



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102639237 A

(43) 申请公布日 2012. 08. 15

(21) 申请号 201080038318. 9

(22) 申请日 2010. 08. 24

(30) 优先权数据

61/236436 2009. 08. 24 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 02. 23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/062282 2010. 08. 24

(87) PCT申请的公布数据

W02011/023668 EN 2011. 03. 03

(71) 申请人 阿尔比马尔欧洲有限公司

地址 比利时卢万

(72) 发明人 S·埃斯布茨斯皮科瓦 M·A·詹森

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 李进 刘健

(51) Int. Cl.

B01J 23/888(2006. 01)

B01J 23/88(2006. 01)

B01J 27/185(2006. 01)

B01J 27/19(2006. 01)

B01J 21/04(2006. 01)

B01J 37/02(2006. 01)

B01J 37/08(2006. 01)

权利要求书 3 页 说明书 16 页

(54) 发明名称

包含VI族金属、VIII族金属和磷的溶液和催化剂

(57) 摘要

本发明提供用于形成溶液组合物的方法,该方法包括通过将下列物质合并在水性介质中来形成主要的溶液:i)至少一种磷化合物;ii)至少一种VI族金属化合物;iii)至少一种VIII族金属化合物;以及iv)添加剂,其是:a)四甘醇,b)具有范围为约200至约400的平均分子量的聚乙二醇,c)四甘醇和具有范围为约200至约400的平均分子量的聚乙二醇的混合物,或者d)(1)四甘醇和/或具有范围为约200至约400的平均分子量的聚乙二醇和(2)单乙二醇、二甘醇、和三甘醇的一种或多种的混合物。添加剂与VI族金属和VIII族金属的总摩尔数的摩尔比高于0.30:1,以及磷与VI族金属的原子比为至少约0.33:1。任选地,在约40℃以上的温度下将主要的溶液加热,从而形成加热的溶液。将加热的溶液任选地冷却,从而形成冷却的溶液。还提供通过这种方法形成的组合物、从这些组合物中形成催化剂组合物的方法、和通过这些方法形成的催化剂组合物。

1. 一种用于形成溶液组合物的方法,所述方法包括:
 - A) 将下列物质合并在水性介质中;
 - i) 至少一种磷化合物,
 - ii) 至少一种 VI 族金属化合物,
 - iii) 至少一种 VIII 族金属化合物,以及
 - iv) 添加剂,其是:
 - a) 四甘醇,
 - b) 具有范围为约 200 至约 400 的平均分子量的聚乙二醇,
 - c) 四甘醇和具有范围为约 200 至约 400 的平均分子量的聚乙二醇的混合物,或者
 - d) (1) 四甘醇和 / 或具有范围为约 200 至约 400 的平均分子量的聚乙二醇和 (2) 单乙二醇、二甘醇、和三甘醇的一种或多种的混合物,

其中所述添加剂与 VI 族金属和 VIII 族金属的总摩尔数的摩尔比高于 0.30 : 1,以及磷与 VI 族金属的原子比为至少约 0.33 : 1,

从而形成主要的溶液;

 - B) 在约 40°C 以上的温度下将所述主要的溶液任选地加热,从而形成加热的溶液;以及
 - C) 将所述加热的溶液任选地冷却,从而形成冷却的溶液。
2. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述磷与所述 VI 族金属的所述原子比为至少约 0.33 : 1 至约 0.8 : 1,和 / 或其中所述 VI 族金属化合物和所述 VIII 族金属化合物的量为使得所述 VI 族金属与所述 VIII 族金属的原子比为至少约 1.5 : 1。
3. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述磷与所述 VI 族金属的所述原子比为在约 0.38 : 1 至约 0.7 : 1 的范围中,和 / 或其中所述 VI 族金属化合物和所述 VIII 族金属化合物的量为使得所述 VI 族金属和所述 VIII 族金属的原子比为约 1.5 : 1 至约 6 : 1。
4. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述磷化合物是水溶性、酸性磷化合物。
5. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述磷化合物是正磷酸。
6. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述 VIII 族金属化合物是碳酸盐、氢氧化物、或羟基-碳酸盐。
7. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述 VIII 族金属化合物是碳酸盐、氢氧化物、或羟基-碳酸盐,和 / 或其中所述 VI 族金属化合物是氧化物或含氧酸。
8. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述添加剂与所述 VI 族金属和 VIII 族金属的总摩尔数的所述摩尔比为至少约 0.31 : 1。
9. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述添加剂与所述 VI 族金属和 VIII 族金属的总摩尔数的所述摩尔比为在约 0.31 : 1 至约 0.6 : 1 的范围中。
10. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述添加剂与所述 VI 族金属和 VIII 族金属的总摩尔数的所述摩尔比为至少约 0.36 : 1。
11. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述添加剂是具有范围为约 200 至约 400 的平均分子量的聚乙二醇,或三甘醇和四甘醇和 / 或具有范围为约 200 至约 400 的平均分子量的聚乙二醇的混合物。
12. 如权利要求 1 所述的方法,其中加入有机酸,所述有机酸具有至少一个酸根和至少一个选自羟基和酸根的官能团。

13. 如权利要求 12 所述的方法,其中所述有机酸为柠檬酸。

14. 如权利要求 1-13 中任一项所述的方法,其中所述 VI 族金属是钼和 / 或钨,和 / 或其中所述 VIII 族化合物是镍或钴化合物。

15. 如权利要求 1-13 中任一项所述的方法,其中所述 VI 族金属是钼,和 / 或其中所述 VIII 族化合物是钴化合物和 / 或镍化合物。

16. 一种如权利要求 1 所述形成的组合物,所述组合物包含 VI 族金属、VIII 族金属、磷、和添加剂,所述添加剂是:

a) 四甘醇;

b) 具有范围为约 200 至约 400 的平均分子量的聚乙二醇;

c) 四甘醇和具有范围为约 200 至约 400 的平均分子量的聚乙二醇的混合物;或者

d) (1) 四甘醇和 / 或具有范围为约 200 至约 400 的平均分子量的聚乙二醇和 (2) 单乙二醇、二甘醇、和三甘醇的一种或多种的混合物,

其中所述添加剂与所述 VI 族金属和 VIII 族金属的总摩尔数的所述摩尔比高于 0.30 : 1,并且其中所述磷与所述 VI 族金属的所述原子比为至少约 0.33 : 1。

17. 如权利要求 16 所述的组合物,其中所述磷与所述 VI 族金属的所述原子比为至少约 0.38 : 1 至约 0.7 : 1。

18. 如权利要求 16 所述的组合物,其中所述磷与所述 VI 族金属的所述原子比为在约 0.33 : 1 至约 0.8 : 1 的范围中,和 / 或其中所述 VI 族金属化合物和所述 VIII 族金属化合物的量使得所述 VI 族金属和所述 VIII 族金属的原子比为约 1.5 : 1 至约 6 : 1。

19. 如权利要求 16 所述的组合物,其中所述添加剂与所述 VI 族金属和 VIII 族金属的总摩尔数的所述摩尔比为至少约 0.31 : 1。

20. 如权利要求 16 所述的组合物,其中所述添加剂与所述 VI 族金属和 VIII 族金属的总摩尔数的所述摩尔比为在约 0.31 : 1 至约 0.6 : 1 的范围中。

21. 如权利要求 16 所述的组合物,其中所述添加剂与所述 VI 族金属和 VIII 族金属的总摩尔数的所述摩尔比为至少约 0.36 : 1。

22. 如权利要求 16-21 中任一项所述的组合物,其中所述 VI 族金属是钼和 / 或钨,和 / 或其中所述 VIII 族金属是镍或钴。

23. 如权利要求 16-21 中任一项所述的组合物,其中所述 VI 族金属是钼,和 / 或其中所述 VIII 族金属是钴和 / 或镍。

24. 如权利要求 16-21 中任一项所述的组合物,其中所述 VI 族金属是钼,以及其中所述 VIII 族金属是钴或镍。

25. 一种用于形成催化剂的方法,该方法包括:

I) 将载体和浸渍溶液合并以形成浸渍的载体,所述浸渍溶液包含权利要求 16 所述组合物,以及

II) 将所述浸渍的载体干燥,以及

III) 任选地将所述浸渍的载体煅烧,

从而形成催化剂。

26. 如权利要求 25 所述的方法,其中 I) 包括单一浸渍步骤。

27. 如权利要求 25 所述的方法,进一步包括使所述催化剂硫化。

28. 如权利要求 25 所述的方法,其中所述载体是二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、其中分散二氧化硅-氧化铝的氧化铝、氧化铝-涂覆的二氧化硅、或二氧化硅-涂覆的氧化铝。

