



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110573251 B

(45) 授权公告日 2022. 10. 28

(21) 申请号 201880029592.6

(22) 申请日 2018.04.24

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110573251 A

(43) 申请公布日 2019.12.13

(30) 优先权数据
1753921 2017.05.04 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.11.04

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2018/060406 2018.04.24

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/202467 FR 2018.11.08

(73) 专利权人 IFP 新能源公司
地址 法国吕埃-马迈松

(72) 发明人 F. 吉尤 P-L. 卡雷泰 B. 吉夏尔

(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 王琳 黄念

(51) Int.Cl.
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/20 (2006.01)
C10G 45/08 (2006.01)
C10G 45/30 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2008307475 A, 2008.12.25
CN 1505592 A, 2004.06.16
CN 1243456 A, 2000.02.02
CN 103071540 A, 2013.05.01
CN 105121004 A, 2015.12.02
CN 102019210 A, 2011.04.20

审查员 王晓明

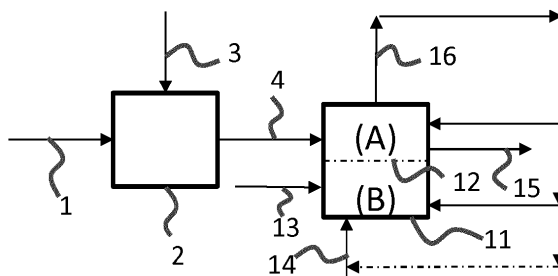
权利要求书1页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称

在气相中将有机化合物添加到多孔固体中的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种将有机化合物添加到多孔固体中的方法,其中在低于有机化合物的沸点的温度下和在使所述有机化合物的一部分通过气态工艺转移到多孔固体中的压力和时间条件下,使多孔固体和液态有机化合物同时一起存在,在固体与液态有机化合物之间没有物理接触。



1. 一种将有机化合物添加到多孔固体中的方法,所述的有机化合物选自含氧的有机分子,所述多孔固体选自催化剂载体和进一步包含至少一种第VIB族金属和/或至少一种第VIII族金属的催化剂载体,所述催化剂载体基于氧化铝和/或二氧化硅,所述方法包括步骤a),其中在低于有机化合物的沸点的温度下和在使所述有机化合物的一部分气态转移到多孔固体中的压力和时间条件下,使多孔固体和液态有机化合物同时一起存在,并且在固体与液态有机化合物之间没有物理接触。

2. 如权利要求1中所述的方法,其中借助包含连通以允许气态流体在隔室之间通行的第一隔室和第二隔室的用于添加所述有机化合物的单元进行步骤a),第一隔室含有多孔固体且第二隔室含有液态有机化合物。

3. 如权利要求2中所述的方法,其中所述单元包含包括第一和第二隔室的室,这两个隔室气体连通。

4. 如权利要求2中所述的方法,其中所述单元包含分别形成第一和第二隔室的两个室,这两个室气体连通。

5. 如前述权利要求之一中所述的方法,其中使多孔固体与液态有机化合物一起存在的步骤a)在从第二隔室流入第一隔室的载气料流存在下进行。

6. 如权利要求1至4之一中所述的方法,其中步骤a)在0至1 MPa的绝对压力下进行。

7. 如权利要求2至4之一中所述的方法,其中在步骤a)中,从第一隔室取出含有所述有机化合物的气体流出物并将所述流出物再循环到第一和/或第二隔室。

8. 如权利要求2至4之一中所述的方法,其中在步骤a)中,从第一隔室取出含有气态的所述有机化合物的气体流出物,将所述流出物冷凝以回收含有液态有机化合物的液体部分,并将所述液体部分再循环到第二隔室。

9. 一种制备包含多孔载体、至少一种第VIB族金属和/或至少一种第VIII族金属和至少一种有机化合物的催化剂的方法,所述方法包括至少下列步骤:

i) 使用如权利要求1至8之一中所述的方法在多孔载体上沉积有机化合物;

ii) 通过使所述载体与含有至少一种所述第VIII族金属的前体和/或至少一种所述第VIB族金属的前体的溶液接触而在多孔载体上沉积至少一种第VIB族金属和/或至少一种第VIII族金属;

iii) 干燥在步骤ii)结束时获得的固体,

步骤i)在步骤ii)和iii)之前或之后进行。

10. 如权利要求9中所述的方法,其中步骤ii)的溶液进一步包含与步骤i)中所用的有机化合物不同的至少一种附加有机化合物。

11. 如权利要求9或10中所述的方法,其进一步包括至少一个用包含与步骤i)中所用的有机化合物不同的有机化合物的溶液浸渍多孔载体的步骤。

12. 一种处理烃原料的方法,其中在180°C至450°C的温度下、在0.5至30 MPa的压力下、用0.1至20 h⁻¹的时空速度和用50 l/l至5000 l/l的作为在标准温度和压力条件下测得的氢气体积/液体原料体积表示的氢气/原料比使氢气、烃原料和催化剂接触,所述催化剂通过如权利要求9至11之一中所述的方法制成并经过至少一个硫化步骤。

在气相中将有机化合物添加到多孔固体中的方法

[0001] 本发明涉及将有机化合物添加到多孔固体,特别是多孔催化剂载体中的方法。根据本发明的方法可并入制备非均相催化剂的方法中,其据说“添加(additivated)”了有机化合物并包含多孔载体,在其上沉积至少一种第VI族金属和/或至少一种第VIII族金属。

[0002] 现有技术状况

[0003] 常规加氢处理催化剂通常包含基于金属(例如铝)或准金属(例如硅)的氧化物的载体和基于至少一种第VIB族金属和/或基于至少一种第VIII族金属(为其氧化物形式)和任选磷的活性相。这些催化剂的制备通常包含将金属和磷浸渍在载体上的步骤、任选接着熟化步骤、接着干燥或煅烧,从而能以氧化物形式获得活性相。在其用于加氢处理和/或加氢裂化反应之前,通常对这些催化剂施以硫化以形成硫化物形式的活性物类。

[0004] 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进它们的活性,尤其是对于通过浸渍、任选接着熟化步骤和接着干燥步骤制成的催化剂。许多文献描述了各种范围的有机化合物,如含氮有机化合物和/或含氧有机化合物的使用。

[0005] 文献中现在公知的一类化合物涉及用例如乙二胺四乙酸(EDTA)、乙二胺、二亚乙基三胺或次氨基三乙酸(NTA)螯合含氮化合物(EP 181035、EP 1043069和US 6,540,908)。

