(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 1946831 B
(45)授权公告日 2010.10.06

(21)申请号 200580012474.7

(22)申请日 2005.04.19

(30)优先权数据
04076994.5 2004.07.09 EP
60/564,409 2004.04.22 US

(85)PCT申请进入国家阶段日
2006.10.20

(86)PCT申请的申请数据
PCT/EP2005/004265 2005.04.19

(87)PCT申请的公布数据
WO2005/103206 EN 2005.11.03

(73)专利权人 阿尔伯麦尔荷兰有限公司
地址 荷兰阿默斯福特

(72)发明人 S·艾斯布茨 S·L·舍莱德
S·米塞奥

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
代理人 林柏楠 刘金辉

(51)Int.Cl.
C10G 45/08(2006.01)
B01J 23/887(2006.01)
B01J 37/20(2006.01)
B01J 27/051(2006.01)
B01J 27/049(2006.01)

(56)对比文件
US 5275994 A, 说明书第3栏第32-57行,第5栏第44-51行;第6栏第19-46行,权利要求1.
CN 1016193 A,1988.02.03, 全文.

审查员 李健

权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图 1 页

(54)发明名称

包含V族金属的加氢处理催化剂

(57)摘要

本发明涉及适用于烃进料的加氢处理的含硫催化剂组合物,其包含选自钼、钨及其混合物的VIB族金属组分,选自钒、铌、钽及其混合物的V族金属组分,和选自镍、钴、铁及其混合物的VIII族金属组分,这些金属组分(以氧化物计算)构成催化剂的至少50重量%,其中金属组分之间的摩尔比符合下式:(VIB族+V族):(VIII族)=0.5-2:1。已经发现这种催化剂在硫去除方面表现出高活性以及良好的芳族化合物去除性能。

CN 1946831 B

1. 适用于烃进料的加氢处理的含硫催化剂组合物，其包含选自钼、钨及其混合物的VIB族金属组分、选自钒、铌、钽及其混合物的V族金属组分和选自镍、钴、铁及其混合物的VIII族金属组分，以氧化物计算，这些金属组分构成催化剂的至少50重量%，其中金属组分之间的摩尔比符合下式：

(VIB族+V族)：(VIII族)＝0.35-2：1。

2. 按照权利要求1的催化剂组合物，其中VIB族和V族金属的总摩尔量与VIII族金属的摩尔量之间的比率为至少0.6：1。

3. 按照权利要求1的催化剂组合物，其中VIB族和V族金属的总摩尔量与VIII族金属的摩尔量之间的比率为至少0.75：1。

4. 按照权利要求1的催化剂组合物，其中VIB族和V族金属的总摩尔量与VIII族金属的摩尔量之间的比率为最多1.5：1。

5. 按照权利要求1至4任一项的催化剂组合物，其中以氧化物计算，金属组分构成催化剂组合物的至少70重量%。

6. 按照权利要求5的催化剂组合物，其中以氧化物计算，金属组分构成催化剂组合物的至少90重量%。

7. 按照权利要求1至4任一项的催化剂组合物，其中钒和/或铌构成V族金属组分总量的至少50摩尔%。

8. 按照权利要求7的催化剂组合物，其中钒和/或铌构成V族金属组分总量的至少70摩尔%。

9. 按照权利要求7的催化剂组合物，其中钒和/或铌构成V族金属组分总量的至少90摩尔%。

10. 按照权利要求7的催化剂组合物，其中钒和/或铌构成基本所有的V族金属组分。

11. 按照权利要求1至4任一项的催化剂组合物，其中钴和镍构成VIII族金属组分总量的至少50摩尔%。

12. 按照权利要求11的催化剂组合物，其中钴和镍构成VIII族金属组分总量的至少70摩尔%。

13. 按照权利要求11的催化剂组合物，其中钴和镍构成VIII族金属组分总量的至少90摩尔%。

14. 按照权利要求11的催化剂组合物，其中钴和镍构成基本所有的VIII族金属组分。

15. 按照权利要求11的催化剂组合物，其特征在于镍构成基本所有的VIII族金属组分。

16. 制备如权利要求1至15任一项所述的催化剂组合物的方法，其包括依序或同时合并选自钼、钨及其混合物的VIB族金属组分、选自钒、铌、钽及其混合物的V族金属组分和选自镍、钴、铁及其混合物的VIII族金属组分以及硫化合物。

17. 按照权利要求16的方法，其中在第一步骤中，将VIB族金属组分、V族金属组分和VIII族金属组分合并以形成氧稳定的产物，然后将所得产物与硫化合物合并。

18. 按照权利要求17的方法，其中将所得产物与硫化合物合并的步骤包括硫化步骤，其中将至少部分金属组分转化成它们各自的硫化物。

19. 如权利要求1至15任一项所述的催化剂组合物在烃进料加氢处理中的用途。

包含 V 族金属的加氢处理催化剂

[0001] 本发明涉及适用于烃进料的加氢处理的催化剂，其包含 VIB 族金属组分、VIII 族金属组分、和 V 族金属组分。本发明还涉及制备这种催化剂的方法以及其用于加氢处理的用途。

[0002] 一般而言，催化加氢处理含烃进料的目的是去除杂质。常见的杂质是硫化合物和氮化合物。从进料中至少部分去除这些杂质能够确保在最终产物燃烧时，释放出较少对环境有害的硫的氧化物和 / 或氮的氧化物。此外，硫化合物和氮化合物对于石油工业中用于将进料转化成备用产品的许多催化剂是有毒的。这些催化剂的例子包括裂化催化剂、加氢裂化催化剂、和重整催化剂。因此，通常在例如裂化装置中处理进料之前，对进料进行催化加氢处理。催化加氢处理是指在存在加氢处理催化剂的情况下使进料与氢在升高的温度和压力下接触。在这一过程中，进料中存在的硫化合物和氮化合物转化成容易去除的硫化氢和氨。

[0003] 由于对燃料中合法允许的硫和氮含量的要求越来越严格，因此持续需要具有改进活性的加氢处理催化剂。此外，在给定的最终硫含量下，活性更高的催化剂可以在较温和的工艺条件（节省能量）下进行操作或提高再生操作之间催化剂的使用期限（周期时间）。