29. 如权利要求 25 所述的方法,其中至少一种有机酸存在于所述浸渍溶液中,所述有机酸具有至少一个酸根和选自羟基和酸根的至少一个官能团。

30. 如权利要求 29 所述的方法,其中所述有机酸是柠檬酸。

31. 一种如权利要求 25-30 中任一项所述形成的催化剂组合物。

32. 如权利要求 31 所述的组合物,其中所述 VI 族金属是钼,以及其中所述钼为以三氧化钼计的约 5 重量%至约 40 重量%的量存在。

33. 一种用于加氢处理、加氢脱氮、和 / 或加氢脱硫的方法,所述方法包括使烃物料接触权利要求 31 所述的催化剂。

包含 VI 族金属、VIII 族金属和磷的溶液和催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及包含 VI 族金属、VIII 族金属、和磷的浓缩的溶液以及从这些溶液制备的催化剂。

背景技术

[0002] 用于加氢处理、加氢脱硫、和 / 或加氢脱氮的一系列催化剂是本领域已知的和 / 或市售的。在这一点上, EP 0601722 描述用于烃油的加氢脱硫和加氢脱氮的催化剂。通过浸渍氧化铝载体来形成本文所述催化剂;浸渍溶液含有至少一种 VI 族金属元素、至少一种 VIII 族金属元素、磷酸、和添加剂。在 EP 0601722 的浸渍溶液中,添加剂包括至少一种每分子具有 2 至 10 个碳原子的二元或三元醇,以及这些醇的醚;添加剂的量使得添加剂与 VI 族金属元素和 VIII 族金属元素的总摩尔数的摩尔比为约 0.05 : 1 至 3 : 1。然而,根据 EP 0601722 在制备溶液期间,观察到含有在 0.22 : 1 的添加剂:金属比率、0.60 : 1 的磷与 VI 族金属比率、约 450g/L 的钼浓度(表示为 MoO_3)下的聚乙二醇-200 的溶液含有沉淀物。相反,对于其中聚乙二醇-200 为在 0.22 : 1 的添加剂:金属比率下、磷与 VI 族金属比率为 0.14 : 1、以及钼浓度为约 450g/L(表示为 MoO_3)的溶液,未观察到沉淀物。

[0003] 当通过浸渍负载体来形成用于加氢处理、加氢脱硫、和 / 或加氢脱氮的催化剂时,在浸渍溶液中沉淀物形成通常为期望的。因此,本领域继续尝试形成从其中没有沉淀物的浸渍溶液,从而制备具有用于加氢处理、加氢脱硫、和 / 或加氢脱氮的更高的活性的催化剂。

[0004] 发明概述

[0005] 本发明提供包含 VI 族金属、VIII 族金属、和磷的溶液,所述溶液具有特定的添加剂的更高的浓度,并且使得与之前所得到的相比具有更高的磷的浓度的无沉淀物溶液,同时还具有浸渍溶液的性质(例如,溶液能够充分地浸渍负载体,并且催化剂组分不会粘附至浸渍溶液的容器)。通过本发明还提供用于形成这种溶液的方法和制备这种溶液的催化剂。

[0006] 本发明的实施方案是用于形成溶液组合物的方法,该方法包括通过将下列物质合并在水性介质中来形成主要的溶液:

[0007] i) 至少一种磷化合物,

[0008] ii) 至少一种 VI 族金属化合物,

[0009] iii) 至少一种 VIII 族金属化合物,以及

[0010] iv) 添加剂,其是:

[0011] a) 四甘醇,

[0012] b) 具有范围为约 200 至约 400 的平均分子量的聚乙二醇,

[0013] c) 四甘醇和具有范围为约 200 至约 400 的平均分子量的聚乙二醇的混合物,或者

[0014] d) (1) 四甘醇和 / 或具有范围为约 200 至约 400 的平均分子量的聚乙二醇和 (2) 单乙二醇、二甘醇、和三甘醇的一种或多种的混合物。

[0015] 所述添加剂与 VI 族金属和 VIII 族金属的总摩尔数的摩尔比高于 0.30 : 1, 以及磷与 VI 族金属的原子比为至少约 0.33 : 1。任选地, 在约 40°C 以上的温度下将所述主要的溶液加热, 从而形成加热的溶液; 将所述加热的溶液任选地冷却, 从而形成冷却的溶液。

[0016] 本发明的另一实施方案是通过刚才描述的方法制备所形成的溶液组合物。本发明的又一实施方案是一种用于形成催化剂的方法, 该方法包括将载体和包含本发明的组合物的浸渍溶液合并。

[0017] 从接下来的说明书和所附的权利要求中本发明的这些和其它实施方案和特征还将进一步明显。

[0018] 发明详述

[0019] 如贯穿该文件所使用, 措辞“溶液组合物”和“本发明的溶液组合物”是指本文所述的当溶液含有 VI 族金属、VIII 族金属、磷、和添加剂时的组合物, 其中添加剂与 VI 族金属和 VIII 族金属的总摩尔数的摩尔比高于 0.30 : 1。磷与 VI 族金属典型地为以至少约 0.33 : 1 的原子比, 并且 VI 族金属和 VIII 族金属通常为以至少约 1.5 : 1 的原子比。

[0020] 贯穿该文件中, 措辞“一种氢化金属 (hydrogenation metal)”和“多种氢化金属 (hydrogenation metals)”是指全体的一种或多种 VI 族金属和一种或多种 VIII 族金属。如贯穿该文件所使用, 术语“VI 族金属”是指 VIB 族的金属。

[0021] 如贯穿该文件所使用, 除非另有说明, 对于 VI 族金属作为它们的一氧化物的“作为 VI 族金属三氧化物”、“作为 VI 族金属三氧化物记录的”、“以 VI 族金属三氧化物计”和类似的措辞、和作为五氧化磷 (P_2O_5) 的磷是指 VI 族金属、VIII 族金属、或磷的量或浓度, 其中数值是用于对应的氧化物。例如, 可使用镍碳酸盐, 但是在溶液中镍的浓度表述为氧化镍的值。

[0022] 贯穿该文件中, 除非另有说明, 术语“添加剂”是指具有范围为 a) 四甘醇; b) 具有范围为约 200 至约 400 的平均分子量的聚乙二醇; c) 四甘醇和具有范围为约 200 至约 400 的平均分子量的聚乙二醇; 或 d) (1) 四甘醇和具有范围为约 200 至约 400 的平均分子量的聚乙二醇和 (2) 单乙二醇、二甘醇、和三甘醇的一种或多种的混合物。通常通过它们的平均分子量来简称聚乙二醇; 例如, 聚乙二醇 200 具有约 200 的平均分子量。优选的聚乙二醇是具有约 200 至约 400 的那些; 更优选为具有约 200 的平均分子量的聚乙二醇。优选的添加剂包括聚乙二醇 200; 三甘醇与四甘醇和 / 或具有范围为约 200 至约 400 的平均分子量的聚乙二醇的混合物。

[0023] 当添加剂是 (1) 四甘醇和 / 或具有范围为约 200 至约 400 的平均分子量的聚乙二醇合 (2) 单乙二醇、二甘醇、和三甘醇的一种或多种的混合物时, 组分乙二醇通常成比例, 使得在初始时、或加热和 / 或冷却后溶液不会有沉淀物。对于混合物的另外的考虑是: 对于具有更高的沸点的添加剂, 在催化剂干燥和任选的硫化步骤中保留了更多的添加剂, 因此含有合理比例的更高 - 沸点乙二醇的混合物是优选的。通常, 优选四甘醇和 / 或聚乙二醇与单乙二醇、二甘醇、和 / 或三甘醇的摩尔比为约 0.15 : 1 或更大的乙二醇混合物。对于两 - 组分乙二醇混合物的方便的比率的例子是 1 : 1 (重量计) 和 1 : 1 (摩尔计)。

[0024] 用于形成本发明的溶液组合物的本发明的方法包括: 将下列物质合并在水性介质中 i) 至少一种磷化合物; ii) 至少一种 VI 族金属化合物; iii) 至少一种 VIII 族金属化合物; 和 iv) 添加剂, 其是: a) 四甘醇, b) 具有范围为约 200 至约 400 的平均分子量的聚乙二醇