[0006] 在含氧有机化合物的家族中,在文献W096/41848、W001/76741、US 4,012,340、US 3,954,673、EP 601722和W0 2005/035691中描述了任选醚化的单醇、二醇或多元醇的使用。现有技术较少提到包含酯官能的化合物(EP 1046424、W02006/077326)。

[0007] 也找到提出使用羧酸的几个专利(EP 1402948、EP 482817)。特别地,在文献EP 482817中,已经描述了柠檬酸,以及酒石酸、丁酸、羟基己酸、苹果酸、葡萄糖酸、甘油酸、乙醇酸和羟基丁酸。

[0008] 制备添加型(additivated)的催化剂的方法通常使用浸渍步骤,其中引入有机化合物以填充任选被金属前体浸渍的载体的整个孔隙,以获得均匀分布。这导致使用大量有机化合物或在溶剂中稀释有机化合物。在浸渍后,干燥步骤是随后必须的以清除过量有机化合物或溶剂并由此释放催化剂的使用所需的孔隙。在与过量有机化合物或与溶剂的使用有关的额外成本上增加附加的耗能的干燥步骤的成本。

[0009] 文献CN 102463151描述了在包含因此为气态的有机化合物的气相气氛中热处理包含金属相的催化剂载体的方法。因此在所述有机化合物的沸点以上的温度下进行热处理。根据文献CN 102463151,在150至500°C的温度下进行热处理。这种方法在其实施中并非没有风险。具体而言,对于许多有机化合物,例如这一文献中提到的乙二醇,闪点低于沸点。因此在沸点以上的温度下操作时存在着火风险。此外,高温也可能导致添加剂的部分或完全分解,以极大降低其效果。例如,通常用作有机添加剂的柠檬酸(US 2009/0321320)在175°C下分解,而其沸点在大气压下为368°C。

[0010] 本发明的一个目的因此是提出在多孔催化剂载体上沉积有机化合物的替代方法,其不需要借助含有机化合物的溶液浸渍载体的步骤并且在其工业实施中更安全和更便宜。

[0011] 发明概述

[0012] 本发明涉及一种将有机化合物添加到多孔固体中的方法,其包括步骤a),其中在

低于有机化合物的沸点的温度下和在使所述有机化合物的一部分气态转移到多孔固体中的压力和时间条件下,使多孔固体和液态有机化合物同时一起存在,并且在固体与液态有机化合物之间没有物理接触。

[0013] 根据本发明的添加有机化合物的方法不涉及使用含有有机化合物稀释在其中的溶剂的溶液浸渍的常规步骤。因此,不必进行用于清除溶剂的干燥固体步骤,因此是在热效用和原材料方面更经济的方法。根据本发明,添加有机化合物的步骤在低于所述有机化合物的沸点的温度下进行,因此与文献CN 102463151中描述的实施例相比从能量角度和在安全方面获得巨大增益。根据本发明的方法的特征还在于在没有与液态有机化合物物理接触的情况下,即多孔固体没有被液体浸渍的情况下将有机化合物添加到多孔固体中的事实。该方法基于存在由其液相在给定温度和给定压力下生成的有机化合物的蒸气压的原理。因此,液态有机化合物的一部分分子变成气态(汽化),然后(气态)转移到多孔固体中。这一使一起存在的步骤a)进行足以达到有机化合物在多孔固体中的目标含量的时间。

[0014] 有利地,借助包含连通以允许气态流体在隔室之间通行的第一隔室和第二隔室的用于添加所述有机化合物的单元进行步骤a),第一隔室含有多孔固体且第二隔室含有液态有机化合物。根据一个实施方案,该单元包含包括第一和第二隔室的室,这两个隔室气体连通。根据另一实施方案,该单元包含分别形成第一和第二隔室的两个室,这两个室气体连通。

[0015] 有利地,使多孔固体与液态有机化合物一起存在的步骤a)在从第二隔室流入第一隔室的载气料流存在下进行。

[0016] 通常,步骤a)在0至1 MPa的绝对压力下进行。

[0017] 优选地,步骤a)的操作温度低于200°C,优选10°C至150°C,更优选25°C至120°C。

[0018] 有利地,在步骤a)中,从第一隔室取出含有所述有机化合物的气体流出物并将所述流出物再循环到第一和/或第二隔室。

[0019] 根据一个实施方案,在步骤a)中,从第一隔室取出含有气态的所述有机化合物的气体流出物,将所述流出物冷凝以回收含有液态有机化合物的液体部分,并将所述液体部分再循环到第二隔室。

[0020] 根据本发明,多孔固体选自催化剂载体和进一步包含至少一种第VIB族金属和/或至少一种第VIII族金属的催化剂载体。优选地,多孔载体基于金属和/或准金属的氧化物。优选地,多孔载体基于氧化铝和/或二氧化硅。

[0021] 用于该方法的有机化合物选自含氧和/或氮和/或硫的有机分子。

[0022] 本发明还涉及一种制备包含多孔载体、至少一种第VIB族金属和/或至少一种第VIII族金属和至少一种有机化合物的催化剂的方法,其包括至少下列步骤:

[0023] i) 使用根据本发明的方法在多孔载体上沉积有机化合物;

[0024] ii) 通过使所述载体与含有至少一种所述第VIII族金属的前体和/或至少一种所述第VIB族金属的前体的溶液接触而在多孔载体上沉积至少一种第VIB族金属和/或至少一种第VIII族金属;

[0025] iii) 干燥在步骤ii)结束时获得的固体,

[0026] 步骤i)在步骤ii)和iii)之前或之后进行。

[0027] 根据本发明,步骤ii)的溶液可进一步包含与步骤i)中所用的有机化合物不同的

至少一种附加有机化合物。

[0028] 根据本发明的制备催化剂的方法可进一步包含至少一个用包含与步骤i)中所用的有机化合物不同的有机化合物的溶液浸渍多孔载体的步骤。

[0029] 最后,本发明涉及一种处理烃原料的方法,其中在180°C至450°C的温度下、在0.5至30 MPa的压力下、用0.1至20 h⁻¹的时空速度和用50 l/1至5000 l/1的作为在标准温度和压力条件下测得的氢气体积/液体原料体积表示的氢气/原料比使氢气、烃原料和催化剂接触,所述催化剂通过根据本发明的方法制成并经过至少一个硫化步骤。

