



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510056377. X

[43] 公开日 2005 年 9 月 7 日

[11] 公开号 CN 1664073A

[22] 申请日 2000. 4. 26

[21] 申请号 200510056377. X

分案原申请号 00106955. 1

[30] 优先权

[32] 1999. 5. 7 [33] IT [31] 0001002A/1999

[71] 申请人 阿吉佩罗里股份公司

地址 意大利罗马

共同申请人 埃尼里塞奇公司

[72] 发明人 L·M·加尼贝里 V·阿里格尼

M·费拉里 D·伯蒂

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所
代理人 陈季壮

权利要求书 2 页 说明书 18 页

[54] 发明名称 提高沸点在石脑油范围的烃的等级的
催化剂组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种提高含有杂质硫沸点在石脑油范围的烃混合物的等级的方法，也就是说，在加氢脱硫的工艺中同时使烃骨架异构化和降低所说的烃混合物中所含烯烃的氢化度，这整个过程在单一工序中完成。这种方法是在含有第 VI B 族金属元素、第 VIII 族金属元素以及含有中孔二氧化硅和氧化铝的酸性载体的催化体系的存在下进行的。

1. 对含有烯烃和至少 150ppm 硫、沸点在 $C_4 \sim 250^\circ\text{C}$ 之间的烃混合物的加氢脱硫且同时对所说的烯烃进行骨架异构化的方法，它包括将这些烃混合物与氢气和一种催化剂组合物接触，所述催化剂组合物包括：

a) 一种由对 X-射线为无定形的二氧化硅和氧化铝的凝胶构成的酸性载体，其中 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比为 $30/1 \sim 500/1$ ，其表面积为 $500 \sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ ，孔隙率为 $0.3 \sim 0.6 \text{ ml/g}$ 以及微孔直径为 $10 \sim 40$ 埃；

b) 以组分 a) 和 b) 的总重为基准，属于第 VI B 族金属含量为 5-50% 和第 VIII 族的金属含量为 0.5-10%，其中

接触温度为 $220 \sim 360^\circ\text{C}$ ；压力为 $5 \sim 20 \text{ Kg/cm}^2$ ；WHSV 为 $1 \sim 10 \text{ 小时}^{-1}$ ；以及氢气量为烃含量的 $100 \sim 500$ 倍，标准升/升。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中催化剂的酸性载体的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比为 $50/1 \sim 300/1$ 和孔隙率为 $0.4 \sim 0.5 \text{ ml/g}$ 。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中金属混合物 (b) 由第 VI B 族的一种金属和第 VIII 族的一种金属构成。

4. 根据权利要求 1 或 3 的方法，其中第 VI B 族的金属是选自钼和钨，以及第 VIII 族的金属是选自钴和镍。

5. 根据权利要求 4 的方法，其中第 VI B 族的金属是钼，以及第 VIII 族的金属是钴。

6. 根据权利要求 3 的方法，其中第 VI B 族的金属所占的重量百分数为 $8 \sim 30\%$ 重量，以及第 VIII 族的金属所占的重量百分数为 $1 \sim 5\%$ 重量。

7. 根据权利要求 1 或 3 的方法，其中第 VIII 族的金属与第 VI B 族的金属之间的摩尔比为小于或等于 2。

8. 根据权利要求 7 的方法，其中的摩尔比为小于或等于 1。

9. 根据权利要求 1 或 3 的方法，其中二氧化硅和氧化铝凝胶载体 (a) 是以带有配体的挤压产品的形态使用。

10. 根据权利要求 9 的方法，其中的配体是选自氧化铝、软水铝石

和准软水铝石。

11. 根据权利要求 9 的方法，其中二氧化硅和氧化铝凝胶载体 (a) 和配体以 30:70 ~ 90:10 之间的重量比进行预混合，并固化成所希望的最终形态。

12. 根据权利要求 9 的方法，其中二氧化硅和氧化铝的挤压形态是通过下列步骤制备的：

a) 制备氢氧化四烷基铵、可以在 Al_2O_3 中水解的可溶性的铝化合物和可以在 SiO_2 中水解的可溶性的硅化合物的水溶液，其摩尔比：

SiO_2/Al_2O_3 是在 30/1 ~ 500/1 之间；

氢氧化四烷基铵/ SiO_2 是在 0.05/1 ~ 0.2/1 之间；

H_2O/SiO_2 是在 5/1 ~ 40/1 之间；

b) 加热这样获得的溶液使其产生水解并凝胶化，从而获得具有粘度在 0.01 ~ 100 Pa sec 的混合物 A；

c) 首先向混合物 A 加入属于软水铝石或假软水铝石族的配体，其加入的重量比为混合物 A 的 0.05 ~ 0.5，然后以每 100g 的配体加入 0.5 ~ 8g 的无机酸或有机酸；

d) 将 (c) 所获得的混合物搅拌混合并加热至 40 ~ 90°C，直到获得一均匀糊剂，并将它进行挤压；

e) 将挤压产品干燥和在氧化气氛中进行煅烧。

13. 根据权利要求 1 的方法，其进行的条件为：温度为 250 ~ 330 °C；压力为 5 ~ 10 Kg/cm²；WHSV 为 2 ~ 6 小时⁻¹；以及氢气量为烃含量的 200 ~ 400 倍，标准升/升。