醇,c) 四甘醇和具有范围为约 200 至约 400 的平均分子量的聚乙二醇的混合物,或者 d) (1) 四甘醇和 / 或具有范围为约 200 至约 400 的平均分子量的聚乙二醇和 (2) 单乙二醇、二甘醇、和三甘醇的一种或多种的混合物。添加剂与 VI 族金属和 VIII 族金属的总摩尔数的摩尔比高于 0.30 : 1 (基于合并组分的量)。通常,组分的量为使得磷与 VI 族金属的原子比为至少约 0.33 : 1,以及 VI 族金属与 VIII 族金属的原子比为至少约 1.5 : 1。

[0025] VI 族金属是钼、钨、和 / 或铬,优选为钼或钨,更优选为钼。VIII 族金属是铁、镍和 / 或钴,优选为镍和 / 或钴。金属的优选的混合物包括镍和 / 或钴与钼和 / 或钨的组合。当强调催化剂的加氢脱硫活性时,钴和钼的组合是有利的和优选的。当强调催化剂的加氢脱氮活性时,镍与钼和 / 或钨的组合是有利的和优选的。氢化金属的另一优选的组合是镍、钴和钼。

[0026] VI 族金属化合物能够是氧化物、含氧酸、或含氧阴离子或多氧阴离子的铵盐;当金属是钼或钨时,这些 VI 族金属化合物正常为 +6 氧化态。氧化物和含氧酸为优选的 VI 族金属化合物。在本发明的实践中合适的 VI 族金属化合物包括铬 (III) 氧化物、铬酸铵、重铬酸铵、三氧化钼、钼酸、钼酸铵、仲钼酸铵、三氧化钨、钨酸、氧化钨铵、偏钨酸铵水合物、仲钨酸铵等。优选的 VI 族金属化合物包括铬 (III) 氧化物、三氧化钼、钼酸、仲钨酸铵、三氧化钨和钨酸。能够使用任何两种或多种 VI 族金属化合物的混合物。

[0027] VIII 族金属化合物通常为氧化物、氢氧化物或盐。合适的 VIII 族金属化合物包括但不限于:氧化铁、氢氧化铁、硝酸铁、碳酸铁、羟基-碳酸铁 (iron hydroxy-carbonate)、醋酸铁、柠檬酸铁、氧化钴、氢氧化钴、硝酸钴、碳酸钴、羟基-碳酸钴 (cobalt hydroxy-carbonate)、乙酸钴、柠檬酸钴、氧化镍、镍氢氧化物、硝酸镍、碳酸镍、羟基-碳酸镍 (nickel hydroxy-carbonate)、乙酸镍、和柠檬酸镍。优选的 VIII 族金属化合物包括氢氧化铁、碳酸铁、羟基-碳酸铁、氢氧化钴、碳酸钴、羟基-碳酸钴、氢氧化镍、镍碳酸盐、和镍羟基-碳酸盐。能够使用两种或多种 VIII 族金属化合物的混合物。

[0028] 在本发明的实践中,磷化合物典型地是水溶性、酸性磷化合物,特别为氧化的无机含磷酸。合适的磷化合物的例子包括偏磷酸、焦磷酸、亚磷酸、正磷酸、三磷酸、四磷酸、以及诸如磷酸氢二铵的磷的酸的前体。能够使用两种或多种磷化合物的混合物。磷化合物可以液态或固态形式使用。优选的磷化合物是正磷酸 (H_3PO_4)。

[0029] 典型地,添加剂的浓度为约 30g/L 至约 700g/L。优选地,添加剂浓度的范围为约 40g/L 至约 680g/L,以及更优选为约 50g/L 至约 650g/L。

[0030] 在这些操作中,任选地加入有机酸。任选的有机酸具有至少一个酸根和至少一个选自羟基和酸根的官能团。因此,有机酸至少具有一个酸根和一个羟基、或两个酸根。如本文所使用,术语“酸根”意思是 $-COOH$ 部分。有机酸优选地具有至少两个羧酸部分,以及优选地具有至少约三个碳原子。有时优选为有机酸具有至少一个羟基。合适的有机酸包括柠檬酸、葡糖酸、乳酸、苹果酸、马来酸、丙二酸、草酸、酒石酸等。柠檬酸是优选的有机酸。能够使用酸的混合物。

[0031] 当形成本发明的溶液组合物时,VI 族金属和 VIII 族金属通常为以至少约 1.5 : 1 的原子比,优选为在约 1.5 : 1 至约 6 : 1 的范围,更优选为在约 2 : 1 至约 5 : 1 的范围。磷与 VI 族金属的原子比典型地是至少约 0.33 : 1,优选为在约 0.33 : 1 至约 0.8 : 1 的范围,更优选为在约 0.38 : 1 至约 0.7 : 1 的范围,并且还更优选为约 0.45 : 1 至约

0.7 : 1。通常,任选的有机酸(当存在时)与存在于溶液中 VI 族和 VIII 族金属组分的总摩尔量的摩尔比为至少约 0.01 : 1,优选为约 0.01 : 1 至约 0.6 : 1 的范围,更优选为约 0.1 : 1 至约 0.4 : 1 的范围。在这些相对含量中,在使用化合物的混合物处,理解为在计算比率中使用特定类型的化合物的总量。

[0032] 在方法中合并组分能够在周围条件(即,室温)和周围压力下进行。能够应用超过约 95°C 的温度和 / 或高压(例如,热液制备),但是并不必要。当将组分合并时,形成主要的溶液。用于制备主要的溶液的推荐的方法为:制备来自磷化合物、VI 族金属化合物、VIII 族金属化合物的初始溶液,然后将添加剂与初始溶液合并,从而形成主要的溶液。通常,将初始溶液加热,从而确保组分的溶解。

[0033] 如果主要的溶液未经过任选的加热或任选地冷却,主要的溶液为溶液组合物。在主要的溶液中,VI 族金属的浓度(或如果多于一种 VI 族金属存在于组合物中,为其总浓度)通常在约 1.35mol/L 至约 5.9mol/L 的范围内,优选地在约 1.9mol/L 至约 4.2mol/L 的范围内。对于形成具有在该范围的更高端点处 VI 族和 VIII 族金属浓度的溶液的方法,当包括了任选的有机酸时,建议在 VIII 族金属化合物的加入之前或随着 VIII 族金属化合物的加入同时将至少部分的任选的有机酸合并。

[0034] 在任选的加热步骤中,在约 40°C 以上温度将主要的溶液加热,从而形成加热的溶液。高温能够增加溶解的速度,并且已经观察到通过本发明的方法形成的高温影响溶液的沉淀性质。更具体而言,已经观察到:蒸煮(加热)在其中具有沉淀物的一些主要的溶液导致沉淀物溶解;在这些溶液中,在将溶液冷却至室温后,不会重新形成沉淀物。用于蒸煮(加热)的这些高温典型地在约 40°C 至约 95°C 的范围内,优选为约 50°C 至约 95°C,以及更优选为约 60°C 至约 95°C。对于从添加剂与氢化金属的摩尔比为高于约 0.35 : 1 的组分制备的溶液,该蒸煮效应更为显著,在蒸煮之前(但并非在蒸煮和冷却后)所述溶液具有沉淀物。不管使用更少量的添加剂和蒸煮溶液,还是使用更大量的添加剂使得不需要蒸煮,通常为时间和能量的消耗至热量比对使用更大量的添加剂的材料消耗的平衡。

[0035] 将加热的溶液任选地冷却,从而形成冷却的溶液。通常,将加热的溶液经过冷却步骤。通常冷却至周围温度(室温),典型地在约 15°C 至约 25°C 的范围内,通常为约 17°C 至约 23°C。然而,如果在制备后采用在高温下(例如,40°C 至 50°C)的溶液,如果采用的温度低于在加热步骤中将溶液加热至的温度,仅需要将溶液冷却至将其采用的温度。

[0036] 如上所述方法形成的本发明的组合物是包含 VI 族金属、VIII 族金属、磷、和添加剂的溶液,所述添加剂是:a) 四甘醇,b) 具有范围为约 200 至约 400 的平均分子量的聚乙二醇,c) 四甘醇和具有范围为约 200 至约 400 的平均分子量的聚乙二醇的混合物,或者 d) (1) 四甘醇和 / 或具有范围为约 200 至约 400 的平均分子量的聚乙二醇和 (2) 单乙二醇、二甘醇、和三甘醇的一种或多种的混合物。

