



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104673373 A

(43) 申请公布日 2015. 06. 03

(21) 申请号 201410705782. 9

(22) 申请日 2014. 11. 28

(30) 优先权数据

1361800 2013. 11. 28 FR

(71) 申请人 IFP 新能源公司

地址 法国吕埃-马迈松

(72) 发明人 M. 鲁瓦-奥贝热 E. 吉永

A. 格勒佐

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 周铁 徐厚才

(51) Int. Cl.

C10G 65/02(2006. 01)

C10G 65/12(2006. 01)

B01J 27/19(2006. 01)

权利要求书2页 说明书16页

(54) 发明名称

采用催化剂串联的减压馏分油加氢处理法

(57) 摘要

本发明涉及采用催化剂串联的减压馏分油加氢处理法,描述了用于含有含氮化合物的减压馏分油型烃进料的加氢处理的方法,包括进料与氧化物形式的催化剂接触的第一步骤,随后其中将进料与包含至少一种含有氧和/或氮的有机化合物的干燥催化剂接触的第二步骤。

1. 加氢处理烃进料的方法,所述烃进料以超过 250 重量 ppm 的量含有含氮化合物并具有超过 380°C 的加权平均温度,所述方法包括下列步骤:

a) 在氢的存在下,令所述烃进料与至少一种第一催化剂接触,所述第一催化剂包含基于氧化铝的无定形载体、磷、和活性相,所述活性相由氧化物形式的至少一种选自第 VIB 族的金属和氧化物形式的至少一种选自第 VIII 族的金属构成,所述第一催化剂根据包含至少一个煅烧步骤的方法制备;

b) 在氢的存在下,令步骤 a) 中获得的流出物与至少一种第二催化剂接触,所述第二催化剂包含基于氧化铝的无定形载体、磷、活性相、以及至少一种含有氧和 / 或氮的有机化合物,所述活性相由至少一种选自第 VIB 族的金属和至少一种选自第 VIII 族的金属构成,所述第二催化剂根据包含下列步骤的方法制备:

i) 令至少一种选自第 VIB 族的金属的组分、至少一种选自第 VIII 族的金属的组分、磷和至少一种含有氧和 / 或氮的有机化合物与载体接触,以获得催化剂前体,

ii) 在低于 200°C 的温度下干燥获自步骤 i) 的所述催化剂前体,而不进行随后的煅烧;以获得加氢处理过的流出物。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,对于步骤 a) 或 b) 的催化剂,所述选自第 VIB 族的金属选自钼、钨和这两种元素的混合物,所述选自第 VIII 族的金属选自钴、镍和这两种元素的混合物。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,对于步骤 a) 或 b) 的催化剂,选自第 VIB 族的金属的量是基于催化剂总重量计 5 重量 % 至 40 重量 % 范围的选自第 VIB 族的金属的氧化物,选自第 VIII 族的金属的量是基于催化剂总重量计 1 重量 % 至 10 重量 % 范围的选自第 VIII 族的金属的氧化物,并且磷的量是基于催化剂总重量计 0.1 重量 % 至 10 重量 % 范围的 P_2O_5 。

4. 根据权利要求 1 至 3 之一所述的方法,其中步骤 a) 或 b) 的催化剂进一步含有至少一种选自硼和氟和硼与氟的混合物的掺杂剂。

5. 根据权利要求 1 至 4 之一所述的方法,其中所述有机化合物是选自羧酸、醇、醛、酯、胺、氨基羧酸、氨基醇、腈和酰胺的一种或多种化合物。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,其中所述有机化合物是选自以下的一种或多种化合物:乙二醇、甘油、聚乙二醇(分子量为 200 至 1500)、苯乙酮、2,4-戊二酮、戊醇、乙酸、马来酸、草酸、酒石酸、甲酸、柠檬酸和琥珀酸 -C1-C4- 二烷基酯。

7. 根据权利要求 5 所述的方法,其中所述有机化合物至少包含琥珀酸 -C1-C4- 二烷基酯与乙酸的组合,或其中所述有机化合物至少包含柠檬酸。

8. 根据权利要求 1 至 7 之一所述的方法,其中步骤 a) 或 b) 的催化剂还已经经受硫化步骤。

9. 根据权利要求 1 至 8 之一所述的方法,其中所述进料中碱性氮的量为 60 ppm 或更大。

10. 根据权利要求 1 至 9 之一所述的方法,其中步骤 a) 和 b) 各自在 200°C 至 450°C 范围的温度下、在 0.5 至 30 MPa 范围的压力下、在 0.1 至 20 h^{-1} 范围的时空速下并以 50 L/L 至 2000 L/L 范围的表示为每体积液体进料在正常温度和压力条件下测得的氢体积的氢 / 进料比进行。

11. 根据权利要求 1 至 10 之一所述的方法,其中步骤 a) 在占据体积 V1 的含有第一催化剂的第一区域中进行,步骤 b) 在占据体积 V2 的含有第二催化剂的第二区域中进行,对第一和第二区域而言,体积的分布, V1/V2, 各自在 10 体积 % /90 体积 % 至 50 体积 % /50 体积 % 的范围。

12. 根据权利要求 1 至 11 之一所述的方法,其中步骤 b) 的步骤 i) 包含连续的下列步骤:

i') 用至少一种溶液浸渍基于氧化铝的无定形载体以获得经浸渍的载体,所述溶液含有至少一种选自第 VIB 族的金属、至少一种选自第 VIII 族的金属和所述磷;

i'') 在低于 180°C 的温度下干燥步骤 i') 中获得的经浸渍的载体而不进行后继的煅烧以获得干燥的经浸渍的载体;

i''') 用包含至少一种含有氧和 / 或氮的有机化合物的浸渍溶液浸渍步骤 i'') 中获得的干燥的经浸渍的载体以获得经浸渍的催化前体;

i''''') 令步骤 i''') 中获得的经浸渍的催化前体熟化以获得所述催化剂前体。

13. 根据权利要求 1 至 12 之一所述的方法,其中步骤 a) 中获得的流出物经受分离步骤以分离重质馏分和含有步骤 a) 过程中生成的 H₂S 和 NH₃ 的轻质馏分,所述重质馏分随后引入到步骤 b) 中。

14. 实现根据权利要求 1 至 13 所述的加氢处理方法的加氢裂化方法,其中在氢的存在下和在加氢裂化运行条件下令所述加氢处理的流出物与至少一种加氢裂化催化剂接触以获得加氢裂化的流出物。

15. 实现根据权利要求 1 至 13 所述的加氢处理方法的流化催化裂化方法,其中在催化裂化运行条件下令所述加氢处理的流出物与至少一种催化裂化催化剂接触以获得裂化的流出物。

采用催化剂串联的减压馏分油加氢处理法

技术领域

[0001] 本发明涉及加氢裂化方法和催化裂化方法的领域,更特别涉及使用催化剂串联的用于减压馏分油(vacuum distillate)型进料的加氢处理类型方法的预处理。该方法的目的在于生产脱硫和脱氮的减压馏分油。本发明的加氢处理方法特别适于含高氮水平的进料的加氢处理。

背景技术

[0002] 加氢裂化方法可用于将油馏分,特别是减压馏分油(VD)转化为更可升级的更轻质产品(汽油、中间馏分油)。减压馏分油含有不等量的各种污染物(特别是含硫、含氮化合物);因此,必须在加氢裂化步骤之前对该进料进行加氢处理的步骤,所述加氢裂化步骤可适用于破坏C-C键并生产预期的轻质馏分。对于预期用于催化裂化方法的进料存在同样的问题。

[0003] 加氢处理步骤,通常称为加氢裂化预处理的目的在于提纯该进料,而不过多改变其平均分子量。特别地,意在消除含于其中的含硫或含氮化合物。其针对的主要反应是加氢脱硫、加氢脱氮和芳烃加氢。在B. S Clausen、H. T. Topsøe和F. E. Massoth在著作Catalysis Science and Technology,第11卷(1996),Springer-Verlag中的文章中特别充分描述了加氢处理催化剂的组成和应用。基于来自第VIB和VIII族的金属的硫化物,该加氢处理催化剂通常具有加氢脱硫功能和氢化功能。

[0004] 向加氢处理催化剂中加入有机化合物以改善它们的活性是目前本领域技术人员公知的。许多专利保护各种范围的有机化合物的应用,如一元醇、二元醇或多元醇,其可以被醚化(WO 96/41848、WO 01/76741、US 4012340、US 3954673、EP 0601722)。用C2-C14单酯改性的催化剂描述在专利申请EP 466568和EP 1046424中。

[0005] 其它专利显示,在同一反应器中催化剂的特定串联可能是有利的。

[0006] 因此,专利申请US 2011/0079542公开了与100%参比催化剂相比,在床的前部用具有较低活性的催化剂替换一部分参比HDS催化剂没有改变整个装料的性能,因为在催化床的同一部分,反应发生在非耐受的含硫物类上,不需要高性能催化剂。