14. 根据权利要求 1 的方法，其中待进行脱硫的烃混合物含有 600 ppm 以上的硫。

15. 根据权利要求 1 的方法，其中待进行加氢脱硫的烃混合物是具有沸点在 C₅ ~ 220°C 之间的混合物。

16. 根据权利要求 1 的方法，其中催化剂是经过硫化反应活化的。

提高沸点在石脑油范围的烃的等级的催化剂组合物

本发明涉及一种提高沸点在石脑油范围内的含杂质硫的烃混合物等级的方法，也就是说，一种加氢脱硫工艺，它使所说的烃混合物中的烯烃的骨架异构化同时降低硫化度，整个过程一步完成。这种方法是在含有第 VI B 族金属元素、第 VIII 族金属元素以及含有中孔硅-铝氧化物的酸性载体的催化体系的存在下进行的。

这种催化体系特别是用于提高来自于裂解工艺中的且沸点在石脑油范围的烃混合物的等级，优选用于提高来自于 FCC 催化裂解（流态催化裂解）中的沸点在石脑油范围的烃混合物的等级中。

从 FCC 催化裂解所获得的沸点在石脑油范围的烃（即汽油馏分）被用作汽油的掺合成分。为此必须使它们在具有高辛烷值的同时含有低硫以便降低污染的排放，从而适应越来越严格的法律限制。实际上汽油混合物中所存在的硫主要（大于 90%）是来自 FCC 催化裂解的汽油馏分。

在具有高辛烷值的烯烃中也有很多这种馏分。在用于烯烃的脱硫的加氢工艺在加氢的同时，也存在使辛烷值（RON 和 MON）严重下降。因此感到有必要寻找一种催化体系，其在能降低沸点在石脑油范围的烃混合物中硫的含量同时辛烷值的损失（RON 和 MON）最小，例如，通过使存在的烯烃骨架异构化和/或通过抑制对烯烃双键的加氢作用，就能达到这一目的。

使用具有中等孔尺寸的沸石作为异构化的催化剂以及随后对已进行脱硫的进料中的辛烷进行回收是已知技术（US5298150、5320742、5326462、5318690、5360532、5500108、5510016、5554274、599439）。在这些已知的方法中，为了在加氢脱硫过程中使辛烷值的损失降低，必须经过两步操作工序，在第一步工序中使用适合脱硫的催化剂和在第二步工序中使用适使辛烷值恢复的催化剂。

US5, 378, 352 所描述的方法, 是使用含有一种第 VIII 族的金属、一种第 VI B 族的金属和沸石的催化剂对沸点在汽油范围的馏份在单一工序内进行脱硫。

MI97A 002288 所描述的能使具有碳原子数高于 15 的 n 型石蜡异构化的催化体系包含:

(a) 由 X-射线无法定形的二氧化硅和氧化铝的凝胶构成的酸性载体, 其中 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比为 30/1 ~ 500/1, 其表面积为 500 ~ 1000 m^2/g , 孔隙率为 0.3 ~ 0.6 ml/g 以及微孔直径为 10 ~ 40 埃;

(b) 属于第 VI B 族和第 VIII 族的金属混合物以 (a) + (b) 的总重量的 2 ~ 50% 重量沉积在载体上。

催化剂的酸性载体优选具有 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的比率在 50/1 ~ 300/1 之间和孔隙率为 0.4 ~ 0.5 ml/g。

金属 (b) 的混合物优选由 5 ~ 35% 重量的选自第 VI B 族的钼和钨的一种, 和 0.1 ~ 5% 重量的选自第 VIII 族非贵金属的镍和钴的一种构成。

根据 US5, 049, 536 或 EP659478 所说的方法, 含有二氧化硅和氧化铝的凝胶的载体可以方便地制备。这种载体正如 EP550922 和 665055 所描述的可以如沉积金属相 (b) 或以挤压形式使用。可以通过浸湿载体浸渍水溶液而引入催化剂中的金属相 (b), 或用含有第 VI B 族中的一种金属化合物的水溶液和载体一起挤压, 并干燥所得的产品, 然后浸渍含有第 VIII 族中的一种金属化合物的水溶液并再次进行干燥。然后在 200 ~ 600 $^{\circ}\text{C}$ 的氧化气氛中进行煅烧。另一种方法, 同时含有第 VI B 族和第 VIII 族的金属化合物的单一水溶液用于同时将这些金属引入。在浸渍醇的情况下, 酸性载体悬浮在含有第 VI B 族和第 VIII 族的金属化合物的醇中。浸渍完以后, 将固体物质干燥和煅烧。

这些催化剂组合物用于使具有碳原子数高于 15 的 n 型石蜡的加氢异构化, 从而获得具有低“倾点”和高粘度指数特征的润滑油的基本组份。

现已惊异地发现假如使用这些催化剂组合物 (也可任意地含有更

高百分数的金属)可以以高的转化值对那些沸点在石脑油范围并含有硫的烃混合物和烯烃进行脱硫,而同时获得对具有烯烃双键的低氢化度的烯烃的骨架异构化。在比现有的使用的加氢脱硫技术中更低的温度和压力下,这种催化体系也是有作用的。

