



(10) 授权公告号 CN 111148723 B

(45) 授权公告日 2023. 03. 28

(21) 申请号 201880063557.6

(22) 申请日 2018.08.23

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111148723 A

(43) 申请公布日 2020.05.12

(30) 优先权数据
62/550,256 2017.08.25 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.03.30

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2018/047750 2018.08.23

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/040746 EN 2019.02.28

(73) 专利权人 环球油品有限责任公司
地址 美国伊利诺伊州

(72) 发明人 斯图尔特·R·米勒
苏珊·C·科斯特

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

专利代理师 唐秀玲 林柏楠

(51) Int.Cl.
C01G 41/02 (2006.01)
C01G 1/00 (2006.01)
B01J 23/30 (2006.01)
B01J 23/85 (2006.01)
C10G 45/08 (2006.01)
C10G 45/60 (2006.01)

(56) 对比文件
US 2014374319 A1, 2014.12.25
US 2017165645 A1, 2017.06.15
CN 103333711 A, 2013.10.02
CN 106542586 A, 2017.03.29
CN 1715192 A, 2006.01.04
CN 103991913 A, 2014.08.20
CN 106140141 A, 2016.11.23
CN 103880086 A, 2014.06.25
JP 2003128614 A, 2003.05.08

审查员 李森

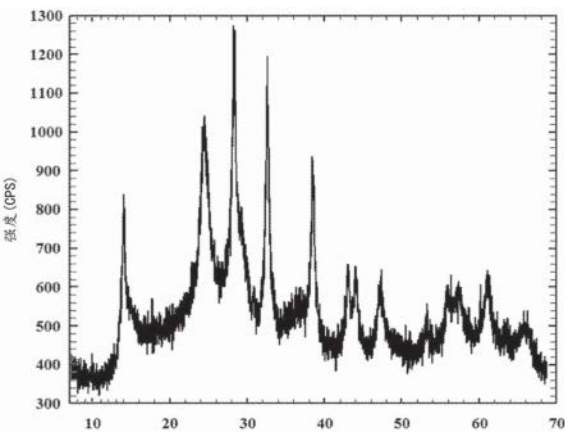
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

结晶过渡金属钨酸盐

(57) 摘要

已经开发了加氢处理催化剂。该催化剂为结晶过渡金属钨酸盐物质或从其衍生的金属硫化物,或上述二者。使用结晶过渡金属钨酸盐物质的加氢处理可包括加氢脱氮、加氢脱硫、加氢脱金属化、加氢脱硅、加氢脱芳构化、加氢异构化、加氢处理、加氢精制和加氢裂解。



1. 一种具有下式的结晶过渡金属钨酸盐物质：



其中“M”为选自下列的金属：Mn、Fe、Co、Ni、V、Cu、Zn、Sn、Sb、Ti、Zr以及它们的混合物；“x”从0.35至2变化，“y”为满足M和W的化合价的总和的数；所述物质的特征还在于独特的x-射线粉末衍射图案，其示出表A中所列的d-间距处的峰：

表A

d (Å)	I/I ₀ -(%)
6.20	s
3.52	vs
3.12	vs
2.74	vs
2.41	s
2.33	s
2.09	vs
1.93	m

其中符号vs、s、m和w分别表示非常强、强、中等和弱，根据 $100(I/I_0)$ ，将上述名称定义为：w=0.01-15，m=15-60；s=60-80且vs=80-100。

2. 根据权利要求1所述的结晶过渡金属钨酸盐物质，其中所述结晶过渡金属钨酸盐物质以与至少一种粘结剂的混合物存在，并且其中所述混合物包含至多25重量%粘结剂并且其中所述粘结剂选自二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、以及它们的混合物。

3. 根据权利要求1所述的结晶过渡金属钨酸盐物质，其中M为镍或钴。

4. 一种制备根据权利要求1-3中任一项的结晶过渡金属钨酸盐物质的方法，所述方法包括：

(a) 形成包含水、M源、W源以及任选的增溶剂、络合剂、螯合剂、或它们的混合物的反应混合物；

(b) 任选地从所述反应混合物中去除组分以生成中间体反应混合物，其中所述组分为沉淀，或所述水的至少一部分，或沉淀以及所述水的至少一部分两者；

(c) 使所述反应混合物或所述中间体混合物在25℃至500℃的温度下反应30分钟至14天的一段时间以生成所述结晶过渡金属钨酸盐物质；以及

(d) 回收所述结晶过渡金属钨酸盐物质。

5. 根据权利要求4所述的方法，还包括将粘结剂添加到所回收的结晶过渡金属钨酸盐物质中，并且其中所述粘结剂选自氧化铝、二氧化硅、氧化铝-二氧化硅、以及它们的混合物。

6. 根据权利要求4所述的方法，还包括使所回收的结晶过渡金属钨酸盐物质硫化。

7. 根据权利要求4所述的方法，其中所述反应在大气压或自生压力下、或在间歇混合下、或在不同的温度下、或它们中的一种或多种的组合下进行。

8. 一种转化方法，包括：使物质与硫化剂接触以将所述物质的至少一部分转化为金属硫化物，以及使所述金属硫化物在转化条件下与进料接触以生成至少一种产物，其中所述物质包含根据权利要求1-3中任一项的结晶过渡金属钨酸盐物质。