[0007] 专利EP 0651041公开了将具有不同粒子形状的催化剂床串联连接在一起的优点。

发明内容

[0008] 本发明涉及通过使用至少两种不同类型的催化剂的特定串联加氢处理减压馏分油型进料的方法,其与使用仅与这两种类型的催化剂之一相同数量和相同操作条件的加氢处理方法相比可以提高该加氢处理过程的整体活性和整体稳定性。

[0009] 术语“加氢处理”指的是尤其包括加氢脱硫(HDS)、加氢脱氮(HDN)和芳烃加氢(HDA)的反应。

[0010] 根据本发明的方法,进料初始与第一类型的催化剂接触,所述第一类型催化剂包

含磷和以其氧化物形式存在的活性相,即所述第一催化剂采用在浸渍金属盐后包括至少一个煅烧步骤的方法来制备。该第一类型的催化剂称为“氧化物形式的催化剂”或“经煅烧的催化剂”。

[0011] 该进料随后与第二类型的催化剂接触,所述第二类型的催化剂通过引入磷、活性相和含有氧和 / 或氮的有机化合物并随后通过干燥步骤而不进行后继煅烧来制备。应注意的是,该第二类型的催化剂不经受煅烧,因此活性相并非以其氧化物形式存在。该第二类型催化剂称为“含添加剂的催化剂”。

[0012] 更特别地,本发明涉及加氢处理以超过 250 重量 ppm、优选超过 500 重量 ppm 的量含有含氮化合物并具有超过 380°C 的加权平均温度的烃进料的方法,所述方法包括下列步骤:

a) 在氢的存在下,令所述烃进料与至少一种第一催化剂接触,所述第一催化剂包含基于氧化铝的无定形载体、磷、由氧化物形式的至少一种选自第 VIB 族的金属和氧化物形式的至少一种选自第 VIII 族的金属构成的活性相,所述第一催化剂根据包含至少一个煅烧步骤的方法制备;

b) 在氢的存在下,令步骤 a) 中获得的流出物与至少一种第二催化剂接触,所述第二催化剂包含基于氧化铝的无定形载体、磷、由至少一种选自第 VIB 族的金属和至少一种选自第 VIII 族的金属构成的活性相、以及至少一种含有氧和 / 或氮的有机化合物,所述第二催化剂根据包含下列步骤的方法制备:

i) 令至少一种选自第 VIB 族的金属的组分、至少一种选自第 VIII 族的金属的组分、磷和至少一种含有氧和 / 或氮的有机化合物与载体接触,以获得催化剂前体,

ii) 在低于 200°C 的温度下干燥获自步骤 i) 的所述催化剂前体,而不进行随后的煅烧;以获得加氢处理过的流出物。

[0013] 已经观察到,与不含添加剂的催化剂相比,尽管含有添加剂的有机化合物的催化剂通常具有改善的加氢处理能力,但这些催化剂比不含添加剂的催化剂容易被含氮分子,特别是被进料中所含的碱性含氮分子抑制。这种抑制的后果是含添加剂的催化剂的活性与稳定性随着时间而降低,由此降低了它们的加氢处理能力。

[0014] 申请人已经开发了一种用于加氢处理减压馏分油型进料的方法,包括催化剂的串联,其可用于首先在其氧化物形式的催化剂(经煅烧的催化剂)上进行加氢处理,所述氧化物形式的催化剂具有好的加氢脱硫和加氢脱氮活性。该第一类型的催化剂特别较少地被耐受的(refractory)碱性含氮分子抑制,因此在加氢脱氮中比含有添加剂的催化剂更具有活性。这意味着可以在本发明的方法的第一步骤中进行剧烈的加氢脱氮,由此缓解与离开该第一步骤的流出物接触的第二步骤的含添加剂的催化剂。随后通过令已经脱除其大部分含氮分子及其一部分含硫分子的进料与含添加剂的催化剂接触来继续进行该加氢处理,所述含添加剂的催化剂在 HDN 和 HDS 中特别活跃,因此能够完成该加氢处理。由于进料在与含添加剂的催化剂接触之前与氧化物形式的催化剂接触,所述含添加剂的催化剂较少被含氮分子抑制,因此随着时间更具有活性并且是稳定的。该特定串联由此可以用在 HDN 中高度活性的氧化物形式的催化剂保护对 HDS/HDN 高度活性的含添加剂的催化剂,由此与仅含有含添加剂的催化剂的催化体系相比可以提高该催化串联的整体活性和整体稳定性。由此,提高了整体活性,因为可以提高时空速(每单位时间可以处理的进料的体积),或者,可替代

地,可以使用更少的催化剂处理相同体积的进料。此外,由于活性提高,可以降低为获得所需氮含量所必须的温度。类似地,整体稳定性提高,因为循环时间更长。

[0015] 本发明的加氢处理方法特别适于加氢处理包含高有机氮含量的进料,如获自催化裂化、获自焦化器或获自减粘裂化的进料。

[0016] 本发明的方法可用于制造加氢处理过的烃馏分,即,不含含硫和含氮化合物。加氢处理后含氮化合物的量通常为 300 ppm 的氮或更低、优选低于 200 ppm、高度优选低于 100 ppm。当用于本文剩余部分时,术语“ppm 的氮(或硫)”指的是对于元素氮(或元素硫)的重量 ppm,与含有该氮(或硫)的有机分子无关。优选地,在本发明的方法中,加氢脱硫转化率超过 95%,优选超过 98%。优选地,在本发明的方法中,该加氢脱硫转化率超过 90%,优选超过 95%。

[0017] 在一个方案中,对于步骤 a) 或 b) 的催化剂,选自第 VIB 族的金属选自钼、钨和这两种元素的混合物,选自第 VIII 族的金属选自钴、镍和这两种元素的混合物。

[0018] 在一个方案中,对于步骤 a) 或 b) 的催化剂,选自第 VIB 族的金属的量是基于催化剂总重量计 5 重量%至 40 重量%范围的选自第 VIB 族的金属的氧化物,选自第 VIII 族的金属的量是基于催化剂总重量计 1 重量%至 10 重量%范围的选自第 VIII 族的金属的氧化物,并且磷的量是基于催化剂总重量计 0.1 重量%至 10 重量%的 P_2O_5 。

[0019] 在一个方案中,步骤 a) 或 b) 的催化剂进一步含有至少一种选自硼和氟和硼与氟的混合物的掺杂剂。

[0020] 在一个方案中,该有机化合物是选自羧酸、醇、醛、酯、胺、氨基酸、氨基醇、腈或酰胺的一种或多种;优选其为选自以下的一种或多种:乙二醇、甘油、聚乙二醇(分子量为 200 至 1500)、苯乙酮、2,4-戊二酮、戊醇、乙酸、马来酸、草酸、酒石酸、甲酸、柠檬酸和琥珀酸-C1-C4-二烷基酯;特别优选地,其至少包含琥珀酸-C1-C4-二烷基酯与乙酸的组合。根据另一特别优选的方案,该有机化合物至少包含柠檬酸。

[0021] 在一个方案中,步骤 a) 或 b) 的催化剂已经经受硫化步骤。在一个方案中,进料中碱性氮的量为 60 ppm 或更大。

[0022] 在一个方案中,步骤 a) 和 b) 各自在 200°C 至 450°C 范围的温度下、在 0.5 至 30 MPa 范围的压力下、在 0.1 至 20 h^{-1} 范围的时空速下并有利地以 50 L/L 至 2000 L/L 范围的表示为每体积液体进料在正常温度与压力条件下测得的氢体积的氢/进料比进行。

[0023] 在一个方案中,步骤 a) 在占据体积 V1 的含有第一催化剂的第一区域中进行,步骤 b) 在占据体积 V2 的含有第二催化剂的第二区域中进行,体积的分布, V1/V2, 对第一和第二区域各自为 10 体积%/90 体积%至 50 体积%/50 体积%。

[0024] 在一个方案中,步骤 b) 的步骤 i) 包含连续的下列步骤:

i') 用至少一种溶液浸渍基于氧化铝的无定形载体以获得经浸渍的载体,所述溶液含有至少一种选自第 VIB 族的金属、至少一种选自第 VIII 族的金属和所述磷;

i'') 在低于 180°C 的温度下干燥步骤 i') 中获得的经浸渍的载体而不进行后继的煅烧以获得干燥的经浸渍的载体;

i''') 用浸渍溶液浸渍步骤 i'') 中获得的干燥的经浸渍的载体以获得经浸渍的催化前体,所述浸渍溶液包含至少一种含有氧和/或氮的有机化合物;

i''''') 令步骤 i''') 中获得的经浸渍的催化前体熟化以获得所述催化剂前体。

[0025] 在一个方案中,步骤 a)中获得的流出物经受分离步骤以分离重质馏分和含有在步骤 a)过程中生成的 H₂S 和 NH₃的轻质馏分,所述重质馏分随后引入到步骤 b)中。