骨架异构化和降低烯烃的加氢这两者都能以很低的 RON(研究辛烷值)和 MON(汽车辛烷值)损失而获得沸点在石脑油范围的烃混合物。

不仅对于那些沸点在“重石脑油”之间(130~250℃)(即在贫烯烃馏份中)的烃馏份的脱硫能够获得这一结果,而且对于那些沸点在 35~250℃之间的“满量程石脑油”,即在富烯烃馏份的情况下,也能获得这一结果。实际上,本发明所给出的方法对具有降低加氢活性的脱硫有高的选择性,从在最终汽油中回收辛烷的角度来看,其表现了一个额外的优点。

本发明公开了以下内容:

1.对含有烯烃和至少 150ppm 硫、沸点在 C_4 ~250℃之间的烃混合物的加氢脱硫且同时对所说的烯烃进行骨架异构化的方法,它包括将这些烃混合物与氢气和一种催化剂组合物接触,所述催化剂组合物包括:

a)一种由对 X-射线为无定形的二氧化硅和氧化铝的凝胶构成的酸性载体,其中 SiO_2/Al_2O_3 的摩尔比为 30/1~500/1,其表面积为 500~1000 m^2/g ,孔隙率为 0.3~0.6 ml/g 以及微孔直径为 10~40 埃;

b)以组分 a)和 b)的总重为基准,属于第 VI B 族金属含量为 5-50% 和第 VIII 族的金属含量为 0.5-10%,其中

接触温度为 220~360℃;压力为 5~20 Kg/cm²; WHSV 为 1~10 小时⁻¹;以及氢气量为烃含量的 100~500 倍,标准升/升。

2.根据上款 1 的方法,其中催化剂的酸性载体的 SiO_2/Al_2O_3 的摩尔比为 50/1~300/1 和孔隙率为 0.4~0.5 ml/g。

3.根据上款 1 的方法,其中金属混合物(b)由第 VI B 族的一种金属和第 VIII 族的一种金属构成。

4.根据上款 1 或 3 的方法,其中第 VI B 族的金属是选自钼和钨,以及第 VIII 族的金属是选自钴和镍。

5. 根据上款 4 的方法, 其中第 VI B 族的金属是钼, 以及第 VIII 族的金属是钴。

6. 根据上款 3 的方法, 其中第 VI B 族的金属所占的重量百分数为 8 ~ 30% 重量, 以及第 VIII 族的金属所占的重量百分数为 1 ~ 5% 重量。

7. 根据上款 1 或 3 的方法, 其中第 VIII 族的金属与第 VI B 族的金属之间的摩尔比为小于或等于 2。

8. 根据上款 7 的方法, 其中的摩尔比为小于或等于 1。

9. 根据上款 1 或 3 的方法, 其中二氧化硅和氧化铝凝胶载体 (a) 是以带有配体的挤压产品的形态使用。

10. 根据上款 9 的方法, 其中的配体是选自氧化铝、软水铝石和准软水铝石。

11. 根据上款 9 的方法, 其中二氧化硅和氧化铝凝胶载体 (a) 和配体以 30:70 ~ 90:10 之间的重量比进行预混合, 并固化成所希望的最终形态。

12. 根据上款 9 的方法, 其中二氧化硅和氧化铝的挤压形态是通过下列步骤制备的:

a) 制备氢氧化四烷基铵、可以在 Al_2O_3 中水解的可溶性的铝化合物和可以在 SiO_2 中水解的可溶性的硅化合物的水溶液, 其摩尔比:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 是在 30/1 ~ 500/1 之间;

氢氧化四烷基铵/ SiO_2 是在 0.05/1 ~ 0.2/1 之间;

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 是在 5/1 ~ 40/1 之间;

b) 加热这样获得的溶液使其产生水解并凝胶化, 从而获得具有粘度在 0.01 ~ 100Pa sec 的混合物 A;

c) 首先向混合物 A 加入属于软水铝石或假软水铝石族的配体, 其加入的重量比为混合物 A 的 0.05 ~ 0.5, 然后以每 100g 的配体加入 0.5 ~ 8g 的无机酸或有机酸;

d) 将 (c) 所获得的混合物搅拌混合并加热至 40 ~ 90°C, 直到获得一均匀糊剂, 并将它进行挤压;

e) 将挤压产品干燥和在氧化气氛中进行煅烧。

13. 根据上款 1 的方法, 其进行的条件为: 温度为 250 ~ 330°C;

压力为 5~10 Kg/cm²; WHSV 为 2~6 小时⁻¹; 以及氢气量为烃含量的 200~400 倍, 标准升/升。

14. 根据前款 1 的方法, 其中待进行脱硫的烃混合物含有 600 ppm 以上的硫。

15. 根据前款 1 的方法, 其中待进行加氢脱硫的烃混合物是具有沸点在 C₅~220℃之间的混合物。

16. 根据前款 1 的方法, 其中催化剂是经过硫化反应活化的。

因此本发明的第一个目的涉及对具有沸点在 C₄~250℃之间、含有烯烃和至少 150 ppm 硫的烃混合物进行加氢脱硫, 同时对这些烯烃进行骨架异构化的方法, 该方法包括在氢气存在的情况下, 将所说的烃混合物与有一种催化剂组合物进行接触, 所述催化剂组合物包括:

