[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C10G 45/12
C10G 45/64 C10G 45/08
B01J 23/85 B01J 29/69
B01J 27/185 B01J 27/188

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 99810912.6

[43]公开日 2001年10月17日

[11]公开号 CN 1318095A

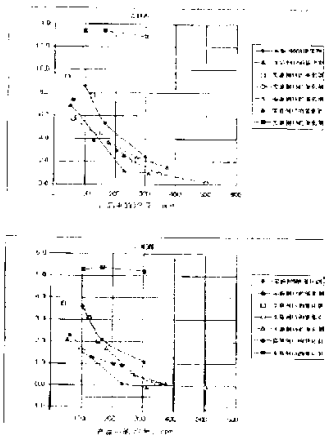
[22]申请日 1999.8.3 [21]申请号 99810912.6
[30]优先权
[32]1998.8.15 [33]EP [31]98202744.3
[86]国际申请 PCT/EP99/05577 1999.8.3
[87]国际公布 WO00/09632 英 2000.2.24
[85]进入国家阶段日期 2001.3.14
[71]申请人 埃尼里塞奇公司
地址 意大利米兰
共同申请人 雷普索尔石油股份有限公司
埃尔弗安塔法国公司
阿吉佩罗里股份公司
[72]发明人 L·赞尼贝里 V·阿里戈尼
F·阿尔博托斯 E·阿塔纳斯
T·乔雷 F·帕纳里罗
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 黄淑辉

权利要求书6页 说明书27页 附图页数1页

[54]发明名称 用于改质石脑油馏分中的烃的方法和催化剂

[57]摘要

本发明涉及用含有Ⅷ族金属、Ⅵ族金属、用作载体的金属氧化物和适量的选自于FER型沸石、磷及其混合物的成分的催化剂体系，改质含硫杂质的石脑油馏分中的烃，即在单步中同时进行加氢脱硫和该烃中含有的烯烃的骨架异构化及/或烯烃的氢化还原。



ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 用含有 VIII 族金属、VI 族金属、用作载体的金属氧化物和成分 A 的催化剂，在可能的烯烃骨架异构化下，将沸点在 35°到 250℃、含有烯烃和大于 150ppm 的硫的烃脱硫的方法，成分 A 选自于:

a) 相对于催化剂的总重，含量为 5 到 30 重量% 的 FER 型沸石，

b) 相对于催化剂的总重，含量为 0.1 到 10 重量% 的磷，

c) 其混合物，

其中当成分 A 仅为磷时，通过把金属氧化物载体用 H_3PO_4 的水溶液浸渍，随后用 VIII 族金属的水溶液和 VI 族金属的水溶液浸渍，得到催化剂，或通过把由含有 VIII 族金属可溶性盐和有机铝源的醇分散体与含有 VI 族金属可溶性盐和 H_3PO_4 的水溶液混合得到的凝胶干燥煅烧，得到催化剂，或通过用 H_3PO_4 的水溶液浸渍由含有 VIII 族金属可溶性盐和有机铝源的醇分散体与含有 VI 族金属可溶性盐的水溶液混合得到的凝胶，干燥并煅烧，得到催化剂。

2. 权利要求 1 的方法，用含有 VIII 族金属、VI 族金属、用作载体的金属氧化物和成分 A 的催化剂，在可能的烯烃骨架异构化下，将沸点在 35°到 250℃、含有烯烃和大于 150ppm 的硫的烃脱硫，成分 A 选自于相对于催化剂总重的含量为 5 到 30 重量% 的 FER 型沸石以及相对于催化剂总重的含量为 5 到 30 重量% 的该 FER 型沸石和相对于催化剂总重的含量为 0.1 到 10 重量% 的磷的混合物。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，其中 VIII 族金属选自于钴、镍及其混合物。

4. 权利要求 1 或 2 的方法，其中 VI 族金属选自于钼、钨及其混合物。

5. 权利要求 3 和 4 的方法，其中 VIII 族金属为钴，VI 族金属为钼。

6. 权利要求 1 或 2 的方法，其中相对于催化剂的总重，VIII 族金属的重量百分比为 1 到 10%。

7. 权利要求 6 的方法，其中 VIII 族金属的重量百分比为 2 到 6%。

8. 权利要求 1 或 2 的方法，其中相对于催化剂的总重，VI 族金属的重量百分比为 4 到 20%。

9. 权利要求 8 的方法，其中 VI 族金属的重量百分比为 8 到 13%。

10. 权利要求 6 和 8 的方法，其中 VIII 族金属和 VI 族金属的摩尔比小于或等于 2。

11. 权利要求 10 的方法，其中 VIII 族金属和 VI 族金属的摩尔比小于或等于 1。

12. 权利要求 1 或 2 的方法，其中用作载体的金属氧化物选自于二氧化硅、氧化铝、硅铝氧化物、二氧化钛、氧化锆及其混合物。

13. 权利要求 12 的方法，其中金属氧化物为氧化铝。

14. 权利要求 1 或 2 的方法，其中催化剂含有选自于镁碱沸石、FU-9、ISI-6、Nu-23、Sr-D、ZSM-35 的 FER 型沸石。

15. 权利要求 14 的方法，其中沸石为 ZSM-35。

16. 权利要求 1、2、14 或 15 的方法，其中 FER 型沸石以阳离子位置普遍被氢离子占据的形式存在。

17. 权利要求 16 的方法，其中至少 80% 的阳离子位置被氢离子占据。

18. 权利要求 1、2、14 或 15 的方法，其中沸石的 Si/Al 比<20。

19. 权利要求 1 或 2 的方法，其中催化剂中含有作为成分 A 的 FER 型沸石，通过以下的方法制备:

a) 制备醇分散体，含有可溶性 VIII 族金属盐、FER 型沸石和有机铝源;

b) 制备水溶液，含有可溶性 VI 族金属盐和非必需的甲酰胺;

c) 混合醇分散体和水溶液，得到凝胶;

d) 在 10 到 40℃的温度下老化凝胶;

e) 干燥凝胶;

f) 煅烧凝胶。

20. 权利要求 19 的方法，其中步骤 a) 中 VIII 族金属盐为硝酸盐。

21. 权利要求 19 的方法，其中有机铝源为化学式为 $(RO)_3Al$ 的三烷醇铝，其中 R 为异丙基或仲丁基。

22. 权利要求 19 的方法，其中步骤 b) 中可溶性 VI 族金属盐为铵盐。

23. 权利要求 19 的方法，其中步骤 e) 在 80 到 120℃的温度下进行。

24. 权利要求 19 的方法，其中步骤 f) 在 400 到 600℃的温度下进行。

25. 权利要求 1 或 2 的方法，其中催化剂含有作为成分 A 的 FER 型沸石，通过如下方法制备:

a) 用 VIII 族金属的水溶液和 VI 族金属的水溶液浸渍金属氧化物载体，

b) 干燥并煅烧步骤 a) 得到的物料，

c) 把步骤 b) 得到的浸渍过的金属氧化物与 FER 型沸石混合。

26. 权利要求 25 的方法，其中步骤 c)的混合之前把步骤 b)浸渍过的金属氧化物压碎并筛分成<0.2 毫米的颗粒。

27. 权利要求 26 的方法，其中步骤 c) 中，把金属氧化物颗粒和 FER 型沸石分散在有机溶剂中，然后将溶剂蒸发，干燥并煅烧如此得到的催化剂。

28. 权利要求 26 的方法，其中步骤 c)中在粘结剂和非必需的可燃的有机聚合物的存在下混合金属氧化物颗粒和 FER 型沸石，得到的混合物可通过胶溶酸溶液揉合，挤出、干燥并煅烧，或造粒、干燥并煅烧。

29. 权利要求 1 或 2 的方法，其中催化剂含有相对于催化剂总重的 1 到 5 重量%的磷。

30. 权利要求 1 的方法，其中催化剂含有作为成分 A 的磷，通过把金属氧化物载体用 H_3PO_4 的水溶液浸渍、随后用 VIII 族金属的水溶液和 VI 族金属的水溶液浸渍而制备，其中金属氧化物载体的表面积

小于 240 米^2/克。

31. 权利要求 1 或 2 的方法，在 220 到 340℃的温度、压力为 5 到 20 千克/厘米^2、LHSV 为 1 到 10 小时$^{-1}$的条件下，在含量为烃的 100 到 500 倍(标准升/升)的氢气中进行。