[0004] 美国专利 5,275,994 描述了适用于烃进料的加氢处理的含硫催化剂组合物，其包含 VIII 族金属组分、VIB 族金属组分和 V 族金属组分。这种三金属催化剂必须负载在二氧化硅或氧化铝上并且优选以包含小于 28 重量％的金属组分（以氧化物计算）为特征。在催化剂制备中，V 族金属组分必须在无水环境中作为醇盐加入，并且优选将催化剂整体在至少 500℃煅烧。标准地，已经证明，在使用液体直馏粗柴油的试验中，这些催化剂的活性较低。

[0005] US 6,071,402 描述了用于烃进料的加氢处理的催化剂，其包含 VIB 族金属组分、V 族金属组分和任选 VIII 族金属组分的混合硫化物。该文献描述了包含 0.01-100％、优选 0.05％至 100％、更优选 0.1％至 100％的至少一种混合硫化物的块状催化剂，该催化剂可以进一步含有 0 至 99.99％、优选 0 至 99.95％、更优选 0 至 99.9％的至少一种 VIII 族金属。该参考文献的优选负载型催化剂通常包含（相对于催化剂总质量的重量％）1％至 99.9％、优选 5％至 99.5％、更优选 10％至 99％的至少一种基体材料，0.1％至 99％、优选 0.5％至 95％、更优选 1％至 90％的至少一种 VB 族金属和至少一种 VIB 族金属的至少一种混合硫化物，该催化剂可以进一步含有 0 至 30％、优选 0 至 25％、更优选 0 至 20％的至少一种 VIII 族金属。如果在该参考文献的催化剂中确实存在 VIII 族金属组分，其以有限量存在。更特别地，在实施例 7 中，制备每 100 克催化剂含有 0.070 摩尔钼、0.029 摩尔铌和 0.029 摩尔镍的催化剂。该催化剂具有 2.4 ： 1 ： 1 的 Mo ： Nb ： Ni 比率。在其它实施例中，VIII 族金属组分的量相对于 VIB 族和 V 族金属组分的量更低。

[0006] 尽管该参考文献中所述的催化剂似乎在烃进料的加氢处理中可接受地发挥作用，仍然需要在烃进料的加氢脱硫、加氢脱氮和芳族化合物氢化中具有改进活性的催化剂。特别地，需要既有高的加氢脱硫活性又有高的芳族化合物转化活性的催化剂。

[0007] 我们现在已经发现，如果 VIII 族金属组分构成催化剂中存在的所有金属组分的

规定量，可获得具有提高活性的催化剂。

[0008] 本发明因此涉及适用于烃进料的加氢处理的含硫催化剂，其包含选自钼、钨及其混合物的VIB族金属组分，选自钒、铌、钽及其混合物的V族金属组分，和选自镍、钴、铁及其混合物的VIII族金属组分，这些金属组分（以氧化物计算）构成催化剂的至少50重量%，其中金属组分之间的摩尔比符合下式：

[0009] (VIB族+V族)：(VIII族)＝0.35-2：1。

[0010] 本说明书中所述V族、VIB族和VIII族对应于化学文摘(ChemicalAbstract Services，CAS体系）使用的元素周期表。

[0011] 钼和/或钨优选构成VIB族金属总量的至少50摩尔%，更优选至少70摩尔%，再优选至少90摩尔%。尤其优选地，VIB族金属基本由钼和/或钨构成。

[0012] 铌和/或钒优选构成V族金属总量的至少50摩尔%，更优选至少70摩尔%，再优选至少90摩尔%。尤其优选地，V族金属基本由铌和/或钒构成。

[0013] 镍和/或钴优选构成VIII族非贵金属总量的至少50摩尔%，更优选至少70摩尔%，再优选至少90摩尔%。尤其优选地，VIII族非贵金属基本由镍和/或钴构成。特别优选单独使用镍作为VIII族金属组分。

[0014] 本发明的优选催化剂组合物包括金属组分基本由钼、镍和钒构成时的催化剂组合物、金属组分基本由钼、镍和铌构成时的催化剂组合物、金属组分基本由钨、镍和钒构成时的催化剂组合物、和金属组分基本由钨、镍和铌构成时的催化剂组合物。

[0015] 图1显示了按照本发明制成的催化剂的粉末X-射线衍射（下文称作XRD）图。

[0016] 在本说明书中，“基本由.....构成”和“构成基本所有的.....”是指所述组合物含有所列组分，但可以含有不可避免存在的杂质金属。

[0017] 本发明的催化剂中金属组分之间的摩尔比符合式(VIB族+V族)：(VIII族)＝0.35-2：1。优选地，VIB族和V族金属的总摩尔量与VIII族金属的摩尔量之间的比率为至少0.5：1，更优选至少0.6：1，再优选至少0.75：1。VIB族和V族金属的总摩尔量与VIII族金属的摩尔量之间的比率优选为最多1.5：1。如果VIB族和V族金属的总摩尔量相对于VIII族金属的摩尔量而言过高，催化剂的活性就会不足。如果VIB族和V族金属的总摩尔量相对于VIII族金属的摩尔量而言过低，换言之，VIII族金属组分的量过高，催化剂的性能也会不足。在最优选范围内的操作使催化剂的活性高于组成在较不优选范围内的催化剂。

[0018] 本发明的催化剂中VIB族金属与V族非贵金属的摩尔比通常为10：1-1：10，优选为3：1至1：3。

[0019] 催化剂组合物包含至少50重量%的VIB族、V族和VIII族金属组分总量（以氧化物计算，基于催化剂组合物的总重量），优选地，至少70重量%，更优选至少80重量%，再优选至少90重量%（以氧化物计算）。在上文中，VIB族金属以三氧化物进行计算，VIII族金属以一氧化物进行计算，且V族金属以五氧化物（例如Nb_2O_5和V_2O_5）进行计算。在500℃在空气中煅烧之后，可以通过AAS或ICP测定催化剂的VIB族金属、V族金属和VIII族非贵金属的量。