[0030] 发明详述

[0031] 本发明的一个主题是一种将有机化合物添加到多孔固体中的方法,所述多孔固体是例如多孔催化剂载体或在本说明书的下文中用术语“催化剂前体”表示的已含有至少一种第VIB族金属和/或至少一种第VIII族金属的多孔载体。多孔载体优选基于至少一种金属或准金属氧化物。优选地,多孔载体基于氧化铝或二氧化硅或二氧化硅-氧化铝。

[0032] 当载体基于氧化铝时,其含有多于50重量%的氧化铝。该氧化铝优选是 γ 氧化铝。

[0033] 或者,载体是二氧化硅-氧化铝,即其含有至少50重量%的氧化铝。载体中的二氧化硅含量为最多50重量%,通常小于或等于45重量%,优选小于或等于40重量%。

[0034] 当所述催化剂的载体基于二氧化硅时,其含有多于50重量%的二氧化硅,并且其通常仅含二氧化硅。

[0035] 根据一个特别优选的变体,载体由氧化铝、二氧化硅或二氧化硅-氧化铝构成。

[0036] 载体也可有利地进一步含有0.1重量%至50重量%的沸石。沸石优选选自FAU、BEA、ISV、IWR、IWW、MEI、UWY,沸石优选选自FAU和BEA,如Y和/或 β 沸石。

[0037] 在某些特定情况下,载体可含有至少一种掺杂剂元素,例如磷。

[0038] 多孔固体优选具有0.1至1.5 cm³/g,优选0.4至1.1 cm³/g的总孔隙体积。通过如Rouquerol F.;Rouquerol J.;Singh K.著的书籍,“Adsorption by Powders & Porous Solids: Principle, methodology and applications”, Academic Press, 1999中描述的根据标准ASTM D4284在140°润湿角下的压汞法,例如借助来自Micromeritics™ 品牌的Autopore III™ 型号的装置测量总孔隙体积。

[0039] 多孔固体的比表面积有利地为5至400 m²/g,优选10至350 m²/g,更优选40至350 m²/g。在本发明中通过根据标准ASTM D3663的BET方法,上文引用的同一书籍中描述的方法测定比表面积。

[0040] 多孔固体通常为珠粒、挤出物、丸粒或不规则和非球形附聚物的形式,其具体形状可能源自压碎步骤。

[0041] 如上文提到,添加有机化合物的方法可在作为催化剂前体的多孔固体上,即在进一步包含至少一种第VIB族金属和/或至少一种第VIII族金属的多孔载体上进行。化学元素的族根据CAS分类给出(CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press出版,主编D.R. Lide,第81版,2000-2001)。例如,根据CAS分类的第VIII族对应于根据新IUPAC分类的第8、9和10列的金属。

[0042] 在本发明上下文中,催化剂前体可以是新鲜催化剂的前体,即尚未预先用于催化单元,尤其是用于加氢处理和/或加氢裂化。

[0043] 根据本发明的催化剂前体也可以是所谓的“再生”催化剂。术语“再生催化剂”是指

之前已用于催化单元,尤其是用于加氢处理和/或加氢裂化并且经过至少一个煅烧步骤以烧除焦炭(再生)的催化剂。

[0044] 将有机化合物添加到多孔固体中的方法可在用于添加所述有机化合物的单元中进行。所用添加单元包含连通的第一隔室和第二隔室以允许气态流体在两个隔室之间通行并且其中第一隔室适用于容纳多孔固体且第二隔室适用于容纳液体形式的有机化合物。该方法包含步骤a),其中在低于有机化合物的沸点的温度下和在通过气体形式的有机化合物的料流从第二隔室循环到第一隔室中而使所述有机化合物的一部分气态转移到多孔固体中的压力和时间条件下,在固体与液体形式的有机化合物之间没有物理接触的情况下使多孔固体和液体形式的有机化合物同时一起存在,以最终提供含有有机化合物的多孔固体。

[0045] 根据一个实施方案,该使一起存在的单元包含包括第一和第二隔室的室,这些隔室气体连通。例如,隔室并排布置并通过接合到室底部并仅延伸室高度的一部分以允许气体在顶部从一个隔室扩散到另一隔室的隔墙,例如基本垂直隔墙分隔。或者,隔室一个布置在另一个上并且连通以允许气态有机化合物在两个隔室之间通行。室优选关闭。

[0046] 根据另一实施方案,该单元包含分别形成第一和第二隔室的两个室,这两个室例如借助导管气体连通。这两个室优选关闭。

[0047] 优选地,旨在容纳液体有机化合物的隔室包含用于使所述液体运动以促进气态有机化合物从一个隔室转移到另一个的装置。根据一个优选实施方案,这两个隔室包含用于分别使液体和多孔固体运动的装置。有利地,容纳液态有机化合物的隔室配有旨在使气体/液体界面的表面积最大化的内部构件(internals)。这些内部构件是例如通过毛细作用浸渍的多孔整料、降膜、填料或本领域技术人员已知的任何其它工具。

[0048] 在一个优选实施方案中,使多孔固体与有机化合物一起存在的步骤a)在从第二隔室流入第一隔室的(运载)气体存在下进行,以将气态有机分子带入含有多孔固体的隔室。例如,载气可选自二氧化碳、氨、具有受控湿含量的空气、惰性气体如氩气、氮气、氢气、天然气或根据IUPAC发布的分类的制冷剂气体。

[0049] 根据一个优选实施方案,步骤a)包含其中从第一隔室取出含有所述有机化合物的气体流出物并将所述流出物再循环到第一和/或第二隔室的步骤。

[0050] 根据另一实施方案,从第一隔室取出含有气态的所述有机化合物的气体流出物,将所述流出物冷凝以回收含有液态有机化合物的液体部分并将所述液体部分再循环到第二隔室。

[0051] 该使一起存在的步骤优选在0至1 MPa的绝对压力下进行。如上文规定,将使一起存在的步骤温度设定在低于有机化合物的沸点的温度下。使一起存在的步骤的温度通常低于200℃,优选10℃至150℃,更优选25℃至120℃。