32. 含有 VIII 族金属、VI 族金属、作为载体的金属氧化物和相对于催化剂总重的含量为 5 到 30 重量%的 FER 型沸石的催化剂，其制备如下：

a) 制备醇分散体，含有可溶性 VIII 族金属盐、FER 型沸石和有机铝源；

b) 制备水溶液，含有可溶性 VI 族金属盐和非必需的甲酰胺；

c) 混合醇分散体和水溶液，得到凝胶；

d) 在 10 到 40℃的温度下老化凝胶；

e) 干燥凝胶；

f) 煅烧凝胶。

33. 含有 VIII 族金属、VI 族金属、作为载体的金属氧化物、相对于催化剂总重的含量为 5 到 30 重量%的 FER 型沸石和含量为 0.1 到 10%的磷的催化剂。

34. 制备权利要求 33 的催化剂的方法，步骤如下：

a) 制备醇分散体，含有可溶性 VIII 族金属盐、FER 型沸石和有机铝源；

b) 制备水溶液，含有可溶性 VI 族金属盐、H_3PO_4和非必需的甲酰胺；

c) 混合醇分散体和水溶液，得到凝胶；

d) 在 10 到 40℃的温度下老化凝胶；

e) 干燥凝胶；

f) 煅烧凝胶。

35. 制备权利要求 33 的催化剂的方法，步骤如下：

a) 制备醇分散体，含有可溶性 VIII 族金属盐、FER 型沸石和有机铝源；

b) 制备水溶液，含有可溶性 VI 族金属盐和非必需的甲酰胺；

c) 混合醇分散体和水溶液，得到凝胶；

d) 在 10 到 40℃的温度下老化凝胶；

e) 干燥凝胶；

f) 煅烧凝胶。

g) 用 H_3PO_4 水溶液浸渍步骤 f)得到的催化剂，干燥并煅烧。

36. 制备权利要求 33 的催化剂的方法，步骤包括：

a) 用 H_3PO_4 水溶液浸渍金属氧化物，干燥并煅烧，

b) 用 VIII 族金属的水溶液和 VI 族金属的水溶液浸渍步骤 a)得到的物料，

c) 干燥并煅烧步骤 b)得到的物料，

d) 把步骤 c)得到的浸渍过的金属氧化物与 FER 型沸石混合。

37. 权利要求 33 的催化剂，含有相对于催化剂总重的含量为 1 到 5 重量%的磷。

38. 含有 VIII 族金属、VI 族金属、作为载体的金属氧化物和相对于催化剂总重的含量为 0.1 到 10 重量%的 P 的催化剂，通过用 H_3PO_4 水溶液浸渍金属氧化物载体随后用 VIII 族金属的水溶液和 VI 族金属的水溶液浸渍而制备。

39. 含有 VIII 族金属、VI 族金属、作为载体的金属氧化物和相对于催化剂总重的含量为 0.1 到 10 重量%的 P 的催化剂，通过把由含有 VIII 族金属可溶性盐和有机铝源的醇分散体与含有 VI 族金属可溶性盐和 H_3PO_4 的水溶液混合得到的凝胶干燥并煅烧而制备。

40. 含有 VIII 族金属、VI 族金属、作为载体的金属氧化物和相对于催化剂总重的含量为 0.1 到 10 重量%的 P 的催化剂，通过用 H_3PO_4 的水溶液浸渍由含有 VIII 族金属可溶性盐和有机铝源的醇分散体与含有 VI 族金属可溶性盐的水溶液混合得到的凝胶，干燥并煅烧而制备。

41. 权利要求 38、39 或 40 的催化剂，含有相对于催化剂总重的含量为 1 到 5 重量%的磷。

42. 权利要求 1 或 2 的方法，其中沸点在 35 到 250℃的烃含有大于 1000ppm 的 S。

43. 权利要求 1 或 2 的方法，其中沸点在 35 到 250℃的烃来源于裂解过程。

44. 权利要求 1 或 2 的方法，其中催化剂为挤出的形式。

45. 权利要求 31 的方法，在 220 到 330℃的温度范围内进行。

01.03.14

说　明　书

用于改质石脑油馏分中的烃的方法和催化剂

本发明涉及用含有VIII族金属、VI族金属、用作载体的金属氧化物和适量的选自于FER型沸石、磷及其混合物的成分的催化剂体系，改质含硫杂质的石脑油馏分中的烃，即在单步中同时进行加氢脱硫和该烃中含有的烯烃的骨架异构化及/或烯烃的氢化还原。

这一催化剂体系特别适用于来源于裂解过程的石脑油馏分中的烃的改质，优选地适用于来源于FCC(流化床催化裂解)的石脑油馏分中的烃的改质。

实际上，来源于FCC的石脑油馏分中的烃(即汽油馏分)用作重配汽油的掺合中的成分。为此目的，依照越来越严格的法律的限制，它必须具有高辛烷值并同时具有较低的硫含量，以减少污染物的排放。实际上，汽油调合组分总和中的硫主要(>90%)来源于来自FCC的汽油馏分。这一馏分也富含具有高辛烷值的烯烃。适于脱硫的氢化过程也会使所含的烯烃氢化，所以使辛烷值(RON和MON)大大降低。因此，需要确定一催化剂体系，具有适当的加氢脱硫条件，减少石脑油馏分中的烃中的硫，同时使辛烷品质(RON)的变质减到最小，这可通过如所含的烯烃的骨架异构化和/或通过抑制烯烃双键的氢化而实现。

已知用中孔沸石作为异构化催化剂及随后的先前经脱硫的载量的辛烷值恢复(US5298150，US5320742，US5326462，US5318690，US5360532，US5500108，US5510016，US5554274，US599439)。对于这些方法，为达到辛烷值损失减少的加氢脱硫，必需在两步过程中用特殊的催化剂和反应器操作。

US 5.378.352介绍了石脑油馏分中的烃部分脱硫的单步方法，该方法用含有VIII族金属、VI族金属、约束指数为1到12的沸石及用作粘结剂的金属氧化物的催化剂，处理温度优选地高于340℃。可用于本发明的适宜的沸石如下：ZSM-5，ZSM-11，ZSM-22，ZSM-23，ZSM-35，

ZSM-48，MCM-50，ZSM-22 和丝光沸石。其中指出用 MCM-22 为特别优选的。在实施例中，使用相对于催化剂的总重具有高百分比含量(54重量%)的 MCM-22 的催化剂，该实施例涉及“重石脑油”，来自 FCC 汽油的原料馏分，具有高 S 含量，但烯烃含量很低，所以不会由于氢化而特别地使辛烷值降低。适当的工艺条件为：温度高于 340℃，压力约为 4 到 100atm，LHSV 为 0.5 到 10 小时$^{-1}$，进料中所含的氢气与烃的比在 93 到 940 标准升/升之间。

含有 VI 族和 VIII 族金属、耐火载体和沸石如 ZSM-35 的催化材料在 EP 442159、EP 437877、EP 434123 中用于烯烃的异构化和歧化；在 US 4343692 中用于加氢脱蜡；在 US 4519900 中用于加氢脱氮；在 EP 072220 中用于包括脱蜡和加氢脱硫的两步工艺；在 US 4959140 中用于两步裂解工艺。

此外已知由 3.5 重量%的 Co、12.8 重量%的 Mo、69.8 重量%的铝和 2.84 重量%的 P 组成的催化剂可用于馏出物的深度脱硫。

US 5576256 中介绍了由 Mo、Co、铝和 MFI 型沸石及 IIIA 族和 VIB 族元素组成、并含磷的材料。

我们现已意外地发现，通过用含有 VIII 族金属、VI 族金属、用作载体的金属氧化物和适量的选自于 FER 型沸石、磷及其混合物的成分催化剂，有可能在低于先有技术中优选的温度和压力下，同时使烯烃骨架异构化及/或烯烃双键的氢化程度很低的情况下，以高转化率将来源于如 FCC 的石脑油馏分中的烃，如含有硫和烯烃的全馏程汽油脱硫。烯烃的骨架异构化和/或烯烃双键的很低程度的氢化可在很低的 RON(研究法辛烷值)和 MON(马达法辛烷值)损失的条件下达到石脑油馏分中的烃的脱硫。