9. 根据权利要求8所述的方法，其中所述转化方法为加氢处理。

10. 根据权利要求8所述的方法,其中所述转化方法为加氢精制、或加氢裂解。
11. 根据权利要求8所述的方法,其中所述转化方法为加氢脱氮、加氢脱硫、加氢脱金属化、加氢脱硅、加氢脱芳构化、或加氢异构化。
12. 根据权利要求8所述的方法,还包括下列中的至少一项:
感测所述方法的至少一个参数并且由所述感测生成信号或数据;或者
生成并且发送信号;或者
生成并且发送数据。

结晶过渡金属钨酸盐

[0001] 优先权声明

[0002] 本申请要求于2017年8月25日提交的美国临时申请号62/550,256的优先权,该引用申请的内容据此全文以引用方式并入。

技术领域

[0003] 本发明涉及新型加氢处理催化剂。更具体地讲,本发明涉及结晶过渡金属钨酸盐以及其作为催化剂诸如烃转化催化剂或具体地加氢处理催化剂的用途。加氢处理可包括加氢脱氮、加氢脱硫、加氢脱金属化、加氢脱硅、加氢脱芳构化、加氢异构化、加氢处理、加氢精制和加氢裂解。

背景技术

[0004] 为了满足对石油产品的日益增长的需求,存在对含硫原油的更大利用,这在与关于燃料内氮和硫浓度的环境法规更严格结合时,导致精制问题加重。在精制的加氢处理步骤期间的目的是从燃料原料去除含硫(加氢脱硫-HDS)和含氮(加氢脱氮-HDN)的化合物,并且该目的通过将有机氮和硫分别转化成氨和硫化氢实现。

[0005] 自二十世纪40年代后期,已经证明使用含镍(Ni)和钼(Mo)或钨(W)的催化剂去除至多80%的硫。参见,例如,V.N.Ipatieff、G.S.Monroe、R.E.Schaad,石油化学部,第115次ACS会议,旧金山,1949年(V.N.Ipatieff,G.S.Monroe,R.E.Schaad,Division of Petroleum Chemistry,115th Meeting ACS, San Francisco, 1949)。数十年来,现在十分关注开发用于催化深度脱硫的物质,从而将硫浓度降低到ppm水平。一些近期的突破已经聚焦于开发和应用更活泼和稳定的催化剂,从而目标为生产用于超低硫燃料的进料。一些研究已经证明通过消除载体(诸如例如 Al_2O_3)改善了HDS和HDN活性。使用无载体的本体物质提供一种提高反应器中的活性相载荷的途径,以及提供靶向这些催化剂的另选的化学。

[0006] 该领域中更近期的研究聚焦于通过无载体的Ni-Mo/W“三金属”物质来实现超深度脱硫特性,例如,US 6,156,695中所报道的。由钼、钨和镍组成的广泛无定形混合金属氧化物的受控合成显著优于常规加氢处理催化剂。三金属混合金属氧化物物质的结构化学与水滑石家族物质相似,参见详细描述层状钼酸镍物质的合成和表征的文献作品,其报道了用钨部分地取代钼导致广泛的无定形相的产生,其在通过硫化分解时产生优异的加氢处理活性。

[0007] 这些层状水滑石样物质的化学首先由H.Pezerat报道,对锌、钴和镍水合物钼酸盐研究的贡献,科学记录,第261期,第5490页(H.Pezerat, contribution a l'étude des molybdates hydrates de zinc, cobalt et nickel, C.R.ACAD.SCI., 261, 5490),其确定了具有以下理想式的一系列相: $\text{MMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{EHM}_2\text{O}^-(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{E}_{2-x}(\text{H}_3\text{O})_x\text{M}_2\text{O}(\text{MoO}_4)_2$,其中E可以为 NH_4^+ 、 Na^+ 或 K^+ ,并且M可以为 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 或 Ni^{2+} 。

[0008] Pezerat将所观察到的不同相归类为 Φ_c 、 Φ_y 或 Φ_y ,并测定了 Φ_x 和 Φ_y 的晶体结构,然而,由于小微晶尺寸、受限的晶体学能力和物质的复杂性质的组合,提出对于物质的

结构评估质量存在疑问。在二十世纪70年代中期, Clearfield等人试图更详细地分析 Φ_x 和 Φ_y 相, 参见示例, A. Clearfield、M. J. Sims、R. Gopal, 无机化学, 第15期, 第335页 (A. Clearfield, M. J. Sims, R. Gopal, INORG. CHEM., 15, 335); A. Clearfield、R. Gopal、C. H. Saldarriaga-Molina, 无机化学, 第16期, 第628页 (A. Clearfield, R. Gopal, C. H. Saldarriaga-Molina, INORG. CHEM., 16, 628)。对由水热方法获得的产物进行的单晶研究允许确认 Φ_x 结构, 然而他们在尝试合成 Φ_y 时失败, 而是合成了另选的相, Na-Cu(OH)(MoO₄), 参见A. Clearfield、A. Moini、P. R. Rudolf, 无机化学, 第24期, 第4606页 (A. Clearfield, A. Moini, P. R. Rudolf, INORG. CHEM., 24, 4606)。

