



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117062667 A

(43) 申请公布日 2023. 11. 14

(21) 申请号 202280019913.0

(22) 申请日 2022.01.05

(30) 优先权数据

63/135167 2021.01.08 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.09.07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2022/011288 2022.01.05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/150366 EN 2022.07.14

(71) 申请人 先进炼制技术有限公司

地址 美国马里兰州

(72) 发明人 J·家 B-Z·占 M·曼托

(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 童春媛 林毅斌

(51) Int.Cl.

B01J 21/06 (2006.01)

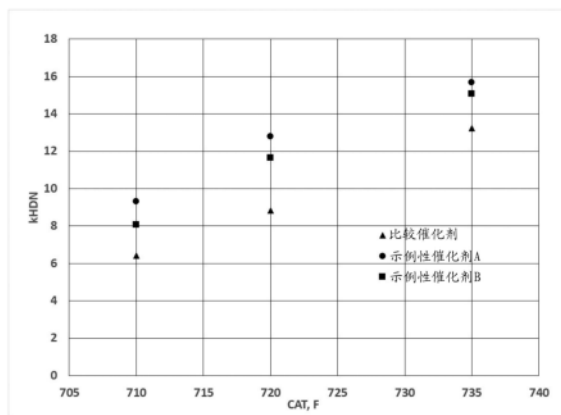
权利要求书4页 说明书32页 附图13页

(54) 发明名称

高活性加氢处理催化剂和使用其的方法

(57) 摘要

本公开提供了一种用于对烃原料进行加氢加工、加氢处理或加氢裂化的负载型催化剂,该负载型催化剂包含至少一种来自元素周期表第6族的金属和至少一种来自元素周期表第8族、第9族或第10族的金属,并且任选地包含磷。作为氧化物计并基于催化剂组合物的总重量,该第6族金属构成约30重量%至约45重量%的金属组分,并且第6族和第8族、第9族或第10族或它们的混合物的总量构成约35重量%至约55重量%的金属组分。这些金属和当存在时的磷负载在多孔无机氧化物载体或支撑物上和/或内,该支撑物在掺入这些金属和磷之前具有约0.8cc/g至约1.5cc/g的总孔体积(TPV)并且具有限定的孔径分布,并且其中该负载型催化剂具有限定的孔径分布。



1. 一种负载型催化剂,所述负载型催化剂包含至少一种来自元素周期表第6族,或者称为第VIB族的金属,至少一种来自元素周期表第8族、第9族或第10族,或者称为第VIII族的金属,并且任选地包含磷;

其中作为氧化物计并基于催化剂组合物的总重量,所述第6族金属构成约30重量%至约45重量%的金属组分,并且第6族和第8族、第9族或第10族或它们的混合物的总量构成约35重量%至约55重量%的金属组分;

其中所述金属和当存在时的所述磷负载在多孔无机氧化物载体或支撑物上和/或内,所述支撑物在掺入所述金属和当存在时的所述磷之前具有约0.8cc/g至约1.5cc/g的总孔体积(TPV)并且具有:

(a) 在直径为100埃(\AA) (10nm) 至 200\AA (20nm) 的孔中等于或大于约25%至约45%的TPV;

(b) 在直径为 200\AA (20nm) 至小于 1000\AA (100nm) 的孔中大于约15%至小于约30%的TPV;

(c) 在直径为 1000\AA (100nm) 至 $30,000\text{\AA}$ (3,000nm) 的孔中等于或大于10%至小于30%的TPV;并且

其中所述负载型催化剂具有:

(d) 在直径为 100\AA (10nm) 至 200\AA (20nm) 的孔中等于或大于约35%至约60%的TPV;

(e) 在直径为 200\AA (20nm) 至小于 1000\AA (100nm) 的孔中大于约15%至小于约30%的TPV;

(f) 在直径为 1000\AA (100nm) 至 $30,000\text{\AA}$ (3,000nm) 的孔中等于或大于10%至小于30%的TPV;并且

其中孔性质和含量是使用汞孔隙率测定法测量的。

2. 根据权利要求1所述的负载型催化剂,其中所述支撑物表现出等于或大于 110\AA (11nm) 并且等于或小于约 170\AA (17nm) 的 d_{50} , 或者所述负载型催化剂表现出等于或大于约 125\AA (12.5nm) 并且等于或小于约 210\AA (21nm) 的 d_{50} 。

3. 根据权利要求1或2所述的负载型催化剂,其中所述负载型催化剂的大于约17%至小于约28%的TPV在直径为 200\AA 至小于 1000\AA 的孔中。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的负载型催化剂,其中所述负载型催化剂的等于或大于约12%至小于约28%的所述TPV在直径为 1000\AA (100nm) 至 $30,000\text{\AA}$ (3,000nm) 的孔中。

5. 根据权利要求4所述的负载型催化剂,其中等于或大于约15%至小于约25%的所述TPV在直径为 1000\AA (100nm) 至 $30,000\text{\AA}$ (3,000nm) 的孔中。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的负载型催化剂,其中约40%至约55%的所述TPV在直径为 100\AA (10nm) 至 200\AA (20nm) 的孔中。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的负载型催化剂,其中所述支撑物是二氧化硅、硅

胶、二氧化硅-氧化铝、氧化铝、具有分散在其中的二氧化硅-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、二氧化钛、二氧化钛-氧化铝、氧化锆、氧化硼、岩层、高岭土、硅酸镁、碳酸镁、氧化镁、氧化铝、沉淀氧化铝、活性氧化铝、铝土矿、硅藻土、浮石、天然粘土、合成粘土、阳离子粘土、阴离子粘土,或者它们中的任何两种或更多种的混合物。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的负载型催化剂,其中所述第6族金属为Mo,并且所述第8族、第9族或第10族金属选自由以下组成的组:Co、Ni以及它们的混合物。

9. 根据权利要求8所述的负载型催化剂,所述负载型催化剂进一步包含磷。

10. 根据权利要求1所述的负载型催化剂,所述负载型催化剂可用于为以下中的至少一种方法中:

对石油原料进行加氢加工;

石油原料的加氢裂化(HCR);

石油原料的加氢脱芳构化(HDA);

石油原料的加氢脱硫(HDS);

石油原料的加氢脱氮(HDN);

石油原料的加氢脱金属(HDM);或者

装料烃进料或石油原料的加氢处理,所述装料烃原料或石油原料含有沸点高于600°F(315.6°C)的组分和至少一种选自由以下组成的组中的组分:含硫化合物、含氮化合物、含金属化合物、沥青质、碳残留物、沉积物前体,以及它们的混合物。

11. 根据权利要求10所述的负载型催化剂,其中所述催化剂已经预-浸渍、成型、干燥并且煅烧。

12. 根据权利要求10或11所述的负载型催化剂,其中所述催化剂表现出等于或大于约125Å(12.5nm)并且等于或小于约210Å(21nm)的 d_{50} 。

13. 一种用于处理包含链烷烃、芳烃和环烷烃组分中的至少一者的烃原料以生产经处理的产物的方法,所述方法选自由以下组成的组:

(I) 加氢脱金属、加氢脱氮、加氢脱硫、加氢脱芳构化和加氢裂化,所述方法包括使所述原料在至少一个反应器中与氢气在加氢加工或加氢裂化条件下与根据权利要求1所述的负载型催化剂接触,以及回收所述产物;

(II) 对所述烃进料进行加氢处理,所述烃进料含有沸点高于1000°F的组分和至少一种选自由以下组成的组的组分:含硫化合物、含氮化合物、含金属化合物、沥青质、碳残留物、沉积物前体以及它们的混合物,所述加氢处理包括在等温或基本上等温加氢处理条件下使所述进料与氢气和根据权利要求1所述的负载型催化剂接触,以及回收所述经处理的产物;

(III) 对具有表现出高于600°F(315.6°C)的沸点的组分的所述烃进料进行加氢转化以形成表现出低于约600°F(315.6°C)的沸点的组分的比例增大的产物,所述加氢转化包括在等温或基本上等温的加氢处理条件下使所述进料与氢气和根据权利要求1所述的负载型催化剂接触,以及回收所述产物;和

(IV) 对所述进料进行加氢转化,所述加氢转化包括使包含烃油的所述进料与氢气和根据权利要求1所述的负载型催化剂在高于约600°F(315.6°C)的升高温度和高于约500p.s.i.g.(3.44MPa)的压力的条件下接触,以及回收所述产物。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中与未处理的烃原料相比,处理后的所述回收产物

表现出降低的芳烃组分含量、增加的链烷烃组分含量、降低的粘度和增加的粘度指数中的至少一者。

15. 一种用于制备在选自以下组成的组中的至少一种方法中使用的催化剂的方法：

- (I) 对石油进料进行加氢加工；
- (II) 石油原料的加氢裂化(HCR)；
- (III) 烃的加氢脱硫；
- (IV) 烃的加氢脱氮；
- (V) 石油原料的加氢脱芳构化(HDA)；
- (VI) 烃的加氢脱金属；和

(VII) 对装料烃进料进行加氢处理，所述装料烃进料含有沸点高于600°F (315.6°C)的组分和至少一种选自以下组成的组的组分：含硫化合物、含氮化合物、含金属化合物、沥青质、碳残留物、沉积物前体以及它们的混合物；

所述方法包括用水溶液浸渍多孔无机氧化物支撑物，所述水溶液包含至少一种选自元素周期表第6族，或者称为第VIB族的化合物组成的组的催化剂或催化剂前体，和至少一种选自元素周期表第8族、第9族或第10族，或者称为第VIII族的化合物组成的组的催化剂或催化剂前体，并且任选地包含含磷化合物和至少一种有机螯合化合物，所述第VIB族和第VIII族以及磷化合物在含氧气氛存在下可热分解或可氧化成它们对应的氧化物，并且然后干燥和煅烧所得经浸渍的支撑物，所述支撑物通过以下步骤制备：

将含氧化铝的粉末与水 and 任选的硝酸混合以形成潮湿混合物；

使所述潮湿混合物成形以形成适用于加氢加工反应器的支撑物颗粒；并且

所述支撑物包含多孔无机氧化物，所述多孔无机氧化物具有约0.8cc/g至约1.5cc/g的总孔体积(TPV)，并且在掺入所述金属和当存在时的所述磷之前具有对应于如使用汞孔隙率测定法测量的值的以下孔径分布和孔含量：

在直径为100Å (10nm)至200Å (20nm)的孔中等于或大于25%至45%的TPV；

在直径为200Å (20nm)至小于1000Å (100nm)的孔中大于15%至小于30%的TPV；和

在直径为1000Å (100nm)至30,000Å (3,000nm)的孔中等于或大于10%至小于30%的所述孔体积。

16. 根据权利要求15所述的方法，所述方法进一步包括在成形后，干燥和煅烧所述支撑物颗粒以形成煅烧丸粒。

17. 根据权利要求15或16所述的方法，其中所述水溶液含有有机螯合化合物，所述有机螯合化合物是乙酸、柠檬酸、酒石酸、草酸、马来酸、丙二酸、苹果酸、丁二醇、丙酮醛、乙醇醛、丁醛醇、酒石酸、乙二醇、丙二醇、甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、二甘醇、二丙二醇、三亚甲基二醇、三甘醇、三丁二醇、四甘醇、四戊二醇、聚乙二醇、乙二醇单丁醚、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、二甘醇单丙醚、二甘醇单丁醚，或者它们中的任何两种或更多种的混合物。

18. 根据权利要求15至17中任一项所述的方法，其中所述有机螯合化合物包括柠檬酸。

19. 根据权利要求15至18中任一项所述的方法，其中所述含氧化铝粉末是二氧化硅-氧化铝。

20. 一种多孔无机氧化物载体或支撑物, 所述多孔无机氧化物载体或支撑物具有约 0.8cc/g 至约 1.5cc/g 的总孔体积 (TPV) 并且具有:

在直径为 100 埃 (Å) (10nm) 至 200Å (20nm) 的孔中等于或大于约 25% 至约 45% 的 TPV;

在直径为 200Å (20nm) 至小于 1000Å (100nm) 的孔中大于约 15% 至小于约 30% 的 TPV;

和

在直径为 1000Å (100nm) 至 30,000Å (3,000nm) 的孔中等于或大于 10% 至小于 30% 的 TPV。

21. 根据权利要求 20 所述的多孔无机氧化物载体或支撑物, 其中所述支撑物是二氧化硅、硅胶、二氧化硅-氧化铝、氧化铝、具有分散在其中的二氧化硅-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、二氧化钛、二氧化钛-氧化铝、氧化锆、氧化硼、岩层、高岭土、硅酸镁、碳酸镁、氧化镁、氧化铝、沉淀氧化铝、活性氧化铝、铝土矿、硅藻土、浮石、天然粘土、合成粘土、阳离子粘土、阴离子粘土, 或者它们中的任何两种或更多种的混合物。

22. 根据权利要求 20 或 21 中任一项所述的多孔无机氧化物载体或支撑物, 其中所述支撑物表现出等于或大于 110Å (11nm) 并且等于或小于约 170Å (17nm) 的 d₅₀。

23. 根据权利要求 20 至 22 中任一项所述的多孔无机氧化物载体或支撑物, 所述多孔无机氧化物载体或支撑物的使用 BET 技术通过氮吸附测定的总表面积为约 185m²/g 多至约 425m²/g。

24. 根据权利要求 20 至 23 中任一项所述的多孔无机氧化物载体或支撑物, 所述多孔无机氧化物载体或支撑物具有使用汞渗透法测量的直径小于 200Å (20nm) 的大于约 55% 至约 75% 的孔。

25. 根据权利要求 20 至 24 中任一项所述的多孔无机氧化物载体或支撑物, 所述多孔无机氧化物载体或支撑物包含 Al₂O₃ 和 SiO₂, 具有约 85 重量% 至约 98 重量% 的 Al₂O₃ 和约 15 重量% 至约 2 重量% 的 SiO₂。

高活性加氢处理催化剂和使用其的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2021年1月8日提交的美国临时专利申请63/135,167号的优先权权益,该美国临时专利申请的内容全文以引用方式并入本文。

背景技术

[0003] 在石油工业中持续需要改进的催化剂支撑物和由其衍生的负载型催化剂,这些催化剂支撑物和由其衍生的负载型催化剂表现出用于对烃原料进行加氢处理的增强的活性、改进的催化剂寿命和所需形态性质平衡。

[0004] 微粒形式的多孔无机载体可用作催化剂支撑物和用于制备负载型催化剂。这种负载型催化剂包含基于周期表各族元素的催化活性金属、金属氧化物、非金属和其他金属化合物。这些金属和元素在支撑物上的浓度和分布以及支撑物本身的性质是影响催化活性和催化剂寿命的复杂性质的代表性参数。

[0005] 对于用于对烃原料进行加氢处理的负载型催化剂,支撑物的形态性质,诸如表面积、孔体积、孔径和构成总孔体积的孔的孔径分布是重要的。此类性质可影响活性催化位点的性质和浓度、反应物向活性催化位点的扩散、产物从活性位点的扩散和催化剂寿命。另外,支撑物及其尺寸也影响机械强度、密度和反应器填充特性,所有这些特性在商业应用中都是重要的。

[0006] 石油精炼中的加氢加工催化剂代表大部分负载型催化剂,诸如基于在商业用途中使用氧化铝和二氧化硅-氧化铝的那些,并且此类加氢加工应用跨越宽范围的进料类型和操作条件,但是具有一个或多个共同目的,即,去除杂原子杂质,包括例如含硫化合物、含氮化合物、含金属化合物(有时称为硫、氮和金属)、沥青质、碳残留物、沉积物前体以及它们的混合物,以及提高产物中的氢/碳(H/C)比和降低芳烃、密度和/或碳残留物,以及裂化碳键以降低沸程和平均分子量并理想地降低产物粘度。

[0007] 随着精炼者增加待处理的原料中较重、品质较差的原油的比例,对处理含有越来越高水平的金属、沥青质、芳烃、氮和硫的馏分的方法和催化剂的需求增加。如果催化剂(诸如残油脱硫催化剂或真空瓦斯油(VGO)加氢裂化预处理催化剂)暴露于含有非期望的金属和芳烃的馏分,则该催化剂可快速失活并因此易于过早更换。

[0008] VGO加氢裂化是将石油原油中的高沸点组分烃转化成更有价值的较低沸点产物(诸如汽油、煤油、喷气燃料和柴油)的催化化学方法。通常,该方法在升高的温度(例如,260°C-425°C)和压力(35巴-200巴或3.5MPa-20MPa)下在富氢气氛中进行。VGO加氢裂化预处理催化剂通常放置在加氢裂化催化剂的前面,并且其通过降低其有机氮、有机硫和芳族化合物的含量来对VGO进行加氢处理。

[0009] 通常,已经期望设计出表现出高表面积的加氢加工催化剂以使催化位点的浓度和活性最大化。然而,表面积和孔径在实际限度内是负相关的。因此,主要含有小孔的催化剂支撑物(诸如包含氧化铝或二氧化硅-氧化铝颗粒的催化剂支撑物)将表现出最高的表面积。相比之下,原料组分的扩散需要足够大的孔,特别是当催化剂老化和结垢时,但是较大