不仅在沸点在“重石脑油”范围(130°-250℃)的烃馏分(即烯烃含量很低)的脱硫中得到了这些结果，沸点在 35°-250℃的“全馏程石脑油”(即富含烯烃的馏分)原料的脱硫中也得到了这些结果。

因此本发明的首要目的涉及用含有 VIII 族金属、VI 族金属、用作载体的金属氧化物和成分 A 的催化剂，在可能使烯烃骨架异构化的条

件下，将沸点在 35°到 250℃、含有烯烃和大于 150ppm 的硫的烃脱硫的方法，成分 A 选自于:

a) 相对于催化剂的总重，含量为 5 到 30 重量% 的 FER 型沸石，

b) 相对于催化剂的总重，含量为 0.1 到 10 重量%、优选地为 1 到 5 重量% 的磷，

c) 其混合物，

其中当成分 A 仅为磷时，通过把金属氧化物载体用 H_3PO_4 的水溶液浸渍，随后用 VIII 族金属的水溶液和 VI 族金属的水溶液浸渍，得到催化剂，或通过把由含有 VIII 族金属可溶性盐和有机铝源的醇分散体与含有 VI 族金属可溶性盐和 H_3PO_4 的水溶液混合得到的凝胶干燥和煅烧，得到催化剂，或通过用 H_3PO_4 的水溶液浸渍由含有 VIII 族金属可溶性盐和有机铝源的醇分散体与含有 VI 族金属可溶性盐的水溶液混合得到的凝胶，干燥并煅烧，得到催化剂。

磷的重量百分比指的是以元素磷表示的含量；最终的催化剂中磷是以氧化物的形式存在的。

催化剂中含有 FER 型沸石时，这种沸石的含量比 US 5378352 中所用的催化剂中沸石的含量低很多。用这种低 FER 沸石含量的催化剂体系，甚至在不高的温度下，也能在烯烃骨架异构化的同时得到很好的脱硫转化率，在此温度下，RON 和 MON 损失比沸石含量象 US 5378352 中所用的一样高的相同 FER 沸石导致的 RON 和 MON 损失要低，在该专利的条件下和本发明所选择的条件下，结果都是如此。

本发明的方法中所用的催化剂的成分 A 只含有磷、并通过上述三种方法之一制备时，可能使烃脱硫，同时具有将不需要的烯烃氢化副反应特别减少的优点。

本发明的脱硫方法中所用的催化剂既含磷又含 FER 型沸石时，异构化和减少氢化同时得到了最好的结果。

优选地，催化剂的成分 A 含有 FER 型沸石或该沸石和磷的混合物，因而本发明的特别优选的方面为用催化剂将沸点在 35 到 250℃、含有烯烃和大于 150ppm 的硫的烃脱硫同时将该烯烃骨架异构化的方法，催

化剂含有 VIII 族金属、VI 族金属、作为载体的金属氧化物和成分 A，成分 A 选自于相对于催化剂总重的含量为 5 到 30 重量% 的 FER 型沸石，及相对于催化剂总重的含量为 5 到 30 重量% 的该 FER 型沸石和相对于催化剂总重的含量为 0.1 到 10 重量%、优选地 1 到 5 重量% 的磷的混合物。

本发明中所用的催化剂中所含的 VIII 族金属优选地为钴和/或镍，而 VI 族金属优选地选自于钼和/或钨。按照特别优选的方面，用 Co 和 Mo。优选地 VIII 族金属相对于催化剂总重的重量百分比为 1 到 10%，更优选地为 2 到 6%，VI 族金属相对于催化剂总重的重量百分比优选地为 4 到 20%，更优选地为 8 到 13%。VI 族金属和 VIII 族金属的重量百分比指的是以 VI 族元素金属和 VIII 族元素金属表示的金属含量；最终的催化剂中 VI 族和 VIII 族金属是以氧化物的形式存在的。

根据特别优选的方面，VIII 族金属和 VI 族金属的摩尔比为小于或等于 2，优选地为小于或等于 1。

用作载体的金属氧化物选自于二氧化硅、氧化铝、硅铝氧化物、二氧化钛、氧化锆及其混合物。优选使用氧化铝。

催化剂含有 FER 型沸石时，此沸石可为天然的或合成的，选自于镁碱沸石、FU-9、ISI-6、Nu-23、Sr-D、ZSM-35。此处所用的 FER 结构类型为依照《沸石结构类型图》(W,M.Meier 和 D.H.Olson，Butterworths)的定义。

Acta Cryst.(1966 年第 21 卷 983 页) P.A. Vaugham 的文章中介绍了镁碱沸石，EP 55529 中介绍了 FU-9，US 4578259 中介绍了 ISI-6，EP 103981 中介绍了 Nu-23，J. Chem. Soc(第 1964 卷 2296 页) Barrer 等人的文章中介绍了 Sr-D。

本发明特别优选之处在于使用了沸石 ZSM-35。US 4016245 中介绍了这种沸石。

优选地沸石是以酸的形式使用的，即其阳离子位置普遍被氢离子占据的形式，特别优选之处在于至少 80% 的阳离子位置被氢离子占据。优选地酸形式的沸石的 Si/Al 比<20。

可按照传统方法制备本发明中所用的催化剂，催化剂中含有作为成分 A 的沸石 FER，优选地为 ZSM-35。例如通过把沸石与金属氧化物混合，随后通过挤出、煅烧、有可能发生的可减少钠含量的交换过程、干燥、用含有 VI 族金属盐的溶液浸渍、干燥、煅烧并用 VIII 族金属盐的溶液浸渍、干燥和煅烧，制备催化剂。

本发明的特别优选之处在于使用含有作为成分 A 的沸石 FER，优选地为 ZSM-35 的催化剂，通过以下的溶胶-凝胶方法制备：

a) 制备醇分散体，含有可溶性 VIII 族金属盐、FER 族沸石和有机铝源；

b) 制备水溶液，含有可溶性 VI 族金属盐和非必需的甲酰胺；

c) 混合醇分散体和水溶液，得到凝胶；

d) 在 10 到 40℃的温度下老化凝胶；

e) 干燥凝胶；

f) 煅烧凝胶。

步骤 a) 中 VIII 族金属盐为如硝酸盐、氢氧化物、醋酸盐、草酸盐，优选地为硝酸盐。有机铝源优选地为化学式为 $(RO)_3Al$ 的三烷醇铝，其中 R 为含有 2 到 6 个碳原子的烷基，优选地为异丙基或仲丁基。

步骤 b) 中可溶性 VI 族金属盐可为醋酸盐、草酸盐或铵盐。优选之处在于在甲酰胺(干燥控制化学剂)的存在下操作，甲酰胺有助于干燥阶段多孔结构的稳定。

试剂的用量根据最终催化剂的组成选定。

步骤 c) 中，根据优选顺序，把步骤 b) 的溶液加入到步骤 a) 的悬浮液中。

步骤 d) 中，把得到的凝胶在 10°到 40℃的温度下保持 15 到 25 小时。

步骤 e) 在 80 到 120℃的温度下进行。

步骤 f) 在 400 到 600℃的温度下进行。

按照溶胶-凝胶方法制备的含有作为成分 A 的 FER 型沸石的催化剂是新型的，与按照已知方法制备的具有相同组成的催化剂相比，RON

和 MON 损失最低，它为本发明的另一方面。

既含沸石又含磷的催化剂用于本发明的方法中时，可通过上述溶胶-凝胶方法制备，其中步骤 b）中水溶液也含有 H_3PO_4，或者通过把步骤 f）得到的催化剂用 H_3PO_4 的水溶液浸渍而制备。