[0052] 根据本发明,可以使用任何有机化合物,条件是所述有机化合物在步骤a)中所用的温度和压力条件下为液态。该有机化合物可选自例如含氧和/或氮和/或硫的有机分子。该有机化合物例如选自包含选自羧酸、醇、硫醇、硫醚、砜、亚砜、醚、醛、酮、酯、碳酸酯、胺、腈、酰亚胺、脞、脲和酰胺官能的一种或多种化学官能的化合物。例如,其可选自三乙二醇、二乙二醇、乙二胺、丙二胺、二乙二胺单甲基醚、二乙二胺单丁基醚、乙二胺单丁基醚、1,4-丁二醇、1-戊醇、丙二酸、琥珀酸、 γ -酮戊酸、马来酸、柠檬酸、丙氨酸、甘氨酸、亚氨基二乙酸、次氨基三乙酸、邻苯二甲酸、二乙基甲酰胺、二甲基甲酰胺、乙酰乙酸甲酯、琥珀酸二甲

酯、3-氧代丁酸2-甲氧基乙酯、3-氧代丁酸2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯、 γ -戊内酯、4-羟基戊酸、2-戊烯酸、3-戊烯酸、4-戊烯酸、2-乙酰基丁内酯、2-(2-羟乙基)-3-氧代丁酸、3-羟基-2-(2-羟乙基)-2-丁烯酸、N-甲基吡咯烷酮、碳酸亚丙酯、环丁砜、亚磷酸二乙酯、亚磷酸三乙酯、磷酸三乙酯、苯乙酮、四甲基脲、巯基乙酸。在本发明上下文中，也有可能使用由液态有机化合物的混合物构成的组合物。

[0053] 根据本发明的添加有机化合物的方法可并入生产据说“添加(additivated)”了有机化合物的催化剂的生产线。

[0054] 根据第二个方面，本发明涉及一种制备包含多孔载体、至少一种第VIB族金属和/或至少一种第VIII族金属和至少一种有机化合物的添加了有机化合物的催化剂的方法，所述方法包括至少下列步骤：

[0055] i) 使用根据本发明的方法在多孔载体上沉积有机化合物；

[0056] ii) 通过使所述多孔载体与含有至少一种第VIII族金属的至少一种前体和/或至少一种第VIB族金属的至少一种前体的溶液接触而在载体上沉积至少一种第VIB族金属和/或至少一种第VIII族金属；

[0057] iii) 干燥在步骤ii)结束时获得的固体，

[0058] 步骤i)在步骤ii)和iii)之前或之后进行。

[0059] 根据本发明的添加有机化合物的方法可在添加型催化剂生产线中进行一次或多次以在活性金属相浸渍步骤前引入一种或多种有机化合物，和/或能在已含有可任选硫化的活性金属相的多孔载体上引入一种或多种有机化合物。

[0060] 根据制备添加了有机化合物的催化剂的方法的第一个实施方案A)，对多孔载体施以用包含至少一种第VIB族金属和/或至少一种第VIII族金属的溶液浸渍以沉积活性金属相的步骤(步骤ii)。任选对浸渍了活性金属相的多孔载体施以熟化步骤，然后干燥(步骤iii)以清除通过步骤ii)引入的溶剂。含活性金属相的干燥多孔载体根据步骤i)在用于与液态有机化合物一起存在的单元中处理以提供添加了所述有机化合物的催化剂。

[0061] 在实施方案A)中，多孔载体可尤其已含有与步骤i)中所用不同的附加有机化合物。这种附加有机化合物可能已借助根据本发明的添加法或根据本领域技术人员已知的任何其它方法，例如通过含有附加有机化合物的溶液的浸渍并入载体中。

[0062] 根据制备添加了有机化合物的催化剂的另一实施方案B)，使用不含活性相的催化剂载体。首先对该载体施以根据本发明添加有机化合物的步骤以提供添加了有机化合物的催化剂载体(步骤i)，其在任选熟化阶段后送往活性相浸渍步骤(步骤ii)。这一步骤可包括使添加型载体与含有至少一种第VIII族金属的至少一种前体和/或至少一种第VIB族金属的至少一种前体的溶液接触。任选使由此获得的添加型催化剂熟化，然后施以干燥步骤(步骤iii)以清除在活性相的金属前体的浸渍步骤的过程中引入的溶剂。在这一实施方案B)中，所用多孔载体可任选已含有与步骤i)中所用不同的附加有机化合物，该附加有机化合物已使用根据本发明的添加法或根据本领域技术人员已知的任何其它方法并入催化剂载体中。

[0063] 应该指出，无论实施方案A)和B)，沉积活性金属相的步骤ii)可使用含有至少一种第VIII族金属的至少一种前体和/或至少一种第VIB族金属的至少一种前体和此外一种或多种与步骤i)中不同的附加有机化合物的溶液。

[0064] 根据本发明,在上述步骤i)至iii)结束时获得的添加型催化剂也可通过一个或多个后续步骤处理以并入与步骤i)中所用不同的一种或多种其它附加有机化合物。一种或多种其它不同的附加有机化合物的并入可使用根据本发明的添加法或根据本领域技术人员已知的任何其它方法进行。所述附加有机化合物可以例如根据文献FR 3 035 008中描述的实施方案之一引入。

[0065] 根据本发明的催化剂可含有一种或多种第VIB族和/或第VIII族的金属作为活性相。优选的第VIB族金属是钼和钨且优选的第VIII族金属是非贵金属元素,特别是钴和镍。有利地,活性相选自元素组合钴-钼、镍-钼、镍-钨或镍-钴-钼、或镍-钼-钨。

[0066] 根据本发明,该催化剂通常具有按氧化物计相对于干催化剂的总重量计大于6重量%的第VIB族和/或第VIII族金属的总含量。

[0067] 优选地,按第VIB族金属的氧化物计相对于干催化剂的总重量计,第VIB族金属的总含量为5重量%至40重量%,优选8重量%至35重量%,更优选10重量%至32重量%。

[0068] 按第VIII族金属的氧化物计相对于干催化剂的总重量计,第VIII族金属的总含量通常为1重量%至10重量%,优选1.5重量%至9重量%,更优选2重量%至8重量%。

[0069] 该催化剂中的第VIII族金属与第VIB族金属的摩尔比优选在0.1至0.8之间,优选在0.15至0.6之间,再更优选在0.2至0.5之间。

[0070] 该催化剂还可包含磷作为掺杂剂。相对于干催化剂的总重量计,所述催化剂中的磷含量优选为按 P_2O_5 计0.1重量%至20重量%,优选按 P_2O_5 计0.2重量%至15重量%,非常优选按 P_2O_5 计0.3重量%至11重量%。