[0026] 本发明还涉及采用本发明的加氢处理方法的加氢裂化方法,其中在氢的存在下和在加氢裂化运行条件下令所述加氢处理的流出物与至少一种加氢裂化催化剂接触以获得加氢裂化的流出物。

[0027] 本发明还涉及采用本发明的加氢处理方法的流化床催化裂化方法,其中在催化裂化运行条件下令所述加氢处理的流出物与至少一种催化裂化催化剂接触以获得裂化的流出物。

[0028] 发明详述

进料和运行条件

根据本发明的加氢处理方法处理的烃进料具有超过 380°C 的加权平均温度(WAT)。WAT 由进料体积的 5%、50% 和 70% 蒸馏时的温度根据下式确定: $WAT = (T_{5\%}) + 2 \times T_{50\%} + 4 \times T_{70\%} / 7$ 。该 WAT 由模拟蒸馏值计算。该进料的 WAT 超过 380°C 并优选低于 600°C,更优选低于 580°C。处理的烃进料通常具有 250°C 至 600°C、300°C 至 580°C 范围的馏程。

[0029] 在本文的剩余部分中,我们将采用称呼这种进料减压馏分油的惯例,但是这种称呼事实上完全不是限制性的。含有硫和作为加氢处理抑制剂的含氮化合物并具有类似于减压馏分油馏分的 WAT 的任何烃进料均可用于本发明的方法中。该烃进料可以具有任何化学性质,即该烃进料可以具有化学族的任何分布,特别是链烷烃、烯烃、环烷烃和芳烃。

[0030] 所述烃进料包含有机含氮和 / 或含硫分子。该含氮有机分子例如是碱性的,如胺、苯胺类、吡啶类、吡啶类、喹啉类及其衍生物,或是中性的,如吡咯类、咪唑类、呋唑类及其衍生物。特别地,其为抑制加氢处理催化剂,特别是含添加剂的催化剂的碱性含氮分子。

[0031] 该氮含量为 250 ppm 或更高,优选在 500 至 10000 重量 ppm 的范围,更优选在 700 至 4000 重量 ppm 的范围和再更优选在 1000 至 4000 重量 ppm 的范围。碱性氮含量是总氮含量(氮)的至少四分之一。碱性氮含量通常为 60 ppm 或更高,更优选在 175 至 1000 重量 ppm 的范围和再更优选在 250 至 1000 重量 ppm 的范围。

[0032] 进料中的硫含量通常在 0.01 重量 % 至 5 重量 % 的范围,优选在 0.2 重量 % 至 4 重量 % 的范围和更优选在 0.5 重量 % 至 3 重量 % 的范围。

[0033] 所述烃进料可以有利地任选含有金属,特别是镍和钒。使用本发明的加氢裂化方法处理过的所述烃进料的累积镍和钒含量优选低于 1 重量 ppm。

[0034] 所述烃进料的沥青质含量通常低于 3000 ppm,优选低于 1000 ppm,更优选低于 200 ppm。

[0035] 该处理过的进料通常含有树脂;该树脂含量优选超过 1 重量 %,优选超过 5 重量 %。根据 ASTM 标准 D 2007-11 测量树脂含量。

[0036] 所述烃进料有利地选自 LCO 或 HCO (轻循环油或重循环油) (获自催化裂化单元的轻质或重质柴油),减压馏分油,例如获自原油直馏或获自转化单元如催化裂化、焦化器或减粘裂化单元的柴油,获自芳烃抽提单元、润滑油基础油或获自溶剂脱蜡润滑油基础油的进料,获自常压渣油和 / 或真空渣油和 / 或脱沥青油的固定床或沸腾床脱硫或加氢转化的工艺的馏出物,或者实际上该进料可以是脱沥青油或包含植物油或可以衍生自由生物质获得的进料的转化。根据本发明的加氢裂化方法处理的所述烃进料还可以是如上所述的进料

的混合物。

[0037] 本发明的方法可以在一个、两个或多个反应器中进行。其通常以固定床模式进行。

[0038] 当本发明的方法在两个反应器中进行时,步骤 a)可以在该进料穿过的第一反应器中进行,随后步骤 b)可以在放置在第一反应器下游的第二反应器中进行。任选地,离开第一反应器的来自步骤 a)的流出物可以经历分离步骤以分离尤其含有步骤 a)中的在加氢处理过程中形成的 H_2S 与 NH_3 的轻质馏分与含有部分加氢处理过的烃类的重质馏分。随后将分离步骤后获得的重质馏分引入到第二反应器中,以进行本发明的方法的步骤 b)。该分离步骤可以通过蒸馏、闪蒸分离或本领域技术人员已知的任何其它方法来进行。

[0039] 当该方法在单一反应器中进行时,步骤 a)在占据体积 V_1 的含有第一催化剂的第一区域中进行,步骤 b)在占据体积 V_2 的含有第二催化剂的第二区域中进行。含有步骤 a)的氧化物形式的催化剂的第一区域相对于该区域的总体积的体积百分比优选为至少 10 体积%。调节含有步骤 a)的氧化物形式的催化剂的第一区域的体积百分比,以使抑制性含氮化合物(称为碱性化合物)的转化率最大化。体积的分布, V_1/V_2 ,在第一和第二区域中分别优选为 10 体积%/90 体积%至 50 体积%/50 体积%。

[0040] 用于形成步骤 a)或 b)的催化剂的活性相的选自第 VIB 族或第 VIII 族的金属在各步骤 a)或 b)中可以相同或不同。

[0041] 本发明的加氢处理方法的步骤 a)或 b)中使用的运行条件通常如下:温度有利地为 $200^{\circ}C$ 至 $450^{\circ}C$,优选 $300^{\circ}C$ 至 $400^{\circ}C$,压力有利地为 0.5 至 30 MPa,优选 5 至 20 MPa,时空速(定义为每小时进料的体积流速对催化剂体积的比)有利地为 0.1 至 $20\ h^{-1}$,优选 0.2 至 $5\ h^{-1}$,表示为每体积液体进料在正常温度与压力条件下测得的氢体积的氢/进料比有利地为 50 L/L 至 2000 L/L。步骤 a)和 b)中的运行条件可以相同或不同。优选是相同的。

[0042] 步骤 a):采用氧化物形式的催化剂的加氢处理

在本发明的方法的步骤 a)中,在氢的存在下,令所述烃进料与至少一种第一催化剂接触,所述第一催化剂包含基于氧化铝的无定形载体、磷、和由氧化物形式的至少一种选自第 VIB 族的金属和氧化物形式的至少一种选自第 VIII 族的金属构成的活性相,所述第一催化剂采用包含至少一个煅烧步骤的方法制备。

[0043] 本发明的步骤 a)中使用的催化剂由基于氧化铝的无定形载体、磷和由氧化物形式的至少一种选自第 VIB 族的金属和氧化物形式的至少一种选自第 VIII 族的金属构成的活性相组成。

[0044] 通常,选自第 VIB 族的金属和选自第 VIII 族的金属的总量为相对于催化剂总重量超过 6 重量%,优选在 10 重量%至 50 重量%范围的选自第 VIB 和 VIII 族的金属的氧化物。

[0045] 选自第 VIB 族的金属的量为相对于催化剂总重量在 5 重量%至 40 重量%范围,优选在 8 重量%至 35 重量%范围,更优选在 10 重量%至 30 重量%范围的选自第 VIB 族的金属的氧化物。

[0046] 选自第 VIII 族的金属的量为相对于催化剂总重量在 1 重量%至 10 重量%范围,优选在 1.5 重量%至 9 重量%范围,更优选在 2 重量%至 8 重量%范围的选自第 VIII 族的金属的氧化物。

[0047] 存在于用于本发明的加氢处理方法中的催化剂的活性相中的选自第 VIB 族的金属优选选自钼、钨和这两种元素的混合物;高度优选地,选自第 VIB 族的金属为钼。

[0048] 存在于用于本发明的加氢处理方法中的催化剂的活性相中的选自第 VIII 族的金属优选选自钴、镍和这两种元素的混合物。高度优选地,选自第 VIII 族的金属为镍。

[0049] 优选地,步骤 a)中使用的催化剂的活性相选自下列元素组合:镍-钼、镍-钴-钼、镍-钨或镍-钼-钨。高度优选地,步骤 a)中使用的催化剂的活性相是元素镍和钼的组合。

[0050] 氧化物形式的催化剂中选自第 VIII 族的金属对选自第 VIB 族的金属的摩尔比优选在 0.1 至 0.8 的范围,优选在 0.15 至 0.6 的范围,更优选在 0.2 至 0.5 的范围。