[0020] 除了上述金属组分，本发明的催化剂组合物还可以包含传统的催化剂组分，例如粘合剂或载体材料、裂化组分、传统的加氢处理催化剂，等等。

[0021] 合适的粘合剂和载体材料的例子是二氧化硅、二氧化硅－氧化铝、氧化铝、二氧化钛、二氧化钛－氧化铝、氧化锆、氧化硼 (boria)、阳离子粘土或阴离子粘土，例如皂石、膨润土、高岭土、海泡石或水滑石，及其混合物。优选的组分是二氧化硅、二氧化硅－氧化铝、氧化铝、二氧化钛、二氧化钛－氧化铝、氧化锆、膨润土、氧化硼、及其混合物，其中二氧化硅、二氧化硅－氧化铝和氧化铝尤为优选。

[0022] 合适的裂化组分的例子是结晶裂化组分，例如沸石，例如 ZSM-5、(超稳定) 沸石 Y、沸石 X、ALPOs、SAPOs、MCM-41 ；无定形裂化组分，例如二氧化硅－氧化铝，及其混合物。清楚的是，一些材料 (例如二氧化硅－氧化铝) 可以同时充当粘合剂和裂化组分。

[0023] 如果需要，催化剂组合物可以包含任何其它材料，例如含磷化合物、含硼化合物、含硅化合物、含氟化合物、其它过渡金属、稀土金属或它们的混合物。

[0024] 催化剂组合物可以具有许多不同形状。合适的形状包括粉末、球形、圆柱形、环形和对称或不对称多凸形 (polylobes)，例如三凸形和四凸形。由挤出、珠化或压丸产生的粒子通常具有 0.2 至 10 毫米的直径，并且它们的长度也在 0.5 至 20 毫米的范围内。这些粒子通常是优选的。粉末，包括由例如喷雾干燥获得的粉末，通常具有 1 微米至 100 微米的中值粒径，但是可以偏离这一大致范围。

[0025] 本发明的催化剂是含硫催化剂。硫可以完全或部分以金属硫化物的形式存在。其还可以完全或部分以不与金属组分结合的硫化合物形式存在。在这种情况下，在加氢处理中使用催化剂的过程中或在之前进行的还原 / 活化步骤中在存在氢的情况下将硫转化成金属硫化物。催化剂的硫含量通常为至少 8 重量％，更优选至少 15 重量％，再优选至少 20 重量％。根据组成，催化剂的硫含量通常为最多 70 重量％，优选最多 60 重量％。

[0026] 通常选择本发明的催化剂中存在的硫的总量，使其相当于将氢化金属分别转化成 MoS_2、WS_2、CrS、Co_9S_8、Ni_3S_2、FeS、NbS_2、VS 和 TaS_2 所必需的化学计量硫量的 70-200％，更优选 80-150％。

[0027] 如技术人员显而易见的是，当在烃进料的加氢处理中使用本发明的催化剂时，金属组分以硫化形式存在。本发明的优选实施方式因此是其中至少部分金属组分以硫化形式存在的催化剂。在这种情况下，催化剂优选几乎不含 VIII 族非贵金属二硫化物。如通过例如 XRD 所测定，VIII 族非贵金属优选以 (VIII 族非贵金属)$_aS_b$ 存在，其中 a/b 为 0.5-1.5。如通过例如 XRD 所测定，钼和钨优选至少部分作为二硫化物存在于硫化催化剂中。如通过例如 XRD 所测定，如果存在铬，其优选至少部分作为硫化物存在 (CrS 或 Cr_2S_3)。V 族金属组分优选至少部分分别作为 NbS_2、V_2S_5 和 TaS_2 存在。

[0028] 如上所述，本发明的含硫催化剂中的硫也可以完全或部分以不与金属组分结合的硫化合物形式存在。其可以以元素硫形式、有机硫化合物形式、或无机硫化合物形式 (它们不是族 VI、族 V 和族 VIII 金属组分的硫化物存在)。在这种情况下，可以对含硫催化剂进行活化步骤以将金属组分至少部分转化成它们的硫化物。活化步骤通常包括使催化剂与氢在 100-600℃接触足够时间。这种活化步骤可以在外部进行，也就是在使用催化剂的加氢处理装置外部进行，或原位进行，也就是在使用催化剂的加氢处理装置内进行。

[0029] 下面将举例说明在硫尚未以金属硫化物形式与金属化合物结合时本发明的含硫催化剂中可能存在的各种硫化合物。

[0030] 优选的硫化合物包括含有至少一个巯基的有机化合物。在巯基化合物类中，包括

通式 HS-R1-COOR 所示的巯基羧酸，其中 R1 代表含有 1-10 个碳原子的二价烃基，且 R 代表氢原子、碱金属、碱土金属、铵或含有 1 至 10 个碳原子的直链或支链烷基。例子包括巯基乙酸 ($HS-CH_2-COOH$)、β - 巯基丙酸 ($HS-CH_2CH_2-COOH$)、巯基乙酸甲酯 ($HS-CH_2-COOCH_3$)、2- 巯基乙酸乙酯 ($HS-CH_2-COOC_2H_5$)、巯基乙酸乙基己酯 ($HS-CH_2-COOC_8H_{17}$) 和 3- 巯基丙酸甲酯 ($HS-CH_2CH_2-COOCH_3$)。

[0031] 巯基化合物类中优选的其它化合物包括通式 $H_2N-R2-SH$ 所示的氨基取代硫醇，其中 R2 代表含有 1-15 个碳原子的二价烃基。这些化合物的例子包括 2- 氨基乙硫醇 ($H_2N-CH_2CH_2-SH$) 和 4- 氨基苯硫酚 ($H_2N-C_6H_4-SH$)。

[0032] 巯基化合物类中的其它化合物是通式 HS-R3-SH 所示的二硫醇，其中 R3 代表含有 1-15 个碳原子的二价烃基。这些化合物的例子包括乙二硫醇 ($HS-CH_2CH_2-SH$) 和 1,4- 丁二硫醇 ($HS-(CH_2)_4-SH$)。

