



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103270140 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 01

(21) 申请号 201180062070. 4

代理人 韦欣华 万雪松

(22) 申请日 2011. 12. 15

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C10G 3/00(2006. 01)

1005022 2010. 12. 22 FR

B01J 27/185(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

B01J 35/10(2006. 01)

2013. 06. 21

C10G 47/12(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

B01J 27/186(2006. 01)

PCT/FR2011/000651 2011. 12. 15

B01J 37/16(2006. 01)

(87) PCT国际申请的公布数据

C10G 65/12(2006. 01)

W02012/085352 FR 2012. 06. 28

B01J 27/19(2006. 01)

(73) 专利权人 IFP 新能源公司

B01J 23/847(2006. 01)

地址 法国吕埃—马迈松

B01J 27/199(2006. 01)

专利权人 法国国家科学研究中心

B01J 23/888(2006. 01)

(72) 发明人 K. 马尔尚 A. 肖蒙诺

(56) 对比文件

A. 邦迪埃勒 V. 迪福 F. 莱菲弗

FR 2931705 A1, 2009. 12. 04,

M. 巴德 S. 洛佩席尔瓦

FR 2935139 A1, 2010. 02. 26,

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

审查员 张建国

权利要求书2页 说明书25页

(54) 发明名称

使用困在介孔结构化氧化物载体中的基于杂多阴离子的催化剂对烃馏分进行加氢裂化的方法

该基质选自硅、铝、钛、锆、镓和铈以及这些元素中的至少一种的混合物的至少一种元素 Y 的氧化物, 所述基质的孔尺寸是 1.5-50nm 且具有厚度为 1-30nm 的无定形壁, 所述催化剂在用于所述方法中之前被硫化。

(57) 摘要

本发明涉及一种使用催化剂加氢裂化至少一种含烃给料的方法, 在所述含烃进料中至少 50 重量 % 的化合物的初沸点高于 340°C 且终沸点低于 540°C, 所述催化剂在它的氧化物形式下包含选自元素周期表的第 VIB 族金属、第 VIII 族金属和第 VB 族金属的至少一种金属, 其是单独或以混合物来使用的, 所述金属是以式 $(H_hX_xM_mO_y)^q$ 的至少一种多金属氧酸盐形式存在的, 其中 X 是选自磷 (P)、硅 (Si)、硼 (B)、镍 (Ni) 和钴 (Co) 的元素, 所述元素单独使用, M 是选自钒 (V)、铌 (Nb)、钽 (Ta)、钼 (Mo)、钨 (W)、镍 (Ni) 和钴 (Co) 的一种或多种元素, O 是氧, H 是氢, h 是 0-12 的整数, x 是 0-4 的整数, m 是等于 5、6、7、8、9、10、11、12 或 18 的整数, y 是 17-72 的整数, 和 q 是 1-20 的整数, 所述多金属氧酸盐存在于介孔结构化基质内,

1. 一种使用催化剂加氢裂化至少一种含烃给料的方法, 在所述含烃给料中至少 50 重量 % 的化合物的初沸点高于 340℃ 且终沸点低于 540℃, 所述催化剂在它的氧化物形式下包含选自元素周期表的第 VIB 族金属、第 VIII 族金属和第 VB 族金属的至少一种金属, 其是单独或者以混合物来使用的, 所述金属是以式 $(H_hX_xM_mO_y)^{q-}$ 的至少一种多金属氧酸盐形式存在的, 其中 X 是选自磷 (P)、硅 (Si)、硼 (B)、镍 (Ni) 和钴 (Co) 的元素, 所述元素单独使用, M 是选自钒 (V)、铌 (Nb)、钽 (Ta)、钼 (Mo)、钨 (W)、镍 (Ni) 和钴 (Co) 的一种或多种元素, O 是氧, H 是氢, h 是 0-12 的整数, x 是 0-4 的整数, m 是等于 5、6、7、8、9、10、11、12 或 18 的整数, y 是 17-72 的整数, 和 q 是 1-20 的整数, 所述多金属氧酸盐存在于介孔结构化基质内, 该基质基于至少一种元素 Y 的氧化物, 所述至少一种元素 Y 选自硅、铝、钛、锆、镓和铈以及这些元素中的至少一种的混合物, 所述基质的孔尺寸为 1.5-50nm 且具有厚度为 1-30nm 的无定形壁, 所述催化剂在用于所述方法中之前被硫化,

其中存在于所述基质中的所述多金属氧酸盐被困在所述基质的壁中。

2. 根据权利要求 1 的加氢裂化方法, 其中所述给料是减压馏出物馏分。

3. 根据权利要求 1 或 2 之一的加氢裂化方法, 其中将减压馏出物类型的所述含烃给料与选自以下其他烃馏分混合使用: 来源于催化裂化单元的流出物, 来源于催化裂化单元的轻质瓦斯油或重质馏分油, 来源于常压残留物和 / 或减压残留物的固定床或者沸腾床方法的脱硫或者加氢转化的馏出物, 来源于费 - 托合成的链烷烃流出物, 来源于减压蒸馏的流出物, 脱沥青油, 来源于煤液化方法的流出物, 来源于生物质的给料或者来源于由生物质所获得的给料的转化的流出物, 以及获自萃取芳烃的单元的芳烃萃取物和给料, 其是单独或以混合物来使用的。

4. 根据权利要求 1 或 2 之一的加氢裂化方法, 其中所述多金属氧酸盐是对应于式 $(H_hX_xM_mO_y)^{q-}$ 的化合物, 在其中 h 是 0-6 的整数, x 是可以等于 0、1 或者 2 的整数, m 是等于 5、6、7、9、10、11 或者 12 的整数, y 是 17-48 的整数, q 是 3-12 的整数, X、M、H 和 O 具有上面给出的含义。

5. 根据权利要求 1 或 2 之一的加氢裂化方法, 其中所用的多金属氧酸盐选自具有通式 $PVMO_{11}O_{40}^{4-}$ 、 $PV_2MO_{10}O_{40}^{5-}$ 、 $PV_3MO_9O_{40}^{6-}$ 、 $PV_4MO_8O_{40}^{7-}$ 、 $HPNiMO_{11}O_{40}^{6-}$ 、 $P_2MO_5O_{23}^{6-}$ 、 $Ni_2MO_{10}O_{38}H_4^{8-}$ 、 $NiMO_6O_{24}H_6^{4-}$ 、 $PMO_{12}O_{40}^{3-}$ 、 $PW_{12}O_{40}^{3-}$ 、 $PMO_3W_9O_{40}^{3-}$ 和 $PMO_6W_6O_{40}^{3-}$ 的多金属氧酸盐, 其是单独或以混合物使用的。

6. 根据权利要求 1 或 2 之一的加氢裂化方法, 其中所述多金属氧酸盐是通式 $XM_{12}O_{40}^{q-}$ 的所谓的 Keggin 杂多阴离子, 对于其来说, m/x 比等于 12, 和通式 $XM_{11}O_{39}^{q-}$ 的所谓的有孔 Keggin 杂多阴离子, 对于其来说, m/x 比等于 11, 其中元素 X 和 M 和电荷 q 具有上面给出的含义。

7. 根据权利要求 6 的加氢裂化方法, 其中所述 Keggin 杂多阴离子选自式 $PW_{12}O_{40}^{3-}$ 和 $PMO_3W_9O_{40}^{3-}$ 的杂多阴离子, 其是单独或以混合物使用的。

8. 根据权利要求 1 或 2 之一的加氢裂化方法, 其中所述催化剂包含的第 VIB 族元素的重量总含量以氧化物相对于催化剂的总重量的重量百分比表示为 2-35 重量 %。

9. 根据权利要求 1 或 2 之一的加氢裂化方法, 其中所述催化剂包含的第 VIII 族元素的重量含量以氧化物相对于催化剂的总重量的重量百分比表示为 0.1-10 重量 %。

10. 根据权利要求 1 或 2 之一的加氢裂化方法, 其中所述催化剂包含的选自磷、硼和

硅的掺杂元素的重量含量以氧化物相对于催化剂的总重量的重量百分比表示为 0.1-10 重量 %。

11. 根据权利要求 1 或 2 之一的加氢裂化方法,其中所述介孔结构化基质是由氧化硅和氧化铝的混合物构成的。

12. 根据权利要求 1 或 2 之一的方法,其中在所述催化剂的氧化物形式下,构成它的每个基本颗粒具有非球的形状。

13. 根据权利要求 1 或 2 之一的方法,其中在所述加氢裂化方法中在至少一种加氢裂化催化剂上游进行加氢处理或加氢精制所述含烃给料的预备步骤。

14. 根据权利要求 1 或 2 之一的方法,其中所述方法是在高于 200°C 的温度,高于 1MPa 的压力,0.1-20h⁻¹的空速下进行的,并且所引入的氢气的量是这样的,即,使得氢气 / 烃的体积升数之比为 80-5000L/L。

15. 根据权利要求 14 的方法,其中所述空速是 0.1-6 h⁻¹。

使用困在介孔结构化氧化物载体中的基于杂多阴离子的催化剂对馏分进行加氢裂化的方法

[0001] 本发明涉及用于加氢裂化含烃给料的方法,在所述含烃给料中至少 50 重量%的化合物的初沸点高于 340℃且终沸点低于 540℃。优选本发明的方法所用的含烃给料是减压馏出物 (vacuum distillate) (VD) 类型的给料。

[0002] 本发明的方法的目标本质上是生产对应于煤油和瓦斯馏分的中间馏出物,即,初沸点至少 150℃且终沸点最大 370℃和优选最大 340℃的馏分。

现有技术

[0003] 重质石油馏分的加氢裂化是一种非常重要的精制方法,其使得由多余的重质给料(对于其而言,很少需要提质循环 (upcycling)) 开始来生产轻质馏分如汽油、煤油和轻质瓦斯油(精炼厂需要其来调节生产至所需的结构)成为可能。某些加氢裂化方法还使得获得高度精制的残留物成为可能,其能够为油提供优异的基础。相对于催化裂化,催化加氢裂化的优点是它提供了品质非常好的中间馏出物、煤油和瓦斯油。相反,所生产的汽油具有比由催化裂化形成的汽油低得多的辛烷值。

[0004] 加氢裂化是这样一种方法,它的灵活性归因于三个主要因素,它们是:所用操作条件,所用催化剂类型,和这样的事实,即,含烃给料的加氢裂化可以在一个或两个步骤中进行。

[0005] 用于含烃给料的加氢处理和加氢裂化的催化剂的组成和使用分别详细描述在著作“Hydrocracking Science and Technology”,1996, J. Scherzer, A. J. Gruia, Marcel Dekker Inc. 和描述在 B. S. Clausen, H. T. Topsøe, F. E. Massoth 的论文中,其出现在著作“Catalysis Science and Technology”,1996,第 11 卷, Springer-Verlag 中。因此,加氢裂化方法中所用的催化剂,无论它们是打算用于加氢处理还是加氢裂化反应,通常都特征在于在基于元素周期表的 VIB 族的至少一种金属和 / 或 VIII 族的至少一种金属的活性相存在下所提供的氢化-脱氢功能。最普通的配方是钴-钼 (CoMo), 镍-钼 (NiMo) 和镍-钨 (NiW) 型的。这些催化剂可以呈散装形式(特别用于加氢处理催化剂)或者在使用不同性质的多孔固体的情况下是负载的。在后者的情况下,该多孔载体通常是无定形或低结晶的氧化物(氧化铝,铝硅酸盐等),任选地与沸石或非沸石材料相组合。在制备后,构成所述催化剂的至少一种 VIB 族金属和 / 或至少一种 VIII 族金属往往呈氧化物形式。由于用于加氢裂化和加氢处理方法的活性的、稳定的形式是硫化形式,这些催化剂必须经历硫化步骤。后者可以在所讨论的方法的单元中进行(并因此被称作原位硫化)或在将催化剂加载到所述单元之前进行(并因此被称作非原位硫化)。

[0006] 在加氢裂化催化剂的具体情况下,它们全部都是双功能类型的,组合了酸功能和上述的氢化-脱氢功能。酸功能是由载体提供的,其表面积通常是 $150-800\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和表现出表面酸度,例如卤代氧化铝(特别是氯化的或者氟化的),硼氧化物和铝氧化物的组合,无定形或者结晶的介孔铝硅酸盐,和沸石。两种功能,酸功能和氢化-脱氢功能,之间的平衡是决定加氢裂化催化剂的活性和选择性的参数之一。弱酸功能和强氢化-脱氢功能产生

低活性的催化剂,通常工作在高温,优选在大于或等于 390 或者 400℃的温度和低供料空速或 HSV(表达为待处理的给料体积/单元的催化剂体积/小时)和优选小于或等于 2 的供料空速或 HSV 下,但是对于中间馏出物具有非常良好的选择性。相反,强的酸功能和弱的氢化-脱氢功能产生这样的催化剂,其是活性的,但是对于中间馏出物(煤油和瓦斯油)具有较低的选择性。一类常规加氢裂化催化剂是基于中等酸性无定形载体的,例如介孔铝硅酸盐。这些体系被用于生产品质良好的中间馏出物和任选地基础油。这些催化剂被用于例如单步方法中。

[0007] 通常本领域技术人员已知的是在上述应用领域中良好的催化性能取决于 1) 待处理的含烃给料的性质,2) 所用方法,3) 所选择的运行操作条件和 4) 所用的催化剂。在后者的情况下,还假定了具有强催化潜力的催化剂特征在于:1) 优化的氢化-脱氢功能(相关的活性相优先分散在载体表面上,并且具有高金属含量)和 2) 在使用加氢裂化反应的方法的具体情况下,特征在于上述的所述氢化-脱氢功能和裂化功能之间的良好平衡。还应当注意的是,理想地,无论待处理的含烃给料的性质如何,所述催化剂必须能够提供用于反应物和反应产物的可接近的活性位置,同时形成高活性表面积,这导致了氧化物载体(其是所述催化剂的一个组分)的固有结构和纹理方面的特殊限制。

