



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101687183 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 14

(21) 申请号 200880021757. 1

C10G 45/08 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 06. 03

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

0704553 2007. 06. 25 FR

FR 2065068 A5, 1971. 07. 23, 实施例 4.

US 3684695 A, 1972. 08. 15, 实施例 II.

US 2004204309 A1, 2004. 10. 14, 说明书第

0001 段、0016-0024 段、0069-0070 段, 权利要求 1, 实施例 3-4.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2009. 12. 24

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/FR2008/000756 2008. 06. 03

Jenny M. Lewis 等. Phosphorus

promotion in nickel-molybdenum/alumina

catalysts: Model compound reactions and gas

oil hydroprocessing. 《Applied Catalysis

A: General》. 1992, 第 84 卷第 107 页第 2-4 行, 第 111 页第 19-20 行, 图 1.

(87) PCT 申请的公布数据

W02009/007522 FR 2009. 01. 15

(73) 专利权人 IFP 公司

地址 法国吕埃-马迈松

审查员 李晓莉

(72) 发明人 K·马钱德 M·迪格恩

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 段家荣 林森

(51) Int. Cl.

B01J 27/185 (2006. 01)

B01J 27/188 (2006. 01)

B01J 37/28 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 19 页

(54) 发明名称

通过用含磷化合物浸渍来制备加氢处理催化
剂的方法

(57) 摘要

本发明涉及制备加氢处理催化剂的方法, 包括下列步骤: a) 至少一个使用由溶解在至少一种介电常数大于 20 的极性溶剂中的至少一种含磷化合物构成的浸渍溶液浸渍含有至少一种第 VIII 族元素和 / 或至少一种第 VIB 族元素和非晶形载体的经煅烧和 / 或干燥过的催化前体的步骤; b) 熟化来自步骤 a) 的所述浸渍过的催化前体的步骤; c) 在没有后继煅烧步骤的情况下干燥来自步骤 b) 的所述催化前体的步骤。

1. 制备加氢处理催化剂的方法,包括下列步骤:

a) 至少一个使用由溶解在至少一种介电常数大于 20 的极性溶剂中的至少一种含磷化合物构成的浸渍溶液浸渍含有至少一种第 VIII 族元素和 / 或至少一种第 VIB 族元素和非晶形载体的经干燥和 / 或煅烧的催化前体的步骤;

b) 熟化来自步骤 a) 的所述浸渍过的催化前体的步骤,所述熟化步骤 b) 在大气压下和在环境温度至 60℃ 的温度下进行 12 小时至 340 小时的熟化时间;

c) 在没有后继煅烧步骤的情况下,干燥来自步骤 b) 的所述催化前体的步骤。

2. 根据权利要求 1 的制备方法,其中所述经干燥和 / 或煅烧的催化前体含有至少一种第 VIII 族元素,所述第 VIII 族元素是钴,和至少一种第 VIB 族元素,所述第 VIB 族元素是钼,作为掺杂剂的磷和非晶形氧化铝载体。

3. 根据权利要求 1 的制备方法,其中所述经干燥和 / 或煅烧的催化前体含有至少一种第 VIII 族元素,所述第 VIII 族元素是镍,和至少一种第 VIB 族元素,所述第 VIB 族元素是钼,作为掺杂剂的磷和非晶形氧化铝载体。

4. 根据权利要求 1 至 3 之一的制备方法,其中步骤 a) 的浸渍溶液的含磷化合物选自单独或以混合物形式使用的正磷酸 H_3PO_4 、偏磷酸和五氧化二磷或磷酸酐 P_2O_5 或 P_4O_{10} 。

5. 根据权利要求 4 的制备方法,其中步骤 a) 的浸渍溶液的含磷化合物是正磷酸 H_3PO_4 。

6. 根据权利要求 1 至 3 之一的制备方法,其中所述含磷化合物以对应于 0.001 至 3 摩尔 / 摩尔的磷 P 与所述催化前体的一种或多种第 VIB 族金属的摩尔比的量被引入该浸渍溶液中。

7. 根据权利要求 6 的制备方法,其中所述含磷化合物以对应于 0.01 至 1 摩尔 / 摩尔的磷 P 与所述催化前体的一种或多种第 VIB 族金属的摩尔比的量被引入该浸渍溶液中。

8. 根据权利要求 1 至 3 之一的制备方法,其中步骤 a) 是单一干浸渍步骤。

9. 根据权利要求 1 至 3 之一的制备方法,其中步骤 a) 的浸渍溶液由溶解在介电常数大于 24 的单一极性溶剂中的单一含磷化合物构成。

10. 根据权利要求 1 至 3 之一的制备方法,其中步骤 a) 的浸渍溶液由溶解在两种极性溶剂的混合物中的单一含磷化合物构成,这两种极性溶剂的每种具有大于 24 的介电常数。

11. 根据权利要求 1 至 3 之一的制备方法,其中所述极性溶剂选自极性质子溶剂,其选自单独或以混合物形式使用的甲醇、乙醇、水、苯酚、环己醇和 1,2- 乙二醇。

12. 根据权利要求 1 至 3 之一的制备方法,其中所述极性溶剂选自单独或以混合物形式使用的碳酸丙烯酯、DMSO(二甲亚砜)和环丁砜。

13. 根据权利要求 1 至 3 之一的制备方法,其中干燥步骤 c) 在大气压或减压炉中并在 50℃ 至 200℃ 的温度下进行。

14. 通过权利要求 1 至 13 之一的方法获得的催化剂用于烃进料的加氢精制和加氢转化反应的用途。

15. 根据权利要求 14 的所述催化剂用于含有芳族和 / 或烯属和 / 或环烷和 / 或链烷化合物的烃进料的加氢转化反应的用途。

16. 根据权利要求 15 的所述催化剂用于含有芳族和 / 或烯属和 / 或环烷和 / 或链烷化合物的烃进料的氢化、加氢脱氮、加氢脱氧、加氢脱芳烃化、加氢脱硫、和加氢脱金属化的用途。

通过用含磷化合物浸渍来制备加氢处理催化剂的方法

[0001] 本发明涉及加氢处理领域。

[0002] 其主要涉及制备用于加氢处理工艺,特别是用于油馏分的加氢脱硫、加氢脱氮、加氢脱金属、氢化和加氢转化工艺的催化剂的方法。

[0003] 通常,期望消除烃馏分的加氢处理催化剂中所含的含硫或含氮化合物,以例如使油产品达到给定用途(汽车燃料、汽油或瓦斯油、民用燃料、喷气发动机燃料)的所需规格(硫含量、芳烃含量等)。其还涉及预处理该进料以便在使其经受各种转化过程以改变其物理-化学性质(例如重整工艺、加氢裂化真空馏出物、或渣油的大气压或真空加氢转化)之前从其中除去杂质。B S Clausen、H T Topsøe和F E Massoth 在著作 *Catalysis Science and Technology*,第 11 卷(1996),Springer-Verlag 中的文章特别充分描述了加氢处理催化剂的组成和应用。在硫化后,在对所需反应无显著作用的载体上存在几种表面物类。在 Topsøe 等人在 *Catalysis Review, Science and Engineering* 第 26 期,1984,第 395-420 页中的出版物中,特别充分描述了这些物类。

[0004] 欧共体汽车污染标准的变严(欧盟公报(European Union Official Journal), L76,2003 年 3 月 22 号,Directive 2003/70/CE,第 L76/10-L76/19 页)迫使精炼厂极大降低柴油和汽油的硫含量(与 2005 年 1 月 1 日时的 50ppm 相比,降至从 2009 年 1 月 1 日起最高百万分之 10 重量份(ppm)硫)。这些约束将导致需要新型精炼设备或提高加氢处理催化剂在等体积下的活性。

[0005] 为了改进催化剂的活性,由此必须优化其制备的各步骤以具有最大数量的具有良好加氢处理活性的表面物类。特别地,必须控制载体与活性相前体之间的相互作用,这些相互作用导致产生在催化中无用并对催化活性具有不合意影响的难控制(réfractaires)物类(关于硫化)(例如 $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 CoAl_2O_4 或 NiAl_2O_4)。在氧化铝载体和溶解的前体盐之间的那些相互作用是技术人员已知的;如 Carrier 等人(*Journal of the American Chemical Society* 1997,119,(42)10137-10146)所示,从氧化铝基质中提取的 Al^{3+} 离子可以形成式 $[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$ 的 Anderson 型杂多阴离子。通过拉曼光谱法在氧化铝载体表面处检测 Anderson 型杂多阴离子的形成。此外,在高钼含量下,可能通过烧结到催化剂表面上而形成耐硫化(refractory sulphurization)的相,如相 CoMoO_4 或 Co_3O_4 (B S Clausen, H T Topsøe, F E Massoth, 在出版物 *Catalysis Science and Technology*,第 11 卷(1996),Springer-Verlag 中)。