本发明的方法的另一个特别优选之处在于使用含有作为成分 A 的沸石 FER 的催化剂，通过如下过程制备：

a）用 VIII 族金属的水溶液和 VI 族金属的水溶液浸渍金属氧化物载体，

b）干燥并煅烧步骤 a）得到的物料，

c）把步骤 b）得到的浸渍过的金属氧化物与 FER 型沸石混合。

试剂的用量根据最终催化剂的组成选定。

步骤 a）的浸渍可通过任何传统方法进行。在浸渍之间进行干燥和煅烧。步骤 c）之前把浸渍过的金属氧化物压碎并筛分成<0.2 毫米的颗粒，然后在步骤 c）中，通过物理混合或通过把颗粒分散在有机溶剂如环己烷或环己醇中，把颗粒与沸石混合。将溶剂蒸发，干燥并煅烧催化剂颗粒。步骤 c）的混合也可通过把含有浸渍过的金属氧化物（粒度<0.2 毫米）、沸石、粘结剂和非必需的可燃的有机聚合物的固态混合物混合并均质化而实现。这样得到的混合物可通过胶溶酸溶液揉合，通过任何传统方法挤出、干燥并煅烧。此外，可通过任何传统方法将糊剂造粒、干燥并煅烧。

既含沸石又含磷的催化剂用于本发明的方法中时，可通过上述混合方法制备，其中步骤 a）中金属氧化物载体首先用 H_3PO_4 的水溶液浸渍，然后用 VIII 族金属的水溶液和 VI 族金属的水溶液浸渍。

含有 VIII 族金属、VI 族金属、作为载体的金属氧化物、相对于催化剂总重的含量为 5 到 30 重量% 的 FER 型沸石、含量为 0.1 到 10 重量%、优选地 1 到 5 重量% 的磷的催化剂为新型的，它是本发明的另一方面。

本发明的方法中所用的催化剂只含有相对于催化剂总重的含量为 0.1 到 10 重量%、优选地 1 到 5 重量% 的磷时，通过以下制备方法得

到催化剂:

1) 把金属氧化物载体用 H_3PO_4 的水溶液浸渍，随后用 VIII 族金属的水溶液和 VI 族金属的水溶液浸渍，或者

2) 干燥并煅烧通过把含有可溶性 VIII 族金属盐和有机铝源的醇分散体和含有可溶性 VI 族金属盐和 H_3PO_4 的水溶液混合得到的凝胶，或者

3) 把通过把含有可溶性 VIII 族金属盐和有机铝源的醇分散体和含有可溶性 VI 族金属盐的水溶液混合得到的凝胶用 H_3PO_4 的水溶液浸渍，干燥并煅烧。

第一种制备方法中，用任何传统方法进行浸渍。优选地金属氧化物载体的表面积小于 240 米^2/克。在用磷酸浸渍和用金属浸渍之间，进行干燥和煅烧。

第二和第三种制备方法中，使用溶胶-凝胶方法的条件和用量，如上述的含有作为成分 A 的沸石 FER 的催化剂的溶胶-凝胶制备中所述。

用上述三种方法之一得到的只含有作为成分 A 的 0.1 至 10wt％磷的用于本发明方法的催化剂为新型的，它是本发明的另一个方面。

本发明的方法中所用的催化剂可用于如，优选地按照已知方法挤出，即把粘结剂如假勃姆石和胶溶剂如乙酸溶液加入催化剂中，得到可挤出的糊剂。

特别当通过溶胶-凝胶方法制备催化剂时，挤出过程中不需要加入粘结剂。

在 220 到 340℃、优选地 220 到 330℃的温度、压力为 5 到 20 千克/厘米^2、LHSV 为 1 到 10 小时$^{-1}$的条件下，进行本发明的加氢脱硫过程。氢气的量为烃的 100 到 500 倍(标准升/升)。可按照本发明的方法脱硫的烃混合物含有大于 150ppm 的硫。例如可将硫含量大于 1000ppm、甚至大于 10000ppm 的烃混合物加氢脱硫。优选地按照本发明的方法加氢脱硫的烃混合物由来自裂解或焦化过程的石脑油馏分的烃组成。下面的实施例报道了催化剂制备以及对典型原料或全馏程 FCC 石脑油的改质试验。

实施例 1

本实施例中，通过溶胶-凝胶方法制备了含有 Co、Mo、氧化铝和 ZSM-35 的催化剂。

在室温、搅拌下，在烧杯中，把 0.88 克 $Co(NO_3)_2 \bullet 6H_2O$ 溶于 33.55 克丁醇中。把 0.99 克酸性形式的 ZSM-35(按照 US 4016245 制备)分散于此醇溶液中，ZSM-35 具有以下特性：$(Si/Al)_{mol}$=13.8；Na(克/千克沸石)=0.1；表面积 = 490 米^2/克；孔体积 = 0.235 厘米^3/克。把 28.17 克仲丁醇铝 $Al(C_4H_9O)_3$ 加入如此得到的悬浮液中，在搅拌下加热 15 分钟，达到 80℃。通过在室温下搅拌约 5 分钟，把 1.28 克 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \bullet 4H_2O$ 溶于 8.86 克蒸馏水中；然后加入 1.38 克甲酰胺，把混合物加热 5 分钟，达到 80℃，制备了另一种溶液。

在加热搅拌下，把这种溶液倒入先前制备的悬浮液中；得到了凝胶，搅拌下在 80℃保持 1 小时。控制胶凝阶段的 pH 值(约为 7)，以确保沸石成分的晶体结构的稳定性。在室温下烧杯中老化 22 小时后，在 100℃的真空下干燥 6 小时，然后在温度高达 550℃的马弗炉中煅烧 3 小时。得到的催化剂的组成和性质示于表 1 中。

实施例 2

除了 Co 含量更高外，按照前面的实施例制备催化剂。

在室温、搅拌下，在烧杯中，把 2.51 克 $Co(NO_3)_2 \bullet 6H_2O$ 溶于 33.55 克丁醇中。把 0.79 克具有与实施例 1 中所述的相同性质的 ZSM-35 分散于此醇溶液中。把 28.07 克仲丁醇铝 $Al(C_4H_9O)_3$ 加入如此得到的悬浮液中，搅拌下加热 15 分钟，达到 80℃。

通过在室温下搅拌约 5 分钟，把 1.54 克 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \bullet 4H_2O$ 溶于 8.33 克蒸馏水中；然后加入 1.35 克甲酰胺，把混合物加热 5 分钟，达到 80℃，制备了另一种溶液。然后如实施例 1 一样，处理催化剂。

得到的催化剂的组成和性质示于表 1 中。

实施例 3

本实施例中，通过溶胶-凝胶方法制备了含有 Co、Mo、氧化铝和 ZSM-35 的催化剂。

在室温、搅拌下，在烧杯中，把 1.11 克 $Co(NO_3)_2 \bullet 6H_2O$ 溶于 31.05 克丁醇中。把 3 克具有与前面实施例相同性质的 ZSM-35 分散于此醇溶液中。

把 26.835 克仲丁醇铝 $Al(C_4H_9O)_3$ 加入如此得到的悬浮液中，在搅拌下加热 15 分钟，达到 80℃。

通过在室温下搅拌约 5 分钟，把 1.6 克 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \bullet 4H_2O$ 溶于 8.2 克蒸馏水中；然后加入 1.29 克甲酰胺，把混合物加热 5 分钟，达到 80℃，制备了另一种溶液。然后如实施例 1 一样处理催化剂。

得到的催化剂的组成和性质示于表 1 中。

实施例 4

本实施例中，制备了含有 Co、Mo、氧化铝、ZSM-35 和 P 的催化剂。

按照实施例 3 的溶胶-凝胶方法制备催化剂。煅烧后，把催化剂用 0.89 克的磷酸(85%) 浸渍，随后浸煮（digestion）、干燥并在不超过 550℃下煅烧 3 小时。

得到的催化剂的组成和性质示于表 1 中。

实施例 5(比较)

根据先有技术的氢化处理催化剂，通过浸渍γ-氧化铝载体的典型方法，制备了含有钴和钼的氧化物的比较催化剂。把 227 克假勃姆石(Versal 250,LaRoche 化学公司）与 15 克微晶纤维素(Avicel,PH-101)混合。用把 12.5 克 $Al(NO_3)_3 \bullet 9H_2O$ 溶于 247.14 克蒸馏水制备的酸溶液将此固体混合物揉合 1 小时。将得到的糊剂挤出，挤出物在室温下干燥，然后在 700℃下煅烧 4 小时。

