或镍盐选自盐 $\text{Ni}^{\text{II}}_2[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]$ 和 $\text{Ni}^{\text{II}}_4[\text{Ni}^{\text{II}}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在所述步骤 a) 中使用的钼源是氧化钼 MoO_3 。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述氧化性化合物是过氧化氢。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中实施步骤 a) 时的氧化性化合物 / 钼源的摩尔比是 2-7。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中来自所述步骤 a) 的所述过氧钼酸盐离子是在 pH 低于 2.5 的水溶液中。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述步骤 b) 生成的溶液的 pH 高于 3。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中在所述步骤 b) 中使用的钴前体和 / 或镍前体选自硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐、卤化物、羧酸盐、碳酸盐、氢氧化物和氧化物。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中在所述步骤 b1) 和 b3) 中使用的钴前体是碳酸钴。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中在所述步骤 b2) 和 b3) 中使用的镍前体是羟基碳酸镍。

10. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中在没有镍前体存在时,把至少一种钴前体加到来自步骤 a) 的所述溶液中,钴前体的加入量是这样的,使得 Co/Mo 摩尔比是 0.40-0.55。

11. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中在没有钴前体存在时,把至少一种镍前体加到来自步骤 a) 的所述溶液中,镍前体加入量是这样的,使得 Ni/Mo 摩尔比是 0.40-0.65。

12. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中把至少一种钴前体和至少一种镍前体加到来自步骤 a) 的所述溶液中,所述钴前体和镍前体的加入量是这样的,使得 (Co+Ni)/Mo 摩尔比

是 0.28-0.55。

13. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中以重质原料计,钼的浓度是 10-1000 重量 ppm。

14. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中在步骤 c) 中生成的乳状液是由一种如此制备的混合物得到的,以便使得(沥青烯+树脂)/(第 VIB 族金属)的比大于 1。

15. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中在接近反应条件的温度和压力条件下,步骤 c) 中得到的所述乳状液与一部分转化液体产物接触,该液体产物含有溶解硫化氢、沥青烯和/或树脂,得到所述的催化剂。

16. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中在到达反应区之前,所述乳状液与一部分或全部含有硫化氢的原料接触,得到所述的催化剂。

17. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述乳状液在该反应器中直接与原料接触,得到所述的催化剂。

18. 根据权利要求 15 所述的方法,其中往原料-乳状液混合物中添加氧化物颗粒,该氧化物选自氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、二氧化钛。

19. 根据权利要求 15 所述的方法,其中往原料-乳状液混合物中添加炭或焦炭颗粒。

20. 根据权利要求 18 所述的方法,其中颗粒的平均尺寸是 10-1000 微米,颗粒在重烃原料中的浓度是 0.5-10 重量%。

21. 根据权利要求 18 所述的方法,其中所述颗粒的平均尺寸是 100-800 微米。

22. 根据权利要求 17 所述的方法,其中所述氧化物颗粒是氧化铝颗粒并具有多模态的多孔结构,这种结构是由多个并列的聚集体构成的,每个聚集体是由多个针状板构成的,每个聚集体的这些板彼此放射状地并相对于聚集体中心取向,所述颗粒具有不规则的、非球状的形状,主要呈通过压碎氧化铝球得到的碎块状,它们具有以下特征:

- 利用在 1000℃下煅烧测定的烧失量是 1-15 重量%,
- 比表面是 75-250m²/g,
- 总孔体积是 0.5cm³/g 至 2.0cm³/g。
- 采用 Hg 孔隙度测定技术测定的孔径分布,其特征如下:
 - 平均直径小于100Å的孔的总孔体积% :0-10,
 - 平均直径100-1000Å的孔的总孔体积% :40-80,
 - 平均直径1000-5000Å的孔的总孔体积% :5-60,
 - 平均直径5000-10000Å的孔的总孔体积% :3-50,
 - 平均直径大于10000Å的孔的总孔体积% :5-20。

23. 根据权利要求 22 所述的方法,其中所述氧化物颗粒的孔体积是这样的,使得平均直径大于1000Å的孔的总孔体积的百分数大于 20%,直径大于1000Å的孔的平均直径是 4000-6000Å。

24. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中往浆料反应器供给重质烃原料,对于至少 60 重量%原料化合物,其沸点高于 540℃,浆料反应器在下述条件下进行操作:

- 总压力 1-50MPa,
- 氢的分压 1-50MPa,

-
- 温度 300-600℃,
 - 烃在反应区中的停留时间 5 分钟至 20 小时。

在浆料反应器中在杂多阴离子基催化剂存在下重烃原料的 加氢转化方法

技术领域

[0001] 本发明涉及在氢和固体催化剂存在下,含硫液体重烃原料的浆态相的加氢转化方法,所述催化剂是由至少一种在其结构中结合钼和钴或钼和镍的杂多阴离子的至少一种钴和 / 或镍盐制成的水溶液得到。