[0006] 为了提高加氢处理催化剂的活性,由此可知,重要的是更好地控制该加氢处理催化剂制备过程中的各种步骤,特别是载体与活性相前体之间的相互作用。因此,与传统使用七钼酸铵与硝酸钴或硝酸镍制成的催化剂相比,防止生成 $[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$ 的一种解决方案可以是使用磷钼(phosphomolybdic)杂多阴离子。它们通常通过引入用于与该活性相前体共浸渍的磷酸来获得。通过生成比杂多阴离子 $[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$ 更稳定的磷钼杂多阴离子来保护钼。

[0007] 此外,对于技术人员已知的是,磷掺杂的催化剂具有更好的催化活性。Keggin 型杂多阴离子 $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 、 $\text{PCoMo}_{11}\text{O}_{40}^{7-}$ 以及杂多阴离子 $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$ 目前常用于催化剂制备。由此在

Journal of the American Chemical Society 2004, 126 (44), 14548–14556 中已经显示, 使用杂多阴离子 $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$ 是特别有利的。在浸渍溶液中 0.4 或更高的 P/Mo 摩尔比下获得该杂多阴离子。

[0008] 但是, 将磷酸引入浸渍溶液中以及该杂多阴离子溶液的弱 pH 值造成更重要的载体部分溶解现象。这导致结构参数的降级, 特别是最终催化剂的 BET 比表面积的降低 (参见 Applied Catalysis 56 (1989), 197–206, 特别是第 202 页)。但是, 这种降低对活性相前体在载体表面上的分散是有害的, 这可能在任何煅烧过程中导致通过烧结形成难熔相 $CoMoO_4$ (分别地 $NiMoO_4$) 和 Co_3O_4 (分别地 NiO)。

[0009] 用磷钨杂多阴离子可观察到类似现象。

[0010] 由此, 开发与现有方法不同的一般地制备加氢处理催化剂, 特别地 $CoMoP$ 或 $NiMoP$ 催化剂的方法显示出是有利的。

[0011] Intevep 的专利 US 4, 743, 574 提出包括将所有磷在一开始就引入载体中的解决方案。该专利描述了含有铝磷酸盐或铝硼酸盐载体并能够使用降低的钴含量的加氢脱硫和加氢脱氮的催化剂的制备方法。通过使用基于铝磷酸盐 (或铝硼酸盐) 的载体, 即通过在该载体上沉积构成活性相的金属之前向该氧化铝中加入少量的 P_2O_5 形式的磷 (或 B_2O_3 形式的硼), 降低所述金属与氧化铝之间的相互作用, 这能够在不损失催化活性的情况下减少所用的构成活性相的金属的量, 特别是钴的量。但是, 由于磷酸酐 (P_2O_5) 的脱水性质, 形成此类载体是困难的, 并且不能改进最终催化剂的 BET 表面, 这导致活性相前体在该载体表面处的分散的降低。

[0012] 本发明的一个优点在于提供制备加氢处理催化剂的方法, 该方法可以通过浸渍含有至少一种第 VIII 族元素和 / 或至少一种第 VIB 族元素和非晶形载体的经干燥和 / 或煅烧的催化前体的步骤以含磷化合物的形式引入磷, 所得的所述加氢处理催化剂具有比现有技术的催化剂更好的催化活性。

[0013] 本发明的另一优点在于提供制备加氢处理催化剂的方法, 该方法能够通过浸渍含有至少一种第 VIII 族元素和 / 或至少一种第 VIB 族元素和非晶形载体的经干燥和 / 或煅烧的催化前体的步骤以含磷化合物的形式引入不可忽略量的磷, 同时在起始的经干燥和 / 或煅烧的催化前体与通过本发明方法获得的最终催化剂之间保持以每 m^2 /克氧化铝计算的比表面积。

[0014] 在本发明范围中, 现在已经发现了克服上述问题的方法并且与现有技术相反, 其能够减轻 BET 比表面积的可能的降低。本发明描述了制备加氢处理催化剂的方法, 其包括下列步骤:

[0015] a) 至少一个使用由溶解在至少一种介电常数大于 20 的极性溶剂中的至少一种含磷化合物构成的浸渍溶液浸渍含有至少一种第 VIII 族元素和 / 或至少一种第 VIB 族元素和非晶形载体的经干燥和 / 或煅烧的催化前体的步骤;

[0016] b) 熟化来自步骤 a) 的所述浸渍过的催化前体的步骤;

[0017] c) 在没有后继煅烧步骤的情况下干燥来自步骤 b) 的所述催化前体的步骤。

[0018] 不受制于任何理论, 但本发明的方法很可能因其步骤 a) (能够使用由溶解在至少一种介电常数大于 20 的极性溶剂中的至少一种含磷化合物构成的浸渍溶液至少一次地浸渍已预先含有至少一种选自第 VIII 族和 / 或 VIB 族的元素和非晶形载体 (优选为氧化铝))

的催化前体)这可以避免该非晶形载体(优选为氧化铝)与所述含磷化合物直接接触。本发明的方法由此可避免该非晶形载体(优选为氧化铝)在含磷化合物存在下的溶解现象,由此避免 BET 比面积的降低。

[0019] 下面描述了在根据本发明的方法的步骤 a) 中使用的含有至少一种第 VIII 族元素和 / 或至少一种第 VIB 族元素和非晶形载体的经干燥和 / 或煅烧的催化前体及其制备方式。

[0020] 本发明的方法的步骤 a) 中使用的所述催化前体很大一部分可以使用技术人员公知的方法制备。

[0021] 所述催化前体含有由至少一种第 VIII 族元素和 / 或至少一种第 VIB 族元素构成的加氢脱氢官能,并任选含有作为掺杂剂的磷和 / 或硅,和非晶形载体。

[0022] 通常使用的所述催化前体的非晶形载体选自氧化铝和二氧化硅-氧化铝。

[0023] 在该非晶形载体是二氧化硅-氧化铝的情况下,所述非晶形载体优选含有至少 40 重量%的氧化铝。

[0024] 所述非晶形载体优选由氧化铝构成,并高度优选由 γ -氧化铝构成。

[0025] 在该非晶形载体是氧化铝的情况下,所述非晶形载体有利地如下成型:由湿氧化铝凝胶,如水合碱式氧化铝(oxyhydroxyde d'aluminiumhydraté)构成的基质与酸性水溶液,如硝酸溶液混合,随后拌合。这涉及胶溶作用。在拌合后,使所得糊料通过模具以形成直径优选为 0.4 至 4 毫米的挤出物。该挤出物随后在 80°C 至 150°C 的干燥温度下经受干燥步骤。所述非晶形载体的成型后有利地接着在 300°C 至 600°C 的煅烧温度下进行的煅烧步骤。

[0026] 通过单独或以混合物形式使用的至少一种选自钼和钨的元素周期表第 VIB 族的金属,和 / 或通过单独或以混合物形式使用的至少一种选自钴和镍的元素周期表第 VIII 族的金属,提供所述催化前体的加氢脱氢官能。

[0027] 第 VIB 和 / 或 VIII 族的加氢脱氢元素的总含量有利地为按氧化物计大于催化剂总重量的 2.5 重量%。

[0028] 在需要高加氢脱硫活性的情况下,加氢脱氢官能的金属有利地由钴和钼的组合构成;如果需要高加氢脱氮活性,则镍与钼或钨的组合是优选的。

[0029] 可使用的第 VIB 族元素的前体是技术人员公知的。例如,在钼和钨源中可以使用氧化物和氢氧化物,钼酸和钨酸及其盐,特别是铵盐,如钼酸铵、七钼酸铵、钨酸铵,磷钼酸、磷钨酸及其盐。优选使用三氧化钼或磷钨酸。

[0030] 第 VIB 族的元素的前体的量按氧化物计有利地为催化前体总质量的 5 重量%至 35 重量%,优选 15 重量%至 30 重量%,更优选 16 重量%至 29 重量%。

[0031] 可使用的第 VIII 族元素的前体有利地选自第 VIII 族元素的氧化物、氢氧化物、碱式碳酸盐、碳酸盐和硝酸盐。在所用的第 VIII 族元素是钴的情况下,优选使用氢氧化钴和碳酸钴。在所用的第 VIII 族元素是镍的情况下,优选使用碱式碳酸镍。

[0032] 第 VIII 族的元素的前体的量按氧化物计有利地为催化前体总质量的 1 重量%至 10 重量%,优选 1.5 重量%至 9 重量%,更优选 2 重量%至 8 重量%。