[0051] 步骤 a)的所述催化剂还包含磷作为掺杂剂。该掺杂剂是一种添加的元素,其本身不具有任何催化特性,但其提高所述活性相的催化活性。

[0052] 用于步骤 a)的所述催化剂中磷的量优选在 0.1 重量%至 10 重量%范围的 P_2O_5 ,优选在 0.2%至 8 重量%范围的 P_2O_5 ,更优选在 0.3%至 8 重量%范围的 P_2O_5 。

[0053] 用于步骤 a)的催化剂中磷对选自第 VIB 族的金属的摩尔比为 0.05 或更高,优选 0.07 或更高,更优选在 0.08 至 0.5 的范围。

[0054] 本发明的步骤 a)中使用的催化剂可以有利地进一步含有至少一种选自硼和氟和硼与氟的混合物的掺杂剂。

[0055] 当所述加氢处理催化剂含有硼作为掺杂剂时,所述步骤 a)的氧化物形式的所述催化剂中的硼含量优选为在 0.1 重量%至 10 重量%范围的氧化硼,优选 0.2 重量%至 7 重量%范围的氧化硼,高度优选 0.2 重量%至 5 重量%范围的氧化硼。

[0056] 当所述加氢处理催化剂含有氟作为掺杂剂时,得自所述步骤 a)氧化物形式的所述催化剂中的氟含量优选为在 0.1 重量%至 10 重量%范围的氟,优选 0.2 重量%至 7 重量%范围的氟,高度优选 0.2 重量%至 5 重量%范围的氟。

[0057] 用于所述催化前体的无定形载体基于氧化铝,即,其含有超过 50% 的氧化铝,并且通常其仅含有氧化铝或如下定义的二氧化硅-氧化铝——以及任选含有金属和/或掺杂剂,其已经单独由浸渍引入(例如在载体的制备(混合,胶溶等)过程中或在其成形过程中引入)。在成形(例如通过挤出)和煅烧(通常 300°C 至 600°C 之间)后获得该载体。

[0058] 在一个优选的情况中,该无定形载体是氧化铝,优选挤出的氧化铝。优选地,该氧化铝是 γ 氧化铝。特别优选地,该载体由氧化铝构成,优选由 γ 氧化铝构成。

[0059] 在另一优选的情况中,该无定形载体是含有至少 50% 的氧化铝的二氧化硅-氧化铝。该载体中的二氧化硅含量最高为 50 重量%,通常为 45 重量%或更低,优选 40 重量%或更低。特别优选地,该载体由二氧化硅-氧化铝构成。

[0060] 该无定形载体的孔隙体积通常在 0.1 cm^3/g 至 1.5 cm^3/g 的范围,优选在 0.4 cm^3/g 至 1.1 cm^3/g 的范围。总孔隙体积通过压汞法根据 ASTM 标准 D 4284-92 以 140° 的润湿角测得,如在 Rouquerol F.; Rouquerol J.; Singh K. 的著作“Adsorption by Powders & Porous Solids: Principle, methodology and applications”, Academic Press, 1999 中所述,例如使用来自 Micromeritics™公司的设备,型号 Autopore III™。

[0061] 该无定形载体的比表面积通常在 5 m^2/g 至 350 m^2/g 的范围,优选在 10 m^2/g 至 300 m^2/g 的范围。在本发明中该比表面积通过 BET 法测定,该方法描述在上文引用的著作中。

[0062] 所述无定形载体有利地为粉末形式,或成形为珠粒、挤出物、小球或不规则的和非球形的团聚物,其具体形状可能是粉碎步骤的结果。高度有利的是,所述载体为挤出物形式。

[0063] 用于步骤 a) 中的氧化物形式的新鲜催化剂可以使用本领域技术人员公知的任何方法制备。

[0064] 所述催化剂的选自第 VIB 族和选自第 VIII 族的金属可以有利地在各个制备阶段以多种方式引入到该催化剂中。所述选自第 VIB 族和选自第 VIII 族的金属可以有利地在所述无定形载体的成形过程中部分引入, 或优选在所述成形后引入。

[0065] 在所述无定形载体成形过程中部分引入选自第 VIB 族和选自第 VIII 族的金属的情况中, 它们可以仅在与选择作为基质的氧化铝凝胶混合时部分引入, 其余的金属随后引入。优选地, 如果在混合时部分引入选自第 VIB 族和选自第 VIII 族的金属, 则在该步骤过程中引入的选自第 VIB 族的金属的比例为引入到最终催化剂上的选自第 VIB 族的金属总量的 20% 或更少, 并且在该步骤过程中引入的选自第 VIII 族的金属的比例为引入到最终催化剂上的选自第 VIII 族的金属总量的 50% 或更少。在成形所述无定形载体后将选自第 VIB 族和选自第 VIII 族的金属至少部分或优选将其全部引入的情况中, 所述选自第 VIB 族和选自第 VIII 族的金属可以通过一次或多次过量溶液浸渍到无定形载体上, 或如优选的那样借助含有该金属的前体的水溶液或有机溶液通过一次或多次干浸渍, 优选单次干浸渍所述无定形载体有利地引入到该无定形载体上。干浸渍包括令载体与含有所述选自第 VIB 族和 / 或选自第 VIII 族的金属的至少一种前体的溶液接触, 该溶液的体积等于待浸渍的载体的孔隙体积。用于浸渍溶液的溶剂可以是水或有机化合物如醇。优选地, 使用水溶液作为该浸渍溶液。

[0066] 高度优选地, 在成形所述无定形载体后将选自第 VIB 族和选自第 VIII 族的金属借助于含有该金属的前体盐的浸渍水溶液通过干浸渍所述载体将其全部引入。选自第 VIB 族和选自第 VIII 族的金属还可以有利地使用含有该金属的前体盐的溶液通过一次或多次浸渍该无定形载体来引入。在以相应前体盐的多次浸渍引入金属的情况中, 通常在 50°C 至 180°C、优选 60°C 至 150°C 和高度优选 75°C 至 130°C 的温度下进行用于干燥该催化剂的中间步骤。

[0067] 优选地, 选自第 VIB 族的金属与选自第 VIII 族的金属同时引入, 而不考虑引入的方式。

[0068] 可以使用的钼前体是本领域技术人员公知的。例如, 在钼源中, 可使用氧化物和氢氧化物、钼酸及其盐, 特别是铵盐如钼酸铵、七钼酸铵、磷钼酸 ($H_3PMo_{12}O_{40}$) 及其盐, 以及任选硅钼酸 ($H_4SiMo_{12}O_{40}$) 及其盐。该钼源还可以是例如 Keggin、缺位 Keggin、取代 Keggin、Dawson、Anderson 或 Strandberg 类型的任何杂多化合物。优选地, 使用三氧化钼和 Keggin、缺位 Keggin、取代 Keggin 和 Strandberg 类型的杂多化合物。

[0069] 可以使用的钨前体也是本领域技术人员公知的。例如, 在钨源中, 可使用氧化物和氢氧化物、钨酸及其盐, 特别是铵盐如钨酸铵、偏钨酸铵、磷钨酸及其盐, 以及任选硅钨酸 ($H_4SiW_{12}O_{40}$) 及其盐。该钨源还可以是例如 Keggin、缺位 Keggin、取代 Keggin 或 Dawson 类型的任何杂多化合物。优选地, 使用氧化物和铵盐如偏钨酸铵或 Keggin、缺位 Keggin 或取代 Keggin 类型的杂多阳离子。

[0070] 可以使用的钴前体有利地选自例如氧化物、氢氧化物、碱式碳酸盐、碳酸盐和硝酸盐。优选使用氢氧化钴和碱式碳酸钴。

[0071] 可以使用的镍前体有利地选自例如氧化物、氢氧化物、碱式碳酸盐、碳酸盐和硝酸

盐。优选使用羟基氧化镍和碳酸镍。

[0072] 以相同的方式,磷可以有利地在制备中的多个阶段中以多种方式引入到该催化剂中。所述磷可以在所述无定形载体的成形过程中有利地引入,或优选在将其成形后引入。其例如可以刚好在将所选基质胶溶之前或刚好在此之后引入,所述基质例如且优选为氧化铝的羟基氧化铝(勃姆石)前体。其还可以有利地单独引入或作为与至少一种选自第 VIB 族和第 VIII 族的金属的混合物引入。

[0073] 优选将所述磷作为与选自第 VIB 族和第 VIII 族的金属的前体的混合物以其全部或部分通过使用含有所述金属的前体和磷前体的溶液干浸渍所述无定形载体引入到成形的无定形载体上,优选挤出形式的氧化铝或二氧化硅-氧化铝。