(a) 一种由对 X-射线为无定形的二氧化硅和氧化铝的凝胶构成的酸性载体, 其中 SiO₂/Al₂O₃ 的摩尔比为 30/1~500/1, 其表面积为 500~1000m²/g, 孔隙率为 0.3~0.6 ml/g 以及微孔直径为 10~40 埃;

(b) 属于第 VI B 族和第 VIII 族的金属混合物以 (a) + (b) 的总重量的 2~67% 重量沉积在载体上。

催化剂的酸性载体优选具有 SiO₂/Al₂O₃ 的比率在 50/1~300/1 之间和孔隙率为 0.4~0.5 ml/g。

根据本发明的优选方面, 金属 (b) 的混合物由一种选自第 VI B 族之中的金属, 优选钼和钨; 和一种选自第 VIII 族之中的金属, 优选钴和镍构成。

根据本发明的最优选方面, 金属 (b) 的混合物由钼和钴构成。

优选第 VI B 族的金属占 (a) + (b) 的总重量的 5~50% 重量, 更优选占 8~30% 重量。优选第 VIII 族的金属占 (a) + (b) 的总重量的 0.5~10% 重量, 更优选占 1~5% 重量。

第 VI B 族和第 VIII 族的金属的重量百分数是指以最终的催化剂中的第 VI B 族的金属元素和第 VIII 族的金属元素所表示的金属含量; 在煅烧以后, 这些金属是以氧化物的形式存在。根据本发明的最优选方面, 第 VIII 族金属与第 VI B 族金属的摩尔比为小于或等于 2, 优选小于或等于 1。

通过使用 US5049536、EP659,478 或 EP812804 所描述的方法可以方便地制备二氧化硅和氧化铝的凝胶载体。特别是制备氢氧化四烷基氨 (TAA-OH) 的水溶液, 其中烷基可以是如 n-丙基或 n-丁基, 可以在 Al_2O_3 中水解的可溶性的铝化合物和可以在 SiO_2 水解的可溶性的硅化合物, 这些试剂在溶液中的数量为如下的摩尔比:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 是在 30/1 ~ 500/1 之间;

TAA-OH/ SiO_2 是在 0.05/1 ~ 0.2/1 之间;

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 是在 5/1 ~ 40/1 之间。

将这样获得的溶液进行加热使之凝胶化, 将所获得的凝胶溶胶先在惰性气氛中进行干燥和煅烧, 然后再在氧化气氛中进行干燥和煅烧。

用于本发明方法中的催化剂的酸性载体可以以原样使用, 或以通过与传统的配体如铝的氧化物、软水铝石 (bohemite) 或准软水铝石的挤压品形态使用。载体和配体可以以 30:70 ~ 90:10 的重量比进行预混合, 优选 50:50 ~ 70:30。在混合结束时, 所获得的产品要固结成所需的最终形态, 例如固结成挤压的柱状或片状。根据 EP550,992 所描述的优选方面, 二氧化硅和氧化铝的凝胶载体可以与软水铝石或假软水铝石结合在一起。更优选如 EP665,055 所描述的使用材料为挤压态, 其含有惰性配体和二氧化硅和氧化铝的凝胶并可以通过如下获得:

a) 制备的水溶液含有: 氢氧化四烷基氨 (TAA-OH), 可以在 Al_2O_3 中水解的可溶性的铝化合物和可以在 SiO_2 水解的可溶性的硅化合物, 这些试剂在溶液中的数量为如下的摩尔比:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 是在 30/1 ~ 500/1 之间;

TAA-OH/ SiO_2 是在 0.05/1 ~ 0.2/1 之间;

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 是在 5/1 ~ 40/1 之间;

b) 加热这样获得的溶液使其产生水解并凝胶化, 从而获得具有粘度在 0.01 ~ 100Pa sec 的混合物 A;

c) 首先向混合物 A 加入属于软水铝石或假软水铝石族的配体, 其加入的重量比为混合物 A 的 0.05 ~ 0.5, 然后以每 100g 的配体加入 0.5 ~ 8g 的无机酸或有机酸;

d) 将在(c)点所获得的混合物搅拌混合并加热至 40~90℃这一温度区间直到获得一均匀糊剂, 并进行挤压;

e) 将挤压产品干燥和在氧化气氛中进行煅烧。

就催化剂的金属相(b)而言, 它可以通过水溶液或醇浸渍的方式将其引入。根据第一种技术, 二氧化硅和氧化铝的凝胶, 也可以是挤压形态, 用第 VI B 族的金属化合物(如七钼酸铵)的水溶液将其浸湿, 将所得的产品干燥, 并任意煅烧, 然后用第 VIII 族的金属化合物(如硝酸钴)的水溶液进行浸渍。然后再在 200~600℃下的氧化气氛中进行干燥和煅烧。另外, 含有第 VI B 族和第 VIII 族的金属化合物的单一水溶液也可用于同时引入这些金属。

在醇浸渍的情况下, 将酸性载体悬浮在含有第 VI B 族和第 VIII 族的金属化合物的醇中。浸渍以后将固体进行干燥和煅烧。

在本发明中所使用的催化剂, 其中组份(b)是对应于属于第 VI B 族和第 VIII 族的金属混合物, 优选钴和钼, 以占(a)+(b)总重量的 50%以上但小于或等于 67%的重量沉积在载体上, 该催化剂是本发明的一个新的和又一目的。根据优选方面, 这些新催化剂组合物含有第 VI B 族金属的数量为占(a)+(b)总重量的 45%以上但小于或等于 57%的重量, 和含有第 VIII 族金属的数量为占(a)+(b)总重量的 5~10%重量。