背景技术

[0002] 烃重质馏分加氢转化采用的浆态相方法是本技术领域的技术人员已知的方法,能够在可溶性催化剂前体的存在下获得重质原料加氢精炼。在专利 US 3231488 中,描述了呈有机金属化合物形式的注入金属在氢和 / 或 H_2S 存在下,生成能在注入原料后加氢精炼残留物的细分散催化相。

[0003] 一种或多种有机金属化合物选自第 VB、VIB 和 VIII 族金属,并在与原料混合前热分解生成与这些沥青烯的络合物。

[0004] 在专利 US 4244839 中,CL. Aldridge 和 R. Bearden 描述了一种由可溶于油并能热分解的催化剂前体制备的催化相,它特别用于在高温与氢和 H_2S 存在下与原料接触的残留物加氢转化。该金属选自第 II、III、IV、V、VIB、VIIB 和 VIII 族金属。

[0005] 大量催化剂前体能够起到可热分解金属化合物的作用:有机可溶性化合物,例如环烷酸钼、辛酸钼,水溶性化合物,像在专利中 US 3231488 (UOP)、US 4637870 和 US 4637871 引用的磷钼酸,以及专利 US 6043182 中引用的七钼酸铵。

[0006] 在水溶性化合物的情况下,一般让催化剂前体通过乳状液与该原料混合。在酸性介质 (H_3PO_4) 或碱性介质 (NH_4OH) 中用钴或镍促进或没有促进催化剂前体 (通常是钼) 溶解构成了大量研究和发明的目的。

[0007] 因此,在文件 WO2006031575A1、WO2006031543A1 和 WO2006031570A1 中,Chevron 用氨水溶液溶解第 VI 族氧化物制成溶液,该溶液随后进行硫化,任选地通过在所述硫化后添加第 VI 族金属促进硫化,然后在最后步骤与原料混合。

[0008] 另外,Exxon 专利 (US 4637870 和 US 4637871) 在无助催化剂与某些 P/Mo 比的范围和钼浓度 (< 5 重量%) 下,往磷钼酸或 MoO_3 中添加 H_3PO_4 溶解钼。

[0009] 在本申请人的专利 EP 1637576 中,浆料加氢转化方法使用由催化剂前体得到的催化相,该催化剂前体是钼基有机金属化合物、盐或酸。

[0010] 现有技术还没有提及催化剂在重馏分浆料加氢转化中的用途,其中该催化剂前体使用在同一分子中结合至少一种钼和钴或钼和镍的杂多阴离子。

[0011] 本申请人已发现由这样一种杂多阴离子基催化剂前体得到的分散催化剂,与分开注入钼前体和镍或钴前体水溶液相比,具有在浆料反应器使用时在加氢脱金属和加氢脱沥青方面具有显著改进的活性。此外,本发明人还发现除了在催化活性方面的优点外,按照所谓的“直接”制备法制备这种催化剂前体也是特别有利的。事实上,所述制备方法能获得有利于水溶液在含有沥青烯和 / 或树脂的烃油中产生稳定乳状液的 pH 条件。

发明内容

[0012] 本发明涉及在氢和固体催化剂存在下,在浆料反应器中进行重质原料转化的方法,所述的催化剂是使用含有至少一种在其结构中结合钼和钴的杂多阴离子的至少一种钴和 / 或镍盐的水溶液制得的,所述的盐是 $\text{Co}^{\text{II}}_3[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]$ 或 $\text{Ni}^{\text{II}}_3[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]$,它们单独或分别与盐 $\text{Co}^{\text{II}}_{3/2}[\text{Co}^{\text{III}}\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]$ 或 $\text{Ni}^{\text{II}}_2[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]$ 混合,或使用含有至少一种在其结构中结合钼和镍的杂多阴离子的至少一种钴和 / 或镍盐的水溶液制得的,所述方法包括以下步骤:

[0013] 在水溶液中混合至少一种钼源和至少一种氧化性化合物,在酸性 pH 下合成过氧钼酸盐离子,(氧化性化合物 / 钼源)的摩尔比是 0.1-20;

[0014] a) 按照其中一种下述途径 (b1、b2 或 b3) 添加至少一种钴前体和 / 或镍前体:

[0015] b1) 在没有镍前体存在时,在步骤 a) 的溶液中添加至少一种钴前体,制成含有至少所述盐的溶液,其中 Co/Mo 的摩尔比是 0.40-0.85,

[0016] b2) 在没有钴前体存在时,在步骤 a) 的溶液中添加至少一种镍前体,制成含有至少所述盐的溶液,其中 Ni/Mo 的摩尔比是 0.40-0.85,

[0017] b3) 在步骤 a) 的溶液中添加至少一种钴前体和至少一种镍前体,制成含有至少所述盐的溶液,其中 (Co+Ni)/Mo 的摩尔比是 0.25-0.85, Ni/Mo 的摩尔比是 0.15-0.45, Co/Mo 的摩尔比是 0.10-0.40,