[0037] 在本发明的组合物中,添加剂与 VI 族和 VIII 族金属的总摩尔数的摩尔比高于 0.30 : 1。在本发明的组合物中,VI 族金属和 VIII 族金属通常为以至少约 1.5 : 1 的摩尔比。磷和 VI 族金属典型地为以至少约 0.33 : 1 的原子比。不受任何理论限制,据认为,种类的混合物存在于本发明的溶液组合物中。在此时,在溶液中种类没有很好特征化。在这一点上,例如存在于含有钼和磷的溶液中的种类参见 J. Bergwerff, Ph. D. thesis, Utrecht University, The Netherlands, 2007, Chapter 2C。

[0038] 本发明的溶液组合物通常包括水,并且尽管在至少一些情况下,乙二醇添加剂的量超过水的量,能够将其认为是水性溶液。

[0039] 在为本发明的组合物的溶液中,VI 族金属是钼、钨、或铬。优选地,VI 族金属是钼或钨,更优选为钼。VIII 族金属是铁、镍和 / 或钴,优选为镍和 / 或钴。在组合物中磷与 VI 族金属的原子比典型地为至少约 0.33 : 1,优选为约 0.33 : 1 至约 0.8 : 1,更优选为约 0.38 : 1 至约 0.7 : 1,以及还更优选为约 0.45 : 1 至约 0.7 : 1。VI 族金属与 VIII 族金属的原子比通常为至少约 1.5 : 1,优选为在约 1.5 : 1 至约 6 : 1 的范围内,以及更优选为约 2 : 1 至约 5 : 1。添加剂与氢化金属的摩尔比高于约 0.30 : 1,优选高于至少约 0.31 : 1,更优选高于至少约 0.33 : 1,以及还更优选高于至少约 0.35 : 1。优选地,添加剂与氢化金属的摩尔比为在约 0.30 : 1 至约 0.6 : 1 的范围内,更优选为在约 0.33 : 1 至约 0.6 : 1 的范围内,还更优选为在约 0.35 : 1 至 0.6 : 1 的范围内,并且特别是 0.4 : 1 至约 0.6 : 1。

[0040] 当如上所述将试剂的混合物用在形成溶液组合物中,种类的混合物会存在于溶液中。例如,如果使用钼化合物和钨化合物,产物溶液会包括钼和钨。在另一例子中,如果使用钴化合物和镍化合物,产物溶液会包括钴和镍。如果需要,能够将试剂(化合物的 VI 族金属为不同的 VI 族金属化合物和化合物的 VIII 族金属为不同的 VIII 族金属化合物)的混合物用在形成溶液组合物中。

[0041] 尽管对于组合物在本发明的溶液组合物中种类的浓度并不重要,但是通常在用于溶液的进一步预期用途的实用的浓度下进行是方便的。例如,能够如在本发明中所实施来采用这些溶液,从而形成催化剂。在本发明的溶液组合物中(具有存在的添加剂)VI 族金属的合适的浓度(或如果多于一种 VI 族金属存在于组合物中,为其总浓度)典型地为在约 1.35mol/L 至约 5.9mol/L 的范围内,优选为在约 1.9mol/L 至约 4.2mol/L 的范围内。

[0042] 优选的溶液浓度提供催化剂,其中 VI 族金属为以约 5 至约 40 重量%的量存在,优选为约 15 至约 36 重量%,以三氧化物计;VIII 族金属为以约 1 至约 10 重量%的量存在,优选为约 2 至约 8 重量%,以一氧化物计;以及磷为以约 1 至约 10 重量%的量存在,优选为约 2 至约 9 重量%,以 P_2O_5 计。

[0043] 在用于形成催化剂的本发明的方法中,催化剂的形成通过:将载体和浸渍溶液合并以形成浸渍的载体,以及将浸渍的载体干燥从而形成催化剂。浸渍溶液包含本发明的溶液组合物。对于浸渍溶液,本发明的溶液组合物的优选如上所述。

[0044] 贯穿该文件中,术语“载体”是指为以固体形态或预-成形的载体。当将其接触水性介质时,这些载体主要保留为固体形态。术语不是指诸如铝酸钠的前体盐,其几乎完全溶解在水性介质中。载体可由常规氧化物组成,例如,氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、其中分散二氧化硅-氧化铝的氧化铝、氧化铝-涂覆的二氧化硅、二氧化硅-涂覆的氧化铝、氧化镁、氧化锆、氧化硼、和二氧化钛、以及这些氧化物的混合物。合适的载体还包括过渡型氧化铝,例如 η 、 θ 、或 γ 氧化铝。优选的载体包括二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、其中分散二氧化硅-氧化铝的氧化铝、氧化铝-涂覆的二氧化硅、或二氧化硅-涂覆的氧化铝、特别是氧化铝或包含高于约 20 重量%的二氧化硅的氧化铝,优选为高于约 12 重量%的二氧化硅。包含诸如 η 、 θ 、或 γ 氧化铝的过渡型氧化铝的载体为特别地优选的,并且 γ -氧化铝载体是最优选的。

[0045] 通常将载体以球体或挤出物的形式的常规方式采用。已经将合适类型的挤出物的例子公开在文献中；参见例如美国专利 No. 4, 028, 227。非常适合使用的是圆柱形粒子（其可以是或可以不是中空的）、以及对称的和非对称的多叶状粒子 (polylobed particle) (2、3 或 4 叶)。将成形的载体粒子典型地在范围为约 400℃ 至约 850℃ 的温度下煅烧。

[0046] 载体的孔隙体积（通过 N_2 吸收测量）通常会在约 0.25 至约 1 mL/g 的范围内。比表面积通常会在约 50 至约 400 m²/g 的范围内（使用 BET 方法测量）。通常，催化剂具有范围为约 7 nm 至约 20 nm 的中央孔径，优选为如通过 N_2 吸收测量的在约 9 nm 至约 20 nm 的范围内。优选地，至少约 60% 的总孔隙体积会在从中央孔径的约 2 nm 的范围内。在约 500℃ 下将载体煅烧 1 小时后，测定上述的孔大小分布和表面积的数值。

[0047] 用于浸渍载体的方法是本领域技术人员已知的。优选的方法包括共-浸渍。在用于形成催化剂的本发明的方法中，仅需要一个浸渍步骤。在浸渍步骤中，一旦将载体和浸渍溶液合并，通常将混合物均匀化直至几乎所有浸渍溶液都吸收入催化剂。在作为孔隙体积浸渍或作为始润浸渍法本领域已知的该技术中，通过催化剂的孔隙将浸渍溶液几乎完全吸收，这使得有效使用化学试剂，并且避免产物中灰尘。

[0048] 能够有对于浸渍方法的大量变化。因此，可以应用多个浸渍步骤、含有一种或多种的待沉积的组分前体的待使用的浸渍溶液、或溶液一部分。除了浸渍技术外，能够使用浸入法、喷雾法等。当进行多个浸渍、浸入等步骤时，可在浸渍步骤之间进行干燥和/或煅烧。然而，单一浸渍步骤是优选的，因为它是允许更高的生产速度的更快、更简单的方法和它花费更少。单一浸渍还倾向于提供更好质量的催化剂。

[0049] 使用本发明的溶液组合物的载体的浸渍产生催化剂，其中 VIII 族金属通常以约 1 至约 10 重量%的量存在，优选地约 3 至约 8.5 重量%，以一氧化物计。在这些催化剂中，磷通常以约 1 至约 10 重量%的量存在，更优选为约 2 至约 9 重量%，以 P_2O_5 计。当在催化剂中 VI 族金属是钼时，它通常会以约 35 重量%或更少的量存在，优选地以约 15 至约 35 重量%的量，以三氧化钼计。

[0050] 在浸渍步骤后，通常将浸渍的载体干燥以去除溶剂（通常为水）。在空气中、在真空中、或在惰性气体的存在下可进行干燥步骤。通常，建议约 220℃ 以下干燥温度。将浸渍的载体（如果进行，在任选的干燥后）任选地在范围为约 220℃ 至约 650℃ 的温度下煅烧，优选地约 350℃ 至约 600℃。