[0071] 该催化剂中的磷与第VIB族金属的摩尔比大于或等于0.05,优选大于或等于0.07,优选在0.08至1之间,优选在0.01至0.9之间,非常优选在0.15至0.8之间。

[0072] 该催化剂可有利地进一步含有选自硼、氟和硼和氟的混合物的至少一种掺杂剂。当该催化剂含有硼时,相对于干催化剂的总重量计,硼含量优选为按氧化硼计0.1重量%至10重量%,优选0.2重量%至7重量%,非常优选0.2重量%至5重量%。当该催化剂含有氟时,相对于干催化剂的总重量计,氟含量优选为按氟计0.1重量%至10重量%,优选0.2重量%至7重量%,非常优选0.2重量%至5重量%。

[0073] 由此制备的添加型催化剂尤其用于加氢处理烃原料,如石油馏分或由合成气合成烃的反应。根据本发明,术语“加氢处理”尤其包含烃原料的完全或选择性氢化、加氢脱氮、加氢脱芳烃、加氢脱硫、加氢脱氧、加氢脱金属和加氢裂化的反应。

[0074] 对于加氢处理用途,添加型催化剂在其使用前通常经过硫化步骤。用于加氢处理工艺的原料是例如汽油、瓦斯油、减压瓦斯油、常压渣油、减压渣油、常压馏分油、减压馏分油、重质燃料油、油、蜡和石蜡、废油、脱沥青渣油或原油、源自热或催化转化工艺的原料、木质纤维素原料或衍生自生物质的原料,独自或作为混合物使用。在进行上述用于加氢处理烃原料的反应的工艺中所用的操作条件通常如下:温度有利地为180°C至450°C,优选250°C至440°C,压力有利地为0.5至30 MPa,优选1至18 MPa,时空速度有利地为0.1至20 h^{-1} ,优选0.2至5 h^{-1} ,且作为在标准温度和压力条件下测得的氢气体积/液体原料体积表示的氢气/原料比有利地为50 1/1至5000 1/1,优选80至2000 1/1。

[0075] 附图详述

[0076] 在阅读仅作为举例说明而非限制给出的并且参考下列附图的本发明的特定示例

性实施方案的描述时本发明的其它特征和优点变得显而易见：

[0077] • 图1是图解根据本领域技术人员已知的标准做法添加有机化合物的原理的图；

[0078] • 图2是图解根据第一个实施方案添加有机化合物的根据本发明的方法的图；

[0079] • 图3显示根据第二个实施方案添加有机化合物的方法的图；

[0080] • 图4是根据第三个实施方案添加有机化合物的方法的图。

[0081] 通常，在附图中通过相同标号指示类似的元件。

[0082] 图1对应于显示将有机化合物添加到下文用通用术语“固体”指示的如上所述的多孔催化剂载体或催化剂前体中的已知方法的方框图。

[0083] 在有机化合物的浸渍步骤前，在意在视需要调节该固体的固体预处理单元2中对固体批料1施以任选预处理。这一预处理步骤可以，例如和根据所需效果，是预干燥步骤以调节残余湿含量。

[0084] 这种预处理也可以是通过受控添加加入经由线路3引入的与在有机化合物的浸渍过程中所用相同的溶剂以避免在有机化合物浸渍阶段的过程中该固体的反应太活泼。要避免的反应类型是例如与溶剂(例如水)突然吸附在固体的活性位点上相关的极大热释放。

[0085] 将来自预处理步骤的固体批料4送往有机化合物浸渍单元5。根据现有技术，这一步骤使用含有溶剂，例如水的溶液，其中将要浸渍的有机化合物溶解在其中。在图1中，经由线路6传送浸渍溶液。根据本领域技术人员已知的任何方法和例如通过干法浸渍进行浸渍。在这种浸渍法中，对处于运动状态的固体施以浸渍溶液的射流，喷射溶液的体积通常等于要浸渍的固体的可及孔隙体积。根据现有技术做法，将浸渍的固体经由线路7排出到干燥单元8以清除与有机化合物同时并入固体中的溶剂。料流9代表用于将固体干燥的热设施(hot utility)，其是例如热空气。这产生包含所选有机化合物的干燥多孔固体10。

[0086] 根据所选有机化合物及其在浸渍步骤的过程中使用的溶剂中的溶解度，引入的量有可能在单个浸渍步骤结束时不足。在这种情况下，可以使用几个上述浸渍和干燥步骤。

[0087] 在浸渍有机化合物后，该多孔固体可经过一个或多个浸渍一种或多种第VIB族和/或第VIII族金属以沉积活性金属相的步骤。在浸渍金属的步骤后可接着，任选在熟化步骤后，在中等温度，通常低于200℃下干燥的步骤。

[0088] 图2代表根据本发明添加有机化合物的方法的方框图，其包括在单元11中使要处理的多孔固体与液态有机化合物一起存在，在多孔固体与液相之间没有物理接触的情况下进行所述使一起存在。

[0089] 参照图2，任选将多孔固体1送往如上文提到的预处理单元2。例如当这一多孔固体是通过浸渍含有至少一种第VIB族金属和/或至少一种第VIII族金属的溶液而得的催化剂前体时，预处理可包括干燥该固体的步骤。将来自预处理的多孔固体4传送到使固体与液态有机化合物一起存在的单元11。参照图2，单元11包含分成两个隔室A和B的室，它们通过分隔工具12互相分开，这两个隔室连通以允许有机化合物的气体料流通行以使隔室A和B共有相同的气体气氛。在这一实施方案中，隔室A适合接收多孔固体4，而隔室B适合接收液体有机化合物。在来自图2的实施方案中，分隔工具2可以是允许气态流体通过的多孔板。

[0090] 这一使一起存在的步骤以受控方式在低于所述有机化合物的沸点的温度下进行。在这些条件下，存在由其液相生成的有机化合物的蒸气压。因此，液态有机化合物的一部分分子变成气体形式(汽化)，然后(气态)转移到多孔固体中。如果有机化合物气相逐渐被固

体消耗,液体持续汽化。根据被称为“分批”模式的一个实施方案,隔室B中包含的液体有机化合物的量至少大于需要引入多孔固体的有机化合物的量。或者,有可能随着其被多孔固体消耗而连续供应液态有机化合物,或以定期间歇半连续供应,以保持隔室B中的最低液位。在图2中,经由导管13确保液态有机化合物的补充。