[0018] c) 在低于温度 60°C 下,往含有沥青烯 (asphaltène) 和 / 或树脂的烃油里添加步骤 b) 得到的水溶液制成一种乳状液,

[0019] d) 在上游或直接将步骤 c) 得到的所述乳状液注入到浆料反应器中。

[0020] 本技术领域技术人员知道具有安德森结构的杂多阴离子。通过氧代阴离子 MO_4^{n-} 缩合,其中 M 是金属原子,得到表示为 $\text{M}_k\text{O}_y^{n-}$ 的异多阴离子。这种缩合是通过酸化介质发生的,然后除去水分子,在这些金属原子间产生氧代桥。这些钼化合物的这类反应是众所周知的,因为根据 pH,溶液中的钼化合物可能呈 MoO_4^{2-} 形式或呈根据该反应得到的安德森异多阴离子 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 形式: $7\text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} + 4\text{H}_2\text{O}$ 。在氧代阴离子 XO_4^{p-} 存在下,其中 X 是不同于 M 的原子,这些金属原子在这个氧代阴离子周围相连,然后缩聚得到称之杂多阴离子并表示为 $\text{X}_x\text{M}_k\text{O}_y^{z-}$ 的混合化学物种。这些杂多阴离子 $\text{Co}^{\text{III}}\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-}$ 和 $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{4-}$ 是安德森杂多阴离子的最好实例。

[0021] 催化剂前体溶液 (水溶液) 的制备

[0022] 与所谓的“间接”制备法相反,例如在专利申请 EP-A-1393802 中描述的,本发明方法采用制备含有催化剂前体水溶液的“直接”法。间接法在于制备杂多阴离子铵盐必须采用沉淀、过滤和结晶步骤,然后通过在该反应介质中添加一种化合物,它的阴离子与铵阳离子生成溶解性非常差的化合物,该化合物沉淀并与含有钴和 / 或镍阳离子和杂多阴离子的溶液分离,这样在溶液中这些钴或镍阳离子可交换杂多阴离子的铵离子。该间接法还必须使用二聚剂,像活性炭或 Raney 镍。此外,该交换反应使用的化合物一般是磷钼酸钴盐或镍盐,即其制备也需要大量长而难以工业规模实施的基本步骤的盐。

[0023] 本申请人已经研制一种制备由至少一种在其结构中结合钼和钴或钼和镍的杂多阴离子的至少一种钴和 / 或镍盐组成溶液的新“直接”法,该方法包括下述步骤:

[0024] a) 在水溶液中混合至少一种钼源和至少一种氧化性化合物,在酸性 pH 下合成过氧钼酸盐离子,(氧化性化合物/钼源)的摩尔比是 0.1-20,

[0025] b) 在步骤 a) 得到的溶液中添加至少一种钴前体和/或至少一种镍前体,制成含有至少所述盐的溶液。

[0026] 步骤 a) 进行过氧钼酸盐离子合成,该离子属于由单体过氧钼酸盐实体 $\text{MoO}_3(\text{O}_2)^{2-}$ 、二聚过氧钼酸盐实体 $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4^{2-}$ 和式 $\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2^{2-}$ 、 $\text{MoO}(\text{O}_2)_3^{2-}$ 和 $\text{Mo}(\text{O}_2)_4^{2-}$ 二-、三-和四-过氧钼酸盐中间单体及其混合物组成的组。优选地,在步骤 a) 的过程中,使这些合成条件适合于制备二聚过氧钼酸盐离子,其拉曼光谱的主峰位于 540cm^{-1} 和 970cm^{-1} 。单体过氧钼酸盐离子的拉曼光谱特征在于主峰位于 560 和 930cm^{-1} ,单体二-、三-和四-过氧钼酸盐类的特征在于中间峰是 $540\text{--}560\text{cm}^{-1}$ 和 $930\text{--}970\text{cm}^{-1}$,它们相应于伸长方式。

[0027] 在水溶液中至少一种钼源与至少一种氧化性化合物混合实施该制备方法的所述步骤 a)。这种混合进行直至得到透明的水溶液,在该水溶液中因所述氧化性化合物的作用,钼源完全溶解。这种混合是在室温下搅拌进行的,或者在 $30\text{--}90^\circ\text{C}$ 下,优选地在 $50\text{--}60^\circ\text{C}$ 下加热回流几分钟至几小时,直至得到透明的水溶液。在步骤 a) 结束时得到含有所述过氧钼酸盐离子的所述透明溶液是酸性 pH,更精确地 pH 小于 5,优选地小于 2.5,更优选地小于 1,更加优选地小于 0.5。

