



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112543676 B

(45) 授权公告日 2024.03.01

(21) 申请号 201980043099.4  
 (22) 申请日 2019.06.21  
 (65) 同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 112543676 A  
 (43) 申请公布日 2021.03.23  
 (30) 优先权数据  
 1855773 2018.06.27 FR  
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日  
 2020.12.25  
 (86) PCT国际申请的申请数据  
 PCT/EP2019/066437 2019.06.21  
 (87) PCT国际申请的公布数据  
 W02020/002139 FR 2020.01.02  
 (73) 专利权人 IFP 新能源公司  
 地址 法国吕埃—马迈松  
 (72) 发明人 P-L·卡雷特 F·吉尤  
 (74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公  
 司 72001  
 专利代理师 郭佩 林毅斌  
 (51) Int. Cl.  
 B01J 31/02 (2006.01)

B01J 31/16 (2006.01)  
 B01J 31/28 (2006.01)  
 B01J 31/34 (2006.01)  
 B01J 27/188 (2006.01)  
 B01J 27/19 (2006.01)  
 B01J 37/02 (2006.01)  
 B01J 37/20 (2006.01)  
 B01J 37/28 (2006.01)  
 C10G 45/08 (2006.01)  
 B01J 31/40 (2006.01)  
 B01J 35/61 (2024.01)  
 B01J 35/63 (2024.01)  
 (56) 对比文件  
 EP 0300629 A1, 1989.01.25  
 CN 101722061 A, 2010.06.09  
 EP 0482817 A1, 1992.04.29  
 EP 0496592 A1, 1992.07.29  
 CN 101605603 A, 2009.12.16  
 CN 107530690 A, 2018.01.02  
 FR 3035008 A1, 2016.10.21  
 JP H07232069 A, 1995.09.05  
 WO 8900886 A1, 1989.02.09  
 审查员 王琳

权利要求书2页 说明书20页

(54) 发明名称

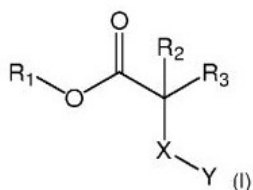
添加了乳酸烷基酯的催化剂、其制备及其在加氢处理和/或加氢裂化方法中的用途

(57) 摘要

本发明涉及一种催化剂,其包含基于氧化铝或二氧化硅或二氧化硅-氧化铝的载体、至少一种第VIII族元素、至少一种第VIB族元素和至少

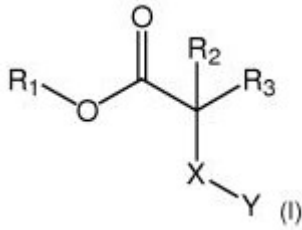
选自氢原子和包含1-12个碳原子的烃基基团,除了R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>均表示氢原子时,X选自氧原子或硫原子,在R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>均表示氢原子的情况下,X是氧原子,Y选自氢原子、包含1-12个碳原子的烃基基团、或单元-C(O)R<sub>4</sub>,R<sub>4</sub>选自氢原子和包含1-12个碳原子的烃基基团。

一种式(I)的有机化合物:



其中R<sub>1</sub>为包含1-12个碳原子的烃基基团,R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>

1. 催化剂,其包含基于氧化铝或二氧化硅或二氧化硅-氧化铝的载体、至少一种选自钴和镍的第VIII族元素、至少一种选自钼和钨的第VIB族元素和至少一种式(I)的化合物:



其选自乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸丁酯、乳酸异丁酯、乳酸异戊酯、顺式3-己烯醇乳酸酯、L-乳酸薄荷酯、丁酰乳酸丁酯、乙醇酸甲酯、乙醇酸乙酯、乙醇酸丁酯、乙氧基乙酸乙酯、 $\alpha$ -羟基异丁酸乙酯、 $\alpha$ -羟基异丁酸叔丁酯、2-羟基己酸乙酯和2-羟基戊酸乙酯。

2. 如权利要求1所述的催化剂,其中相对于所述催化剂的总重量,以第VIB族金属氧化物表示的第VIB族元素的含量为5重量%-40重量%,并且相对于所述催化剂的总重量,以第VIII族金属氧化物表示的第VIII族元素的含量为1重量%-10重量%。

3. 如权利要求1-2之一中所述的催化剂,其中所述催化剂中的第VIII族元素与第VIB族元素的摩尔比为0.1-0.8。

4. 如权利要求1-2之一中所述的催化剂,其还包含磷,相对于所述催化剂的总重量,以 $P_2O_5$ 表示的磷含量为0.1重量%-20重量%,并且所述催化剂中的磷与第VIB族元素的摩尔比大于或等于0.05。

5. 如权利要求1-2之一中所述的催化剂,其中相对于所述催化剂的总重量,式(I)的化合物的含量为1重量%-45重量%。

6. 如权利要求1-2之一中所述的催化剂,其还包含除式(I)的化合物以外的含氧和/或氮和/或硫的有机化合物。

7. 如权利要求6所述的催化剂,其中所述有机化合物选自包含一种或多种选自下列的化学官能团的化合物:羧酸、醇、硫醇、硫醚、砜、亚砜、醚、醛、酮、酯、碳酸酯、胺、腈、酰亚胺、脞、脲、酰胺官能团、或甚至包含呋喃环的化合物、或甚至糖类。

8. 如权利要求7所述的催化剂,其中除式(I)的化合物以外的所述有机化合物选自 $\gamma$ -戊内酯、2-乙酰基丁内酯、三乙二醇、二乙二醇、乙二醇、乙二胺四乙酸、马来酸、丙二酸、柠檬酸、葡萄糖酸、葡萄糖、果糖、蔗糖、山梨糖醇、木糖醇、 $\gamma$ -酮戊酸、二甲基甲酰胺、1-甲基-2-吡咯烷酮、碳酸亚丙酯、3-氧代丁酸2-甲氧基乙酯、N-二(羟乙基)甘氨酸、三(羟甲基)甲基甘氨酸、2-糠醛、5-羟甲基糠醛、2-乙酰基呋喃、5-甲基-2-糠醛、抗坏血酸、3-羟丁酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸2-乙氧基乙酯、乙酸2-丁氧基乙酯、丙烯酸2-羟乙酯、1-乙烯基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、1,5-戊二醇、1-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮、1-(2-羟乙基)-2,5-吡咯烷二酮、5-甲基-2(3H)-呋喃酮、1-甲基-2-哌啶酮和4-氨基丁酸。

9. 如权利要求1-2之一中所述的催化剂,其是至少部分硫化的。

10. 制备如权利要求1-9之一中所述的催化剂的方法,所述方法包括下列步骤:

a) 将包含第VIB族元素的化合物、至少一种包含第VIII族元素的化合物、至少一种式(I)的化合物和任选的磷与基于氧化铝或二氧化硅或二氧化硅-氧化铝的载体接触,或将包含基于氧化铝或二氧化硅或二氧化硅-氧化铝的载体、至少一种第VIB族元素、至少一种第

VIII族元素和任选的磷的再生的催化剂与至少一种式(I)的化合物接触,从而获得催化剂前体,

b) 将获自步骤a)的所述催化剂前体在低于200°C的温度下干燥,随后无需对其进行煅烧。

## 添加了乳酸烷基酯的催化剂、其制备及其在加氢处理和/或加氢裂化方法中的用途

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种通过有机化合物添加剂浸渍的催化剂、其制备方法及其在加氢处理和/或加氢裂化领域中的用途。

### 背景技术

[0002] 通常,用于基于烃的馏分的加氢处理的催化剂具有去除该馏分中所含的基于硫或基于氮的化合物的功能,以例如使石油产品符合针对给定应用(机动车辆燃料、汽油或瓦斯油、家用燃油、喷射燃料)所需的规格(硫含量、芳族化合物含量等)。常规的加氢处理催化剂通常包含氧化物载体和基于金属的氧化物形式的第VIB族金属和第VIII族金属以及磷的活性相。这些催化剂的制备通常包括将金属和磷浸渍在载体上的步骤,随后进行干燥和煅烧,从而能够以其氧化物的形式获得活性相。在将这些催化剂用于加氢处理和/或加氢裂化反应之前,通常对这些催化剂进行硫化以形成活性物质。

[0003] 本领域技术人员已推荐将有机化合物添加到加氢处理催化剂中以改善它们的活性,特别是针对通过浸渍、然后干燥但随后未煅烧来制备的催化剂。这些催化剂通常被称为“经添加剂浸渍的干燥催化剂”。

[0004] 许多文献描述了使用各种范围的有机化合物作为添加剂,例如基于氮的有机化合物和/或基于氧的有机化合物。

[0005] 在基于氧的有机化合物的家族中,在WO 96/41848、WO 01/76741、US 4 012 340、US 3954673、EP 601 722和WO 2005/035691中描述了任选被醚化的一元醇、二元醇或多元醇的使用。

[0006] 还发现了若干个要求保护使用羧酸的专利(EP 1 402 948、EP 0 482 817)。特别地,在EP 0482 817中,已经描述了柠檬酸和酒石酸、丁酸、羟基己酸、苹果酸、葡萄糖酸、甘油酸、乙醇酸和羟基丁酸。它们的特征在于干燥,其必须在低于200°C的温度下进行。

[0007] 现有技术很少提及包含酯官能团的添加剂(EP 1 046 424、WO 2006/077326)。

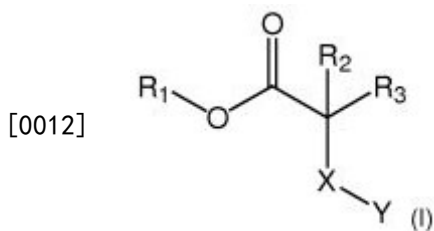
[0008] US 2014/0353213描述了内酰胺、(内酯型)环酯或(氧杂环烷烃型)环醚的使用。

[0009] 不管选择哪种化合物,所引发的改性并不总是能够充分地提高催化剂的性能,从而使其满足与燃料的硫和/或氮含量有关的规格。此外,由于这些方法实施起来非常复杂,因此在工业上部署它们通常都非常困难。