[0051] 在这些条件下进行浸渍的载体的干燥，使得至少部分的添加剂保留在催化剂中，即，通过蒸发或分解未完全去除添加剂。因此，待应用的干燥条件取决于添加剂沸腾或分解的温度；当干燥为在氧气的存在下进行，分解能够包括燃烧。在本发明的这些方法中，应该将干燥步骤在这些条件下进行，使得在干燥步骤后至少约 50%，优选为至少约 70%，更优选为至少约 90% 的在浸渍步骤中并入催化剂的添加剂还存在于催化剂中。在干燥步骤期间优选保持在催化剂中尽可能多的添加剂；然而，应当理解，不能总是避免在干燥步骤期间一些添加剂的蒸发。约 220℃ 以下的干燥温度可能为必要的；通常，建议和优选约 120℃ 以下温度。

[0052] 任选地，可将本发明的催化剂经过硫化步骤（处理），从而将金属组分转化为它们的硫化物。已观察到：当使用具有更高的沸点的添加剂，在硫化步骤期间将更多的添加剂保留作为部分的催化剂组合物。在本说明书的文本中，措辞“形成硫化物步骤 (sulfiding

step) ”和“硫化步骤”意思是包括直接地或在使用氢气的活化处理之后将含硫化合物加入催化剂组合物以及将存在于催化剂的至少部分的氢化金属组分转化为硫化形式的任何操作步骤。合适的硫化方法是本领域已知的。能够在反应器异位 (ex situ) 进行硫化步骤, 其中将催化剂用在原位 (in situ) 加氢处理烃物料中, 或在反应器异位和反应器原位联合使用。

[0053] 异位硫化工序 (ex situ sulfidation process) 发生在反应器外, 其中将催化剂用在加氢处理烃物料中。在该工序中, 在反应器外使催化剂接触诸如有机或无机聚硫化物或元素硫的硫化物, 以及如果需要, 将其干燥。在第二步骤中, 在高温下在反应器中、任选地在物料存在下使用氢气来处理材料, 从而活化催化剂, 即, 从而将催化剂进入硫化状态。

[0054] 原位硫化工序 (in situ sulfidation process) 发生在反应中, 其中将催化剂用在加氢处理烃物料中。在此, 在反应器中使催化剂在高温下接触与硫化剂混合的氢气流, 例如硫化氢或在当时条件下可分解成硫化氢的化合物。可以使用与包含在当时条件下可分解成硫化氢的硫化物的烃物料合并的氢气流。在后者的情况下, 通过使催化剂接触包含添加的诸如二甲基二硫化物的硫化剂 (穗状烃物料 (spiked hydrocarbon feed)) 的烃物料可硫化催化剂, 在没有任何添加的硫化剂下还可以使用含有硫的烃物料, 因为在催化剂的存在下存在于物料中硫组分将会转化为硫化氢。还可应用各种硫化技术的组合。可优选使用穗状烃物料。

[0055] 无论方法是否包括任选的硫化步骤, 本发明的催化剂组合物是通过上述方法制备的那些。

[0056] 本发明的催化剂组合物能够用于广泛的烃物料的加氢处理、加氢脱氮、和 / 或加氢脱硫中。合适的物料的例子包括中间馏分、煤油、石脑油、真空瓦斯油、重瓦斯油等。

[0057] 本发明的方法为用于烃物料的加氢处理、加氢脱氮、和 / 或加氢脱硫的方法, 所述方法包括使烃物料接触本发明的催化剂。烃物料的加氢处理包括在本发明的催化剂组合物的存在下在加氢处理条件下使用氢气处理物料。

[0058] 能够常规加氢处理工序条件, 例如范围为约 250° 至约 450°C 的温度、范围为约 5 至约 250 巴 (bar) 的反应器入口氢气部分压力、范围为约 0.1 至约 10 vol. / vol. hr 的空间速度, 以及范围为约 50 至约 2000 NL/L 的 H₂/ 物料比。

[0059] 为了说明将下面例子展示, 并且不是旨在对于本发明的范围强加限制。

实施例

[0060] 实施例 1

[0061] 在烧瓶中, 通过将 NiCO₃ 粉末 (98.7g ; 49 重量% Ni) 分散在水中来制备溶液, 从而制备可搅拌的浆料。然后将 H₃PO₄ (aq. , 85%, 174.9g) 加入浆料, 随后为 MoO₃ (369.2g)。然后将浆料在 92°C 下加热, 直至浆料变成具有 41.9 重量% MoO₃ 的澄清溶液。这是溶液 A, 其中 P : Mo 摩尔比为 0.58 : 1。

[0062] 将 11 个 15mL 烧瓶各装有 8.8g 的溶液 A。将不同的量的聚乙二醇 -200 加入各烧瓶中 ; 将数量列在下表 1 中。使一个烧瓶中未加入聚乙二醇 -200, 并且它是比较试验。将水加入各烧瓶, 从而获得 9.27mL 的最终体积。振荡各烧瓶, 然后在一天后记录沉淀物的量 (在烧瓶中固体的高度, mm)。然后将烧瓶放置在 60°C 的烘箱中一天, 在此后再次记录沉淀

物的量。然后将烧瓶从烘箱中移出,并且允许冷却至室温。在又一天后,再次记录在各烧瓶中沉淀物的量。将结果概述在表 1 中;试验 1-6 为比较试验。

[0063] 表 1

[0064]

试验	Amt. PEG-200 ¹	摩尔比 添加剂:金属 ²	加热前	在 60℃ 下	冷却至室温
1	0 g	0:1	无沉淀物	无沉淀物	无沉淀物
2	0.395 g	0.06:1	沉淀物- 1 mm	无沉淀物	沉淀物- 2.1 mm
3	0.79 g	0.12:1	沉淀物- 3 mm	无沉淀物	沉淀物- 3.0 mm
4	1.185 g	0.18:1	沉淀物- 3 mm	无沉淀物	沉淀物- 1.2 mm
5	1.58 g	0.24:1	沉淀物- 2 mm	无沉淀物	沉淀物- 1.5 mm
6	1.975 g	0.3:1	沉淀物- 1 mm	无沉淀物	沉淀物- 0.6 mm
7	2.37 g	0.36:1	沉淀物-0.3mm	无沉淀物	无沉淀物
8	2.765 g	0.42:1	无沉淀物	无沉淀物	无沉淀物
9	3.16 g	0.48:1	无沉淀物	无沉淀物	无沉淀物
10	3.555 g	0.54:1	无沉淀物	无沉淀物	无沉淀物
11	3.95 g	0.6:1	无沉淀物	无沉淀物	无沉淀物

[0065] ¹ 聚乙二醇-200。

[0066] ² 在此,术语“金属”是指氢化金属。

[0067] 实施例 2

[0068] 在烧瓶中,通过将 NiCO₃ 粉末 (73.0g ;49 重量% Ni) 分散在水中来制备溶液,从而制备可搅拌的浆料。然后将 H₃PO₄ (aq., 85%, 31.43g) 加入浆料,随后为 MoO₃ (273.12g)。然后将浆料在 92℃ 下加热,直至浆料变成具有 46.4wt% MoO₃ 的澄清溶液。这是溶液 B,其中 P : Mo 摩尔比为 0.14 : 1。在该例子的所有的发明性试验中,如本文所述将更多的 H₃PO₄ 加入。

[0069] 将 8 个 30mL 烧瓶 (实验 a 至 h) 各装有不同量的溶液 A 或 B (参见下表 2)。向一些烧瓶中,将另外的 H₃PO₄ (aq., 85 重量%) 加入,并且将数量列在下表 2 中。将另外的 H₃PO₄ 混合至各自的溶液中。然后将 0.22mol 的聚乙二醇-200/(mol Mo+Ni) 加入各烧瓶 (对于量参见表 2)。在将聚乙二醇-200 混合至溶液后,将水加入各烧瓶中,从而获得 19.25mL 的最终体积。再次振荡各烧瓶,并且在一天后记录沉淀物的出现。将烧瓶放置在 60℃ 的烘箱中一天,在此后再次记录沉淀物的出现。将结果概述在表 2 中;试验 a-d 为比较试验。

[0070] 表 2

[0071]