[0033] 优选的化合物还包括式 R4-COSH 的硫代酸，其中 R4 代表含有 1-15 个碳原子的一价烃基。这些化合物的例子包括硫代乙酸 (CH_3-COSH) 和硫代苯甲酸 (C_6H_5COSH)。式 HSOC-R5-COSH 的二硫代酸也是合适的，其中 R5 是含有 1-15 个碳原子的二价烃基。例子是二硫代己二酸 ($HSOC-C_4H_{10}-COSH$)。

[0034] 优选化合物还包括通式 $R6S-R5-(OH)_n$ 的巯基醇，其中 R5 代表含有 1 至 15 个碳原子的烷基或苯基，R6 代表氢原子或含有 1 或 2 个碳原子的烷基，n 是 1 或 2。这些化合物的例子包括 2- 巯基乙醇、2-（甲硫基）乙醇、2-（乙硫基）乙醇、3- 巯基 -2- 丁醇、4- 巯基苯酚、2-（甲硫基）苯酚、4-（甲硫基）苯酚、2-（乙硫基）苯酚、3- 巯基 -1,2- 丙二醇、3- 甲硫基 -1,2 丙二醇和 3- 乙硫基 -1,2 丙二醇。

[0035] 其它合适的化合物包括式 R7-SO-R8 的亚砜，其中 R7 和 R8 是含有 1-5 个碳原子的烃基。例子是二甲亚砜 ($CH_3-SO-CH_3$)。

[0036] 硫氰酸铵和硫脲也是可用的化合物，各种二硫代氨基甲酸及其盐也可以使用，例如亚乙基双二硫代氨基甲酸及其盐，和二甲基二硫代氨基甲酸及其盐。其它合适的化合物包括 mercaptodiathiazoles 及其盐，例如 2,5- 二巯基 -1,3,4-diathiazoles 及其盐。

[0037] 可用的其它化合物是式 $R9-S_x-R10$ 的多硫化物，其中 x 是 1-15 的值，且 R9 和 R10 是含有 1-30 个碳原子的烷基，优选支链烷基。相关化合物是式 $HO-R11-S_x-R12-OH$ 所示的那些，其中 x 是 1-15 的值，且 R11 和 R12 是含有 1-8 个碳原子的烷基。

[0038] 其它硫化合物包括元素硫和无机硫化合物，例如 $(NH_4)_2S_x$。

[0039] 本发明还涉及制备本发明的催化剂组合物的方法，其包括依序或同时合并选自钼、钨及其混合物的 VIB 族金属组分、选自钒、铌、钽及其混合物的 V 族金属组分和选自镍、钴、铁及其混合物的 VIII 族金属组分以及硫化合物。

[0040] 可以在单个步骤中合并所有这些组分。也可以将硫化合物与一种或多种金属化合物合并，然后将所得产物与其它金属化合物合并。然而，含硫材料必须在惰性气氛中操作以防止氧化。因此，在本发明的方法的优选实施方式中，在第一步骤中，将 VIB 族金属组分、V 族金属组分和 VIII 族金属组分合并以形成氧稳定的产物，然后将氧稳定的产物与硫化合物合并。

[0041] 有多种将 VIB 族金属组分、V 族金属组分和 VIII 族金属组分合并的方式。

[0042] 在第一种方法中，将金属组分合并并在存在质子液体的情况下反应，此后将所得

组合物分离并干燥。可以使用任何不干扰反应的质子液体。合适的液体包括水、羧酸、低级醇（例如乙醇和丙醇）及其混合物。优选使用水。

[0043] 在本发明的方法中使用的至少三种金属组分，也就是至少一种 VIII 族金属组分、至少一种 VIB 族金属组分和至少一种 V 族金属组分，在本发明的过程中可以处于溶质状态或至少部分处于固体状态。因此，该方法可能涉及三种溶质组分、两种溶质和一种至少部分固体组分、一种溶质组分和两种至少部分固体组分、和三种至少部分固体组分。该方法可能包括沉淀，并根据各种组分的状态，还可能包括溶解和再沉淀。

[0044] 通常，有两种可能的使金属组分互相接触的方式，即，使金属组分在溶液中合并并反应以形成沉淀物（下文称作“溶液途径”），或使金属组分在存在质子液体的情况下合并并反应，其中至少一种金属组分至少部分保持固体状态（下文称作“固体途径”）。

[0045] 在溶液途径中，金属组分在合并和 / 或反应以形成沉淀物时是完全溶解的。例如，可以将已经处于溶解状态的金属组分合并，然后使它们反应形成沉淀物。也可以将部分或完全固体状态的一种或多种金属组分与其它金属组分合并，同时确保部分或完全固体状态的金属组分会在反应混合物中溶解。换言之，至少一旦在溶液途径法的过程中，所有金属组分必须完全以溶液形式存在。

[0046] 可以如下实现沉淀，例如：

[0047] (a) 在金属组分溶液合并过程中或之后改变 pH 值至引发沉淀的 pH 值；

[0048] (b) 在金属组分溶液合并过程中或之后加入络合剂，该络合剂与一种或多种金属形成络合物以防止金属沉淀，此后改变反应条件，例如温度或 pH 值，使得络合剂释放出用于沉淀的金属；

[0049] (c) 在金属组分溶液合并过程中或之后调节温度至引发沉淀的温度值；

[0050] (d) 在金属组分溶液合并过程中或之后减少溶剂量以引发沉淀；

[0051] (e) 在金属组分溶液合并过程中或之后加入非溶剂以引发其沉淀，非溶剂是指沉淀物基本不溶于该溶剂；

[0052] (f) 添加过量的任一组分以引发沉淀。

[0053] 可以通过在反应混合物中添加碱或酸来在例如 (a) 或 (b) 项中调节 pH 值。但也可以添加在温度升高时会分解成氢氧根离子或 H^+ 离子（它们分别提高和降低 pH 值）的化合物。在温度升高时分解并由此提高或降低 pH 值的化合物的例子是脲、亚硝酸盐、氰酸铵、氢氧化铵和碳酸铵。