[0008] 用于形成加氢处理和加氢裂化催化剂的氢化-脱氢相的通常方法由以下步骤构成:通过所谓的“干浸渍”技术将至少一种 VIB 族金属和/或至少一种 VIII 族金属的分子前体沉积到氧化物载体上,随后是熟化、干燥和煅烧步骤,这导致形成所用的所述金属的氧化形式。这之后是最终的硫化步骤,其产生上述的活性氢化-脱氢相。

[0009] 已经深入研究了由这些“常规”合成方案所形成的催化剂的催化性能。具体地,已经证明,对于相对高的金属含量,作为煅烧步骤的结果形成对于硫化而言是难熔的相(烧结现象)(B. S. Clausen, H. T. Topsøe, and F. E. Massoth,来自于著作“Catalysis Science and Technology”,1996,第 11 卷, Springer-Verlag)。例如在负载在氧化铝性质的载体上的 CoMo 或者 NiMo 类型的催化剂的情况下,它们是 1) 足以用 XRD 检测到的尺寸的 MoO_3 、 NiO 、 CoO 、 CoMoO_4 或 Co_3O_4 的微晶,和/或 2) $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 CoAl_2O_4 或 NiAl_2O_4 类物质。上面三种含有元素铝的物质是本领域技术人员公知的。它们是由氧化铝载体和前体盐之间在活性氢化-脱氢相溶液中的相互作用形成的,其具体反映为从氧化铝基质中提取的 Al^{3+} 离子和所述盐之间的反应来形成式 $[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$ 的 Anderson 杂多阴离子,它们本身是对于硫化而言难熔的相的前体。全部这些物质的存在导致了相关催化剂的催化活性并非微不足道的间接损失,这是因为属于至少一种 VIB 族金属和/或至少一种 VIII 族金属的全部元素没有用于发挥它们的最大潜力,因为后者的一部分被固定在具有很低的或者没有活性的物质中。

[0010] 上述常规催化剂的催化性能因此能够特别是通过开发制备这些催化剂的新方法来提高,这使得能够:

[0011] 1) 确保氢化-脱氢相的良好分散,特别是对于高金属含量而言(例如通过控制基于过渡金属的颗粒的尺寸,保持这些颗粒在热处理后的性能等),

[0012] 2) 限制对于硫化而言难熔的物质的形成(例如通过在构成活性相的过渡金属之间获得更好的协同作用,控制活性氢化-脱氢相(和/或它的前体)与所用多孔载体之间的相互作用等),

[0013] 3) 确保反应物和反应产物的良好扩散,同时保持高的展开(developed)活性表面积(多孔载体的化学、组织和结构性能的优化)。

[0014] 本申请人的研究因此导致他如下来制备加氢裂化催化剂:通过改变作为活性相前体的金属物质的化学和结构组成,和由此改变载体与催化剂和/或它的氧化物前体的活性相之间的相互作用。具体地,本申请人的研究导致他使用多金属氧酸盐(其通式在下面说明)作为本发明的加氢裂化含烃给料方法中所用的催化剂活性相的具体氧化物前体。

[0015] 此外,因为催化剂的氧化物载体在形成高性能加氢裂化催化剂中起到了并非微不足道的作用,表现在它将诱导载体和所述催化剂和/或它的氧化物前体的活性相之间的相互作用的变化,因此本申请人还将他的研究指向了使用殊有特别纹理性能的氧化物载体来制备加氢裂化催化剂。

[0016] 本申请人因此已经证实了催化剂,在它的氧化物形式中包含困在充当载体的介孔结构化氧化物基质中的至少一种活性相前体,该前体呈下面说明的至少一种式 $(H_hX_xM_mO_y)^{q-}$ 的多金属氧酸盐的形式,相对于由不含多金属氧酸盐的常规前体所制备的催化剂表现出改进的催化活性,将所述催化剂硫化,然后用于加氢裂化至少一种含烃给料的方法中,在所述含烃进料中化合物的沸点是 340°C – 540°C 。

[0017] 本发明的一个目标是提供一种使用表现出改进的催化性能的催化剂来加氢裂化至少一种含烃给料的方法,在所述含烃进料中至少 50 重量 % 的化合物的初沸点高于 340°C 且终沸点低于 540°C ,特别是减压馏出物类型的给料。

发明内容

[0018] 本发明涉及一种使用催化剂加氢裂化至少一种含烃给料的方法,在所述含烃进料中至少 50 重量 % 的化合物的初沸点高于 340°C 且终沸点低于 540°C ,所述催化剂在它的氧化物形式下包含选自元素表的第 VIB 族金属、第 VIII 族金属和第 VB 族金属的至少一种金属,其是单独或者以混合物来使用的,所述金属是以式 $(H_hX_xM_mO_y)^{q-}$ 的至少一种多金属氧酸盐形式存在的,其中 X 是选自磷(P)、硅(Si)、硼(B)、镍(Ni)和钴(Co)的元素,所述元素单独使用,M 是选自钒(V)、铌(Nb)、钽(Ta)、钼(Mo)、钨(W)、镍(Ni)和钴(Co)的一种或多种元素,O 是氧,H 是氢,h 是 0–12 的整数,x 是 0–4 的整数,m 是等于 5、6、7、8、9、10、11、12 或 18 的整数,y 是 17–72 的整数,和 q 是 1–20 的整数,所述多金属氧酸盐存在于介孔结构化基质中,该基质基于选自硅、铝、钛、锆、镓和铈的至少一种元素 Y 和这些元素中的至少一种的混合物的氧化物,所述基质的孔尺寸是 1.5–50nm 且具有厚度为 1–30nm 的无定形壁,所述催化剂在用于所述方法中之前被硫化。

[0019] 本发明的益处

[0020] 本发明的优点之一是它在加氢裂化至少一种含烃给料的方法中(在所述含烃进料中至少 50 重量 % 的化合物的初沸点高于 340°C 且终沸点低于 540°C)使用了这样的催化剂,该催化剂同时具有特定的催化性能(这归因于存在着多金属氧酸盐)和其中困有所述多金属氧酸盐的介孔结构化氧化物基质的纹理和表面性能,。这导致了创新性的性能和所述多金属氧酸盐与所述基质的介孔结构化无机网络之间的相互作用。这些相互作用反映在沸点高于 340°C 的产物向沸点低于 340°C 的产物的提高的转化和/或反映在提高的加氢脱硫(HDS)、加氢脱氮(HDN)和加氢脱金属(HDM)。这特别是归因于通过使用其中困有所述多

金属氧酸盐的介孔结构化氧化物基质所获得的活性相的良好分散。

[0021] 本发明的说明

[0022] 给料

[0023] 可以通过本发明的加氢裂化方法来处理各种各样的给料。本发明的加氢裂化方法中所用的给料是含烃给料,在所述含烃进料中至少 50 重量 % 的化合物的初沸点高于 340℃ 且终沸点低于 540℃,优选其中至少 60 重量 %,优选其中至少 75 重量 % 和更优选其中至少 80 重量 % 的化合物的初沸点高于 340℃ 且终沸点低于 540℃。

[0024] 有利地,所述含烃给料选自减压馏出物或者 VD,来源于催化裂化单元 FCC(流体催化裂化)的流出物,来源于催化裂化单元(或者对于轻质循环油来说,LCO)轻质瓦斯油,重质馏分油(对于重质循环油来说,HCO)的,来源于费-托合成的链烷烃流出物,来源于减压蒸馏的流出物,例如 VGO(减压瓦斯油)类型的瓦斯馏分,来源于煤液化方法的流出物,来源于生物质的给料或者来源于由生物质所获得的给料的转化的流出物,和获自萃取芳烃的单元的芳烃萃取物和给料,其是单独或以混合物使用的。

[0025] 优选所述含烃给料是减压馏出物馏分。该减压馏出物馏分通常来源于原油的减压蒸馏。所述减压馏出物馏分包含芳族化合物,烯烃化合物,环烷烃化合物和/或链烷烃化合物。

[0026] 所述减压馏出物馏分有利地包含选自氮、硫和这两种元素的混合物的杂原子。当氮存在于待处理的所述给料中时,氮含量大于或等于 500ppm,优选所述含量是 500-10000ppm 重量,更优选 700-4000ppm 重量和进一步更优选 1000-4000ppm。当硫存在于待处理的所述给料中时,硫含量是 0.01-5 重量 %,优选 0.2-4 重量 % 和进一步更优选 0.5-3 重量 %。

[0027] 有利地,所述减压馏出物馏分可以任选地包含金属,特别是镍和钒。镍和钒在所述减压馏出物馏分中的累计含量优选小于 1ppm 重量。所述含烃给料中沥青质的含量通常低于 3000ppm,优选低于 1000ppm,进一步更优选低于 200ppm。

[0028] 在一种优选的实施方案中,所述减压馏出物类型或者 VD 的含烃给料可以以它本身(即,单独)使用或者与其他烃馏分混合使用,该其他烃馏分优选选自来源于催化裂化单元 FCC(流体催化裂化)的流出物,来源于催化裂化单元(或者对于轻质循环油来说,LCO)的轻质瓦斯油,重质馏分油(对于重质循环油来说,HCO),来源于原油的常压和减压蒸馏的常压残留物和减压残留物,来源于费-托合成的链烷烃流出物,来源于减压蒸馏的流出物,例如 VGO 类型(减压瓦斯油)的瓦斯油馏分,脱沥青油或 DAO,来源于煤液化方法的流出物,来源于生物质的给料或者来源于由生物质所获得的给料的转化的流出物,和获自萃取芳烃的单元的芳烃萃取物和给料,其是单独或以混合物使用的。

[0029] 在优选的情况下,当所述减压馏出物类型或者 VD 的含烃给料是与其他含烃馏分混合使用时,所述含烃馏分(单独加入或者混合加入)的存在量是所述混合物的最大 50 重量 %,优选是所述混合物的最大 40 重量 %,优选最大 30 重量 % 和更优选最大 20 重量 %。

[0030] 根据本发明,所述加氢裂化至少所述含烃给料的方法中所用的催化剂在它的氧化物形式(即,在经历硫化步骤产生硫化活性相之前)下包含选自元素周期表的 VIB 族金属, VIII 族金属和 VB 族金属的至少一种金属,其是单独或混合使用的,所述金属是以上面说明的式 $(H_nX_xM_mO_y)^q$ 的至少一种多金属氧酸盐形式存在的,所述多金属氧酸盐存在于介孔结构

氧化物基质内。

[0031] 更具体地,存在于所述基质中的所述多金属氧酸盐被困在所述基质的壁中。所述多金属氧酸盐因此不是简单的沉积(例如通过浸渍)在所述基质的孔的表面上,而是恰位于所述基质的壁内。

[0032] 所述多金属氧酸盐恰位于所述介孔结构化氧化物基质的壁内的特殊定位允许充当载体的所述基质与包含所述多金属氧酸盐的活性相和/或它的氧化物前体之间更好地相互作用。这也导致了介孔结构化氧化物基质的纹理和结构性能的更好的保持,所述多金属氧酸盐的结构和优选在最终固体的后处理之后所述杂多阴离子的更好的保持,以及所述多金属氧酸盐的分散性、耐热性和耐化学品性的改进。

[0033] 虽然语言有偏差,但是本发明所用的多金属氧酸盐在下文中定义为对应于式 $(H_hX_xM_mO_y)^q$ 的化合物,其中 X 是选自磷(P)、硅(Si)、硼(B)、镍(Ni)和钴(Co)的元素,所述元素单独使用,M是选自钒(V)、铌(Nb)、钽(Ta)、钼(Mo)、钨(W)、镍(Ni)和钴(Co)的一种或多种元素,O是氧,H是氢,h是0-12的整数,x是0-4的整数,m是等于5、6、7、8、9、10、11、12或18的整数,y是17-72的整数,和q是1-20的整数。

[0034] 优选元素M不可以是单独的镍原子或钴原子。

[0035] 本发明所定义的多金属氧酸盐包括两族化合物,异多阴离子和杂多阴离子。这两族化合物在论文 Heteropoly and Isopoly Oxometallates, Pope, Publ Springer-Verlag, 1983 中进行了定义。

[0036] 能够用于本发明的异多阴离子是通式 $(H_hX_xM_mO_y)^q$ 的多金属氧酸盐,其中 $x=0$, 其他元素具有上面给出的含义。

[0037] 优选所述异多阴离子的m个原子M是仅仅钼原子或者仅仅钨原子或者仅仅选自钒(V)、铌(Nb)和钽(Ta)的VB族原子,或者钼和钒原子的混合物(MoV),或者铌和钨原子的混合物(NbW)。

[0038] 所述异多阴离子的m个原子M也可以有利地是镍、钼和钨原子的混合物或者钴、钼和钨原子的混合物。

[0039] 优选在其中元素M是钼(Mo)的情况下,m等于7。此外优选在其中元素M是钨(W)的情况下,m等于12。

[0040] 异多阴离子 $Mo_7O_{24}^{6-}$ 和 $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$ 有利地用作本发明上下文中的活性相前体。

[0041] 所述异多阴离子有利地是通过类型 MO_4^{2-} 的氧杂阴离子彼此反应来形成的。例如,公知的是钼化合物被用于这类反应,因为取决于pH,该钼化合物在溶液中可以呈 MoO_4^{2-} 的形式或者式 $Mo_7O_{24}^{6-}$ 的异多阴离子的形式,其是根据反应: $7 MoO_4^{2-} + 8 H^+ \rightarrow Mo_7O_{24}^{6-} + 4 H_2O$ 来获得的。在其中M是钨原子的异多阴离子的情况下,反应混合物的潜在酸化(通过导致形成钨酸盐 WO_4^{2-})会导致产生 α -偏钨酸盐,比根据下面的反应浓12倍: $12 WO_4^{2-} + 18 H^+ \rightarrow H_2W_{12}O_{40}^{6-} + 8 H_2O$ 。