试验	Soln.	Amt. Soln.	Amt. PEG-200 ^{1,2}	另外的 H ₃ PO ₄ (85%)	摩尔比 P:Mo	加热前	在 60℃ 下
a	B	18.39 g	3.35 g	0.00 g ³	0.14:1	无沉淀物	无沉淀物
b	B	18.6 g	3.39 g	0.47 g	0.21:1	沉淀物	无沉淀物
c	B	18.74 g	3.41 g	0.77 g	0.25:1	沉淀物	无沉淀物
d	B	18.87 g	3.44 g	1.07 g	0.29:1	沉淀物	无沉淀物
e	B	19.01 g	3.46 g	1.37 g	0.33:1	沉淀物	无沉淀物
f	B	19.15 g	3.49 g	1.68 g	0.37:1	沉淀物	沉淀物
g	B	19.3 g	3.51 g	2.00 g	0.41:1	沉淀物	沉淀物
h	A	22 g	3.63 g	0.00 g ⁴	0.58:1	沉淀物	沉淀物

[0072] ¹ 聚乙二醇-200。

[0073] ² 在所有试验中添加剂：金属的摩尔比为 0.22 : 1；术语“金属”是指氢化金属。

[0074] ³ 所有 H₃PO₄ 来自溶液 B。

[0075] ⁴ 所有 H₃PO₄ 来自溶液 A。

[0076] 实施例 3

[0077] 将如实施例 2 所述实验重复，但使用 0.44mol 聚乙二醇-200/(mol Mo+Ni)。将这些实验 (i 至 p) 概述在下表 3 中，实验 i-1 是比较实验。

[0078] 表 3

[0079]

试验	Soln.	Amt. Soln.	Amt. PEG-200 ^{1,2}	另外的 H ₃ PO ₄ (85%)	摩尔比 P:Mo	室温
i	B	18.39 g	6.7 g	0.00 g ³	0.14:1	无沉淀物
j	B	18.6 g	6.78 g	0.47 g	0.21:1	无沉淀物
k	B	18.74 g	6.82 g	0.77 g	0.25:1	无沉淀物
l	B	18.87 g	6.88 g	1.07 g	0.29:1	无沉淀物
m	B	19.01 g	6.92 g	1.37 g	0.33:1	无沉淀物
n	B	19.15 g	6.98 g	1.68 g	0.37:1	无沉淀物
o	B	19.3 g	7.02 g	2.00 g	0.41:1	无沉淀物
p	A	22 g	7.26 g	0.00 g ⁴	0.58:1	沉淀物

[0080] ¹ 聚乙二醇-200。

[0081] ² 在所有试验中添加剂：金属的摩尔比为 0.44 : 1；术语“金属”是指氢化金属。

[0082] ³ 所有 H₃PO₄ 来自溶液 B。

[0083] ⁴ 所有 H₃PO₄ 来自溶液 A。

[0084] 在表 2 和表 3 中结果显示：使用 0.22mol 聚乙二醇-200/(mol Mo+Ni)，在室温下沉淀物形成开始在约 0.21 : 1 的 P : Mo 摩尔比处。在 60℃ 下，沉淀物形成开始在约 0.37 : 1 的 P : Mo 摩尔比处。使用在实施例 3 中两倍量的聚乙二醇-200，在室温下沉淀物形成开始在约 0.58 : 1 的 P : Mo 摩尔比处。

[0085] 实施例 4

[0086] 在烧瓶中,通过将 NiCO_3 粉末 (40.26g ;48.8 重量% Ni) 分散在水中来制备溶液,从而制备可搅拌的浆料。然后将约 30% 的 H_3PO_4 (aq., 85%, 总量 71.1g) 加入浆料,随后为 MoO_3 (100% MoO_3 ; 150g)。然后将浆料在 92℃ 下加热约 30 分钟,在此后将剩余的 H_3PO_4 加入。继续加热直至获得含有 828g MoO_3/L ($\sim 5.75\text{mol MoO}_3/\text{L}$) 的澄清溶液。溶液的最终体积为约 181mL。这是溶液 C,其中 P : Mo 摩尔比为 0.6 : 1。

[0087] 将 6 个 15mL 烧瓶各装有 12.0g 的溶液 C。将不同的量的聚乙二醇-300 加入各烧瓶中;将数量列在下表 4 中。使一个烧瓶中未加入聚乙二醇-300,并且它是比较试验。将水加入各烧瓶,从而获得 10mL 的最终体积。振荡各烧瓶,然后在一天后检查沉淀物的出现。然后将烧瓶放置在 60℃ 的烘箱中一天,然后再次检查沉淀物的出现。然后将烧瓶从烘箱中移出,并且允许冷却至室温。在又一天后,再次检查烧瓶中沉淀物的出现。将结果概述在表 4 中;试验 1-5 是比较试验。

[0088] 表 4

[0089]

试验	Amt. PEG-300 ¹	摩尔比 添加剂:金属 ²	加热前	在 60℃ 下	冷却至室温
1	0 g	0:1	无沉淀物	无沉淀物	无沉淀物
2	1.41 g	0.1:1	沉淀物	-	-
3	2.77 g	0.2:1	沉淀物	-	-
4	3.47 g	0.25:1	沉淀物	沉淀物	沉淀物
5	4.44 g	0.32:1	沉淀物	沉淀物	沉淀物
6	5.49 g ³	0.4:1	无沉淀物	-	-

[0090] ¹ 聚乙二醇-300。

[0091] ² 在此,术语“金属”是指氢化金属。

[0092] ³ 最终体积是 10.9mL。

[0093] 实施例 5

[0094] 将 7 个 15mL 烧瓶各装有 12.0g 的溶液 C (如实施例 4 所述制备)。将不同量的聚乙二醇-400 加入各烧瓶中;将数量列在下表 5 中。使一个烧瓶中未加入聚乙二醇-400,并且它是比较试验。将水加入各烧瓶,从而获得 10mL 的最终体积。振荡各烧瓶,然后在一天后检查沉淀物的出现。然后将烧瓶放置在 60℃ 的烘箱中一天,然后再次检查沉淀物的出现。然后将烧瓶从烘箱中移出,并且允许冷却至室温。在又一天后,再次检查烧瓶中沉淀物的出现。将结果概述在表 5 中;试验 1-6 是比较试验。

[0095] 表 5

[0096]

试验	Amt. PEG-400 ¹	摩尔比 添加剂:金属 ²	加热前	在 60℃下	冷却至室温
1	0 g	0:1	无沉淀物	无沉淀物	无沉淀物
2	1.84 g	0.1:1	沉淀物	-	-
3	2.75 g	0.15:1	沉淀物	-	-
4	3.67 g	0.20:1	沉淀物	-	-
5	4.45 g	0.24:1	沉淀物	沉淀物	沉淀物
6	5.49 g ³	0.30:1	沉淀物	-	-
7	8.30 g ⁴	0.45:1	痕量沉淀物	-	-

[0097] ¹ 聚乙二醇-400。

[0098] ² 在此,术语“金属”是指氢化金属。

[0099] ³ 最终量是 10.9mL。

[0100] ⁴ 最终量是 13.4mL。

[0101] 实施例 6

[0102] 将 5 个 15mL 烧瓶各装有 12.0g 的溶液 C(如实施例 4 所述制备)。将不同量的聚乙二醇-300 和三甘醇 (TEG) 的 50 : 50(以重量计)混合物加入各烧瓶中;将数量列在下表 6 中。使一个烧瓶中未加入聚乙二醇-300 和三甘醇 (TEG),并且它是比较试验。将水加入各烧瓶,从而获得 10mL 的最终体积。振荡各烧瓶,然后在一天后检查沉淀物的出现。然后将烧瓶放置在 60℃的烘箱中一天,然后再次检查沉淀物的出现。然后将烧瓶从烘箱中移出,并且允许冷却至室温。在又一天后,再次检查烧瓶中沉淀物的出现。将结果概述在表 6 中;试验 1-3 是比较试验。

[0103] 表 6

[0104]

试验	Amt. PEG-300 ¹	Amt. TEG ²	摩尔比 添加剂 ³ :金属 ⁴	加热前	在 60℃下	冷却至室温
1	0 g	0 g	0:1	无沉淀物	无沉淀物	无沉淀物
2	1.26 g	1.26 g	0.27:1	沉淀物	沉淀物	沉淀物
3	1.38 g	1.38 g	0.30:1	沉淀物	沉淀物	沉淀物
4	1.91 g	1.91 g	0.41:1	沉淀物	无沉淀物	无沉淀物
5	2.25 g	2.25 g	0.49:1	沉淀物	无沉淀物	无沉淀物