[0028] 一般而言,实施本发明制备方法所述步骤 a) 时使用的钼源选自氧化钼、氢氧化钼、钼酸及其盐,特别地例如钼酸铵、二钼酸铵、七钼酸铵和八钼酸铵之类的铵盐。

[0029] 优选地,钼源是氧化钼 MoO_3 。

[0030] 实施制备方法所述步骤 a) 时使用的氧化性化合物选自过氧化氢 H_2O_2 和烷基氢过氧化物 (R-OOH),特别地叔丁基-过氢氧化物 (tBu-OOH)。过氧化氢作为氧化性化合物使用是有利的。

[0031] 根据本发明方法的步骤 a),所述的氧化性化合物和钼源在水溶液中进行混合的比例是这样的,氧化性化合物与钼源的摩尔比是 0.1-20,有利地 0.5-10,非常有利地 2-7。

[0032] 根据制备方法的步骤 b),把至少一种钴前体和/或至少一种镍前体加到来自所述步骤 a) 的酸性 pH 透明水溶液中,制成含有至少一种在其结构中结合钼和钴或钼和镍的杂多阴离子的至少一种钴盐和/或镍盐溶液。由本发明方法步骤 b) 得到的所述溶液的 pH 大于 3,优选地大于或等于 3.5,非常优选地 3.5-4.0。优选地,所述步骤 b) 导致制成含有至少一种在其结构上结合钼和钴或钼和镍的杂多阴离子的至少一种钴盐或镍盐的溶液,所述的盐属于由盐 $\text{Co}^{\text{II}}_{3/2}[\text{Co}^{\text{III}}\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]$ 、 $\text{Ni}^{\text{II}}_{3/2}[\text{Co}^{\text{III}}\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]$ 、 $\text{Co}^{\text{II}}_3[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]$ 、 $\text{Ni}^{\text{II}}_3[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]$ 、 $\text{Ni}^{\text{II}}_2[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]$ 和 $\text{Ni}^{\text{II}}_4[\text{Ni}^{\text{II}}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]$ 组成的组中。

[0033] 加到来自步骤 a) 的含有过氧钼酸盐离子的溶液中的钴和/或镍前体选自硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐、卤化物、如乙酸盐之类的羧酸盐、碳酸盐、氢氧化物和氧化物。优选地,使用碳酸盐基前体、氢氧化物基前体和羟基碳酸盐前体。优选的钴前体是碳酸钴,优选的镍前体是羟基碳酸镍。

[0034] 钴和/或镍前体有利地加到来自步骤 a) 的溶液中,优选地在高于室温的温度下进行溶解时,将其冷却到室温后加到该溶液中。小心控制加入所述的前体,以限制与使用某些前体(特别地碳酸盐基前体)相关的放热和发泡。优选的是在强酸,特别地 H_2SO_4 、 HNO_3 或 HCl 存在下不加入这些钴和/或镍前体。

[0035] 根据步骤 b) 的第一个实施方式 (步骤 b1), 没有镍前体存在时, 把至少一种钴前体加到来自步骤 a) 的所述溶液中, 以便生成至少一种在其结构中结合钼和钴的杂多阴离子的至少一种钴盐。钴前体的加入量是这样的, 使得 Co/Mo 摩尔比是 0.40-0.85, 优选地 0.40-0.55。根据这个第一种实施方式制备的盐特别地是相应于单体安德森杂多阴离子 $(\text{Co}^{\text{III}}\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6)^{3-}$ 的盐 $\text{Co}^{\text{II}}_{3/2}[\text{Co}^{\text{III}}\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]$, 和相应于二聚安德森杂多阴离子 $(\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4)^{6-}$ 的盐 $\text{Co}^{\text{II}}_3[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]$ 。它们在来自步骤 b) 的所述溶液中可以单独或混合存在。制备这样一些盐优选地使用碳酸钴 $\text{Co}(\text{CO}_3)_2$ 作为钴前体。

[0036] 根据步骤 b) 的第二个实施方式 (步骤 b2), 没有钴前体存在时, 把至少一种镍前体加到来自步骤 a) 的所述溶液中, 以便生成至少一种在其结构中结合钼和镍的杂多阴离子的至少一种镍盐。镍前体加入量是这样的, 使得 Ni/Mo 摩尔比是 0.40-0.85, 优选地 0.45-0.65。根据这个第二种实施方式制备的盐特别地是相应于单体安德森杂多阴离子 $(\text{Ni}^{\text{II}}\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6)^{4-}$ 的盐 $\text{Ni}^{\text{II}}_2[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]$ 和相应于二聚安德森杂多阴离子 $(\text{Ni}^{\text{II}}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4)^{8-}$ 的盐 $\text{Ni}^{\text{II}}_4[\text{Ni}^{\text{II}}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]$ 。它们在来自步骤 b) 的所述溶液中可以单独或混合存在。制备这样一些盐优选地使用羟基碳酸镍作为镍前体。