[0010] 因此,对于催化剂制造商而言,寻找具有改善的性能的新型加氢处理和/或加氢裂化催化剂显得至关重要。

### 发明内容

[0011] 本发明涉及一种催化剂,其包含基于氧化铝或二氧化硅或二氧化硅-氧化铝的载体、至少一种第VIII族元素、至少一种第VIB族元素和至少一种式(I)的化合物:



[0013] 其中：

[0014] · $R_1$ 是包含1-12个碳原子的饱和或不饱和、直链、支链或环状的烃基基团，

[0015] · $R_2$ 和 $R_3$ 选自氢原子和包含1-12个碳原子的饱和或不饱和、直链、支链或环状的烃基基团，

[0016] ·除了 $R_2$ 和 $R_3$ 均表示氢原子时， $X$ 选自氧原子或硫原子，在 $R_2$ 和 $R_3$ 均表示氢原子的情况下， $X$ 是氧原子，

[0017] · $Y$ 选自氢原子、包含1-12个碳原子的饱和或不饱和、直链、支链或环状的烃基基团、或单元- $C(O)R_4$ ， $R_4$ 选自氢原子和包含1-12个碳原子的饱和或不饱和、直链、支链或环状的烃基基团。

[0018] 实际上，本申请人已经发现将式(I)的化合物作为有机添加剂用于包含至少一种第VIII族元素和至少一种第VIB族元素的催化剂可以获得显示出改善的催化性能的加氢处理和/或加氢裂化催化剂。

[0019] 特别地，相对于已知的未经添加剂浸渍的催化剂和已知的经添加剂浸渍的干燥催化剂而言，根据本发明的催化剂显示出增加的活性。通常，借助于活性增加，可以降低为达到期望的硫或氮含量(例如在ULSD或超低硫柴油模式下，在瓦斯油原料的情况下为10ppm的硫)所需的温度。类似地，因为借助于所需温度降低而延长了循环时间，所以提高了稳定性。

[0020] 根据一个变型，所述式(I)的化合物选自乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸丁酯、乳酸异丁酯、乳酸异戊酯、顺式-3-己烯醇乳酸酯、L-乳酸薄荷酯、丁酰乳酸丁酯、2-巯基丙酸乙酯、乙醇酸甲酯、乙醇酸乙酯、乙醇酸丁酯、乙氧基乙酸乙酯、 $\alpha$ -羟基异丁酸乙酯、 $\alpha$ -羟基异丁酸叔丁酯、2-羟基己酸乙酯和2-羟基戊酸乙酯。

[0021] 根据另一个变型， $R_2$ 表示甲基， $R_3$ 表示氢原子。

[0022] 根据一个优选的变型，所述式(I)的化合物选自乳酸丁酯和丁酰乳酸丁酯。

[0023] 根据一个变型，相对于所述催化剂的总重量，以第VIB族金属氧化物表示的第VIB族元素的含量为5重量%-40重量%，并且相对于所述催化剂的总重量，以第VIII族金属氧化物表示的第VIII族元素的含量为1重量%-10重量%。

[0024] 根据一个变型，所述催化剂中的第VIII族元素与第VIB族元素的摩尔比为0.1-0.8。

[0025] 根据一个变型，所述催化剂还包含磷，相对于所述催化剂的总重量，以 $P_2O_5$ 表示的磷含量为0.1重量%-20重量%，并且所述催化剂中的磷与第VIB族元素的摩尔比大于或等于0.05。

[0026] 根据一个变型，相对于所述催化剂的总重量，式(I)的化合物的含量为1重量%-45重量%。

[0027] 根据一个变型，所述催化剂还包含除式(I)的化合物以外的含氧和/或氮和/或硫的有机化合物。

[0028] 根据该变型,所述一种或多种有机化合物选自包含一种或多种选自下列的化学官能团的化合物:羧酸、醇、硫醇、硫醚、砜、亚砜、醚、醛、酮、酯、碳酸酯、胺、腈、酰亚胺、脞、脲、酰胺官能团、或甚至包含呋喃环的化合物、或甚至糖类。

[0029] 根据该变型,所述除式(I)的化合物以外的有机化合物选自 $\gamma$ -戊内酯、2-乙酰基丁内酯、三乙二醇、二乙二醇、乙二醇、乙二胺四乙酸(EDTA)、马来酸、丙二酸、柠檬酸、葡萄糖酸、葡萄糖、果糖、蔗糖、山梨糖醇、木糖醇、 $\gamma$ -酮戊酸、二甲基甲酰胺、1-甲基-2-吡咯烷酮、碳酸亚丙酯、3-氧代丁酸2-甲氧基乙酯、N-二(羟乙基)甘氨酸(bicin)、三(羟甲基)甲基甘氨酸(tricin)、2-糠醛(2-furaldehyde)(也称为糠醛(furfural))、5-羟甲基糠醛(也称为5-(羟甲基)-2-糠醛或5-HMF)、2-乙酰基呋喃、5-甲基-2-糠醛、抗坏血酸、3-羟基丁酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸2-乙氧基乙酯、乙酸2-丁氧基乙酯、丙烯酸2-羟乙酯、1-乙烯基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、1,5-戊二醇、1-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮、1-(2-羟乙基)-2,5-吡咯烷二酮、5-甲基-2(3H)-呋喃酮、1-甲基-2-哌啶酮和4-氨基丁酸。

[0030] 根据一个变型,所述催化剂是至少部分硫化的。

[0031] 本发明还涉及制备如权利要求中所述的根据本发明的催化剂的方法。

[0032] 本发明还涉及根据本发明的催化剂在基于烃的馏分的加氢处理和/或加氢裂化方法中的用途。

[0033] 在下文中,根据CAS分类法(CRC Handbook of Chemistry and Physics,由CRC Press出版,D. R. Lide主编,第81版,2000-2001)给出化学元素的族。例如,根据CAS分类法的第VIII族对应于根据新IUPAC分类法的第8列、第9列和第10列的金属。

[0034] 术语“加氢处理”是指特别包括加氢脱硫(HDS)、加氢脱氮(HDN)和芳族化合物的氢化(HOA)的反应。

[0035] 发明详述

[0036] 催化剂

[0037] 如下所述,本发明涉及一种催化剂,其包含基于氧化铝或二氧化硅或二氧化硅-氧化铝的载体、至少一种第VIII族元素、至少一种第VIB族元素和至少一种式(I)的有机化合物。

[0038] 根据本发明的催化剂可以是新鲜催化剂,即,事先未在催化单元,特别是加氢处理和/或加氢裂化单元中作为催化剂使用过的催化剂。

[0039] 根据本发明的催化剂也可以是复原的催化剂。术语“复原的催化剂”是指已在催化单元,特别是在加氢处理和/或加氢裂化单元中作为催化剂使用过、并且已经历至少一个例如通过煅烧(再生)去除部分或全部焦炭的步骤的催化剂。然后将该再生的催化剂采用至少一种式(I)的化合物进行添加剂浸渍,以获得复原的催化剂。该复原的催化剂可以包含一种或多种其他有机添加剂,可以在添加式(I)的化合物之前、之后或同时添加所述其他有机添加剂。

[0040] 所述催化剂的氢化功能物质(function),也称为活性相,由至少一种第VIB族元素和至少一种第VIII族元素提供。

[0041] 优选的第VIB族元素是钼和钨。优选的第VIII族元素是非贵金属元素,特别是钴和镍。有利地,所述氢化功能物质选自下列的元素组合:钴-钼、镍-钼、镍-钨、或镍-钴-钼、或镍-钼-钨。

[0042] 在希望具有足够的加氢脱硫或加氢脱氮活性或对芳族化合物具有相当大的氢化活性的情况下,有利地通过镍和钼的组合提供氢化功能物质,当存在钼时,镍和钨的组合也可以是有利的。在原料为例如减压馏出物或较重质馏出物的情况下,可以有利地使用钴-镍-钼类型的组合。

[0043] 相对于所述催化剂的总重量,以氧化物表示的第VIB族元素和第VIII族元素的总含量有利地大于6重量%。

[0044] 相对于所述催化剂的总重量,以第VIB族金属氧化物表示的第VIB族元素的含量为5重量%-40重量%,优选为8重量%-35重量%,更优选为10重量%-30重量%。

[0045] 相对于所述催化剂的总重量,以第VIII族金属氧化物表示的第VIII族元素的含量为1-10重量%,优选为1.5-9重量%,更优选为2-8重量%。

[0046] 所述催化剂中的第VIII族元素与第VIB族元素的摩尔比优选为0.1-0.8,优选为0.15-0.6,甚至更优选为0.2-0.5。

[0047] 有利地,根据本发明的催化剂还包含磷作为掺杂剂。掺杂剂是其本身没有催化性质、但增加活性相的催化活性的添加的元素。

[0048] 相对于所述催化剂的总重量,所述催化剂中的以 $P_2O_5$ 表示的磷含量优选为0.1重量%-20重量%,优选为0.2重量%-15重量%,非常优选0.3重量%-11重量%。

[0049] 所述催化剂中的磷与第VIB族元素的摩尔比大于或等于0.05,优选大于或等于0.07,优选为0.08-1,优选为0.1-0.9,非常优选为0.15-0.8。

[0050] 有利地,根据本发明的催化剂(含磷或不含磷)还可以包含至少一种选自硼、氟和硼与氟的混合物的掺杂剂。

[0051] 当所述催化剂包含硼或氟或硼和氟的混合物时,相对于所述催化剂的总重量,以硼的氧化物和/或氟的氧化物表示的硼或氟或两者的混合物的含量优选为0.1重量%-10重量%,优选为0.2重量%-7重量%,非常优选为0.2重量%-5重量%。

[0052] 根据本发明的催化剂包含基于氧化铝或二氧化硅或二氧化硅-氧化铝的载体。

[0053] 当所述催化剂的载体基于氧化铝时,相对于所述载体的总重量,所述载体包含大于50重量%的氧化铝,并且通常,所述载体仅包含如下文所定义的氧化铝或二氧化硅-氧化铝。