[0105] ¹ 聚乙二醇-300。

[0106] ² 三甘醇 (TEG)。

[0107] ³ Mol. 添加剂 = mol. 聚乙二醇-300 + mol. 三甘醇 (TEG)。

[0108] ⁴ 在此,术语“金属”是指氢化金属。

[0109] 实施例 7

[0110] 将 5 个 15mL 烧瓶各装有 12.0g 的溶液 C(如实施例 4 所述制备)。将不同量的聚乙二醇-400 和三甘醇 (TEG) 的 50 : 50(以重量计)混合物加入各烧瓶中;将数量列在下

表 7 中。使一个烧瓶中未加入聚乙二醇-400 和三甘醇 (TEG), 并且它是比较试验。将水加入各烧瓶, 从而获得 10mL 的最终体积。振荡各烧瓶, 然后在一天后检查沉淀物的出现。然后将烧瓶放置在 60°C 的烘箱中一天, 然后再次检查沉淀物的出现。然后将烧瓶从烘箱中移出, 并且允许冷却至室温。在又一天后, 再次检查烧瓶中沉淀物的出现。将结果概述在表 7 中; 试验 1-4 是比较试验。

[0111] 表 7

[0112]

试验	Amt. PEG-400 ¹	Amt. TEG ²	摩尔比 添加剂 ³ :金属 ⁴	加热前	在 60°C 下	冷却至室温
1	0 g	0 g	0:1	无沉淀物	无沉淀物	无沉淀物
2	0.74 g	0.74 g	0.15:1	沉淀物	沉淀物	沉淀物
3	1.24 g	1.24 g	0.25:1	沉淀物	沉淀物	沉淀物
4	1.76 g	1.76 g	0.35:1	沉淀物	沉淀物	沉淀物
5	2.24 g	2.24 g	0.45:1	沉淀物	沉淀物	无沉淀物

[0113] ¹ 聚乙二醇-400。

[0114] ² 三甘醇 (TEG)。

[0115] ³Mol. 添加剂 = mol. 聚乙二醇-400 + mol. 三甘醇 (TEG)。

[0116] ⁴ 在此, 术语“金属”是指氢化金属。

[0117] 实施例 8 (比较)

[0118] 将 5 个 15mL 烧瓶各装有 12.0g 的溶液 C (如实施例 4 所述制备)。将不同量的聚乙二醇-600 加入各烧瓶中; 将数量列在下表 8 中。使一个烧瓶中未加入聚乙二醇-600, 并且它是比较试验。将水加入各烧瓶, 从而获得 10mL 的最终体积。然后将烧瓶放置在 60°C 的烘箱中一天, 然后再次检查沉淀物的出现。然后将烧瓶从烘箱中移出, 并且允许冷却至室温。在又一天后, 再次检查烧瓶中沉淀物的出现。将结果概述在表 8 中。

[0119] 表 8

[0120]

试验	Amt. PEG-600 ¹	摩尔比 添加剂:金属 ²	加热前	在 60°C 下	冷却至室温
1	0 g	0:1	无沉淀物	无沉淀物	无沉淀物
2	1.38 g	0.05:1	沉淀物	沉淀物	沉淀物
3	2.75 g	0.10:1	沉淀物	沉淀物	沉淀物
4	4.21 g	0.15:1	沉淀物	沉淀物	沉淀物
5	4.48 g	0.16:1	沉淀物	沉淀物	沉淀物

[0121] ¹ 聚乙二醇-600。

[0122] ² 在此, 术语“金属”是指氢化金属。

[0123] 实施例 9

[0124] 在烧瓶中, 通过将恰好足够的水加入 NiCO₃ 粉末 (在 NiCO₃ 中 49 重量% Ni, 90.93g) 来制备溶液, 从而制备可搅拌的混悬物。然后将 H₃PO₄ (aq., 85%, 39.12g) 加入混悬物中,

随后为约 40% 的 MoO_3 (MoO_3 的总量 :340g)。然后在 92°C 下将混悬物加热,直至混悬物变得更好搅拌,然后将剩余的 MoO_3 逐批加入。在 92°C 下约 30 分钟后,获得澄清溶液。该溶液的最终体积为约 400mL。所得的溶液的浓度为 850g MoO_3 /L (~ 5.90mol Mo/L)、142g NiO /L (~ 1.89mol Ni/L)、和 60.2g P_2O_5 /L (~ 0.85mol P/L)。这是溶液 D,其中 P : Mo 摩尔比为 0.14 : 1。在该例子的所有的发明性试验中,将更多的 H_3PO_4 如本文所述加入;在加入进一步 H_3PO_4 之后,在所有试验中 P : Mo 摩尔比为 0.55 : 1。

[0125] 将 6 个 15mL 烧瓶各装有 3.04mL 的溶液 D。通过加入水改变溶液组合物,随后加入柠檬酸 (50wt. % 溶液 ;1.319g/mL),接着加入 H_3PO_4 (85wt. % ;1.71g/mL),并且,最终,将聚乙二醇-200 (PEG-200,100wt. % ;1.128g/mL) 加入溶液。将水加入各烧瓶,从而获得 7mL 的最终体积。将加入的 H_3PO_4 、聚乙二醇-200、和柠檬酸的量列在表 9 中。振荡各烧瓶,然后在一天后检查沉淀物的出现;所有烧瓶含有沉淀物。然后将烧瓶放置在 60°C 的烘箱中一天,将其从烘箱中移出,然后允许冷却至室温。在又一天后,再次检查烧瓶中沉淀物的出现,然后记录沉淀物的量 (在烧瓶中固体的高度,mm)。将结果概述在表 9 中;试验 1-4 是比较试验。

[0126] 表 9

[0127]

试验	Amt. H_3PO_4 ¹	Amt. PEG-200 ²	摩尔比 添加剂:金属 ³	Amt. 柠檬酸	加热前	加热后并冷却 至室温
1	0.49 mL	0.56 mL	0.14:1	0	沉淀物	沉淀物- 8 mm
2	0.49 mL	0.56 mL	0.14:1	1.04 mL	沉淀物	沉淀物- 13 mm
3	0.49 mL	1.12 mL	0.28:1	0	沉淀物	沉淀物- 10 mm
4	0.49 mL	1.12 mL	0.28:1	1.04 mL	沉淀物	沉淀物- 13 mm
5	0.49 mL	2.24 mL	0.55:1	0	沉淀物	无沉淀物
6	0.49 mL	2.24 mL	0.55:1	1.04 mL	沉淀物	无沉淀物

[0128] ¹ 除了存在于溶液 D 中的。

[0129] ² 聚乙二醇-200。

[0130] ³ 在此,术语“金属”是指氢化金属。

[0131] 将在其说明书或权利要求中通过化学名称或式子引用的组分 (无论以单数或复数引用) 认定为:在与通过化学名称或化学类型 (例如,另一组分、溶剂等) 引用的另一基材进行接触之前它们就存在。重要的并不是什么化学变化、转变和 / 或反应 (如果有的话) 发生在所得的混合物或溶液中,只要这些变化、转变和 / 或反应是将规定的组分在关于本公开所需的条件下合并的自然结果。因此,将组分确定为:关于进行期望的操作或在形成期望的组合物中待合并的成分。

[0132] 本发明可包含、组成于、或基本上由本文所列的材料和 / 或方法组成。

[0133] 如本文所使用,在本发明的组合物中或在本发明的方法中所采用的修饰成分的量的术语“约”是指在数量中的变化,其能够出现于例如在现实世界中通过用于制备浓缩物或使用溶液的典型的测量和液体处理工序;通过在这些工序中疏忽的误差;通过在为了制备组合物或进行方法所采用的材料的制备、来源、纯度中差别等。术语约还涵盖由于对于由

特定初始混合物所得的组合物的不同均衡条件的区分的量。无论是否通过术语“约”来修饰，权利要求包括对于数量的等同形式。

[0134] 除非可能明确另有说明外，如（果）本文所使用的冠词“a”或“an”并非意在限制，并且不应该将其理解为限制说明书或权利要求为冠词所指代的单一元素。而且，除非本文另有详细说明外，如（果）本文所使用的冠词“a”或“an”旨在涵盖一种或多种该元素。