[0091] 根据本发明的使一起存在的步骤可通过保持隔室B中的液体的搅拌和/或通过使要在隔室A中处理的固体处于运动状态进行。

[0092] 根据一个优选实施方案,通过气体料流从含有液态有机化合物的隔室B向含有待添加的多孔固体的隔室A强制循环进行使一起存在的步骤。作为非限制性实例,气体料流可以是二氧化碳、氨、具有受控湿含量的空气、惰性气体如氩气、氮气、氢气、天然气或根据IUPAC发布的分类的制冷剂气体。该气体在压力下提供,或借助用于提高气体压力的设备,如压缩机或风扇加压以克服由回路引发的压降。优选地,经由线路14将气体注入液体以确保其搅拌,以促进气相被有机化合物饱和,以提高气/液交换面积。

[0093] 使一起存在的步骤在受控时间、温度和压力条件下进行以最终提供含有有机化合物的固体15。不受制于特定理论,但有机化合物引入多孔固体可能归因于毛细凝结和/或吸附过程。

[0094] 如图2中所示,根据本发明的使一起存在可能涉及从隔室A提出的气相经由通往隔室A和/或隔室B或任选通往线路14的线路16再循环。或者,将从隔室A提出的气相16冷却以使有机化合物以液体形式凝结,其因此经由线路或任选经由线路13再循环到隔室B。

[0095] 图3是将有机化合物添加到多孔固体中的方法的另一实施方案,其与图2的区别在于使固体与液体有机化合物一起存在的单元11包含两个室18和19,它们能够分别容纳任选预处理的多孔固体4和液态有机化合物,这两个室借助导管20连通以只允许含有气态有机化合物的气相通过。

[0096] 图4是根据本发明将有机化合物添加到多孔固体中的方法的一个变体,其中待添加的多孔固体在比与液态有机化合物一起存在的步骤高的温度下经过热处理并且其中将加热的夹带气体注入使一起存在的单元11。

[0097] 参照图4,多孔固体1经过预处理步骤,其包括在单元11中的使一起存在的步骤中施加的温度以上的温度下热处理。图4的方法包括热集成程序,其在于使用通过线路21供应的载气。这种载气21可以是,例如并且非限制性地,来自另一工艺的流出物或专用载气。在专用载气的情况下,这种载气可以是,例如并且非限制性地,二氧化碳、氨、具有受控湿含量的空气、惰性气体如氩气、氮气、氢气、天然气或根据IUPAC发布的分类的制冷剂气体。该气体在压力下提供,或借助用于提高气体压力的设备,如压缩机或风扇加压以克服由回路引发的压降。如果载气的温度低于在使固体与液态有机化合物一起存在的步骤中施加的温度,有利的是进行热交换,例如用进料-流出物类型的交换器22以用来自下述单元11的气体流出物17加热载气21。如图4中所示,再热载气料流21经由线路26送入热交换器23,在此其与热处理过的固体4交换热。这种热交换可通过气体与固体之间的直接或间接接触发生。在直接接触的情况下,通过载气21与多孔固体4的接触,例如在流化床中发生热交换。在间接接触的情况下,有可能使用包含穿过多孔固体床的一组管的气体/固体交换器,载气经过这些管。在这种热交换结束时,存在冷却多孔固体料流24和再热载气料流25,将它们送往使一起存在的单元11,分别送往隔室A和隔室B。可以例如借助鼓泡装置将加热载气25供应到含

有液体有机化合物的隔室。这种热载气25的作用是双重的：其提供用于替代或补充用于使一起存在的步骤的温度维持装置的热并且其建立隔室B的气相向隔室A的运动，因此有助于气态有机化合物输送到待添加的多孔固体。

[0098] 从隔室A排出含有载气和任选气态有机化合物的气体流出物17以供往热交换器22，以再加热载气21。离开交换器22的冷却的气体流出物17完全或部分经由线路28与载气21再循环，或完全经由线路27从单元11排出。

[0099] 除热回收外，热交换22任选有可能，当气体流出物17的冷却足够时，冷凝载气夹带的有机化合物部分。然后可将冷凝液再循环到含有液态有机化合物的隔室B。

实施例

[0100] 实施例1：无有机化合物的在氧化铝上的CoMoP催化剂C1和C2的制备(非根据本发明)

[0101] 向具有230 m²/g的BET表面积、0.78 ml/g的通过压汞法测得的孔隙体积和被定义为通过压汞法的体积中值直径的11.5 nm的平均孔径并且为“挤出物”形式的氧化铝载体中加入钴、钼和磷。通过在90℃下将氧化钼(21.1克)和氢氧化钴(5.04克)溶解在11.8克85重量%磷酸水溶液中，制备浸渍溶液。在干法浸渍后，让挤出物在水饱和气氛中在环境温度下熟化24小时，然后它们在90℃下干燥16小时。由此获得的干燥催化剂前体标作C1。催化剂前体C1在450℃下煅烧2小时产生煅烧催化剂C2。以氧化物形式表示并相对于干催化剂重量计的催化剂前体C1和催化剂C2的最终金属组成随后如下：MoO₃ = 19.5 ± 0.2重量%、CoO = 3.8 ± 0.1重量%和P₂O₅ = 6.7 ± 0.1重量%。

[0102] 实施例2：通过共浸渍制备在氧化铝上的CoMoP催化剂C3(非根据本发明)

[0103] 向上文在实施例1中描述的并且为“挤出物”形式的氧化铝载体中加入钴、钼和磷。通过在90℃下将氧化钼(28.28克)和氢氧化钴(6.57克)溶解在15.85克85重量%磷酸水溶液中，制备浸渍溶液。在该混合物均化后，加入38克柠檬酸，然后通过添加水将溶液体积调节到载体的孔隙体积。(柠檬酸)/Mo摩尔比等于1 mol/mol且(柠檬酸)/Co摩尔比等于2.7 mol/mol。在干法浸渍后，让挤出物在水饱和气氛中在环境温度下熟化24小时，然后它们在120℃下干燥16小时。由此获得的添加了柠檬酸的干燥催化剂标作C3。以氧化物形式表示并相对于干催化剂重量计的催化剂C3的最终金属组成随后如下：MoO₃ = 19.6 ± 0.2重量%、CoO = 3.7 ± 0.1重量%和P₂O₅ = 6.7 ± 0.1重量%。

[0104] 实施例3：通过后浸渍制备在氧化铝上的CoMoP催化剂C4(非根据本发明)