[0042] 能够用于本发明的杂多阴离子是式 $(H_hX_xM_mO_y)^q$ 的多金属氧酸盐,其中 $x=1, 2, 3$ 或4,其他元素具有上面给出的含义。

[0043] 该杂多阴离子通常具有其中元素X是“中心”原子和元素M是几乎总是呈八面配位的金属原子的结构,并且 $X \neq M$ 。

[0044] 优选m个原子M是仅钼原子或者仅钨原子,(或者仅选自钒(V)、铌(Nb)和钽(Ta))

的 VB 族原子,或者钼和钴原子混合物 (CoMo),或者钼和镍混合物 (NiMo),或者钨和钼原子混合物 (MoW),或者钨和镍原子混合物 (NiW)。优选 m 个原子 M 是仅钼原子,或者钼和钴原子的混合物,或者钼和镍之一或者它们的混合物 (NiMo)。优选 m 个原子 M 不会是仅镍原子,也不会是仅钴原子。

[0045] 在所述杂多阴离子的 m 个原子 M 中, VIII 族元素被 VIB 族元素和 / 或 VB 族元素部分取代。

[0046] 具体地,在其中 m 个原子 M 是钼和钴原子混合物,或者钼和镍混合物,或者钨和钴原子混合物,或者钨和镍原子混合物的情况下,钴和镍原子被钼和钨原子、优选被钼原子部分取代。

[0047] 优选元素 X 是至少一个磷原子。

[0048] 在其中 M 是钼或钨原子的情况下,该杂多阴离子有利地是通过类型 MO_4^{2-} 的氧杂阴离子围绕一个或多个类型 XO_4^{q-} 的氧杂阴离子缩聚来获得的,其中电荷 q 是用八角定则 (octet rule) 和元素 X 在元素周期表中的位置来决定的。因此消除了水分子和在所述原子之间产生了氧杂桥。这些缩合反应是通过不同的试验因素来控制的,如 pH, 物质在溶液中的浓度,溶剂性质和 m/x 比,其是元素 M 的原子数目与元素 X 的原子数目之比。

[0049] 该杂多阴离子是带负电荷的多金属氧酸盐物质。为了补偿这些负电荷,必需引入抗衡离子和更具体地阳离子。这些阳离子可以有利地是质子 H^+ 或者 NH_4^+ 类型的任何其他阳离子或者金属阳离子和特别是 VIII 族金属的金属阳离子。

[0050] 在其中抗衡离子是质子的情况下,包含杂多阴离子和至少一个质子的分子结构构成了杂多酸。能够用作本发明的活性相前体的杂多酸可以例如是磷钼酸 ($3\text{H}^+ \cdot \text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$) 或者磷钨酸 ($3\text{H}^+ \cdot \text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$)。

[0051] 在其中抗衡离子不是质子的情况下,该分子结构被称作杂多阴离子盐。它因此有利地可以受益于同一分子结构中经由使用杂多阴离子盐所获得的金属 M 和它的促进剂的结合,即,元素钴和 / 或元素镍的结合,元素钴和 / 或元素镍可以位于杂多阴离子的结构中的位置 X 中,或者被在该杂多阴离子结构中或者在抗衡离子的位置的钼和 / 或钨的至少一个原子 M 所取代。

[0052] 优选本发明所用的多金属氧酸盐是对应于式 $(\text{H}_h\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y)^{q-}$ 的化合物,其中 X 是选自磷 (P)、硅 (Si)、硼 (B)、镍 (Ni) 和钴 (Co) 的元素,所述元素单独使用, M 是选自钒 (V)、铌 (Nb)、钽 (Ta)、钼 (Mo)、钨 (W)、镍 (Ni) 和钴 (Co) 的一种或多种元素, O 是氧, H 是氢, h 是 0-6 的整数, x 是可以等于 0、1 或 2 的正数, m 是等于 5、6、7、9、10、11 或 12 的整数, y 是 17-48 的整数,和 q 是 3-12 的整数。

[0053] 根据期望的催化剂类型,非穷举的和作为一个例子,可以有利地使用这样的多金属氧酸盐,其在它们的结构中结合了基于钴和钼 (CoMo 体系),镍和钼 (NiMo 体系),镍和钨 (NiW),钼和钒 (MoV 体系),镍,钼和钒 (NiMoV 体系),磷和钼 (PMo),硅和钼 (SiMo) 的活性相。

[0054] 更优选本发明所用的多金属氧酸盐是对应于式 $(\text{H}_h\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y)^{q-}$ 的化合物,其中 h 是等于 0、1、4 或 6 的整数, x 是等于 0、1 或 2 的整数, m 是等于 5、6、10 或 12 的整数, y 是等于 23、24、38 或 40 的整数,和 q 是等于 3、4、5、6、7 或 8 的整数, X、M、H 和 O 具有上面给出的含义。

[0055] 本发明所用的优选的多金属氧酸盐有利地选自具有以下通式的多金属氧酸盐： $\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}^{4-}$ ， $\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}^{5-}$ ， $\text{PV}_3\text{Mo}_9\text{O}_{40}^{6-}$ 和 $\text{PV}_4\text{Mo}_8\text{O}_{40}^{7-}$ ， $\text{HPNiMo}_{11}\text{O}_{40}^{6-}$ ， $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$ ， $\text{Ni}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{8-}$ ， $\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{4-}$ ， $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ， $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 和 $\text{PMo}_{(11-z)}\text{W}_z\text{O}_{40}^{3-}$ ，并且 z 是1-11。本发明所用的最优选的多金属氧酸盐有利地选自具有以下通式的多金属氧酸盐： $\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}^{4-}$ ， $\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}^{5-}$ ， $\text{PV}_3\text{Mo}_9\text{O}_{40}^{6-}$ 和 $\text{PV}_4\text{Mo}_8\text{O}_{40}^{7-}$ ， $\text{HPNiMo}_{11}\text{O}_{40}^{6-}$ ， $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$ ， $\text{Ni}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{8-}$ ， $\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{4-}$ ， $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ， $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 和 $\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}^{3-}$ ， $\text{PMo}_6\text{W}_6\text{O}_{40}^{3-}$ ，其是单独或以混合物使用的。

[0056] 能够有利地用作本发明的方法所用的催化剂的活性相前体的优选的多金属氧酸盐可以是通式 $\text{XM}_6\text{O}_{24}^{q-}$ 的所谓的 Anderson 杂多阴离子，对其而言， m/x 比等于6且其中元素 X 和 M 以及电荷 q 具有上面给出的含义。因此元素 X 是选自磷(P)，硅(Si)，硼(B)，镍(Ni)和钴(Co)的元素，所述元素单独使用， M 是选自钒(V)，铌(Nb)，钽(Ta)，钼(Mo)，钨(W)，镍(Ni)和钴(Co)的一种或多种元素，和 q 是1-20、优选3-12的整数。

[0057] 所述所谓的 Anderson 杂多阴离子的具体结构描述在论文 Nature, 1937, 150, 850 中。所述所谓的 Anderson 杂多阴离子的结构包含位于同一个平面内并且通过边缘结合在一起在一起的7个八面体：在这7个八面体之外，6个八面体围绕着含有元素 X 的中心八面体。

[0058] 优选该 Anderson 杂多阴离子在它们的结构中含有钴和钼或镍和钼。式 $\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-}$ 和 $\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{4-}$ 的 Anderson 杂多阴离子是特别优选的。根据该式，在这些 Anderson 杂多阴离子中，钴和镍原子分别是所述结构的杂元素 X 。

[0059] 实际上，所述杂多阴离子在同一结构中结合了钼和钴或者钼和镍。具体地，后者使得当它们呈钴盐或镍盐形式时，可以达到所述促进剂与金属 M 的原子比，特别是(Co和/或Ni)/Mo为0.4-0.6的原子比。所述促进剂(Co和/或Ni)/Mo为0.4-0.6的这种比例对于使得加氢处理性能最大化，和特别是本发明的方法所用的加氢脱硫催化剂的性能最大化是特别优选的。

[0060] 在其中 Anderson 杂多阴离子在它的结构中包含钴和钼的情况下，可以有利地使用所述杂多阴离子的两种形式（式 $\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-}$ 的单体和式 $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-}$ 的二聚体）的混合物，两种形式是平衡的。在其中 Anderson 杂多阴离子在它的结构中包含钴和钼的情况下，所述 Anderson 杂多阴离子优选是式 $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-}$ 的二聚体。

[0061] 在其中 Anderson 杂多阴离子在它的结构中包含镍和钼的情况下，可以有利地使用所述杂多阴离子两种形式（式 $\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{4-}$ 的单体和式 $\text{Ni}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{8-}$ 的二聚体）的混合物，两种形式是平衡的。在其中 Anderson 杂多阴离子在它的结构中包含镍和钼的情况下，所述 Anderson 杂多阴离子优选是式 $\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{4-}$ 的单体。

[0062] 非常优选用于本发明中的 Anderson 杂多阴离子是式 $\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{4-}$ 和 $\text{Ni}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{8-}$ 的在它们的结构中含有镍和钼的 Anderson 杂多阴离子，其是单独或者混合的。

[0063] Anderson 杂多阴离子的盐也可以有利地用作本发明的活性相前体。所述 Anderson 杂多阴离子的盐有利地选自单体离子6-钼钴酸盐或者分别的式 $\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-} \cdot 3/2\text{Co}^{2+}$ 或 $\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-} \cdot 3/2\text{Ni}^{2+}$ （所述促进剂原子比(Co和/或Ni)/Mo是0.41)的钴或者镍盐，二聚离子十钼钴酸盐式 $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-} \cdot 3\text{Co}^{2+}$ 或者 $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-} \cdot 3\text{Ni}^{2+}$ （所述促进剂原子比(Co和/或Ni)/Mo是0.5)的钴或镍盐，离子6-钼镍酸盐式 $\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{4-} \cdot 2\text{Co}^{2+}$ 或 $\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{4-} \cdot 2\text{Ni}^{2+}$ （所述促进剂原子比(Co和/或Ni)/Mo是0.5)的钴或镍盐，和二聚离子十钼镍酸盐式 $\text{Ni}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{8-} \cdot 4\text{Co}^{2+}$ 或者 $\text{Ni}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{8-} \cdot 4\text{Ni}^{2+}$ （所述促进剂原子比(Co和/或Ni)/Mo是0.6)

的钴或镍盐。

[0064] 非常优选用于本发明中的 Anderson 杂多阴离子的盐选自在它们的结构中含有镍和钼的杂多阴离子式 $\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{4-} \cdot 2\text{Co}^{2+}$, $\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{4-} \cdot 2\text{Ni}^{2+}$, $\text{Ni}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{8-} \cdot 4\text{Co}^{2+}$ 和 $\text{Ni}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{8-} \cdot 4\text{Ni}^{2+}$ 的盐, 其是单独或混合的。

[0065] 其他优选的多金属氧酸盐 (其能够有利地用作本发明的方法所用的催化剂的活性相前体) 是通式 $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{q-}$ 的所谓的 Keggin 杂多阴离子 (对其而言, m/x 比等于 12) 和通式 $\text{XM}_{11}\text{O}_{39}^{q-}$ 的所谓的有孔 Keggin 杂多阴离子 (对其而言, m/x 比等于 11), 并且其中元素 X 和 M 和电荷 q 具有上面给出的含义。因此 X 是选自磷 (P), 硅 (Si), 硼 (B), 镍 (Ni) 和钴 (Co) 的元素, 所述元素单独使用, M 是选自钒 (V), 铌 (Nb), 钽 (Ta), 钼 (Mo), 钨 (W), 镍 (Ni) 和钴 (Co) 的一种或多种元素, 和 q 是 1-20、优选 3-12 的整数。

[0066] 所述 Keggin 物质有利地获得用于可变的 pH 范围, 这取决于获得它们的路线, 其描述在著作 A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J. L. Dubois, Chem. Lett., 1997, 12, 1259 中。

[0067] 优选的 Keggin 杂多阴离子 (有利地用作本发明的活性相前体) 选自具有以下通式的杂多阴离子: $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{PMo}_6\text{W}_6\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}^{4-}$, $\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}^{5-}$, $\text{PV}_3\text{Mo}_9\text{O}_{40}^{6-}$, $\text{PV}_4\text{Mo}_8\text{O}_{40}^{7-}$ 和 $\text{PMo}_{(11-z)}\text{W}_z\text{O}_{40}^{3-}$, 并且 z 是 1-11, 其是单独或以混合物使用的, 优选地, 该优选的 Keggin 杂多阴离子选自具有以下通式的杂多阴离子: $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}^{3-}$ 和 $\text{PMo}_6\text{W}_6\text{O}_{40}^{3-}$, 优选选自具有以下通式的杂多阴离子: $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 和 $\text{PMo}_6\text{W}_6\text{O}_{40}^{3-}$, 其是单独或以混合物使用的。

[0068] 优选的 Keggin 杂多阴离子也可以有利地以式 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-} \cdot 3\text{H}^+$ 和 $\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}^{3-} \cdot 3\text{H}^+$ 的它们的杂多酸形式用于本发明中。

[0069] 在具有上式的所述 Keggin 杂多阴离子中, 至少一个钼原子被分别用镍原子、钴原子或至少一个钒原子取代。

[0070] 上面提到的所述杂多阴离子描述在著作 L. G. A. van de Water, J. A. Bergwerff, B. R. G. Leliveld, B. M. Weckhuysen, K. P. de Jong, J. Phys. Chem. B, 2005, 109, 14513 和著作 D. Soogund, P. Lecour, A. Daudin, B. Guichard, C. Legens, C. Lamonier, E. Payen, Appl. Catal. B, 2010, 98, 1, 39 中。