[0009] Φ_y 的结构直至1996才被Ying等人确认。他们为了追求层状钼酸铵研究了室温chimie douce合成技术, 导致亚稳态的铝取代的红锌矿相, 其通过煅烧Zn/Al层状双氢氧化物(Zn₄Al₂(OH)₁₂CO₃·zH₂O)制备。参见示例, D. Levin、S. L. Soled、J. Y. Ying, 无机化学, 1996年, 第35期, 第4191-4197页 (D. Levin, S. L. Soled, J. Y. Ying, INORG. CHEM., 1996, 35, 4191-4197)。使该物质与七钼酸铵的溶液在室温下反应以生产高度结晶的化合物, 其结构不能通过常规的从头开始(ab-initio)方法来测定。Astier报道了, 将该物质进行指标化, 得到与钼酸镍铵相同的结晶学参数, 参见示例M. P. Astier、G. Dji、S. Teichner, 化学年鉴(巴黎), 1987年, 第12期, 第337页 (M. P. Astier, G. Dji, S. Teichner, J. ANN. CHIM. (Paris), 1987, 12, 337), 属于铵-胺-镍-钼氧化物的家族的物质与Pezerat的物质紧密相关。Astier未公布关于该物质家族的任何详细结构数据, 从而导致Ying等人重新制备该物质以通过高分辨率粉末衍射进行分析, 以便明确其结构。Ying等人将这类物质命名为“层状过渡金属钼酸盐”或LTM。

发明内容

[0010] 已经生产了结晶过渡金属钨酸盐物质并且任选地硫化, 以产生活性加氢处理催化剂。结晶过渡金属钨酸盐物质具有独特的x-射线粉末衍射图案, 其示出在6.2Å、3.5Å和3.1Å处的峰。结晶过渡金属钨酸盐物质具有下式:

[0011] MW_xO_y

[0012] 其中“M”为选自下列的金属:Mn、Fe、Co、Ni、V、Cu、Zn、Sn、Sb、Ti、Zr以及它们的混合物; “x”从0.35至2、或从0.75至1.5、或从0.8至1.2变化; “y”为满足M和W的化合价的总和的数; 所述物质的特征还在于独特的x-射线粉末衍射图案, 其示出表A中所列的d-间距处的峰:

[0013] 表A

[0014]	d (Å)	I/I ₀ - (%)
	6.20	s
	3.52	vs
	3.12	vs
	2.74	vs
	2.41	s
	2.33	s
	2.09	vs
	1.93	m

[0015] 另一个实施方案涉及一种制备具有下式的结晶过渡金属钨酸盐物质的方法：

[0016] MW_xO_y

[0017] 其中“M”为选自下列的金属：Mn、Fe、Co、Ni、V、Cu、Zn、Sn、Sb、Ti、Zr以及它们的混合物；“x”从0.35至2、或从0.75至1.5、或从0.8至1.2变化；“y”为满足M和W的化合价的总和的数；所述物质的特征还在于独特的x-射线粉末衍射图案，其示出表A中所列的d-间距处的峰：

[0018] 表A

[0019]	d (Å)	I/I ₀ - (%)
	6.20	s
	3.52	vs
	3.12	vs
	2.74	vs
	2.41	s
	2.33	s
	2.09	vs
	1.93	m

[0020] 其中所述方法包括：形成包含水、M源、W源以及任选的增溶剂、络合剂、螯合剂、或它们的混合物的反应混合物；任选地从所述反应混合物中去除组分以生成中间体反应混合物，其中所述组分为沉淀，或所述水的至少一部分，或沉淀以及所述水的一部分两者；使所述反应混合物或所述中间体混合物在25℃至500℃的温度下反应30分钟至14天的一段时间以生成所述结晶过渡金属钨酸盐物质；以及回收所述结晶过渡金属钨酸盐物质。

[0021] 另一个实施方案涉及一种转化方法，所述转化方法包括：使硫化剂与物质接触以生成金属硫化物，所述金属硫化物在转化条件下与进料接触以生成至少一种产物，所述物质包含：具有下式的结晶过渡金属钨酸盐物质：

[0022] MW_xO_y

[0023] 其中“M”为选自下列的金属：Mn、Fe、Co、Ni、V、Cu、Zn、Sn、Sb、Ti、Zr以及它们的混合物；“x”从0.35至2、或从0.75至1.5、或从0.8至1.2变化；“y”为满足M和W的化合价的总和的数；所述物质的特征还在于独特的x-射线粉末衍射图案，其示出表A中所列的d-间距处的峰：

[0024] 表A

[0025]

d (Å)	I/I ₀ -(%)
6.20	s
3.52	vs
3.12	vs
2.74	vs
2.41	s
2.33	s
2.09	vs
1.93	m

[0026] 本发明的附加特征和优点将由本文所提供的本发明的说明书、附图和权利要求显而易见。

附图说明

[0027] 图1是如实施例中所制备的结晶过渡金属钨酸盐的x-射线粉末衍射图案。

具体实施方式

[0028] 本发明涉及结晶过渡金属钨酸盐组合物和用于制备所述组合物的方法。该物质具有名称UPM-18。该组合物具有以下经验式：

[0029] MW_xO_y

[0030] 其中“M”为选自下列的金属：Mn、Fe、Co、Ni、V、Cu、Zn、Sn、Sb、Ti、Zr以及它们的混合物；“x”从0.35至2、或从0.75至1.5、或从0.8至1.2变化；“y”为满足M和W的化合价的总和的数。

[0031] 本发明的结晶组合物的特征在于具有M-O-M的扩展网络，其中M表示上文所列的金属或金属的组合。结构单元本身重复成为至少两个相邻的晶胞，但不终止键合。该组合物可具有一维网络，诸如例如直链。