[0074] 优选的磷源是正磷酸, H_3PO_4 , 但是盐和酯如磷酸铵也是合适的。磷也可以与 Keggin、缺位 Keggin、取代 Keggin 或 Strandberg 型杂多阳离子形式的第 VIB 族元素同时引入。

[0075] 本发明的步骤 a) 中使用的催化剂可以有利地进一步含有至少一种选自硼和氟和硼与氟的混合物的掺杂剂。这种掺杂剂可以以与磷相同的方式在制备中的各个阶段中以多种方式引入。其可以在制备载体(包括成形)的过程中至少部分地引入。其可以有利地单独引入,或作为与磷或选自第 VIB 和 VIII 族的金属的至少一种前体的混合物引入。优选将其作为选自第 VIB 和选自 VIII 族的金属的前体和磷的混合物,通过使用含有所述金属的前体、磷前体和选自硼和 / 或氟的掺杂剂的前体的溶液干浸渍所述无定形载体,以其全部或部分引入到成形的无定形载体上,优选挤出形式的氧化铝或二氧化硅-氧化铝。

[0076] 硼源可以是硼酸,优选正硼酸 H_3BO_3 、硼酸氢铵(ammonium biborate)或五硼酸铵、氧化硼或硼酸酯。硼可以例如借助于硼酸在水 / 醇混合物中或在水 / 乙醇胺混合物中的溶液来引入。

[0077] 可以使用的氟源是本领域技术人员公知的。例如,氟阴离子可以以氢氟酸或其盐的形式引入。这些盐是与碱金属、铵或有机化合物构成的。在后一种情况中,该盐通过有机化合物与氢氟酸之间的反应有利地在反应混合物中形成。氟可以例如通过氢氟酸或氟化铵、或实际上氟化氢铵的水溶液的浸渍来引入。

[0078] 在一个优选模式中,用于制备本发明的方法的步骤 a) 的催化剂的方法包括下列步骤:

a') 将含有选自第 VIB 族的金属的至少一种前体、选自第 VIII 族的金属的至少一种前体、磷、任选另一种选自硼和 / 或氟的掺杂剂的溶液浸渍到基于氧化铝的无定形载体上;

a'') 任选地,干燥获自步骤 a') 的经浸渍的载体;

a''') 煅烧该经浸渍和任选经干燥的载体,以将该选自第 VIB 族和选自第 VIII 族的金属的前体转化为氧化物。

[0079] 根据上述方案进行浸渍步骤 a')。高度优选地,将选自第 VIB 族和选自第 VIII 族的金属、磷和任选的选自硼和 / 或氟的其它掺杂剂在成形所述无定形载体后借助含有所述金属的前体盐、磷和选自硼和 / 或氟的任选掺杂剂的浸渍水溶液通过干浸渍所述载体以其整体引入。

[0080] 步骤 a'') 的干燥通常在 $50^{\circ}C$ 至 $180^{\circ}C$ 、优选 $60^{\circ}C$ 至 $150^{\circ}C$ 和高度优选 $75^{\circ}C$ 至 $130^{\circ}C$ 范围的温度下进行。干燥通常进行 1 至 24 小时,优选 1 至 20 小时的时间。在空气中或在

惰性气氛(例如氮气)下进行干燥。

[0081] 步骤 a''') 的煅烧通常在 250°C 至 900°C、优选 350°C 至 750°C 范围的温度下进行。煅烧期通常为 0.5 小时至 16 小时、优选 1 小时至 5 小时。其通常在空气下进行。煅烧可用于将选自第 VIB 和 VIII 族的前体转化为氧化物。

[0082] 在使用前,有利地将本发明的方法的步骤 a) 中使用的氧化物形式的(经煅烧的)催化剂转化为硫化催化剂,以形成其活性物类。采用本领域技术人员公知的方法进行活化或硫化阶段,有利地在氢和硫化氢的存在下在含硫还原性气氛中进行。

[0083] 向硫化催化剂的转变优选可以在所有类型的氧化物形式的催化剂上进行,即,无论在新鲜催化剂上还是在再生催化剂上进行。

[0084] 该硫化步骤有利地以非原位或原位方式进行。硫化剂是 H₂S 气体或用于硫化该催化剂的用于活化烃进料的含有硫的任何其它化合物。所述含硫化合物有利地选自烷基二硫化物,如二甲基二硫化物(DMDS),烷基硫化物,如二甲硫、正丁基硫醇,叔壬酰基多硫化物(tertiononoylpolysulphide)类型的多硫化物化合物,或本领域技术人员已知并且可以实现催化剂的良好硫化的任何其它化合物。优选地,该催化剂在硫化剂和烃进料的存在下原位硫化。高度优选地,该催化剂在补充以二甲基二硫化物的烃进料的存在下原位硫化。

[0085] 步骤 b): 使用含添加剂的催化剂的加氢处理

根据本发明的方法的步骤 b), 使获自步骤 a) 的流出物在氢的存在下与至少一种第二催化剂接触, 所述第二催化剂包含基于氧化铝的无定形载体、磷、由至少一种选自第 VIB 族的金属和至少一种选自第 VIII 族的金属构成的活性相和至少一种含有氧和 / 或氮的有机化合物, 所述第二催化剂根据包含下列步骤的方法制备:

i) 令至少一种选自第 VIB 族的金属的组分、至少一种选自第 VIII 族的金属的组分、磷和至少一种含有氧和 / 或氮的有机化合物与所述载体接触, 以获得催化剂前体,

ii) 在低于 200°C 的温度下干燥获自步骤 i) 的所述催化剂前体, 而不进行随后的煅烧。

[0086] 本发明的步骤 b) 中使用的催化剂由基于氧化铝的无定形载体、磷、由至少一种选自第 VIB 族的金属和至少一种选自第 VIII 族的金属构成的活性相以及含有氧或氮的有机化合物组成。步骤 b) 中使用的催化剂是称为含添加剂的催化剂的催化剂。在其制备过程中, 该催化剂不经受煅烧, 即其活性相包含未转化为氧化物形式的选自第 VIB 和 VIII 族的金属。

[0087] 步骤 b) 的催化剂中选自第 VIII 族的金属和选自第 VIB 族的金属的总量以及选自第 VIII 族的金属对选自第 VIB 族的金属的摩尔比与所述用于步骤 a) 中的催化剂的范围相同。

[0088] 存在于在本发明的步骤 b) 中使用的催化剂的活性相中的选自第 VIB 族的金属优选选自钼、钨和这两种元素的混合物; 高度优选地, 所述选自第 VIB 族的金属为钼。

[0089] 存在于在本发明的步骤 b) 中使用的催化剂的活性相中的选自第 VIII 族的金属优选选自钴、镍和这两种元素的混合物。特别优选地, 所述选自第 VIII 族的金属为镍。

[0090] 优选地, 步骤 b) 中使用的催化剂的活性相选自下列元素组合: 镍 - 钼、钴 - 钼和镍 - 钴 - 钼。特别优选地, 该活性相由镍 - 钼构成。

[0091] 步骤 b) 中使用的含添加剂的催化剂还包含磷作为掺杂剂。步骤 b) 的催化剂的磷含量以及步骤 b) 的催化剂的磷对选自第 VIB 族的金属的摩尔比与与所述用于步骤 a) 中的

催化剂的范围相同。

[0092] 本发明的步骤 b) 中使用的催化剂可以有利地进一步含有至少一种选自硼和 / 或氟的掺杂剂。当步骤 b) 中使用的催化剂含有硼和 / 或氟时, 硼和 / 或氟的量与所述用于步骤 a) 中的催化剂的范围相同。

[0093] 用于步骤 b) 中使用的所述催化剂的无定形载体基于氧化铝。其描述在涉及步骤 a) 的部分中。用于步骤 b) 的含添加剂的催化剂的载体可以与步骤 a) 中使用的催化剂的载体相同或不同。

[0094] 步骤 b) 中使用的催化剂进一步含有含氧和 / 或氮的有机化合物。这种化合物是含有超过 2 个碳原子和至少一个氧和 / 或氮原子的有机化合物。

[0095] 该含氧有机化合物可以是选自羧酸、醇、醛或酯的一种或多种化合物。例如, 该含氧有机化合物可以是选自以下的一种或多种化合物: 乙二醇、甘油、聚乙二醇(分子量为 200 至 1500)、苯乙酮、2, 4- 戊二酮、戊醇、乙酸、马来酸、草酸、酒石酸、甲酸、柠檬酸和琥珀酸 -C1-C4- 二烷基酯。所用琥珀酸二烷基酯优选选自琥珀酸二甲酯、琥珀酸二乙酯、琥珀酸二丙酯和琥珀酸二丁酯。优选地, 使用的琥珀酸 -C1-C4- 二烷基酯是琥珀酸二甲酯或琥珀酸二乙酯。高度优选地, 使用的琥珀酸 -C1-C4- 二烷基酯是琥珀酸二甲酯。使用至少一种琥珀酸 -C1-C4- 二烷基酯, 优选仅一种, 和优选琥珀酸二甲酯。