[0054] 固体途径包括使金属组分合并并反应，其中至少一种金属组分至少部分保持固体状态。更特别地，其包括使金属组分互相混合并同时和 / 或此后使它们反应。因此，在固体途径中，至少一种金属组分至少部分以固体状态加入，并且这种金属组分在整个反应过程中至少部分保持固体状态。本文中的术语“至少部分保持固体状态”是指至少部分金属组分以固体金属组分的形式存在，并任选地，另一部分金属组分作为在质子液体中的溶液存在。其典型例子是金属组分在质子液体中的悬浮液，其中金属至少部分以固体形式存在，并任选部分溶于质子溶液。

[0055] 可以首先制备金属组分在质子液体中的悬浮液，并同时或依序添加包含溶解和 / 或悬浮在质子液体中的金属组分的溶液和 / 或其它悬浮液。也可以首先同时或依序合并溶液，然后同时或依序添加其它悬浮液和，任选地，溶液。

[0056] 只要至少一种金属组分在固体途径过程中至少部分为固体状态，则至少部分为固体状态的金属组分的数并不重要。因此，可以是所有以固体途径合并的金属组分都是至少部分为固体状态。或者，可以将至少部分为固体状态的金属组分与溶质状态的金属组分合并。例如，金属组分之一至少部分以固体状态加入，例如，至少两种并优选两种金属组分以溶质状态加入。在另一实施方式中，例如，两种金属组分至少部分以固体状态加入，而至少一种且优选一种金属组分以溶质状态加入。

[0057] 金属组分“以溶质状态”加入是指所有这种金属组分都作为在质子液体中的溶液加入。

[0058] 根据上文清楚地看出，可以以各种方式添加VIII族金属组分、V族金属组分和VIB族金属组分：在各种温度和pH值下、在溶液中、在悬浮液中、润湿或照原样、同时或依序。应该指出，优选在金属组分合并过程中不使用含硫化物的金属组分，因为这些组分和所得产物在氧气存在下不稳定，这意味着如果要避免材料再形成硫化物(resulfing)，则在这种金属组分添加后的所有工艺步骤，即使在较低温度下进行的那些，都必须在惰性气氛中进行。

[0059] 在本发明的方法中使用的合适的水溶性VIII族金属组分包括盐，例如硝酸盐、水合硝酸盐、氯化物、水合氯化物、硫酸盐、水合硫酸盐、甲酸盐、乙酸盐、或次磷酸盐。合适的水溶性镍和钴组分包括硝酸盐、硫酸盐、乙酸盐、氯化物、甲酸盐或它们的混合物以及次磷酸镍。合适的水溶性铁组分包括乙酸铁、氯化铁、甲酸铁、硝酸铁、硫酸铁或它们的混合物。

[0060] 合适的水溶性VIB族金属组分包括VIB族金属盐，例如铵或碱金属的单钼酸盐和钨酸盐，以及钼和钨的水溶性同多化合物，例如偏钨酸，或进一步包含例如P、Si、Ni或Co或其结合的钼或钨的水溶性杂多化合物，或它们的结合。在Molybdenum Chemicals，Chemical data series，BulletinCdb-14，1969年2月和在Molybdenum Chemicals，Chemical data series，Bulletin Cdb-12a-revised，1969年11月中给出了合适的水溶性同多化合物和杂多化合物。合适的水溶性铬化合物包括铬酸盐、同多铬酸盐和硫酸铬铵。

[0061] 本发明的方法中使用的合适的水溶性V族金属组分包括水溶性盐和酸，例如硫酸钒、钒杂多酸、铌酸、$NbOCl_3$和钽酸。

[0062] 如果质子液体是水，在本发明的方法中至少部分为固体状态的合适的VIII族金属组分包括在水中具有低溶度的VIII族金属组分，例如柠檬酸盐、草酸盐、碳酸盐、羟基碳酸盐、氢氧化物、磷酸盐、磷化物、铝酸盐、钼酸盐、钨酸盐、氧化物或它们的混合物。优选草酸盐、柠檬酸盐、碳酸盐、羟基碳酸盐、氢氧化物、磷酸盐、钼酸盐、钨酸盐、氧化物或它们的混合物，其中羟基碳酸盐和碳酸盐是最优选的。通常，羟基碳酸盐中羟基与碳酸根之间的摩尔比为0-4，优选0-2，更优选0-1，最优选0.1-0.8。

[0063] 如果质子液体是水，在接触过程中至少部分为固体状态的合适的VIB族金属组分包括在水中具有低溶度的VIB族金属组分，例如二氧化物和三氧化物、碳化物、氮化物、铝盐、酸、或它们的混合物。在接触过程中至少部分为固体状态的优选的VIB族金属组分是二氧化物和三氧化物、酸及其混合物。合适的钼组分包括二氧化钼和三氧化钼、碳化钼、氮化钼、钼酸铝、钼酸(例如H_2MoO_4)、磷钼酸铵，或它们的混合物，其中钼酸和二氧化钼和三氧化钼是优选的。合适的钨组分包括二氧化钨和三氧化钨、碳化钨、邻钨酸($H_2WO_4 \cdot H_2O$)、氮化钨、钨酸铝(以及偏钨酸铝或多钨酸铝)、磷钨酸铵，或它们的混合物，其中邻钨酸和二氧化钨和三氧化钨是优选的。

[0064] 如果质子液体是水，在本发明的方法中至少部分为固体状态的合适的 V 族金属组分包括在水中具有低溶度的 V 族金属组分，例如氧化物、硅化物、磷化物和硼化物。

[0065] 根据具体情况需要选择合适的可溶或不溶化合物，这完全在技术人员的能力范围内。

[0066] 在本说明书中，在整个过程中至少部分为固体状态的材料具有小于 0.05 摩尔/100 毫升溶剂（18℃）的溶度。

[0067] 如果需要，可以在将金属组分合并和反应之前、之中和/或之后添加选自粘合剂材料、传统加氢处理催化剂、裂化组分或它们的混合物的材料。这些材料下文被称作“载体材料”。