[0032] 结晶过渡金属钨酸盐组合物的特征还在于独特的x-射线粉末衍射图案，其示出表A中所列的d-间距处的峰。

[0033] 表A

[0034]

d (Å)	I/I ₀ -(%)
6.20	s
3.52	vs
3.12	vs
2.74	vs
2.41	s
2.33	s
2.09	vs
1.93	m

[0035] 本发明的结晶过渡金属钨酸盐组合物的特征还在于图1中所示的x-射线粉末衍射图案。

[0036] 结晶过渡金属钨酸盐组合物可通过反应混合物的溶剂加热结晶来制备，通常通过使反应性的钨源与合适金属“M”源混合来制备。取决于所选择的金属源，反应混合物可任选

地包括增溶剂“SA”，从而有助于金属的溶解。反应混合物还可任选地包含络合剂、螯合剂、或络合剂和螯合剂“CA”两者，从而便在形成产物之前与金属反应。

[0037] 可用于本发明中的钨源的具体示例包括但不限于三氧化钨、二钨酸铵、硫代钨酸铵、七钨酸铵、仲钨酸铵、钨酸、四氯化钨、六氯化钨、氢钨酸、二钨酸钠、偏钨酸钠、仲钨酸钠和偏钨酸铵。其他金属“M”的源包括但不限于相应的卤化物、乙酸盐、硝酸盐、碳酸盐、硫醇和氢氧化物盐。具体示例包括氯化镍、氯化钴、溴化镍、溴化钴、氯化锌、氯化铜、氯化铁、氯化镁、氯化镁、硝酸镍、硝酸钴、硝酸铁、硝酸锰、硝酸锌、硝酸酮、硝酸铁、乙酸镍、乙酸钴、乙酸铁、碳酸镍、碳酸钴、碳酸锌、碳酸锰、碳酸铜、碳酸铁、氢氧化镍、氢氧化钴、氢氧化锰、氢氧化铜、氢氧化锌、氧化钛、氧化锰、氧化铜、氧化锌、氧化钴、氧化镍、氧化铁、四氯化钛、硫酸锡、硫酸锌、硫酸铁、氯化锡五水合物、氯化铈、乙酸铈、氯化钒。

[0038] 任选的增溶剂“SA”的具体示例包括但不限于水，有机酸，诸如柠檬酸、苹果酸、马来酸、脂肪酸；无机酸诸如硫酸、盐酸、硝酸、磷酸和硼酸。任选的络合剂或螯合剂的具体示例包括但不限于氢氧化铵、碳酸铵、碳酸氢铵、氯化铵、氟化铵、乙二胺四乙酸、乙二胺、甲胺、二甲胺或它们的组合。

[0039] 一般来讲，用于制备本发明的组合物的溶剂加热方法涉及形成反应混合物，其中将金属组分的所有源，诸如例如Ni和W混合在一起，其中任选地添加增溶剂或络合剂或螯合剂或上述物质的任意混合物。所述反应可在环境温度下或在升高的温度下进行。压力可以为大气压或自生压力。所使用的容器可以为封闭容器或开放容器。任选地，可连续地或间歇地混合所述混合物。在一个实施方案中，可将反应物在升高的温度下间歇地混合。作为具体示例，可形成反应混合物，所述反应混合物根据氧化物的摩尔比由下式表示：

[0040] $AMO_x : BWO_y : C(SA) : D(CA) : H_2O$

[0041] 其中“M”选自：铁、钴、镍、锰、钒、铜、锌以及它们的混合物；“A”表示“M”的摩尔比率并且从0.1至3、优选地从0.5至2、或从0.75至1.25变化；“x”为满足“M”的化合价的数；“B”表示“W”的摩尔比率并且从0.1至3、优选地从0.5至2、或从0.75至1.25变化；“y”为满足“W”的化合价的数；“C”表示任选的增溶剂(SA)的摩尔比率并且从0至50、或从0.1至25、或从1至10变化；“D”表示任选的络合剂(CA)的摩尔比率，并且从0至100，或从0.1至50，或从5至20变化， H_2O 的摩尔比率，并且从0.1至1000，或从1至100，或从2至20变化。如果需要，起始试剂可通过添加络合剂（诸如但不限于氢氧化铵或柠檬酸）来预处理。取决于所选择的金属试剂，可将混合物的pH调节至酸性或碱性体系。取决于M的反应性源，混合物的pH可通过添加碱诸如 NH_4OH 、季铵氢氧化物、胺等，或相反地通过添加无机酸诸如硝酸、盐酸、硫酸、氢氟酸，或有机酸诸如柠檬酸或苹果酸来调节。在一个实施方案中，不需要调节pH。

[0042] 在一个实施方案中，可通过去除反应混合物的组分来形成中间体反应混合物，其中所述组分为沉淀，或所述水的至少一部分，或沉淀以及所述水混合物的至少一部分两者。然后，可使中间体作为反应混合物在25℃至500℃的温度下反应30分钟至14天的一段时间以生成结晶过渡金属钨酸盐物质。

[0043] 一旦形成反应混合物，就使反应混合物在25℃至500℃范围内的温度下反应30分钟至约14天范围内的一段时间。在一个实施方案中，反应的温度范围为300℃至400℃，并且在另一个实施方案中，温度在100℃至200℃的范围内。温度可在反应期间变化。在一个实施方案中，反应时间为4至6小时，并且在另一个实施方案中，反应时间为4至7天。反应在大气