[0096] 该含氮有机化合物可以选自胺。例如, 该含氮有机化合物可以是乙二胺或四甲基脲。

[0097] 该含氧和氮的有机化合物可以选自氨基酸、氨基醇、脲或酰胺。例如, 该含氧和氮的有机化合物可以是氨基三乙酸、1, 2- 环己二胺四乙酸、单乙醇胺、乙脲、N- 甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺或 EDTA。

[0098] 优选地, 该有机化合物含有氧。特别优选地, 该有机化合物至少包含琥珀酸 -C1-C4- 二烷基酯, 特别是琥珀酸二甲酯, 与乙酸的组合。根据另一特别优选的方案, 该有机化合物至少包含柠檬酸。

[0099] 根据包括下列步骤的方法制备步骤 b) 中使用的催化剂:

i) 令至少一种选自第 VIB 族的金属的组分、至少一种选自第 VIII 族的金属的组分、磷和至少一种含有氧和 / 或氮的有机化合物与载体接触, 以获得催化剂前体,

ii) 在低于 200°C 的温度下干燥获自步骤 i) 的所述催化剂前体, 而不进行随后的煅烧。

[0100] 可以以多种方式实施接触步骤 i)。根据用于制备步骤 b) 中使用的催化剂的方法的步骤 i) 的第一实施方式, 选自第 VIB 族和第 VIII 族的金属的所述组分、磷和所述有机化合物的组分通过至少一个共浸渍步骤, 优选通过干浸渍沉积在所述载体上。根据这种实施方式, 也称为“共浸渍”, 将选自第 VIB 族和第 VIII 族的金属的所述组分、磷和有机化合物同时引入到所述载体上。步骤 i) 的所述第一实施方案包括进行一个或多个共浸渍步骤, 各共浸渍步骤优选后接如下面步骤 i”) 中所述的干燥步骤。

[0101] 根据用于制备步骤 b) 中使用的催化剂的方法的步骤 i) 的第二实施方案, 令包含至少一种选自第 VIII 族的金属、至少一种选自第 VIB 族的金属、所述磷和至少所述基于氧化铝的无定形载体的至少一种催化前体与至少一种含有氧和 / 或氮的有机化合物接触。根据本发明, 所述第二实施方案是称为“后浸渍”的制备方法。根据这种方案, 使用本领域技术人员已知的方法, 优选通过干浸渍、过量浸渍或通过使用本领域技术人员公知的方法的沉

积-沉淀法在所述载体上沉积至少一种选自第VIB族的金属的组分和至少一种选自第VIII族的金属的组分和磷,来制备所述催化剂前体。选自第VIB和VIII族的金属的组分和磷可以通过一次或多次浸渍来沉积,优选后接如下面步骤i”)中所述的干燥步骤。

[0102] 根据一个特别优选的方案,根据步骤i)的第二实施方案进行步骤i)的接触,即通过后浸渍。在一种特别优选的方案中,根据US 2013/008829中描述的制备方法制备步骤b)中使用的催化剂。更精确来说,用于制备步骤b)的催化剂的方法的步骤i)可以包括下列连续步骤,这些步骤将更详细地描述如下:

i’)用至少一种溶液浸渍基于氧化铝的无定形载体,以获得经浸渍的载体,所述溶液含有至少一种选自第VIB族的金属、至少一种选自第VIII族的金属和所述磷;

i’’) 在低于180°C的温度下干燥步骤i’)中获得的经浸渍的载体而不进行后继的煅烧,以获得干燥的经浸渍的载体;

i’’)用浸渍溶液浸渍步骤i’)中获得的干燥的经浸渍的载体,以获得经浸渍的催化前体,所述浸渍溶液包含至少一种含有氧和/或氮的有机化合物;

i’’)令步骤i’’)中获得的经浸渍的催化前体熟化,以获得所述催化剂前体。

[0103] 在步骤i’)中,可以使用含有所述金属的前体的水溶液或有机溶液,通过所述基于氧化铝的无定形载体的一次或多次过量溶液浸渍,或优选通过一次或多次干浸渍和更优选通过一次干浸渍有利地将选自第VIB族和选自第VIII族的金属引入到该无定形载体上。该浸渍步骤可以以与步骤a)中描述的用于制备氧化物形式的催化剂的相同方式进行。选自第VIB族和选自第VIII族的金属的前体是描述用于步骤a)的那些。所述磷和任选的选自硼和/或氟的其它掺杂剂可以以步骤a)中所述方式引入。该磷、硼和氟前体是步骤a)中描述的那些。

[0104] 有利地在将选自第VIB族和选自第VIII族的金属和磷引入到该无定形载体之中或之上以后进行用于干燥的步骤i’),在此过程中,在50°C至180°C、优选60°C至150°C或65°C至145°C、和高度优选70°C至140°C或75°C至130°C的温度下除去溶剂(其通常为水)。用于干燥由此获得干燥的经浸渍的载体的步骤后绝不进行在超过200°C的温度下在空气中的煅烧步骤。

[0105] 优选地,在步骤i’)中,通过将包含选自第VIB族和选自第VIII族的金属与磷的前体的溶液干浸渍到已经煅烧并成形的基于氧化铝的无定形载体上来获得所述经浸渍的载体,随后在低于180°C的温度下、优选在50°C至180°C、优选60°C至150°C和高度优选75°C至130°C的温度下进行干燥。由此在步骤i’)结束时获得干燥的经浸渍的载体。

[0106] 根据步骤i’),所述干燥的经浸渍的载体用浸渍溶液浸渍,所述浸渍溶液包含至少一种含有氧和/或氮的有机化合物,优选琥珀酸-C1-C4-二烷基酯(且特别是琥珀酸二甲酯)和乙酸。在另一个方案中,步骤i’’)的浸渍溶液优选包含柠檬酸。所述包含至少所述有机化合物的浸渍溶液优选是水溶液。

[0107] 在步骤ii)的干燥前,结合在该催化剂上的含氧和/或氮的有机化合物对该催化前体的选自第VIB族的浸渍元素的摩尔比在0.05至2摩尔/摩尔的范围,优选在0.1至1.8摩尔/摩尔的范围,优选在0.15至1.5摩尔/摩尔的范围。当该有机组分是琥珀酸-C1-C4-二烷基酯(和特别是琥珀酸二甲酯)与乙酸的混合物时,所述组分有利地以符合以下条件的量引入到本发明的方法的步骤i’’)的浸渍溶液中:

•琥珀酸二烷基酯(例如二甲酯)对该催化前体的选自第 VIB 族的浸渍元素的摩尔比在 0.05 至 2 摩尔 / 摩尔的范围,优选在 0.1 至 1.8 摩尔 / 摩尔的范围,更优选在 0.15 至 1.5 摩尔 / 摩尔的范围;

•乙酸对该催化前体的选自第 VIB 族的浸渍元素的摩尔比在 0.1 至 5 摩尔 / 摩尔的范围,优选在 0.5 至 4 摩尔 / 摩尔的范围,更优选在 1.3 至 3 摩尔 / 摩尔的范围和高度优选在 1.5 至 2.5 摩尔 / 摩尔的范围。

[0108] 所述有机化合物可以有利地通过浆液浸渍或通过过量浸渍或通过干浸渍或通过本领域技术人员已知的任何其它手段在一个或多个步骤中沉积。

[0109] 根据步骤 i'''), 含有氧或氮的有机化合物通过至少一个浸渍步骤, 优选通过单个用于将浸渍溶液引入到所述干燥的催化剂前体上的步骤, 特别优选通过单个干浸渍步骤引入到所述干燥的经浸渍的载体上。

[0110] 根据本发明的制备方法的步骤 i''''), 获自步骤 i''') 的经浸渍的催化前体经受熟化步骤。其有利地在大气压下和在 17°C 至 50°C 范围的温度下进行, 通常十分钟至四十八小时范围的、优选三十分钟至五小时范围的熟化期是足够的。不排除更长的时间。由此在步骤 i''''') 结束时获得催化剂前体。

[0111] 根据本发明的制备方法的步骤 ii), 获自步骤 i) 的催化剂前体经受在低于 200°C 的温度下的干燥步骤, 而不进行随后的煅烧。

[0112] 本发明的方法的干燥步骤 ii) 有利地使用本领域技术人员已知的任何技术进行。其有利地在大气压下或在减压下进行。优选地, 该步骤在大气压下进行。

[0113] 该步骤 ii) 有利地在 50°C 至低于 200°C、优选 60°C 至 180°C 和高度优选 80°C 至 160°C 范围的温度下进行。

[0114] 步骤 ii) 有利地在使用空气或任何其它热气体的冲洗床(flushed bed)中进行。优选地, 当在固定床中进行干燥时, 所用气体是空气或惰性气体如氩气或氮气。高度优选地, 干燥在氮气的存在下在冲洗床中进行。