的孔具有较低的表面积。更具体地,催化剂配制者或设计者以及工艺工程师面临竞争考虑,这些竞争考虑常常决定支撑物以及由其衍生的负载型催化剂的形态性质的平衡。

[0010] 虽然直径在低于约200埃(Å)(20nm)范围内的孔具有增加氧化铝或二氧化硅-氧化铝加氢催化剂的活性位点数目的效应,但是此类位点可能易被焦炭堵塞,从而导致催化剂活性降低。相反,当负载型催化剂的总孔体积的大于约10%被孔径大于1000Å(100nm)的孔占据时,负载型催化剂的机械压碎强度和活性可能受到不利影响。此外,对于一些氧化铝或二氧化硅-氧化铝催化剂,为了本发明的目的,在被称为中孔区域的区域内使孔径为200Å(20nm)至小于1000Å(100nm)的孔的浓度最大化,可以提供活性和催化剂寿命的平衡。

[0011] 因此,虽然增大催化剂的表面积可以增加活性位点的数量,但是此类表面积增加导致可能更容易被烃进料中存在的焦炭和其他组分堵塞的较小孔的比例增加。简言之,增加表面积和使表现出中孔范围内的孔径的负载型催化剂的浓度最大化是拮抗性质。此外,不仅需要高表面积,而且当暴露于石油原料转化条件(诸如高温和水分)时还应保持稳定。因此,持续寻找表现出孔径分布和总表面组合的稳定载体颗粒,该孔径分布和总表面组合可提供适合用作催化剂支撑物的性能特性的组合,特别是当用于负载用于生产加氢加工催化剂的催化活性金属时。

[0012] 此外,多孔载体的物理和化学性质可取决于在其制备中所遵循的规程,并且已开发了许多方法以试图优化载体性质以用作催化剂支撑物。合适的多孔载体材料和制备方法的示例在下文中描述。通常,氧化铝支撑物可通过以下步骤制备:将水溶性、酸性含铝化合物或铝盐(诸如硫酸铝、硝酸铝或氯化铝)与碱金属铝酸盐(诸如铝酸钠或铝酸钾)组合以形成沉淀物,然后将该沉淀物进一步干燥并通常煅烧。因此,尽管已知包括氧化铝载体在内的催化剂载体,但仍需要进一步改进以提供具有仍进一步改进性质的载体。

发明内容

[0013] 公开了一种负载型催化剂,该负载型催化剂包含至少一种来自元素周期表第6族,或者称为第VIB族的金属,至少一种来自元素周期表第8族、第9族或第10族,或者称为第VIII族的金属,并且任选地包含磷;其中作为氧化物计并基于该催化剂组合物的总重量,该第6族金属构成约30重量%至约45重量%的金属组分,并且第6族和第8族、第9族或第10族或它们的混合物的总量构成约35重量%至约55重量%的金属组分;其中这些金属和当存在时的磷负载在多孔无机氧化物载体或支撑物上和/或内,该支撑物在掺入这些金属和当存在时的磷之前具有约0.8cc/g至约1.5cc/g的总孔体积(TPV)并且具有:(a)在直径为100埃(Å)至200埃(Å)(20nm)的孔中等于或大于约25%至约45%的TPV;(b)在直径为200Å(20nm)至小于1000Å(100nm)的孔中大于约15%至小于约30%的TPV;(c)在直径为等于或大于1000Å(100nm)至30,000Å(3,000nm)的孔中等于或大于10%至小于30%的TPV;并且其中该负载型催化剂具有:(d)在直径为100Å(10nm)至200Å(20nm)的孔中等于或大于约35%至约60%的TPV;(e)在直径为200Å(20nm)至小于1000Å(100nm)的孔中大于约15%至小于约30%的TPV;(f)在直径为1000Å(100nm)至30,000Å(3,000nm)的孔中等于

或大于10%至小于30%的TPV;并且其中孔性质和含量是使用汞孔隙率测定法测量的。

[0014] 另一实施方案包括多孔无机氧化物载体或支撑物,该多孔无机氧化物载体或支撑物具有约0.8cc/g至约1.5cc/g的总孔体积(TPV)并且具有:(a)在直径为100埃(Å)(10nm)至200Å(20nm)的孔中等于或大于约25%至约45%的TPV;(b)在直径为200Å(20nm)至小于1000Å(100nm)的孔中大于约15%至小于约30%的TPV;(c)在直径为1000Å(100nm)至30,000Å(3,000nm)的孔中等于或大于10%至小于30%的TPV。

[0015] 另外的实施方案包括用于处理包含链烷烃、芳族烃和环烷烃组分中的至少一者的烃原料以生产经处理的产物的方法,该方法选自由以下组成的组:(I)加氢脱金属、加氢脱氮、加氢脱硫、加氢脱芳构化和加氢裂化,该方法包括使原料在至少一个反应器中与氢气在加氢加工或加氢裂化条件下与如上所述的负载型催化剂接触,以及回收产物;(II)对该烃进料进行加氢处理,该烃进料含有沸点高于600°F(315.6°C)的组分和至少一种选自由以下组成的组的组分:含硫化合物、含氮化合物、含金属化合物、沥青质、碳残留物、沉积物前体以及它们的混合物,该加氢处理包括在等温或基本上等温加氢处理条件下使该进料与氢气和如上所述的负载型催化剂接触以及回收该经处理的产物;(III)对具有表现出高于600°F(315.6°C)的沸点的组分的该烃进料进行加氢转化以形成表现出低于约600°F(315.6°C)的沸点的组分的比例增大的产物,该加氢转化包括在等温或基本上等温的加氢处理条件下使该进料与氢气和如上所述的负载型催化剂接触,以及回收产物;和(IV)对该进料进行加氢转化,该加氢转化包括使包含烃油的该进料与氢气和如上所述的负载型催化剂在高于约600°F(315.6°C)的升高温度和高于约500p.s.i.g.(3.44MPa)的压力的条件下接触,以及回收产物。

[0016] 仍另外的实施方案包括用于制备用于至少一种石油烃处理工艺的方法,该方法包括用水溶液浸渍多孔无机氧化物支撑物,该水溶液包含至少一种选自由元素周期表第6族,或者称为第VIB族的化合物组成的组的催化剂或催化剂前体,和至少一种选自由元素周期表第8族、第9族或第10族,或者称为第VIII族的化合物组成的组的催化剂或催化剂前体,并且任选地包含含磷化合物和至少一种有机螯合化合物,该第VIB族和第VIII族以及磷化合物在含氧气氛存在下可热分解或可氧化成它们对应的氧化物,然后干燥和煅烧所得经浸渍的支撑物,该支撑物通过以下步骤制备:(A)将含氧化铝的粉末与水 and 任选的硝酸混合以形成潮湿混合物;(B)使该潮湿混合物成形以形成适用于加氢加工反应器的支撑物颗粒;并且该支撑物包含多孔无机氧化物,该多孔无机氧化物具有约0.8cc/g至约1.5cc/g的总孔体积(TPV)和对应于使用汞孔隙率测定法测量的值的以下孔径分布和孔含量:(i)在直径为100Å(10nm)至200Å(20nm)的孔中等于或大于25%至45%的TPV;(ii)在直径为200Å(20nm)至小于1000Å(100nm)的孔中大于15%至小于30%的TPV;和(iii)在直径为1000Å(100nm)至30,000Å(3,000nm)的孔中等于或大于10%至小于30%的孔体积。

附图说明

[0017] 图1A示出了使用氮气解吸方法测量的比较催化剂载体或支撑物颗粒和根据本发明制备的催化剂载体或支撑物颗粒的典型孔径分布。

[0018] 图1B示出了使用压汞法测量的比较催化剂载体或支撑物颗粒和根据本发明制备的催化剂载体或支撑物颗粒的典型孔径分布。

[0019] 图1C示出了使用压汞法测量的比较催化剂载体或支撑物颗粒和根据本发明制备的催化剂载体或支撑物颗粒在对数标度上的典型孔径分布。

[0020] 图2A示出了使用氮解吸方法测量的具有和不具有添加的细粒并且根据本发明制备的负载型催化剂的典型孔径分布。

[0021] 图2B示出了使用压汞法测量的具有和不具有添加的细粒并且根据本发明制备的负载型催化剂的典型孔径分布。

[0022] 图2C示出了使用压汞法测量的具有和不具有添加的细粒并且根据本发明制备的负载型催化剂在对数标度上的典型孔径分布。

[0023] 图3是用于测试在实施例制备的负载型催化剂的石油加氢处理性能的实验室规模装置(BSU)的简化流程图。

[0024] 图4A是比较催化剂和示例性催化剂的加氢脱氮(kHDN)反应速率作为催化剂或实验室规模装置的操作温度的函数的曲线图。

[0025] 图4B是比较催化剂和示例性催化剂的加氢脱硫(kHDS)反应速率作为催化剂或实验室规模装置的操作温度的函数的曲线图。

[0026] 图4C是比较催化剂和示例性催化剂的表观转化率作为实验室规模装置中催化剂温度的函数的曲线图。

[0027] 图5A是用于比较催化剂和示例性催化剂A的性能评估的实验室规模装置的汽提塔塔底产物(STB)中芳烃的体积百分比作为表观转化率的函数的曲线图。

[0028] 图5B是用于比较催化剂和示例性催化剂A的性能评估的实验室规模装置的汽提塔塔底产物(STB)中环烷烃的体积百分比作为表观转化率的函数的曲线图。

[0029] 图5C是用于比较催化剂和示例性催化剂A的性能评估的实验室规模装置的汽提塔塔底产物(STB)中链烷烃的体积百分比作为表观转化率的函数的曲线图。

具体实施方式

[0030] 定义

[0031] 如本文所用,以下术语或短语具有所示含义。

[0032] 词语“氧化铝”的使用是一种方便的速记参考,旨在涵盖单独地和组合地在下文中进一步公开为可用于本文中的无机氧化物中的任何和所有无机氧化物。涵盖无机氧化物的粉末形式以及随后处理它们以形成用于制备负载型催化剂的支撑物。

[0033] 术语“催化剂”和“催化剂体系”在本文中可互换使用。

[0034] 术语“约”在用作变量、特性或条件的修饰语或与变量、特性或条件结合使用时,意在表达本文公开的数字、范围、特性和条件是灵活的,并且本领域技术人员使用在所述范围之外或不同于单个所述值的温度、速率、时间、浓度、量、含量、性质诸如大小(包括孔径、孔体积、表面积等)实施本发明,将获得如申请中所述的一个或多个期望的结果,即,具有限定特性的多孔催化剂载体颗粒的制备及其在制备活性催化剂和使用此类催化剂的方法中的用途。

[0035] “表观转化率”=100减去加氢加工(包括例如HDA、HCR、HDN和/或HDS)后基于根据

ASTM D2887 (“通过气相色谱法获得石油馏分的沸程分布的标准测试方法(Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography)”)的SimDist(模拟蒸馏)测试在 $\geq 700^{\circ}\text{F}$ (371.1°C)下沸腾的烃的百分比。

[0036] 应用于例如催化剂浸渍溶液或催化剂本身的金属的“组分”是指所讨论的金属的任何化合物或络合物,包括盐、氧化物、硫化物,或氧化物与硫化物之间的任何中间形式。

[0037] “包含(comprise)”或“包含(comprising)”：在整个说明书中,包括权利要求书在内,词语“包含(comprise)”和该词语的变化形式,诸如“包含(comprising)”和“包含(comprises)”以及“具有(have)”、“具有(having)”、“包括(includes)”、“包括(include)”和“包括(including)”及其变化形式,意味着其所提到的命名步骤、元素、组分或材料是必要的,但是其他步骤、元素、组分或材料可被添加并且仍然形成权利要求或公开的范围内的构造。当在本发明的描述中和在权利要求中叙述时,这意味着本发明和要求保护的内容被认为是随后的内容并且可能更多。这些术语,特别是当应用于权利要求时,是包括性的或开放式的,并且不排除另外的、未列举的元素、组分或方法步骤。

[0038] 通常使用包括本发明的催化剂的方法处理的“原料”或石油原料通常被描述为“重质的”或“轻质的”。关于石油馏分的术语“轻质的”和“重质的”在本文中以其在精炼工业内的正常意义使用,以分别指相对低和高沸点范围。重质燃料油(HFO)包括成品(残余燃料)和它们共混自的主要精炼料流两者。重质燃料油类别的成员是涵盖具有宽范围分子量、碳数(通常约 C_7 至约 C_{50})和沸点(约 250°F 至约 1112°F (约 121°C 至 600°C))的烃的一组不同物质。除了石油烃之外,原料还可含有一种或多种含有硫、氮和氧的杂环化合物,以及有机金属或金属化合物。成品重质燃料(残余燃料)是在几乎所有较高品质的烃已经从原油原料中蒸馏、裂化或催化去除之后主要包含精炼过程的残渣的产物。基本上所有(至少90体积%)的烃进料料流或原料典型地落入介于约 300°F 与 1050°F 之间(介于约 148.9°C 与 565.6°C 之间),优选地介于约 600°F 与 1000°F 之间(介于约 315.6°C 与 537.8°C 之间)的沸点范围内。原料可包含石油馏分(诸如常压瓦斯油和真空瓦斯油(AGO和VGO))的混合物。合适的原料包括重质烃矿物油或合成油,或者它们中的一种或多种馏分的混合物。因此,考虑了此类已知原料,如直馏瓦斯油、真空瓦斯油、脱金属油、脱沥青减压渣油、焦化馏出物、催化裂化器馏出物、页岩油、油砂油、煤液等。优选原料的沸点范围将在高于约 260°C (高于约 500°F)的温度开始。加氢裂化原料可含有氮,所述氮通常作为有机氮化合物以介于1ppm与1.0重量%之间的量存在。原料通常还包含足以提供大于0.15重量%的硫含量的含硫化合物。在任何特定炼油厂中回收的各种产物馏分的沸点范围将取决于诸如原油源的特性、炼油厂的当地市场、产品价格等因素而变化。美国石油学会(American Petroleum Institute,API)已经向环境保护署(Environmental Protection Agency,EPA)推荐了与工业操作一致并且涵盖精炼者所使用的所有已知方法的炼油厂料流的通用名称列表。该列表,包括通用名称、化学文摘社(Chemical Abstracts Service,CAS)编号和每个料流的定义,由EPA作为“附录I,涵盖石油炼油厂工艺料流的通用术语(Addendum I,Generic Terms Covering Petroleum Refinery Process Streams)”公布。这些料流的定义也可以在提交给US EPA的“高产量(High Production Volume,HPV)化学挑战计划,测试计划,重质燃料油类别”,石油HPV测试小组(2004年6月17日),附录A,第38-42页中找到。适合于使用本发明的催化剂加工的石油料流在EPA文件中标识,该EPA文件的内容以允许的程度以引用方式并入本文。

[0039] “族”或“多个族”：任何对元素周期表的一个族或多个族的提及优选是使用用于对元素族进行编号的IUPAC系统在元素周期表中反映为族1-18的一个族或多个族。然而，就根据例如在“霍氏简明化学词典 (Hawley's Condensed Chemical Dictionary)” (2001) (“CAS”系统)中公开的元素周期表通过罗马数字标识的族而言，将进一步标识该族的一种或多种元素以避免混淆并提供对数值IUPAC标识符的交叉引用。

[0040] “中值孔径” (MPD)可例如基于体积、表面积或基于孔径分布数据来计算。按体积计算的中值孔径意指这样的孔径，在高于该孔径时存在总孔体积的一半；按表面积计算的中值孔径意指这样的孔径，在高于该孔径时存在总孔表面积的一半。另外，基于孔径分布计算的中值孔径意指这样的孔径，在高于该孔径时，根据如本文别处所述例如使用压汞法测定的孔径分布，一半的孔具有较大的直径。

[0041] “微孔”通常被理解是指存在于负载型催化剂或催化剂支撑物中并且直径小于 20\AA (2nm)的孔。

[0042] “中孔”通常被理解是指存在于负载型催化剂或催化剂支撑物中的直径为 20\AA (2nm)至小于 1000\AA (100nm)的孔。然而，对于本文所公开的发明重要并且包括 100\AA (10nm)至 200\AA (20nm)和 200\AA (20nm)至 1000\AA (100nm)的范围的中孔“子范围”也在这种较宽的范围内。

[0043] “大孔”通常理解是指存在于负载型催化剂或催化剂支撑物中的直径等于或大于 1000\AA (100nm)，诸如 1000\AA (100nm)至 $30,000\text{\AA}$ (3,000nm)的孔。

[0044] 微孔、中孔、中孔子范围和大孔的上述定义中的每一者是不同的，使得当对任何给定样品的孔径分布中的百分比或值求和时，不存在重叠并且孔不被计数两次。

[0045] “d50”意指，出于本发明的目的，通过汞孔隙率测定法测量的中值孔径。因此，d50对应于基于孔径分布计算的中值孔径，并且是这样的孔径，在高于该孔径时一半的孔具有较大的直径。

[0046] 如本文所用的“总孔体积”意指通过如下文所定义的氮解吸或汞渗透(也称为压汞(孔隙率测定))法可辨别的所有孔的以cc/g计的累积体积。对于催化剂支撑物或载体颗粒，包括氧化铝粉末以及氧化铝或二氧化硅-氧化铝粉末或支撑物颗粒，孔径分布和孔体积可以参考氮解吸等温线(假定圆柱形孔)通过B.E.T.(或BET)技术来计算，如S.Brunauer、P.Emmett和E.Teller在Journal of American Chemical Society,第60卷,第209-319页(1939年)中所述；还参见ASTM D 3037,其标识了使用氮BET法确定表面积的程序。普遍公认的是，氮解吸方法对于较小大小的孔特别有用，而压汞法非常适合于较大大小的孔。除非另有说明，否则方便地使用压汞法来测量和表示在本文所公开的粉末、载体、催化剂支撑物或载体和负载型催化剂中存在的全部孔径范围内的值和范围。