压下在开放容器中进行或自生压力下在密封容器中进行。任选地,反应混合物可连续地或间歇地混合。在一个实施方案中,每隔几小时混合反应混合物。将结晶过渡金属钨酸盐组合物作为反应产物回收。结晶过渡金属钨酸盐组合物的特征在于其独特的x-射线粉末衍射图案,如上表A和图1所示。

[0044] 一旦形成,就可将粘结剂掺入结晶过渡金属钨酸盐组合物中,其中粘结剂可以为例如二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、以及它们的混合物。粘结剂的选择包括但不限于阴离子粘土和阳离子粘土,诸如水滑石、鳞镁铁矿-水镁铁石-水滑石、蒙脱土和相关的粘土、高岭土、海泡石、二氧化硅、氧化铝诸如(假)勃姆石、三水铝石、快速煅烧的三水铝石、 η -氧化铝、氧化锆、氧化钛、氧化铝涂覆的氧化钛、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅涂覆的氧化铝、氧化铝涂覆的二氧化硅、以及它们的混合物,或通常被称为颗粒粘结剂从而保持颗粒完整性的其他物质。这些粘结剂可在胶溶或不胶溶的情况下施用。可将粘结剂添加到本体结晶过渡金属钨酸盐组合物中,并且粘结剂的量可在最终催化剂的1重量%至30重量%,或最终催化剂的5重量%至26重量%的范围内。粘结剂可与结晶过渡金属钨酸盐组合物化学键合,或者可以与结晶过渡金属钨酸盐组合物的物理混合物存在。

[0045] 在具有或不具有粘结剂的情况下,或在包含粘结剂之前或之后,结晶过渡金属钨酸盐组合物的至少一部分可在应用中原位硫化或预硫化以形成金属硫化物,所述金属硫化物继而作为催化剂用于应用中。硫化可在多种硫化条件下进行,诸如通过结晶过渡金属钨酸盐组合物与硫化剂(诸如含硫流)或进料流,或者 H_2S/H_2 的气体混合物,或上述二者的接触来进行。结晶过渡金属钨酸盐组合物的硫化可在升高的温度下执行,所述升高的温度通常在 $50^{\circ}C$ 至 $600^{\circ}C$ 、或 $150^{\circ}C$ 至 $500^{\circ}C$ 、或 $250^{\circ}C$ 至 $450^{\circ}C$ 的范围内。由硫化步骤获得的物质,分解产物被称为金属硫化物,其可用作转化方法中的催化剂。如上所述,金属硫化物的至少一部分可以与至少一种粘结剂的混合物存在。硫化步骤可在以下位置中进行:远离其他合成步骤,远离转化过程的位置,或远离合成的位置和远离转化过程的位置两者。

[0046] 如所讨论的,可硫化非支撑的结晶过渡金属钨酸盐物质中的至少一部分,并且可将所得的金属硫化物用作转化方法诸如烃转化方法中的催化剂或催化剂载体。加氢处理方法是一类烃转化方法,其中结晶过渡金属钨酸盐物质可用作催化剂。具体的加氢处理方法的示例是本领域所熟知的,并且包括加氢脱氮、加氢脱硫、加氢脱金属化、加氢脱硅、加氢脱芳构化、加氢异构化、加氢处理、加氢精制和加氢裂解。在一个实施方案中,转化方法包括使结晶混合过渡金属钨酸盐与硫化剂接触以生成金属硫化物,所述金属硫化物在转化条件下与进料流接触以生成至少一种产物。

[0047] 上文所列的加氢处理方法的通常操作条件通常包括 $2.5MPa$ 至 $17.2MPa$ 、或在 $5.5MPa$ 至 $17.2MPa$ 的范围内的反应压力,与在 $245^{\circ}C$ 至 $440^{\circ}C$ 的范围内、或在 $285^{\circ}C$ 至 $425^{\circ}C$ 的范围内的反应温度。进料与活性催化剂接触的时间(其被称为液时空速(LHSV))应当在 $0.1h^{-1}$ 至 $10h^{-1}$ 、或 $2.0h^{-1}$ 至 $8.0h^{-1}$ 的范围内。取决于所用的原料,可采用这些范围的具体子集。例如,当加氢处理典型的柴油原料时,操作条件可包括 $3.5MPa$ 至 $8.6MPa$, $315^{\circ}C$ 至 $410^{\circ}C$, $0.25/h$ 至 $5/h$,以及 $84Nm^3 H_2/m^3$ 至 $850Nm^3 H_2/m^3$ 进料。其他原料可包括汽油、石脑油、煤油、瓦斯油、馏出物和重整油。

[0048] 上述用于制备过程或制备方法中的管线、导管、单元、设备、容器、周围环境、区域或类似物中的任一者均可配备有一个或多个监测部件,包括传感器、测量设备、数据捕获设

备或数据传输设备。信号、过程或状态测量以及来自监测部件的数据可用于监测过程设备中、周围和与其有关的条件。由监测部件生成或记录的信号、测量和/或数据可通过一个或多个网络或连接收集、处理和/或传输,所述网络或连接可以是私有或公共的,通用的或专用的,直接的或间接的,有线的或无线的,加密的或未加密的,和/或它们的组合;本说明书并非旨在在这方面进行限制。