[0068] 可以在金属组分接触之前添加载体材料，例如将其与一种或多种但不是全部金属组分合并或反过来，然后同时或依序将该混合物与还没有添加的金属组分合并。可以在金属组分接触的过程中添加载体材料，例如同时合并载体材料和金属组分，或首先同时或依序合并金属组分，然后在合并的金属组分反应过程中添加载体材料。可以在金属组分接触之后添加载体材料，例如将其直接加入金属组分反应之后获得的反应混合物中，或在下面详述的进一步工艺步骤的任一步骤之后添加。优选地，在金属组分接触之后添加载体材料。任选地，在与载体材料复合之前，对金属组分合并和反应之后产生的催化剂组合物进行固－液分离，例如过滤。在固－液分离之后，可以进行洗涤步骤。此外，可以在与载体材料复合之前热处理催化剂组合物。载体材料可以以任何合适的形式添加，例如干燥态，热处理过或没有热处理过的，润湿和/或悬浮态，作为滤饼和/或作为溶液。

[0069] 任选地，本发明的方法可以包括喷雾干燥、（快速）干燥、研磨、捏和、浆液混合、干混或湿混、成形和/或煅烧的进一步工艺步骤。干混是指将干燥态的催化剂组合物与干燥态的任何上述材料混合。湿混，例如，包括将包含催化剂组合物的湿滤饼与任选粉末或湿滤饼形式的任何上述材料混合以形成它们的均匀糊状物。成型包括，例如，挤出、压丸、珠化和/或喷雾干燥。

[0070] 本发明的方法通常优选包括成型步骤。优选在使金属组分合并并反应之后进行成型步骤。如果在本发明的方法中添加载体材料，优选在进行成型步骤之前添加。

[0071] 如果需要，可以将 VIII 族金属组分、VIB 族金属组分和 V 族金属组分合并产生的产物进行煅烧步骤。如果使用这种煅烧步骤，其通常在 100-600℃、更特别在 150-400℃、更特别在 250-350℃进行。煅烧时间通常为 0.5 至 48 小时。煅烧可以在惰性气体（例如氮气）或在含氧气体（例如空气或纯氧）中，任选在存在蒸汽的情况下进行。优选地，煅烧在含氧气氛中进行。

[0072] 如上所述，优选将硫加入在将各种金属组分合并以形成产物之后的催化剂组合物中。有多种方式进行这一操作。例如，可以通过使该产物与含硫液体接触来使催化剂与上述一种或多种硫化合物接触。这种液体可以是硫组分的液体形式。其也可以是硫化合物的溶液。对于元素硫，可以通过熔化或升华在催化剂中加入硫。也可以通过使该产物与 H_2S 之类的含硫气体接触来将气相产物硫化。最后，还可以通过使催化剂与含硫烃进料（例如，已经掺有含硫化合物例如二甲基二硫醚 (DMDS) 的烃进料）接触来将催化剂硫化。根据所用方法，催化剂与含硫化合物的接触可以原处和/或在外部进行。产物与 H_2S 之类的气态硫组分的接触可以在外部或原处进行。产物与含硫烃进料的接触优选原处进行。催化剂与元

素硫或与如上所述的液体或溶解的硫化合物的接触通常在外部进行。在这种情况下，可能需要如上所述用氢对含硫材料进行活化步骤。用氢活化可以在外部或原处进行。

[0073] 在本说明书中，原处是指在催化剂最终用于烃进料的加氢处理的装置中进行的过程。相反，外部是指不在这种装置内部进行的过程。

[0074] 下面将阐明本发明的制备法的两种优选实施方式。

[0075] 第一实施方式是包括下述相继步骤的方法：将金属组分在质子液体中合并，任选将所得产物与载体材料混合，例如通过喷雾干燥或挤出将所得组合物成型，任选煅烧所得组合物，并将所得产物与含硫化合物合并。这种实施方式更优选的方案包括下列步骤：使金属组分在质子液体中合并并反应，分离反应产物，任选将所得催化剂组合物与载体材料混合，例如通过喷雾干燥或挤出将所得组合物成型，煅烧所得组合物，并将所得材料硫化。

[0076] 按照本发明的用途

[0077] 本发明的催化剂组合物可用于几乎所有加氢处理法以在宽范围的反应条件下处理多种进料，例如在200℃至450℃的温度，5至300巴的氢压力，和0.05至10小时$^{-1}$的空速(LHSV)。本发明中的术语“加氢处理”包括使烃进料在升高的温度和升高的压力下与氢反应的所有工艺，包括氢化、加氢脱硫、加氢脱氮、加氢脱金属化、加氢脱芳构化、加氢异构化、加氢脱蜡、加氢裂化和在温和压力条件下的加氢裂化（其通常被称作温和加氢裂化）。本发明的催化剂组合物特别适用于烃进料的加氢处理。这种加氢处理过程包括，例如，烃进料的加氢脱硫化、加氢脱氮化和加氢脱芳构化。合适的进料是，例如，中间馏分、煤油、石油脑、真空瓦斯油、和重瓦斯油。可以使用传统的工艺条件，例如250-450℃的温度，5-250巴的压力，0.1-10小时$^{-1}$的空速，和50-2000Nl/l的H_2/油比率。

[0078] 将通过下列实施例阐明本发明，它们不构成对本发明的限制。

[0079] 实施例1：含钼、钒和镍的催化剂的制备

[0080] 如下制备催化剂组合物。将78克羟基碳酸镍、31克MoO_3和21克五氧化二钒在水介质中合并。将浆液在搅拌下在90℃老化过夜。将所得悬浮液过滤并将湿滤饼混合。在混合过程中，略微提高温度以降低混合物的水含量以获得可挤出的混合物。然后将混合物挤出，并将挤出物在120℃干燥并在300℃煅烧。所得材料含有27.3重量%的钼（以三氧化物计算），20.4重量%钒（以五氧化物计算），和52.2重量%镍（以氧化物计算）。最终产物中Mo：V：Ni摩尔比为0.27：0.33：1。