[0047] ASTM D4284-07,“用于通过压汞孔隙率测定法测定催化剂的孔体积分布的标准测试方法(A Standard Test Method for Determining Pore Volume Distribution of Catalysts by Mercury Intrusion Porosimetry)”是用于确定催化剂和催化剂载体或支撑物颗粒中的孔相对于到孔的入口的表观直径或大小的体积分布的公认测试。如上所讨论的，通常催化剂中孔的尺寸和体积均影响其性能。因此，孔体积分布对于理解催化剂性能是有用的，并且可以是对于可以预期以期望方式执行的催化剂所指定的特性之一。除非另外

公开,否则孔体积(包括总孔体积或总压入体积)的值和孔体积分布的各种属性(诸如各种大小范围内的孔的百分比)基于压汞法。

[0048] 使用压汞法的孔径分布可以通过下式:

$$\text{孔径(以埃为单位)} = \frac{150,000}{\text{绝对汞压(以巴为单位)}}$$

[0050] 并且根据汞渗透方法(如H.L.Ritter和L.C.Drake在Industrial and Engineering Chemistry,分析版,第17卷,第787页(1945年)中所述),使用1巴-2000巴的汞压并且如ASTM D4284-07中所定义来计算。当微孔的量小时,特别是当与中孔和大孔的量相比量小时,汞渗透是所选择的技术。然而,方便地使用汞渗透方法,并且因此存在于支撑物或负载型催化剂中的所有孔的量可以并且也基于这种方法的使用来表示。

[0051] 样品的总 N_2 孔体积是通过上述氮解吸方法测定的氮孔体积的总和。类似地,样品的总汞孔体积是通过上述汞渗透方法使用例如 130° 的接触角、485达因/厘米的表面张力和13.5335gm/cc的Hg密度确定的汞孔体积的总和。

[0052] “表面积”在本文中是指使用如上所述的BET技术通过氮吸附确定的比表面积,无论是粉末形式还是附聚物形式。

[0053] 所有涉及重量的形态性质,诸如孔体积PV(cc/g)或表面积(SA)(m^2/g)可根据本领域熟知的程序标准化为“无金属基础”。然而,本文报告的形态性质是在“测量”的基础上,而没有对金属含量进行校正。

[0054] “元素周期表”:本文对元素周期表的所有提及是指由国际纯化学和应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry,IUPAC)出版的在http://old.iupac.org/reports/periodic_table/;2010年2月19日版本在线出版的元素周期表。

[0055] 如本文关于数值范围所使用,术语“大约”、“约”、“基本上”和类似术语将由本领域普通技术人员理解并且将根据使用其的上下文而在一定程度上变化。如果该术语的用途对于本领域普通技术人员来说是不清楚的,则考虑到使用其的上下文,该术语将是所公开的值的加或减10%。当“大约”、“约”、“基本上”和类似术语应用于结构特征(例如,描述其形状、尺寸、取向、方向等)时,这些术语意在涵盖可能由例如制造或组装过程引起的结构中的微小变化,并且旨在具有与本公开主题所属领域的普通技术人员的普遍和接受的用法相一致的广泛含义。因此,这些术语应解释为指示将所述和受权利要求保护的的主题的非实质性或无关紧要的修改或更改视为在所附权利要求书中所述的本公开的范围。除非相对于特定性质、特性或变量另外定义,否则应用于任何标准(诸如性质、特性或变量)的术语“基本上”意指以使得所属领域的技术人员将理解,满足待实现的益处或期望的条件或性质值的这样的量度满足所述标准。例如,参见下文结合基本上等温的描述对术语“基本上”的使用。

[0056] 当参考用于处理烃原料的各种方法使用时,短语“基本上等温”通常理解为意指该方法的操作使得温度通常可在整个催化剂床中变化小于约 $50^\circ F$,优选地小于约 $40^\circ F$,更优选地小于约 $30^\circ F$,例如小于约 $20^\circ F$,诸如接近 $0^\circ F$ 并且至多约 $20^\circ F$ 或 $30^\circ F$ 或 $40^\circ F$ 或多达 $50^\circ F$ 。在替代方案中,这种方法的操作可以被称为等温操作,即使当表现出如上所述的温度变化时也如此。

[0057] 除非本文另外指明或与上下文明显矛盾,否则在描述要素的上下文中(特别是在

以下权利要求的上下文中), 术语“一种”和“一个”和“该/所述”以及类似指示物的使用应被解释为涵盖单数和复数两者。除非本文另外指明, 否则本文中数值范围的列举仅旨在用作单独提及落入该范围内的每个单独数值的速记方法, 并且每个单独数值被并入说明书中, 如同其在本文中被单独列举一样。除非本文另外指明或与上下文明显矛盾, 否则本文所述的所有方法可以任何合适的顺序进行。除非另有说明, 否则本文所提供的任何和所有示例或示例性语言(例如, “诸如”)的用途仅旨在更好地说明实施方案并且不会对权利要求的范围构成限制。说明书中的语言不应被解释为表明任何未要求保护的要素是必需的。

[0058] 本发明的实施方案包括用于制备催化剂载体的方法和使用此类载体的负载型催化剂以及这些负载型催化剂用于加氢加工、加氢裂化(HCR)、加氢脱芳构化(HDA)、加氢脱硫(HDS)、加氢脱氮(HDN)、加氢脱金属(HDM)和加氢脱微碳残余物(HDMCR)或微碳还原活性的用途。本文公开的支撑物或载体也可用于制备在各种方法中可用的其他催化剂。更特别地, 实施方案还涉及一种制备多孔催化剂载体或支撑物的方法和使用此类载体的负载型催化剂, 这些负载型催化剂具有优选和限定的孔特性(包括孔径和孔径分布)并且含有元素周期表第6族(也称为第VIB族)和第8族、第9族和第10族(也称为第VIII族)的至少一种金属和/或金属化合物, 并且任选地包含磷。

[0059] 说明性的载体或支撑物通常被确定为无机氧化物多孔载体; 并且此类载体通常将被理解为包括许多孔、穿孔和/或孔隙。合适的多孔载体材料的示例包括二氧化硅、硅胶、二氧化硅-氧化铝、氧化铝、具有分散在其中的二氧化硅-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、二氧化钛、二氧化钛-氧化铝、氧化锆、氧化硼、岩层、高岭土、硅酸镁、碳酸镁、氧化镁、氧化铝、沉淀氧化铝、活性氧化铝、铝土矿、硅藻土、浮石、天然粘土、合成粘土、阳离子粘土或阴离子粘土诸如皂石、膨润土、高岭土、海泡石或水滑石, 以及它们的混合物。优选的多孔载体材料是二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化铝、二氧化钛、二氧化钛-氧化铝、氧化锆、膨润土、氧化硼, 以及它们的混合物; 二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化铝以及它们的混合物是特别优选的, 如含有至多约20重量%的二氧化硅, 优选地至多约12重量%的二氧化硅, 例如至多约10重量%的二氧化硅的氧化铝。

[0060] 适合于在本发明中使用的二氧化硅-氧化铝组合物的示例表现出诸如以下的性质:

性质	典型范围
化学组成, Al ₂ O ₃ /SiO ₂ 重量%	85-98/15-2
通过N ₂ 吸附测得的表面积, m ² /g	250-550
通过N ₂ 吸附测得的孔体积, mL/g	0.98-1.63
50%孔体积下的直径(D ₅₀), nm	11.0-13.0

[0062] 用于用作载体的氧化铝可例如通过通常使用煅烧将假勃姆石形式的氧化铝前体转化成用于用作载体材料的优选形式(包括例如γ-氧化铝)来制备。

[0063] 含氧化铝粉末的制备

[0064] 如上文所公开的, 以下具体涉及含氧化铝组合物的公开内容在进行本领域技术人员熟知的适当调整后也适用于确定为本文可用的其他无机氧化物, 并且具体地适用于二氧化硅-氧化铝以及它们的组合。

[0065] 在实行本发明的实施方案中, 含氧化铝组合物通常以间歇方法制备, 在该间歇方

法中氧化铝和/或含氧化铝组合物在受控的反应物浓度和反应条件(包括温度、时间、pH、反应物进料速率等)下沉淀。此类方法通常是本领域中已知的(参见例如U.S.4,154,812、Sanchez等人、U.S.6,403,526、Luusger等人,以及其中所引用的专利,这些文献的公开内容以引用方式并入本文);本文中公开了相关的氧化铝制备方法。二氧化硅-氧化铝组合物的制备具体公开于Lussier等人中(该文献的公开内容以允许的程度以引用方式并入本文)。

[0066] 在用于制备氧化铝或二氧化硅-氧化铝的优选实施方案中,将在合成过程中产生的滤饼干燥以产生粉末,该粉末可以方便地长时间存储而在用于进一步加工之前不会降解。滤饼的干燥可以通过若干种方法,诸如盘式干燥、带式干燥、喷雾干燥、这些的组合等进行。通常调节干燥条件以实现水的部分去除,例如至约20重量%至约35重量%的挥发物,优选地约22重量%至约30重量%,例如约23重量%、24重量%、25重量%、26重量%、27重量%、28重量%或29重量%挥发物的水平。

[0067] 将干燥的氧化铝和/或二氧化硅-氧化铝粉末与水混合或掺和以提供所谓的潮湿或者湿地混合物或面团。任选地,也可以向混合物中加入酸性或碱性含水介质,诸如酸或酸式盐的水溶液。当包含酸时,优选地将一元无机酸的水溶液与水 and 氧化铝掺和以提供混合物。可以使用盐酸和其他强一元酸,包括硝酸;硝酸是优选的。其他可用的酸包括有机酸,诸如乙酸、甲酸、丙酸等。或者,可使用含水碱,诸如氢氧化铵。此外,如本领域所公开,在这个步骤期间可以有利地添加量为总氧化铝的至多约25重量%的再循环的煅烧产物细粒。

[0068] 由前一步骤得到的混合物被称为潮湿混合物。使这种混合物形成载体,诸如以丸粒或其他形状的形式,如本文其他地方所述。这个步骤方便地通过挤出潮湿混合物,通常之后干燥并煅烧丸粒进行。

[0069] 煅烧可以通过使成形的氧化铝载体产物与热气体接触而分批或连续进行,这些热气体可以是间接加热的气体或普通燃料与空气的燃烧产物。不管所使用的具体方法如何,通常将产物在低于目标煅烧温度的温度下预热有限的时间段,之后在约1000°F (537.8°C)至约2000°F (1093.3°C)、或者约1200°F (648.9°C)至约1900°F (1037.8°C),诸如约1400°F (760°C)至约1800°F (982.2°C)的温度下煅烧约30分钟至约3小时,优选地约30分钟至约2小时的时段。另选地,可将丸粒加热并煅烧以实现如本文其他地方所述的所需目标烧失量水平。

[0070] 二氧化硅-氧化铝支撑物性质

[0071] 如上所述,随后将粉末与水并且任选地与再循环的细粒(催化剂粉末和/或催化剂支撑物粉末)和酸诸如硝酸混合,并挤出以生产诸如丸粒形式的支撑物颗粒,然后将支撑物颗粒干燥并优选地煅烧。再循环的细粒通常包含无机氧化物本身或研磨的催化剂或其对应的支撑物或载体,并且通常表现出在10微米至100微米范围内的粒径。在下面的描述中,在这个工艺阶段处生产的产物被称为“氧化铝支撑物颗粒”、催化剂支撑物颗粒或“催化剂载体颗粒”或简称为“支撑物”或“载体”颗粒。

[0072] 支撑物颗粒通常在以°C计通常约450°C至约1100°C,优选地约550°C至约1000°C,最优选地约600°C至约900°C范围内的温度下经受热处理或煅烧达以小时计通常约0.2小时至约3小时,优选地约0.3小时至约2小时,最优选地约0.5小时至约1.5小时的时段。进行活化的气氛通常为空气,但可包括惰性气体诸如氮气或仅在惰性气氛中进行。

[0073] 典型地测定根据上述合成方法生产的氧化铝支撑物颗粒的若干种性质并通常表

征这些颗粒。各种性质和测试方法在上文中定义并且也在以下实施例中提及。这些性质中的若干种性质的典型值总结如下。

[0074] 样品的总汞孔体积是通过上述汞渗透方法测得的汞孔体积的总和。

[0075] 本发明的支撑物或载体颗粒在掺入催化金属和其他催化剂组分之前的总孔体积(TPV)(有时也称为总压入体积、TIV、或总汞孔体积,其是指使用压汞法进行的测量)以cc/g计通常为约0.8cc/g至约1.5cc/g;或者约0.85cc/g或约0.9cc/g或约0.95cc/g或约1.0cc/g或约1.05cc/g或约1.10cc/g或约1.15cc/g;至约1.45cc/g或约1.40cc/g或约1.35cc/g或约1.30cc/g或约1.25cc/g或约1.20cc/g。

[0076] 另一方面,根据本发明并包含催化金属和其他催化组分(诸如螯合剂或者干燥和/或煅烧后的螯合剂残余物)的负载型催化剂的“测量时”总孔体积通常显著较低,例如为支撑物本身的上述值的约一半。本文实施例的负载型催化剂的TPV测量值为约0.45cc/g,这部分是由于催化金属的高含量。

[0077] 根据本发明生产的二氧化硅-氧化铝支撑物或载体颗粒的使用BET技术通过氮吸附测定的以 m^2/g 计的总表面积为至少约 $185m^2/g$ 、或至少约 $195m^2/g$ 、或至少约 $205m^2/g$,并且关于每个所述值,至多为约 $425m^2/g$ 、或约 $400m^2/g$ 、或约 $375m^2/g$ 、或约 $350m^2/g$ 、或约 $325m^2/g$ 、或约 $300m^2/g$ 、或约 $275m^2/g$ 的总氮表面积。

[0078] 使用汞渗透方法测量的等于或大于 1000\AA 并且至多并包括 $30,000\text{\AA}$ (3,000nm)的孔径的含量将通常等于或大于总孔体积的10%至小于或等于30%;例如,等于或大于12%、或14%、或16%、或18%、或20%、或22%、或24%、或26%;并且小于或等于29%、或28%、或27%、或26%、或25%、或24%、或23%、或22%、或21%、或20%。此外,对于由所述下限值和上限值产生的范围中的每个范围,“大于”和“小于”的量包括以十分之一百分数表示的值以及单位百分比值。

[0079] 可用于本发明的载体颗粒中的孔,即使用汞渗透方法测量的直径为 200\AA (20nm)或更大至小于 1000\AA (100nm)的孔的含量,通常在等于或大于总孔体积的约15%至等于或小于约30%的范围内;例如,等于或大于16%、或17%、或18%、或19%、或20%、或21%、或22%、或23%;并且小于或等于29%、或28%、或27%、或26%、或25%、或24%、或23%、或22%、或21%、或20%。此外,对于由所述下限值和上限值产生的范围中的每个范围,“大于”和“小于”的量包括以十分之一百分数表示的值。

[0080] 使用汞渗透方法测量的载体颗粒,即表现出直径小于 200\AA (20nm)的孔的载体颗粒的孔含量将通常大于约55%至约75%;或大于57%、或59%、或61%、或63%、或65%、或67%、或69%;并且小于或等于约74%、或73%、或72%、或71%、或70%、或69%、或68%、或67%、或65%。此外,对于由所述下限值和上限值产生的范围中的每个范围,“大于”和“小于”(或“至”)的量包括以十分之一百分数表示的值以及单位百分比值。

[0081] 适用于本发明的载体颗粒还可含有在表现出约 100\AA (10nm)至约 200\AA (20nm)的孔径的孔的大小范围内的孔,也使用上文所述的汞渗透方法测量和报告。在约 100\AA (10nm)至约 200\AA (20nm)范围内的孔的含量将通常等于或大于约25%至约45%;或大于26%、或27%、或28%、或29%、或30%、或31%、或32%、或33%、或34%、或35%、或36%、或

37%、或38%、或39%、或40%；并且小于或等于约44%、或43%、或42%、或41%、或40%、或39%、或38%。此外，对于由所述下限值和上限值产生的范围中的每个范围，“大于”和“小于”（或“至”）的量包括以十分之一百分数表示的值以及单位百分比值。

[0082] 通常，根据本发明制备的催化剂载体或支撑物颗粒表现出如在孔径分布曲线图上观察到的具有位于较低孔径处的主峰或显著峰的孔径分布 (PSD)，其中根据孔隙率测定法 ASTM D4284-07 将微分汞压入体积作为孔径的对数微分 ($dV/d\log D$) 的函数作图。出于本发明的目的，包含载体或支撑物的颗粒以及使用这些支撑物制备的负载型催化剂也可表现出在大于位于上述较低孔径处的峰处的一个或多个附加峰。图1和图2中示出了包括在这种较低直径处的峰的孔径分布曲线图。