在浸渍前，把挤出物压碎并筛分成粒度为 0.2-0.3 毫米的颗粒。用 15 毫升的七钼酸铵(AHM)溶液和 2.5 毫升的蒸馏水浸渍 10.46 克的这种载体。AHM 溶液是通过把 13.8 克 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \bullet 4H_2O$ 溶于蒸馏水中、用 NH_4OH 将 pH 值调节到 7(近似)并加水到 50 毫升而制备的。在室温下浸渍 1 小时。然后在 60℃下把试样真空干燥 1 小时，在 300℃下煅烧 2 小时。用 7.7 毫升钴溶液和 10.7 毫升的蒸馏水浸渍 13.12 克的这种试样。50 毫升的钴溶液是通过把 18 克 $Co(NO_3)_2 \bullet 6H_2O$ 溶于蒸馏水而制

备的。在室温下浸渍 1 小时。然后在 60℃下把试样真空干燥 1 小时，在 500℃下煅烧 4 小时。得到的催化剂的组成和性质示于表 1 中。

实施例 6(比较)

这种比较催化剂为可从市场上买到的催化剂，所含的钴、钼、磷和γ-Al_2O_3的含量示于表 1 中。

实施例 7

本实施例中，通过浸渍方法制备了含有 Co、Mo、氧化铝和磷的催化剂。特别制备了 3 种催化剂，用不同表面积的γ-氧化铝或通过包含 P 的不同方法制备。一般按照实施例 5 所述的方法制备γ-氧化铝载体。

实例 a)：这种制剂的γ-氧化铝具有等于 220 米^2/克的低表面积。过量浸渍 15 克的这种载体(压碎并筛分成 0.2-0.3 毫米的颗粒)。100 毫升的浸渍溶液含有 7.5 克H_3PO_4(85%)和蒸馏水。把产物过滤并在 120℃下干燥一夜，然后在 700℃下煅烧 4 小时。将 4.35 克 P 浸渍过的载体用 6 毫升 AHM 溶液和 1.3 毫升蒸馏水浸渍 1 小时。AHM 溶液是通过把 27.6 克$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\bullet 4H_2O$溶于蒸馏水、用$NH_4OH$调节 pH 值到 7(近似)并加水到 100 毫升而制备的。室温下浸渍 1 小时。然后在 60℃下把试样真空干燥 1 小时，在 300℃下煅烧 2 小时。5.69 克该样品用 5.3 毫升的钴溶液加 2.7 毫升的水浸渍 1 小时。50 毫升的钴溶液是通过把 11 克$Co(NO_3)_2\bullet 6H_2O$溶于蒸馏水而制备的。在室温下浸渍 1 小时。然后在 60℃下把试样真空干燥 1 小时，在 500℃下煅烧 4 小时。

实例 b)：除了在 500℃下把氧化铝载体煅烧 4 小时、用H_3PO_4浸渍后在 500℃下煅烧试样 4 小时以外，用上述方法制备催化剂。然后如上用 Mo 和 Co 溶液浸渍。这种制剂的氧化铝具有等于 295 米^2/克的高表面积。

实例 c)：此催化剂的化学配方与前面的实例相同。不同之处在于氧化铝的挤出中有 P。特别是氧化铝的制备是从 646 克假勃姆石(Versal 250)糊剂和 42 克纤维素(Avicel PH-101)开始，通过加入由 35.2 克$Al(NO_3)_3$水合物和 66 克H_3PO_4(85%)在 610 克水中得到的酸性溶液而制备的。如实施例 5 一样进行挤出和煅烧。这种载体的表面积

等于 280 米^2/克。随后同样进行用 Mo 和 Co 溶液的浸渍。

3 种催化剂的组成和性质示于表 1 中。

实施例 8

本实施例中，通过浸渍方法制备了含有 Co、Mo、氧化铝和 ZSM-35 的催化剂。

把 139.24 克假勃姆石(Versal 250, LaRoche 化学公司)与 13.73 克实施例 1 的 ZSM-35 和 13.92 克的羟乙基纤维素(HEC 15000H, BP)混合。用把 2.66 克 HNO_3(62.7%)溶于 180.44 克蒸馏水制备的 183.1 克酸溶液将此固体混合物揉合 1 小时。将得到的糊剂挤出，挤出物在室温下干燥，然后在 600℃下煅烧 4 小时。

在浸渍前，把挤出物压碎并筛分成粒度为 0.2-0.3 毫米的颗粒。用 8.4 毫升的 AHM 溶液和 7 毫升的蒸馏水浸渍 9.18 克的这种载体。AHM 溶液是通过把 21.68 克 $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\bullet 4H_2O$ 溶于蒸馏水中、用 NH_4OH 将 pH 值调节到 7(近似)并加蒸馏水到 100 毫升而制备的。在室温下浸渍 1 小时。然后在 60℃下把试样真空干燥 1 小时，在 300℃下煅烧 2 小时。用 6.19 毫升钴溶液和 8.26 毫升的水浸渍 10.32 克的这种试样。50 毫升的钴溶液是通过把 10 克 $Co(NO_3)_2\bullet 6H_2O$ 溶于水而制备的。在室温下浸渍 1 小时。然后在 60℃下把试样真空干燥 1 小时，在 500℃下煅烧 4 小时。表 1 报告了得到的催化剂的组成和性质。

实施例 9

通过 ZSM-35 和含有 Co、Mo 和γ-氧化铝的催化剂的物理混合，制备了含有钴、钼、γ-氧化铝和 ZSM-35 的催化剂。按照实施例 5 所述的方法制备这种催化剂。然后把这种催化剂与实施例 1 的 ZSM-35(10 重量%)物理混合并煅烧。把如此得到的混合物造粒、压碎并筛分。表 1 报告了催化剂的组成和性质。

实施例 10

按照实施例 9 中所述的方法，通过 ZSM-35 和含有 Co、Mo 和γ-氧化铝的催化剂的物理混合，制备了含有钴、钼、γ-氧化铝和 30 重量% ZSM-35 的催化剂。用 21 毫升的 AHM 溶液浸渍 12.66 克如实施例 5 所

述制备的γ-氧化铝载体，AHM溶液是通过把35.1克$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\bullet 4H_2O$溶于蒸馏水中、用$NH_4OH$将pH值调节到7(近似)并加蒸馏水到100毫升而制备的。在室温下浸渍1小时。然后在60℃下把试样真空干燥1小时，在300℃下煅烧2小时。用23.6毫升钴溶液浸渍16.9克的这种试样。50毫升的钴溶液是通过把10克$Co(NO_3)_2\bullet 6H_2O$溶于水而制备的。在室温下浸渍1小时。然后在60℃下把试样真空干燥1小时，在500℃下煅烧4小时。如实施例9所述进行此催化剂和实施例1的ZSM-35的物理混合。

表1报告了得到的催化剂的组成和性质。

实施例11

本实施例说明了如何制备含有Co、Mo、$\gamma-Al_2O_3$、磷和ZSM-35的催化剂。通过混合已制备的含有Co、Mo、P和$\gamma-Al_2O_3$的催化剂和实施例1的ZSM-35，制备催化剂。按照实施例7实例a)中所述的方法制备含有Co、Mo、P和$\gamma-Al_2O_3$的催化剂。然后如实施例9所述，把此催化剂与ZSM-35混合。表1报告了得到的催化剂的组成和性质。

表 1

	1	2	3	4	5($)	6($$)	7 a)	b)	c)	8	9	10	11
Co（重量%）	2.3	6	2.2	2.1	3.78	3.5	3.8	3.8	4	2.32	3.42	3.47	3.21
Mo（重量%）	8.6	9.9	8.6	7.8	15.3	12.8	13.6	13.9	15	8.93	13.8	13.2	11.2
Co/Mo	0.45	1	0.43	0.45	0.40	0.44	0.45	0.45	0.45	0.42	0.40	0.43	0.47
沸石(重量%)	10.1	7.95	29.55	29.6	-	-	-	-	-	10	10	30	10
Al_2O_3（重量%）	71.8	67.85	56.1	55	72.2	69.8	69.4	69	65	73.6	64.9	45.7	61.9
P（重量%）	---	---	---	2.4	-	2.84	3.5	3.7	2.5	-	-	-	3.13
表面积（米^2/克）	315	300	460	310	171	156 (!)	137	150	186	281 (!)	171 (!!)	148 (!!)	137
孔体积（厘米^3/克）	0.92	0.78	1.11	0.85	0.64	0.44	0.51	0.51	0.57	0.64 (!)	0.64 (!!)	0.59 (!!)	0.51 (!!)