[0071] Keggin 或有孔 Keggin 类型的杂多阴离子的盐也可以有利地用作本发明的活性相前体。优选的 Keggin 和有孔 Keggin 类型的杂多阴离子或杂多酸的盐有利地选自磷钼酸、硅钼酸、磷钨酸或硅钨酸的钴或者镍盐。所述 Keggin 或有孔 Keggin 类型的杂多阴离子或杂多酸的盐描述在专利 US2547380 中。优选 Keggin 类型的杂多阴离子盐是式 $3/2\text{Ni}^{2+} \cdot \text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 的磷钨酸镍, VI 族金属与 VIII 族金属的原子比 (即 Ni/W) 是 0.125。

[0072] Keggin 或者有孔 Keggin 类型的杂多阴离子或者杂多酸的其他盐 (其可以有利地用作本发明的活性相前体) 是通式 $\text{Z}_x\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$ (或者 $x\text{Z}^{p+}$, $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{(p \cdot x)-}$, 表示抗衡离子 Z^{p+} 的一个通式) 的杂多阴离子或杂多酸的盐, 其中 Z 是钴和 / 或镍, X 是磷、硅或硼, M 是钼和 / 或钨, 如果 X 是磷, 则 x 取 2 或更大的值, 如果 X 是硅则 x 取 2.5 或更大的值, 如果 X 是硼则 x 取 3 或更大的值。所述 Keggin 或者有孔 Keggin 类型的杂多阴离子或者杂多酸的盐描述在专利 FR2749778 中。相对于专利 US2547380 中所述的结构, 这些结构提供了达到 VIII 族元素与 VI 族元素的更高原子比, 特别是高于 0.125 的原子比, 的具体优点。

[0073] 所述比例的这种提高是通过还原所述 Keggin 或者有孔 Keggin 类型的杂多阴离子或杂多酸的盐来获得的。因此,存在着至少一部分的钼和 / 或钨,其化学价低于它的通常值 6,这归因于例如磷钼酸、磷钨酸、硅钼酸或硅钨酸的组成。

[0074] VIII 族元素与 VI 族元素的更高原子比对于使得本发明的方法所用的加氢处理催化剂和特别是加氢脱硫催化剂的性能最大化是特别优选的。

[0075] 式 $Z_xXM_{11}O_{40}Z'C_{(z-2x)}$ 的 Keggin 杂多阴离子的取代盐也可以有利地用作本发明的活性相前体,其中 Z' 是用原子 M 取代的,和其中 Z 是钴和 / 或镍, X 是磷、硅或硼, M 是钼和 / 或钨, Z' 是钴、铁、镍、铜或锌, C 是 H^+ 离子或烷基铵阳离子, x 的值是 0-4.5, z 的值是 7-9, 所述盐描述在专利 FR2764211 中。因此,所述 Keggin 杂多阴离子的盐对应于专利 FR2749778 中所述那些,但是其中原子 Z' 是用原子 M 取代的。所述 Keggin 杂多阴离子的取代盐是特别优选的,因为它们导致 VIII 族元素与 VI 族元素的原子比高到 0.5。

[0076] 专利申请 FR2935139 中所述的有孔 Keggin 类型的杂多阴离子的镍盐也可以有利地用作本发明的活性相前体。该有孔 Keggin 类型杂多阴离子的镍盐(在它的结构中包含钨)具有通式 $Ni_{x+y/2}XW_{11-y}O_{39-5/2y} \cdot zH_2O$, 其中 Ni 是镍, X 选自磷、硅和硼, W 是钨, O 是氧, $y=0$ 或 2, 如果 X 是磷, 则 $x=3.5$, 如果 X 是硅, 则 $x=4$, 如果 X 是硼, 则 $x=4.5$, 且 z 是 0-36 的数, 并且其中所述分子结构在它的结构中不具有任何取代钨原子的镍原子, 所述镍原子在所述化合物结构中的抗衡离子位置上。本发明的一个优点是这些杂多阴离子盐的更大的溶解度。

[0077] 非常优选用于本发明中的有孔 Keggin 类型的杂多阴离子的镍盐选自具有以下通式的杂多阴离子的镍盐:根据专利申请 FR2935139 的配方的 $Ni_4SiW_{11}O_{39}$ 和 $Ni_5SiW_9O_{34}$, 其是单独或以混合物使用的, 或者根据本发明的 $SiW_{11}O_{39} \cdot 4Ni^{2+}$ 和 $SiW_9O_{34} \cdot 5Ni^{2+}$ 。

[0078] 其他优选的多金属氧酸盐(其能够有利地用作本发明的方法所用催化剂的活性相前体)是式 $H_hP_2Mo_5O_{23}^{(6-h)-}$ 的所谓的 Strandberg 杂多阴离子, 其中 h 等于 0、1 或 2, 并且对其而言, m/x 比等于 5/2。

[0079] 所述 Strandberg 杂多阴离子的制备描述在论文 W-C. Cheng, N. P. Luthra, J. Catal., 1988, 109, 163 中。这已经被 J. A. Bergwerff, T. Visser, B. R. G. Leliveld, B. D. Rossenaar, K. P. de Jong, B. M. Weckhuysen, Journal of the American Chemical Society 2004, 126, 44, 14548 所证实。

[0080] 一种用于本发明的特别优选的 Strandberg 杂多阴离子是式 $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$ 的杂多阴离子。

[0081] 因此,使用不同的制备方法,可以获得具有可变的促进剂 X/ 金属 M 比的众多的多金属氧酸盐和它们相关的盐。通常,全部这些多金属氧酸盐和它们相关的盐可以有利地用于制备本发明的方法所用的催化剂。但是,上述列表是非穷举的,并且其他组合也是可以预期的。

[0082] 从催化的观点来说,使用多金属氧酸盐来制备本发明的方法所用的催化剂提供了许多优点。所述多金属氧酸盐(其是在同一分子结构中结合了至少一种 VIB 族元素(优选钼和 / 或钨)和 / 或至少一种 VIII 族元素(优选钴和 / 或镍)和 / 或至少一种 VB 族元素(优选钒和 / 或铌和 / 或钽)的氧化物前体)在硫化后产生了这样的催化剂,其催化性能由于更好的促进效应(即, VIB 族元素、VIII 族元素和 VB 族元素之间更好的协同作用)而得以改进。

[0083] 优选在其中本发明的方法所用催化剂包含至少一种 VIB 族元素的情况下,所述催化剂包含的第 VIB 族元素的重量总含量以氧化物相对于包含的催化剂的总重量的重量百分比表示是 2-35 重量%,优选 5-25 重量%。

[0084] 所述含量是 VIB 族元素的总含量,无论所述 VIB 族元素在所述催化剂中的存在形式如何,并且任选地不管它的引入方式。所述含量因此代表了以至少一种多金属氧酸盐形式存在于介孔结构化氧化物基质中的,或者任何其他形式(这取决于它的引入方式)(例如氧化物形式)的 VIB 族元素的含量。

[0085] 优选在其中本发明的方法所用的催化剂包含 VIII 族元素的情况下,所述催化剂包含的第 VIII 族元素的重量含量以氧化物相对于包含的催化剂的总重量的重量百分比表示是 0.1-10 重量%,优选 0.5-7 重量%。

[0086] 所述含量是 VIII 族元素的总含量,无论所述 VIII 族元素在所述催化剂中的存在形式如何,并且任选地不管它的引入方式。所述含量因此代表了以至少一种多金属氧酸盐形式存在于介孔结构化氧化物基质中的(无论它是在位置 M 还是在位置 X),或者以抗衡离子形式存在和/或任选地在下述制备所述介孔结构化氧化物基质的不同步骤中加入的,或者任何其他形式(这取决于它的引入方式)(例如氧化物形式)的 VIII 族元素的含量。

[0087] 优选在其中本发明的方法所用催化剂包含 VB 族元素的情况下,所述催化剂包含的第 VB 族元素的重量含量以氧化物相对于包含的催化剂的总重量的重量百分比表示是 0.1-10 重量%,优选 1-7 重量%。

[0088] 所述含量是 VB 族元素的总含量,无论所述 VB 族元素在所述催化剂中的存在形式如何,并且任选地不管它的引入方式。所述含量因此代表了以至少一种多金属氧酸盐形式存在于介孔结构化氧化物基质中,或者任何其他形式(这取决于它的引入方式)(例如氧化物形式)的 VB 族元素的含量。

[0089] 优选在其中本发明的方法所用的催化剂包含选自磷、硼和硅的掺杂元素的情况下,所述催化剂包含的选自磷、硼和硅的掺杂元素的重量含量以氧化物相对于包含的催化剂的总重量的重量百分比表示是 0.1-10 重量%,优选 0.1-5 重量%。

[0090] 所述含量是选自磷、硼和硅的掺杂元素的总含量,无论所述掺杂元素在所述催化剂中的存在形式如何,也不管它的引入方式。所述含量因此代表了以至少一种多金属氧酸盐形式存在于介孔结构化氧化物基质的位置 X 中的和/或任选地在下述制备所述介孔结构化氧化物基质的不同步骤中加入的,或者任何其他形式(这取决于它的引入方式,)(例如氧化物形式)的选自磷、硼和硅的掺杂元素的含量二者。

[0091] 根据本发明,上面定义的所述多金属氧酸盐存在于介孔结构化基质中,该基质基于选自硅、铝、钛、锆、镓和铈的至少一种元素 Y 和这些元素中的至少一种的混合物的氧化物,所述基质的孔尺寸是 1.5-50nm 且具有厚度为 1-30nm 和优选 1-10nm 的无定形壁。

[0092] 在本发明上下文中,用介孔结构化基质表示这样的无机固体,其具有在构成所述固体的每个基础颗粒的介孔规模上组织的多孔性,即,在具有 1.5-50nm 和优选 1.5-30nm 和进一步更优选 4-16nm 的均匀尺寸的孔规模上组织的多孔性,并且在构成基质的每个所述颗粒中均匀和规律分布。位于本发明的方法所用催化剂前体的氧化物基质的每个基础颗粒的介孔之间的材料是无定形的,并且形成了厚度为 1-30nm 和优选 1-10nm 的壁。该壁厚对应于一个孔与另一孔的间距。上述介孔性的组织导致了氧化物基质的结构化,其可以是六

边形、蠕虫形或立方体,并且优选六边形。

[0093] 通常,所述“介孔结构化”材料有利地是通过被称作“软化学”的合成方法,在低温下经由无机前体以及结构形成剂(通常是离子性或中性分子或者超分子表面活性剂)在水溶液或明显极性的溶剂中的共存来获得的(G. J. de A. A. Solerto Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, Chem. Rev., 2002, 102, 4093)。控制与无机前体的水解/缩合反应共同相关的该无机前体和结构形成剂之间的静电或者氢键相互作用导致了该有机和无机相的协同组装,在无机基质内产生了具有受控的均匀尺寸的表面活性剂胶束聚集体。这种受结构形成剂浓度等控制的协同自组装现象可以如下来诱导:逐渐蒸发反应物溶液(它们的结构形成剂的浓度低于临界胶束浓度),或者当使用较高浓度的反应物前体溶液时,经由固体的沉淀或直接凝胶化来诱导。

[0094] 然后通过除去表面活性剂来释放多孔性,其通常是通过化学萃取或者热处理方法来进行的。

[0095] 取决于所用的无机前体和结构形成剂的性质以及所使用的操作条件,已经开发了几个族的介孔结构化材料。族 M41S 是由介孔材料构成的,该材料是通过使用离子表面活性剂(如季铵盐)来获得的,其具有通常是六边形、立方体或者薄片的结构,1.5-10nm 的均匀尺寸的孔和厚度为大约 1-2nm 的无定形壁。族 M41S 最开始是由 Mobil 在论文 J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. -W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, J. Am. Chem. Soc., 1992, 114, 27, 10834 中开发的。

[0096] 被称作 SBA 的材料族特征在于使用了嵌段共聚物类型的两性大分子结构形成剂。这些材料的特征在于结构通常是六边形、立方体或者薄片,4-50nm 的均匀尺寸的孔和厚度为 3-7nm 的无定形壁。

[0097] 根据本发明,以氧化物形式存在于所述介孔结构化基质中的元素 Y 选自硅,铝,钛,锆,镓和铈以及这些元素中的至少一种的混合物。优选所述元素 Y 选自硅,铝,钛,锆和这些元素中的至少一种的混合物。

[0098] 根据本发明,所述介孔结构化基质优选是由氧化硅构成,在这种情况下,所述基质是纯硅质的(silicic),或者氧化硅和氧化铝的混合物,优选所述介孔结构化基质由氧化硅和氧化铝的混合物组成。

[0099] 在其中所述介孔结构化基质是纯硅质的优选的情况下,所述基质有利地是属于族 M41S 或属于称作 SBA 的材料族的介孔结构化基质,优选类型 SBA-15 的基质。

[0100] 在当所述介孔结构化基质是由氧化硅和氧化铝的混合物构成的优选的情况下,所述基质的摩尔比 Si/Al 至少为 0.02,优选 0.1-1000 和非常优选 1-100。

[0101] 根据本发明,上面定义的所述多金属氧酸盐存在于介孔结构化氧化物基质内。更准确地,存在于所述介孔结构化氧化物基质中的所述多金属氧酸盐恰困在所述基质内。优选所述多金属氧酸盐存在于所述介孔结构化基质的壁内。将所述多金属氧酸盐封闭在所述介孔结构化基质的壁内可以通过所谓的直接合成技术,在所述充当载体的基质的合成过程中,通过将期望的多金属氧酸盐加入到反应物(其是基质的无机氧化物网络的前体)来进行的。