[0049] 由监测部件生成或记录的信号、测量和/或数据可被传输到一个或多个计算设备或系统。计算设备或系统可包括至少一个处理器以及存储计算机可读指令的存储器,该计算机可读指令当由至少一个处理器执行时,使一个或多个计算设备执行可包括一个或多个步骤的过程。例如,可配置一个或多个计算设备以从一个或多个监测部件接收与至少一个与该过程相关联的设备相关的数据。一个或多个计算设备或系统可被配置为分析该数据。根据数据分析,一个或多个计算设备或系统可被配置为确定对本文所述的一个或多个过程的一个或多个参数的一种或多种推荐调整。一个或多个计算设备或系统可被配置为传输加密或未加密的数据,其包括对本文所述的一个或多个过程或方法的一个或多个参数的一种或多种推荐调整。下面提供了实施例以便可更完整地描述本发明。这些实施例仅是举例说明的,并且不应解释为是对本发明的宽范围的限制,所述范围在权利要求书中示出。

[0050] 以下实施例中呈现的图案使用标准x-射线粉末衍射技术获得。辐照源是高强度的x-射线管,其在45kV和35mA下操作。来自铜K- α 辐照的衍射图案通过合适的基于计算机的技术获得。将粉末样品以扁平方式压成平板,并从 3° 至 70° (2θ) 连续地扫描。由表示为 θ 的衍射峰的位置获得晶面间距(d),其单位为埃,其中 θ 是如由数字化数据所观察到的布拉格角。强度由减去背景之后的衍射峰积分面积来确定,“ I_0 ”为最强线或峰的强度,并且“ I ”为其他峰中的每一个的强度。如本领域技术人员将理解的,参数 2θ 的测定经历人为和机械误差两者,所述误差的组合可赋予每个记录的 2θ 值 $\pm 0.4^\circ$ 的不确定度。这种不确定度也被转换为记录的 d -间距值,其由 2θ 值计算。在所记录的一些x-射线图案中, d -间距的相对强度由符号 v 、 s 、 m 和 w 指示,其分别表示非常强、强、中等和弱。根据 $100(I/I_0)$,将上述名称定义为:

[0051] $w=0.01-15$, $m=15-60$; $s=60-80$ 且 $v=80-100$ 。

[0052] 在某些情况下,合成产物的纯度可参照其x-射线粉末衍射图案来评估。因此,例如,如果样品被描述为纯的,则其仅旨在表示样品的x-射线图案不含可归因于结晶杂质的线,不表示不存在无定形物质。如本领域的技术人员将理解的,不同的不良结晶物质可在相同的位置处产生峰。如果物质由多种不良结晶物质组成,则对于每种不良结晶物质单独观察到的峰位置将在所得的汇总衍射图案中观察到。同样,在不同的单相结晶物质中在相同位置处可能具有一些峰出现,这可能仅反映物质内的相似距离,而不反映这些物质具有相同的结构。

[0053] 实施例1

[0054] 将偏钨酸铵水合物(25.3g, 0.1摩尔的W)溶解于150ml的DI H_2O 中,将浓氢氧化铵(25mL, 30%)添加到该溶液中。通过将硝酸镍六水合物(43.62g, 0.15摩尔的Ni)添加到150ml DI H_2O 中来制备第二溶液。将两种溶液缓慢混合在一起,完成使用温和的 HNO_3 溶液将最终溶液的pH调节至pH 6.8。通过过滤分离沉淀,用热水洗涤,并且然后使用每小时 $2^\circ C$ 的升温速率进行热处理,直至温度达到 $400^\circ C$ 。将物质在 $400^\circ C$ 下保持24小时。通过X-射线粉末衍射分析所得的产物,并且将X-射线粉末衍射图案示于图1中。

[0055] 实施例2

[0056] 使用陶瓷盘,在30分钟的时间段内,将氢氧化铵(10mL,30%)添加到碳酸镍水合物(5.07g,0.05摩尔的Ni)中。添加偏钨酸铵水合物(12.63g,0.05摩尔的W),并且将所得混合物充分混合,并且然后在间歇混合的情况下,在150℃下热处理12小时。然后将混合物在350℃下进一步热处理24小时。通过X-射线粉末衍射分析所得的产物,并且将X-射线粉末衍射图案示于图1中。

[0057] 实施例3

[0058] 使用陶瓷盘,一起添加硝酸镍六水合物(14.54g,0.05摩尔的Ni)、硝酸锌六水合物(14.87g,0.05摩尔的Zn)以及偏钨酸铵水合物(17.71g,0.07摩尔的W),并且将所得混合物充分混合,然后在间歇混合的情况下,在150℃下热处理12小时。然后将混合物在350℃下进一步热处理24小时。通过X-射线粉末衍射分析所得的产物,并且将X-射线粉末衍射图案示于图1中。

[0059] 实施例4

[0060] 使用陶瓷盘,一起添加硝酸镍六水合物(29.75g,0.1摩尔的Ni)和偏钨酸铵水合物(17.71g,0.07摩尔的W),并且将所得混合物充分混合,然后在间歇混合的情况下,在150℃下热处理12小时。然后将混合物在400℃下进一步热处理24小时。通过X-射线粉末衍射分析所得的产物,并且将X-射线粉末衍射图案示于图1中。

[0061] 实施例5

[0062] 使用陶瓷盘,一起添加硝酸镍六水合物(12.35g,0.042摩尔的Ni)、硝酸铜半(五水合物)(9.9g,0.043摩尔的Cu)以及偏钨酸铵水合物(17.71g,0.07摩尔的W),并且将所得混合物充分混合,然后在75℃下热处理1小时。然后将反应中间体混合并在85℃下加热一小时,然后在110℃下加热12小时。然后将样品研磨成细粉并在200℃下热处理4小时,之后将温度以2℃ min⁻¹升温,在300℃下保持4小时,再次升温至400℃并再保持4小时。通过X-射线粉末衍射分析所得的产物,并且将X-射线粉末衍射图案示于图1中。