[0033] 所述催化前体的加氢脱氢官能可以在该制备的各种阶段以各种方式有利地引入该催化剂中。

[0034] 所述加氢脱氢官能可以有利地在所述非晶形载体的成型过程中或优选在所述成型后至少部分地被引入。

[0035] 在所述非晶形载体的成型过程中至少部分地引入加氢脱氢官能的情况下,其可以有利地仅在与选择作为基质的氧化物凝胶拌合时部分被引入,剩余的一种或多种加氢要素随后在拌合后,并优选在煅烧该预成型载体后引入。所述加氢脱氢官能也可以有利地全部在与选择作为基质的氧化物凝胶拌合时被引入。

[0036] 优选同时或紧随第 VIII 组金属之后引入第 VIB 族的金属,无论引入方式如何。

[0037] 在该加氢脱氢官能至少部分,优选全部在所述非晶形载体成型后引入的情况下,可以有利地通过将过量溶液一次或多次浸渍到经成型和煅烧的载体上或优选通过一次或多次干浸渍,且高度优选通过用含有所述金属的前体盐的溶液干浸渍已成型和煅烧的所述载体来将所述加氢脱氢官能引入到非晶形载体上。优选通过用含有所述金属的前体盐的浸渍溶液干浸渍所述载体,将该加氢脱氢官能在所述非晶形载体成型后全部引入。当已在拌合载体时引入一种或多种第 VIB 族金属的氧化物的前体时,也可以有利地通过用一种或多种第 VIII 族金属的氧化物的前体的溶液一次或多次浸渍已成型和煅烧的载体来引入所述加氢脱氢官能。在相应前体盐的多次浸渍中引入所述元素的情况下,通常在 250°C 至 500°C 的温度下进行该催化剂的中间煅烧步骤。

[0038] 也可以有利地引入单独或以混合物形式使用的选自磷、硼、氟和硅的催化剂的掺杂剂,所述掺杂剂优选是磷。所述掺杂剂可以有利地单独或以与一种或多种第 VIB 族和 / 或第 VIII 族金属的混合物形式引入。其可以有利地刚好在所选基质(例如且优选为氧化铝的碱式氧化铝(勃姆石)前体)的胶溶作用之前或之后引入。所述掺杂剂也可以有利地通过用含有所述金属的前体盐和掺杂剂前体的溶液干浸渍所述非晶形载体而完全或部分地以与第 VIB 族金属或第 VIII 族金属的混合物形式引入到成型的非晶形载体(优选为挤出形式的氧化铝)上。

[0039] 可以使用许多硅源。由此,可能使用正硅酸乙酯 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 、硅烷、聚硅烷、硅氧烷、聚硅氧烷、卤硅酸盐,如氟硅酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 或氟硅酸钠 Na_2SiF_6 。也可以有利地使用硅钼酸及其盐,或硅钨酸及其盐。可以例如通过浸渍溶解在水 / 醇混合物中的硅酸乙酯来添加硅。可以例如通过浸渍悬浮在水中的聚烷基硅氧烷型硅化合物来添加硅。

[0040] 硼源可以是硼酸,优选正硼酸 H_3BO_3 、硼酸氢铵或五硼酸铵、氧化硼或硼酸酯。可以例如以在水 / 醇混合物中或在水 / 乙醇胺混合物中的硼酸溶液形式引入硼。

[0041] 优选的磷源是正磷酸 H_3PO_4 ,但其盐和酯,如磷酸铵也是合适的。

[0042] 可用的氟源是技术人员公知的。例如,可以以氢氟酸或其盐的形式引入氟阴离子。所述盐是用碱金属、铵或有机化合物形成的。在后一情况下,该盐有利地在反应混合物中通过有机化合物与氢氟酸之间的反应形成。也可以使用可将氟阴离子释放到水中的可水解化合物,如氟硅酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 、氟硅酸钠 Na_2SiF_6 或四氟化硅 SiF_4 。可以例如通过氢氟酸、氟化铵或氟化氢铵的水溶液的浸渍引入氟。

[0043] 当所述掺杂剂选自硼和硅时,该掺杂剂有利地以按所述掺杂剂的氧化物计 0.1 至 40%,优选 0.1% 至 30%,更优选 0.1% 至 20% 的量引入该催化前体中(%表示为按氧化物计的重量%)。

[0044] 当所述掺杂剂是磷时,该掺杂剂也可以有利地以按所述掺杂剂的氧化物计 0 至

20%，优选 0.1% 至 15%，更优选 0.1% 至 10% 的量引入该催化前体中（% 表示为按氧化物计的重量%）。

[0045] 当所述掺杂剂是氟时，该掺杂剂也可以有利地以按所述掺杂剂的氧化物计 0 至 20%，优选 0.1% 至 15%，更优选 0.1% 至 10% 的量引入该催化前体中（% 表示为按氧化物计的重量%）。

[0046] 在将所述加氢脱氢官能和任选的催化剂掺杂剂引入到经成型和煅烧载体之中或之上后，有利地接以干燥步骤，其间在 50℃ 至 150℃ 的温度下除去金属盐的溶剂、一种或多种金属氧化物的前体，（通常为水）。

[0047] 在干燥由此获得的催化前体的步骤后，任选接以在空气中在 200℃ 至 500℃ 的温度下煅烧的步骤，所述煅烧步骤旨在构造所得催化前体的氧化物相和提高所述催化前体的稳定性并由此提高其在装置中的寿命。

[0048] 最后，应当指出，此名单不是限制性的，因为可以使用大量变体。

[0049] 在根据本发明的方法的步骤 a) 中所用的催化前体的制备方法的优选实施方案，所述催化前体通过将一种或多种第 VIII 族金属的氧化物的前体和 / 或一种或多种第 VIB 族金属的氧化物的前体的溶液浸渍到经成型和煅烧的载体上，接着在 50℃ 至 150℃ 的干燥温度下干燥而获得。所得催化前体因此是干燥的催化前体。

[0050] 在根据本发明的方法的步骤 a) 中所用的催化前体的制备方法的高度优选的实施方案，上述浸渍溶液还含有单独或以混合物形式使用的至少一种选自磷和硅的掺杂剂。

[0051] 在根据本发明的方法的步骤 a) 中所用的催化前体的制备方法的另一优选实施方案，所述催化前体通过将一种或多种第 VIII 族金属的氧化物的前体和 / 或一种或多种第 VIB 族金属的氧化物的前体的溶液浸渍到经成型和煅烧的载体上，接着在 50℃ 至 150℃ 的干燥温度下干燥并在 200℃ 至 500℃ 的温度下在空气中煅烧而获得。如此获得的催化前体因此是煅烧的催化前体。

[0052] 根据本发明方法的步骤 a) 中所用的催化前体的制备方法的另一高度优选的实施方案，上述浸渍溶液还含有单独或以混合物形式使用的至少一种选自磷和硅的掺杂剂。

[0053] 由此获得的经干燥和 / 或煅烧的催化前体随即用在本发明的方法的步骤 a) 中。

[0054] 根据本发明的方法的步骤 a)，该经干燥和 / 或煅烧的催化前体含有至少一种第 VIII 族元素和 / 或至少一种第 VIB 族元素和非晶形载体。

[0055] 根据本发明的制备方法的步骤 a) 的优选实施方案，所述经干燥和 / 或煅烧的催化前体含有单独或以混合物形式使用的至少一种选自钴和镍的第 VIII 族元素，和 / 或单独或以混合物形式使用的至少一种选自钼和钨的第 VIB 族元素，单独或以混合物形式使用的至少一种选自磷和硅的掺杂剂，以及选自氧化铝和二氧化硅 - 氧化铝的非晶形载体。

[0056] 根据本发明的制备方法的步骤 a) 的高度优选的实施方案，所述经干燥和 / 或煅烧的催化前体含有至少一种第 VIII 族元素，所述第 VIII 族元素是钴，和至少一种第 VIB 族元素，所述第 VIB 族元素是钼，作为掺杂剂的磷和非晶形氧化铝载体。

[0057] 根据本发明的制备方法的步骤 a) 的另一高度优选的实施方案，所述经干燥和 / 或煅烧的催化前体含有至少一种第 VIII 族元素，所述第 VIII 族元素是镍，和至少一种第 VIB 族元素，所述第 VIB 族元素是钼，作为掺杂剂的磷和非晶形氧化铝载体。

[0058] 根据本发明的制备方法的步骤 a) 的另一高度优选的实施方案，所述经干燥和 / 或

煅烧的催化前体含有至少一种第 VIII 族元素,所述第 VIII 族元素是镍,和至少一种第 VIB 族元素,所述第 VIB 族元素是钨,作为掺杂剂的磷和非晶形氧化铝载体。

[0059] 根据本发明的方法的步骤 a),用由溶解在至少一种介电常数大于 20 的极性溶剂中的至少一种含磷化合物构成的浸渍溶液浸渍所述经干燥和 / 或煅烧的催化前体。