[0115] 优选地, 该步骤持续 30 分钟至 4 小时, 优选 1 小时至 3 小时。

[0116] 在本发明的方法的步骤 ii) 结束时, 获得干燥催化剂, 其也称为“含添加剂的催化剂”, 该添加剂不经受在空气中例如在超过 200°C 的温度下的任何后继煅烧步骤。

[0117] 在使用前, 有利的是将步骤 b) 中使用的含添加剂的催化剂转化为经硫化的催化剂以形成其活性物类。该活化或硫化阶段使用本领域技术人员已知的方法进行, 并有利地在含硫还原性气氛中在氢和硫化氢的存在下进行。

[0118] 在本发明的方法的步骤 ii) 结束时, 获得的所述含添加剂的催化剂由此有利地经受硫化步骤 iii), 而不进行中间的煅烧步骤。

[0119] 有利地非原位或原位硫化所含添加剂的催化剂。使用与步骤 a) 中所述用于氧化物形式的催化剂相同的硫化试剂。

[0120] 当原位进行硫化时, 步骤 b) 的催化剂的硫化有利地与步骤 a) 的催化剂的硫化同时进行。

[0121] 本发明的方法在加氢裂化方法中的应用

本发明的加氢处理方法有利地作为加氢裂化方法中, 更特别作为称为“一次通过(once-through)”法的加氢裂化方法中或在称为“两步”法的加氢裂化方法中的预处理进

行。该加氢裂化方法可用于将油馏分,特别是减压馏分油(VD)转化为可以更容易地升级的更轻质的产品(汽油、中间馏分油)。

[0122] “一次通过”加氢裂化方法首先通常包括剧烈的加氢处理,其意在将进料送至加氢裂化催化剂之前对进料进行剧烈的加氢脱氮和脱硫。当所述加氢裂化催化剂包含含有沸石晶体的载体时,所述一次通过加氢裂化方法特别有利。进料的剧烈的加氢处理仅造成进料有限地转化为更轻质的馏分,该转化仍不充分,因此必须在更有活性的加氢裂化催化剂上完成。但是,要注意的是,在各种催化床之间不进行流出物的分离:将离开加氢处理催化床的所有流出物喷射到含有所述加氢裂化催化剂的催化床上,然后分离所形成的产物。这种加氢裂化具有以下方案的变体:其涉及将未转化的馏分再循环到至少一个催化加氢裂化床,以更剧烈地转化该进料。有利地,包含步骤 a) 和 b) 的特定串联的本发明的加氢处理方法在一次通过加氢裂化方法中在加氢裂化催化剂的上游进行。这也意味着可以限制预处理步骤结束时有机氮的量,以保护基于沸石的对有机氮高度敏感的加氢裂化催化剂。

[0123] “两步”加氢裂化方法包括类似于“一次通过”法的第一步骤,其意在进行进料的加氢处理,但也意在获得后者的通常为大约 40% 至 60% 的转化。获自第一步骤的流出物随后通常通过蒸馏进行分离,通常称为中间分离,该分离意在将转化产物与未转化馏分分离。在本发明的两步加氢裂化方法的第二步骤中,仅处理进料在第一步骤过程中未转化的馏分。该分离意味着本发明的两步加氢裂化方法对中间馏分油(煤油+柴油)比本发明的一次通过法具有更高的选择性。事实上,转化产物的中间分离避免了在加氢裂化催化剂上的该第二步骤中“过度裂化”为石脑油和气体。此外,应当注意,在该第二步骤中处理的进料的未转化馏分通常含有极少量的 NH_3 以及含氮有机化合物,通常低于 20 重量 ppm 或甚至低于 10 重量 ppm。

[0124] 所述第一步骤在本发明的催化剂的特定串联和加氢裂化催化剂的存在下进行,以进行加氢处理和通常大约 40% 至 60% 的转化。本发明的催化剂的特定串联的催化床有利地在加氢裂化催化剂的上游。所述第二步骤通常在加氢裂化催化剂的存在下进行,所述加氢裂化催化剂具有与进行所述第一步骤的催化剂不同的组成。

[0125] 该加氢裂化方法通常在 250°C 至 480°C、有利地在 320°C 至 450°C、优选 330°C 至 435°C 范围的温度下,在 2 至 25 MPa、优选在 3 至 20 MPa 范围的压力下进行,时空速(进料的体积流速除以催化剂体积)在 0.1 至 20 h^{-1} , 优选 0.1 至 6 h^{-1} , 更优选 0.2 至 3 h^{-1} 的范围,并且引入的氢的量使得氢的升数/烃的升数的体积比在 80 至 5000 L/L, 通常这 100 至 2000 L/L 的范围。

[0126] 该加氢裂化催化剂是双官能类型的:它们结合了酸官能和加氢脱氢官能。酸官能通过多孔载体提供,其表面积通常为 150 至 800 m^2/g 不等并具有表面酸性,如卤化的氧化铝(特别是氯化或氟化的)、硼和氧化铝的组合、无定形或结晶的介孔硅铝酸盐和分散在氧化物粘合剂中的沸石。加氢脱氢官能通过活性相的存在提供,所述活性相基于至少一种选自元素周期分类的第 VIB 族的金属和任选至少一种选自第 VIII 族的金属。最广泛使用的配制品具有镍-钼(NiMo)和镍-钨(NiW)类型,和较少见具有钴-钼(CoMo)类型。在制备后,该加氢脱氢官能通常为氧化物形式。在 HCK 催化剂中形成加氢脱氢相的常用方法包括使用称为“干浸渍”的技术在酸性氧化物载体上沉积至少一种选自第 VIB 族的金属和任选至少一种选自第 VIII 族的金属的分子前体并随后进行熟化、干燥和煅烧的步骤,形成了所

用金属的氧化形式。对 HCK 法有活性且稳定的形式是硫化形式,因此这些催化剂必须经受硫化步骤。这可以在于该工艺相关的单元中进行(其称为原位硫化)或在将该催化剂装入该单元之前进行(其称为非原位硫化)。

[0127] 本发明的方法在 FCC 法中的应用

或者,本发明的加氢处理方法有利地作为流化床催化裂化方法(FCC,流化催化裂化)中的预处理进行。该 FCC 法可以以本领域技术人员已知的常规方式在适于生产具有较低分子量的烃产品的裂化条件下进行。催化裂化的概述的一个实例(其首次工业应用早在 1936 年(HOUDRY 法),或对于流化催化裂化法在 1942 年)可见于 ULLMANS ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, A 18 卷, 1991, 第 61 至 64 页。

[0128] 通常,使用常规催化剂,其包含基质、任选的添加剂和至少一种沸石。沸石的量可以改变,但正常为大约 3 重量%至 60 重量%,通常为大约 6 重量%至 50 重量%并且更通常为大约 10 重量%至 45 重量%。沸石通常分散在基质中。添加剂的量通常为大约 0 至 30 重量%,常常为大约 0 至 20 重量%。基质的量补足至 100 重量%。该添加剂通常选自来自元素周期分类的第 IIA 族的金属的氧化物,例如氧化镁或氧化钙,稀土氧化物和来自第 IIA 族的金属的钛酸盐。该基质通常为二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-氧化镁、粘土或两种或多种这些产物的混合物。最广泛使用的沸石是 Y 沸石。

[0129] 裂化在基本垂直的反应器中以上升气流模式(提升管)或以下降气流模式(下行管)进行。催化剂的选择和运行条件根据处理的进料随所需产物而改变,如在 M. MARCILLY 的论文,第 990-991 页,出版于 Institut Français du Pétrole review, Nov-Dec 1975, 第 969-1006 页中所述。运行温度通常为大约 450°C 至大约 600°C,在反应器中的停留时间小于 1 分钟,通常为大约 0.1 至大约 50 秒。

[0130] 该预处理也可用于在预处理步骤结束时限制有机氮的量,以保护基于沸石的对有机氮高度敏感的催化裂化催化剂。

具体实施方式

实施例

[0131] 下列实施例证明,使用氧化物形式的催化剂/含添加剂的催化剂的串联的根据本发明的加氢处理方法与仅使用含添加剂的催化剂的方法相比具有改善的活性(特别是在 HDN 中)与改善的稳定性。

[0132] 催化剂 A、B、C 和 D 的制备:

载体制备

使用由超细扁平状勃姆石或氧化铝凝胶组成的基质。该凝胶与含有 66% 硝酸(每克干凝胶 7 重量%的酸)的水溶液混合,随后混合 15 分钟。在混合结束时,获得的糊料通过具有直径等于 1.6 毫米的圆柱形孔的模头。挤出物随后在 120°C 下干燥整夜并在每千克干燥空气含 50 克水的潮湿空气中在 600°C 下煅烧 2 小时。由此获得载体的挤出物,其具有 300 m²/g 的比表面积。X 射线衍射分析表明,该载体仅由低结晶度立方 γ 氧化铝组成。