[0063] 实施例6

[0064] 在带盖的烧杯中,将硝酸镍六水合物(100g,0.34摩尔的Ni)、硝酸锌(3.63g,0.03摩尔的Zn)、偏钨酸铵水合物(60.5g,0.24摩尔的W)和碳酸铵(82.5g,0.86摩尔)混合在一起,并且在间歇混合的情况下,在50℃下加热4天。然后将混合物转移到陶瓷盘中,并且在70℃下加热1天,然后加热至120℃。然后将混合物以10℃的间隔从120℃至190℃加热1小时,此后将该物质在200℃下加热24小时。通过X-射线粉末衍射分析所得的产物,并且X-射线粉末衍射图案示于图1中。

[0065] 具体的实施方案

[0066] 实施方案1为一种具有下式的结晶过渡金属钨酸盐物质:

[0067] MW_xO_y

[0068] 其中“M”为选自下列的金属:Mn、Fe、Co、Ni、V、Cu、Zn、Sn、Sb、Ti、Zr以及它们的混合物;“x”从0.35至2变化,“y”为满足M和W的化合价的总和的数;所述物质的特征还在于独特的x-射线粉末衍射图案,其示出表A中所列的d-间距处的峰:

[0069] 表A

[0070]	d (Å)	I/I ₀ -(%)
	6.20	s
	3.52	vs
	3.12	vs
	2.74	vs
	2.41	s
	2.33	s
	2.09	vs
	1.93	m

[0071] 另一个实施方案为根据实施方案1所述的结晶过渡金属钨酸盐物质,其中所述结晶过渡金属钨酸盐物质以与至少一种粘结剂的混合物存在,并且其中所述混合物包含至多25重量%粘结剂。

[0072] 另一个实施方案为前述结晶过渡金属钨酸盐物质中的任一种,其中所述粘结剂选自二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、以及它们的混合物。

[0073] 另一个实施方案为前述结晶过渡金属钨酸盐物质中的任一种,其中M为镍或钴。

[0074] 另一个实施方案为前述结晶过渡金属钨酸盐物质中的任一种,其中M为镍。

[0075] 另一个实施方案为前述结晶过渡金属钨酸盐物质中的任一种,其中所述结晶过渡金属钨酸盐物质为硫化物。

[0076] 实施方案2为一种制备具有下式的结晶过渡金属钨酸盐物质的方法:

[0077] MW_xO_y

[0078] 其中“M”为选自下列的金属:Mn、Fe、Co、Ni、V、Cu、Zn、Sn、Sb、Ti、Zr以及它们的混合物;“x”从0.35至2变化;“y”为满足M和W的化合价的总和的数;所述物质的特征还在于独特的x-射线粉末衍射图案,其示出表A中所列的d-间距处的峰:

[0079] 表A

[0080]	d (Å)	I/I ₀ -(%)
	6.20	s
	3.52	vs
	3.12	vs
	2.74	vs
	2.41	s
	2.33	s
	2.09	vs
	1.93	m

[0081] 所述方法包括:(a)形成包含水、M源、W源以及任选的增溶剂、络合剂、螯合剂、或它们的混合物的反应混合物;(b)任选地从所述反应混合物中去除组分以生成中间体反应混合物,其中所述组分为沉淀,或所述水的至少一部分,或沉淀以及所述水的一部分两者;(c)使所述反应混合物或所述中间体混合物在25℃至500℃的温度下反应30分钟至14天的一段时间以生成所述结晶过渡金属钨酸盐物质;以及(d)回收所述结晶过渡金属钨酸盐物质。

[0082] 另一个实施方案为根据实施方案2所述的方法,其中所述回收是通过过滤或离心。

[0083] 另一个实施方案为制备所述结晶过渡金属钨酸盐物质的前述方法中的任一种,还包括将粘结剂添加到所回收的结晶过渡金属钨酸盐物质中。

[0084] 另一个实施方案为制备所述结晶过渡金属钨酸盐物质的前述方法中的任一种,其中所述粘结剂选自氧化铝、二氧化硅、氧化铝-二氧化硅、以及它们的混合物。

[0085] 另一个实施方案为制备所述结晶过渡金属钨酸盐物质的前述方法中的任一种,还包括使所回收的结晶过渡金属钨酸盐物质硫化。

[0086] 另一个实施方案为制备所述结晶过渡金属钨酸盐物质的前述方法中的任一种,其中所述反应在大气压力或自生压力下进行。

[0087] 另一个实施方案为制备所述结晶过渡金属钨酸盐物质的前述方法中的任一种,还包括在反应期间间歇混合。

[0088] 另一个实施方案为制备所述结晶过渡金属钨酸盐物质的前述方法中的任一种,其中温度在反应期间变化。

[0089] 实施方案3为一种转化方法,包括:使物质与硫化剂接触以将所述物质的至少一部分转化为金属硫化物,以及使所述金属硫化物在转化条件下与进料接触以生成至少一种产物,其中所述物质包含具有下式的结晶过渡金属钨酸盐物质:

[0090] $MW O_x$

[0091] 其中“M”为选自下列的金属:Mn、Fe、Co、Ni、V、Cu、Zn、Sn、Sb、Ti、Zr以及它们的混合物;“x”从0.35至2变化;“y”为满足M和W的化合价的总和的数;所述物质的特征还在于独特的x-射线粉末衍射图案,其示出表A中所列的d-间距处的峰:

[0092] 表A

d (Å)	I/I ₀ -(%)
6.20	s
3.52	vs
3.12	vs
2.74	vs
2.41	s
2.33	s
2.09	vs
1.93	m

[0094] 另一个实施方案为实施方案3,其中所述转化方法为加氢处理。

[0095] 另一个实施方案为前述转化方法中的任一种,其中所述转化方法选自加氢脱氮、加氢脱硫、加氢脱金属化、加氢脱硅、加氢脱芳构化、加氢异构化、加氢处理、加氢精制、以及加氢裂解。

[0096] 另一个实施方案为前述转化方法中的任一种,其中所述结晶过渡金属钨酸盐物质以与至少一种粘结剂的混合物存在,并且其中所述混合物包含至多25重量%粘结剂。

[0097] 另一个实施方案为前述转化方法中的任一种,其中所述结晶过渡金属钨酸盐物质为硫化物。

[0098] 另一个实施方案为实施方案3或实施方案2,其还包括下列中的至少一者:

[0099] 感测所述过程或方法的至少一个参数并且由所述感测生成信号或数据;或者

[0100] 生成并且发送信号;或者

[0101] 生成并且发送数据。

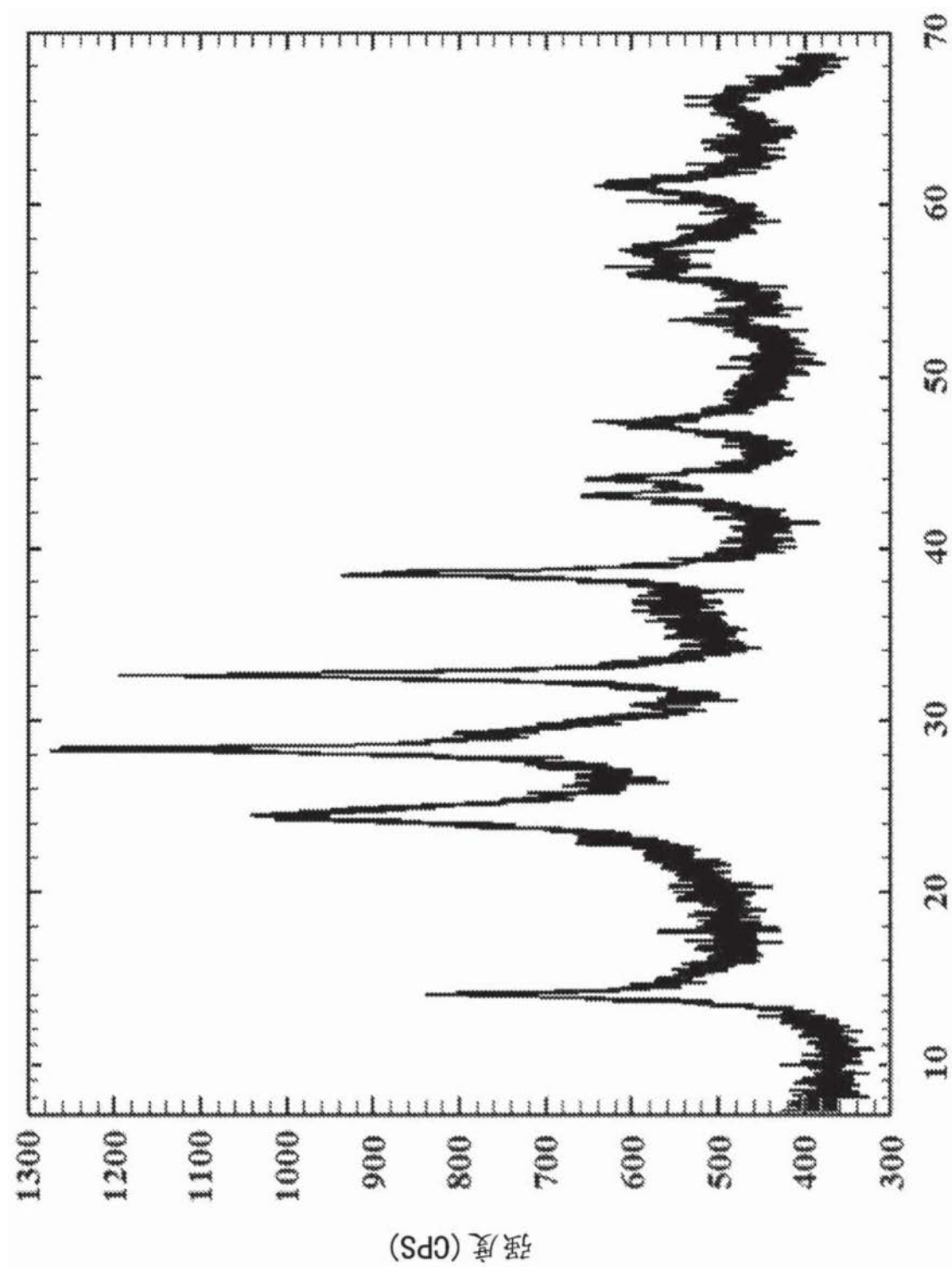


图1