[0083] 载体或支撑物颗粒进一步表征为它们表现出通常大于约 110\AA (11nm) 并且小于约 170\AA (17nm)、或大于约 120\AA (12nm) 并且小于约 160\AA (16nm)，诸如大于约 125\AA (12.5nm) 并且小于约 135\AA (13.5nm) 的 d_{50} (也使用汞渗透方法测量)。另一方面，本发明的负载型催化剂进一步表征为它们表现出通常大于约 125\AA (12.5nm) 并且小于约 210\AA (21nm)、或大于约 130\AA (13nm) 并且小于约 200\AA (20nm)，诸如大于约 135\AA (13.5nm) 并且小于约 200\AA (20.5nm) 的 d_{50} (也使用汞渗透方法测量)。参照图1A至图1C，将观察到当使用氮气测量时在约 80\AA (8nm) 处并且当使用汞渗透法测量时在约 90\AA 至 100\AA (9nm至10nm) 处出现初始峰。

[0084] 具有和不具有添加的细粒并且根据本发明制备的负载型催化剂的典型孔径分布示出于图2A至图2C中。将观察到，位于较低孔径处的初始峰在 50\AA (5nm) 与 100\AA (10nm) 之间，根据图2A和图2C估计基于氮气测量在约 65\AA (6.5nm) 和 75\AA (7.5nm) 处并且基于压汞法在约 110\AA (11.0nm) 处。

[0085] 本文所公开的根据本发明制备的负载型催化剂表现出也在本文公开的使用汞孔隙率测定法测量的孔径分布，包括以下特性：

[0086] (A) 等于或大于约50%并且至多约75%、或者等于或大于51%、或者等于或大于52%、或者等于或大于53%、或者等于或大于54%、或者等于或大于55%、或者等于或大于56%、或者等于或大于57%、或者等于或大于58%、或者等于或大于59%、或者等于或大于60%、或者等于或大于62%、或者等于或大于64%；并且至多约73%、或约71%或约69%、或约67%、或约65%、或约63%的TPV；在直径小于200埃 (\AA) (20nm) 的孔中；

[0087] (B) 孔，这些孔在表现出使用汞渗透方法类似地测量和报告的约 100\AA (10nm) 至约 200\AA (20nm) 的孔径的孔的大小范围内，并且表现出通常为以下的孔含量：约35%至约60%；或大于36%、或37%、或38%、或39%、或40%、或41%、或42%、或43%、或44%、或45%、或46%、或47%、或48%、或49%、或50%、或51%、或52%；并且小于或等于约59%、或58%、或57%、或56%、或55%、或54%、或53%、或52%、或51%、或50%。此外，对于由所述下限值和上限值产生的范围中的每个范围，“大于”和“小于”的量包括以十分之一百分数表示的值以及单位百分比值。

[0088] (C) 孔，这些孔在通常被确定为表现出也使用汞渗透方法测量和报告的大于 0\AA

(0nm)或大于20Å (2nm)至约100Å (10nm)的孔径的孔的大小范围内,并且表现出通常为以下的孔含量:大于约4%至约14%;或大于5%、或6%、或7%、或8%、或9%、或10%;并且小于或等于约13%、或12%、或11%、或10%。此外,对于由所述下限值和上限值产生的范围中的每个范围,“大于”和“小于”的量包括以十分之一百分数表示的值以及单位百分比值。

[0089] (D) 大于约15%并且至多小于约30%,或大于约17%、或大于约20%、或大于约22%;并且至多小于约28%、或小于约25%、或小于约23%的TPV;在直径为200Å (20nm)至小于1000Å (100nm)的孔中;

[0090] (E) 等于或大于10%多至小于30%、或者等于或大于12%、或者等于或大于15%、或者等于或大于17%、或者等于或大于20%;至多小于28%、或至多小于25%、或至多小于23%的TPV;在直径为1000Å (100nm)至30,000Å (3,000nm)的孔中;和

[0091] 催化剂制备

[0092] 通常,加氢加工催化剂可使用替代方法生产。在浸渍方法中(需注意在下面进一步描述了预浸渍方法和后浸渍方法),将含氧化铝的粉末诸如二氧化硅-氧化铝与水混合,然后挤出以形成丸粒状催化剂支撑物。将支撑物干燥并煅烧,并将第6族(例如,Mo)金属化合物或前体和第8族、第9族或第10族(例如,Ni)金属化合物或前体浸渍到该支撑物上。然后将经浸渍的湿丸粒干燥并煅烧以提供负载型催化剂。在另一种制备方法中,将含氧化铝粉末(诸如二氧化硅-氧化铝)和催化金属前体、水和添加剂(诸如挤出助剂、胶溶化学品等)组合、混合并挤出成丸粒。然后将含金属的湿丸粒干燥并煅烧以生产负载型催化剂。

[0093] 合适的催化剂可通过使用如在U.S. 7,390,766、7,560,407和7,642,212(D.P.Klein,转让给Advanced Refining Technologies)中所述的稳定化的含水组合物和方法浸渍表现出本文所述性质的催化剂载体,优选地含氧化铝的载体(诸如二氧化硅-氧化铝)来制备,这些文献的公开内容以允许的程度并入本文。合适的方法和组合物包括向合适量的水中添加:(A)至少一种基本上不溶于水的第8族、第9族或第10族金属组分;以及(B)量不足以使该至少一种第8族、第9族或第10族金属组分溶解的至少一种基本上水溶性的含磷酸性组分,以便通常在环境温度下产生浆料,并将该浆料与以下合并:(C)至少一种第6族金属组分;以及(D)混合(A)、(B)和(C)的组合并将该混合物加热一段时间并至足以使(A)、(B)和(C)形成溶液的温度;以及(E)如果需要的话,添加附加量的水,以获得可用于浸渍载体的至少一种第8族、第9族或第10族金属、至少一种第6族金属和磷的溶液浓度;其中第6族和第8族、第9族或第10族是指元素周期表的各族。在各种优选实施方案中:该至少一种第8族、第9族或第10族金属与第6族金属的摩尔比为约0.05至约0.45,前提条件是该至少一种第8族、第9族或第10族金属的量足以促进第6族金属的催化效果;以氧化物表示的第6族金属的浓度基于组合物的重量为至少约3重量%至约50重量%;并且含磷酸性组分的量足以提供约0.05至小于约0.25的磷与第6族金属的摩尔比。在又一实施方案中,该方法包括将溶液的挥发性部分与经浸渍的未煅烧载体分离以获得具有所需水分含量的干燥催化剂的步骤。

[0094] “经预浸渍的”催化剂是指在煅烧多孔催化剂载体之前添加一种或多种含金属溶液的催化剂。该一种或多种含金属溶液可以在催化剂颗粒成型之前或之后添加,但是重要的方面是在煅烧载体材料之前添加该一种或多种含金属溶液。然而,存在待通过在用含有一种或多种催化金属的水溶液浸渍(与含有一种或多种催化金属的水溶液接触)之后使未

煅烧的载体成形获得的显著优点。这些优点以在最终催化剂中金属更理想地分布于整个载体中的形式观察到。因此，“经预浸渍的”催化剂可如下制备：

[0095] 将未煅烧的含氧化铝的二氧化硅-氧化铝粉末与水或任选地与硝酸的稀水溶液充分混合，并将该混合物与合适量的稳定金属溶液合并。这种溶液通常含有至少一种第6族和至少一种第8族、第9族或第10族金属化合物或前体，和任选但优选的磷，诸如钼、镍和磷化合物，加上如果需要的话任选附加量的一种或多种第8族、第9族和第10族金属的金属溶液，以便在成品催化剂上提供所需量的金属。需注意，用于实现任选的附加量的一种或多种第8族、第9族或第10族金属的一种或多种第8族、第9族或第10族金属通常选择为在遇到的温度条件下水溶性的。另外，如本文其他地方所述，螯合剂或化合物可任选地但优选地被包含在浸渍溶液中。

[0096] 优选通过挤出将通常含有约50重量%至约65重量%的水分的含金属混合物成型为具有所需大小的催化剂颗粒。将所形成的催化剂颗粒使用替代的或组合的加热方法进行干燥，这些加热方法包括高温干燥以及高温与中等煅烧温度的组合。例如，可使湿的经浸渍的催化剂颗粒经受约375°F (190.6°C) 至约425°F (218.3°C)，例如400°F (204.4°C) 的高温干燥条件达约30分钟至60分钟，例如40分钟的时间段，或总体上以实现如本文其他地方所公开的所需目标LOI水平。或者，可使湿的经浸渍的催化剂颗粒经受约300°F (148.9°C) 至约340°F (171.1°C)，例如320°F (160°C) 的初始升高干燥温度达有限的时间段，诸如约8分钟至12分钟，例如10分钟，然后将温度在约30分钟至约60分钟，例如40分钟的时段内升至约650°F (343.3°C) 至约690°F (365.6°C)，例如670°F (354.4°C) 的适度煅烧温度，然后将催化剂颗粒在最终升温温度下保持约8分钟至12分钟，例如约10分钟的时间段，或总体上以实现如本文其他地方公开的所需目标LOI水平。无论使用哪种干燥方法，都应考虑浸渍溶液中是否已包含螯合剂，并且如果已使用一种或多种螯合剂，则应选择总体干燥条件以保存至少一部分螯合剂或螯合剂与催化金属的络合物。本领域技术人员已知的分析方法可用于测定干燥的负载型催化剂中螯合剂、络合物或热副产物的残留水平。

[0097] “经后浸渍的”催化剂是指在煅烧多孔催化剂载体之后添加一种或多种含金属溶液的催化剂。载体本身的合适煅烧条件如上文所述。多孔催化剂载体可以在催化剂载体颗粒成型之前或之后煅烧，但是后浸渍的重要方面是在载体材料煅烧之后添加一种或多种含金属溶液。因此，“经后浸渍的”催化剂可如下制备：

[0098] 将未煅烧的含氧化铝或二氧化硅-氧化铝粉末与水或任选地与硝酸的稀水溶液充分混合，然后优选地通过挤出将含有约50重量%至75重量%水分的氧化铝混合物形成具有所需大小和形状的催化剂颗粒。将所形成的颗粒在约110°C至约150°C的温度下干燥，然后在约400°C至约750°C的温度下煅烧约1小时至2小时。使经干燥和煅烧的颗粒与合适量的稳定金属溶液接触。例如，这种溶液通常含有钼、镍和磷，加上如果需要的话任选的附加量的第8族、第9族或第10族(根据CAS命名也标识为第VIIIB族)的一种或多种金属的溶液，以便在最终催化剂上提供所需量的金属，与此同时基本上且均匀地填充孔。在合适的接触时间之后，根据上面刚刚描述的另选条件之一干燥所形成的催化剂颗粒。

[0099] 将观察到经预浸渍的催化剂与经后浸渍的催化剂之间的显著区别在于经后浸渍的催化剂经历两个煅烧步骤；通常是一个基本上由煅烧多孔载体组成的煅烧步骤和第二煅烧步骤，在此之后用催化活性金属组分并任选地用磷组分浸渍经煅烧的载体。相反，如所

述,经预浸渍的催化剂经历一个煅烧步骤。

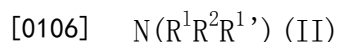
[0100] 本发明的组分中存在的来自第8族、第9族和第10族的合适催化活性金属可包括Fe、Co、Ni、Pd、Pt等的合适化合物以及它们的混合物。在这些中,最优选的是Co和Ni。合适的VIB族元素或金属包括Cr、Mo、W和它们的混合物;最优选的是Mo和W。金属组分的优选组合包括例如镍和钼,钴和钼,钨和镍或钴,钼以及钴和镍的组合,钨以及镍和钴的组合,钼和铬和镍的组合等;钼和镍的组合是特别优选的。

[0101] 用于制备稳定的浸渍溶液的合适总体方法可描述如下:

[0102] 可以通过以适当的比率合并水、钼源、镍源和氨水来制备含镍和钼的碱性溶液。可以使用多种钼源和镍源。对于钼,这些包括但不限于:三氧化钼、二钼酸铵和七钼酸铵。对于镍,这些包括但不限于碳酸镍和硝酸镍。可改变组分重量以确保溶液稳定性以及金属的适当浓度和比率。所需的组分重量、添加次序、温度和反应时间是本领域技术人员熟知的。

[0103] 任选但优选地,浸渍溶液含有至少一种螯合剂,诸如已知与催化活性金属组分中的一种或多种催化活性金属组分组合进行螯合的有机化合物。合适的化合物或螯合剂包括有机添加剂,诸如(i)选自由包含至少两个氧原子和2个至10个碳原子的化合物和由这些化合物构成或衍生的化合物组成的组的有机化合物,或(ii)包含至少一个共价键合的氮原子和至少一个羰基部分的有机化合物,或(i)和(ii)两者。根据上述(i)的有机化合物优选地选自由包含至少两个含氧部分(诸如羧基、羰基或羟基部分)和2个至10个碳原子的化合物,以及由这些化合物构成或衍生的化合物组成的组。由有机化合物构成或衍生的化合物可以是例如该有机化合物的醚、酯、缩醛、酰基氯、酰胺、低聚物或聚合物。合适的有机化合物的示例包括羧酸,诸如柠檬酸、酒石酸、草酸、丙二酸、马来酸和苹果酸;以及丁二醇、丙酮醛、乙醛醇和丁醛醇。选自每分子包含至少两个羟基基团和2个至10个碳原子的化合物和由这些化合物构成的化合物的有机化合物甚至是更优选的。合适的化合物包括例如酒石酸或脂肪醇,诸如乙二醇、丙二醇、甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷等。由这些有机化合物构成的化合物包括低聚物和聚合物,例如二甘醇、二丙二醇、三亚甲基二醇、三甘醇、三丁二醇、四甘醇和四戊二醇。这个范围可外推至包括例如聚醚,如聚乙二醇。关于聚乙二醇,优选分子量在200和8,000之间的聚乙二醇。由这些有机化合物构成的其他化合物为例如醚,诸如乙二醇单丁醚、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、二甘醇单丙醚和二甘醇单丁醚。优选的有机化合物尤其是乙二醇、二甘醇、聚乙二醇或它们的混合物。每分子包含至少两个羟基基团和2个至10个碳原子的另一组有机化合物由例如单糖诸如葡萄糖和果糖形成。由这些有机化合物构成的化合物包括低聚物和聚合物,例如二糖诸如乳糖、麦芽糖和蔗糖以及多糖。特别优选的有机化合物或螯合剂是柠檬酸。

[0104] 根据(ii)的有机化合物优选地包含至少两个羰基部分。优选的是,至少一个羰基部分存在于羧基基团中。此外优选的是,至少一个氮原子与至少两个碳原子共价键合。优选的有机化合物满足式(I)或(II):



[0107] 其中 R^1 、 R^2 、 R^1' 和 R^2' 独立地选自烷基、烯基和烯丙基,具有任选地被选自羰基、羧基、酯、醚、氨基或者酰氨基的一个或多个基团取代的高达10个碳原子。 R^3 是具有可被-O-或-NR⁴-中断的高达10个碳原子的亚烷基基团。 R^4 选自与以上对于 R^1 所指出的相同的基团。

R³亚烷基基团可被一个或多个选自羰基、羧基、酯、醚、氨基或酰氨基的基团取代。如上所述,重要的是式(I)或(II)的有机化合物包含至少一个羰基部分。优选地,R¹、R²、R^{1'}和R^{2'}(式(I))中的至少两者以及R¹、R²和R^{1'}(式(II))中的至少两者具有式-R⁵-C(O)OX,其中R⁵是具有1个至4个碳原子的亚烷基基团,并且X是氢或另一种阳离子,诸如铵、钠、钾和/或铯阳离子。如果X是多价阳离子,则一个X可以与两个或更多个-R⁵-C(O)O-基团结合。式(I)的化合物的典型示例是乙二胺(四)乙酸(EDTA)、羟基乙二胺三乙酸和二亚乙基三胺五乙酸。式(II)的化合物的典型示例是次氨基三乙酸(NTA)。

[0108] 催化剂组合物通常包含总计约30重量%至约45重量%的至少一种元素周期表第6族(或者称为第VIB族)的金属组分和至少一种元素周期表第8族、第9族或第10族(或者称为第VIII族)的金属组分或它们的混合物,这些第VIB族和第VIII族金属组分作为氧化物计并基于催化剂组合物的总重量。此外,第6族和第8族、第9族或第10族金属组分的总重量构成作为氧化物计并基于催化剂组合物的总重量的约35重量%至55重量%。或者,第6族和第8族、第9族或第10族金属氧化物含量的总重量为约35重量%、36重量%、37重量%、38重量%、39重量%、40重量%、41重量%、42重量%、43重量%、44重量%或45重量%;至约55重量%、54重量%、53重量%、52重量%、50重量%、49重量%、48重量%、47重量%、46重量%或45重量%。

[0109] 具体地,作为氧化物计,该至少一种第6族金属组分的量构成约30重量%至约45重量%;或者,约31重量%、32重量%、33重量%、34重量%、35重量%、36重量%、37重量%或38重量%;至约45重量%、44重量%、43重量%、42重量%、41重量%、40重量%、39重量%、38重量%、37重量%或36重量%。

[0110] 该第VIII族金属将通常以作为氧化物计3重量%至约15重量%,或者约3.5重量%、4重量%、5重量%、6重量%、7重量%、8重量%、9重量%或10重量%;至约15重量%、14重量%、13重量%、12重量%、11重量%、10重量%、9重量%、8重量%或7重量%的量存在。磷当被包含时通常以作为P₂O₅计约1重量%至约10重量%,或者约1.5重量%、2.5重量%、3重量%、4重量%或5重量%;至约6重量%、7重量%、8重量%、9重量%或10重量%的量存在。存在于催化剂组合物中的第VIB族金属和第VIII族金属的量可以使用原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子体光谱仪(ICP)分析和/或x射线荧光(XRF)来测量。