[0102] 本发明的方法所用的所述介孔结构化氧化物基质(其包含困在它的壁内的所述

多金属氧酸盐)有利地是仅通过直接合成来制备的。

[0103] 更准确地说,所述介孔结构化氧化物基质有利地是通过这样的制备方法获得的,其包含:a)根据本领域技术人员已知的方式,形成上述式的至少一种多金属氧酸盐的步骤,b)在溶液中混合至少一种表面活性剂,至少一种二氧化硅前体,至少一种元素Y(其选自硅,铝,钛,锆,镓和铈以及这些元素中的至少一种的混合物)的至少一种前体,然后混合步骤a)所获得的至少一种多金属氧酸盐以获得胶体溶液的步骤,c)在步骤b)结束时获得的所述胶体溶液的熟化步骤,涉及到时间和温度;d)在步骤c)结束时所获得的悬浮液的任选的高压灭菌步骤,e)过滤在步骤c)结束时和在任选的经过高压灭菌步骤后获得的悬浮液,清洗和干燥由此所获得的固体的步骤,f)除去所述表面活性剂的步骤,这导致在介孔结构化基质中产生了均匀的和有组织的介孔性,g)任选的处理在步骤f)结束时获得的固体,以部分或者完全的再生该多金属氧酸盐实体(其任选地在步骤f)过程中部分或者完全分解)的步骤,和h)任选的干燥由此获得的所述固体的步骤,该固体是由所述包含困在它的壁内的所述多金属氧酸盐的介孔结构化氧化物基质构成的。

[0104] 步骤a)的形成具有前述能式的至少一种多金属氧酸盐有利地是根据本领域技术人员已知的方法来进行的。优选将上述多金属氧酸盐以及它们相关的制备方法用于制备所述包含困在它的壁内的所述多金属氧酸盐的介孔结构化氧化物基质的方法中。

[0105] 所述制备方法的步骤b)的组成为:在溶液中混合至少一种表面活性剂,至少一种二氧化硅前体,至少一种元素Y(其选自硅,铝,钛,锆,镓和铈以及这些元素中的至少一种的混合物)的至少一种前体,然后混合步骤a)所获得的至少一种多金属氧酸盐以获得胶体溶液。

[0106] 优选将至少一种表面活性剂,至少一种二氧化硅前体和至少一种元素Y(其选自硅,铝,钛,锆,镓和铈以及这些元素中的至少一种的混合物)的至少一种前体在溶液中混合15分钟-1小时的时间,然后将步骤a)所获得的至少一种多金属氧酸盐在相同种类的溶液中混合,优选将该溶液加入到前面的混合物中来获得胶体溶液。

[0107] 混合步骤b)在搅拌下,在25°C-80°C、优选25°C-50°C的温度进行5分钟-2h的时间,优选30分钟-1h的时间。

[0108] 在其中元素Y选自硅,铝,钛,锆,镓和铈以及这些元素中的至少一种的混合物的情况下,所述元素Y的前体有利地是所述元素Y的式 YZ_n ($n=3$ 或 4)的无机盐,Z是卤素、 NO_3 基团或高氯酸根,和优选Z是氯。所讨论的所述元素Y的前体还可以是式 $Y(OR)_n$ 的醇盐前体(中的一种),其中R=乙基,异丙基,正丁基,仲丁基,叔丁基等,或螯合的前体,如 $Y(C_5H_8O_2)_n$, $n=3$ 或 4 。所述元素Y的前体也可以是所述元素Y的氧化物(中的一种)或氢氧化物(中的一种)。取决于元素Y的性质,元素Y的前体也可以为 YOZ_2 的形式,Z是单价阴离子,如卤素或 NO_3 基团。

[0109] 在其中所述介孔结构化基质是纯硅质的优选的情况下,即,在其中所述基质是由氧化硅构成的情况下,至少一种硅质前体是在步骤b)的溶液内混合中引入的。

[0110] 该硅质前体有利地是从任何来源的二氧化硅开始获得的,并且有利地获自式 Na_2SiO_3 的硅酸钠前体,获自式 $SiCl_4$ 的氯化的前体,获自式 $Si(OR)_4$ (其中R=H、甲基、乙基)的醇盐前体或者获自式 $Si(OR)_{4-x}Cl_x$ (其中R=H、甲基、乙基,x是0-4)的氯醇盐前体。该硅质前体也可以有利地是式 $Si(OR)_{4-x}R'_x$ (其中R=H、甲基、乙基,R'是烷基链或官能化(例如

用硫醇、氨基、 β 二酮或磺酸基团) 烷基链, x 是 0-4) 的醇盐前体。

[0111] 一种优选的硅前体是式 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 的正硅酸四乙酯 (TEOS)。

[0112] 在其中所述介孔结构化基质是由氧化硅和氧化铝的混合物构成的优选的情况下, 至少一种硅质前体和至少一种铝质 (aluminic) 前体可以在步骤 b) 的溶液内混合中直接引入。

[0113] 在其中所述介孔结构化基质是由氧化硅和氧化铝的混合物构成的另一优选的情况下, 仅仅至少一种硅质前体可以在步骤 b) 的溶液内混合中引入, 元素铝可以通过将至少一种铝质前体沉积到在步骤 e) 结束时或步骤 f) 结束时所获得的固体上来引入。在其中铝质前体是通过沉积到步骤 f) 结束时获得的固体而引入的情况下, 有利地是在步骤 f) 和 g) 之间进行另外的热处理步骤, 以分解该铝质前体。所述热处理有利地是在与下述的步骤 f) 中的热处理相同的条件下进行的。该铝质前体有利地是通过本领域技术人员公知的通常的方法来沉积的, 例如干浸渍或者使用过量溶剂的方法。

[0114] 该铝质前体有利地是式 AlX_3 的无机铝盐, X 是卤素或 NO_3 基团。优选 X 是氯。该铝质前体也可以有利地是式 $\text{Al}(\text{OR}')_3$ 的有机金属前体, 其中 $\text{R}' =$ 乙基、异丙基、正丁基、仲丁基或叔丁基, 或者螯合的前体, 如乙酰基丙酮酸铝 ($\text{Al}(\text{CH}_7\text{O}_2)_3$)。该铝质前体也可以有利地是氧化铝或氢氧化铝。

[0115] 所述制备方法的步骤 b) 的溶液 (在其中混合了至少一种表面活性剂, 步骤 a) 所获得的至少一种多金属氧酸盐, 和上述的至少一种元素 Y 的至少一种前体) 可以有利地是酸性、碱性或中性的。优选所述溶液是酸性或中性的。用于获得酸性溶液的酸有利地选自盐酸、硫酸和硝酸。所述溶液可以有利地是水溶液, 或者可以有利地是水-有机溶剂混合物, 该有机溶剂优选是极性溶剂, 优选醇, 更优选该溶剂是乙醇。所述溶液也可以有利地几乎是有机, 优选几乎是醇的, 水的量是这样的, 即, 能确保无机前体的水解。水的量因此优选是化学计量的。非常优选地, 所述溶液是酸性水溶液。

[0116] 用于制备所述制备方法的步骤 b) 中的混合物的表面活性剂是离子性或非离子表面活性剂或二者的混合物。优选该离子表面活性剂选自磷和铵离子和非常优选选自季铵盐, 如十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)。优选该非离子表面活性剂可以是任何共聚物, 其具有不同极性的至少两个部分, 这赋予了它们两性大分子的性能。这些共聚物可以包含至少一个嵌段, 其包括在下面的聚合物族的非穷举列表中: 氟化聚合物 ($-\text{[CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O}-\text{R}1-\text{), R}1=\text{C}_4\text{F}_9, \text{C}_8\text{F}_{17}$ 等), 生物聚合物, 如聚(氨基酸)(聚赖氨酸, 藻酸盐等), 树枝聚合物 (dendrimers), 由聚(环氧烷)的链构成的聚合物。通常, 可以使用本领域技术人员已知的两性性质的任何共聚物 (S. Förster, M. Antionnetti, Adv. Mater, 1998, 10, 195; S. Förster, T. Plantenberg, Angew. Chem. Int. Ed, 2002, 41, 688; H. Cölfen, Macromol. Rapid Commun, 2001, 22, 219)。优选使用由聚(环氧烷)链构成的嵌段共聚物。所述嵌段共聚物优选是具有两种、三种或四种嵌段的嵌段共聚物, 每种嵌段由聚(环氧烷)链构成。对于具有两种嵌段的共聚物来说, 一种嵌段由亲水性的聚(环氧烷)链构成, 另一嵌段由疏水性的聚(环氧烷)链构成。对于具有三种嵌段的共聚物来说, 至少一种嵌段由亲水性的聚(环氧烷)链构成, 而至少一种另外的嵌段由疏水性的聚(环氧烷)链构成。优选在具有三种嵌段的共聚物的情况下, 亲水性的聚(环氧烷)链是表示为 $(\text{PEO})_x$ 和 $(\text{PEO})_z$ 的聚(环氧乙烷)链, 疏水性的聚(环氧烷)链是由表示为 $(\text{PPO})_y$ 的聚(环氧

丙烷)链、聚(环氧丁烷)链或者混合链(其中每个链是几种环氧烷单体的混合物)构成的。非常优选地,在具有三种嵌段的共聚物的情况下,使用式 $(\text{PEO})_x-(\text{PPO})_y-(\text{PEO})_z$ 的化合物,这里 x 是 5-300 和 y 是 33-300, z 是 5-300。优选 x 和 z 的值相同。非常有利地,使用其中 $x=20$, $y=70$ 和 $z=20$ (P123) 的化合物和其中 $x=106$, $y=70$ 和 $z=106$ (F127) 的化合物。以名称 Pluronic (BASF), Tetronic (BASF), Triton (Sigma), Tergitol (Union Carbide), Brij (Aldrich) 而已知的市售非离子表面活性剂可以用作非离子表面活性剂。对于具有四种嵌段的共聚物来说,两种嵌段是由亲水性的聚(环氧烷)链构成的,其余两种嵌段是由疏水性的聚(环氧烷)链构成的。优选将离子表面活性剂例如 CTAB 和非离子表面活性剂例如 P123 的混合物用于制备所述制备方法的步骤 b) 中的混合物。

[0117] 将上述的、具有前述通式的多金属氧酸盐用于制备所述包含困在它的壁内的所述多金属氧酸盐的介孔结构化氧化物基质的方法的步骤 b) 中。

[0118] 本发明所用的优选的多金属氧酸盐有利地选自具有以下通式的多金属氧酸盐: $\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}^{4-}$, $\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}^{5-}$, $\text{PV}_3\text{Mo}_9\text{O}_{40}^{6-}$ 和 $\text{PV}_4\text{Mo}_8\text{O}_{40}^{7-}$, $\text{HPNiMo}_{11}\text{O}_{40}^{6-}$, $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$, $\text{Ni}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{8-}$, $\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{4-}$, $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{PMo}_6\text{W}_6\text{O}_{40}^{3-}$, 其是单独或以混合物使用的。

[0119] 所述制备方法的步骤 c) 由熟化步骤组成,即,这样的步骤,其中将步骤 b) 结束时所获得的所述胶体溶液在搅拌下在 25°C - 80°C 的温度、优选 25°C - 40°C 的温度存储 1 h-48 h、优选 20h-30h 的时间。

[0120] 在熟化步骤 c) 结束时获得了一种悬浮液。

[0121] 所述制备方法的任意的步骤 d) 是由任选的高压灭菌步骤 c) 结束时获得的悬浮液组成的。该步骤的组成为:将所述悬浮液放入温度为 80°C - 140°C , 优选 90°C - 120°C , 更优选 100°C - 110°C 的封闭的容器中,以在所选择的操作条件固有的自生的压力下工作。高压灭菌保持 12-48 小时、优选 15-30 小时的时间。

[0122] 然后将步骤 c) 结束时获得的悬浮液按照步骤 e) 过滤,将由此获得的固体清洗和干燥。在过滤后和干燥前所获得的所述固体的清洗有利地是用与所述制备方法的步骤 b) 的混合所用溶液相同性质的溶液来进行的,然后用蒸馏水的水溶液来进行。

[0123] 在所述制备方法的步骤 e) 过程中的过滤和清洗之后所获得的所述固体的干燥有利地在温度为 25°C - 140°C , 优选 25°C - 100°C , 更优选 30°C - 80°C 的炉子中进行 10-48 h、优选 10-24 h 的时间。

[0124] 步骤 f) 则由除去所述表面活性剂的步骤组成,这导致产生了均匀的和组织化的介孔性的介孔结构化基质。

[0125] 在所述制备方法的步骤 f) 中除去表面活性剂以获得本发明所用的介孔结构化基质有利地是通过热处理、优选通过在温度为 300°C - 1000°C 、优选温度为 400°C - 600°C 的空气下煅烧 1-24 小时的时间、优选 6-20 小时的时间来进行的。

[0126] 步骤 f) 任选地随后是步骤 g):处理所述固体以至少部分或全部再生该多金属氧酸盐实体(其任选地至少部分或全部的在步骤 f) 中分解)。在其中所述多金属氧酸盐在步骤 f) 中完全分解的情况下,所述再生步骤 g) 是必须的。该步骤的组成有利地为用极性溶剂利用 Soxhlet 类型萃取器来清洗该固体。优选该萃取溶剂选自醇类、乙腈和水。优选该溶剂是醇和非常优选该溶剂是甲醇。所述清洗在 65°C - 110°C 、优选 90°C - 100°C 的温度进行 1-24 小时、优选 1-8 小时的时间。

[0127] 用极性溶剂萃取不仅使得能够重新形成 (reform) 困在所述基质壁内的所述多金属氧酸盐,而且还能够除去任选地形成在所述基质表面上的所述多金属氧酸盐。

[0128] 在其中步骤 g) 是必须的情况下,所述步骤 g) 之后是步骤 h)。步骤 h) 是由干燥由此获得的所述固体的步骤组成的,所述固体是由所述介孔结构化氧化物基质构成的,该基质包含困在它的壁内的所述多金属氧酸盐。干燥所述固体有利地是在温度为 40℃ -140℃,优选 40℃ -100℃ 的干燥炉或者炉子中进行的,进行 10-48 h 的时间。