[0054] 优选地,所述载体包含氧化铝,并且优选挤出的氧化铝。优选地,所述氧化铝是 $\gamma$ -氧化铝。

[0055] 有利地,氧化铝载体的总孔体积为 $0.1-1.5\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ,优选为 $0.4-1.1\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。如Rouquerol F.;Rouquerol J.;Singh K.所著的书籍“Adsorption by Powders & Porous Solids: Principle, methodology and applications”,Academic Press,1999中所述,根据标准ASTM D4284、通过水银孔率法采用 $140^\circ$ 的润湿角、例如借助于Micromeritics™牌Autopore III™型号的机器来测量总孔体积。

[0056] 氧化铝载体的比表面积有利地为 $5-400\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,优选为 $10-350\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,更优选为 $40-350\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。在本发明中,根据标准ASTM D3663通过BET方法(在上文引用的同一书籍中描述的方法)来测定比表面积。

[0057] 在另一个优选的情况下,用于所述催化剂的载体是二氧化硅-氧化铝,相对于所述载体的总重量,所述载体包含至少50重量%的氧化铝。相对于载体的总重量,所述载体中的

二氧化硅含量至多为50重量%，通常小于或等于45重量%，优选小于或等于40重量%。

[0058] 硅源是本领域技术人员众所周知的。可以提及的实例包括硅酸、粉末形式或胶体形式(硅溶胶)的二氧化硅和原硅酸四乙酯 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 。

[0059] 当用于所述催化剂的载体基于二氧化硅时，相对于所述载体的总重量，所述载体包含大于50重量%的二氧化硅，并且通常，所述载体仅包含二氧化硅。

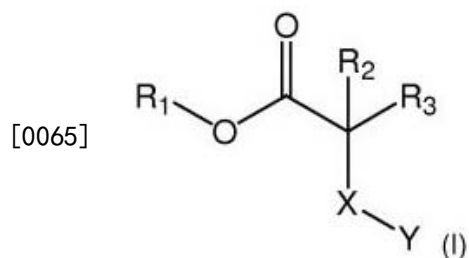
[0060] 根据一个特别优选的变型，所述载体由氧化铝、二氧化硅或二氧化硅-氧化铝组成。

[0061] 相对于所述载体的总重量，所述载体还可以有利地进一步包含0.1重量%-50重量%的沸石。在这种情况下，可以将本领域技术人员已知的任何沸石来源和任何相关制备方法并入本文。优选地，所述沸石选自FAU、BEA、ISV、IWR、IWW、MEI、UWY，并且优选地，所述沸石选自FAU和BEA，例如Y-沸石和/或 $\beta$ -沸石，并且特别优选地例如USY和/或 $\beta$ -沸石。

[0062] 所述载体还可以包含已独立于浸渍引入(例如在载体的制备过程中引入)的一种或多种第VIB族金属和第VIII族金属中的至少一部分、和/或包括磷在内的一种或多种掺杂剂的至少一部分、和/或一种或多种含氧有机化合物(式(I)的化合物或其他化合物)的至少一部分、和/或氮和/或硫。

[0063] 所述载体有利地为珠粒、挤出物、丸粒或不规则和非球形附聚物的形式，其具体形状可以由压碎步骤产生。

[0064] 根据本发明的催化剂还包含至少一种式(I)的化合物：



[0066] 其中：

[0067] · $R_1$ 是包含1-12个碳原子的饱和或不饱和、直链、支链或环状的烃基基团，

[0068] · $R_2$ 和 $R_3$ 选自氢原子和包含1-12个碳原子的饱和或不饱和、直链、支链或环状的烃基基团，

[0069] ·除了 $R_2$ 和 $R_3$ 均表示氢原子时，X选自氧原子或硫原子，在 $R_2$ 和 $R_3$ 均表示氢原子的情况下，X是氧原子，

[0070] ·Y选自氢原子、包含1-12个碳原子的饱和或不饱和、直链、支链或环状的烃基基团、或单元- $\text{C}(\text{O})\text{R}_4$ ， $R_4$ 选自氢原子和包含1-12个碳原子的饱和或不饱和、直链、支链或环状的烃基基团。

[0071] 根据一个优选的变型， $R_1$ 是包含1-4个碳原子的饱和或不饱和、直链、支链或环状的烃基基团。

[0072] 根据一个优选的实施方案， $R_2$ 和 $R_3$ 选自氢原子和包含1-4个碳原子的饱和或不饱和、直链、支链或环状的烃基基团。

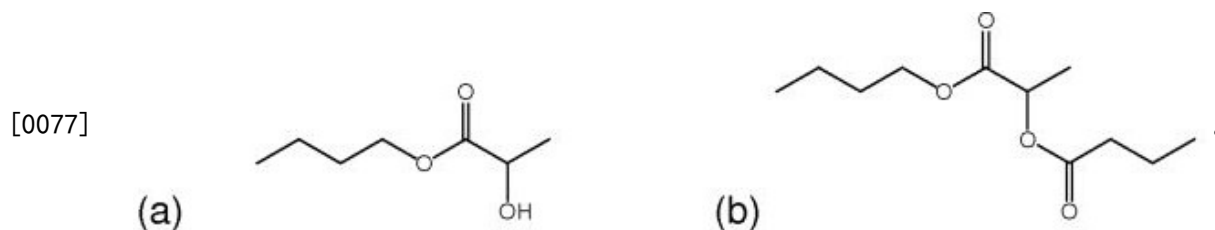
[0073] 根据一个优选的变型，Y选自氢原子、包含1-4个碳原子的饱和或不饱和、直链、支链或环状的烃基基团、或单元- $\text{C}(\text{O})\text{R}_4$ ， $R_4$ 选自氢原子和包含1-4个碳原子的饱和或不饱和、

直链、支链或环状的烃基基团。

[0074] 根据一个变型,所述式(I)的化合物选自乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸丁酯、乳酸异丁酯、乳酸异戊酯、顺式-3-己烯醇乳酸酯、L-乳酸薄荷酯、丁酰乳酸丁酯、2-巯基丙酸乙酯、乙醇酸甲酯、乙醇酸乙酯、乙醇酸丁酯、乙氧基乙酸乙酯、 $\alpha$ -羟基异丁酸乙酯、 $\alpha$ -羟基异丁酸叔丁酯、2-羟基己酸乙酯和2-羟基戊酸乙酯。

[0075] 根据另一个变型, $R_2$ 表示甲基, $R_3$ 表示氢原子。

[0076] 根据一个变型,所述式(I)的化合物选自乳酸丁酯和丁酰乳酸丁酯,它们分别对应于下文的式(a)和式(b):



[0078] 所述催化剂上至少一种式(I)的化合物的存在可以观察到相对于已知的未经添加剂浸渍的催化剂和已知的经添加剂浸渍的干燥催化剂而言的活性增加。所述催化剂可以包含一种或多种式(I)的化合物,特别是两种式(I)的化合物。相对于所述催化剂的总重量,根据本发明的催化剂上的一种或多种式(I)的化合物的含量为1重量%-45重量%,优选为2重量%-30重量%,更优选为3重量%-25重量%。在需要干燥步骤的催化剂的制备过程中,继引入式(I)的化合物之后的一个或多个干燥步骤在低于200°C的温度下进行,从而优选保留至少30%、优选至少50%、非常优选至少70%的量的引入的式(I)的化合物,基于催化剂上残留的碳计算。

[0079] 所述式(I)的化合物可以从常规化学工业中以通常高的纯度产生。

[0080] 除所述式(I)的化合物以外,根据本发明的催化剂可以包含以其作为添加剂的作用而己知否另一种有机化合物或一组有机化合物。添加剂的功能是相对于不含添加剂的催化剂而言增加催化活性。更特别地,根据本发明的催化剂还可以包含除式(I)的化合物以外的一种或多种基于氧的有机化合物和/或一种或多种基于氮的有机化合物和/或一种或多种基于硫的有机化合物。优选地,根据本发明的催化剂还可以包含除式(I)的化合物以外的一种或多种基于氧的有机化合物和/或一种或多种基于氮的有机化合物。优选地,所述有机化合物包含至少两个碳原子和至少一个氧和/或氮原子。

[0081] 通常,所述有机化合物选自包含一种或多种选自下列的化学官能团的化合物:羧酸、醇、硫醇、硫醚、砜、亚砜、醚、醛、酮、酯、碳酸酯、胺、腈、酰亚胺、脞、脲和酰胺官能团、或甚至包含呋喃环的化合物、或甚至糖类。

[0082] 所述基于氧的有机化合物可以是一种或多种选自包含一种或多种选自下列的化学官能团的化合物:羧酸、醇、醚、醛、酮、酯和碳酸酯官能团、或甚至包含呋喃环的化合物、或甚至糖类。举例来说,所述基于氧的有机化合物可以是一种或多种选自下列的化合物:乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇(分子量为200-1500g/mol)、丙二醇、2-丁氧基乙醇、2-(2-丁氧基乙氧基)乙醇、2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇、三乙二醇二甲基醚、甘油、苯乙酮、2,4-戊二酮、戊酮、乙酸、马来酸、苹果酸、丙二酸、草酸、葡萄糖酸、酒石酸、柠檬酸、 $\gamma$ -酮戊酸、琥珀酸 $C_1$ - $C_4$ 二烷基酯(更特别是琥珀酸二甲酯)、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、3-氧代丁酸

2-甲氧基乙酯、3-氧代丁酸2-甲基丙烯酰氧乙酯、二苯并呋喃、冠醚、邻苯二甲酸、葡萄糖、果糖、蔗糖、山梨糖醇、木糖醇、 $\gamma$ -戊内酯、2-乙酰基丁内酯、碳酸亚丙酯、2-糠醛(也称为糠醛)、5-羟甲基糠醛(也称为5-(羟甲基)-2-糠醛或5-HMF)、2-乙酰基呋喃、5-甲基-2-糠醛、2-糠酸甲酯、糠醇(furfuryl alcohol)(也称为糠醇(furfuranol))、乙酸糠酯、抗坏血酸、3-羟基丁酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸2-乙氧基乙酯、乙酸2-丁氧基乙酯、丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,5-己二醇、3-乙基-1,5-戊二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇和5-甲基-2(3H)-呋喃酮。