($)：比较催化剂；($$)：比较商品催化剂。也用全馏程FCC石脑油试验；(!)挤出物的值；(!!)与沸石混合前的催化剂的值

实施例 12

在室温搅拌下、在烧杯中，把 8.9 克 $Co(NO_3)_2 \bullet 6H_2O$ 溶于 335.6 克丁醇中。把 6.5 克酸性形式的 ZSM-35 分散于此醇溶液中，ZSM-35 具有以下特性：$(Si/Al)_{mol}$=12.7；Na(克/千克沸石)=0.06；表面积 = 470 米^2/克；孔体积 = 0.23 厘米^3/克。

把 276.3 克仲丁醇铝 $Al(C_4H_9O)_3$ 加入如此得到的悬浮液中，在搅拌下加热 15 分钟，达到 80℃。

通过在室温下搅拌约 5 分钟，把 13 克 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \bullet 4H_2O$ 溶于 82.9 克蒸馏水中；然后加入 13.6 克甲酰胺，把混合物加热 5 分钟，达到 80℃，制备了另一种溶液。

在加热搅拌下，把这种溶液倒入先前制备的悬浮液中；得到了凝胶，搅拌下在 80℃保持 1 小时。控制胶凝阶段的 pH 值(约为 7)，以确保沸石成分的晶体结构的稳定性。在室温下烧杯中老化 21 小时后，在 N_2 气流中、在加热板上干燥产物。

把 60 克这样干燥的催化剂与 40 克乙酸水溶液(4%)混合，揉合并挤出。挤出产物在 100℃的真空烘箱中干燥一夜，在温度高达 550℃的马弗炉中煅烧 3 小时。表 2 中报道了挤出催化剂的组成和性质。

实施例 13(比较)

按照专利 US 5378352 中所述的相同方法制备催化剂。所用的沸石是实施例 12 中的 ZSM-35，而不是提及专利中所用的 MCM-22。

把 43.93 克假勃姆石(Versal 250，LaRoche 化学公司)与 109.52 克 ZSM-35 和 14 克羟乙基纤维素(HEC 15000H，BP)混合。用把 0.841 克 HNO_3(62.7%)溶于 181.69 克蒸馏水制备的酸溶液将此固体揉合。将得到的糊剂挤出，挤出物在室温下干燥，在 600℃下煅烧 4 小时。

用过量含有 370 克 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \bullet 4H_2O$ 每升溶液的 AHM 溶液将挤出物浸渍 1 小时。在氨性 pH 值下进行浸渍。然后倒出催化剂，在 90℃的循环气流中干燥。然后把试样在 500℃下煅烧 4 小时。然后用含有 260 克 $Co(NO_3)_2 \bullet 6H_2O$ 每升溶液的过量的钴溶液、在溶液本身的 pH 值下将挤出物浸渍 1 小时。然后倒出挤出物，在 90℃下干燥 1 小时，在 500

℃下煅烧 4 小时。表 2 报道了挤出催化剂的组成和性质。

实施例 14

按照实施例 13 中所述的相同方法制备催化剂，以催化剂重量为基准，含有 9.82 重量%、而不是 55 重量%的 ZSM-35。表 2 中报道了催化剂的组成和性质。

实施例 15

按照实施例 5 制备γ-氧化铝。然后用含有 75 克 H_3PO_4(85%)每升水溶液的过量溶液浸渍γ-氧化铝煅烧的挤出物。然后倒出挤出物，在空气中干燥，在 700℃下煅烧 4 小时。然后如实施例 13 所示，先后用过量的 AHM 和硝酸钴浸渍挤出物。干燥和煅烧方法也与实施例 13 相同。表 2 中报道了催化剂的组成和性质。

实施例 16

如实施例 5 所述制备γ-氧化铝载体。把载体压碎并筛分成粒径<0.2 毫米的颗粒。如实施例 5 中所示浸渍此载体。把 9.31 克的这种 CoMo/γ-Al_2O_3催化剂与 3.86 克实施例 12 的 ZSM-35、1.243 克羟乙基纤维素(HEC 15000H，BP 化学公司)和 8.87 克假勃姆石 V700(LaRoche 化学公司)混合。用 21.96 克蒸馏水中含有 0.54 克 HNO_3(62.7%)的酸溶液将此混合物揉合。将得到的糊剂挤出，挤出物在室温下干燥，在 500℃下煅烧 4 小时。表 2 中报道了催化剂的组成和性质。

实施例 17

如实施例 5 所述制备γ-氧化铝载体。把载体压碎并筛分成粒径<0.2 毫米的颗粒。如实施例 7 实例 a)中所示浸渍此载体。把 9.31 克的这种 CoMoP/γ- Al_2O_3催化剂与 3.99 克实施例 12 的 ZSM-35、1.11 克羟乙基纤维素(HEC 15000H,BP 化学公司)和 8.87 克假勃姆石 V700(LaRoche 化学公司)混合。用 21.96 克蒸馏水中含有 0.54 克 HNO_3(62.7%) 的酸溶液将此固体混合物揉合。将得到的糊剂挤出，挤出物在室温下干燥，在 500℃下煅烧 4 小时。表 2 中报道了催化剂的组成和性质。

表 2

实施例	12	13 ($)	14	15	16	17
Co (重量%)	2.2	3.08	2.8	3.47	1.87	1.77
Mo (重量%)	8.9	7.93	9.3	6.97	7.08	6.7
Co/Mo	0.41	0.63	0.49	0.81	0.43	0.43
沸石(重量%)	10	55	9.82	-	19.84	20.37
Al_2O_3 (重量%)	72	29.04	72.67	77.84	67.16	63.47
P (重量%)	-	-	-	3.18	-	1.66
表面积 (米^2/克)	315	303	281	157	302	270
孔体积 (厘米^3/克)	0.63	0.56**	0.46**	0.61**	0.75**	0.67**

($): 比较催化剂; (**): Hg

实施例 18(对典型原料的试验)

把 1 克实施例 1 的催化剂装入反应器并在高达 400℃的 H_2S(在 H_2 中含量为 10 体积%)中活化。然后在 WHSV = 5 小时$^{-1}$、Ptot = 10 巴、H_2/HC 比为 100(标准升/升)下，加入具有烯烃石脑油成分的典型混合物，混合物由噻吩(相当于 1000ppm 的 S)、1-戊烯(30 重量%)以及其余的正己烷组成。

温度从 200 到 300℃不同。在每一温度下，通过气相色谱分析全部产物组成。表 3 列出了 HDS 中和 ISO 中的转化率的百分比，其中 HDS 加氢脱硫中的转化率按照下式计算:

HDS% = 100*(噻吩$_{进}$ - 噻吩$_{出}$)/噻吩$_{进}$

ISO% = 支链产物(烯烃 + 链烷烃)在 C_5 馏分中的摩尔百分数

HYD% = ((1-戊烯摩尔数$_{(进)}$ - Σ 戊烯摩尔数$_{(出)}$)/ 1-戊烯摩尔数$_{(进)}$) *100。

由于异烷烃尤其是异烯烃比其相应的直链烃的辛烷值高，ISO%越高，辛烷值(包括 RON 和 MON)也越大。

实施例 19

如实施例 18 所述，把 1 克实施例 2 的催化剂活化。然后如实施例 18 中一样，将其用于 HDS 反应。表 3 中报道了结果。相对于实施例 1

的催化剂，钴含量的增大有助于提高氢化能力。

实施例 20

把 1 克实施例 3 的催化剂如实施例 18 中一样处理，然后如上面的实施例一样进行 HDS 反应。表 3 中报道了结果。与实施例 1 的催化剂相比，这种催化剂具有较高的催化活性。

实施例 21

把 1 克实施例 4 的催化剂如实施例 18 中一样处理，然后如上面的实施例一样进行 HDS 反应。表 3 中报道了结果。P 和 ZSM-35 的存在在保持烯烃异构化的同时，减少了烯烃的氢化。

实施例 22(比较)

除了 LHSV 为 5 小时$^{-1}$、氢/烃比为 300 标准升/升以外，如实施例 18 一样，把 1 克实施例 5 的催化剂在连续流标准加氢脱硫反应器中试验。表 3 报道了结果。这种催化剂的异构化活性很低。