[0081] 实施例2：含钨、钒和镍的催化剂的制备

[0082] 由65克羟基碳酸镍、18克五氧化二钒和45克钨酸按照类似上文实施例1所述的方式制备催化剂组合物。所得材料含有29重量%的钨（以三氧化物计算），18.4重量%钒（以五氧化物计算），和50.9重量%镍（以氧化物计算）。最终产物中W：V：Ni摩尔比为0.18：0.30：1。

[0083] 实施例3：含钼、铌和镍的催化剂的制备

[0084] 由72克羟基碳酸镍、32克$Nb_2O_5.3H_2O$和29克三氧化钼按照类似上文实施例1所述的方式制备催化剂组合物。所得材料含有29.8重量%的钼（以三氧化物计算），26.0重量%铌（以五氧化铌计算），和45重量%镍（以氧化物计算）。最终产物中Mo：Nb：Ni摩尔比为0.34：0.33：1。

[0085] 实施例4：含钨、铌和镍的催化剂的制备

[0086] 由 61 克羟基碳酸镍、27 克 $Nb_2O_5 \cdot 3H_2O$ 和 42 克钨酸按照类似上文实施例 1 所述的方式制备催化剂组合物。所得材料含有 39.5 重量%的钨（以三氧化物计算），22.6 重量%铌（以五氧化铌计算），和 38.7 重量%镍（以氧化物计算）。最终产物中 W ： Nb ： Ni 摩尔比为 0.32 ： 0.33 ： 1。

[0087] 实施例 5：试验

[0088] 在上流管式反应器中试验催化剂。各反应器管含有与等量 SiC 粒子混合并夹在 SiC 粒子层之间的 10 毫升催化剂。

[0089] 在试验之前，使用已经搀有二甲基二硫醚至 3.7 重量%的总硫含量的下述进料通过液相预硫化将催化剂预硫化。然后在具有表 1 所示性质的柴油机进料的加氢处理中试验预硫化催化剂：

[0090] 表 1

[0091]

S（重量%）	1.2
N(ppmwt)	84
总芳族化合物（重量%）	27.8
多环芳族化合物 (PNA)（重量%）	11.7
单芳族化合物（重量%）	16.5
二芳族化合物（重量%）	10.8
三芳族化合物（重量%）	0.8
模拟蒸馏 ASTM-D 86	
初始沸点	184℃
5 体积%	218℃
10 体积%	231℃
30 体积%	265℃
50 体积%	287℃
70 体积%	310℃
90 体积%	345℃

S(重量%)	1.2
最终沸点	374℃

[0092] 在表 2 所示的两种条件下测试催化剂：

[0093] 表 2

[0094]

	预硫化	条件 1	条件 2
温度（℃）	320	330	340
压力（巴）	40	40	20
H_2 与油的比率 (Nl/l)	300	300	300
WHSV(1/h)	1.76	1.17	0.88
LHSV(1/h)	3.00	2.00	1.50

[0095] 在下表 3 中给出试验结果：

[0096] 表 3

[0097]

	NiMoV 实施例 1	NiWV 实施例 2	NiMoNb 实施例 3	NiWNb 实施例 4
条件 1				
产物 S（ppm）	27	31	19	26
产物 N（ppm）	1.7	1.2	1.7	1.8
总芳族化合物（重量%）	20.0	18.7	16.9	14.8
多环芳族化合物（重量%）	0.9	1.0	0.4	0.7
单芳族化合物（重量%）	19.1	17.7	16.5	14.1
二芳族化合物（重量%）	0.9	1.0	0.4	0.6
三芳族化合物（重量%）	0	0	0	0.1
条件 2				
产物 S（ppm）	563	424	72	72
产物 N（ppm）	17.1	16.5	2.0	4.7
总芳族化合物（重量%）	26.6	26.4	25.4	24.9
多环芳族化合物（重量%）	4.2	4.3	2.1	4.0
单芳族化合物（重量%）	22.4	22.1	23.3	20.9
二芳族化合物（重量%）	4.0	4.1	2.0	3.6
三芳族化合物（重量%）	0.2	0.2	0.1	0.4

[0098] 上述结果表明，本发明的催化剂在硫和氮去除方面是高度活性的。此外，多环芳族化合物和二芳族化合物的减少特别显著。

[0099] 实施例 6 至 10：含钨、铌和镍的催化剂的制备

[0100] 由羟基碳酸镍、铌酸和钨酸按照类似上文实施例 1 所述的方式制备催化剂组合物。将羟基碳酸镍、铌酸和钨酸在水介质中合并。将浆液在搅拌下在 90℃老化过夜。将所得悬浮液过滤，并将湿滤饼混合。在混合过程中，略微提高温度以降低混合物的水含量以获得可挤出混合物。然后将混合物挤出，并将挤出物在 120℃干燥并在 300℃煅烧。

[0101] 所得材料的组成和 Ni ： Nb ： W 的摩尔比显示在下表 4 中。该表中还包含催化剂的某些物理性质，即它们的表面积 (SA)、孔体积 (pV) 和中值孔径 (MPD)，并且其中 BET 代表 Brunauer，Emmett 和 Teller，并且 Ads 和 Des 分别是吸附和解吸。

[0102] 表 4

[0103]

最终催化剂	实施例 6（对比）	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10（对比）
WO_3（重量%）	26.7	40.0	45.2	51.3	53.2
NiO（重量%）	55.7	37.9	28.3	18.0	13.5
Nb_2O_5(重量%)	15.6	22.7	26.3	30.5	32.8
摩尔比 Ni:Nb:W	1:0.16:0.15	1:0.34:0.34	1:0.52:0.51	1:0.95:0.92	1:1.36:1.27
N_2-SA-BET（平米/克）	227	148	142	139	111
N_2-PV Ads（毫升/克）	0.34	0.23	0.21	0.18	0.13
N_2-PV Des（毫升/克）	0.35	0.24	0.23	0.18	0.14
N_2-AMPD（纳米）	7.9	8.8	8.8	6.6	5.7
N_2-DMPD（纳米）	6.1	7.2	7.5	5.4	4.4