[0083] 所述基于氮的有机化合物可以是一种或多种选自包含一种或多种选自胺和胍官能团的化学官能团的化合物。举例来说,所述基于氮的有机化合物可以是一种或多种选自下列的化合物:乙二胺、二亚乙基三胺、六亚甲基二胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、乙脒、辛胺、胍或咪唑。

[0084] 所述含氧和氮的有机化合物可以是一种或多种选自包含一种或多种选自下列的化学官能团的化合物:羧酸、醇、醚、醛、酮、酯、碳酸酯、胺、胍、酰亚胺、酰胺、脲和脲官能团。举例来说,所述含氧和氮的有机化合物可以是一种或多种选自下列的化合物:1,2-环己二胺四乙酸、单乙醇胺(MEA)、1-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、乙二胺四乙酸(EDTA)、丙氨酸、甘氨酸、氨三乙酸(NTA)、N-(2-羟乙基)乙二胺-N,N',N'-三乙酸(HEDTA)、二亚乙基三胺五乙酸(DPTA)、四甲基脲、谷氨酸、二甲基乙二脲、N-二(羟乙基)甘氨酸、三(羟甲基)甲基甘氨酸、氰基乙酸2-甲氧基乙酯、1-乙基-2-吡咯烷酮、1-乙烯基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、1-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮、1-(2-羟乙基)-2,5-吡咯烷二酮、1-甲基-2-哌啉酮、1-乙酰基-2-氮杂酮(azepanone)、1-乙烯基-2-氮杂酮和4-氨基丁酸。

[0085] 所述基于硫的有机化合物可以是一种或多种选自包含一种或多种选自下列的化学官能团的化合物:硫醇、硫醚、砜和亚砜官能团。举例来说,所述基于硫的有机化合物可以是一种或多种选自下列的化合物:巯基乙酸、2,2'-硫代二乙醇、2-羟基-4-甲基硫代丁酸、苯并噻吩的砜衍生物或苯并噻吩的亚砜衍生物、3-(甲基硫代)丙酸甲酯和3-(甲基硫代)丙酸乙酯。

[0086] 优选地,所述基于氧的有机化合物优选选自 $\gamma$ -戊内酯、2-乙酰基丁内酯、三乙二醇、二乙二醇、乙二醇、乙二胺四乙酸(EDTA)、马来酸、丙二酸、柠檬酸、葡萄糖酸、葡萄糖、果糖、蔗糖、山梨糖醇、木糖醇、 $\gamma$ -酮戊酸、二甲基甲酰胺、1-甲基-2-吡咯烷酮、碳酸亚丙酯、3-氧代丁酸2-甲氧基乙酯、N-二(羟乙基)甘氨酸、三(羟甲基)甲基甘氨酸、2-糠醛(也称为糠醛)、5-羟甲基糠醛(也称为5-(羟甲基)-2-糠醛或5-HMF)、2-乙酰基呋喃、5-甲基-2-糠醛、抗坏血酸、3-羟基丁酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸2-乙氧基乙酯、乙酸2-丁氧基乙酯、丙烯酸2-羟乙酯、1-乙烯基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、1,5-戊二醇、1-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮、1-(2-羟乙基)-2,5-吡咯烷二酮、5-甲基-2(3H)-呋喃酮、1-甲基-2-哌啉酮和4-氨基丁酸。

[0087] 当它或它们存在时,相对于所述催化剂的总重量,在根据本发明的催化剂上的添加剂浸渍的一种或多种含氧(除式(I)的化合物以外)和/或氮和/或硫的官能化有机化合物的含量为1重量%-30重量%,优选为1.5重量%-25重量%,更优选为2重量%-20重量%。

[0088] 制备方法

[0089] 根据本发明的催化剂可以根据本领域技术人员已知的任何采用有机化合物来制

备添加剂浸渍的负载型催化剂的方法来制备。

[0090] 根据第一变型,可以通过进行采用所述式(I)的化合物浸渍的步骤来制备根据本发明的催化剂,有利地借助于包含溶剂的溶液,将式(I)的化合物稀释在该溶剂中。根据该变型,制备所述催化剂的方法包括经由液相添加所述式(I)的化合物的步骤。在浸渍之后,然后需要干燥步骤以除去溶剂和/或过量的式(I)的化合物,从而释放出使用催化剂时所需的孔隙。

[0091] 根据第二变型和第三变型,可以通过进行经由气相添加所述式(I)的化合物的步骤来制备根据本发明的催化剂。在下文中描述了这些变型。

[0092] 经由液相引入式(I)的化合物

[0093] 根据第一变型,根据本发明的催化剂可以根据包括下列步骤的制备方法来制备:

[0094] a) 将包含第VIB族元素的化合物、至少一种包含第VIII族元素的化合物、至少一种式(I)的化合物和任选的磷与基于氧化铝或二氧化硅或二氧化硅-氧化铝的载体接触,或将包含基于氧化铝或二氧化硅或二氧化硅-氧化铝的载体、至少一种第VIB族元素、至少一种第VIII族元素和任选的磷的再生的催化剂与至少一种式(I)的化合物接触,从而获得催化剂前体,

[0095] b) 将获自步骤a)的所述催化剂前体在低于200°C的温度下干燥,随后无需对其进行煅烧。

[0096] 根据该变型,将首先描述制备新鲜催化剂的方法,然后描述制备复原的催化剂的方法。

[0097] I) 制备新鲜催化剂的方法

[0098] 接触步骤a)包括若干种实施方案,这些实施方案的显著区别在于引入式(I)的化合物的时刻,其可以在金属的浸渍的同时进行(共浸渍)、或在金属的浸渍之后进行(后浸渍),或者最后在金属的浸渍之前进行(预浸渍)。此外,接触步骤可以将至少两种实施方案、例如共浸渍和后浸渍组合。这些不同的实施方案将在下文中描述。单独或组合的每个实施方案可以一个或多个步骤进行。

[0099] 重要的是,需指出根据本发明的催化剂在其制备过程中,在引入式(I)的化合物或引入含氧和/或氮和/或硫的任何其他有机化合物之后不进行任何煅烧,从而使式(I)的化合物或任何其他有机化合物至少部分地保留在催化剂中。术语“煅烧”在本文中是指在大于或等于200°C的温度下、在包含空气或氧气的气体下的热处理。

[0100] 然而,在引入式(I)的化合物或含氧和/或氮和/或硫的任何其他有机化合物之前,尤其是在第VIB族元素和第VIII族元素的浸渍之后(后浸渍),任选地在磷和/或另一种掺杂剂的存在下或在已经用过的催化剂的再生期间,催化剂前体可以经历煅烧步骤。因此,根据本发明的催化剂的包含第VIB族元素和第VIII族元素的氢化功能物质,也称为活性相,为氧化物形式。

[0101] 根据另一个变型,在第VIB族元素和第VIII族元素的浸渍之后(后浸渍),催化剂前体不经历任何煅烧步骤,仅需干燥。因此,根据本发明的催化剂的包含第VIB族元素和第VIII族元素的氢化功能物质,也称为活性相,不是氧化物形式。

[0102] 无论哪一种实施方案,接触步骤a)通常包括至少一个浸渍步骤,优选干法浸渍步骤,其中采用包含至少一种第VIB族元素、至少一种第VIII族元素和任选的磷的浸渍溶液浸

渍载体。在下文详细描述的情况下,该浸渍溶液还包含至少一种式(I)的化合物。通常通过浸渍、优选通过干法浸渍或通过过量溶液中浸渍来引入第VIB族元素和第VIII族元素。优选地,无论哪一种实施方案,通过浸渍、优选通过干法浸渍来引入所有量的第VIB族元素和第VIII族元素。

[0103] 也可以在所述载体的成型过程中、在与至少一种选为基质的氧化铝凝胶共混时引入一部分的第VIB族元素和第VIII族元素,然后通过随后的浸渍引入剩余部分的氢化元素。优选地,当在共混时引入一部分的第VIB族元素和第VIII族元素时,在该步骤期间引入的第VIB族元素的比例小于引入最终催化剂中的第VIB族元素总量的5重量%。

[0104] 优选地,无论采用哪一种引入方法都将第VIB族元素与第VIII族元素同时引入。

[0105] 可以使用的钼前体是本领域技术人员众所周知的。例如,在钼的来源中,可以使用氧化物和氢氧化物、钼酸及其盐(特别是铵盐,例如钼酸铵、七钼酸铵)、磷钼酸( $H_3PMo_{12}O_{40}$ )及其盐、以及任选的硅钼酸( $H_4SiMo_{12}O_{40}$ )及其盐。钼的来源还可以是例如Keggin、缺位Keggin、经取代的Keggin、Dawson、Anderson或Strandberg型的杂多化合物(heteropolycompound)。优选使用三氧化钼和Keggin、缺位Keggin或经取代的Keggin型的杂多阴离子。

[0106] 可以使用的钨前体也是本领域技术人员众所周知的。例如,在钨的来源中,可以使用氧化物和氢氧化物、钨酸及其盐(特别是铵盐,例如钨酸铵、偏钨酸铵)、磷钨酸及其盐、以及任选的硅钨酸( $H_4SiW_{12}O_{40}$ )及其盐。钨的来源也可以是例如Keggin、缺位Keggin、经取代的Keggin或Dawson型的杂多化合物。优选使用氧化物和铵盐,例如偏钨酸铵或Keggin、缺位Keggin或经取代的Keggin型的杂多阴离子。

[0107] 可以使用的第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。例如,优选使用碱式碳酸镍、或碳酸钴、或氢氧化钴。