[0037] 根据步骤 b) 的第三个实施方式 (步骤 b3), 把至少一种钴前体和至少一种镍前体加到来自步骤 a) 的所述透明溶液中。优选地, 往来自步骤 a) 的所述溶液中添加至少一种镍前体, 接着添加至少一种钴前体, 这样实施所述的步骤 b)。钴前体和镍前体的添加比例是这样的, 使得 (Co+Ni)/Mo 摩尔比是 0.25-0.85, 优选地 0.28-0.55。镍前体的加入比例是这样的, 使得 Ni/Mo 摩尔比是 0.15-0.45, 优选地 0.25-0.35。钴前体的加入比例是这样的, 使得 Co/Mo 摩尔比是 0.10-0.40, 优选地 0.15-0.25。根据这个第三种实施方式制备的盐特别地是相应于单体安德森杂多阴离子 $(\text{Co}^{\text{III}}\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6)^{3-}$ 的盐 $\text{Ni}^{\text{II}}_{3/2}[\text{Co}^{\text{III}}\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]$ 和相应于二聚安德森杂多阴离子 $(\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4)^{6-}$ 的盐 $\text{Ni}^{\text{II}}_3[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]$ 。它们在来自步骤 b) 的所述溶液中可以单独或混合存在。制备这样一些盐优选地使用羟基碳酸镍作为镍前体, 碳酸钴作为钴前体。

[0038] 在溶液中, 至少一种单体安德森杂多阴离子 $(\text{Co}^{\text{III}}\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6)^{3-}$ 、 $(\text{Ni}^{\text{II}}\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6)^{4-}$ 和二聚安德森杂多阴离子 $(\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4)^{6-}$ 、 $(\text{Ni}^{\text{II}}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4)^{8-}$ 的至少一种 Co 和 / 或 Ni 盐的存在, 可以采用拉曼光谱法, 借助与单体安德森杂多阴离子在 903、920 和 952 cm^{-1} , 二聚安德森杂多阴离子在 917 和 957 cm^{-1} 的 Mo-O_t 键伸长方式相关的位移进行表征。同样地在拉曼光谱中, 相应于 Mo-O-X 键 (其中 X = Co 或 Ni) 的振动方式的位移, 单体化学物种是 560 和 575 cm^{-1} , 二聚化学物种是 565 和 602 cm^{-1} 。在溶液中, 在钼和镍基安德森杂多阴离子 Co 和 / 或 Ni 盐的情况下, 采用紫外可见光谱法也可将安德森杂多阴离子结构中氧化度为 +3 的钴与在该盐中作为反离子存在的氧化度为 +2 的钴或镍区别开来。Co²⁺ 或 Ni²⁺ 的特征事实上在于 510-515nm 吸收带, 它们相应于在八面体环境中 Co²⁺(d7) 或 Ni²⁺(d7s1) 的 $^4\text{T}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}$ 跃迁, 而 Co³⁺ 的特征在于在 410 和 600nm 的 2 个吸收带, 它们归因于在八面体配位中 Co³⁺(d6) 的两个跃迁 d-d, 分别是 $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{2g}$ 和 $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$ 。

[0039] 如前所述制备的至少一种在其结构中结合钼和钴或钼和镍的安德森杂多阴离子的一种或多种 Co 和 / 或 Ni 盐, 与根据 EP-A-1393802 描述的间接法所制备的杂多阴离子盐具有相同的拉曼光谱和紫外可见光谱特征。

[0040] 本发明的目的在于由至少一种在其结构中结合钼和钴或钼和镍的安德森杂多阴

离子的至少一种钴和 / 或镍盐组成的溶液, 在制备重质烃原料的浆态相加氢转化催化剂中的用途。

[0041] 更确切地, 在本发明范围内, 把含有至少一种在其结构中结合钼和钴或钼和镍的安德森杂多阴离子的至少一种钴和 / 或镍盐的水溶液加到烃原料中制成乳状液, 在适合制成重质原料加氢转化的活性催化剂的 H_2S 分压 (ppH₂S) 和温度下, 这些盐和杂多阴离子转变成分散混合硫化物相。