[0060] 本发明的方法的步骤 a) 的浸渍溶液的含磷化合物有利地选自单独或以混合物形式使用的正磷酸 H_3PO_4 、偏磷酸和五氧化二磷或磷酸酐 P_2O_5 或 P_4O_{10} ;所述含磷化合物优选是正磷酸 H_3PO_4 。

[0061] 本发明的方法的步骤 a) 的浸渍溶液的含磷化合物也可以有利地选自单独或以混合物形式使用的磷酸二丁酯、磷酸三异丁酯、磷酸酯和磷酸酯醚 (éthers de phosphate)。

[0062] 本发明的方法的步骤 a) 的浸渍溶液的含磷化合物也可以有利地选自单独或以混合物形式使用的磷酸二氢铵 $NH_4H_2PO_4$ 、磷酸氢二铵 $(NH_4)_2H_2PO_4$ 和聚磷酸铵 $(NH_4)_4P_2O_7$ 。

[0063] 所述含磷化合物有利地以相当于 0.001 至 3 摩尔 / 摩尔,优选 0.005 至 2 摩尔 / 摩尔,优选 0.005 至 1 摩尔 / 摩尔,优选 0.01 至 1 摩尔 / 摩尔的磷 P 与所述催化前体的一种或多种第 VIB 族金属的摩尔比的量引入本发明的方法的步骤 a) 的浸渍溶液中。

[0064] 根据本发明的方法的步骤 a),通过至少一个浸渍步骤,优选通过将浸渍溶液浸渍到上述经干燥和 / 或煅烧过的催化前体上的单一步骤将该含磷化合物引入到该经干燥和 / 或煅烧的催化前体上。

[0065] 所述含磷化合物可以有利地通过淤浆浸渍 (imprégnation en slurry)、或通过过量浸渍、或通过干浸渍或通过技术人员已知的任何其它方式沉积。

[0066] 根据本发明的制备方法的步骤 a) 的优选实施方案,步骤 a) 是单一干浸渍步骤。

[0067] 根据本发明的方法的步骤 a),步骤 a) 的浸渍溶液由溶解在至少一种介电常数大于 20 的极性溶剂中的至少一种含磷化合物,优选单一含磷化合物构成。

[0068] 在本发明的方法的步骤 a) 的所述浸渍溶液由溶解在一种以上极性溶剂,即极性溶剂混合物中的至少一种含磷化合物构成的情况下,构成该极性溶剂混合物的各溶剂有利地具有大于 20,优选大于 24 的介电常数。

[0069] 根据本发明的方法的步骤 a) 的第一种优选实施方案,所述浸渍溶液由溶解在介电常数大于 20 的单一极性溶剂中的至少一种含磷化合物,优选单一含磷化合物构成。

[0070] 高度优选地,所述浸渍溶液由溶解在介电常数大于 24 的单一极性溶剂中的至少一种含磷化合物,优选单一含磷化合物构成。

[0071] 根据本发明的方法的步骤 a) 的第二种优选实施方案,所述浸渍溶液由溶解在两种极性溶剂的混合物中的至少一种含磷化合物,优选单一含磷化合物构成,这两种极性溶剂中每种具有大于 20 的介电常数。

[0072] 高度优选地,所述浸渍溶液由溶解在两种极性溶剂混合物中的至少一种含磷化合物,优选单一含磷化合物构成,这两种极性溶剂中每种具有大于 24 的介电常数。

[0073] 根据本发明的方法的步骤 a) 的第三种优选实施方案,所述浸渍溶液完全由溶解在至少一种介电常数大于 20 的不含金属的极性溶剂中的至少一种含磷化合物,优选仅单一含磷化合物构成。

[0074] 优选地,所述浸渍溶液唯一由溶解在介电常数大于 20 的不含金属的单一极性溶剂中的至少一种含磷化合物,优选仅单一含磷化合物构成。

[0075] 高度优选地,所述浸渍溶液唯一由溶解在两种不含金属的极性溶剂的混合物中的至少一种含磷化合物,优选仅单一含磷化合物构成,这两种极性溶剂中每种具有大于 20 的介电常数。

[0076] 根据本发明的方法的步骤 a) 的更优选的第三种实施方案,所述浸渍溶液唯一由溶解在至少一种介电常数大于 24 的不含金属的极性溶剂中的至少一种含磷化合物,优选仅单一含磷化合物构成。

[0077] 优选地,所述浸渍溶液唯一由溶解在介电常数大于 24 的不含金属的单一极性溶剂中的至少一种含磷化合物,优选仅单一含磷化合物构成。

[0078] 高度优选地,所述浸渍溶液唯一由溶解在两种不含金属的极性溶剂的混合物中的至少一种含磷化合物,优选仅单一含磷化合物构成,这两种极性溶剂中每种具有大于 24 的介电常数。

[0079] 本发明的方法的步骤 a) 中使用的所述极性溶剂有利地选自极性质子溶剂,该极性质子溶剂选自单独或以混合物形式使用的甲醇、乙醇、水、苯酚、环己醇和 1,2- 乙二醇。

[0080] 本发明的方法的步骤 a) 中使用的所述极性溶剂也可以有利地选自单独或以混合物形式使用的碳酸丙烯酯、DMSO(二甲亚砜)和环丁砜。

[0081] 优选使用极性质子溶剂。

[0082] 普通极性溶剂的名单和它们的介电常数可见于书籍“Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry”C. Reinhardt, Wiley-VCH, 第 3 版, 2003, 第 472-474 页。

[0083] 根据本发明的制备方法的步骤 a) 的优选实施方案,可以使用由溶解在如上定义的合适极性溶剂中的至少一种含磷化合物,优选单一含磷化合物构成的浸渍溶液进行多次连续浸渍步骤。

[0084] 根据本发明的制备方法的步骤 b),使来自浸渍步骤 a) 的浸渍过的催化前体经受对于本发明特别重要的熟化步骤。来自步骤 a) 的所述浸渍过的催化前体的熟化步骤 b) 有利地在大气压下和在环境温度至 60°C 的温度下进行 12 小时至 340 小时,优选 24 小时至 170 小时的熟化时间。该熟化时间有利地随进行该步骤时的温度而变化。检验熟化时间是足够的一种手段是使用如提供各种元素的分布曲线的 Castaing 微量分析器、催化剂组分的透射电子显微术 /X 射线分析联用、或使用电子显微镜测绘该催化剂中存在的元素的分布等技术表征来自本发明的方法的步骤 a) 的浸渍过的催化前体中的磷分布。特别地,当熟化过短时,磷将分布在相对于所述催化前体(当其含有磷时)的外层中。

[0085] 根据本发明的制备方法的步骤 c),使来自步骤 b) 的催化前体经受干燥步骤,且没有煅烧来自步骤 b) 的所述催化前体的后继步骤。

[0086] 该步骤的目的是有利地除去所有或部分已用于引入所述含磷化合物的溶剂。本发明的方法的干燥步骤 c) 有利地使用技术人员已知的技术进行。本发明的方法的干燥步骤 c) 有利地在大气压或减压炉中,在 50°C 至 200°C,优选 60°C 至 190°C,更优选 60°C 至 150°C 的温度下进行 30 分钟至 4 小时,优选 1 小时至 3 小时的干燥期。干燥可以有利地在横向床(lit traversé)中使用空气或任何其它热气体进行。优选地,当干燥在固定床中进行时,所用气体是空气或惰性气体,如氩气或氮气。

[0087] 在本发明的方法的步骤 c) 的结束时,获得不经任何后继煅烧步骤的干燥催化剂。

[0088] 在其使用前,有利地将其中的金属为氧化物形式的催化剂转化成硫化物催化剂,

以形成其活性物种。该活化或硫化阶段有利地使用技术人员公知的方法在硫-还原性气氛中在氢和硫化氢存在下进行。

[0089] 在本发明的方法的步骤 c) 结束时, 获得的所述干燥催化剂有利地在不经中间煅烧步骤的情况下进行硫化步骤 d)。

[0090] 在本发明的方法的步骤 c) 结束时获得的所述干燥催化剂有利地异位 (*ex situ*) 或原位进行硫化。硫化剂有利地为气体 H_2S 或用于活化烃进料以硫化该催化剂的任何其它含硫化合物。所述含硫化合物有利地选自烷基二硫醚, 如二甲基二硫醚, 例如, 烷基硫, 如二甲硫, 例如正丁硫醇、叔壬基多硫类型的多硫化合物, 如 ARKEMA 公司出售的 TPS-37 或 TPS-54, 或技术人员已知的可实现催化剂的良好硫化的任何其它化合物。