[0129] 本发明的方法所用的所述介孔结构化氧化物基质 (其包含困在它的壁内的所述多金属氧酸盐) 有利地比表面积为 100-1000m²/g,非常有利地是 300-500m²/g。

[0130] 构成所述介孔结构化氧化物基质 (其包含困在它的壁内的所述多金属氧酸盐即,呈它的氧化物形式的催化剂) 的每个基础颗粒具有非均匀的形状,即,不规则的、优选非球的形状。优选所述基础颗粒 (其构成了所述在它的壁内包含所述多金属氧酸盐的基质) 是非球形的。

[0131] 在所述通过直接合成进行的制备方法结束时,所述基础颗粒 (其构成了所述在它的壁内包含所述多金属氧酸盐的基质) 有利地平均尺寸是 50nm-10μm、优选 50nm-1 μm。

[0132] 其他元素可以有利地在制备本发明所用的所述介孔结构化氧化物基质的不同步骤中加入。所述元素优选选自 VIII 族元素 (称作促进剂)、掺杂元素和有机化合物。非常优选该 VIII 族金属选自镍和钴,和更优选该 VIII 族金属仅仅由钴或镍构成。进一步更优选 VIII 族金属是钴。掺杂元素优选选自硼,硅,磷和氟,其是单独或以混合物使用的。

[0133] 所述元素可以有利地在制备所述基质的方法的一个或者多个选自下面的步骤中单独或者以混合物加入:步骤 i)、ii)、iii) 和 iv)。

[0134] i) 所述元素可以有利地在制备所述基质的方法的步骤 b) 中引入:在溶液中混合至少一种表面活性剂,至少一种二氧化硅前体,至少一种元素 Y (其选自硅,铝,钛,锆,镓和铈以及这些元素中至少一种的混合物) 的至少一种前体,然后混合步骤 a) 所获得的至少一种多金属氧酸盐,以获得胶体溶液。

[0135] ii) 所述元素可以有利地在所述制备方法的步骤 f) 之后和步骤 g) 之前引入。所述元素可以有利地通过本领域技术人员已知的任何技术引入,有利地通过干浸渍引入。

[0136] iii) 所述元素可以有利地在所述制备方法的干燥步骤 h) 之后,在形成 (forming) 之前引入。所述元素可以有利地通过本领域技术人员已知的任何技术引入,有利地通过干浸渍引入。

[0137] iv) 所述元素可以有利地在形成所述基质的步骤之后引入。所述元素可以有利地通过本领域技术人员已知的任何技术引入,有利地通过干浸渍引入。

[0138] 在上述步骤 ii)、iii) 或 iv) 每个之后,所获得的固体 (其是由所述包含困在它的壁内的所述多金属氧酸盐的介孔结构化二氧化硅基质构成的) 可以有利地经历干燥步骤和任选地在空气 (任选地富含 O₂) 下,在 200-600℃、优选 300-500℃ 温度进行 1-12 小时时间、优选 2-6 小时时间的煅烧步骤。

[0139] 能够有利地使用的 VIII 族元素的来源是本领域技术人员公知的。硝酸盐优选选自硝酸钴和硝酸镍,硫酸盐,选自氢氧化钴和氢氧化镍的氢氧化物,磷酸盐,选自氯化物、溴化物和氟化物的卤化物,选自乙酸盐和碳酸盐的羧酸盐,可有利地用作 VIII 族元素的来源。

[0140] VIII 族促进剂元素有利地在催化剂中的存在量以氧化物相对于最终的催化剂计是 0.1-10 重量 %, 优选 1-7 重量 %。

[0141] 能够有利地引入的掺杂元素有利地选自硼, 硅, 磷和氟, 其是单独或以混合物使用的。该掺杂元素是所加入的本身不具有任何催化特性, 但是提高了金属的催化活性的元素。

[0142] 所述掺杂元素可以有利地在本发明所用的所述材料的合成中单独或以混合物引入。它也可以在干燥之前或者之后, 再萃取之前或者之后通过本发明所用材料的浸渍来引入。最后, 所述掺杂剂可以通过在形成后浸渍本发明所用的所述材料来引入。

[0143] 该掺杂元素有利地在本发明所用催化剂中的存在量以氧化物相对于最终的催化剂计是 0.1-10 重量 %, 优选 0.5-8 重量 %, 进一步更优选 0.5-6 重量 %。

[0144] 硼源可以有利地是硼酸, 优选正硼酸 H_3BO_3 , 二硼酸铵或五硼酸铵, 氧化硼, 硼酸酯。硼也可以在所述基质合成过程中, 与呈 Keggin、有孔 Keggin 或取代的 Keggin 杂多阴离子形式, 例如硼钼酸及其盐或者硼钨酸及其盐的形式的 VIB 族元素同时引入。当其不是在所述基质合成过程中引入, 而是后浸渍引入时, 硼可以有利地例如通过硼酸的水 / 醇混合物溶液或水 / 乙醇胺混合物溶液来引入。硼也可以有利地以硼酸、过氧化氢和碱性含氮有机化合物 (如氨、伯和仲胺、环胺、吡啶族和喹啉类的化合物、以及吡咯族的化合物) 的混合物的形式引入。

[0145] 磷源可以有利地是正磷酸 H_3PO_4 , 对应的盐和酯或者磷酸铵。磷也可以有利地在所述基质合成过程中, 与呈 Keggin、有孔 Keggin 或取代的 Keggin 或者 Strandberg 类型杂多阴离子形式, 例如磷钼酸及其盐或者磷钨酸及其盐的形式的 VIB 族元素同时引入。当其不是在所述基质合成过程中引入, 而是后浸渍引入时, 磷可以有利地以磷酸和碱性含氮有机化合物 (例如氨、伯和仲胺、环胺、吡啶族和喹啉类的化合物、以及吡咯族的化合物) 的混合物的形式引入。

[0146] 能够有利地使用的氟源是本领域技术人员公知的。例如氟化物阴离子可以以氢氟酸或其盐的形式引入。这些盐是用碱金属、铵或有机化合物形成的。在后者的情况下, 该盐有利地是在反应混合物中, 通过有机化合物和氢氟酸之间的反应来形成的。当其不是在所述基质合成过程中引入, 而是后浸渍引入时, 氟可以有利地例如通过氢氟酸的水溶液或者氟化铵或二氟化铵的水溶液形式引入。

[0147] 一旦掺杂元素已经通过后浸渍引入, 则本领域技术人员可以有利地在有利地 90-150°C、例如 120°C 的温度进行干燥, 和任选地然后优选在横断床 (traversed bed) 中, 在有利地 300-700°C 的温度、例如 450°C 煅烧 4 小时。

[0148] 用作促进氢化功能的元素的有机化合物优选选自螯合剂, 非螯合剂, 还原剂和本领域技术人员已知的添加剂。所述有机化合物有利地选自任选地醚化的单 -、二 - 或多元醇、羧酸、糖、非环的单 -、二 - 或多糖 (如葡萄糖、果糖、麦芽糖、乳糖或蔗糖)、酯类、醚类、冠醚类、含有硫或氮的化合物 (如膦基乙酸、乙二胺四乙酸或二亚乙基三胺)。

[0149] 所述介孔结构化氧化物基质 (其包含困在它的壁内的所述多金属氧酸盐, 并且充当了催化剂载体) 可以以粉末、珠子、小球、小粒或挤出物的形式获得, 该形成操作是通过本领域技术人员已知的常规技术来进行的。优选本发明所用的所述介孔结构化氧化物基质是以粉末形式获得的, 并且形成为挤出物或珠子。

[0150] 在这些形成操作过程中, 还可以向所述介孔结构化氧化物基质 (其包含困在它的

壁内的所述多金属氧酸盐)中加入至少一种多孔氧化物材料,该材料优选选自氧化铝,二氧化硅,二氧化硅-氧化铝,氧化镁,粘土,氧化钛,氧化锆,氧化镧,氧化铈,磷酸铝,磷酸硼或者至少两种前述氧化物的混合物和组合的氧化铝-氧化硼,和氧化铝-二氧化钛,氧化铝-氧化锆和二氧化钛-氧化锆混合物。还可以加入铝酸盐,例如镁、钙、钡、锰、铁、钴、镍、铜和锌铝酸盐,混合的铝酸盐,例如含有至少两种上述金属的那些。还有利地可以加入钛酸盐,例如锌、镍、钴钛酸盐。还有利地可以使用氧化铝与二氧化硅的混合物以及氧化铝与其他化合物,例如 VIB 族元素、磷、氟或硼,的混合物。还可以使用二八面体页硅酸盐 2:1 类型或者三八面体页硅酸盐 3:1 类型的合成或天然的简单粘土,例如高岭石、叶蛇纹石 (antigorite)、温石绒、蒙脱石、贝得石、蛭石、滑石、锂蒙脱石、皂石、锂皂石 (Laponite)。这些粘土可以任选地分层。还有利地可以使用氧化铝和粘土的混合物以及二氧化硅-氧化铝和粘土的混合物。在这些形成操作过程中,还可以向所述介孔结构化氧化物基质(其包含困在它的壁内的所述多金属氧酸盐)中加入至少一种沸石晶体。所述沸石晶体有利地孔尺寸是 0.2-2nm,优选 0.2-1nm,非常优选 0.2-0.8nm。所述沸石晶体有利地占所述介孔结构化氧化物基质(其包含所述多金属氧酸盐)的 0.1-30 重量%,优选 0.1-20 重量%和非常优选 0.1-10 重量%。在该成形中可以有利地使用任何的沸石,特别是但不限于“Atlas of Zeolite framework Types”,第 6 修订版,2007, Ch. Baerlocher, L. B. L. McCusker, D. H. Olson 中所列出的那些。该沸石晶体优选包括选自下面的至少一种沸石:沸石 IZM-2, ZSM-5, ZSM-12, ZSM-48, ZSM-22, ZSM-23, ZBM-30, EU-2, EU-11, 硅沸石, beta, 沸石 A, 八面沸石, Y, USY, VUSY, SDUSY, 丝光沸石, NU-10, NU-87, NU-88, NU-86, NU-85, IM-5, IM-12, IM-16, 镁碱沸石和 EU-1。非常优选该沸石晶体包括选自下面的至少一种沸石:结构类型 MFI, BEA, FAU 和 LTA 的沸石。不同沸石和特别是不同结构类型沸石的晶体可以加入到所述包含所述多金属氧酸盐的介孔结构化氧化物基质中。具体地,所述包含所述多金属氧酸盐的介孔结构化氧化物基质在形成后可以包含有利地至少第一沸石晶体,其中该沸石选自沸石 IZM-2, ZSM-5, ZSM-12, ZSM-48, ZSM-22, ZSM-23, ZBM-30, EU-2, EU-11, 硅沸石, beta, 沸石 A, 八面沸石, Y, USY, VUSY, SDUSY, 丝光沸石, NU-10, NU-87, NU-88, NU-86, NU-85, IM-5, IM-12, IM-16, 镁碱沸石和 EU-1, 优选选自结构类型 MFI, BEA, FAU 和 LTA 的沸石和至少一种第二沸石晶体,其中该沸石不同于第一沸石晶体,并且选自沸石 IZM-2, ZSM-5, ZSM-12, ZSM-48, ZSM-22, ZSM-23, ZBM-30, EU-2, EU-11, 硅沸石, beta, 沸石 A, 八面沸石, Y, USY, VUSY, SDUSY, 丝光沸石, NU-10, NU-87, NU-88, NU-86, NU-85, IM-5, IM-12, IM-16, 镁碱沸石和 EU-1, 优选选自结构类型 MFI, BEA, FAU 和 LTA 的沸石。该沸石晶体有利地包含至少一种完全为硅的沸石,或者除了硅之外还包含至少一种选自下面的元素 T 的沸石:铝,铁,硼,铟,镓和锗,优选铝。

[0151] 所述介孔结构化氧化物基质(其包含困在它的壁内的所述多金属氧酸盐)是通过几种分析技术来表征的,特别是通过小角度 X 射线衍射(小角度 XRD),宽角度 X 射线衍射(XRD),氮容量分析(BET),透射电子显微镜(TEM)(任选地偶合到 X 射线分析上),扫描电镜(SEM),X 射线荧光(XRF)和通过本领域技术人员已知的用于表征多金属氧酸盐存在的任何技术,如拉曼光谱,特别是 UV-可见光光谱法或者红外光谱法以及微分析来表征的。也可以使用技术例如核磁共振(NMR)或电子顺磁共振(EPR)(特别是当使用还原的杂多阴离子时),这取决于所用的杂多阴离子的类型。

[0152] 在上述制备方法结束时,催化剂在它的氧化物形式是以固体形式存在的,该固体

是由介孔结构化氧化物基质（其包含困在它的壁内的所述多金属氧酸盐）构成的。

[0153] 根据本发明，在它的氧化物形式下的所述催化剂，在用于本发明的加氢脱硫方法之前进行硫化。

[0154] 该硫化步骤产生了活性硫化物相。实际上，困在介孔结构化氧化物基质中的至少一种多金属氧酸盐向其相关的硫化活性相的转化有利地是通过硫化来进行的，即，通过在 200–600℃、优选 300–500℃ 的温度，根据本领域技术人员公知的方法热处理与含硫有机化合物（其是可分解的，并且产生 H_2S ）接触的所述基质或者直接与在 H_2 中稀释的 H_2S 气态流接触的基质。更准确地说，硫化是在通过以下进行的：1) 在该方法本身的单元中，借助于有待在氢气和硫化氢（ H_2S ）存在下处理给料，该硫化氢是以其本身引入的或者是由含硫有机化合物的分解所产生的，其被称作原位硫化，或者 2) 在将催化剂装入所述单元之前，其因此被称作非原位硫化。在非原位硫化的情况下，可以有利地使用气体混合物，例如 H_2/H_2S 或者 N_2/H_2S 混合物。该呈其氧化物形式的催化剂也可以有利地在液相中由模型化合物开始非原位硫化，硫化剂则选自二甲基二硫化物（DMDS），二甲基硫化物，正丁基硫醇，叔壬基多硫化物类型的多硫化物，后者被用于包含芳族或者烷基分子的有机基质中。