[0111] 浸渍、干燥和煅烧之后的负载型催化剂组合物(即其中含金属组分和磷(当被包含时)作为它们的氧化物存在),并且优选在硫化步骤(如果有的话)之前表现出上述性质。

[0112] 术语“附聚物”是指通过多种物理化学力将保持在一起的颗粒组合的产物,并且术语“成形”及其语法变体是指形成附聚物的动作。更具体地,每个附聚物由多个连续的构成初级多孔载体颗粒组成,这些初级多孔载体颗粒优选在它们的接触点处接合和连接。因此,由于构成复合颗粒之间的颗粒间空隙,附聚物颗粒通常表现出比它们所制备的构成初级颗粒更高的大孔含量。这些较大的空隙不被包括作为初级多孔载体颗粒的表征性质(例如,特定的孔径或范围以及孔径分布特性)的一部分。

[0113] 多孔载体(例如,氧化铝)复合物的附聚根据本领域熟知的方法进行,特别是通过诸如造粒、挤出、在旋转涂布滚筒中成形为珠粒等方法进行。也可以采用通过造粒液体将直径不大于约0.1mm的复合颗粒附聚成直径为至少约0.8mm的颗粒的模块化技术。如本领域技术人员已知的,附聚可以任选地在附加无定形或结晶粘合剂的存在下进行,并且可以将成

孔剂添加到待附聚的混合物中。常规粘合剂包括其他形式的氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、粘土、氧化锆、二氧化硅-氧化锆、氧化镁和二氧化硅-氧化硼。可以使用常规成孔剂,并且合适的试剂的示例包括木粉、木炭、纤维素、淀粉、蔡,以及通常能够增强孔形成并通过煅烧去除的有机化合物。然而,成孔剂的添加不是必需的或所期望的。

[0114] 催化剂组合物可以具有不同的形状,这些形状是针对催化剂组合物对它们待用于的方法和/或设备的适用性而选择的。例如,如果催化剂组合物待用于浆料型反应器、流化床、移动床或膨胀床中,则通常应用喷雾干燥或成珠。对于固定床或沸腾床应用,通常将催化剂组合物挤出、造粒和/或形成珠粒。在后一种情况下,在成形步骤之前或期间的任何阶段处,可以添加常规用于促进成形的任何添加剂。这些添加剂可包括硬脂酸铝、表面活性剂、石墨、淀粉、甲基纤维素、膨润土、聚乙二醇、聚环氧乙烷,或它们的混合物。进一步,如别处所讨论,当使用氧化铝作为载体时,出于例如提高附聚物的机械强度的目的,有时在成型步骤之前添加硝酸。在本发明中,成型步骤在水的存在下进行。对于挤出和成珠,成形混合物中水的量(表示为LOI)优选地在20%-80%范围内。如果成形操作需要,可以添加附加的水,或者如果水的量太高,则可以通过例如经由例如过滤、倾析或蒸发进行固液分离来减少水。适当地控制水量在本领域技术人员的能力范围内。

[0115] 合适的形状包括粉末、球体、圆柱体、环和对称或不对称的多叶形形式,例如三叶形和四叶形。由挤出、成珠或造粒产生的颗粒通常具有约0.2mm至约10mm范围内的直径和约0.5mm至约20mm范围内的长度,但偏离这些一般范围是可能的。挤出物形式的催化剂通常是优选的。

[0116] 本发明还涉及根据本发明的催化剂组合物,其中所述金属组分已经部分或全部转化成它们的硫化物。在这种情况下,优选的是催化剂基本上不含第VIII族金属二硫化物。

[0117] 煅烧根据上文所述的温度和时间进行。如所述,含金属(特别是经后浸渍的)支撑物或载体的煅烧条件,特别是温度通常低于用于支撑物或载体本身的煅烧条件。煅烧可以在惰性气体(诸如氮气)或含氧气体(诸如空气或纯氧)并且任选地在蒸汽存在下进行。优选地,煅烧在含氧气氛中进行。

[0118] 通过本文所述的方法制备的催化剂通常还表现出在550°C (1022°F)下测量的以下烧失量(LOI):约6重量%至约38重量%;或约7重量%或约8重量%、或约9重量%、或约10重量%、或约11重量%或约12重量%、或约13重量%、或约14重量%、或约16重量%、或约18重量%、或约20重量%;至约37重量%、或约36重量%或约35重量%、或约34重量%、或约33重量%、或约32重量%、或约30重量%、或约28重量%、或约26重量%、或约24重量%。

[0119] 此外,根据本发明的催化剂在烃转化方法中特别有用,该烃转化方法包括使烃原料与微粒形式的负载型催化剂在升高温度和升高压力以及氢气的条件下接触,其中该催化剂根据本发明制备。如本文所述,此类催化剂包含至少一种来自周期表第6族的催化活性金属和至少一种来自周期表第8族、第9族或第10族的催化活性金属,以及任选的磷,其中这些金属和任选的磷负载在上文所述的含氧化铝载体上,并且孔径分布性质和其他颗粒性质也如所述。

[0120] 催化剂在加氢加工方法中的用途

[0121] 根据本发明制备的催化剂可用于几乎所有加氢加工方法中以及在宽范围的反应条件下处理多种进料,通常例如在约200°C至约500°C范围内的温度、约5巴至300巴(0.5MPa至

30MPa)范围内的氢气压力以及约 0.05h^{-1} 至 10h^{-1} 范围内的液时空速(LHSV)。术语“加氢加工”涵盖其中烃进料与氢气在升高温度和升高压力(加氢加工反应条件)下反应的各种石油精炼方法,包括氢化、加氢脱硫、加氢脱氮、加氢脱金属、加氢脱芳构化、加氢裂化以及在温和压力条件下的加氢裂化(其也称为温和加氢裂化)。

[0122] 更具体地,如本文所采用的术语“加氢加工”意指在催化剂存在下使石油原料(石油中存在的复杂烃混合物)与氢气在压力下反应以降低:(a)存在于该原料中的硫、污染金属、氮和康拉逊残炭中的至少一者的浓度,以及(b)原料的粘度、倾点和密度中的至少一者的炼油方法。加氢加工包括加氢裂化、异构化/脱蜡、加氢精制和加氢处理方法,其区别在于反应的氢气的量 and 处理的石油原料的性质。

[0123] 加氢裂化通常被理解为涉及主要为每分子含有至少五(5)个碳原子的烃类化合物(“原料”)的加氢加工,其在以下情况下进行:(a)在超大气压氢分压下;b)在通常低于 $593.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($1100\text{ }^{\circ}\text{F}$)的温度下;(c)以氢气的总净化学消耗;以及(d)在含有至少一(1)种氢化组分的固体负载型催化剂的存在下。

[0124] 加氢处理通常被理解为涉及主要为每分子含有至少五个碳原子的烃类化合物(“原料”)的加氢加工,以用于原料的脱硫和/或脱氮,其中该方法在以下情况下进行:(a)在超大气压氢分压下;b)在通常低于 $593.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($1100\text{ }^{\circ}\text{F}$)的温度下;(c)以氢气的总净化学消耗;以及(d)在含有至少一种氢化组分的固体负载型催化剂的存在下。

[0125] 重质烃流诸如石油烃渣油等的加氢处理的操作条件是本领域熟知的,并且包括在约 $1,000\text{psia}$ (68atm)至约 $3,000\text{psia}$ (204atm)范围内的压力,在约 $700\text{ }^{\circ}\text{F}$ ($371\text{ }^{\circ}\text{C}$)至约 $850\text{ }^{\circ}\text{F}$ ($454\text{ }^{\circ}\text{C}$)范围内的平均催化剂床温度,在约 0.1 体积烃/小时/体积催化剂至约 5 体积烃/小时/体积催化剂范围内的液时空速(LHSV),以及在约 $2,000$ 标准立方英尺/桶(SCFB)($356\text{m}^3/\text{m}^3$)至约 $15,000$ SCFB($2,671\text{m}^3/\text{m}^3$)范围内的氢气再循环速率或氢气添加速率。优选地,操作条件包括在约 $1,200\text{psia}$ 至约 $2,000\text{psia}$ (81atm - 136atm)范围内的总压力;在约 $730\text{ }^{\circ}\text{F}$ ($387\text{ }^{\circ}\text{C}$)至约 $820\text{ }^{\circ}\text{F}$ ($437\text{ }^{\circ}\text{C}$)范围内的平均催化剂床温度;以及在约 0.1 至约 4.0 的范围内的LHSV;以及在约 $3,000$ SCFB($534\text{m}^3/\text{m}^3$)至约 $10,000$ SCFB($1,781\text{m}^3/\text{m}^3$)范围内的氢气再循环速率或氢气添加速率。通常,工艺温度和空速被选择成使得至少 30 体积%的在高于 $1,000\text{ }^{\circ}\text{F}$ 沸腾的进料馏分转化成在低于 $1,000\text{ }^{\circ}\text{F}$ 沸腾的产物,更优选地至少 50 体积%的进料馏分转化成在低于 $1,000\text{ }^{\circ}\text{F}$ 沸腾的产物,还更优选地使得至少 70 体积%的主题馏分转化成在低于 $1,000\text{ }^{\circ}\text{F}$ 沸腾的产物。

[0126] 对于烃馏出物的处理,操作条件应通常包括在约 200psia (13atm)至约 $3,000\text{psia}$ (204atm)范围内的氢分压;在约 $600\text{ }^{\circ}\text{F}$ ($315\text{ }^{\circ}\text{C}$)至约 $800\text{ }^{\circ}\text{F}$ ($426\text{ }^{\circ}\text{C}$)范围内的平均催化剂床温度;在约 0.4 体积烃/小时/体积催化剂至约 6 体积烃/小时/体积催化剂范围内的LHSV;以及在约 $1,000$ SCFB($178\text{m}^3/\text{m}^3$)至约 $10,000$ SCFB($1,381\text{m}^3/\text{m}^3$)范围内的氢气再循环速率或氢气添加速率。烃馏出物的加氢处理的优选操作条件包括在约 200psia (13atm)至约 $1,200\text{psia}$ (81atm)范围内的氢分压;在约 $600\text{ }^{\circ}\text{F}$ ($315\text{ }^{\circ}\text{C}$)至约 $750\text{ }^{\circ}\text{F}$ ($398\text{ }^{\circ}\text{C}$)范围内的平均催化剂床温度;在约 0.5 体积烃/小时/体积催化剂至约 4 体积烃/小时/体积催化剂范围内的LHSV;以及在约 $1,000$ SCFB($178\text{m}^3/\text{m}^3$)至约 $6,000$ SCFB($1,068\text{m}^3/\text{m}^3$)范围内的氢气再循环速率或氢气添加速率。

[0127] 然而,通过在几个不同的温度、压力、空速和氢气添加速率下转化进料,将这些变

量中的每个变量的效果相关联并选择总转化率和选择率的最佳折衷,可以最佳地获得将特定进料转化成预定产物的最期望条件。本发明的催化剂组合物特别适用于对重质烃原料(也称为进料或进料共混物)进行加氢处理。

[0128] 通过参考以下实施例,将更容易地理解如此一般性描述的本发明,这些实施例以说明的方式提供并且并不旨在限制本发明。

[0129] 实施例

[0130] 负载型催化剂的制备。通常,如下制备催化剂金属浸渍溶液:

[0131] 通过以适当比率合并水、钼源、镍源和氨水来制备含镍和钼的溶液。可以使用如上所公开的各种钼源和镍源。使用这些溶液来浸渍经煅烧的支撑物以制备成品催化剂。选择组分重量和添加次序以确保溶液稳定性和用于预期催化剂用途的成品催化剂上金属的所选目标浓度。选择溶液处理温度和时间以确保溶液稳定性。所需的组分重量、添加次序、处理温度和处理时间是典型的并且通常是本领域技术人员已知的。

[0132] 比较例1. (I) 比较基料的制备

[0133] 进行以下步骤以制备在制备比较催化剂中使用的比较基料,在本公开中也称为载体或支撑物:

[0134] (1) 通过在两阶段沉淀过程中使明矾和铝酸钠反应来沉淀氧化铝,在该两阶段沉淀过程中在每一阶段中改变和控制温度和pH。参见例如US2014/0367311、US 6,589,908或US 6,984,310(以引用方式并入本文)。例如,在第一阶段中,将硫酸铝和铝酸钠总量的一半在约pH 8和55°C (131°F) 下混合以形成沉淀的晶种氧化铝。在第二阶段中添加第二半的硫酸铝和铝酸钠之前,将温度升高至约65°C (150°F),将pH升高至约9,将反应物混合并完成第二阶段沉淀。

[0135] (2) 洗涤所得氧化铝并与含有约75重量%的二氧化硅和25重量%的氧化铝的二氧化硅-氧化铝组合物混合。

[0136] (3) 通过将来自(2)的混合物引入加热的螺旋钻中来干燥该混合物。

[0137] (4) 将来自(3)的混合物与水、硝酸、再循环的碱和来自该方法后面的催化剂细粒一起装入艾氏混合器(Eirich mixer)中,并混合直至所得混合物造粒。

[0138] (5) 将来自(4)的材料挤出以形成基料或支撑物前体。

[0139] (6) 将挤出的基料前体引入到旋转煅烧炉中并加热直到挥发物水平降低到<2%,如通过烧失量测试(LOI)所测定的。LOI是样品中存在的能够在升高的温度下挥发的总挥发物或组分的量度。通过以下方式进行LOI测试:使样品在1020°F (548.9°C) 下经受含氧气氛1小时,从而降解、氧化或点燃可能存在的有机物质并将残余水分驱赶到目标终点。

[0140] (II) 以如下方式制备比较负载型催化剂:

[0141] (1) 将在上述I中制备的基料或支撑物添加到浸-渗浸渍篮中。

[0142] (2) 将基料连续降低并浸入容纳有所需浸渍溶液的槽中,该浸渍溶液由所需浓度的钼、镍、磷和螯合剂组成。

[0143] (3) 然后将经浸渍的催化剂传送通过旋转煅烧炉以得到5重量%的目标LOI水平。

[0144] 本发明实施例A

[0145] 如下制备基料或支撑物A:

[0146] (1) 在室温下将1200g含有分散在氧化铝中的5重量%的二氧化硅的二氧化硅-氧

化铝粉末(在无挥发物的基础上)装入艾氏混合器中。

[0147] (2) 将17.15g浓硝酸(70重量%的 HNO_3)和2000g去离子水以约150cc/分钟的速率添加到混合器中。将组合物混合总共5min(包括水添加时间)。

[0148] (3) 停止混合以刮擦混合器的侧面,此时根据需要添加少量水(各20g)以形成可挤出的糊状物。

[0149] (4) 测定出该糊状物的LOI为69%,这适于挤出。

[0150] (5) 使用1/16" AQ塑料嵌入模头和水冷挤出机机筒挤出在(4)中获得的糊状物混合物。

[0151] (6) 将挤出物放置在约1/2英寸深的筛盘上,并放置在经预热的Gruenberg干燥烘箱中于250°F (121.1°C)两小时之后于400°F (204.4°C)另外2小时。

[0152] (7) 使用2SCFH(标准立方英尺/小时)干燥空气,将200g来自(6)的干燥挤出物在1400°F (760°C)的炉中煅烧40min。

[0153] (8) 然后将经煅烧的挤出物冷却至室温。

[0154] 如下制备催化剂样品A:

[0155] (1) 称出50g以上制备的基料A(基于无挥发物的基础)。

[0156] (2) 根据初湿法,使用含有期望浓度的钼、镍、磷和螯合剂的水溶液浸渍(1)中的基料。

[0157] (3) 将来自(2)的经浸渍样品在400°F (204.4°C)下加热40min。

[0158] (4) 将所得催化剂样品A冷却至室温。

[0159] 如下制备催化剂样品A:

[0160] (1) 称出50g以上制备的基料A(基于无挥发物的基础)。

[0161] (2) 根据初湿法,使用含有期望浓度的钼、镍、磷和螯合剂的水溶液浸渍(1)中的基料。

[0162] (3) 将来自(2)的经浸渍样品在400°F (204.4°C)下加热40min。

[0163] (4) 将所得催化剂样品A冷却至室温。

[0164] 本发明实施例B

[0165] 如下制备用于催化剂样品B的基料或支撑物(包括再循环的细粒):

[0166] (1) 在室温下将1200g含有分散在氧化铝中的5重量%的二氧化硅的二氧化硅-氧化铝粉末(在无挥发物的基础上)装入艾氏混合器中。

[0167] (2) 将60g经研磨的催化剂B细粒(再循环细粒)和60g经研磨的基料B细粒(再循环细粒)添加到混合器中。

[0168] (3) 将17.1g浓硝酸(70重量%的 HNO_3)和2000g去离子水添加到混合器中并开始混合。

[0169] (4) 停止混合器以刮擦侧壁并根据需要添加水以产生期望的糊状物稠度。

[0170] (5) 在10min后,混合物形成LOI为66.2% LOI的粒状物。

[0171] (6) 使用1/16" AQ塑料嵌入模头和水冷挤出机机筒挤出来自(5)的混合物。

[0172] (7) 将挤出物放入250°F (121.1°C)的干燥箱中2小时。

[0173] (8) 根据以下方案将来自(7)的干燥挤出物引入到旋转煅烧炉中:在250°F (121.1°C)下装载;保持10min,升温至1400°F (760°C)达40min,并在1400°F (760°C)保持40min。