实施例 23(比较)

把 1 克实施例 6 的催化剂装入反应器并如实施例 22 所述活化。然后，按照实施例 22 的操作，将其用于反应试验。表 3 报道了结果。这种商品催化剂具有与实施例 22 的比较催化剂相似的氢化和异构化活性。因此，在 HDS/HYD 比和异构化方面，两种比较催化剂都得到了相同的结果。

实施例 24

如实施例 22 所述，测试了实施例 7、实例 a)到 c)的各种催化剂。表 3 报道了结果。实例 a)中的磷使该催化剂的氢化能力比实施例 23 中测试的实施例 6 的对比催化剂大大降低。较低的氢化程度会使生成的正链烷烃减少。由具有高表面积的的载体制备的实例 b)的催化剂比实例 a)的催化剂的氢化活性高。载体的配制中含有 P 的实例 c)的催化剂的氢化能力没有降低。所以浸渍催化剂的组成中含有 P 时，为将烯烃的氢化减到最小，浸渍具有低表面积的载体较好。

实施例 25

把 1 克实施例 8 的催化剂装入反应器并如实施例 22 所述活化。然

后，按照实施例 22 的操作，将其用于反应试验。表 3 报道了结果。相对于实施例 5 和 6 的比较催化剂，载体中含有 ZSM-35 并随后如实施例 8 所述通过浸渍制备催化剂时，异构化程度增大了，即使与具有相同组成的通过溶胶-凝胶法制备的催化剂(实施例 1)相比，异构化程度较低。

实施例 26

把 1 克实施例 9 的催化剂装入反应器并如实施例 22 所述活化。然后，按照实施例 22 的操作，将其用于反应试验。表 3 报道了结果。如果如实施例 9 所述，通过机械混合得到的催化剂配方中含有 ZSM-35，与实施例 8 的催化剂相比，异构化活性增大。

实施例 27

把 1 克实施例 10 的催化剂装入反应器并如实施例 22 所述活化。然后，按照实施例 22 的操作，将其用于反应试验。表 3 报道了结果。当按照实施例 10 制备的催化剂中 ZSM-35 的含量增大时，异构化程度增大，氢化减小，与比较实施例(实施例 5、6、22 和 23)的催化剂相比，性能提高了。

实施例 28

把 1 克实施例 11 的催化剂装入反应器并如实施例 22 所述活化。然后，按照实施例 22 的操作，将其用于反应试验。表 3 报道了结果。本实施例中，催化剂的异构化活性大大提高，氢化活性大大降低。同时含有磷和 ZSM-35 使催化剂的性能得到了显著的改善，可得到具有较高辛烷值的产品。与比较催化剂(实施例 5、6、22 和 23)相比，这种催化剂的性能有显著提高。

表 3

实施例	催化剂	温度, ℃	HDS, %	HYD, %	ISO, %
18	实施例 1 的	250	43	29	35
		280	81.6	57.9	64.1
19	实施例 2 的	250	51.4	27.5	22.6
		280	90.6	66.2	58.12
20	实施例 3 的	250	81.4	47.6	64.3
		280	99.3	92.9	63.7
21	实施例 4 的	250	79.5	32.3	33.6
		280	98.5	79.5	54.2
22	实施例 5 的	250	90.9	45.3	3.96
		280	100	97.6	2.33
23	实施例 6 的	240	91.60	43.83	2.95
		260	100.00	86.16	3.26
24	实施例 7 实例 a 的	250	95.84	30.62	3.13
		280	100	74.84	3.89
	实例 b 的	225	73.51	28.48	3.24
		250	98.93	81.98	4.52
	实例 c 的	225	87.52	41.06	2.82
		250	100	90.22	3.10
25	实施例 8 的	240	87.82	52.15	6.25
		250	98.94	72.52	10.59
		280	100	99.22	23.76
26	实施例 9 的	245	67.13	31.10	22.69
		270	100.00	65.00	54.95
27	实施例 10 的	230	24.80	7.22	48.79
		260	85.04	23.21	77.97
		270	93.97	36.68	77.06
28	实施例 11 的	260	71.94	16.8	66.08
		270	92.62	24.37	72.00

全馏程 FCC 石脑油的改质的实施例

下面一系列实验中，在全馏程 FCC 石脑油脱硫的连续流反应器中测试了实施例 12 到 17 的催化剂。同时也测试了实施例 6 的参比商品催化剂。表 4 报道了全馏程 FCC 石脑油的组成。

这些实施例的目的是确定脱硫过程中观察到的辛烷损失的程度。

在以下条件下进行试验:

250°< T < 340℃; 5< P_{H2} < 20 大气压;

100< H_2/烃原料< 500 标准升/升。

表 4 全馏程 FCC 石脑油的组成

		原料
产品特征	标准	
15℃下的密度，千克/升	ASTM D-1298	0.7466
硫，ppm	ASTM D-5453	2390
氮，ppm	ASTM D-4629	58
溴值	ASTM D-1159	55.6
Dyene 指数	UOP-326	1.42
分析 PIONA（重量%）		
环烷烃		6.72
异链烷烃		21.05
正链烷烃		3.37
环烯烃		3.23
异烯烃		17.22
正烯烃		9.12
芳香烃		30.91
>200℃		8.22
RON	ASTM D-2699	91.4
MON	ASTM D-2700	80.5
蒸馏曲线	ASTM D-86	
PI		35
5%		46
10%		52
20%		53
30%		74
40%		90
50%		109
60%		129
70%		151
80%		172
90%		195
95%		207
PF		217

实施例 29(比较)

本比较实施例中，把 25 厘米^{3}实施例 6 的催化剂装入反应器。在空气中处理催化剂，以 5℃/分的速率升温到 400℃，并在此温度下保持 2 小时。经整夜时间使催化剂回到室温。然后，使 0.450 标准升/分的 95% H_2和 5% H_2S 的混合物流通过反应器。以 3℃/分的速率升温到 320℃，并在此温度下保持 2 小时。然后以 2℃/分的速率升温到 400℃并保持 1 小时。然后把反应器温度设定在 360℃，经一整夜。脱硫过程所用的条件如下:

氢压: 10 千克/厘米^2，液体空速: 4 小时$^{-1}$; 氢/烃比: 400 标准升/升; 温度: 260-300℃

表 5 列出了试验结果。

表 5 - 实施例 29 的结果

实施例 6 的催化剂		原料				
条件						
温度，℃			260	270	280	300
压力，千克/厘米^2			10	10	10	10
LHSV，小时$^{-1}$			4	4	4	4
H2/HC 比，标准升/升			400	400	400	400
产品特征						
硫，ppm	ASTM D-5453	2390	414	303	164	101
溴值	ASTM D-1159	55.6	43.9	40.3	30.8	19.0
分析 PIONA (重量%)						
环烷烃		6.72	9.1	9.4	10.0	10.7
异链烷烃		21.05	25.5	27.0	29.4	34.2
正链烷烃		3.37	4.1	5.0	5.8	8.3
环烯烃		3.32	2.6	2.3	1.7	1.1
异烯烃		17.22	10.7	10.1	7.5	4.8
正烯烃		9.13	4.7	4.5	2.8	1.9
芳香烃		30.91	32.8	31.5	31.8	29.7
>200℃		8.22	10.5	10.2	11.0	11.0
RON	ASTM D-2699	91.4		89.0	86.0	82.8
MON	ASTM D-2700	80.5		79.4	78.4	76.9

S 含量下降时，RON 和 MON 值都大大减少。

实施例 30(比较)

本比较实施例中，把25厘米^{3}实施例13的催化剂装入反应器。按照实施例29中所示的操作活化催化剂。然后在美国专利5378352中所述的条件下进行全馏程FCC石脑油的脱硫:

氢压：40千克/厘米^2，液体空速：1小时$^{-1}$；氢/烃比：200标准升/升；温度：330-350℃。

表6 实施例30的结果

实施例13的催化剂		原料			
条件					
温度，℃			350	340	330
压力，千克/厘米^2			40	40	40
LHSV，小时$^{-1}$			1	1	1
H2/HC比，标准升/升			200	200	200
产品特征					
硫，ppm	ASTM D-5453	2390	42	100	170
溴值	ASTM D-1159	55.6	1.72	0.7	2.1
分析PIONA（重量%）					
环烷烃	8.11		13.1	13.3	13.0
异链烷烃	24.53		38.8	40.2	39.6
正链烷烃	3.64		10.5	11.0	11.1
环烯烃	2.95		0.1	0.1	0.1
异烯烃	13.94		0.6	0.0	0.2
正烯烃	8.66		0.1	0.0	0.0
芳香烃	30.23		28.7	28.0	28.0
>200℃	7.91		8.1	7.5	7.9
RON	ASTM D-2699	91.4	78	78	78.5
MON	ASTM D-2700	80.5	75.2	75.1	75.3

全部试验温度范围内所得到的辛烷损失都很高。RON损失为13单位的数量级，MON损失为5到6单位的数量级。

实施例31

本实施例中，把25厘米^{3}实施例14的催化剂装入反应器。按照实施例29中所示的操作活化催化剂。然后如实施例29所述进行全馏程FCC石脑油的脱硫。表7列出了试验结果。

表 7 实施例 31 的结果

实施例 14 的催化剂		原料			
条件					
温度，℃			280	300	310
压力，千克/厘米^2			10	10	10
LHSV，小时$^{-1}$			4	4	4
H2/HC 比，标准升/升			400	400	400
产品特征					
硫，ppm	ASTM D-5453	2390	152	122	42
溴值	ASTM D-1159	55.63	36.76	26.65	19.8
分析 PIONA（重量%）					
环烷烃		6.72	9.7	10.9	11.7
异链烷烃		21.05	29.3	32.4	34.0
正链烷烃		3.37	6.8	8.1	8.9
环烯烃		3.32	1.8	1.1	0.6
异烯烃		17.22	8.7	5.9	3.6
正烯烃		9.13	4.1	2.6	1.8
芳香烃		30.91	31.3	30.0	30.6
>200℃		8.22	8.2	9.0	8.9
RON	ASTM D-2699	91.4	86.9	83.6	82
MON	ASTM D-2700	80.5	78.5	77.4	76.8

辛烷损失比实施例 29 和 30 中试验的两种比较催化剂都低，证实了合成原料得到的结果。

实施例 32

本实施例中，把 25 厘米^3 实施例 15 的催化剂装入反应器。按照实施例 29 中所示的操作活化催化剂。然后在表 8 的条件下，如实施例 29 所述进行全馏程 FCC 石脑油的脱硫。表 8 列出了试验结果。

表 8 实施例 32 的结果

实施例 15 的催化剂		原料			
条件					
温度，℃			310	310	320
压力，千克/厘米^2			10	10	10
LHSV，小时$^{-1}$			4	1.5	1.5
H2/HC 比，标准升/升			400	400	400
产品特征					
硫，ppm	ASTM D-5453	2209	295	241	63
溴值	ASTM D-1159	54.6	42.24	29.1	24.6
分析 PIONA（重量%）					
环烷烃	8.11			10.2	10.7
异链烷烃	24.53			30.7	32.9
正链烷烃	3.64			6.6	7.4
环烯烃	2.95			1.7	1.1
异烯烃	13.94			8.7	7.1
正烯烃	8.66			3.9	3.2
芳香烃	30.23			30.4	29.8
>200℃	7.91			7.9	7.7
RON	ASTM D-2699	91.4	90.2	86.3	85.7
MON	ASTM D-2700	80.5	80.2	79.0	78.8

辛烷损失比实施例 29 和 30 中试验的两种比较催化剂都低，证实了合成原料得到的结果。在很低的 S 含量下，烯烃的氢化程度比其它催化剂要低。

实施例 33

本实施例中，把 25 厘米^3 实施例 16 的催化剂装入反应器。按照实施例 29 中所示的操作活化催化剂。然后如实施例 29 所述进行全馏程 FCC 石脑油的脱硫。表 9 列出了试验结果。

表 9 实施例 33 的结果

实施例 16 的催化剂		原料					
条件							
温度，℃			320	315	310	300	290
压力，千克/厘米^2			10	10	10	10	10
LHSV，小时$^{-1}$			3	1.5	1.5	1.5	1.5
H2/HC 比，标准升/升			400	400	400	400	400
产品特征							
硫，ppm	ASTM D-5453	2209	367	178	270	351	373
溴值	ASTM D-1159	54.6*	40.97	33.31	34.8	41.1	43.2
分析 PIONA（重量%）	10/03/1998						
环烷烃	8.11		9.03	9.7	9.5	9.2	9.2
异链烷烃	24.53		26.42	28.6	27.6	26.7	26.7
正链烷烃	3.64		4.7	6.3	5.6	5.1	4.9
环烯烃	2.95		2.07	2.3	2.5	2.6	2.7
异烯烃	13.94		11.94	10.2	11.9	12.8	12.0
正烯烃	8.66		5.94	4.1	5.1	5.8	5.8
芳香烃	30.23		31.61	31.0	30.1	30.1	30.4
>200℃	7.91		8.26	7.9	7.8	7.6	8.3
RON	ASTM D-2699	91.4	90.0	87.7	89	89.6	89.9
MON	ASTM D-2700	80.5	80.4	79.2	79.8	80.1	79.9

辛烷损失比实施例 29 和 30 中试验的两种比较催化剂都低，证实了合成原料得到的结果。

实施例 34

本实施例中，把 25 厘米^3 实施例 17 的催化剂装入反应器。按照实施例 29 中所示的操作活化催化剂。然后如实施例 29 所述进行全馏程 FCC 石脑油的脱硫。表 10 列出了试验结果。

表 10

实施例 17 的催化剂		原料				
条件						
温度，℃			320	312	304	296
压力，千克/厘米^2			10	10	10	10
LHSV，小时$^{-1}$			1.5	1.5	1.5	1.5
H2/HC 比，标准升/升			400	400	400	400
产品特征	标准					
硫，ppm	ASTM D-5453	2209	63	130	204	230
溴值	ASTM D-1159	54.6	18.1	28.3	35.3	38.5
分析 PIONA（重量%）						
环烷烃	8.11		10.84	10.2		
异链烷烃	24.53		33.97	29.2		
正链烷烃	3.64		7.94	6.5		
环烯烃	2.95		0.89	1.7		
异烯烃	13.94		5.54	8.4		
正烯烃	8.66		2.08	3.5		
芳香烃	30.23		30.86	31.6		
>200℃	7.91		7.82	9.0		
RON	ASTM D-2699	91.4	84.0	86.8	88.4	88.9
MON	ASTM D-2700	80.5	78.2	78.9	79.5	79.6

辛烷损失比实施例 29 和 30 中试验的两种比较催化剂都低，证实了合成原料得到的结果。

实施例 35

本实施例中，把 25 厘米^3 实施例 12 的催化剂装入反应器。按照实施例 29 中所示的操作活化催化剂。然后如实施例 29 所述进行全馏程 FCC 石脑油的脱硫。表 11 列出了试验结果。

表 11

实施例 12 的催化剂		原料			
条件					
温度，℃			310	320	330
压力，千克/厘米^2			10	10	10
LHSV，小时$^{-1}$			4	4	4
H2/HC 比，标准升/升			400	400	400
产品特征	标准				
硫，ppm	ASTM D-5453	2013	312	230	55
溴值	ASTM D-1159	54.6	46.3	43.9	21.4
分析 PIONA（重量%）					
环烷烃	8.11		8.71	9.02	10.96
异链烷烃	24.53		24.87	25.59	31.85
正链烷烃	3.64		4.79	5.01	8.14
环烯烃	2.95		2.47	2.23	1.51
异烯烃	13.94		13.17	12.34	6.38
正烯烃	8.66		6.76	6.43	2.07
芳香烃	30.23		31.05	31.36	30.97
>200℃	7.91		8.14	7.93	8.28
RON	ASTM D-2699	91.4	90.4	90.2	84.5
MON	ASTM D-2700	80.5	80.4	80.4	78.4

图 1 给出了实施例 29-35 中以 RON 和 MON 值对产品中 S 的 ppm 含量函数的曲线，其中在具有表 4 组成的全馏程石脑油的改质中，测试了实施例 6、12-17 的催化剂。

01.03.14

说 明 书 附 图

图1