[0135] 在其操作中本发明易受相当多的变化影响。因此，前述说明书并非旨在限制，并且不应该将其理解为限制本发明为上文所呈现的特定的实施例。

[0136] 本发明进一步涉及下面条款：

[0137] 1. 一种用于形成溶液组合物的方法，所述方法包括：

[0138] A) 将下列物质合并在水性介质中；

[0139] i) 至少一种磷化合物，

[0140] ii) 至少一种 VI 族金属化合物，

[0141] iii) 至少一种 VIII 族金属化合物，以及

[0142] iv) 添加剂，其是：

[0143] a) 四甘醇，

[0144] b) 具有范围为约 200 至约 400 的平均分子量的聚乙二醇，

[0145] c) 四甘醇和具有范围为约 200 至约 400 的平均分子量的聚乙二醇的混合物，或者

[0146] d) (1) 四甘醇和 / 或具有范围为约 200 至约 400 的平均分子量的聚乙二醇和 (2) 单乙二醇、二甘醇、和三甘醇的一种或多种的混合物，

[0147] 其中所述添加剂与 VI 族金属和 VIII 族金属的总摩尔数的摩尔比高于 0.30 : 1，以及磷与 VI 族金属的原子比为至少约 0.33 : 1，

[0148] 从而形成主要的溶液；

[0149] B) 在约 40℃ 以上的温度下将所述主要的溶液任选地加热，从而形成加热的溶液；以及

[0150] C) 将所述加热的溶液任选地冷却，从而形成冷却的溶液。

[0151] 2. 如条款 1 所述的方法，其中所述磷与所述 VI 族金属的所述原子比为至少约 0.33 : 1 至约 0.8 : 1，和 / 或其中所述 VI 族金属化合物和所述 VIII 族金属化合物的量为在使得所述 VI 族金属与所述 VIII 族金属的原子比为至少约 1.5 : 1。

[0152] 3. 如条款 1 至 2 中任一项所述的方法，其中所述磷与所述 VI 族金属的所述原子比为在约 0.38 : 1 至约 0.7 : 1 的范围中，和 / 或其中所述 VI 族金属化合物和所述 VIII 族金属化合物的量为使得所述 VI 族金属和所述 VIII 族金属的原子比为约 1.5 : 1 至约 6 : 1。

[0153] 4. 如条款 1 至 3 中任一项所述的方法，其中所述磷化合物是水溶性、酸性磷化合物。

[0154] 5. 如条款 1 至 4 中任一项所述的方法，其中所述磷化合物是正磷酸。

[0155] 6. 如条款 1 至 5 中任一项所述的方法，其中所述 VIII 族金属化合物是碳酸盐、氢氧化物、或羟基 - 碳酸盐。

[0156] 7. 如条款 1 至 5 中任一项所述的方法，其中所述 VIII 族金属化合物是碳酸盐、氢氧化物、或羟基 - 碳酸盐，和 / 或其中所述 VI 族金属化合物是氧化物或含氧酸。

[0157] 8. 如条款 1 至 7 中任一项所述的方法,其中所述添加剂与所述 VI 族金属和 VIII 族金属的总摩尔数的所述摩尔比为至少约 0.31 : 1。

[0158] 9. 如条款 1 至 8 中任一项所述的方法,其中所述添加剂与所述 VI 族金属和 VIII 族金属的总摩尔数的所述摩尔比为在约 0.31 : 1 至约 0.6 : 1 的范围中。

[0159] 10. 如条款 1 至 9 中任一项所述的方法,其中所述添加剂与所述 VI 族金属和 VIII 族金属的总摩尔数的所述摩尔比为至少约 0.36 : 1。

[0160] 11. 如条款 1 至 10 中任一项所述的方法,其中所述添加剂是具有范围为约 200 至约 400 的平均分子量的聚乙二醇,或三甘醇和四甘醇和 / 或具有范围为约 200 至约 400 的平均分子量的聚乙二醇的混合物。

[0161] 12. 如条款 1 至 11 中任一项所述的方法,其中加入有机酸,所述有机酸具有至少一种酸根和至少一种选自羟基和酸根的官能团。

[0162] 13. 如条款 1 至 12 中任一项所述的方法,其中所述有机酸为柠檬酸。

[0163] 14. 如条款 1-13 中任一项所述的方法,其中所述 VI 族金属是钼和 / 或钨,和 / 或其中所述 VIII 族化合物是镍或钴化合物。

[0164] 15. 如条款 1-13 中任一项所述的方法,其中所述 VI 族金属是钼,和 / 或其中所述 VIII 族化合物是钴化合物和 / 或镍化合物。

[0165] 16. 一种如条款 1 至 15 中任一项所述形成的组合物,所述组合物包含 VI 族金属、VIII 族金属、磷、和添加剂,所述添加剂是:

[0166] a) 四甘醇;

[0167] b) 具有范围为约 200 至约 400 的平均分子量的聚乙二醇;

[0168] c) 四甘醇和具有范围为约 200 至约 400 的平均分子量的聚乙二醇的混合物;或者

[0169] d) (1) 四甘醇和 / 或具有范围为约 200 至约 400 的平均分子量的聚乙二醇和 (2) 单乙二醇、二甘醇、和三甘醇的一种或多种的混合物,

[0170] 其中所述添加剂与所述 VI 族金属和 VIII 族金属的总摩尔数的所述摩尔比高于 0.30 : 1,并且其中所述磷与所述 VI 族金属的所述原子比为至少约 0.33 : 1。

[0171] 17. 如条款 16 所述的组合物,其中所述磷与所述 VI 族金属的所述原子比为至少约 0.38 : 1 至约 0.7 : 1。

[0172] 18. 如条款 16 所述的组合物,其中所述磷与所述 VI 族金属的所述原子比为在约 0.33 : 1 至约 0.8 : 1 的范围中,和 / 或其中所述 VI 族金属化合物和所述 VIII 族金属化合物的量使得所述 VI 族金属和所述 VIII 族金属的原子比为约 1.5 : 1 至约 6 : 1。

[0173] 19. 如条款 16 至 18 中任一项所述的组合物,其中所述添加剂与所述 VI 族金属和 VIII 族金属的总摩尔数的所述摩尔比为至少约 0.31 : 1。

[0174] 20. 如条款 16 至 19 中任一项所述的组合物,其中所述添加剂与所述 VI 族金属和 VIII 族金属的总摩尔数的所述摩尔比为在约 0.31 : 1 至约 0.6 : 1 的范围中。

[0175] 21. 如条款 16 至 20 中任一项所述的组合物,其中所述添加剂与所述 VI 族金属和 VIII 族金属的总摩尔数的所述摩尔比为至少约 0.36 : 1。

[0176] 22. 如条款 16-21 中任一项所述的组合物,其中所述 VI 族金属是钼和 / 或钨,和 / 或其中所述 VIII 族金属是镍或钴。

[0177] 23. 如条款 16-21 中任一项所述的组合物,其中所述 VI 族金属是钼,和 / 或其中所

述 VIII 族金属是钴和 / 或镍。

[0178] 24. 如条款 16-21 中任一项所述的组合物, 其中所述 VI 族金属是钼, 以及其中所述 VIII 族金属是钴或镍。

[0179] 25. 一种用于形成催化剂的方法, 该方法包括:

[0180] I) 将载体和浸渍溶液合并以形成浸渍的载体, 所述浸渍溶液包含条款 16 至 24 中任一项所述组合物, 以及

[0181] II) 将所述浸渍的载体干燥, 以及

[0182] III) 任选地将所述浸渍的载体煅烧,

[0183] 26. 如条款 25 所述的方法, 其中 I) 包括单一浸渍步骤。

[0184] 27. 如条款 25 至 26 中任一项所述的方法, 进一步包括使所述催化剂硫化。

[0185] 28. 如条款 25 至 27 中任一项所述的方法, 其中所述载体是二氧化硅、氧化铝、二氧化硅 - 氧化铝、其中分散二氧化硅 - 氧化铝的氧化铝、氧化铝 - 涂覆的二氧化硅、或二氧化硅 - 涂覆的氧化铝。

[0186] 29. 如条款 25 至 28 中任一项所述的方法, 其中至少一种有机酸存在于所述浸渍溶液中, 所述有机酸具有至少一种酸根和选自羟基和酸根的至少一种官能团。

[0187] 30. 如条款 29 所述的方法, 其中所述有机酸是柠檬酸。

[0188] 31. 一种如条款 25-30 中任一项所述形成的催化剂组合物。

[0189] 32. 如条款 31 所述的组合物, 其中所述 VI 族金属是钼, 以及其中所述钼为以三氧化钼计的约 5 重量%至约 40 重量%的量存在。

[0190] 33. 一种用于加氢处理、加氢脱氮、和 / 或加氢脱硫的方法, 所述方法包括使烃物料接触条款 31 所述的催化剂。