本发明的另一个目的也涉及催化剂组合物, 其中包括:

a) 一种由 X-射线无法定形的二氧化硅和氧化铝的凝胶酸性载体构成, 其中 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比为 30/1~500/1, 其表面积为 500~1000 m^2/g , 孔隙率为 0.3~0.6 ml/g 以及微孔直径为 10~40 埃;

(b) 钴和钼的混合物以占催化剂组合物(a)+(b)总重量的 2~50%重量沉积在载体上。

本发明的方法优选在下列条件下进行: 温度在 220~360℃之间, 更优选 250~330℃; 压力在 5~20 Kg/cm^2 之间, 更优选 5~10 Kg/cm^2 ; WHSV 在 1~10 小时⁻¹之间, 更优选 2~6 小时⁻¹; 氢的数量为存在的烃数量(N1/1)的 100~500 倍之间, 更优选 200~400 倍。

根据本发明，含有 150ppm 以上硫的烃混合物可以被脱硫。例如含有 600ppm 以上甚至高于 10000ppm 硫的烃混合物可以进行加氢脱硫。

根据本发明的方法，要进行加氢脱硫的烃混合物是沸点在 $C_4 \sim 250^\circ\text{C}$ 之间的混合物，其中 C_4 表示具有四个碳原子的烃混合物的沸点，以及烃混合物沸点在石脑油范围的，即烃混合物沸点在 $C_5 \sim 220^\circ\text{C}$ 之间（其中 C_5 表示具有五个碳原子的烃混合物的沸点）为优选进行加氢脱硫的混合物。

本发明的催化剂在使用以前，通过已知的硫化方法进行了活化。例如硫化方法可以在温度为 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 的 $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 的还原气氛中进行或通过 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 的还原气氛中用碳硫化物进行处理。

实施例 1

催化剂 A 的制备

在室温下将 2g 的异丙醇铝溶解在 68.5g 的氢氧化四丙氨 (TPA-OH 的重量为 13.35%) 水溶液中。将溶液加热至 60°C 并加入 104.1g 的四乙基硅酸盐 (TES)。所得的混合物具有如下的比率： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=102$ ， $\text{TPA-OH}/\text{SiO}_2=0.09$

在 60°C 下将这种混合物搅拌 40 分钟，形成的均匀凝胶以 90°C 的气流将其干燥，并然后在 550°C 下在氮气流下煅烧 3 小时并在同样温度下再连续通气流 10 个小时。获得的二氧化硅和氧化铝凝胶载体 (a) 具有如下特征：对 X-射线为无定形，与初始装载材料相比具有一定量的承载量，微孔直径为 $10 \sim 40$ 埃，孔隙率为 0.47ml/g 。

这样获得的凝胶与假软水铝石结合，假软水铝石的数量占煅烧的二氧化硅和氧化铝凝胶和配体总重量的 39%，将其挤压成圆小球并研碎 ($40 \sim 70$ 目，表面积 $=660 \text{ m}^2/\text{g}$)。用 25ml 含有 10.3g 的 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (七钼酸铵，以后称之为 EMA) 水溶液浸渍入这样获得的 10g 材料中，并将其在室温下放置 20 小时。然后将混合物放入烤箱中在 110°C 的空气中干燥 2 小时。将 12ml 含有 1.17g 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (硝酸钴，以后称为 CoN) 的水溶液连续浸渍到干燥的产品中，将整个混合物在室温下放置 20 小时。然后将其放入烤箱中，在 110°C 的空气中

干燥 1.5 小时并在 500℃的空气中（升温速度：180℃/小时）煅烧 4 小时。催化剂 A 的有关金属含量的化学分析示于表 1。

实施例 2

催化剂 A1 的制备

在室温下将 2g 的异丙醇铝溶解在 68.5g 的氢氧化四丙氨（TPA-OH 的重量为 13.35%）水溶液中。将溶液加热至 60℃并加入 104.1g 的四乙基硅酸盐（TES）。所得的混合物具有如下的比率： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=102$ ， $\text{TPA-OH}/\text{SiO}_2=0.09$

将温度保持在 60~65℃，直到获得具有粘度为 0.011 Pa sec 的混合物 A。这种混合物在室温下时效 20 小时后，将其放入混合器中并将占最终挤压态的二氧化硅和氧化铝凝胶重量的 39% 的假软水铝石 Versal 150 (La Roche)、及与带有配体的 a) 和 2.16 g 的甲基纤维素 (Methocel Fluka 64625) 加入混合器中，并将其搅拌。大约混合一个小时后，将 0.26 g 的冰醋酸加入其中，并将糊剂混合器的夹套温度升至约 50~60℃。在加热的情况下，将混合器中的组份搅拌直至获得具有适合挤压密度的均匀糊状物。在挤压以后，将其在室温下进行一个晚上的时效，随后将其在 100℃的空气中干燥 5 个小时，并在 550℃的空气中煅烧 8 小时。将 10g 的挤压的二氧化硅和氧化铝凝胶及这样获得的与带有配体的 a)，用 25ml 的含有 10.3g 的 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (七钼酸铵，以后称之为 EMA) 水溶液进行浸渍，并将其在室温下放置 20 小时。然后将混合物放入烤箱中在 110℃的空气中干燥 2 小时。将 12ml 含有 1.17g 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (硝酸钴，以后称为 CoN) 的水溶液连续浸渍到干燥的产品中，将整个混合物在室温下放置 20 小时。然后将其放入烤箱中，在 110℃的空气中干燥 1.5 小时，并在 500℃的空气中（升温速度：180℃/小时）煅烧 4 小时。催化剂 A1 的有关金属含量的化学分析与催化剂 A 的有关金属含量相同。