[0042] 安德森 HPA 的特殊结构的好处是在其结构中结合 Mo 和 Co 或 Mo 和 Ni, 从而确保所述钴或镍与钼的强相互作用, 于是确保高助催化率。至少一种在其结构中结合钼和钴或钼和镍的安德森杂多阴离子的一种或多种钴和 / 或镍盐优选地选自 $Co^{II}_{3/2}[Co^{III}Mo_6O_{24}H_6]$ 、 $Ni^{II}_{3/2}[Co^{III}Mo_6O_{24}H_6]$ 、 $Co^{II}_3[Co^{III}_2Mo_{10}O_{38}H_4]$ 、 $Ni^{II}_3[Co^{III}_2Mo_{10}O_{38}H_4]$ 、 $Ni^{II}_2[Ni^{II}Mo_6O_{24}H_6]$ 、 $Ni^{II}_4[Ni^{II}_2Mo_{10}O_{38}H_4]$ 。硫化后, 产生 MoS_2 薄层的 Co/Mo 和 Ni/Mo 比对于确保提高 Mo 活性一般是最适宜的。因此, 与在水溶液中注入钼前体和镍前体相比, 该分散催化剂具有相当大改进的活性。

[0043] 此外, 根据本发明制备水溶液的 pH 大于 3, 优选地大于或等于 3.5, 更优选地 3.5-4, 这特别有利于用含有沥青烯和 / 或树脂的烃油产生该水溶液的的稳定乳状液。

[0044] 此外, 由此制备的溶液中的钼浓度以这样的方式升高到每升水溶液 2.6 摩尔钼, 这能限制加入到该方法中的水的量。

[0045] 乳状液的制备

[0046] 在温度低于 60°C, 优选地低于 50°C 下, 含有至少一种在其结构中结合钼和钴的安德森杂多阴离子的至少一种钴和 / 或镍盐的水溶液与含有沥青烯和 / 或树脂的烃油进行混合。于是得到“油包水”类型的乳状液。

[0047] 可以采用本技术领域技术人员已知的任何混合和搅拌技术。

[0048] 在本发明的优选方式中, 以这样的方式进行混合, 使 (沥青烯 + 树脂) / (第 VIB 族金属) 的比例大于 1, 优选地大于或等于 2。

[0049] 所述乳状液然后可以在浆料反应器上游连同待转化原料进行干燥或注入。

[0050] 实施

[0051] 含有催化剂前体的乳状液或者在上游, 或者直接在该反应器中注入并与待处理原料混合。在上游注入时, 该原料与乳状液的混合物有利地在反应器外, 在温度 400°C 或更低, 优选地 250-400°C 下, 在溶于原料中的 H_2S 存在下进行热处理, 以便有利于催化剂前体在硫化物相中分解, 从而产生活性相。例如, H_2S 可以来自在原料中存在的或预先加入的有机硫分子热分解 (DMDS 等注入) 的循环到浆料反应器的氢气中含有的 H_2S 。

[0052] 在本发明的优选方式中, 在接近反应区的温度和压力条件下, 含有催化剂前体的乳状液注入到至少一部分转化液体产物中, 该产物含有溶解的硫化氢, 这样导致形成固体催化相, 它然后与原料一起注入到该反应器中。

[0053] 根据另一个优选方式, 含有前体的乳状液注入到部分或全部原料中, 在其到达反应区之前, 借助溶解的硫化氢进行硫化。

[0054] 一旦生成, 该分散催化剂与烃相一起在该反应器中循环, 以重质原料的重量计, 在其出口的钼浓度是 10-1000ppm (重量), 优选地 50-500ppm (重量)。

[0055] 有利地, 一部分转化流出物可以再循环到实施加氢转化方法设备的上游。这些再

循环的流出物含有一部分也再循环的催化剂。

[0056] 往原料-乳状液混合物中添加固体颗粒可是有利的。所述固体颗粒呈氧化物状，该氧化物一般选自氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、二氧化钛，或者是炭或焦炭颗粒。

[0057] 优选地，该氧化物是氧化铝。

[0058] 更优选地，所述氧化物颗粒是氧化铝颗粒并具有多模态的多孔结构，这种结构是由多个并列的聚集体构成的，每个聚集体是由多个针状板构成的，每个聚集体的这些板彼此放射状地并相对于聚集体中心取向，所述颗粒具有不规则的、非球状的形状，主要呈通过压碎氧化铝球得到的碎块状，它们具有以下特征：