[0174] (9)然后将经煅烧的基料冷却至室温。

[0175] 如下制备催化剂样品B:

[0176] (1)称量175g来自上述(9)的基料(在无挥发物的基础上)。

[0177] (2)使用浸渗浸渍法,用含有期望浓度的钼、镍、磷和螯合剂的水溶液浸渍来自(1)的基料。

[0178] (3)根据以下方案将来自(2)的经浸渍的基料引入旋转煅烧炉中:在320°F (160°C)下10min;然后升温至670°F (354.4°C)达40min;并在670°F (354.4°C)保持10min。

[0179] (4)然后将所得负载型催化剂B冷却至室温。

[0180] 使用上文确定的标准Hg孔隙率测定法测定如上所述制备的比较和本发明基料(支撑物)和催化剂的孔径分布(PSD);分布示于图1A至图1C和图2A至图2C中。

[0181] 图1A至图1C示出了三种催化剂基料之间的PSD比较。三种催化剂基料之间的整体性质和化学组成比较总结在下表1中。相较于比较基料的PV(孔体积,换句话说,总孔体积),示例性基料A的PV高约20%,而示例性基料B(包括细粒)的PV高15%。

[0182] 图2A至图2C示出了在上述实施例中制备的三种催化剂之间的PSD比较。三种催化剂之间的整体性质和化学组成比较总结在下表2中。将观察到示例性催化剂A和示例性催化剂B的总金属负载量高于比较催化剂的总金属负载量。

[0183] 表1-根据上述实施例制备的三种催化剂基料的化学组成和物理性质:

催化剂基料	比较基料	示例性基料 A	示例性基料 B
[0184] 大小和形状	1/16" AQ	1/16" AQ	1/16" AQ
BET SA, m ² /g:	254	321	316

[0185]

催化剂基料		比较基料	示例性基料 A	示例性基料 B
N ₂ PV, cc/g:		0.824	1.046	0.987
d50 Hg PSD/N ₂ PSD		114/98	131/102	134/102
Hg PV	总 PV, cc/g	0.82	1.18	1.29
	1000+Å PV [‡] , cc/g	0.02	0.21	0.259
	1000+Å PV, %	2.4	17.8	20.1
	<1000Å PV, cc/g	0.8	0.97	1.031
	<1000Å PV, %	97.6	82.2	79.9
	200-1000Å PV, cc/g	0.09	0.22	0.231
	200-1000Å PV, %	11.0	18.6	17.9
	<200Å PV, cc/g	0.71	0.75	0.80
	<200Å PV, %	86.6	63.6	62.1
	100-200Å PV, cc/g	0.47	0.4	0.46
	100-200Å PV%	57.3	33.9	35.7
	<100Å PV ^{‡‡} , cc/g	0.24	0.35	0.34
	<100Å PV%	29.3	29.7	26.4
化学组成, 重量%*	Al ₂ O ₃	93.4	95.0	92.5
	MoO ₃	2.9	0.0	1.8
	NiO	2.5	0.0	0.4
	P ₂ O ₅	0.6	0.0	0.3
	SiO ₂	0.6	5.0	4.9

[0186] ‡在1000Å (100nm) 至 30,000Å (3,000nm) 范围内的孔

[0187] ‡‡在 20Å (2nm) 至 100Å (10nm) 范围内的孔

[0188] *由于再循环细粒而在比较基料和示例性基料B中存在Mo/Ni/P/Si

[0189] 表2-根据上述实施例制备的三种加氢处理催化剂的化学组成和物理性质

[0190]

催化剂	比较催化剂	示例性催化剂 A	示例性催化剂 B	
大小和形状	1/16" AQ	1/16" AQ	1/16" AQ	
干燥 CBD, g/cc	0.8	0.75	0.77	
PD, g/cc	1.38	1.37	1.33	
BET SA, m ² /g:	154	109	122	
N ₂ PV, cc/g:	0.42	0.322	0.322	
d50 Hg PSD/N ₂ PSD	150/91	157/89	197/74	
Hg PV	总 PV, cc/g	0.424	0.447	0.466

催化剂	比较催化剂	示例性催化剂 A	示例性催化剂 B	
[0191]	1000+Å PV [‡] , cc/g	0.016	0.099	0.127
	1000+Å PV%	3.8	22.1	27.3
	<1000Å PV, cc/g	0.408	0.348	0.339
	<1000Å PV, %	96.2	77.9	72.7
	200-1000Å PV, cc/g	0.018	0.091	0.102
	200-1000Å PV, %	4.2	20.4	21.9
	<200Å PV, cc/g	0.39	0.262	0.238
	<200Å PV, %	92.0	58.6	51.1
	100-200Å PV, cc/g	0.321	0.203	0.198
	100-200Å PV%	75.7	45.4	42.5
	<100Å PV ^{‡‡} , cc/g	0.069	0.054	0.039
	<100Å PV%	16.3	12.1	8.4
LOI (550°C), 大约重量%	5	32	10	
化学组成, 重量%	Al ₂ O ₃	60.5	45.8	45.8
	MoO ₃	25	36	36
	NiO	6	7.2	7.2
	P ₂ O ₅	6.5	6.0	6.0
	SiO ₂	2	2.5	2.5

[0192] ‡在1000Å (100nm) 至 30,000Å (3,000nm) 范围内的孔

[0193] ‡‡在 20Å (2nm) 至 100Å (10nm) 范围内的孔

[0194] 在以下实验室规模装置 (BSU) 测试方案下测试示例性催化剂A和示例性催化剂B以及比较催化剂:

[0195] 总压力=2300psi

[0196] H₂/油=5500SCFB

[0197] LHSV=-2.0h⁻¹

[0198] CAT(催化剂温度): 710°F (376.7°C) 达7天, 之后720°F (382.2°C) 达5天, 之后735°F (390.6°C) 达5天

[0199] 进料: 具有以下性质的真空瓦斯油 (VGO) 进料共混物: API (美国石油学会比重) = 19.7, N=1810ppm, S=27150ppm

[0200] 用于使用实施例中制备的催化剂进行性能测试的实验室规模测试装置 (BSU) 的简化流程图示于图3中。在BSU操作中不使用气体再循环。将全液体产物 (WLP) 送至具有控制在目标处的切割点的在线汽提塔。收集来自汽提塔塔顶物 (STO)、汽提塔塔底物 (STB) 和气体球的样品并每天检查性质。STO产物和STB产物的切割点目标是470°F (243.3°C), 以便产生沸点大于470°F (243.3°C) 的STB产物。

[0201] 测试结果

[0202] VGO加氢脱氮 (HDN)、加氢脱硫 (HDS) 和芳烃加氢或加氢脱芳构化 (HDA) 中催化剂的比较示于表3中, 并且对产物粘度的影响示于表4中 (需注意在此表观转化率用于表示HDA)。

[0203] 表3上述催化剂的VGO HDN、HDS和HDA比较

催化剂	性质	催化剂温度, °F (°C)		
		710 (376.7)	720 (382.2)	735 (390.6)
比较催化剂	产物 N, ppm	77.53	23.5	2.28
	kHDN	6.43	8.84	13.23
	产物 S, ppm	1009.87	373.52	47.08
	kHDS	6.72	8.47	12.59
	表观转化率, % (在 700°F (371.1°C) 下)	31.58	33.79	40.63
[0204] 示例性催化剂 A	产物 N, ppm	16.6	2.86	0.67
	kHDN	9.32	12.8	15.68
	kHDN (催化剂 A) /kHDN (比较)	1.45	1.45	1.19
	产物 S, ppm	336.77	96.59	19.67
	kHDS	8.92	11.19	14.34
	kHDS (催化剂 A) /kHDS (比较)	1.33	1.32	1.14
	表观转化率, % (在 700°F (371.1°C) 下)	34.47	38.54	43.14
示例性催化剂 B (包括细粒)	产物 N, ppm	31.12	5.2	0.92
	kHDN	8.06	11.64	15.08
	kHDN (催化剂 B) /kHDN (比较)	1.25	1.32	1.14
	产物 S, ppm	513.23	149	25.69
	kHDS	7.87	10.33	13.55
	kHDS (催化剂 B) /kHDS (比较)	1.17	1.22	1.08
	表观转化率, % (在 700°F (371.1°C) 下)	33.48	37.78	42.79

[0205] 参见表3,对于HDN、HDS和HDA(或HCR),示例性催化剂A比较催化剂更具活性,而示例性催化剂B(包括细粒)也更具活性。该表还包括示例性催化剂与比较催化剂的kHDS和kHDN比率(所指示反应的反应速率),这进一步说明了示例性催化剂在每种情况下的优点。

[0206] 本发明催化剂的改进性能或催化剂活性也可在图4A至图4C和图5A至图5C中观察到。图4A是比较催化剂和示例性催化剂的加氢脱氮(kHDN)反应速率作为催化剂或实验室规模装置的操作温度的函数的曲线图。将观察到,示例性催化剂在给定温度下更有效,或者可在较低温度下实现示例性催化剂的等效HDN性能。在针对HDS的图4B和针对在700°F下进行表观转化或加氢裂化以产生较高浓度的链烷烃的图4C中观察到了本发明的催化剂的类似有利结果。因此,当在用于去除硫、氮的加氢加工方法或芳烃加氢中采用本发明的负载型催化剂时,这些组分在经处理的烃产物中的水平作为该方法的操作温度的函数而显著提高。虽然在较高温度下操作可导致经处理产物中较低的硫或氮或芳烃含量,但这样做是以在较高温度下操作的较高成本为代价的。

[0207] 类似地,本发明催化剂的改进性能可见于图5A、图5B和图5C中,这些图分别示出了作为表观转化率的函数,用于评估示例性催化剂A对比比较催化剂的性能的实验室规模装置的汽提塔塔底物(STB)中芳烃、环烷烃和链烷烃的体积百分比。在每种情况下,可以观察到显著的改进,该改进在较低的操作温度下更显著,这本身是有利的益处。

[0208] 根据比较催化剂与在本文实施例中制备的示例性催化剂A在100°C下的产物粘度和粘度指数(VI)的改善,也实现了使用本文的本发明负载型催化剂的改善性能;结果总结在表4中。通过本发明的催化剂实现了以下改进:示例性催化剂A在100°C下的STB和WLP粘度低于比较催化剂的粘度,而STB VI更高。

[0209] 表4-在100°C下的产品粘度以及粘度指数(VI)

催化剂		催化剂温度, °F (°C)		
		710 (376.7)	720 (382.2)	735 (390.6)
[0210] 比较催化剂	在 100°C 下的 STB 粘度, cSt	5.018	4.798	4.276
	STB VI	98	100	108
	在 100°C 下的 WLP 粘度, cSt	4.460	4.197	3.840
示例性催化剂 A	在 100°C 下的 STB 粘度, cSt	4.706	4.352	4.039
	STB VI	101	106	110
	在 100°C 下的 WLP 粘度, cSt	4.321	3.808	3.489

[0211] 上述数据表明较高催化剂金属负载量、较高基料孔体积和较大孔的较高浓度的组合是导致示例性催化剂A表现出较高VGO HDN、HDS和HDA活性的主要特性。即使向基料中添加再循环的细粒,换句话说,示例性催化剂B(在上表和附图中)仍维持对HDN、HDS和HDA的活性优势。

[0212] 在BSU中在以下条件下使用如上所述的相同进料共混物进一步评估根据以上实施例制备的比较催化剂和催化剂A。

催化剂	比较			示例性催化剂 A		
	166	262	406	164	284	404
运行时间, 小时	166	262	406	164	284	404
温度, °F °C	710 376.7	720 382.2	735 390.6	710 376.7	720 382.2	735 390.6
[0213] WHSV	2.42	2.34	2.35	2.51	2.51	2.51
LHSV	2.042	1.976	1.981	1.986	1.985	1.984
总 P, psig	2310	2300	2330	2300	2300	2300
入口 H ₂ P, psia	2178	2173	2201	2172	2172	2172
气体速率, SCFB	5276	5453	5438	5410	5412	5416

[0214] 如通过GC-MS测量的来自BSU测试的STB中的烃类型总结在下表5中。

[0215] 表5-来自BSU测试的STB中的烃类型(通过GC-MS测量的)

催化 剂	GC-MS 烃类型	催化剂温度, °F (°C)		
		710 (376.7)	720 (382.2)	735 (390.6)
比较 催化 剂	STB 链烷烃, 体积%	17	18	19.7
	STB 环烷烃, 体积%	38.3	45.3	52.4
	STB 芳烃, 体积%	44.7	36.7	27.9
[0216] 示例 性催 化剂 A	STB 链烷烃, 体积%	19.9	20.8	20.4
	STB 链烷烃比率 (示例性催化剂 A) / (比较催化剂), 体积/体积	1.17	1.16	1.04
	STB 环烷烃, 体积%	55	60.3	62.9
	STB 环烷烃比率 (示例性催化剂 A) / (比较催化剂), 体积/体积	1.44	1.33	1.20
	STB 芳烃, 体积%	25.1	18.9	16.7
	STB 芳烃比率 (示例性催化剂 A) / (比较催化剂), 体积/体积	0.56	0.51	0.60

[0217] 如可以看出,与比较催化剂相比,根据本发明的催化剂A的使用导致经处理的原料中提高的链烷烃含量、显著提高的环烷烃含量和显著降低的芳烃含量。

[0218] 从BSU测试获得了进一步的数据,该BSU测试使用与上述相同的进料并测量产物性质,从而比较根据上述实施例制备的比较负载型催化剂和示例性催化剂A。测试结果总结在以下表6A(对比催化剂)和表6B(示例性催化剂A)中。在每种情况下,使用与上表中相同的进料,并且Simdist=根据ASTM D2887的模拟蒸馏。

[0219] 表6A.

催化剂温度		710°F/376.7°C			720°F/382.2°C			735°F/390.6°C		
运行时间, 小时		166			286			406		
	进料*	STO	STB	WLP	STO	STB	WLP	STO	STB	WLP
催化剂		比较催化剂								
API	19.7		26.5	27.1		27.3	28.0		29.3	30.6
密度, g/cc	0.936		0.896	0.892		0.891	0.887		0.880	0.873
STB 或 STO, 归一 化的重量%*		3.1	96.9		4.5	95.5		9.1	90.9	
[0220] Simdist (重 量%), °F										
0.5	509	185	481	185	169	471	166	138	462	138
5	617	245	561	524	234	553	497	215	533	399
10	656	283	605	582	272	597	564	234	576	491
30	745	374	710	700	364	705	691	323	688	653
50	807	422	781	759	417	778	753	388	767	727
70	869	459	846	824	458	844	821	434	835	804
90	953	510	936	905	507	938	905	486	929	892
95	991	547	975	934	536	980	935	510	969	922
99.5	1076	649	1065	1065	629	1110	1097	609	1066	1055

[0221] *归一化的重量% = 产品重量/进料重量 × 100

[0222] 表6B

催化剂温度		710°F/376.7°C			720°F/382.2°C			735°F/390.6°C		
运行时间, 小时		164			284			404		
	进料*	STO	STB	WLP	STO	STB	WLP	STO	STB	WLP
催化剂		示例性催化剂 A								
API	19.7	35.8	28.6		37.4	29.2		39.3	31.3	
密度, g/cc	0.936	0.846	0.884		0.838	0.881		0.828	0.869	
STB 或 STO, 归一 化的重量%*		4.6	95.4		7.1	92.9		10.2	89.8	
[0223] Simdist (重 量%), °F										
0.5	509	181	456	181	154	445	157	141	438	154
5	617	243	546	492	216	532	442	214	519	388
10	656	279	592	557	252	578	519	242	563	475
30	745	364	702	686	338	692	666	324	679	639
50	807	416	776	749	396	770	735	385	760	717
70	869	467	842	819	444	838	810	433	829	796
90	953	554	933	901	526	930	895	512	925	886
95	991	599	972	930	572	969	925	558	964	917
[0224] 99.5	1076	696	1062	1062	678	1059	1059	672	1056	1045

[0225] *归一化的重量% = 产品重量/进料重量 × 100

[0226] 选择在催化剂的BSU测试中使用的石油原料,因为它表现出较低的VI、较高的粘度和较高的芳烃加S化合物含量,所有这些都期望进行改进。鉴于BSU测试结果,已经做出了以下结论和观察结果:

[0227] 1. 在使用示例性催化剂A的运行条件中的每种运行条件下,STB产物VI更高,并且粘度和总芳烃含量更低,这两个都是期望的结果。

[0228] 2. 随着催化剂浓度升高,STB产物VI增加并且粘度和总芳烃含量降低;也是期望的。

[0229] 3. 在这些运行条件中的每种运行条件下,使用示例性催化剂A时至700°F的加氢裂化转化率高于比较催化剂的加氢裂化转化率,这显然是优势。

[0230] 4. 与比较催化剂相比,示例性催化剂A导致更高的表观转化率以及因此更低的STB产物芳烃含量,以及更高的链烷烃和环烷烃含量。

[0231] 5. 在运行条件中的每种运行条件下,示例性催化剂A和示例性催化剂B表现出比比较催化剂更高的HDN/HDS活性。

[0232] 另选实施方案

[0233] 以下枚举的段落说明本发明的各种和另选实施方案:

[0234] 1. 一种负载型催化剂,该负载型催化剂包含至少一种来自元素周期表第6族,或者称为第VIB族的金属,至少一种来自元素周期表第8族、第9族或第10族,或者称为第VIII族族的金属,并且任选地包含磷;

[0235] 其中作为氧化物计并基于该催化剂组合物的总重量,该第6族金属构成约30重量%至约45重量%的金属组分,并且第6族和第8族、第9族或第10族或它们的混合物的总量构成约35重量%至约55重量%的金属组分;

[0236] 其中这些金属和当存在时的磷负载在多孔无机氧化物载体或支撑物上和/或内,该支撑物在掺入这些金属和当存在时的磷之前具有约0.8cc/g至约1.5cc/g的总孔体积(TPV)并且具有:

[0237] (a) 在直径为100埃(Å)(10nm)至200埃(Å)(20nm)的孔中等于或大于约25%至约75%的TPV;

[0238] (b) 在直径为200Å(20nm)至小于1000Å(100nm)的孔中大于约15%至小于约30%的TPV;

[0239] (c) 在直径为等于或大于1000Å(100nm)至30,000Å(3,000nm)的孔中等于或大于10%至小于30%的TPV;并且

[0240] 其中该负载型催化剂具有:

[0241] (d) 在直径为100Å(10nm)至200Å(20nm)的孔中等于或大于约35%至约60%的TPV;

[0242] (e) 在直径为200Å(20nm)至小于1000Å(100nm)的孔中大于约15%至小于约30%的TPV;

[0243] (f) 在直径为等于或大于1000Å(100nm)至30,000Å(3,000nm)的孔中等于或大

于10%至小于30%的TPV;并且

[0244] 其中孔性质和含量是使用汞孔隙率测定法测量的。

[0245] 2.如段落1所述的负载型催化剂,其特征还在于,该支撑物表现出等于或大于110Å (11nm)并且等于或小于约170Å (17nm)的d50,或者该负载型催化剂表现出等于或大于约125Å (12.5nm)并且等于或小于约210Å (21nm)的d50。

[0246] 3.如段落1所述的负载型催化剂,其特征还在于,该负载型催化剂的大于约17%至小于约28%的TPV在直径为200Å (20nm)至小于1000Å (100nm)的孔中。

[0247] 4.如段落1所述的负载型催化剂,其特征还在于,该负载型催化剂的等于或大于约12%至小于约28%的TPV在直径等于或大于1000Å (100nm)至30,000Å (3,000nm)的孔中。

[0248] 5.如段落4所述的负载型催化剂,其特征还在于,等于或大于约15%至小于约25%的该TPV在直径等于或大于1000Å (100nm)至30,000Å (3,000nm)的孔中。

[0249] 6.如段落1所述的负载型催化剂,其特征还在于,约40%至约55%的该TPV在直径为100Å (10nm)至200Å (20nm)的孔中。

[0250] 7.如段落1所述的负载型催化剂,其中该支撑物选自二氧化硅、硅胶、二氧化硅-氧化铝、氧化铝、具有分散在其中的二氧化硅-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、二氧化钛、二氧化钛-氧化铝、氧化锆、氧化硼、岩层、高岭土、硅酸镁、碳酸镁、氧化镁、氧化铝、沉淀氧化铝、活性氧化铝、铝土矿、硅藻土、浮石、天然粘土、合成粘土、阳离子粘土或阴离子粘土,或它们的混合物。

[0251] 8.如段落1所述的负载型催化剂,其特征还在于,第6族金属是钼并且第8族、第9族或第10族金属选自由以下组成的组:钴、镍以及它们的混合物。

[0252] 9.如段落8所述的负载型催化剂,该负载型催化剂进一步包含磷。

[0253] 10.如段落1所述的负载型催化剂,该负载型催化剂可用于选自由以下组成的组中的至少一种方法中:

[0254] (I)对石油进料进行加氢加工;

[0255] (II)石油原料的加氢裂化(HCR);

[0256] (III)石油原料的加氢脱芳构化(HDA);

[0257] (IV)石油原料的加氢脱硫(HDS);

[0258] (V)石油原料的加氢脱氮(HDN);

[0259] (VI)石油原料的加氢脱金属(HDM);和

[0260] (VII)对装料烃进料或石油原料进行加氢处理,该装料烃原料或石油原料含有沸点高于600°F (315.6°C)的组分和至少一种选自由以下组成的组中的组分:含硫化合物、含氮化合物、含金属化合物、沥青质、碳残留物、沉积物前体,以及它们的混合物。

[0261] 11.如段落10所述的负载型催化剂,其中该催化剂已经预浸渍、成型、干燥并且煅烧。

[0262] 12.如段落10所述的负载型催化剂,该负载型催化剂进一步表现出等于或大于约120Å (12nm)并且等于或小于约200Å (20nm)的d50。

[0263] 13.一种用于处理包含链烷烃、芳烃和环烷烃组分中的至少一者的烃原料以生产

经处理的产物的方法,该方法选自由以下组成的组:

[0264] (I) 加氢脱金属、加氢脱氮、加氢脱硫和加氢裂化,该方法包括使该原料在至少一个反应器中与氢气在加氢裂化条件下与如段落1所述的负载型催化剂接触,以及回收产物;

[0265] (II) 对该烃进料进行加氢处理,该烃进料含有沸点高于1000°F (537.8°C)的组分和至少一种选自由以下组成的组的组分:含硫化合物、含氮化合物、含金属化合物、沥青质、碳残留物、沉积物前体以及它们的混合物,该加氢处理包括在等温或基本上等温加氢处理条件下使该进料与氢气和段落1的负载型催化剂接触,以及回收经处理的产物;

[0266] (III) 对具有表现出高于600°F (315.6°C)的沸点的组分的该烃进料进行加氢转化以形成表现出低于约600°F (315.6°C)的沸点的组分的比例增大的产物,该加氢转化包括在等温或基本上等温的加氢处理条件下使该进料与氢气和段落1的负载型催化剂接触,以及回收所述产物;和

[0267] (IV) 对该进料进行加氢转化,该加氢转化包括使包含烃油的该进料与氢气和段落1的负载型催化剂在高于约600°F (315.6°C)的升高温度和高于约500p.s.i.g. (3.44MPa)的压力的条件下接触,以及回收产物。

[0268] 14. 如段落13所述的方法,其中与该未处理的烃原料相比,处理后的该回收产物表现出降低的芳烃组分含量、增加的链烷烃组分含量、降低的粘度和增加的粘度指数中的至少一者。

[0269] 15. 一种用于制备在选自由以下组成的组中的至少一种方法中使用的催化剂的方法:

[0270] (I) 对石油原料进行加氢加工;

[0271] (II) 石油原料的加氢裂化(HCR);

[0272] (III) 石油原料的加氢脱芳构化(HDA);

[0273] (IV) 石油原料的加氢脱硫(HDS);

[0274] (V) 石油原料的加氢脱氮(HDN);

[0275] (VI) 石油原料的加氢脱金属(HDM);和

[0276] (VII) 对装料烃进料进行加氢处理,该装料烃进料含有沸点高于600°F (315.6°C)的组分和至少一种选自由以下组成的组中的组分:含硫化合物、含氮化合物、含金属化合物、沥青质、碳残留物、沉积物前体,以及它们的混合物;

[0277] 该方法包括用水溶液浸渍多孔无机氧化物支撑物,该水溶液包含至少一种选自由元素周期表第6族,或者称为第VIB族的化合物组成的组的催化剂或催化剂前体,和至少一种选自由元素周期表第8族、第9族或第10族,或者称为第VIII族的化合物组成的组的催化剂或催化剂前体,并且任选地包含含磷化合物和至少一种有机螯合化合物,该第VIB族和第VIII族以及磷化合物在含氧气氛存在下可热分解或可氧化成它们对应的氧化物,然后干燥和煅烧所得经浸渍的支撑物,该支撑物通过以下步骤制备:

[0278] (A) 将含氧化铝的粉末与水 and 任选的硝酸混合以形成潮湿混合物;

[0279] (B) 使该潮湿混合物成形以形成适用于加氢加工反应器的载体颗粒;并且

[0280] 该载体包含多孔氧化铝,该多孔氧化铝具有约0.6cc/g至约1.1cc/g的总孔体积(TPV)和对应于通过汞孔隙率测定法测量的值的以下孔径分布和孔含量:

[0281] 该支撑物包含多孔无机氧化物,该多孔无机氧化物具有约0.8cc/g至约1.5cc/g的

总孔体积(TPV)和对应于使用汞孔隙率测定法测量的值的以下孔径分布和孔含量:

[0282] (i)在直径为**100Å** (10nm)至**200Å** (20nm)的孔中等于或大于25%至45%的TPV;

[0283] (ii)在直径为**200Å** (20nm)至小于**1000Å** (100nm)的孔中大于15%至小于30%的TPV;和

[0284] (iii)在直径等于或大于**1000Å** (100nm)至**30,000Å** (3,000nm)的孔中等于或大于10%至小于30%的孔体积。

[0285] 16.如段落15所述的方法,其中在用于制备支撑物的步骤(B)之后,(C)干燥和煅烧这些支撑物颗粒以形成煅烧丸粒。

[0286] 17.如段落15所述的方法,其中该水溶液含有有机螯合化合物,该有机螯合化合物选自乙酸、柠檬酸、酒石酸、草酸、马来酸、丙二酸、苹果酸、丁二醇、丙酮醛、乙醇醛、丁醛醇、酒石酸、乙二醇、丙二醇、甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、二甘醇、二丙二醇、三亚甲基二醇、三甘醇、三丁二醇、四甘醇、四戊二醇、聚乙二醇、乙二醇单丁醚、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、二甘醇单丙醚和二甘醇单丁醚,以及它们的混合物。

[0287] 18.如段落17所述的方法,其中该有机螯合化合物包括柠檬酸。

[0288] 19.如段落15所述的方法,其中步骤(A)中的该含氧化铝粉末是二氧化硅-氧化铝。

[0289] 20.一种多孔无机氧化物载体或支撑物,该多孔无机氧化物载体或支撑物具有约0.8cc/g至约1.5cc/g的总孔体积(TPV)并且具有:

[0290] (a)在直径为100埃(Å) (10nm)至**200Å** (20nm)的孔中等于或大于约25%至约45%的TPV;

[0291] (b)在直径为**200Å** (20nm)至小于**1000Å** (100nm)的孔中大于约15%至小于约30%的TPV;

[0292] (c)在直径为**1000Å** (100nm)至**30,000Å** (3,000nm)的孔中等于或大于10%至小于30%的TPV。

[0293] 21.如段落20所述的多孔无机氧化物载体或支撑物,其中该支撑物选自二氧化硅、硅胶、二氧化硅-氧化铝、氧化铝、具有分散在其中的二氧化硅-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、二氧化钛、二氧化钛-氧化铝、氧化锆、氧化硼、岩层、高岭土、硅酸镁、碳酸镁、氧化镁、氧化铝、沉淀氧化铝、活性氧化铝、铝土矿、硅藻土、浮石、天然粘土、合成粘土、阳离子粘土或阴离子粘土,或它们的混合物。

[0294] 22.如段落20所述的多孔无机氧化物载体或支撑物,其中该支撑物表现出等于或大于**110Å** (11nm)并且等于或小于约**170Å** (17nm)的d50。

[0295] 23.如段落20所述的多孔无机氧化物载体或支撑物,该多孔无机氧化物载体或支撑物的使用BET技术通过氮吸附测定的总表面积为约185m²/g多至约425m²/g。

[0296] 24.如段落20所述的多孔无机氧化物载体或支撑物,其具有使用汞渗透法测量的直径小于**200Å** (20nm)的大于约55%至约75%的孔。

[0297] 25.如段落20所述的多孔无机氧化物载体或支撑物,该多孔无机氧化物载体或支撑物包含Al₂O₃和SiO₂,具有约85重量%至约98重量%的Al₂O₃和约15重量%至约2重量%的SiO₂。

[0298] 本文所述的所有文献均以引用方式并入本文,包括任何专利申请和/或测试规程。在前面的说明书中已经描述了本发明的原理、优选实施方案和操作模式。

[0299] 此外,在说明书或权利要求书中所列举的任何数值范围,诸如代表一组特定的性质、测量单位、条件、物理状态或百分比的数值范围,旨在通过引用或以其他方式将落入这样的范围内的任何数值(包括在如此列举的任何范围内的任何数值子集)在字面上明确地并入本文中。例如,每当公开具有下限 R_L 和上限 R_U 的数值范围时,具体公开了落入该范围内的任何数值 R 。特别地,具体公开了在该范围内的以下数值 R :

$$[0300] \quad R = R_L + k(R_U - R_L),$$

[0301] 其中 k 是范围从1%至100%的变量,增量为1%,例如 k 是1%、2%、3%、4%、5%……50%、51%、52%……95%、96%、97%、98%、99%或100%。此外,还具体公开了如上计算的由 R 的任何两个值表示的任何数值范围。

[0302] 尽管已经参考特定实施方案描述了本发明,但是应当理解,这些实施方案仅仅是对本发明的原理和应用的说明。因此,应当理解,在不脱离由所附权利要求限定的本发明的精神和范围的情况下,可以对示例性实施例进行许多修改,并且可以设计其他布置。本公开不限于在本申请中描述的特定实施方案。可以进行许多修改和变型,而不偏离其精神和范围,这对于本领域技术人员来说是明显的。除了本文所列举的那些之外,本公开范围内的功能上等同的方法和组合物对于本领域技术人员而言根据前述描述将是明显的。此类修改和变型旨在落入所附权利要求的范围内。本公开仅受所附权利要求书的条款以及这些权利要求所享有的等同物的全部范围的限制。应当理解,本公开不限于特定方法、试剂、化合物、组合物或生物系统,它们当然也可变化。还应当理解,本文所用的术语仅用于描述特定实施方案的目的,并不旨在进行限制。

[0303] 本文中说明性描述的实施方案可以适当地在缺少本文中未具体公开的任何个或多个要素、一个或多个限制的情况下实践。因此,例如,术语“包含”、“包括”、“含有”等应被广泛且无限制地理解。另外,本文所采用的术语和表达已被用作描述而非限制的术语,并且在此类术语和表达的使用中无意排除所示出和描述的特征或其部分的任何等同物,但是认识到在所要求保护的技术的范围内各种修改是可能的。另外,短语“基本上由……组成”将被理解为包括具体列举的那些元素和不实质上影响所要求保护的技術的基本和新颖特性的那些另外的元素。短语“由……组成”不包括任何未指定的要素。

[0304] 首字母缩略词

[0305]

首字母缩略词	含义
API	美国石油学会
AQ、LAQ	不对称四叶
BET	布鲁诺_埃米特-特勒
BSU	实验室规模装置
CBD	压实堆积密度
HCGO	重质焦化瓦斯油
HCR	加氢裂化
HDA	加氢脱芳构化
HDM	加氢脱金属

HDN	加氢脱氮
HDS	加氢脱硫
HDT	加氢处理
HPS1	高压分离器#1
LOI	烧失量
MU	组成
P/N/A	链烷烃/环烷烃/芳烃
PSD	孔径分布
PV	孔体积
SSA	比表面积
STB	汽提塔塔底物
STO	汽提塔塔顶物
TIV	总压入体积
TPV	总孔体积
VI	粘度指数
Vis	粘度
VGO	真空瓦斯油
WLP	全液体产物