[0108] 当存在磷时,可通过浸渍将其全部或部分地引入。优选地,通过借助于含有第VIB族元素和第VIII族元素的前体的溶液的浸渍、优选干法浸渍来引入磷。

[0109] 有利地,可以将所述磷单独地或作为与至少一种第VIB族元素和第VIII族元素的混合物引入,并且如果将氢化功能物质分若干个部分引入,这可以在浸渍所述氢化功能物质的任何步骤中完成。如果式(I)的化合物与氢化功能物质分开引入(在稍后描述的后浸渍和预浸渍的情况下),则也可以在浸渍式(I)的化合物的期间将所述磷全部或部分地引入,并且这可以在存在或不存在除式(I)的化合物以外的含氧和/或氮和/或硫的有机化合物下完成。也可以在载体的合成阶段、在合成载体的任何步骤中引入所述磷。因此,可以在与所选的氧化铝凝胶基质共混之前、期间或之后引入所述磷,氧化铝凝胶基质例如且优选为作为氧化铝前体的氧氢氧化铝(aluminum oxyhydroxide)(勃姆石)。

[0110] 优选的磷前体是正磷酸 $H_3PO_4$ ,但是其盐和其酯,例如磷酸铵也是适用的。磷也可以与Keggin、缺位Keggin、经取代的Keggin或Strandberg杂多阴离子形式的一种或多种第VIB族元素同时引入。

[0111] 有利地,将式(I)的化合物引入浸渍溶液中,根据制备方法,该浸渍溶液可以与含有第VIB族元素和第VIII族元素的溶液相同或不同,其总量对应于:

[0112] 式(I)的化合物与催化剂前体的一种或多种第VIB族元素的摩尔比为0.01-5mol/mol,优选为0.05-3mol/mol,优选为0.05-1.5mol/mol,非常优选为0.1-1mol/mol,该摩尔比

基于引入一种或多种浸渍溶液中的组分计算,和

[0113] 式(I)的化合物与催化剂前体的一种或多种第VIII族元素的摩尔比为0.02-17 mol/mol,优选为0.1-10 mol/mol,优选为0.15-5 mol/mol,非常优选为0.2-3.5mol/mol,该摩尔比基于引入一种或多种浸渍溶液中的组分计算。

[0114] 当存在若干种式(I)的化合物时,不同的摩尔比适用于所存在的每种式(I)的化合物。

[0115] 本发明中所描述的任何浸渍溶液可以包含本领域技术人员已知的任何极性溶剂。使用的所述极性溶剂有利地选自甲醇、乙醇、水、苯酚和环己醇,单独地或作为混合物使用。所述极性溶剂还可以有利地选自碳酸亚丙酯、DMSO(二甲基亚砷)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)和环丁砜,单独地或作为混合物使用。优选地,使用极性质子溶剂。常见的极性溶剂及其介电常数的列表可在C. Reichardt所著的书籍“Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry”(Wiley-VCH,第三版,2003,第472-474页)中找到。非常优选地,所使用的溶剂是水或乙醇,并且特别优选地,所述溶剂是水。在一个可能的实施方案中,浸渍溶液中可以不存在溶剂,特别是在预浸渍或后浸渍的制备过程中。

[0116] 当所述催化剂还包含选自硼、氟或硼和氟的混合物的掺杂剂时,可以以与上述引入磷相同的方式在制备方法的各个步骤中以各种方式引入该掺杂剂或这些掺杂剂。

[0117] 硼前体可以是硼酸、原硼酸 $H_3BO_3$ 、二硼酸铵或五硼酸铵、氧化硼或硼酸酯。硼可以例如通过硼酸在水/醇混合物或在水/乙醇胺混合物中的溶液引入。优选地,如果引入硼,则硼前体是原硼酸。

[0118] 可以使用的氟前体是本领域技术人员众所周知的。例如,可以以氢氟酸或其盐的形式引入氟阴离子。这些盐用碱金属、铵或有机化合物形成。在后一种情况下,通过有机化合物与氢氟酸之间的反应在反应混合物中有利地形成盐。可以例如通过浸渍氢氟酸、或氟化铵、或二氟化铵的水溶液来引入氟。

[0119] 当所述催化剂(除式(I)的化合物以外)还包含选自除式(I)的化合物以外的含氧和/或氮和/或硫的有机化合物的另外的添加剂或另外的添加剂组时,可以将其引入步骤a)的浸渍溶液中。

[0120] 所述一种或多种含氧和/或氮和/或硫的有机化合物与催化剂上的一种或多种第VIB族元素的摩尔比为0.05-5mol/mol,优选为0.1-4mol/mol,优选为0.2-3 mol/mol,该摩尔比基于引入一种或多种浸渍溶液中的组分计算。

[0121] 所述一种或多种含氧和/或氮和/或硫的有机化合物与式(I)的化合物的摩尔比为0.05-5mol/mol,优选为0.1-4mol/mol,优选为0.2-3mol/mol,该摩尔比基于引入一种或多种浸渍溶液中的组分计算。

[0122] 当存在若干种含氧和/或氮和/或硫的有机化合物时,不同的摩尔比适用于存在的每种有机化合物。

[0123] 有利地,在每个浸渍步骤之后,使经浸渍的载体熟化。熟化可以使浸渍溶液均匀分散在载体内。

[0124] 本发明中描述的任何熟化步骤都有利地在大气压下、在水饱和气氛中以及在17°C-50°C的温度下、优选在室温下进行。通常,十分钟至四十八小时、优选三十分钟至五小时的熟化时间是足够的。不排除更长的时间,但不一定能带来任何改善。

[0125] 根据本发明的制备方法的步骤b),使步骤a)中获得的任选熟化的催化剂前体经历在低于200°C的温度下干燥的步骤,而无需随后的煅烧步骤。

[0126] 引入本发明所述的式(I)的化合物之后的任何干燥步骤均在低于200°C、优选50-180°C、优选70-150°C、非常优选75°C-130°C的温度下进行。

[0127] 干燥步骤有利地通过本领域技术人员已知的任何技术进行。其有利地在大气压或减压下,优选在大气压下进行。有利地,其在错流床(crossed bed)中使用热空气或任何其他热气体进行。优选地,当在固定床中进行干燥时,使用的气体是空气或惰性气体,例如氩气或氮气。非常优选地,干燥在氮气和/或空气的存在下在错流床中进行。优选地,干燥步骤具有5分钟至4小时、优选30分钟至4小时、非常优选1小时至3小时的短持续时间。然后进行干燥,从而优选保留在浸渍步骤期间引入的式(I)的化合物的至少30%;优选地,该量大于50%,甚至更优选大于70%,基于残留在催化剂上的碳计算。当存在除式(I)的化合物以外的含氧和/或氮和/或硫的有机化合物时,进行干燥步骤,从而优选保留引入量的至少30%、优选至少50%、非常优选至少70%,基于残留在催化剂上的碳计算。

[0128] 在干燥步骤b)结束时,获得干燥的催化剂,不对其进行任何后续的煅烧步骤。

[0129] 共浸渍

[0130] 根据制备(新鲜)催化剂的方法的步骤a)的第一实施方案,将包含第VIB族元素和第VIII族元素的所述化合物、式(I)的化合物和任选的磷经由一个或多个共浸渍步骤沉积在所述载体上,即将包含第VIB族元素和第VIII族元素的所述化合物、式(I)的化合物和任选的磷同时引入所述载体中(“共浸渍”)。

[0131] 后浸渍

[0132] 根据本发明的制备(新鲜)催化剂的方法的步骤a)的第二实施方案,将至少一种式(I)的化合物与包含至少一种第VIB族元素、至少一种第VIII族元素和任选的磷的经干燥和任选煅烧的经浸渍的载体接触,所述载体基于氧化铝或二氧化硅或二氧化硅-氧化铝,从而获得催化剂前体。

[0133] 该第二实施方案是式(I)的化合物的“后浸渍”制备。

[0134] 将第VIB族元素和第VIII族元素以及任选的磷引入载体上可以有利地通过采用过量的溶液一次或多次浸渍在载体上、或优选地通过使用包含一种或多种金属前体和优选磷前体的一种或多种溶液、优选一种或多种水溶液的一次或多次干法浸渍、并优选地通过仅一次干法浸渍来实施。

[0135] 当进行若干个浸渍步骤时,优选每个浸渍步骤之后是在低于200°C的温度下的中间干燥步骤。在引入式(I)的化合物之前,在每个中间干燥步骤之后可以进行煅烧步骤。

[0136] 煅烧通常在200°C-900°C、优选250°C-750°C的温度下进行。煅烧时间通常为30分钟至16小时,优选为1小时至5小时。通常在空气下进行。煅烧可使第VIB族金属和第VIII族金属的前体转化成氧化物。

[0137] 然后可有利地通过过量浸渍、或通过干法浸渍、或通过本领域技术人员已知的任何其他手段,分一个或多个步骤沉积式(I)的化合物。优选地,在存在或不存在如上所述的溶剂的情况下,通过干法浸渍引入式(I)的化合物。

[0138] 优选地,浸渍溶液中的溶剂是水,这有助于工业规模的实施。

[0139] 如上所述,然后将任选地已熟化的催化剂前体在低于200°C的温度下进行干燥步

骤,而无需随后的煅烧步骤。

[0140] 预浸渍

[0141] 根据本发明的制备(新鲜)催化剂的方法的步骤a)的第三实施方案,将至少一种包含第VIB族元素的化合物、至少一种包含第VIII族元素的化合物和任选的磷与含有至少一种式(I)的化合物的基于氧化铝或二氧化硅或二氧化硅-氧化铝的载体接触,从而获得催化剂前体。

[0142] 该第三实施方案是式(I)的化合物的“预浸渍”制备。可以在载体制备的任何时刻引入式(I)的化合物,并且优选在载体的成型过程中引入式(I)的化合物、或通过浸渍在已经成型的载体上来引入式(I)的化合物。

[0143] 如果选择将式(I)的化合物引入预先成型的载体上,则可以如后浸渍所指示的那样实施该引入。

[0144] 如果选择在成型过程中引入,则优选通过挤出共混、通过造粒、通过滴凝(油滴)法、通过旋转板造粒、或通过本领域技术人员公知的任何其他方法来实施所述成型。非常优选地,所述成型通过挤出共混进行,式(I)的化合物能够在挤出共混过程中的任何时刻引入。然后,在成型步骤结束时获得的成型的材料有利地经历在使得式(I)的化合物的至少一部分保持存在的温度下,优选在低于200°C的温度下的热处理步骤。