实施例 3

催化剂 B 的制备

用 22ml 含有 3.5g EMA 的水溶液浸渍 10g 的根据实施例 1 所描述

的制备、并将挤压品研碎的二氧化硅和氧化铝凝胶，并在室温下放置 20 小时。然后将混合物放入烤箱中在 100℃ 的空气中干燥 2 小时。将 12ml 含有 2.46g 的 CoN 的水溶液连续浸渍到干燥的产品中，将整个混合物在室温下放置 23 小时。然后将其放入烤箱中，在 100℃ 的空气中干燥 6 小时并在 550℃ 的空气中（升温速度：180℃/小时）煅烧 4 小时。催化剂的有关金属含量的化学分析示于表 1。

实施例 4

催化剂 C 的制备

用 29.2ml 含有 2.5g EMA 的水溶液浸渍 13.3 g 根据实施例 1 所描述的制备、并将挤压品研碎的二氧化硅和氧化铝凝胶，并在室温下放置 18 小时。然后将混合物放入烤箱中在 100℃ 的空气中干燥 2 小时。将 29.2 ml 含有 1.75 g 的 CoN 的水溶液连续浸渍到干燥的产品中，将整个混合物在室温下放置 20 小时。然后将其放入烤箱中，在 100℃ 的空气中干燥 2 小时并在 550℃ 的空气中（升温速度：180℃/小时）煅烧 4 小时。催化剂的有关金属含量的化学分析示于表 1。

实施例 5

催化剂 D 的制备

除了使用比率为 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=204$ 的酸性二氧化硅和氧化铝凝胶载体及没有将挤压品研碎外，采用实施例 4 的同样工序。如实施例 1 所描述的，用数量等于 208.2 g 的 TES 制备这种载体。

实施例 6

催化剂 E 的制备

除了将挤压后的二氧化硅和氧化铝凝胶载体研碎至 40~70 目外，采用与实施例 5 的同样工序。

实施例 7

催化剂 F 的制备

使用含有钴和钼浸渍在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的商购催化剂。催化剂的有关金属含量的化学分析示于表 1。

实施例 7a

比较催化剂 G 的制备

在如 EP748652 所描述的酸性二氧化硅和氧化铝凝胶载体的合成中，通过引入钴和钼而制备比较催化剂。

将 3.3 g 的 CoN 溶解在 47.48 g 的 BuOH 中，并在 60℃ 下连续搅拌 15 分钟；然后加入 1.0 g 的 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (四乙基原硅酸盐, TES) 和 25.1 g 的 $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ (仲丁氧基铝) 并在 60℃ 下连续搅拌 15 分钟。获得悬浮液 G1)。

在室温下将 3.2 g 的 EMA 溶解在 33.0 g 的 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NOH}$ (溶液含有 19.2% 的氢氧化四丙基铵) 从而获得溶液 G2)。

将溶液 G2) 倒入悬浮液 G1) 中，并在 80℃ 下搅拌 1 小时。然后在室温下时效 16 小时，在真空炉中于 100℃ 下干燥 6 小时，并按照下面的温度程序在马沸炉中煅烧：加热至 200℃ (5℃/分钟)；在 200℃ 停留 2 小时；加热至 550℃ (5℃/分钟)；在 550℃ 停留 3 小时；自然冷却至室温。

表 1 概括了根据本发明的方法制得的催化剂 A~E 以及比较催化剂 F 和 G 的物理化学性能和化学分析结果。

特别指出，有关金属含量的化学分析是以 Co 和 Mo 重量百分数以及它们的摩尔比表示：

表 1

催化剂	Co/Mo	Mo(重量%)	Co(重量%)	$A_{m,p}$ (m ² /g)
A	0.069	44.2	1.9	310
B	0.37	16.0	3.6	260
C	0.35	10.7	2.3	370
D	0.45	8.2	2.2	370
E	0.45	8.3	2.3	440
F	0.43	12.0	3.2	245
G	0.61	18.1	6.8	430

模拟装料试验

通过下面所谓的“模拟装料”作为进料（这代表流态催化裂解汽油的典型成分所含硫量和烯烃的百分数）而获得催化剂 B、C 和 E 的性能。模拟装料含有：

- 30% 重量的 1-戊烯；
- 0.25% 重量的噻吩，约等于 1000 ppm 的硫；
- 余量为正己烷。

操作条件选择便于获得转化率（作为 HDS）高于 90% 以及保持在中温（ $250^{\circ}\text{C} < T < 300^{\circ}\text{C}$ ）；氢气的流入压力为： $P_{H_2} = 10$ 巴 (bars)。