[0059] - 利用在 1000℃ 下煅烧测定的烧失量是约 1-15 重量%，

[0060] - 比表面是 75-250m²/g，

[0061] - 总孔体积 (VPT) 是 0.5cm³/g 至约 2.0cm³/g。

[0062] - 采用 Hg 孔隙度测定技术测定的孔径分布，其特征如下：

[0063] - 平均直径小于100Å的孔的总孔体积% :0-10

[0064] - 平均直径 100-1000Å的孔的总孔体积% :40-80，

[0065] - 平均直径 1000-5000Å的孔的总孔体积% :5-60，优选地 8-35，

[0066] - 平均直径 5000-10000Å的孔的总孔体积% :3-50，优选地 5-30，

[0067] - 平均直径大于10000Å的孔的总孔体积% :5-20。

[0068] 优选地，平均直径大于1000Å的孔的总孔体积大于 20%，直径大于1000Å的孔的平均直径是 4000-6000Å。

[0069] 固体颗粒的平均尺寸是 10-1000 微米，优选地 100-800 微米。

[0070] 固体颗粒在重烃原料中的浓度是 0.1-20 重量%，优选地 0.5-10 重量%。

[0071] 通过或者在反应器上游原料与乳状液的混合物中，或者直接在反应器中注入所述颗粒，添加固体颗粒。

[0072] 下述浆料烃转化条件通常是有利的：

[0073] - 总压力 1-50MPa，优选地 2-30MPa，

[0074] - 氢的分压 1-50MPa，优选地 2-30MPa，

[0075] - 温度 300-600℃，优选地 350-500℃，

[0076] - 液态烃在反应区中的停留时间 5 分钟到 20 小时，优选地 1-10h。

[0077] 采用本发明方法处理的重质原料是例如真空油蒸馏得到的馏出物或残留物之类的重烃原料。它还可以是以悬浮液加到液态原油馏分中的炭或焦炭。

[0078] 更一般地，该方法部分地适用于处理原油馏分，例如由在塔底常压蒸馏得到的这些常压渣油或其中一部分渣油，或来自真空蒸馏的渣油（塔底）。一般而言，这些馏分的特征在于至少 60 重量%，优选地至少 80 重量%初始沸点高于 300℃ 的原料化合物的沸点高于 540℃。它们一般在 100℃ 下的粘度小于 40000cSt，优选地在 100℃ 下小于 20000cSt，Ni+V 金属含量高于 1ppm（重量），沥青烯含量（沉淀在庚烷中）大于 0.1 重量%。

具体实施方式

[0079] 下述实施例详细说明本发明而不限其保护范围。

[0080] 实施例 1：相应于单体安德森杂多阴离子的 $\text{Co}^{\text{II}}_{3/2}[\text{Co}^{\text{III}}\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]$ 和相应于二聚安

德森杂多阴离子的 $\text{Co}^{\text{II}}_3[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]$ 溶液的制备（根据本发明）

[0081] 在圆底烧瓶中加入 77g 双氧水（纯度 30%），然后加入 21.2g MoO_3 （纯度 96%）， $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Mo}$ 摩尔比是 6。

[0082] 通过在 80℃ 加热回流，在 1 小时 30 分钟内溶解三氧化钼。溶液变得透明时，随后需要通过加热将溶液的体积减少到 62ml。一旦回到室温，测定 pH，得到的值等于 0.05。

[0083] 然后分小份小心加入碳酸钴（8.6g，纯度 99%），以避免不受控制的任何放热和任何发泡，碳酸盐立即溶解；得到的溶液的 pH 是 3.6。

[0084] 该溶液的 Co/Mo 原子比是 0.49。

[0085] 钼的浓度是 2.4mol/l。

[0086] 这样制备溶液的拉曼光谱是溶液中 $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ 盐的特征带为 957、917、602、565、355、222 cm^{-1} ，溶液中 $\text{CoMo}_6(\text{Co})$ 盐的特征带为 952、903、575、355、222 cm^{-1} 。

[0087] 实施例 2：相应于二聚安德森杂多阴离子的 $\text{Co}^{\text{II}}_3[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]$ 的溶液的制备（根据本发明）

[0088] 根据专利申请 FR 2843050 实施例 4 制备 $\text{Co}^{\text{II}}_3[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]$ 溶液。

[0089] 得到仅含有 $\text{Co}^{\text{II}}_3[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]$ 的溶液。

[0090] 实施例 3：相应于单体安德森杂多阴离子的单一 $\text{Co}^{\text{II}}_{3/2}[\text{Co}^{\text{III}}\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]$ 溶液的制备（非本发明）

[0091] 根据专利申请 FR 2843050 实施例 2 制备单一 $\text{Co}^{\text{II}}_{3/2}[\text{Co}^{\text{III}}\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]$ 溶液。

[0092] 因此得到含有单一 $\text{Co}^{\text{II}}_{3/2}[\text{Co}^{\text{III}}\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]$ 的溶液。

[0093] 实施例 4： $\text{Ni}^{\text{II}}_2[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]$ 盐的制备（根据本发明）

[0094] 在 10ml 30 体积% H_2O_2 中加入 2.4g MoO_3 （纯度 96%）。该混合物在 80℃ 下加热回流 1 小时 30 分钟。氧化剂 / 钼源的摩尔比是 6。然后缓慢添加呈 $[\text{NiCO}_3, 2\text{Ni}(\text{OH})_2, 4\text{H}_2\text{O}]$ 形式的 1.254g 镍与 0.7ml HCl。Ni/Mo 的摩尔比因此是 0.64。