[0145] 然后可以有利地通过一次或多次浸渍来引入第VIB族元素和第VIII族元素以及任选的磷。

[0146] 如上所述的三种模式可以如所描述的那样单独实施或者组合以根据技术和实际限制因素形成其他混合制备模式。

[0147] 根据另一个替代实施方案,步骤a)中的接触将至少两种接触模式组合,例如,将第VIB族元素和第VIII族元素以及任选的磷与有机化合物共浸渍,然后在低于200°C的温度下干燥,随后是可以与共浸渍中所用的有机化合物相同或不同(考虑到所述有机化合物中的至少一种为式(I)的化合物)的有机化合物的后浸渍。

[0148] II) 制备复原的催化剂的方法

[0149] 根据本发明的催化剂可以是复原的催化剂。其制备方法包括下列步骤:

[0150] a) 将包含基于氧化铝或二氧化硅或二氧化硅-氧化铝的载体、至少一种第VIB族元素、至少一种第VIII族元素和任选的磷的再生的催化剂与至少一种式(I)的化合物接触,从而获得催化剂前体,

[0151] b) 将获自步骤a)的所述催化剂前体在低于200°C的温度下干燥,随后无需对其进行煅烧。

[0152] 再生的催化剂是已在催化单元、特别是在加氢处理和/或加氢裂化单元中作为催化剂使用、并且已经历至少一个例如通过煅烧(再生)去除部分或全部焦炭的步骤的催化剂。可以通过本领域技术人员已知的任何手段进行再生。再生通常通过在350-550°C、通常在400-520°C、或420-520°C、或450-520°C的温度下煅烧来进行,低于500°C的温度通常是有利的。

[0153] 再生的催化剂包含基于氧化铝或二氧化硅或二氧化硅-氧化铝的载体、至少一种第VIB族元素、至少一种第VIII族元素和任选的磷,其比例如上所述。在再生之后,再生的催化剂的包含第VIB族元素和第VIII族元素的氢化功能物质为氧化物形式。如上所述,其也可

以包含除了磷以外的掺杂剂。

[0154] 优选地,步骤a)的接触通过采用包含至少一种式(I)的化合物的浸渍溶液浸渍再生的催化剂来进行,从而获得催化剂前体。

[0155] 可以有利地在一个或多个步骤中通过过量浸渍、或通过干法浸渍、或通过本领域技术人员已知的任何其他方式以与前述相同的方式并采用上文所述的与第VIB族元素或对第VIII族元素的摩尔比来沉积式(I)的化合物。

[0156] 无需赘言,上述关于熟化和干燥的操作条件可以应用于后一实施方案的情况。

[0157] 经由气相引入式(I)的化合物

[0158] 根据两个变型,根据本发明的新鲜催化剂可以通过实施经由气相添加所述式(I)的化合物的步骤来制备,如以国家申请号17/53.921和17/53.922提交的法国专利申请中描述的那样。根据这些变型,制备所述催化剂的方法不包括浸渍所述式(I)的化合物的常规步骤。因此,在引入式(I)的化合物之后无需进行干燥步骤。

[0159] 根据两个变型中的第一个变型,根据本发明的催化剂的制备方法包括下列步骤:

[0160] i) 通过实施其中在低于式(I)的化合物的沸点的温度和使得所述式(I)的化合物的一部分以气态形式转移到基于氧化铝或二氧化硅或二氧化硅-氧化铝的载体上的压力和时间条件下、在所述载体和液体形式的式(I)的化合物之间无任何物理接触的情况下同时将所述载体和液体形式的吡喃化合物放置在一起的步骤,将所述至少一种式(I)的化合物沉积在所述载体上,

[0161] ii) 将至少一种包含第VIB族元素的化合物、至少一种包含第VIII族元素的化合物和任选的磷与基于氧化铝或二氧化硅或二氧化硅-氧化铝的载体接触,

[0162] iii) 将步骤ii)结束时获得的固体干燥,

[0163] 在步骤ii)和步骤iii)之前、或之后、或在步骤iii)的期间进行步骤i)。

[0164] 该变型的特征在于在所述载体和液体形式的式(I)的化合物无物理接触的情况下,即在不用液体浸渍载体的情况下,将式(I)的化合物添加至载体中。该方法基于式(I)的化合物存在蒸气压的原理,该蒸气压是在给定温度和给定压力下由其液相产生的。因此,液体形式的式(I)的化合物分子的一部分变成气态形式(蒸发),然后(以气态形式)转移至载体。将该放置在一起的步骤i)进行足以在载体中获得式(I)的化合物的目标含量的时间。

[0165] 通常,步骤i)在0-1MPa的绝压下进行。

[0166] 优选地,步骤i)的操作温度低于200°C,优选为10°C-150°C,更优选为25°C-120°C。

[0167] 根据两个变型中的第二个变型,根据本发明的催化剂的制备方法包括下列步骤:

[0168] i') 通过实施其中在密闭或开放的腔室中使基于氧化铝或二氧化硅或二氧化硅-氧化铝的载体与包含至少一种式(I)的化合物的多孔固体接触的步骤,使所述至少一种式(I)的化合物沉积在所述载体上,在使得所述式(I)的化合物的一部分以气态形式从多孔固体转移到所述载体上的温度、压力和时间条件下实施该步骤,

[0169] ii) 将至少一种包含第VIB族元素的化合物、至少一种包含第VIII族元素的化合物和任选的磷与基于氧化铝或二氧化硅或二氧化硅-氧化铝的载体接触,

[0170] iii) 将步骤ii)结束时获得的固体干燥,

[0171] 在步骤ii)和步骤iii)之前或之后单独地进行步骤i')。

[0172] 根据该第二个变型,式(I)的化合物的添加包括在开放或封闭的腔室中将富含式

(I)的化合物的第一批多孔固体(所述式(I)的化合物已经预先以液体形式沉积在所述固体上)与载体(所述式(I)的化合物含量低的第二批多孔固体)放置在一起。将多孔固体放置在一起的目的是使第一批多孔固体中包含的一部分的式(I)的化合物能够以气态形式转移到第二批多孔固体中。根据本发明,术语“式(I)的化合物含量低”特别涵盖其中第二批多孔固体不含所述式(I)的化合物的情况。

[0173] 该第二个变型也基于在给定温度和给定压力下式(I)的化合物存在蒸气压的原理。因此,富含式(I)的化合物的那批多孔固体中的式(I)的化合物的分子的一部分变成气态形式(蒸发),然后(以气态形式)转移到载体(式(I)的化合物含量低的多孔固体)。根据本发明,富含式(I)的化合物的多孔固体充当式(I)的化合物的来源,从而用式(I)的化合物来充盈载体(式(I)的化合物含量低的多孔固体)。

[0174] 有利地,富含式(I)的化合物的多孔固体是多孔载体,优选基于氧化铝或二氧化硅或二氧化硅-氧化铝的载体,其可以包含至少一种第VIB族元素、至少一种第VIII族元素和任选的磷。

[0175] (富含式(I)的化合物的第一批固体)/(载体或式(I)的化合物含量低的第二批固体)的质量比取决于固体的孔隙分布,还取决于由放置在一起的步骤i')产生的在所述固体上式(I)的化合物的目标量。该质量比通常小于或等于10,优选小于2,甚至更优选0包括端点值。

[0176] 将不同批次的多孔固体放置在一起的步骤优选在受控的温度和压力条件下进行,以使温度低于待以气态形式转移的所述式(I)的化合物的沸点。优选地,操作温度低于150°C,并且绝压通常为0-1MPa,优选0-0.5MPa,更优选0-0.2MPa。因此,可以在开放或封闭的腔室中进行放置在一起的步骤,任选地控制腔室内存在的气体的组成。

[0177] 当在开放的腔室中进行将多孔固体放置在一起的步骤时,确保尽可能限制将式(I)的化合物夹带出腔室。或者,将多孔固体放置在一起的步骤可以在封闭的腔室中进行,例如在无法与外部环境进行气体交换的用于存储或运输固体的容器中。

[0178] 术语“放置在一起”表示下列事实:固体在腔室中同时存在,但无需将两批固体进行任何物理接触。

[0179] 术语“富含式(I)的化合物”反映了下列事实:固体包含步骤i')中所使用的所述式(I)的化合物的总量的大于50%,优选至少60%,优选至少80%,优选至少90%,优选100%。根据一个实施方案,在步骤i')开始时,富含式(I)的化合物的多孔固体包含在步骤i')中使用的总量的100%,因此载体(式(I)的化合物含量低的第二批固体)包含所述式(I)的化合物的总量的0%。

[0180] 可以根据两个实施方案来实施经由气相制备(新鲜)催化剂的两个变型。

[0181] 根据第一实施方案,首先将活性相引入到多孔载体上,所述活性相包含至少一种包含第VIB族元素的化合物、至少一种包含第VIII族元素的化合物和任选的磷(步骤ii),然后将该多孔载体干燥(步骤iii),然后在放置在一起的步骤i)或步骤i')中采用至少一种液体形式的式(I)的化合物或含有至少一种式(I)的化合物的多孔固体处理经干燥的含有活性金属相和任选的磷的载体,从而获得采用所述式(I)的化合物添加剂浸渍的催化剂。根据该第一实施方案的一个变型,步骤i)与步骤iii)同时进行。

[0182] 根据另一个实施方案,首先使载体经历添加式(I)的化合物的步骤,从而获得采用

有机化合物添加剂浸渍的催化剂载体(步骤i)或步骤i'))，在任选的熟化阶段之后，将该催化剂载体送入活性相的浸渍步骤(步骤ii)，然后进行干燥(步骤iii)。

[0183] 在这两个实施方案中，除式(I)的化合物以外，多孔载体可能特别已经包含了另外的有机化合物。同样，该另外的有机化合物可以与包含活性金属相和任选的磷的溶液一起引入。