评价催化剂活性的选择参数为：

- HDS 转化率 % = $100 \times (\text{ppm } S_{in} - \text{ppm } S_{out}) / S_{in}$;
- ISO 异构化活性 % = $100 \times (\text{异戊烷} + \text{异戊烯}) / \text{SUM } C_5$;
- HYD 加氢活性 % = $100 \times n\text{-戊烷}_{out} / 1\text{-戊烯}_{in}$;
- HDS/HYD 的比率作为衡量催化剂对脱硫的选择性；
- HYD/ISO 的比率作为对支链产物的反向选择性。

所有的催化剂都用 H_2S/H_2 气流在同样的工序下进行活化。

实施例 8

催化剂 B 的活性

将 2g 由实施例 3 所制备的催化剂 B 用刚玉 (corindone) 稀释并装入反应器中 (40~70 目)，并用 H_2S/H_2 (10% 体积的 H_2S) 的混合气流

在 400℃ 下对其活化 3 小时；将该系统放置在氢气压力为 10 巴，温度为 250℃ 的气氛中。以 H₂/烃料的比率为 300N1/1 的模拟装料送入催化床中。操作条件和催化结果示于表 2。

表 2

温度(°C)	WHSV (h ⁻¹)	HDS%	ISO%	HYD%	HDS/HYD	HYD/ISO
286	4.06	96.7	37.4	38.3	2.5	1.0
288	6.23	94.4	26.4	38.3	2.5	1.4
269	4.06	89.9	21.5	34.1	2.6	1.6

实施例 9

催化剂 C 的活性

将 2g 由实施例 4 所制备的催化剂 C 用刚玉稀释并装入反应器中 (40~70 目)，并用 H₂S/H₂ (10% 体积的 H₂S) 的混合气流在 400℃ 下对其活化 3 小时；将该系统放置在氢气压力为 10 巴，温度为 250℃ 的气氛中。以 H₂/烃料的比率为 300N1/1 的模拟装料送入催化床中。操作条件和催化结果示于表 3。

表 3

温度 (°C)	WHSV (h ⁻¹)	HDS%	ISO%	HYD%	HDS/ HYD	HYD/ ISO
287	6.12	96.3	43.1	30.5	3.2	0.7
271	4.21	94.1	36.1	30.2	3.1	0.8
287	4.21	96.6	34.6	43.1	2.2	1.2

实施例 10

催化剂 E 的活性

将 2g 由实施例 6 所制备的催化剂 E 用刚玉稀释并装入反应器中 (40~70 目)，并用 H₂S/H₂ (10% 体积的 H₂S) 的混合气流在 400℃ 下对其活化 3 小时；将该系统放置在氢气压力为 10 巴，温度为 250℃ 的气氛中。以 H₂/烃料的比率为 300N1/1 的模拟装料送入催化床中。操作条件和催化结果示于表 4。

表 4

温度 (°C)	WHSV (h ⁻¹)	HDS%	ISO%	HYD%	HDS/ HYD	HYD/ ISO
287	4.1	98.2	30.1	50.9	1.9	1.7
288	6.1	96.8	26.3	45.3	2.1	1.7
270	4.1	93.3	17.8	44.7	2.1	2.5

实施例 11

比较催化剂 F 的活性

将 2g 由实施例 7 所制备的催化剂 F 用刚玉稀释并装入反应器中 (40~70 目), 并用 H₂S/H₂ (10% 体积的 H₂S) 的混合气流在 400°C 下对其活化 3 小时; 将该系统放置在氢气压力为 10 巴, 温度为 250°C 的气氛中。以 H₂/烃料的比率为 300N1/1 的模拟装料送入催化床中。操作条件和催化结果示于表 5。

表 5

温度 (°C)	WHSV (h ⁻¹)	HDS%	ISO%	HYD%	HDS/ HYD	HYD/ ISO
250	4.0	89.7	2.5	37.4	2.4	15.0
270	4.0	100.0	2.6	80.6	1.2	31.0

实施例 12

比较催化剂 G 的活性

将 2g 由实施例 7a 所制备的催化剂 F 用刚玉稀释并装入反应器中 (40~70 目), 并用 H₂S/H₂ (10% 体积的 H₂S) 的混合气流在 400°C 下对其活化 3 小时; 将该系统放置在氢气压力为 10 巴, 温度为 250°C 的气氛中。以 H₂/烃料的比率为 300N1/1 的模拟装料送入催化床中。操作条件和催化结果示于表 6。

表 6

温度 (°C)	WHSV (h ⁻¹)	HDS%	ISO%	HYD%	HDS/HYD	HYD/ISO
293	3.9	91.5	0.8	86.0	1.1	107.5
274	3.9	92.1	0.7	89.9	1.0	128.4

从这些表上可以说明, 本发明的催化剂 (B、C 和 E) 的异构化活性在绝对值上 (ISO%) 和有关的加氢能力上 (HYD/ISO) 都具有较大值。

在同样的操作条件下 (如表 7 所示: WHSV=4 小时⁻¹; T=270℃), 基于各自的性能, 将 B、C 和 E 的配方放在一边而 F 和 G 的配方放在另一边, 可以作类似的比较。

表 7

催化剂	HDS (%)	ISO (%)	HDS/HYD	HYD/ISO
B	89.9	21.0	2.6	1.6
C	94.1	36.1	3.1	0.8
E	93.3	17.8	2.1	2.5
F	100.0	2.6	1.2	31.0
G	92.1	0.7	1.0	128.4