[0105] 18克上文在实施例1中描述的并且为“挤出物”形式的催化剂前体C1用含有3.2克3-氧代丁酸2-甲氧基乙酯并且体积等于该催化剂前体的孔隙体积的水溶液浸渍。用量使得3-氧代丁酸2-甲氧基乙酯的量为0.8摩尔/摩尔钼(相当于2.2摩尔/摩尔钴)。让挤出物在水饱和气氛中在环境温度下熟化16小时。催化剂前体C4然后在120℃下干燥2小时以产生催化剂C4。相对于干催化剂重量计的催化剂C4的最终金属组成为：MoO₃ = 19.5 ± 0.2重量%、CoO = 3.8 ± 0.1重量%和P₂O₅ = 6.7 ± 0.1重量%。

[0106] 实施例4：通过在金属浸渍后在气相中引入有机化合物制备在氧化铝上的CoMoP催化剂C5(根据本发明)

[0107] 将包含在结晶皿中的4克3-氧代丁酸2-甲氧基乙酯安置在封闭室中。将12克催化

剂前体C1引入相同的封闭室并安置在不锈钢网格上以使液体3-氧代丁酸2-甲氧基乙酯不与催化剂前体C1物理接触。该封闭室在烘箱中在120℃下放置6小时。在使催化剂前体C1与气态3-氧代丁酸2-甲氧基乙酯化合物一起存在后,由此获得14.1克催化剂C5。由此转移到催化剂中的3-氧代丁酸2-甲氧基乙酯的量使得3-氧代丁酸2-甲氧基乙酯/Mo摩尔比为0.8摩尔/摩尔钼(相当于2.2摩尔/摩尔钴)。相对于干催化剂质量计的催化剂C5的最终金属组成为:MoO₃ = 19.5 ± 0.2重量%、CoO = 3.8 ± 0.1重量%和P₂O₅ = 6.7 ± 0.1重量%。

[0108] 实施例5: 通过在金属浸渍前在气相中引入有机化合物制备在氧化铝上的CoMoP催化剂C6(根据本发明)

[0109] 将包含在结晶皿中的4克3-氧代丁酸2-甲氧基乙酯安置在封闭室中。将8.4克与实施例1中所用相同的载体引入相同的封闭室并安置在不锈钢网格上以使液体3-氧代丁酸2-甲氧基乙酯不与载体物理接触。该封闭室在烘箱中在120℃下放置6小时。由此获得10.5克添加了3-氧代丁酸2-甲氧基乙酯的载体。设定在载体上引入的3-氧代丁酸2-甲氧基乙酯的量以在金属浸渍后获得0.8摩尔/摩尔钼(即再次2.2摩尔/摩尔钴)的3-氧代丁酸2-甲氧基乙酯/Mo摩尔比。

[0110] 然后用通过高温下将氧化钼(2.4克)和氢氧化钴(0.6克)溶解在1.4克85重量%磷酸水溶液中制成的浸渍溶液浸渍该改性载体,通过添加水小心地将浸渍溶液的体积调节到先前改性载体的孔隙体积。在干法浸渍后,让挤出物在水饱和气氛中在环境温度下熟化24小时,然后在120℃下干燥16小时以产生催化剂C6。相对于干催化剂重量计的催化剂C6的最终金属组成如下:MoO₃ = 19.8 ± 0.2重量%、CoO = 3.9 ± 0.1重量%和P₂O₅ = 6.9 ± 0.1重量%。

[0111] 实施例6: 在柴油燃料的HDS中评估催化剂C1、C2、C3和C4(非根据本发明)和C5和C6(根据本发明)

[0112] 在柴油燃料的HDS中测试催化剂C1、C2、C3和C4(非根据本发明)和C5和C6(根据本发明)。

[0113] 所用柴油燃料原料的特征如下:

[0114] • 在15℃下的密度 = 0.8522 g/cm³,

[0115] • 硫含量 = 1.44重量%.

[0116] • 模拟蒸馏:

[0117] - IP: 155℃

[0118] - 10%: 247℃

[0119] - 50%: 315℃

[0120] - 90%: 392℃

[0121] - FP: 444℃。

[0122] 在等温交叉固定床中试反应器中进行试验,流体从下到上循环。

[0123] 催化剂前体首先在反应器中在压力下在350℃下借助添加了2重量%二甲基二硫的该试验的柴油燃料原位硫化。

[0124] 在下列操作条件下进行加氢脱硫试验:7 MPa的总压力、30 cm³的催化剂体积、330至360℃的温度、24 l/h的氢气流速和60 cm³/h的原料流速。

[0125] 在表1中给出受试催化剂的催化性能。它们以相对于被选为基准的(对比)催化剂

C2 (C2) 的 °C 表示: 它们相当于为实现流出物中 50 ppm 硫而施加的温度差。负值意味着在更低温度下实现目标硫含量, 因此活性提高。正值意味着在更高温度下实现目标硫含量, 因此活性损失。所得结果报道在表 1 中。

[0126]

催化剂 (对比或根据本发明)	所用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	基础 + 1.0°C
C2 (对比)	无	N/A	基础
C3 (对比)	柠檬酸 - 1.0 mol/mol Mo	共浸渍	基础 - 2.9°C
C4 (对比)	3-氧代丁酸2-甲氧基乙酯 - 0.8 mol/mol Mo	后添加	基础 - 5.7°C
C5 (本发明)	3-氧代丁酸2-甲氧基乙酯 - 0.8 mol/mol Mo	在金属浸渍后, 气相	基础 - 6.8°C
C6 (本发明)	3-氧代丁酸2-甲氧基乙酯 - 0.8 mol/mol Mo	在金属浸渍前, 气相	基础 - 6.6°C

[0127] 表 1: 催化剂 C1、C2、C3 和 C4 (非根据本发明) 和 C5 和 C6 (根据本发明) 相对于催化剂 C2 (非根据本发明) 在柴油燃料的加氢脱硫中的等容相对活性。