[0091] 由本发明的方法获得的并已经过硫化步骤 d) 的干燥催化剂有利地用于烃进料, 如石油馏分、来自煤的馏分或由天然气制成的烃的加氢精制和加氢转化, 更特别用于含有芳族和 / 或烯属和 / 或环烷和 / 或链烷化合物的烃进料的氢化、加氢脱氮 (hydrodénitrogenation)、加氢脱氧、加氢脱芳烃 (hydrodésaromatization)、加氢脱硫、加氢脱金属 (hydrodémétallation) 和加氢转化, 所述原料任选含有金属和 / 或氮和 / 或氧和 / 或硫。在这些用途中, 由本发明的方法获得并任选地预先经过硫化步骤 d) 的催化剂具有相对于现有技术催化剂的改进的活性。

[0092] 由本发明的方法获得的并经过硫化步骤 d) 的非晶形干燥催化剂也可有利地用于加氢裂化反应。

[0093] 更特别地, 在采用如上所述的烃进料的加氢精制和加氢转化反应的方法中, 所用进料有利地为单独或以混合物形式使用的汽油、瓦斯油、真空瓦斯油、常压渣油、减压渣油、常压馏出液、减压馏出液、重质燃料、油、蜡和石蜡、废油、脱沥青渣油或原油、或来自热或催化转化法的原料。它们有利地含有如硫、氧或氮的杂原子和 / 或至少一种金属。

[0094] 在采用如上所述的烃进料加氢精制和加氢转化反应的方法中, 所用的操作条件通常如下: 温度有利地为 $180^{\circ}C$ 至 $450^{\circ}C$, 优选 $250^{\circ}C$ 至 $440^{\circ}C$, 压力有利地为 0.5 至 30MPa, 优选 1 至 18MPa, 时空速度有利地为 0.1 至 $20h^{-1}$, 优选 0.2 至 $5h^{-1}$, 且由常温大气压条件下测得的氢体积 / 每体积液体原料表示的氢 / 原料比有利地为 50/1 至 2000/1。

[0095] 通过本发明的方法获得并任选预先经过硫化步骤 d) 的干燥催化剂也可有利地在催化裂化进料的预处理过程中和在加氢裂化或温和加氢转化的第一步骤中使用。它们由此通常在该处理的第二步骤中所用的酸性、沸石或非沸石催化剂的上游使用。

[0096] 下列实施例证实使用本发明的方法制成的催化剂与现有技术的催化剂相比的显著活性增大, 并更明确说明本发明, 但不以任何方式限制本发明范围。

[0097] 实施例

[0098] 对本发明的催化剂制备的所有实施例而言, 使用氧化铝作为载体。

[0099] 实施例 1: CoMoP 型的干燥催化剂 C1' 和煅烧催化剂 C1 的制备 (不根据本发明)

[0100] 使用 Condéa Chemie GmbH 以商品名 SB3 出售的由超细片状勃姆石或氧化铝凝胶构成的基质。将这种凝胶与含 66% 硝酸 (每克干凝胶 7 重量% 酸) 的水溶液混合, 然后搅拌 15 分钟。在搅拌结束时, 使所得糊料通过具有直径 1.6 毫米的圆柱形孔的模具。然后将挤出物在 $120^{\circ}C$ 下干燥过夜, 然后在每千克干空气含 40 克水的湿空气中在 $540^{\circ}C$ 下煅烧 2 小时。由此获得直径 1.2 毫米的圆柱形挤出物, 其具有 300 平方米 / 克的比表面积、0.70 立

方厘米 / 克的孔体积和以 $93\text{\AA}$ 为中心的单模 (monomodal) 孔尺寸分布。通过 X 射线衍射法分析基质表明,其仅由低结晶度立方 γ -氧化铝构成。

[0101] 将钴、钼和磷添加到“挤出物”形式的上述氧化铝载体 (67.9 克) 上。通过将氧化钼 (24.34 克) 和氢氧化钴 (5.34 克) 热溶解在磷酸 (7.47 克) 水溶液 ($V = 57.0$ 立方厘米) 中,制备浸渍溶液。在干浸渍后,使挤出物在水饱和气氛中熟化 12 小时,然后在 120°C 下干燥过夜。如此获得的干燥的催化剂是催化剂 C1'。最后,在干空气中在 450°C 下煅烧催化剂 C1' 达 2 小时,产生煅烧催化剂 C1。催化剂 C1' 和 C1 的金属的最终氧化物含量和比表面积 (使用技术人员公知的 BET 法测定) 因此如下:

[0102] • MoO_3 : 23.4 (重量%);

[0103] • CoO : 4.1 (重量%);

[0104] • P_2O_5 : 4.6 (重量%);

[0105] • 比表面积 (S_{BET}): 180 (平方米 / 克催化剂), 即 273 平方米 / 克在催化剂 C1 中存在的氧化铝;

[0106] • $P_{\text{总}}/\text{Mo}$ 0.563 摩尔 / 摩尔。

[0107] 实施例 2: CoMoP 型的干燥催化剂 C2' 和煅烧催化剂 C2 的制备 (不根据本发明)

[0108] 由成型氧化铝 (70.7 克)、三氧化钼 (24.23 克)、氢氧化钴 (5.21 克) 和少量磷酸 (3.25 克) 以与煅烧催化剂 C1 相同的方式制备煅烧催化剂 C2。

[0109] 如实施例 1 那样,催化剂 C2' 相当于在干燥步骤后获得的干燥催化剂。催化剂 C2' 和 C2 的金属最终量和比表面积因此如下:

[0110] • MoO_3 : 23.3 (重量%);

[0111] • CoO : 4.0 (重量%);

[0112] • P_2O_5 : 2.0 (重量%);

[0113] • 比表面积 (S_{BET}): 203 (平方米 / 克催化剂), 即 287 平方米 / 克在催化剂 C2 中存在的氧化铝;

[0114] • $P_{\text{总}}/\text{Mo}$ 0.174 摩尔 / 摩尔

[0115] 应该指出,浸渍溶液中的较少含量磷可以产生具有比煅烧催化剂 C1 更高的 BET 比表面积的煅烧催化剂 C2。当以催化剂中存在的氧化铝克数表示 BET 比表面积时,这一趋势更加明显。

[0116] 实施例 3: CoMo 型干燥催化剂 C3' 和煅烧催化剂 C3 的制备 (不根据本发明)

[0117] 以与煅烧催化剂 C1 和 C2 相同的方式,但使用基于 $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-}$ 型杂多阴离子的不同浸渍溶液制备煅烧催化剂 C3。这类浸渍溶液的制备描述在专利申请 EP 1393802A1 中。如实施例 1 和 2 那样,催化剂 C3' 相当于在干燥步骤后获得的干燥催化剂。催化剂 C3' 和 C3 的金属最终含量和比表面积因此如下:

[0118] • MoO_3 : 23.0 (重量%);

[0119] • CoO : 5.3 (重量%);

[0120] • 比表面积 (S_{BET}): 214 (平方米 / 克催化剂), 即 298 平方米 / 克在催化剂 C3 中存在的氧化铝;

[0121] • $P_{\text{总}}/\text{Mo}$ 0 摩尔 / 摩尔

[0122] 应该指出,这种在其浸渍溶液中不含磷的催化剂具有高于 C2 并更加高于 C1 的比

表面积。

[0123] 实施例 4:分别通过浸渍煅烧催化剂 C1 和干燥催化剂 C1' 来制备催化剂 C4 和催化剂 C4' (根据本发明)

[0124] 通过根据本发明的方法的步骤 a) 分别浸渍煅烧的 CoMoP 催化剂 C1 (干燥催化剂 C1') 以使在此浸渍步骤中引入的磷的量为 0.05 (摩尔 P)/(摩尔存在于煅烧的 C1 和干燥的 C1' 催化前体上存在的 Mo), 分别获得催化剂 C4 (催化剂 C4')。所用的磷前体是溶解在由按体积计 50/50 水 / 乙醇混合物构成的极性溶剂中的磷酸, 所述混合物的各成分具有大于 20 的介电常数 (水的介电常数是 78.4 且乙醇的介电常数是 24.5)。在 48 小时熟化步骤后, 将挤出物在 100 毫巴压力下在 120°C 下干燥 2 小时。催化剂 C4 和 C4' 的最终金属氧化物含量、比表面积和沉积在煅烧的 C4 和干燥的 C4' 催化剂上的总磷与金属的摩尔比 $P_{\text{总}}/\text{Mo}$ 因此如下:

[0125] • MoO_3 : 23.3 (重量%);

[0126] • CoO : 4.1 (重量%);

[0127] • P_2O_5 : 5.1 (重量%)

[0128] • 比表面积 (S_{BET}): 179 (平方米 / 克催化剂), 即 273 平方米 / 克在催化剂 C4 中存在的氧化铝;