[0133] 催化剂 A:经煅烧的 NiMoP/氧化铝催化剂

在基于镍的催化剂 A 的情况下,将镍、钼和磷添加到上述氧化铝载体中,该载体为挤出

物形式。通过将氧化钼和碱式碳酸镍(nickel hydroxycarbonate)热溶解在水溶液中的磷酸溶液中制备浸渍溶液,目的在于制造大约 4/22/5 配制品,表示为相对于最终催化剂中干物质的量镍和钼的氧化物的重量%和磷酸酐的重量%。在干浸渍后,令挤出物在水饱和气氛中熟化 8 小时,随后将其在 90°C 下干燥整夜。在 450°C 下煅烧 2 小时,得到催化剂 A。

[0134] 以氧化物形式表示的催化剂 A 的最终组成由此如下: $\text{MoO}_3 = 22.0 \pm 0.2$ (重量%), $\text{NiO} = 4.1 \pm 0.1$ (重量%) 和 $\text{P}_2\text{O}_5 = 5.0 \pm 0.1$ (重量%)。

[0135] 催化剂 B:用乙酸和琥珀酸二甲酯(DMSU)补充的 NiMoP/氧化铝催化剂

在基于镍的催化剂 B 的情况下,将镍、钼和磷添加到上述氧化铝载体中,该载体为挤出物形式。通过将氧化钼和碱式碳酸镍热溶解在水溶液中的磷酸溶液中制备浸渍溶液,目的在于获得大约 5/25/6 配制品,表示为相对于最终催化剂中干物质的量镍和钼的氧化物的重量%和磷酸酐的重量%。在干浸渍后,令挤出物在水饱和气氛中熟化 8 小时,随后将其在 90°C 下干燥整夜。随后通过含有琥珀酸二甲酯(DMSU)和乙酸(75%纯)的混合物的溶液的干浸渍补充用于催化剂 C 的干燥的经浸渍的载体。摩尔比如下: $\text{DMSU}/\text{Mo} = 0.85$ 摩尔/摩尔, $\text{DMSU}/\text{乙酸} = 0.5$ 摩尔/摩尔。接着,该催化剂在 20°C 下在空气中经受熟化步骤 3 小时,接着在冲洗床型烘箱中在 120°C 下干燥 3 小时。

[0136] 以氧化物形式表示的催化剂 B 的最终组成由此如下: $\text{MoO}_3 = 25.1 \pm 0.2$ (重量%), $\text{NiO} = 5.1 \pm 0.1$ (重量%) 和 $\text{P}_2\text{O}_5 = 6.0 \pm 0.1$ (重量%)。

[0137] 催化剂 C:用柠檬酸补充的 NiMoP/氧化铝催化剂

在基于镍的催化剂 C 的情况下,将镍、钼和磷添加到上述氧化铝载体中,该载体为挤出物形式。通过将氧化钼和碱式碳酸镍和柠檬酸热溶解在水溶液中的磷酸溶液中制备浸渍溶液,目的在于获得大约 5/25/6 配制品,表示为相对于最终催化剂中干物质的量镍和钼的氧化物的重量%和磷酸酐的重量%。表示为相对于钼的摩尔比的柠檬酸的量为:柠檬酸/Mo = 0.4 摩尔/摩尔。在干浸渍后,令挤出物在水饱和气氛中熟化 8 小时,随后它们在 90°C 下干燥整夜,随后在冲洗床型烘箱中在 140°C 下干燥 3 小时。

[0138] 以氧化物形式表示的催化剂 C 的最终组成由此如下: $\text{MoO}_3 = 22.5 \pm 0.2$ (重量%), $\text{NiO} = 4.2 \pm 0.1$ (重量%) 和 $\text{P}_2\text{O}_5 = 5.0 \pm 0.1$ (重量%)。

[0139] 催化剂 D:用柠檬酸补充的 NiMoWP/氧化铝催化剂

通过共沉淀制备二氧化硅-氧化铝粉末,具有 30% SiO_2 和 70% Al_2O_3 的组成。随后制造含有该二氧化硅-氧化铝的催化剂载体。为此,将上面制备的由二氧化硅-氧化铝组成的基质与含有 66% 硝酸(每克干凝胶 7 重量%的酸)的水溶液混合,随后混合 15 分钟。在混合结束时,获得的糊料通过具有直径为 2 毫米的三叶形孔的模头。挤出物随后在 120°C 下干燥整夜并在空气中在 550°C 下煅烧 2 小时。最后,挤出物在 750°C 下经受蒸汽处理 2 小时。这些挤出物构成了二氧化硅-氧化铝载体。通过将氧化钼、碱式碳酸镍、磷钨酸和柠檬酸热溶解在磷酸水溶液中制备浸渍溶液,目的在于获得大约 6/2/18/5 配制品,表示为相对于最终催化剂中干物质的量镍、钼和钨的氧化物的重量%和磷酸酐的重量%。表示为相对于钼的摩尔比的柠檬酸量为:柠檬酸/Mo = 0.4 摩尔/摩尔。

[0140] 以氧化物形式表示的催化剂 D 的最终组成由此如下: $\text{MoO}_3 = 6.2 \pm 0.2$ (重量%), $\text{NiO} = 2.4 \pm 0.1$ (重量%), $\text{WO}_3 = 18.1 \pm 0.1$ (重量%) 和 $\text{P}_2\text{O}_5 = 5.0 \pm 0.1$ (重量%)。

[0141] 评价在减压馏分油的加氢处理中的催化剂 A、B、C 和 D 的各种串联

使用的进料是 WAT 在 474°C 的减压馏分油 (T5%= 389°C, T50%= 468°C, T70%= 498°C)。进料的特征如下:硫 2.6 重量%,氮 1350 ppm,碱性氮 392 ppm,树脂 9.1 重量%。

[0142] 在具有固定冲洗床的等温中试反应器中进行测试,流体从底部向顶部移动。该反应器包括两个催化区,用于评价催化剂 A、B、C 和 D 的各种串联。该进料初始通过装有第一催化剂的第一区,随后通过装有第二催化剂的第二区。

[0143] 根据实施例 1 (并非按照本发明),两个催化区完全(体积的 100%)包含含添加剂的催化剂(催化剂 B)。

[0144] 根据实施例 2 (并非按照本发明),两个催化区完全(体积的 100%)包含经煅烧的催化剂(催化剂 A)。

[0145] 根据实施例 3、4 和 5 (按照本发明),第一区装有经煅烧的催化剂(催化剂 A:体积的 30%),随后第二区装有含添加剂的催化剂(催化剂 B、C 或 D:体积的 70%)。

[0146] 在用已经向其中添加 2 重量%的二甲基二硫化物的减压馏分油加压的单元中在 350°C 下的原位硫化后,在下列运行条件下进行加氢处理测试:总压力 150 巴(15 MPa),HSV 为 2 h⁻¹,H₂/进料比为 1000 升/h,温度为 380°C。

[0147] 下表显示了在反应器中获得的百分比 HDN 和 HDS,以及催化串联的稳定性。百分比 HDN 如下计算:HDN (%) = (N_{出口} - N_{入口})/N_{入口}。百分比 HDS 如下计算:HDS (%) = (S_{出口} - S_{入口})/S_{入口}。稳定性如下计算:(600 小时处的 % HDN / 300 小时处的 % HDN)。

[0148] 结果清楚地表明,“氧化物形式的催化剂/含添加剂的催化剂”串联(实施例 3、4 和 5)可用于获得与单独的“含添加剂的催化剂”的串联(实施例 1)或单独的“氧化物形式的催化剂”的串联(实施例 2)相比更高的在 HDN 中的催化活性并同时保持高 HDS,以及更高的稳定性。

[0149] 表:HDN、HDS 和稳定性

实施例	装入反应器的催化剂(第一区/第二区)	HDN (%)	HDS (%)	稳定性
1, 对比	100 体积%催化剂 B (含添加剂的 NiMoP)	93	99.8	90
2, 对比	100 体积%催化剂 A (经煅烧的 NiMoP)	84	99.8	90
3, 本发明	30 体积%催化剂 A (经煅烧的 NiMoP) + 70 体积%催化剂 B (含添加剂的 NiMoP)	96	99.8	95
4, 本发明	30 体积%催化剂 A (经煅烧的 NiMoP) + 70 体积%催化剂 C (含添加剂的 NiMoP)	94	99.9	92
5, 本发明	70 体积%催化剂 A (经煅烧的 NiMoP) + 30 体积%催化剂 D (含添加剂的 NiMoWP)	95	99.8	92