[0184] 根据另外两个变型，经由气相添加所述式(I)的化合物的步骤也可以在再生的催化剂上进行。

[0185] 根据这两个变型，根据本发明的催化剂的制备方法包括下列步骤：

[0186] i')通过实施其中在低于式(I)的化合物的沸点的温度和使得所述式(I)的化合物的一部分以气态形式转移到包含基于氧化铝或二氧化硅或二氧化硅-氧化铝的载体、至少一种第VIB族元素、至少一种第VIII族元素和任选的磷的再生的催化剂上的压力和时间条件下、在所述再生的催化剂和液体形式的式(I)的化合物之间无任何物理接触的情况下同时将所述再生的催化剂和至少一种液体形式的式(I)的化合物放置在一起的步骤，将所述至少一种式(I)的化合物沉积在所述再生的催化剂上，或者

[0187] i'')通过实施其中在密闭或开放的腔室中将包含基于氧化铝或二氧化硅或二氧化硅-氧化铝的载体、至少一种第VIB族元素、至少一种第VIII族元素和任选的磷的再生的催化剂与包含至少一种式(I)的化合物的多孔固体放置在一起的步骤，将所述至少一种式(I)的化合物沉积在所述再生的催化剂上，在使得所述式(I)的化合物的一部分以气态形式从多孔固体转移到所述再生的催化剂的温度、压力和时间条件下实施该步骤。

[0188] 如上所述，通过以气相形式引入式(I)的化合物而获得的新鲜或复原的经添加剂浸渍的催化剂也可以采用一个或多个后续步骤进行处理，从而引入一种或多种不同于步骤i)、步骤i')、步骤i'')或步骤i''')中使用的有机化合物的其他另外的有机化合物。可以借助于气相添加方法或根据本领域技术人员已知的任何其他方法(例如通过包含另外的有机化合物的溶液的浸渍)来引入所述一种或多种其他另外的不同有机化合物。

[0189] **硫化**

[0190] 在将催化剂用于加氢处理和/或加氢裂化反应之前，将根据本发明所述的引入方式之一获得的催化剂转化为硫化催化剂以形成其活性物质是有利的。该活化或硫化步骤通过本领域技术人员众所周知的方法进行，并且有利地在存在氢气和硫化氢的情况下在磺基还原性(sulfo-reductive)气氛下进行。

[0191] 在根据本发明方法的各种制备方式的步骤b)结束时，有利地对由此获得的所述催化剂实施硫化步骤，而无需中间煅烧步骤。

[0192] 有利地对所述干燥的催化剂实施非原位或原位硫化。硫化剂是 $H_2S$ 气体、元素硫、 $CS_2$ 、硫醇、硫化物和/或多硫化物、沸点低于 $400^\circ C$ 且含有硫化合物的烃馏分或为达到硫化催化剂的目的用于活化烃原料的任何其他基于硫的化合物。所述基于硫的化合物有利地选自烷基二硫化物、例如二甲基二硫醚(DMDS)，烷基硫化物、例如二甲基硫醚，硫醇，例如正丁基硫醇(或1-丁硫醇)和叔壬基多硫化物类型的多硫化物。所述催化剂也可以通过待脱硫的原料中所含的硫硫化。优选地，在硫化剂和基于烃的原料的存在下将所述催化剂原位硫化。非常优选地，在采用二甲基二硫醚添加剂浸渍的基于烃的原料的存在下将所述催化剂原位硫化。

[0193] 加氢处理和/或加氢裂化方法

[0194] 最后,本发明的另一主题是根据本发明的催化剂或根据本发明的制备方法制备的催化剂在基于烃的馏分的加氢处理和/或加氢裂化方法中的用途。

[0195] 将根据本发明的催化剂(其优选预先已进行了硫化步骤)有利地用于基于烃的原料,例如石油馏分、衍生自煤的馏分或由天然气产生的烃(任选地作为混合物)、或衍生自生物物质的基于烃的馏分的加氢处理和/或加氢裂化反应,更特别是用于基于烃的原料的氢化、加氢脱氮、加氢脱芳烃、加氢脱硫、加氢脱氧、加氢脱金属或加氢转化反应。

[0196] 在这些用途中,根据本发明的催化剂(其优选预先已进行了硫化步骤)具有相对于现有技术的催化剂而言改善的活性。该催化剂还可以有利地用于催化裂化或加氢裂化原料的预处理,或渣油的加氢脱硫或瓦斯油的强制加氢脱硫(ULSD:超低硫柴油)。

[0197] 加氢处理方法中使用的原料是,例如汽油、瓦斯油、减压瓦斯油、常压渣油、减压渣油、常压馏出物、减压馏出物、重质燃油、油、蜡和石蜡、废油、脱沥青渣油或原油、源自热或催化转化方法的原料、木质纤维素原料,或更一般地,源自生物物质的原料,单独地或作为混合物使用。被处理的原料,特别是上述原料,通常含有杂原子,例如硫、氧和氮,对于重质原料而言,它们通常还含有金属。

[0198] 在上述涉及加氢处理烃原料的的方法中使用的操作条件通常如下:温度有利地为180°C-450°C,并且优选为250°C-440°C,压力有利地为0.5-30MPa,优选1-18MPa,时空速有利地为0.1-20h<sup>-1</sup>,优选0.2-5h<sup>-1</sup>,并且以在标准温度和压力条件下测量的氢气的体积/液体原料的体积表示的氢气/原料之比有利地为501/1-50001/1,优选80-20001/1。

[0199] 根据所述用途的第一种方式,根据本发明的所述加氢处理方法是在至少一种根据本发明的催化剂的存在下对瓦斯油馏分进行加氢处理、特别是加氢脱硫(HDS)的方法。根据本发明的所述加氢处理方法旨在除去存在于所述瓦斯油馏分中的基于硫的化合物,从而满足在实施的环境标准,即允许的硫含量为至多10ppm。还可以减少待加氢处理的瓦斯油馏分中的芳族化合物和氮的含量。

[0200] 根据本发明的方法待加氢处理的所述瓦斯油馏分包含0.02重量%-5.0重量%的硫。其有利地源自焦化单元、减粘裂化单元、蒸汽裂化单元、用于加氢处理和/或加氢裂化较重质原料的单元和/或催化裂化单元(流体催化裂化)的直馏馏出物(或直馏瓦斯油)。所述瓦斯油馏分优选包含至少90%的在常压下沸点为250°C-400°C的化合物。

[0201] 根据本发明的对所述瓦斯油馏分进行加氢处理的方法在下列操作条件下进行:温度为200-400°C,优选300-380°C,总压力为2MPa-10MPa,更优选3MPa-8MPa,以在标准温度和压力条件下测量的氢气的体积/液体原料的体积表示的氢气体积/基于烃的原料体积之比为100-600升/升,更优选200-400升/升,时空速(HSV)为1-10h<sup>-1</sup>,优选2-8h<sup>-1</sup>。HSV对应于以小时表示的接触时间的倒数,并且由液体基于烃的原料的体积流量/装载到实施根据本发明的加氢处理方法的反应单元中的催化剂的体积之比来定义。实施根据本发明的对所述瓦斯油馏分进行加氢处理的方法的反应单元优选在固定床、移动床、或沸腾床、优选在固定床中进行。

[0202] 根据所述用途的第二种方式,根据本发明的所述加氢处理和/或加氢裂化方法是在至少一种根据本发明的催化剂的存在下对减压馏出物馏分进行加氢处理(特别是加氢脱硫、加氢脱氮、芳族化合物的氢化)和/或加氢裂化的方法。所述加氢处理和/或加氢裂化方

法,也称为根据本发明的加氢裂化预处理或加氢裂化方法,旨在根据情况的不同除去存在于所述馏出物馏分中的基于硫的化合物、基于氮的化合物或芳族化合物,从而在催化裂化或加氢转化方法中转化之前进行预处理,或者旨在在必要时将可以任选地预先被预处理的馏出物馏分加氢裂化。

[0203] 可以通过上述减压馏出物加氢处理和/或加氢裂化方法来处理多种多样的原料。通常,它们包含至少20体积%、通常至少80体积%的在大气压下沸点高于340°C的化合物。所述原料可以是例如减压馏出物,也可以是衍生自用于从润滑油基础油中提取芳族化合物的单元的原料,或者衍生自润滑油基础油和/或脱沥青油的溶剂脱石蜡的原料,或者所述原料可以是脱沥青油或衍生自费-托方法的石蜡,或前文提到的原料的任意混合物。通常,所述原料在大气压下具有高于340°C的T5沸点,优选在大气压下具有高于370°C的T5沸点,即所述原料中存在的95%的化合物具有高于340°C、优选甚至高于370°C的沸点。在根据本发明的方法中处理的原料的氮含量通常大于200重量ppm,优选为500-10000重量ppm。在根据本发明的方法中处理的原料的硫含量通常为0.01重量%-5.0重量%。所述原料可任选地包含金属(例如镍和钒)。沥青质含量通常小于3000重量ppm。

[0204] 通常在氢气的存在下、在高于200°C、通常为250°C-480°C、有利地为320°C-450°C、优选330°C-435°C的温度、在高于1MPa、通常为2-25MPa、优选3-20MPa的压力下、采用0.1-20.0h<sup>-1</sup>、优选0.1-6.0h<sup>-1</sup>、优选0.2-3.0h<sup>-1</sup>的空速将加氢处理和/或加氢裂化催化剂与前述原料接触,并且引入的氢气量使得在标准温度和压力条件下测量的氢气的体积/液体原料的体积表示的氢气的升数/烃的升数的体积之比有利地为80-50001/1、通常为100-20001/1。在根据本发明的方法中使用的这些操作条件通常可以获得大于15%、甚至更优选为20%-95%的单程转化率,转化成在大气压下具有小于340°C、优选在大气压下具有小于370°C的沸点的产物。