[0129] • $P_{\text{总}}/\text{Mo}$ 0.613 摩尔 / 摩尔

[0130] 应该指出, 这种催化剂含有更多磷, 但通过根据本发明的方法的步骤 a) 将溶液浸渍到催化剂 C1 和 C1' 上以添加磷, 仅略微改变其 BET 比表面积。

[0131] 实施例 5:分别通过浸渍煅烧催化剂 C2 和干燥催化剂 C2' 来制备催化剂 C5 和催化剂 C5' (根据本发明)

[0132] 通过根据本发明的方法的步骤 a) 分别浸渍煅烧的 CoMoP 催化剂 C2 (干燥催化剂 C2') 以使在此浸渍步骤中引入的磷的量为 0.44 (摩尔 P)/(摩尔存在于煅烧的 C2 和干燥的 C2' 催化前体上的 Mo), 获得催化剂 C5 (或催化剂 C5')。沉积在煅烧的 C4 和 C5 催化剂以及干燥的 C4' 和 C5' 催化剂中的总磷与金属的摩尔比 $P_{\text{总}}/\text{Mo}$ 因此相等, 即等于 0.613 (摩尔 P)/(摩尔 Mo)。所用的磷前体是溶解在由按体积计 50/50 水 / 乙醇混合物构成的极性溶剂中的磷酸, 所述混合物的各成分具有大于 20 的介电常数 (水的介电常数是 78.4 且乙醇的介电常数是 24.5)。在 48 小时熟化步骤后, 将挤出物在 100 毫巴压力下在 120°C 下干燥 2 小时。催化剂 C5 和 C5' 的最终金属氧化物含量、比表面积和沉积在煅烧的 C4 和干燥的 C4' 催化剂上的总磷与金属的摩尔比 $P_{\text{总}}/\text{Mo}$ 因此如下:

[0133] • MoO_3 : 22.6 (重量%);

[0134] • CoO : 3.9 (重量%);

[0135] • P_2O_5 : 5.0 (重量%)

[0136] • 比表面积 (S_{BET}): 193 (平方米 / 克催化剂), 即 287 平方米 / 克在催化剂 C5 中存在的氧化铝;

[0137] • $P_{\text{总}}/\text{Mo}$ 0.614 摩尔 / 摩尔

[0138] 应该指出, 除具有更大量的在本发明的方法的步骤 a) 中引入的磷外, 这些催化剂具有与催化剂 C4 和 C4' 相同的最终配方。其比表面积高于催化剂 C4, 特别是在这种比表面积以在催化剂中存在的氧化铝的克数表示时。

[0139] 实施例 6 : 分别通过浸渍催化剂 C3 和催化剂 C3' 来制备催化剂 C6 和催化剂 C6' (根据本发明)

[0140] 通过根据本发明的方法的步骤 a) 分别浸渍 CoMo 催化剂 C3 (干燥催化剂 C3') 以使在此浸渍步骤中引入的磷的量为 0.613 (摩尔 P) / (摩尔存在于煅烧的 C3 和干燥的 C3' 催化前体上的 Mo), 分别获得催化剂 C6 (催化剂 C6')。在煅烧的 C6 和干燥的 C6' 催化剂中的总磷 / 金属的摩尔比 $P_{\text{总}}/\text{Mo}$ 等于煅烧的 C4 和 C5 和干燥的 C4' 和 C5' 催化剂, 即等于 0.613 (摩尔 P) / (摩尔最初存在于该催化前体中的 Mo)。所用的磷前体是溶解在由按体积计 50/50 水 / 乙醇混合物构成的极性溶剂中的磷酸, 所述混合物的各成分具有大于 20 的介电常数 (水的介电常数是 78.4 且乙醇的介电常数是 24.5)。在 48 小时熟化步骤后, 将挤出物在 100 毫巴压力下在 120°C 下干燥 2 小时。催化剂 C6 和 C6' 的最终重新归一化金属氧化物含量和比表面积因此如下 :

[0141] • MoO_3 : 21.9 (重量 %) ;

[0142] • CoO : 5.0 (重量 %) ;

[0143] • P_2O_5 : 4.8 (重量 %)

[0144] • 比表面积 (S_{BET}) : 200 (平方米 / 克催化剂), 即 298 平方米 / 克在催化剂 C6 中存在的氧化铝 ;

[0145] • $P_{\text{总}}/\text{Mo}$ 0.613 摩尔 / 摩尔

[0146] 应该指出, 这些催化剂 C6 和 C6' 具有与催化剂 C4、C4'、C5 和 C5' 相同的摩尔比 $P_{\text{总}}/\text{Mo}$, 只是它们具有更大量的使用本发明的方法的步骤 a) 入的磷。其比表面积高于催化剂 C5 和 C5' 并更加高于催化剂 C4 和 C4' 的比表面积。

[0147] 实施例 (不根据本发明)

[0148] 催化剂 C6 和 C6' 在干空气中在 450°C 下煅烧 2 小时。煅烧后获得的催化剂分别是 C9 和 C9'。催化剂 C9' 和 C9 的最终金属氧化物含量和比表面积 (使用技术人员公知的 BET 法测定) 因此如下 :

[0149] • MoO_3 : 21.4 (重量 %) ;

[0150] • CoO : 4.9 (重量 %) ;

[0151] • P_2O_5 : 4.8 (重量 %)

[0152] • 比表面积 (S_{BET}) : 185 (平方米 / 克催化剂), 即 276 平方米 / 克在催化剂 C9 中存在的氧化铝 ;

[0153] • $P_{\text{总}}/\text{Mo}$ 0.613 摩尔 / 摩尔

[0154] 可以看出, 为了将 C6 转化为 C6' 和 C9 转化为 C9' 而增加的附加煅烧步骤不能保持根据本发明的催化剂 C6 和 C6' 的高比表面积, 因为催化剂 C9 和 C9' 的比表面积接近 C1 和 C1'。

[0155] 实施例 7 : 催化剂 C1、C2、C3、C1'、C2'、C3'、C4、C4'、C5、C5'、C6 和 C6'、C9 和 C9' 在压力下和在硫化氢存在下在环己烷中的甲苯氢化中的对比试验

[0156] 上述催化剂在 Catatest 型中试装置 (制造厂家 : Géomécanique 公司) 的固定横向床管式反应器中动态原位硫化, 流体自顶向下运动。在在压力下的硫化后和在在不让已用于硫化该催化剂的空气随烃进料一起进入的情况下, 立即进行氢化活性测量。

[0157] 硫化和试验进料由 5.8% 二甲基二硫醚 (DMDS)、20% 甲苯和 74.2% 环己烷 (按重

量计) 构成。然后在甲苯氢化反应中测量等体积催化剂的稳定化催化活性。

[0158] 测量活性的条件如下:

[0159] • 总压力 :6.0MPa ;

[0160] • 甲苯压力 :0.38MPa ;

[0161] • 环己烷压力 :1.55MPa ;

[0162] • 氢压 :3.64MPa ;

[0163] • H_2S 的压力 :0.22MPa ;

[0164] • 催化剂体积 :40cm³ ;

[0165] • 进料流速 :80cm³/h ;

[0166] • 时空速度 :2h⁻¹ ;

[0167] • 氢流速 361/h ;

[0168] • 硫化 & 试验温度 :350°C

[0169] 通过气相色谱法分析液体流出物样品。未转化的甲苯的摩尔浓度 (T) 及其氢化产物 (甲基环己烷 (MCC6)、乙基环戊烷 (EtCC5) 和二甲基环戊烷 (DMCC5)) 的浓度的测定能够计算如下定义的甲苯氢化度 X_{HYD} :

$$[0170] \quad X_{HYD} (\%) = 100 * \frac{(MCC6 + EtCC5 + DMCC5)}{(T + MCC6 + EtCC5 + DMCC5)}$$

[0171] 由于甲苯氢化反应在所用试验条件下为 1 级且该反应器表现为理想的活塞流反应器, 使用下列公式计算催化剂的氢化活性 A_{HYD} :

$$[0172] \quad A_{HYD} = \ln(100 / (100 - X_{HYD}))$$

[0173] 表 1 比较所述催化剂的相对氢化活性, 等于所考虑的催化剂的活性与不根据本发明并取作基准 (100% 活性) 的催化剂 C3 的活性的比率。

[0174] 表 1 : 煅烧的催化剂的相对氢化活性

[0175]

	配方 CoO/MoO ₃ /P ₂ O ₅	相对于总 P 量, 在本发明的方 法的步骤 a) 中加 入的 P 的比例	S_{BET} (m ² /g 催化剂)	S_{BET} (m ² /g 在催化 剂中的氧化 铝)	相对于 C3 的 相对 A_{HYD}	与起始催化剂 相比的增进
C1	4.1/23.4/4.6	0	180	273	130	—
C2	4.0/23.3/2.0	0	203	287	112	—
C3	5.3/23	0	214	298	100 (基准)	—
C4	4.1/23.3/5.1	8%	179	273	138	相对于 C16%
C5	3.9/22.6/5.0	71%	193	287	144	相对于 C229%
C6	5.0/21.9/4.8	100%	200	298	145	相对于 C345%