从这个比较中可以看出, 在同样的操作条件下, 本发明的催化剂 (B、C 和 E) 与比较催化剂相比, 具有更高的异构化活性 (高出一个数量级) 并且具有较低的加氢活性 (低的 HYD/ISO 比率)。

特别是, 具有相对应的成分为: 比率 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=100$ 和含有 10.6% 钼的催化剂 C 的组合物能获得最好的性能。这一性能是在 $T=288^\circ\text{C}$; WHSV = 6.1 小时⁻¹ (表 8) 的条件下所确定的。

表 8

催化剂	HDS (%)	ISO (%)	HDS/HYD	HYD/ISO
B	94.4	26.4	2.5	1.4
C	96.3	43.1	3.2	0.7
E	96.8	26.3	2.1	1.7

对满量程石脑油的流态催化裂解的试验

下面一些实施例所提供的本发明催化剂的性能, 基于具有如下成分特征的 FCC 满量程汽油进行评价:

表 9

硫 (ppm)	石蜡 (n+i-)	环烷 烯烴 (n+i-)	环烯烴 芳香环 烴 (n+i-)	沸 点 >200℃	RON	MON		
1360	20.4	9.4	30.3	5.6	24.8	8.9	93.3	80.7

其中 S ppm 为硫的含量，二至六列则分别表示正常和异构化的石蜡、石脑油、正常和异构化的烯烴、环烯烴和芳香烴的体积百分数。最后一列则表示沸点高于 200℃的馏分的体积百分数。

实施例 13

催化剂 B 的活性

将 2g 由实施例 3 所制备的催化剂 B 用刚玉稀释并装入反应器中 (40~70 目)，并用 H₂S/H₂ (10% 体积的 H₂S) 的混合气流在 400℃ 下对其活化 3 小时；将该系统放置在氢气压力高达 10 巴的气氛中，将含有表 9 所列成分的流态催化裂解的满量程汽油的进料送入具有 H₂/烴料的比率为 300N1/1 和 WHSV 为 4 小时⁻¹ 的催化剂中。操作条件和催化结果示于表 10。

表 10

硫 (ppm)	温度 T(℃)	石蜡 (n+i-)	环烷 烯烴 (n+i-)	芳香 烴 (n+i-)	沸 点 >200℃	RON	MON	
501	272	26.3	9.8	24.8	25.1	9.4	92.4	81.2
277	288	29.2	10.5	21.6	24.8	9.5	91.0	80.3
127	304	33.3	11.2	18.7	24.4	9.5	90.1	80.2

实施例 14

催化剂 C 的活性

将 2g 由实施例 4 所制备的催化剂 C 用刚玉稀释并装入反应器中 (40~70 目)，并用 H₂S/H₂ (10% 体积的 H₂S) 的混合气流在 400℃ 下对其活化 3 小时；将该系统放置在氢气压力为 10 巴的气氛中，将流态催化裂解的满量程汽油 (见表 9) 送入具有 H₂/烴料的比率为 300N1/1 和 WHSV 为 4.4 小时⁻¹ 的催化剂中。

操作条件和催化结果示于表 11。

表 11

硫 (ppm)	温度 T(°C)	石蜡 (n+i-)	环烷	烯烃 (n+i-)	芳香 烃	沸 点 >200°C	RON	MON
538	252	24.6	9.6	26.8	24.8	9.5	...	81.0
224	272	26.2	9.9	24.8	24.9	9.7	91.7	80.9
115	287	27.8	10.4	22.8	25.0	10.0	91.5	80.7

实施例 15

比较催化剂 F 的活性

将 2g 由实施例 7 所制备的催化剂 F 用刚玉稀释并装入反应器中 (40~70 目), 并用 H₂S/H₂ (10% 体积的 H₂S) 的混合气流在 400°C 下对其活化 3 小时; 将该系统放置在氢气压力为 10 巴的气氛中, 将流态催化裂解的满量程汽油 (见表 9) 送入具有 H₂/烃料的比率为 300N1/1 和 WHSV 为 4.4 小时⁻¹ 的催化剂中。

操作条件和所获得的汽油的催化结果示于表 12。

表 12

硫 (ppm)	温度 T(°C)	石蜡 (n+i-)	环烷	烯烃 (n+i-)	芳香环 烃	沸 点 >200°C	RON	MON
886	230	22.8	10.0	27.8	23.3	10.4	92.3	80.3
551	248	24.2	10.3	26.5	23.2	10.2	91.8	80.2
158	269	28.6	11.3	21.7	23.4	9.7	89.3	79.3

表 13 在加氢脱硫 (HDS) 转化率为 90% 时比较了使用催化剂 B、C 和 F 所获得产物的辛烷值的变化。本发明的催化剂 (B 和 C) 与催化剂 F 相比, 相对于辛烷值 (RON) 和汽车辛烷值 (MON) 都具有较低的损失; 特别是, 催化剂 C 获得了最低损失值。

表 13

催化剂	ΔRON	ΔMON	$\Delta(\text{RON}+\text{MON})/2$
B	-3.2	-0.5	-1.85
C	-1.8	0	-0.9
F	-4.0	-1.4	-2.7