[0104] 明显地，高活性表面积会提高催化剂的活性，但是同样地，高孔体积和孔径是高活性的先决条件。

[0105] 实施例 11：试验

[0106] 在上流管式反应器中测试催化剂。各反应器管含有与等量 SiC 粒子混合并夹在 SiC 粒子层之间的 10 毫升催化剂。

[0107] 在试验之前，使用已经搀有二甲基二硫醚至 3.7 重量%的总硫含量的下述进料通过液相预硫化将催化剂预硫化。然后在具有表 5 所示性质的柴油机进料的加氢处理中试验预硫化催化剂：

[0108] 表 5

[0109]

	粗柴油进料
硫含量（重量%）	1.23
氮含量 (ppmwt)	85

	粗柴油进料
单芳族化合物（重量%）	16.6
二芳族化合物（重量%）	11.1
二+芳族化合物（重量%）	0.7
总芳族化合物（重量%）	28.4
模拟蒸馏 ASTM-D 86	
初始沸点	180
5 体积%（℃）	220
10 体积%（℃）	233
20 体积%（℃）	250
30 体积%（℃）	262
40 体积%（℃）	273
50 体积%（℃）	284
60 体积%（℃）	295
70 体积%（℃）	307
80 体积%（℃）	321
90 体积%（℃）	341
95 体积%（℃）	345
最终沸点（℃）	354

[0110] 在表 6 所示的两种条件下测试催化剂，这两种条件与之前使用的（和表 2 所示的）明显不同。本领域普通技术人员会认识到，表 6 描绘了更难的加氢处理条件并因此预计具有比之前表 3 所示更低的转化率

[0111] 表 6

[0112]

	预硫化	条件 1	条件 2
温度（℃）	315	315	340
压力（巴）	45	45	20
H_2 与油比率 (Nl/l)	200	200	200
LHSV(1/h)	3.0	1.5	1.5

[0113] 在下表 7 中给出试验结果，其中 RWA 是相对重量活性，HDN 是加氢脱氮，HDS 是加氢脱硫。

[0114] 表 7

[0115]

	实施例 6（对比）	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10（对比）
条件 1					
产物 S（ppm）	1364	655	1220	1086	2672
转化率，%	88.9	94.7	90.0	91.1	78.2
RWA HDS	168	265	181	195	100
产物 N（ppm）	2.1	0.5	1.6	6.4	19.0
转化率，%	97.4	99.4	98.0	92.2	76.9
RWA HDN	249	348	269	174	100
条件 2					
产物 S（ppm）	703	324	343	120	870
转化率，%	94.3	97.4	97.2	99.0	92.9
RWA HDS	114	174	169	285	100
产物 N（ppm）	33	17	18	12	33
转化率，%	59.8	78.7	77.6	85.6	60.3
RWA HDN	99	168	162	210	100

[0116] 结果表明，具有所列范围内的组成的催化剂优于刚偏离该范围的催化剂。

[0117] 实施例 12

[0118] 图 1 所示的 X-射线衍射图是通过扫描按照权利要求 8 制成的催化剂产生的。使用带有 Ni-Kβ 过滤器和 Cu-K □辐射的标准粉末衍射计记录 XRD 扫描。发生器设置为 40kV、40mA 并使用下列狭缝：散度和抗散射狭缝 V20，检测器狭缝 0.6 毫米。使用 2 □的测量范围 = 2.0-70.0 □，0.05 □的步长和每步 2.0 秒的测量速率。

[0119] 从图 1 中可以看出，显示了五个反射，它们大约为 **d = 2.6Å、2.3 Å、**

2.2 Å、1.7 Å和1.45 Å。其中，在 2.6 和1.7 Å的反射是最强的。与按照本发明制成的其它实施例所得的 XRD 图（未显示）相比，反射的确切位置在一定程度上取决于化学组成；然而，这些图以下述事实为特征：它们可以标记为轴长为大约2.9-3.0 Å和4.6-4.7 Å的六边形晶胞 (unit cell) 的 (100)、(002)、(101)、(102) 和 (110) 反射。

[0120] 这是具有原子分散的亚稳相的典型特征，其容易硫化并因此是催化活性的。在 XRD 图谱中不存在其它峰，这表明制备中所用的原材料确实在要求保护的范围内互相反应。

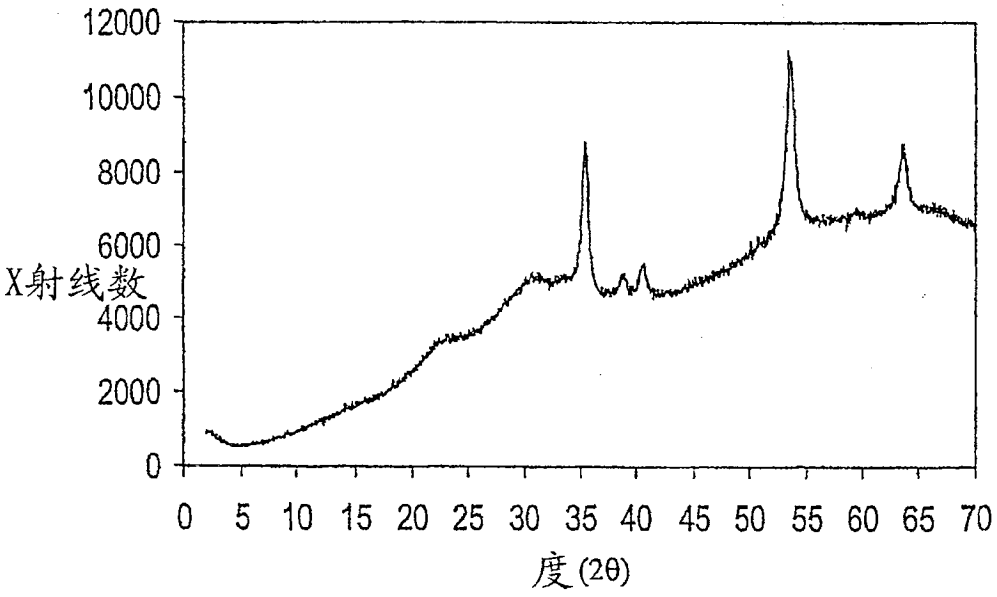

12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
X射线数
0 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70
度(2θ)

图 1