[0155] 在所述硫化步骤之前，所述呈它的氧化物形式的催化剂（其是由包含困在它的壁内的所述多金属氧酸盐的介孔结构化氧化物基质构成）可以有利地通过本领域技术人员公知的方法来预热处理，优选通过在 300–1000℃ 的温度、优选 500–600℃ 的温度煅烧 1–24 小时、优选 6–15 小时的时间来进行。

[0156] 根据一种优选的实施方案，困在所述介孔结构化氧化物基质壁内的多金属氧酸盐可以有利地在通过直接合成制备本发明所用的所述介孔结构化氧化物基质（其包含所述多金属氧酸盐）时进行部分或者完全的硫化，优选在所述制备方法的步骤 b) 中通过，除了至少一种表面活性剂，至少一种多金属氧酸盐和元素 Y 的至少一种前体之外，还向溶液引入含硫前体（有利地选自硫脲、硫代乙酰胺、硫醇、硫化物和二硫化物）来进行。在熟化步骤 c) 或高压灭菌步骤 d) 过程中，所述含硫前体低温分解，即，在 80–90℃ 温度分解，导致形成了 H_2S ，由此允许所述多金属氧酸盐硫化。

[0157] 根据另一优选的实施方案，所述多金属氧酸盐的部分或完全硫化可以有利地如下来进行：将所述含硫前体在步骤 g) 的困在本发明所用催化剂的所述介孔结构化氧化物基质中的所述多金属氧酸盐的部分或完全再生中引入。

[0158] 本发明的加氢裂化方法有利地是在本发明的所述一种或多种加氢裂化催化剂存在下，在装备有一个或多个反应器的一个或多个反应单元中进行的。本发明的加氢裂化方法可以有利地在一个或多个固定床反应器或者在一个或多个沸腾床反应器中进行。

[0159] 有利地是在本发明的加氢裂化方法中，在本发明的所述至少一种加氢裂化催化剂上游，进行加氢处理或者加氢精制所述含烃给料的准备步骤，并且允许加氢裂化所述给料。所述加氢处理或加氢精制的步骤使得能够，在所述给料与位于下游的加氢裂化催化剂接触之前，降低待处理的给料中存在的硫、氮和氧化的化合物的含量，来避免加氢裂化催化剂的减活。

[0160] 至少一种加氢处理或者加氢精制催化剂可以有利地用于所述加氢处理或加氢精制的初步步骤中。所述加氢处理或加氢精制催化剂（其是单独的或者与另一常规加氢精制催化剂相组合的，位于用于本发明的加氢裂化方法中的本发明所述催化剂的上游）有利地

包含至少一种 VIII 族元素和 / 或至少一种 VIB 族元素和任选地选自磷、硼和硅的至少一种掺杂元素和氧化铝或氧化硅 - 氧化铝载体。

[0161] 在一种优选的实施方案中, 本发明所述催化剂有利地用于所述加氢处理或者加氢精制的预备步骤中, 所述加氢处理或者加氢精制的预备步骤中所用的所述催化剂可以与下游的本发明的加氢裂化方法中所用的催化剂相同或不同, 并且优选所述催化剂是不同的。

[0162] 在其中本发明所述催化剂有利地用于所述加氢处理或加氢精制的预备步骤的优选的情况下, 所述催化剂包含由氧化硅构成的介孔结构化基质。

[0163] 在一种优选的实施方案中, 本发明的加氢裂化方法是以所谓的一步法进行的。所谓的“一步”加氢裂化通常包括首先深度加氢精制来深度加氢脱氮和深度加氢脱硫所述给料, 然后将后者送到加氢裂化催化剂上。给料的这种深度加氢精制仅仅导致了给料向轻质部分的有限的转化, 其仍然是不够的, 并且因此必须在更大活性的加氢裂化催化剂上完成。但是, 在两种类型的催化剂之间没有发生流出物的分离: 离开加氢精制催化剂床的全部流出物都被注射到含有所述催化剂的催化剂床上, 然后才分离所形成的产物。所谓的“一步”加氢裂化具有变体, 其中将未转化的部分再循环到至少一个加氢裂化催化剂床中, 用于更深度的转化所述给料。

[0164] 在另一优选的实施方案中, 本发明的加氢裂化方法是在所谓的两步法中进行的。所谓的“两步”加氢裂化包括第一步骤, 其目标如同“一步”法那样是进行给料的加氢精制, 但是实现了后者通常 40-60% 左右的转化率。来源于第一加氢精制步骤的流出物然后经历分离 (通常蒸馏分离), 通常称作中间分离, 其目标是分离转化的产物与未转化的部分。在两步加氢裂化方法的第二步中, 仅仅处理没有在第一步骤中转化的给料部分。这种分离使得该两步加氢裂化方法相比于一步法对于中间馏出物 (煤油 + 柴油) 具有更大的选择性。实际上, 转化产物的中间分离避免了它们在第二步骤中在根据本说明书上述的制备方法所获得的加氢裂化催化剂上“过度裂化”成石脑油和气体。

[0165] 操作条件

[0166] 本发明的加氢裂化方法是在这样的操作条件 (温度, 压力, 氢再循环度, 时空速) 下进行的, 其会根据给料的性质、期望的产品品质和精炼厂废弃处理的设备而明显不同。本发明的加氢裂化方法有利地是在高于 200°C, 优选 250-480°C, 优选 320-450°C, 更优选 330-435°C 的温度, 高于 1 MPa, 优选 2-25 MPa、优选 3-20MPa 的压力下进行的, 空速 (给料体积流量除以催化剂体积) 是 0.1-20h⁻¹, 优选 0.1-6 h⁻¹, 更优选 0.2-3 h⁻¹, 并且引入的氢气量是这样, 即, 氢 / 烃的体积升数比是 80-5000L/L、优选 100-2000L/L。

[0167] 本发明的加氢裂化方法中所用的这些操作条件通常使得沸点最大为 370°C 和有利地最大为 340°C 的产物的每道转化率达到高于 15%, 进一步更优选 20-95%。

[0168] 本发明的加氢裂化方法覆盖了从中等加氢裂化 (mild hydrocracking) 到高压加氢裂化的压力和转化率范围。用中等加氢裂化表示这样的加氢裂化, 其导致了中等的转化率 (优选低于 40%), 并且在低压, 优选在 2 MPa-10MPa 下运行。用高压加氢裂化表示这样的加氢裂化, 其导致了高转化率 (优选高于 40%), 并且在高压, 优选 10MPa-25 MPa 下运行。

实施例

[0169] 下面给出的实施例更详细地描述了本发明, 但是不限制它的范围。

[0170] 实施例 1:制备类型 A1SBA-15的介孔结构化氧化铝-二氧化硅材料 A,其摩尔比 Si/Al=10

[0171] 在搅拌下将 2.0g 的 F127 (PEO₇₀PP0₁₀₆PEO₇₀) 分散在 75ml 的 0.01mol/l 盐酸水溶液中。将 3.89g 的正硅酸四乙酯 (Si(OEt)₄, TEOS) 加入到该均匀溶液中,随后在 40℃搅拌 24 小时。将 0.46g 的 Al(O^tBu)₃加入该均匀溶液中,将其整体在 40℃搅拌 24 小时。然后将由此获得的悬浮液倒入 250ml 的特弗伦包覆的高压釜中,并且在 100℃放置 24 小时。然后过滤固体。然后将该粉末在 100℃在空气中干燥,然后在 550℃在空气下煅烧 4h 来分解该聚合物和由此释放多孔性。该固体 B 的纹理性能 (比表面积、孔体积、孔直径) 分别是 (703m²/g、1.1ml/g、6.8nm)。

[0172] 实施例 2(非本发明):制备配方 NiWP的对比催化剂 B1,其基于如下来沉积的镍、钨和磷:用含有式 PW₁₂O₄₀³⁻·3H⁺的 Keggin杂多酸或磷钨酸的溶液干浸渍该介孔结构化氧化铝-二氧化硅载体 A,然后后浸渍镍前体

[0173] 将来自 Aldrich 的式 PW₁₂O₄₀³⁻·3H⁺的 Keggin 杂多酸溶解在水中。催化剂 B1 是根据这样的方法制备的,该方法的组成为:用含有溶解的式 PW₁₂O₄₀³⁻·3H⁺的 Keggin 杂多酸水溶液对介孔结构化铝硅酸盐载体 (载体 A) 进行干浸渍。

[0174] 在环境温度在密封容器中进行熟化步骤之后,将该浸渍的载体在干燥空气流下,在 120℃干燥 12h。所述浸渍的并干燥的载体然后通过所谓的干浸渍方法,用水稀释的硝酸镍 Ni(NO₃)₂·6H₂O 溶液进行后浸渍。调整镍的量,以保持摩尔比 Ni/W=0.4。该后浸渍之后是 12 小时的熟化步骤,然后在 120℃干燥过夜。

[0175] 以重量 % 表示的氧化物 NiO、WO₃和 P₂O₅的最终含量分别是 3.2/25/0.63,因此摩尔比 Ni/W=0.39。催化剂 B1 的纹理性能 (比表面积、孔体积、孔直径) 分别是 (350m²/g、0.7ml/g、7nm)。

[0176] 将所获得的催化剂 B1 用拉曼光谱进行分析。其显示了式 PW₁₂O₄₀³⁻的 Keggin 杂多阴离子的在 1011 和 987 cm⁻¹的带,以及在 518 和 216 cm⁻¹的二级带特征,这与 B. Qiu, X. Yi, L. Lin, W. Fang 和 H. Wan 在 Catalysis Today, 2008, 131, 1-4, 2008, 464 中所公开的早期研究结果是一致的。

[0177] 实施例 3(根据本发明):制备配方 NiWP的本发明的催化剂 B2,其包含困在介孔结构化氧化铝-二氧化硅基质中的式 PW₁₂O₄₀³⁻·3H⁺的 Keggin杂多酸或者磷钨酸,摩尔比 Si/Al=10

[0178] 将 0.1g 的 CTAB 和 2.0g 的 P123 溶解在 62.5g 的 1.9mol/l 的盐酸水溶液中。然后加入 3.71g 的 TEOS 和 0.44g 的 Al(O^tBu)₃,然后将该混合物搅拌 45min。然后加入在 10g 相同的盐酸溶液中的来自 Aldrich 的 0.348g 的式 PW₁₂O₄₀³⁻·3H⁺的 Keggin 杂多酸。

[0179] 然后将所获得的胶体溶液在 40℃搅拌 20 小时。将该悬浮液转移到特弗伦包覆的高压釜中,在 100℃的温度处理 24 小时。然后将由此获得的悬浮液过滤,然后将固体在用 30ml 的 1.9mol/l 盐酸溶液和 60ml 的蒸馏水清洗之后,在 40℃在炉子中干燥过夜。然后将所获得的固体在 490℃的平台温度煅烧 19 小时以除去表面活性剂和施放所述固体的介孔性。然后将所获得的固体置于 Soxhlet 类型的萃取器中,将该体系在甲醇存在下回流 4 小时,以完全再生在煅烧步骤中分解的杂多阴离子。然后将该固体在 90℃温度干燥 12 小时以除去溶剂。

[0180] 然后将所获得的固体（其由介孔结构化氧化铝-二氧化硅基质组成，该基质包含困在它的壁内的式 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 的 Keggin 杂多阴离子）用硝酸镍溶液干浸渍，然后在 120℃ 干燥 12 小时除水。以重量 % 表示的氧化物 NiO 、 WO_3 和 P_2O_5 的最终含量相对于最终固体分别是 2.8/21.7/0.55，因此摩尔比 $\text{Ni}/\text{W}=0.4$ 。催化剂 B2 的纹理性能（比表面积、孔体积、孔直径）分别是 (288 m^2/g 、0.9 ml/g 、9nm)。

[0181] 将所获得的催化剂 B2 用拉曼光谱进行分析。其显示了式 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 的 Keggin 杂多阴离子的在 1012 和 989 cm^{-1} 的带，以及在 518 和 216 cm^{-1} 的二级带特征，这与 B. Qiu, X. Yi, L. Lin, W. Fang 和 H. Wan 在 Catalysis Today, 2008, 131, 1-4, 2008, 464 中所公开的早期研究结果是一致的。

[0182] 实施例 4(非本发明):制备配方 NiMoWP 的对比催化剂 C1,其基于如下来沉积的镍、钼、钨和磷:用含有式 $\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}^{3-}\cdot 3\text{H}^+$ 的 Keggin 杂多阴离子和镍前体的溶液来干浸渍介孔结构化氧化铝-二氧化硅载体 A

[0183] 将钨、钼和镍在含水介质中共同干浸渍到载体 A 上 (380 m^2/g)。该浸渍溶液是事先通过混合 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}\cdot 3\text{H}^+$ 、 MoO_3 和 H_3PO_4 ，在 90℃ 在水中回流 3h 来制备的，其使得获得溶解在所述溶液中的式 $\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}^{3-}\cdot 3\text{H}^+$ 的 Keggin 杂多阴离子成为可能。将 $\text{Ni}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 以这样的方式加入到该溶液中，即，加入的量能够获得 $\text{Ni}/(\text{Mo}+\text{W})$ 之比 =0.2。在熟化 12 小时后，将该催化剂在 120℃ 干燥过夜。在该非硫化催化剂 NiMoWP/SiAl 中，氧化钨的重量含量是 20%，氧化钼的重量含量是 4%，氧化镍的重量含量是 1.8%，氧化磷的含量是 0.7%，相对于固体总重量，其对应于真实的 $\text{Ni}/(\text{Mo}+\text{W})$ 之比 0.2。