[0128] 表 1 清楚表明根据本发明引入有机化合物的方法有可能在远低于其沸点的温度下引入足量有机化合物的同时避免使用溶剂并因此避免干燥步骤。具体而言, 为了制备催化剂 C5 和 C6, 在 120°C 下使用 3-氧代丁酸 2-甲氧基乙酯, 而其在大气压下的沸点为 254°C。此外, 根据本发明的催化剂至少与根据现有技术制备的那些一样有效。具体而言, 根据本发明的催化剂 C5 和 C6 比所有其它对比催化剂有效。与没有使用有机分子 (C1 和 C2) 或使用本领域技术人员常用的柠檬酸 (C3) 的催化剂相比, 提高非常显著。此外, 催化剂 C5 和 C6 比使用根据本领域技术人员公知的程序 (基于在水溶液中的后添加) 引入的相同有机分子的催化剂 C4 有效。因此根据本发明可以在构成活性金属相的金属浸渍之前和之后引入有机化合物。这些实施例因此确实显示根据本发明引入有机化合物的方法, 特别是用于制备可具有至少与现有技术的催化剂同样高的性能的催化剂的可行性和相关性。

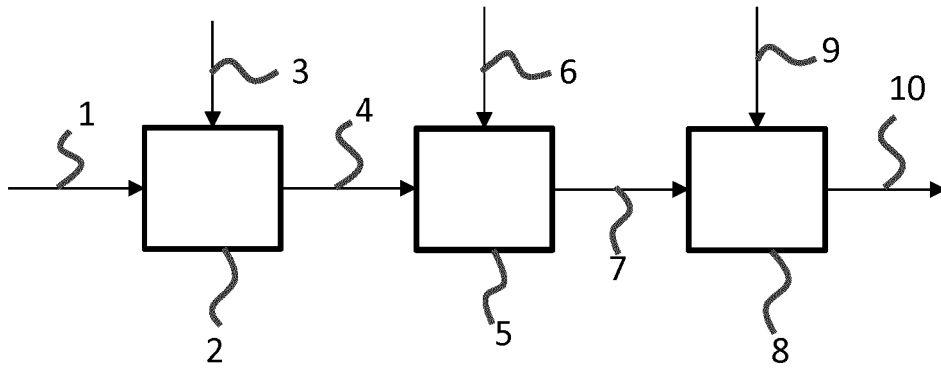


图 1

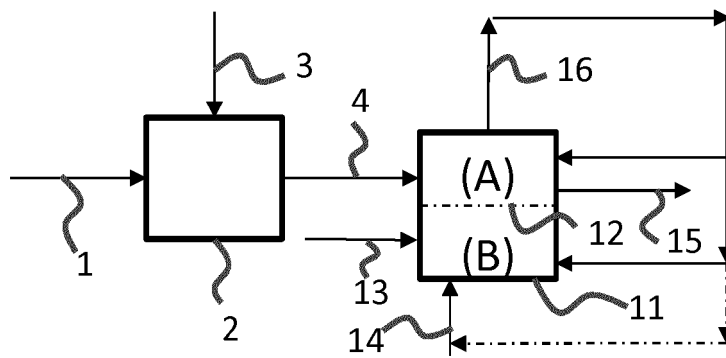


图 2

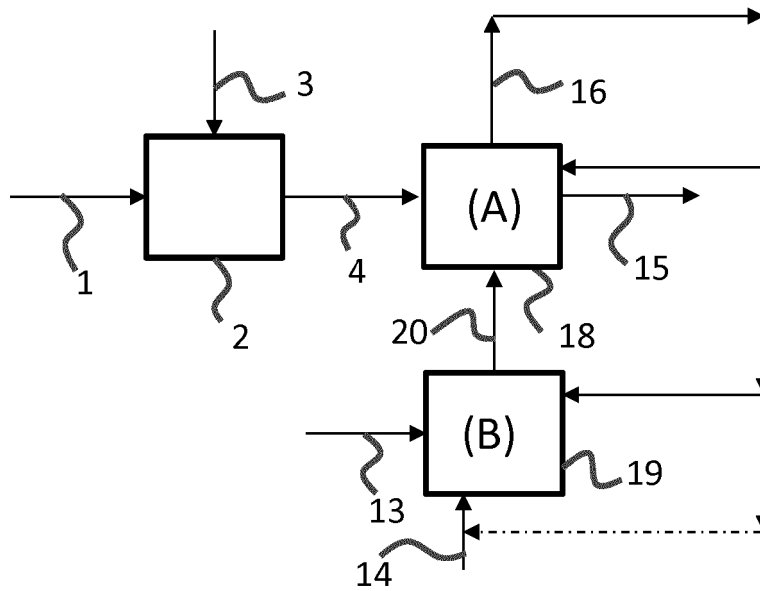


图 3

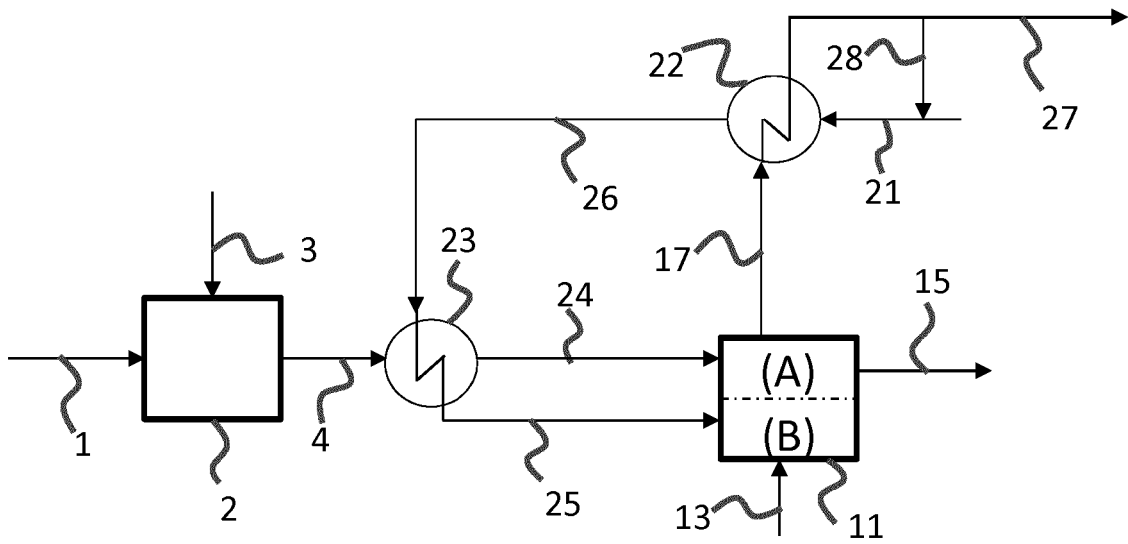


图 4