C9	4.9/21.4/4.8	100%	185	276	109	相对于 C3 增进 9% 且相对于 C6 活性损失 25%
----	--------------	------	-----	-----	-----	-------------------------------

[0176] 表 1 显示了与不根据本发明的基准煅烧催化剂相比,由使用本发明的方法制成的催化剂获得的大的活性增进,其中浸渍溶液中的所有磷已沉积在催化剂上。当根据本发明引入的磷相对于总磷的比例提高时,该增进更大。

[0177] 表 1 还表明,在起始催化前体和通过本发明的方法获得的最终催化剂之间,以平方米/克氧化铝计的比表面积不降低。这保持不变。

[0178] 观察到,催化剂 C6 的后继煅烧(从而获得不根据本发明的催化剂 C9)造成本发明的收益的损失,即表面积损失、差的分散和活性损失。

[0179] 以相同方式,表 2 比较所述干燥催化剂的相对氢化活性,其等于所考虑的催化剂的活性与不根据本发明并用作基准(100%活性)的催化剂 C3' 的活性的比率。

[0180] 令人惊讶地,尽管该催化剂最初含有磷且它们从未经过煅烧,表 2 显示了与不根据本发明的基准干燥催化剂相比,使用本发明的方法制成的干燥催化剂获得的大的活性增进,其中浸渍溶液中的所有磷已沉积在催化剂上。应该指出,当本发明用于干燥的催化剂而非煅烧的催化剂时,活性的增进更高。

[0181] 要指出,催化剂 C6' 的后继煅烧(不根据本发明)造成本发明的益处损失(催化剂 C9' 的表面积损失、差分散和活性损失)。

[0182] 表 2:干燥的催化剂的相对氢化活性

[0183]

	配方 CoO/MoO ₃ /P ₂ O ₅	相对于 C3 的 相对 A _{HYD}	与起始催化剂相比的增进
C1'	4.1/23.4/4.6	123	—
C2'	4.0/23.3/2.0	105	—
C3'	5.3/23	100(基准)	—
C4'	4.1/23.3/5.1	148	相对于 C1' 12%
C5'	3.9/22.6/5.0	154	相对于 C2' 46%
C6'	5.0/21.9/4.8	153	相对于 C3' 53%
C9'	4.9/21.4/4.8	105	相对于 C3' 增进 5%, 相对于 C6' 损失 31%

[0184] 实施例 8: NiMoP 型的煅烧催化剂 C7 和干燥催化剂 C7' 的制备(不根据本发明)

[0185] 以与它们的类似物 C1' 和 C1 相同的方式,制备干燥催化剂 C7' 及其煅烧形式 C7,只是将氢氧化钴换成碱式碳酸镍。所使用的前体量如下:68.2 克成型氧化铝、24.02 克三氧化钼、11.19 克碱式碳酸镍和 7.47 克磷酸。

[0186] 催化剂 C7 和 C7' 的金属氧化物最终含量和比表面积因此如下：

[0187] • MoO_3 :23.1 (重量%)；

[0188] • NiO :4.1 (重量%)；

[0189] • P_2O_5 :4.6 (重量%)；

[0190] • 比表面积 (S_{BET}) :191 (平方米 / 克催化剂), 即 282 平方米 / 克在催化剂 C7 中存在的氧化铝。

[0191] 实施例 9 : 分别通过浸渍煅烧催化剂 C7 和干燥催化剂 C7' 来制备 NiMoP 型催化剂 C8 和催化剂 C8' (根据本发明)

[0192] 通过分别浸渍煅烧的 NiMoP 催化剂 C7 (干燥催化剂 C7') 以使根据本发明的方法的步骤 a) 的浸渍步骤中引入的磷的量为 0.05 摩尔 P / 摩尔存在于该催化剂上的 Mo, 分别获得催化剂 C8 (催化剂 C8')。所用的磷前体是磷酸, 且根据“Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry”, C. Reichardt, Wiley-VCH, 第 3 版, 2003, 第 472-474 页选择的溶剂是介电常数为 46 的 DMSO。在 48 小时熟化步骤后, 将挤出物在 100 毫巴压力下在 120°C 下干燥 2 小时。催化剂 C8 和 C8' 的最终金属氧化物含量和比表面积因此如下：

[0193] • MoO_3 :23.0 (重量%)；

[0194] • CoO :4.1 (重量%)；

[0195] • P_2O_5 :5.1 (重量%)

[0196] • 比表面积 (S_{BET}) :190 (平方米 / 克催化剂), 即 282 平方米 / 克在催化剂 C8 中存在的氧化铝

[0197] 实施例 10 : 催化剂 C7、C8 和 C7'、C8' 的瓦斯油加氢脱硫的对比试验

[0198] 也在瓦斯油的加氢脱硫试验中比较上述催化剂 C7、C7'、C8 和 C8', 该试验的主要特征如下：

[0199] • 在 15°C 时的密度 :0.8522

[0200] • 硫 :1.44 重量%

[0201] • 模拟蒸馏：

[0202] ○ PI :155°C

[0203] ○ 10% :247°C

[0204] ○ 50% :315°C

[0205] ○ 90% :392°C

[0206] ○ PF :444°C

[0207] 在横向固定床等温中试反应器中进行试验, 其中流体自底向上流动。在该装置中在压力下使用添加了 2 重量%二甲基二硫醚的受试瓦斯油在 350°C 下原位硫化后, 在下列操作条件下进行了加氢脱硫试验：

[0208] • 总压力 :7MPa

[0209] • 催化剂体积 :30cm³

[0210] • 温度 :340°C

[0211] • 氢流速 :24l/h

[0212] • 进料流速 :60cm³/h

[0213] 受试催化剂的催化性能列在表 3 中。它们以相对活性进行表示, 假定煅烧催化剂

C7 的相对活性等于 100, 并将其视为 1.5 级。将该活性与加氢脱硫中的转化率 (记为 % HDS) 相联系的关系式如下:

$$[0214] \quad A_{\text{HDS}} = 100 / ([(100 - \% \text{ HDS})]^{0.5}) - 1$$

[0215] 表 3: 不根据本发明的催化剂 C7 和根据本发明的 C8 在瓦斯油加氢脱硫中的等体积相对活性

[0216]

催化剂	S_{BET} (m^2/g 催化剂)	S_{BET} (m^2/g 在催化剂中 存在的氧化铝)	相对于 C7 的 A_{HDS}
C7	191	282	100
C8	190	282	145

[0217] 表 3 表明, 用 CoMo 催化剂获得的大的活性增进也可外推至瓦斯油 HDS 中的 NiMo 催化剂。在表 4 中列出受试催化剂 C7' 和 C8' 的催化性能, 其中干燥的催化剂 C7' 是基准催化剂。

[0218] 此外, 表 3 还表明, 在起始煅烧催化前体 C7 和通过本发明的方法获得的最终催化剂 C8 之间, 以平方米 / 克氧化铝计的比表面积不降低。相反, 其保持不变。

[0219] 表 4: 不根据本发明的催化剂 C7' 和根据本发明的 C8' 在瓦斯油加氢脱硫中的等体积相对活性

[0220]

催化剂	相对于 C7' 的 A_{HDS}
C7'	100
C8'	155

[0221] 表 4 表明, 用 CoMo 催化剂获得的大的活性增进也可以外推至在瓦斯油 HDS 中的 NiMo 催化剂。

[0222] 实施例 11: 减压馏出液的加氢处理试验

[0223] 也在减压馏出液的加氢脱硫试验中比较上述催化剂 C7 和 C8, 该试验的主要特征如下:

[0224] • 在 20℃ 时的密度 : 0.9365

[0225] • 硫 : 2.92 重量%

[0226] • 总氮 : 按重量计 1400ppm

[0227] • 模拟蒸馏:

[0228] ○ PI : 361℃

[0229] ○ 10% : 430℃

[0230] ○ 50% : 492℃

[0231] ○ 90% : 567℃

[0232] ○ PF : 598℃

[0233] 在横向固定床等温中试反应器中进行试验,其中流体自底向上流动。在压力下的装置中使用添加了 2 重量%二甲基二硫醚的直馏瓦斯油在 350℃下原位硫化后,在下列操作条件下进行加氢处理试验:

[0234] • 总压力:12MPa

[0235] • 催化剂体积:40cm³

[0236] • 温度:380℃

[0237] • 氢流速:40l/h

[0238] • 进料流速:40cm³/h

[0239] 受试催化剂的催化性能列在下表 5 中。它们表示为相对活性,假定煅烧催化剂 C7 的活性等于 100,并将其视为 1.5 级。将该活性与加氢脱硫中的转化率(记为% HDS)相联系的关系式如下:

[0240] $A_{\text{HDS}} = 100 / ([(100 - \% \text{HDS})]^{0.5}) - 1$

[0241] 同一关系式适用于加氢脱氮(% HDN 和 A_{HDN})。

[0242] 此外,还评作用各催化剂获得的沸点低于 380℃的级分的粗转化率。其使用下列关系式的模拟蒸馏(ASTM D86 方法)结果进行表示:

[0243] 转化率 = (% 380⁺ 进料 - % 380⁻ 流出物) / % 380⁺ 进料

[0244] 表 5:不根据本发明的催化剂 C7 和根据本发明的 C8 在减压馏出液加氢处理中的活性

[0245]

催化剂	相对于 C7 的 A_{HDS}	相对于 C7 的 A_{HDN}	转化率 380℃ ⁻ (%)
C7	100	100	25
C8	135	145	29

[0246] 表 6 显示与基准催化剂相比,用根据本发明制成的催化剂获得的大的活性增进。

[0247] 实施例 12:CoMo 型的煅烧催化剂 C9 的制备(不根据本发明)

[0248] 使用相同但稀释 1.35 倍的浸渍溶液,以与煅烧催化剂 C3 相同的方式制备煅烧催化剂 C9。煅烧的催化剂 C9 的金属氧化物最终含量和比表面积因此如下:

[0249] • MoO₃:17.0(重量%);

[0250] • CoO:3.9(重量%);

[0251] • 比表面积(S_{BET}):231 平方米/克

[0252] 实施例 13:通过浸渍煅烧催化剂 C9 来制备 CoMo 型催化剂 C10(根据本发明)

[0253] 通过浸渍煅烧催化剂 C9 以使在此浸渍步骤中引入的磷的量为 0.015(摩尔 P)/存在于该催化剂上的(摩尔 Mo),获得催化剂 C10。所用的磷前体是磷酸,且根据“Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry”,C.Reichardt,Wiley-VCH,第 3 版,2003,第 472-474 页选择的溶剂是介电常数为 33 的甲醇。在 96 小时熟化步骤后,将挤出物在 100 毫巴压力下在 120℃下干燥 2 小时。催化剂 C10 的最终金属氧化物含量和比表面积因此如下:

[0254] • MoO₃:16.8(重量%);

[0255] • CoO :3.9 (重量%) ;

[0256] • P₂O₅ :1.0 (重量%)

[0257] • 比表面积 (S_{BET}) :228 平方米 / 克

[0258] 实施例 14 :在 FCC 汽油类型进料模型 (charge modèle type essencede FCC) 的选择性加氢脱硫中的对比试验

[0259] 在 FCC 气体型进料模型的选择性脱硫反应中测试上述催化剂 C9 (不根据本发明) 和 C10 (根据本发明)。该试验在 Grignard 型 (间歇) 反应器中在 200℃ 下在 3.5MPa 压力下在保持恒定的氢中进行。进料模型由 1000ppm 3- 甲基噻吩和 10 重量% 2,3- 二甲基 - 丁 -2- 烯在正庚烷中构成。冷溶液的体积为 210 立方厘米 ;受试催化剂的质量为 4 克 (在硫化前)。在试验前,该催化剂在硫化装置中在 H₂S/H₂ 混合物 (41/h, 15 体积% H₂S) 中在 400℃ 下预硫化 2 小时 (增速 5℃ / 分钟),然后在纯 H₂ 中在 200℃ 下还原 2 小时。然后将该催化剂转移到除去空气的 Grignard 反应器中。

[0260] 通过认为脱硫反应为一级 (k_{HDS}) 且氢化反应为 0 级 (k_{HDO}), 计算速率常数 (用每克催化剂进行归一化 (normalisée))。催化剂的选择性被定义为其速率常数比率 k_{HDS}/k_{HDO}。催化剂 C9 和 C10 的相对速率常数和它们的选择性报道在下表 6 中。

[0261] 表 6 :催化剂 C9 (不根据本发明) 和 C10 (根据本发明) 的相对速率常数和选择性

[0262]

催化剂	K _{HDS}	K _{HDO}	K _{HDS} /k _{HDO}
C9	1.0	2.32	0.43
C10	1.3	2.34	0.56

[0263] 可得知,根据本发明的催化剂 C10 与煅烧的催化剂 C9 (不根据本发明) 相比,同时表现出在脱硫中更活性且更有选择性。

[0264] 实施例 15 :不根据本发明的煅烧催化剂 C11 和干燥催化剂 C11' 的制备

[0265] 通过使用不含含磷化合物的对照溶液浸渍干燥催化剂 C2', 制备不根据本发明的干燥催化剂 C11'。根据 "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry", C. Reichardt, Wiley-VCH, 第 3 版, 2003, 第 472-474 页选择的溶剂是介电常数为 38 的 1, 2- 乙二醇。

[0266] 催化剂 C11 是由煅烧催化剂 C2 以相同方式制成的对照催化剂。

[0267] 实施例 15 :通过分别浸渍煅烧催化剂 C2 和干燥催化剂 C2' 来制备催化剂 C12 和催化剂 C12' (根据本发明)

[0268] 以根据本发明的方式通过用含 0.275 摩尔磷 / 摩尔存在于煅烧催化剂 C2 上的钼的溶液浸渍, 制备催化剂 C12'。所选含磷化合物是磷酸。根据 "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry", C. Reichardt, Wiley-VCH, 第 3 版, 2003, 第 472-474 页选择的溶剂也是介电常数为 38 的 1, 2- 乙二醇。催化剂 C12 的最终金属氧化物含量和比表面积因此如下 :

[0269] • MoO₃ :22.6 (重量%) ;

[0270] • CoO :3.9 (重量%) ;

[0271] • P₂O₅ :5.0 (重量%)

[0272] • 比表面积 (S_{BET}): 197 (平方米 / 克催化剂), 即 288 平方米 / 克在催化剂 C12 中所含的氧化铝

[0273] 实施例 16: 不根据本发明的催化剂 C13' 的制备

[0274] 通过用含 0.275 摩尔磷 / 摩尔存在于催化剂 C2' 上的钼的溶液浸渍, 制备催化剂 C13'。所选含磷化合物是磷酸。根据“Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry”, C. Reichardt, Wiley-VCH, 第 3 版, 2003, 第 472-474 页选择的溶剂是介电常数为 5.7 的二乙二醇二乙醚。这种溶剂非常微极性, 因此不符合本发明。考虑该干燥催化剂的烧失量重新计算的该的最终金属氧化物含量如下:

[0275] • MoO_3 : 22.5 (重量%);

[0276] • CoO : 3.8 (重量%);

[0277] • P_2O_5 : 5.1 (重量%)

[0278] 实施例 17: 催化剂 C2(C2') (不根据本发明)、C11(C11') (不根据本发明)、C12(C12') (根据本发明) 和 C13' (不根据本发明) 分别在瓦斯油加氢脱硫中的对比试验

[0279] 也在瓦斯油的加氢脱硫试验中比较上述催化剂 C2、C2' (不根据本发明)、C11、C11' (不根据本发明)、C12、C12' (根据本发明)、C13' (不根据本发明), 该试验的主要特征描述在本文的实施例 10 中。

[0280] 表 7: 催化剂在瓦斯油加氢脱硫中的等体积相对活性

[0281]

催化剂	相对于 C2 的 A_{HDS}
C11, 不根据本发明	115
C12, 根据本发明	145

[0282] 表 7 表明, 用 CoMoP 催化剂获得的大的活性增进明显与根据本发明的方法的浸渍步骤 a) 引入的含磷化合物的存在相关联。

[0283] 在表 8 中列出受试催化剂 C11'、C12' 和 C13' 的催化性能, 催化剂 C7' 是基准催化剂。

[0284] 表 8: 催化剂 C11'、C12' 和 C13' 在瓦斯油加氢脱硫中的等体积相对活性

[0285]

催化剂	相对于 C7' 的 A_{HDS}
C11', 不根据本发明	135
C12', 根据本发明	175
C13', 不根据本发明	97

[0286] 令人惊讶地, 表 5 表明, 尽管起始催化剂含有从未经过煅烧的磷, 但通过在根据本发明的方法的步骤 a) 的浸渍步骤中在介电常数大于 20 的极性溶剂 (如 1,2- 乙二醇) 中加入磷, 很好地获得大的活性增进。

[0287] 对于用不含含磷化合物的溶液浸渍的不根据本发明的催化剂 C11', 观察到的增进

较小。此外,通过加入溶解在极弱极性溶剂,如二乙二醇二乙醚中的磷酸,不能获得活性增进。