[0184] 将所获得的催化剂用拉曼光谱进行分析。其显示了式 $\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}^{3-}$ 的 Keggin 杂多阴离子的在 1000、986 和 978 cm^{-1} 的主带，以及在 516、236 和 222 cm^{-1} 的二级带特征。催化剂 C1 的纹理性能（比表面积、孔体积、孔直径）分别是 (360 m^2/g 、0.7 ml/g 、7nm)。

[0185] 实施例 5(根据本发明):制备配方 NiMoWP 的本发明的催化剂 C2,其包含困在介孔结构化铝硅酸盐基质中的式 $\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}^{3-}$ 的杂多阴离子,摩尔比 $\text{Si}/\text{Al}=10$

[0186] 将 0.040g 的三氧化钼 MoO_3 溶解在 0.009g 磷酸 H_3PO_4 水溶液中，然后向该溶液中加入 0.198g 来自 Aldrich 的式 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}\cdot 3\text{H}^+$ 的 Keggin 杂多酸。在搅拌 12 小时后，获得了含有式 $\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}^{3-}$ 的 Keggin 杂多阴离子的透明溶液 S1。

[0187] 将 0.1g 的 CTAB 和 2.0g 的 P123 溶解在 62.5g 的 1.9mol/l 的盐酸溶液中。然后加入 3.71g 的 TEOS 和 0.44g 的 $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ ，然后将该混合物搅拌 45min。将所制备的溶液 S1（其含有杂多酸 $\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}^{3-}\cdot 3\text{H}^+$ ）加入到前述混合物中。

[0188] 然后将所获得的胶体溶液在 40℃ 搅拌 20 小时。将该悬浮液转移到特弗伦包覆的高压釜中，在 100℃ 的温度处理 24 小时。然后将由此获得的悬浮液过滤，然后将固体在用 30ml 的 1.9mol/l 盐酸溶液和 60ml 的蒸馏水清洗之后，在 40℃ 在炉子中干燥过夜。然后将所获得的固体在 490℃ 的平台温度煅烧 19 小时以除去表面活性剂和施放所述固体的介孔性。然后将所获得的固体置于 Soxhlet 类型的萃取器中，将该体系在甲醇存在下回流 4 小时，以完全再生在煅烧步骤中分解的杂多阴离子。然后将该固体在 90℃ 温度干燥 12 小时以除去溶剂。

[0189] 然后将所获得的固体（其由介孔结构化铝硅酸盐基质 SBA-15 组成，该基质包含困在它的壁内的式 $\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}^{3-}$ 的 Keggin 杂多阴离子）用硝酸镍溶液干浸渍，然后在 120℃

干燥 12 小时除水。以重量 % 表示的氧化物 NiO、MoO₃、WO₃和 P₂O₅的最终含量相对于最终固体分别是 1.5/3.4/17//0.6。催化剂 B2 的纹理性能（比表面积、孔体积、孔直径）分别是 (301m²/g、0.9ml/g、8.8nm)。

[0190] 将所获得的催化剂用拉曼光谱进行分析。其显示了式 PMo₃W₉O₄₀³⁻的 Keggin 杂多阴离子的在 1000、986 和 978 cm⁻¹的主带,以及在 516、236 和 222cm⁻¹的二级带特征。

[0191] 催化剂的配方描述在表 1 中。

[0192] 表 1:本发明和非本发明的催化剂的配方

[0193]

催化剂	载体	NiO (重量%)	MoO ₃ (重量%)	WO ₃ (重量%)	P ₂ O ₅ (重量%)	摩尔比 Ni/ (Mo+W) 或 Ni/W
B1 (非本发明)	在介孔结构化 SiAl 上浸渍 PW ₁₂ O ₄₀ ³⁻ .3H ⁺ +用 Ni 后浸渍	3.2	-	25	0.63	0.39
B2 (本发明)	困在介孔结构化 SiAl 中的 PW ₁₂ O ₄₀ ³⁻ .3H ⁺ +用 Ni 后浸渍	2.8	-	21.7	0.55	0.40
C1 (非本发明)	在介孔结构化 SiAl 上浸渍 PMo ₃ W ₉ O ₄₀ ³⁻ 和 Ni	1.8	4	20	0.7	0.20
C2 (本发明)	困在介孔结构化 SiAl 中的 PMo ₃ W ₉ O ₄₀ ³⁻ +用 Ni 后浸渍	1.5	3.4	17	0.6	0.20

[0194] 在装入单元之前,将催化剂进行调节:催化剂 B1、C1、B2 和 C2 实际上呈粉末形式。这些粉末是这样形成的:将它们造粒,和粉碎,仅保留粒度测定在 1-2mm 的颗粒。

[0195] 实施例 6:在苯胺存在下的甲苯氢化中评价催化剂 B1和 C1(非本发明)以及 B2和 C2(本发明)

[0196] 在苯胺存在下的甲苯氢化测试(“HTA”测试)的目的是评价在 H₂S 存在下和在氢压下,负载的硫化催化剂的氢化活性(HYD)。异构化和裂化(其表征了加氢裂化催化剂的酸功能)被 NH₃(由苯胺分解产生)的存在所抑制,因此该 HTA 测试使得具有评估每个催化剂的氢化能力成为可能。苯胺和/或 NH₃将由此经由酸-碱反应与载体的酸位置发生反应。每个 HTA 测试是在具有几个并行的微反应器的单元上进行的。对于每个“HTA”测试,将相同的给料用于催化剂的硫化和用于实际的催化测试阶段。将混合有 4 cm³碳化硅(SiC, 500 μm)的 4 cm³催化剂装入反应器中。

[0197] 用于该测试的给料如下:

[0198] - 甲苯 20 重量%,

[0199] - 环己烷 73.62 重量%,

[0200] - DMDS(二甲基二硫化物) 5.88 重量%(3.8 重量%的 S),

[0201] - 苯胺 0.5 重量%(750ppm N)。

[0202] 将该催化剂以它的不活泼的氧化物形式装入反应器中。用该相同的给料在该单元中进行活化(硫化)。是作为 DMDS 分解的结果而形成的 H₂S 硫化了氧化物相。选择苯胺在

给料中的存在量以在分解后获得大约 750ppm 的 NH_3 。

[0203] 该甲苯氢化测试的操作条件如下：

[0204] - $P=6 \text{ MPa}$,

[0205] - $\text{LHSV}=2 \text{ h}^{-1}$ (给料流速 $=8 \text{ cm}^3/\text{h}$),

[0206] - $\text{H}_2/\text{HC}=450\text{Nm}^3/\text{m}^3$ (H_2 流速 $=3.6 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$),

[0207] - $T=350^\circ\text{C}$ 。

[0208] 测量了转化的甲苯的百分比,并且催化结果是以氢化的固有速率来表示的,即,所转化的甲苯的分子数 /Mo+W 原子 / 小时。

[0209] 采用催化剂 B1 的活性作为参照,令其等于 100。所获得的结果在表 2 中给出。

[0210] 表 2:催化剂 B1、B2、C1 和 C2 的氢化相对固有速率

[0211]

催化剂	氢化活性 (催化剂 B1 作为基础 100)
B1, 非本发明 (在介孔结构化 SiAl 上浸渍 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}\cdot 3\text{H}^+$ + 用 Ni 后浸渍)	100
B2, 本发明 (困在介孔结构化 SiAl 中的 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}\cdot 3\text{H}^+$ + 用 Ni 后浸渍)	139
C1, 非本发明 (在介孔结构化 SiAl 上浸渍 $\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}^{3-}$ 和 Ni)	130
C2, 本发明 (困在介孔结构化 SiAl 中的 $\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}^{3-}$ + 用 Ni 后浸渍)	172

[0212] 表 2 给出的结果证实了本发明的催化剂 B2 和 C2 表现出同样分别相对于通过干浸渍制备的、与它们直接相当的催化剂 B1 和 C1 发生了明显改进的氢化的固有速率。

[0213] 实施例 7:在减压馏出物馏分的中等加氢裂化中评价催化剂 C1(非本发明)和 C2(本发明)

[0214] 所用给料是减压馏出物类型“VD”给料,其事先使用由 Axens 公司销售的负载在氧化铝上的配方 NiMoP 的催化剂进行了加氢处理。给料的主要特征在表 3 中示出。

[0215] 表 3:用于中等加氢裂化的 VD 的特性

[0216]

给料	VD
密度 _{15/4} (g/cm^3)	0.898
有机 S (重量 %)	0.2504
有机 N (ppm)	351
WAT*($^\circ\text{C}$)	475
沸点 340°C - 540°C 的化合物的重量 %	85

[0217] * :重均温度 = $\frac{1T_{1\%} + 2T_{35\%} + 4T_{93\%}}{7}$, 并且 $T_{x\%}$ 对应于液体馏分中存在的 x 重量 %

的烃化合物的沸点。

[0218] 连续测试了作为粒度测量为 1-2mm 的粉碎颗粒而形成的催化剂 C1 和 C2。对于每个测试,将 4cm^3 的催化剂装入反应器中。在开始用所谓的硫化给料 (直馏瓦斯油 +2 重量 %DMDS) 测试之前,在反应单元中进行了活化 (硫化)。作为 DMDS 分解的结果而形成的

H₂S 硫化了催化剂 C1 和 C2。

[0219] 在该中等加氢裂化测试中所用的操作条件如下：

[0220] - P=6 MPa,

[0221] - LHSV=0.6 h⁻¹,

[0222] - H₂/HC_{出口}=480Nm³/m³,

[0223] - T=390℃。

[0224] 催化结果汇总在表 4 中。粗转化率对应于存在于初始 VD 给料中的沸点高于 370℃ 的烃部分向沸点低于 370℃ 的存在于流出物中的烃的转化率。该粗转化率确定为等于沸点低于 370℃ 的存在于流出物中的烃所占的重量分数。

[0225] 表 4 :在中等加氢裂化中所获得的 C1 和 C2 的催化性能

[0226]

	粗转化率 (%)	流出物中的总硫 (ppm)
C1 (非本发明)	39	27
C2 (本发明)	40	25

[0227] 根据本发明所制备的包含困在介孔结构化氧化铝-二氧化硅基质中的杂多阴离子的催化剂 C2,与通过常规的干浸渍所制备的催化剂 C1 相比,表现出相等或高出非常少的 370+ 馏分向 370- 馏分的转化,和相等的加氢脱硫活性,这里因为催化剂 C2 包含了相对于该催化剂 C1 为 15% 以下的 Mo 和 W 原子。这些结果表明潜在地,催化剂 C2 的活性相(其来源于困在介孔结构化氧化铝-二氧化硅基质中的杂多阴离子的硫化)是更好分散的,因此产生了更大的活性位置数目/硫化物活性相数量。

[0228] 实施例 8 :在馏出物减压的高压加氢裂化中评价催化剂 B1 和 B2

[0229] 将催化剂 B1 和 B2(其制备描述在实施例 1、2 和 3 中)用于进行减压馏出物的加氢裂化,该馏出物没有进行加氢处理,其主要特征在表 5 中示出。

[0230] 表 5 :没有进行加氢处理的馏出物减压的特性

[0231]

在 15℃ 的密度	0.9217
硫(重量 %)	2.5
氮(ppm 重量)	835
沸点 340℃-540℃ 的化合物的重量 %	85

[0232] 使用小规模试验单元,根据本发明的方法使用了催化剂 B1 和 B2,该试验单元具有一个横断(traversed)固定床反应器,流体从顶端向底端循环(向下流)。

[0233] 在该加氢裂化测试之前,将催化剂在 14MPa,350℃ 借助于其中加入了 2 重量 %DMDS(二甲基二硫化物)的直馏瓦斯油进行硫化。

[0234] 在硫化后,在下面的条件下进行该催化测试：

[0235] 总压力 :14MPa,

[0236] 氢气流量 :1000L 气态氢 /L 注射的给料,

[0237] 空速 (LHSV) :0.66 h⁻¹,

[0238] 温度 :400℃。

[0239] 催化性能是以 370+ 馏分(它的沸点高于 370℃ 的分子)向 370- 馏分(其沸点低于 370℃ 的分子)的粗转化率和对于中间馏出物(150-370℃ 馏分)的粗选择性来表示的。该转化率和选择性是基于模拟蒸馏和气相色谱法分析气体的结果来表示的。

[0240] 向沸点低于 370℃的产物的粗转化率（称作 CC370℃）等于在 CC370℃流出物中的沸点低于 370℃的分子的重量百分比 = 370℃⁻流出物 %

[0241] 对于中间馏出物（沸点是 150-370℃的馏分）的粗选择性被称作 CS MD,其等于：

[0242] $CS\ MD = [(150-370_{\text{流出物}} \text{ 的分数})] / [(370^{\circ}\text{C} \text{ 流出物 } \%)]$ 。

[0243] 所获得的催化性能在下表 6 中示出。

[0244] 表 6 :催化剂 B1 和 B2 在高压加氢裂化中的催化结果

[0245]

催化剂	CC370℃ (%)	CS MD (%)
B1	71	71
B2	72	71

[0246] 上面的实施例因此显示了使用本发明的催化剂用于进行减压馏出物类型的含烃给料的高压加氢裂化的巨大益处。实际上,本发明的催化剂使得能够获得给料的高转化率,和与作为参照催化剂 B1 的那些一样有利的中等馏出物的选择性,这里因为本发明的催化剂 B2(其包含了困在介孔结构化氧化铝-二氧化硅基质中的杂多阴离子)包含了相对于催化剂 B1 少 13% 的 W 原子。这种良好的催化性能可以归因于硫化后活性相的更好分散性,其导致在催化剂 B2 的情况下活性位置数目增加。