[0095] 如此制备溶液的拉曼光谱具有 Mo-O 键的主要特征带：955、906、560、360 cm^{-1} 。

[0096] 根据实施例 6 的实验方案进行乳化。

[0097] 实施例 5：七钼酸铵（HMA）和硝酸钴溶液的制备（非本发明）

[0098] 用体积 75ml 的水制备溶液 4，它含有 10.6g 式 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 七钼酸铵（HMA）和 7.2g 硝酸钴 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

[0099] 该溶液的 Co/Mo 原子比是 0.41

[0100] 钼的浓度是 1.0mol/l。

[0101] 溶液的 pH 是 5。

[0102] 实施例 5 的制备相应于盐的简单溶解，它不生成在其结构中结合钼、钴和 / 或镍的杂多阴离子。

[0103] 实施例 6：实施例 1、2、3、4 和 5 溶液的乳化

[0104] 在含有沥青烯的重有机相中进行溶液 1、2、3、4 和 5 的乳化，沥青烯用 LCO 类芳族低馏分稀释并具有以下特征：

[0105] 密度：0.965

[0106] 沥青烯含量（C7 不溶）：8 重量%

[0107] 按照 $1/4$ 水溶液与 $3/4$ 油的比例，往该油中逐渐加入水溶液后，在室温下进行搅拌混

合。

[0108] 迅速生成乳状液。在这两种情况下沥青烯 /Mo 的比大于 1。最终混合物中钼的浓度分别是：

[0109] - 对于来自实施例 1 的溶液, 5.4 重量%=>乳状液 A

[0110] - 对于来自实施例 5 的溶液, 1.9 重量%=>乳状液 E

[0111] 这些乳状液然后与这种原料再混合, 以便比较 Mo (500ppm) 和钴等浓度下的催化活性。

[0112] 实施例 7: 在间断反应器中来自实施例 6 乳状液 A、B、C、D 和 E 的浆态残留物加氢转化性能的比较

[0113] 在间断反应器中, 来自乳状液 A、B、C、D 和 E 催化剂的浆态残留物加氢转化性能的比较。

[0114] 在实施例 3 中得到的乳状液与原料混合, 得到 Mo 含量 500ppm。

[0115] 使用的原料是富含金属的 Zuata 常压渣油 (RA), 其特征如下：

[0116]

原料	RA ZUATA
比重	1.045
硫 (重量%)	4.35
氮 (ppm(重量))	9000
粘度 (cSt)	900
粘度温度 (°C)	125
Conradson C. (重量%)	19.95
沥青烯 C7 (重量%)	13
Ni (ppm(重量))	134
V (ppm(重量))	660
DS :PI °C	295
DS :05 体积% °C	375
DS :10 体积% °C	419.5
DS :30 体积% °C	540
DS :48 体积% °C	613.5

D1160 :60 体积%℃

-

[0117] 在间断反应器中加氢转化条件如下：

[0118] - 温度 :410℃

[0119] -H₂ 压力 :15MPa

[0120] - 停留时间 :2h

[0121] 采用以下两个步骤进行高压釜试验：

[0122] - 催化剂前体转化成硫化物相并去除水的步骤：在 DMDS（二甲二硫醚）存在与氢压 10MPa 下，含有催化剂前体的乳状液与 RA 原料进行混合。整个在 350℃加热一小时：该温度能够使 DMDS 分解，它因此产生 H₂S 分压，而不会使热转化反应发生。该步骤能够使钼硫化，生成的 MoS₂ 分散在该原料中。

[0123] - 随后，反应器进行冷却直到温度低于 100℃，以便通过氮气汽提去除 H₂ 和 H₂S（以及任选地在该介质中的残留水）。然后在下面确定的条件下可以启动严格意义上的加氢转化步骤：410℃，H₂ 分压：15MPa，停留时间：2h。

[0124] 在该试验结束时，通过趁热过滤将固相与液相分开，滤液进行了金属和沥青烯的分析，测定% HDM（加氢脱金属）和 HDAsph（加氢脱沥青）。

[0125]

实验	催化剂前体	转化率 (重量%)	HDM (重量%)	HDAsph (重量%)
1 乳状液 A(根据 本发明)	Co ₂ Mo ₁₀ Co CoMo ₆ (Co)	57	82	65
2 乳状液 B(根据 本发明)	Co ₂ Mo ₁₀ Co	59	85	65
3 乳状液 C (非本发明)	CoMo ₆ (Co)	55	80	61
4 乳状液 D(根据 本发明)	Ni ^{II} ₂ [Ni ^{II} Mo ₆ O ₂₄ H ₆]	60	86	66
5 乳状液 E (非本发明)	HMA + Co 硝酸盐	55	76	60

[0126] 上表所列结果证明，对于略为更高的转化率，使用在其结构中结合钴和钼的杂多阴离子类催化剂前体时，HDM 和加氢脱沥青性能明显更好。