[0205] 使用根据本发明的催化剂的减压馏出物加氢处理和/或加氢裂化方法涵盖了从温和加氢裂化到高压加氢裂化的压力范围和转化率范围。术语“温和加氢裂化”是指导致中等转化率,通常小于40%,并且在低压下操作,优选在2MPa-6MPa下操作的加氢裂化。

[0206] 根据本发明的催化剂可以单独使用,在一个或多个固定床催化床中、在一个或多个反应器中、以“一步”加氢裂化方案(存在或不存在未转化馏分的液体再循环)、或者以“两步”加氢裂化方案使用,任选地与位于本发明催化剂上游的加氢精制催化剂组合使用。

[0207] 根据所述用途的第三种方式,根据本发明的所述加氢处理和/或加氢裂化方法有利地在流化床催化裂化(或FCC:流化催化裂化)方法中作为预处理进行。就温度范围、压力、氢气再循环率和时空速而言,预处理的的操作条件通常与以上针对减压馏出物加氢处理和/或加氢裂化方法所述的操作条件相同。FCC方法可以以本领域技术人员已知的常规方式在合适的裂化条件下进行,以生产具有较小分子量的基于烃的产物。催化裂化的简要描述可参见,例如,Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,第A18卷,1991,第61-64页。

[0208] 根据所述用途的第四种方式,根据本发明的所述加氢处理和/或加氢裂化方法是在至少一种根据本发明的催化剂的存在下对汽油馏分进行加氢处理(特别是加氢脱硫)的方法。

[0209] 与其他加氢处理方法不同,汽油的加氢处理(特别是加氢脱硫)必须能够解决双重

矛盾约束:确保汽油进行深度加氢脱硫并限制存在的不饱和化合物的氢化以限制辛烷值损失。

[0210] 所述原料通常是馏分,其馏程为30-260°C。优选地,该馏分是汽油型馏分。非常优选地,汽油馏分是衍生自例如催化裂化单元(流化催化裂化)的烯属汽油馏分。

[0211] 加氢处理方法包括在下列条件下将馏分与根据本发明的催化剂和氢气接触:在200-400°C、优选230-330°C的温度、1-3MPa、优选1.5-2.5MPa的总压下,定义为原料的体积流量相对于催化剂的体积的时空速(HSV)为1-10h<sup>-1</sup>,优选为2-6h<sup>-1</sup>,氢气/汽油原料的体积比为100-600Nl/1,优选200-400Nl/1。

[0212] 汽油加氢处理方法可以在一个或多个串联的固定床类型或沸腾床类型的反应器中进行。如果使用至少两个串联的反应器实施该方法,则可以提供在第二加氢脱硫反应器中处理所述流出物之前从第一加氢脱硫反应器产生的流出物中除去H<sub>2</sub>S的装置。

[0213] 下列实施例证明了相对于现有技术的催化剂,根据本发明的方法制备的催化剂的活性的显著增益,并且在不限本发明范围的情况下说明了本发明。

## 实施例

[0214] 实施例1:制备不含有有机化合物的基于氧化铝的CoMoP催化剂C1和C2 (不根据本发明)

[0215] 将钴、钼和磷添加到BET比表面积为230m<sup>2</sup>/g,通过水银孔率法测得的孔隙体积为0.78 ml/g,平均孔径为11.5 nm(该平均孔径定义为通过水银孔率法测得的体积中值直径),并且为“挤出物”形式的氧化铝载体中。通过在90°C下将氧化钼(21.1g)和氢氧化钴(5.04g)溶解在11.8g的85重量%磷酸水溶液中来制备浸渍溶液。在干法浸渍之后,将挤出物在水饱和气氛中在室温下熟化24小时,然后在90°C下干燥16小时。将由此获得的干燥的催化剂前体表示为C1。将催化剂前体C1在450°C下煅烧2小时,产生经煅烧的催化剂C2。然后,相对于干催化剂的重量,以氧化物形式表示的催化剂前体C1和催化剂C2的最终金属组成如下:MoO<sub>3</sub>=19.5±0.2wt%,CoO=3.8±0.1wt%和P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=6.7±0.1wt%。

[0216] 实施例2:通过共浸渍引入有机化合物(柠檬酸)制备基于氧化铝的CoMoP催化剂C3 (不根据本发明)

[0217] 将钴、钼和磷添加到先前在实施例1中描述的并且为“挤出物”形式的氧化铝载体中。通过在90°C下将氧化钼(28.28g)和氢氧化钴(6.57g)溶解在15.85g的由磷酸和水形成的85%水溶液中来制备浸渍溶液。在将前述混合物均化之后,添加38g柠檬酸,然后通过添加水来将溶液的体积调节至载体的孔隙体积。(柠檬酸)/Mo摩尔比等于1mol/mol,并且(柠檬酸)/Co摩尔比等于2.7mol/mol。在干法浸渍之后,将挤出物在水饱和气氛中在室温下熟化24小时,然后在120°C下干燥16小时。将由此获得的用柠檬酸添加剂浸渍的干燥的催化剂表示为C3。相对于干催化剂的重量,以氧化物形式表示的催化剂C3的最终组成如下:MoO<sub>3</sub>=19.6±0.2wt%,CoO = 3.7±0.1wt%,和P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 6.7±0.1wt%。

[0218] 实施例3:在浸渍金属之后,通过以气相形式引入有机化合物(乳酸丁酯)制备基于氧化铝的CoMoP催化剂C4 (根据本发明)

[0219] 将装有3.7g乳酸丁酯的结晶皿放置在封闭的腔室中。将12g催化剂前体C1引入同一封闭的腔室中,并放置在不锈钢格栅上,以使液体乳酸丁酯不与催化剂前体C1物理接触。

将封闭的腔室置于120℃的烘箱中2小时。在将催化剂前体C1与液体形式的乳酸丁酯化合物放置在一起之后,由此获得13.9g催化剂C4。如此转移到催化剂上的乳酸丁酯的量使得乳酸丁酯/Mo的摩尔比为0.8摩尔/摩尔钼(相当于2.2摩尔/摩尔钴)。相对于干催化剂的重量,催化剂C4的最终金属组成为:MoO<sub>3</sub>=19.5±0.2wt%,CoO=3.8±0.1wt%和P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=6.7±0.1wt%。

[0220] 实施例4:在浸渍金属之后,通过以气相形式引入有机化合物(丁酰乳酸丁酯)制备基于氧化铝的CoMoP催化剂C5(根据本发明)

[0221] 将装有5.4g丁酰乳酸丁酯的结晶皿中放置在封闭的腔室中。将12g催化剂前体C1引入同一封闭的腔室中,并放置在不锈钢格栅上,以使液体丁酰乳酸丁酯不与催化剂前体C1物理接触。将封闭的腔室在120℃的烘箱中放置6小时。在将催化剂前体C1与液体形式的丁酰乳酸丁酯化合物放置在一起之后,由此获得14.7g催化剂C5。如此转移到催化剂上的丁酰乳酸丁酯的量使得丁酰乳酸丁酯/Mo的摩尔比为0.8摩尔/摩尔钼(相当于2.2摩尔/摩尔钴)。相对于干催化剂的重量,催化剂C5的最终金属组成为:MoO<sub>3</sub>=19.5±0.2wt%,CoO=3.8±0.1wt%和P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=6.7±0.1wt%。

[0222] 实施例5:评价催化剂C1、C2和C3(不根据本发明)和C4和C5(根据本发明)对瓦斯油的加氢脱硫(HDS)

[0223] 在瓦斯油的HDS中测试了催化剂C1、C2和C3(不根据本发明)以及C4和C5(根据本发明)。

[0224] 所使用的瓦斯油原料的特性如下:在15℃下的密度=0.8522g/cm<sup>3</sup>,硫含量=1.44重量%。

[0225] ·模拟蒸馏:

[0226] -IP:155℃

[0227] -10%:247℃

[0228] -50%:315℃

[0229] -90%:392℃

[0230] -FP:444℃。

[0231] 该测试在等温错流固定床中试反应器中进行,流体从底部向上循环。

[0232] 首先在反应器中、在350℃下在压力下借助于添加了2重量%的二甲基二硫醚的测试瓦斯油将催化剂前体原位硫化。

[0233] 加氢脱硫测试在下列操作条件下进行:总压力为7MPa,催化剂体积为30cm<sup>3</sup>,温度为330-360℃,氢气流量为241/h,原料流量为60cm<sup>3</sup>/h。

[0234] 表1列出了所测试的催化剂的催化性能。催化性能以相对于选为参考物的(对比)催化剂C2的摄氏度表示:催化性能对应于为了使流出物中的硫达到50ppm而施加的温度差。负值表示在较低温度下达到目标硫含量,因此活性增加。正值表示在较高温度下达到目标硫含量,因此活性损失。

[0235] 表1清楚地显示了由根据本发明的有机化合物提供的催化作用的增益。具体而言,催化剂C4和C5(根据本发明)具有比针对所有评估的其他催化剂所获得的活性更高的活性。尽管根据本发明的催化剂的有机化合物的比例低于催化剂C3的有机化合物的比例,但是根据本发明的催化剂的优点是显著的,因此其固有功效高于其他化合物的固有功效,对于其

他化合物而言,必须引入更大比例的化合物才能观察到显著的催化作用。

[0236] 表1:相对于催化剂C2(不根据本发明),催化剂C1和C3(不根据本发明)、和C4和C5(根据本发明)在瓦斯油的加氢脱硫中的等体积相对活性。

[0237]

催化剂(对比或根据本发明)	使用的有机化合物和化合物/Mo摩尔比	引入有机化合物的方法	HDS活性
C1(对比)	无	N/A	基准+ 1.0°C
C2(对比)	无	N/A	基准
C3(对比)	柠檬酸—1.0 mol/mol Mo	共浸渍	基准- 2.9°C
C4(本发明)	乳酸丁酯—0.8 mol/mol Mo	在浸渍金属之后以气相形式引入	基准-7.2°C
C5(本发明)	丁酰乳酸丁酯—0.8 mol/mol Mo	在浸渍金属之后以气相形式引入	基准-6.3°C