[0306] 其他实施方案在以下权利要求书中阐述。

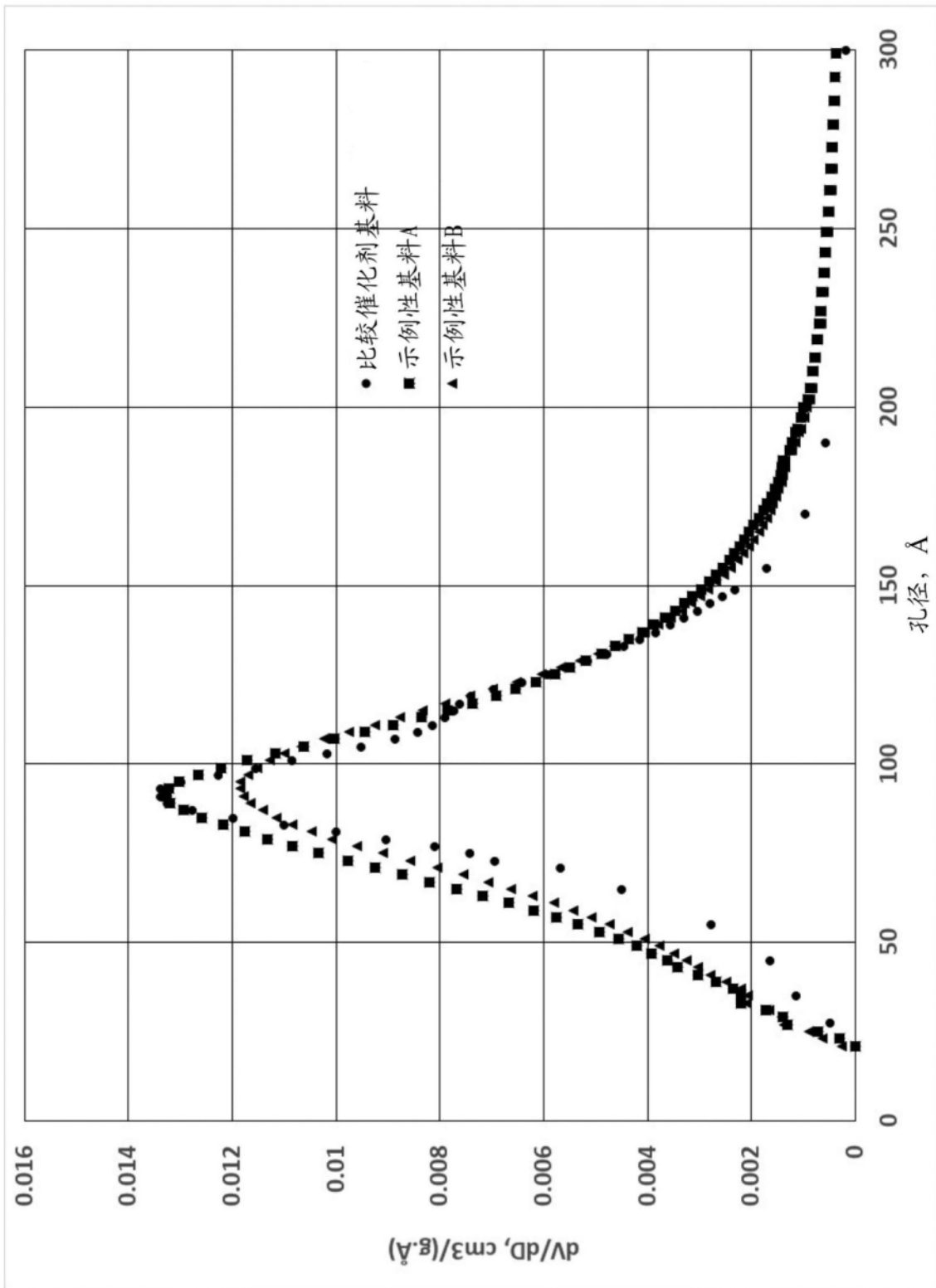


图1A

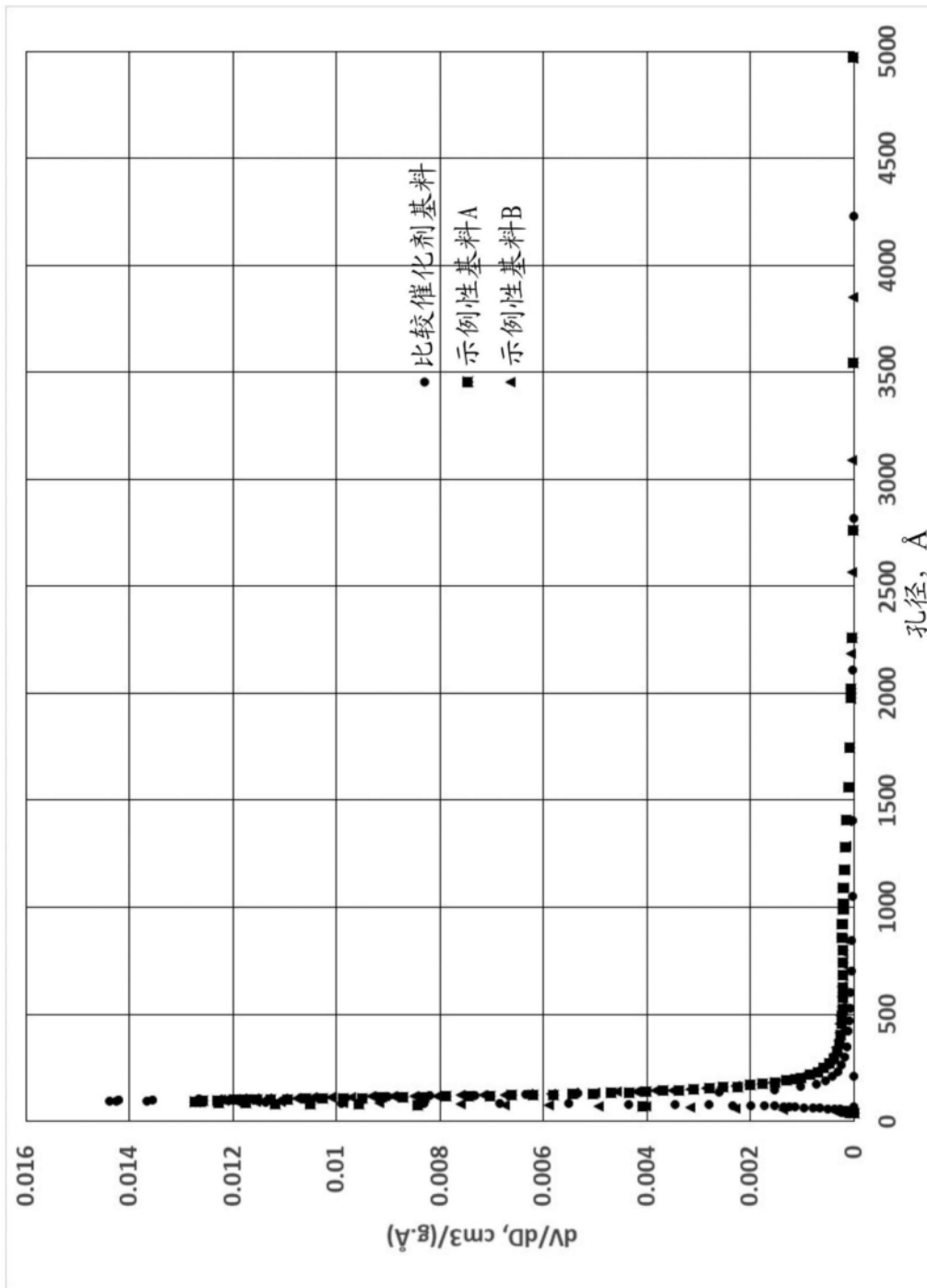


图1B

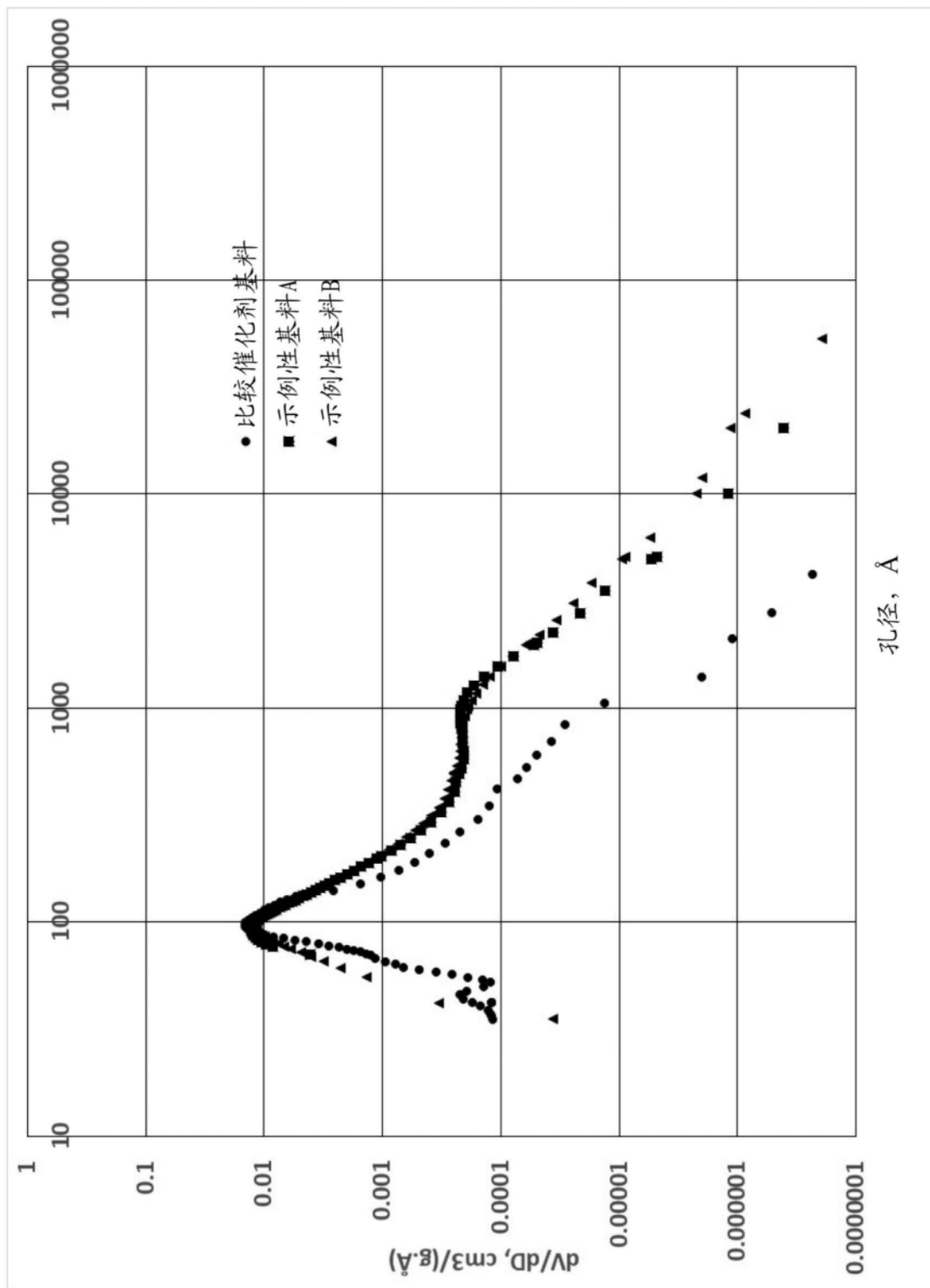


图1C

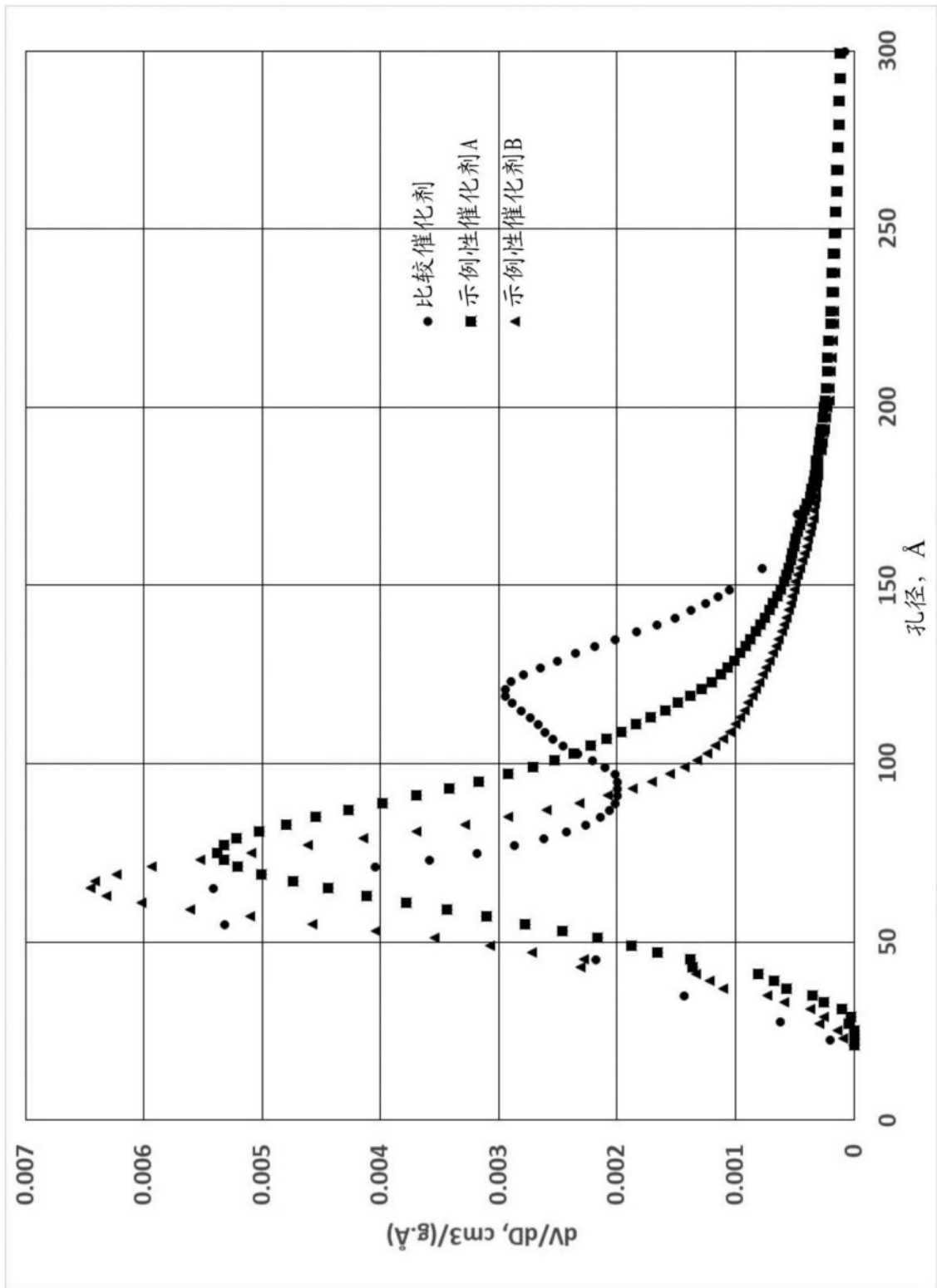


图2A

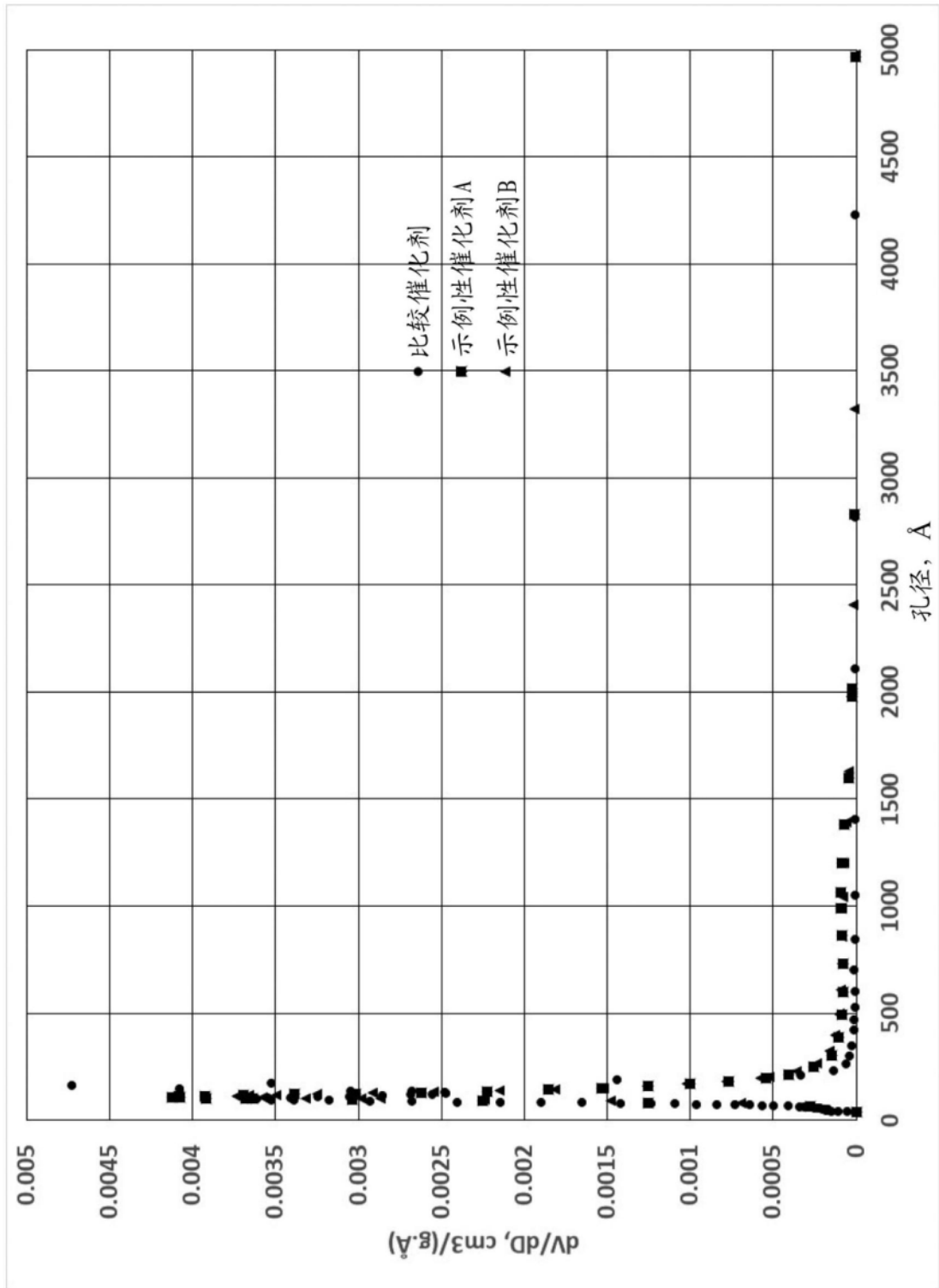


图2B

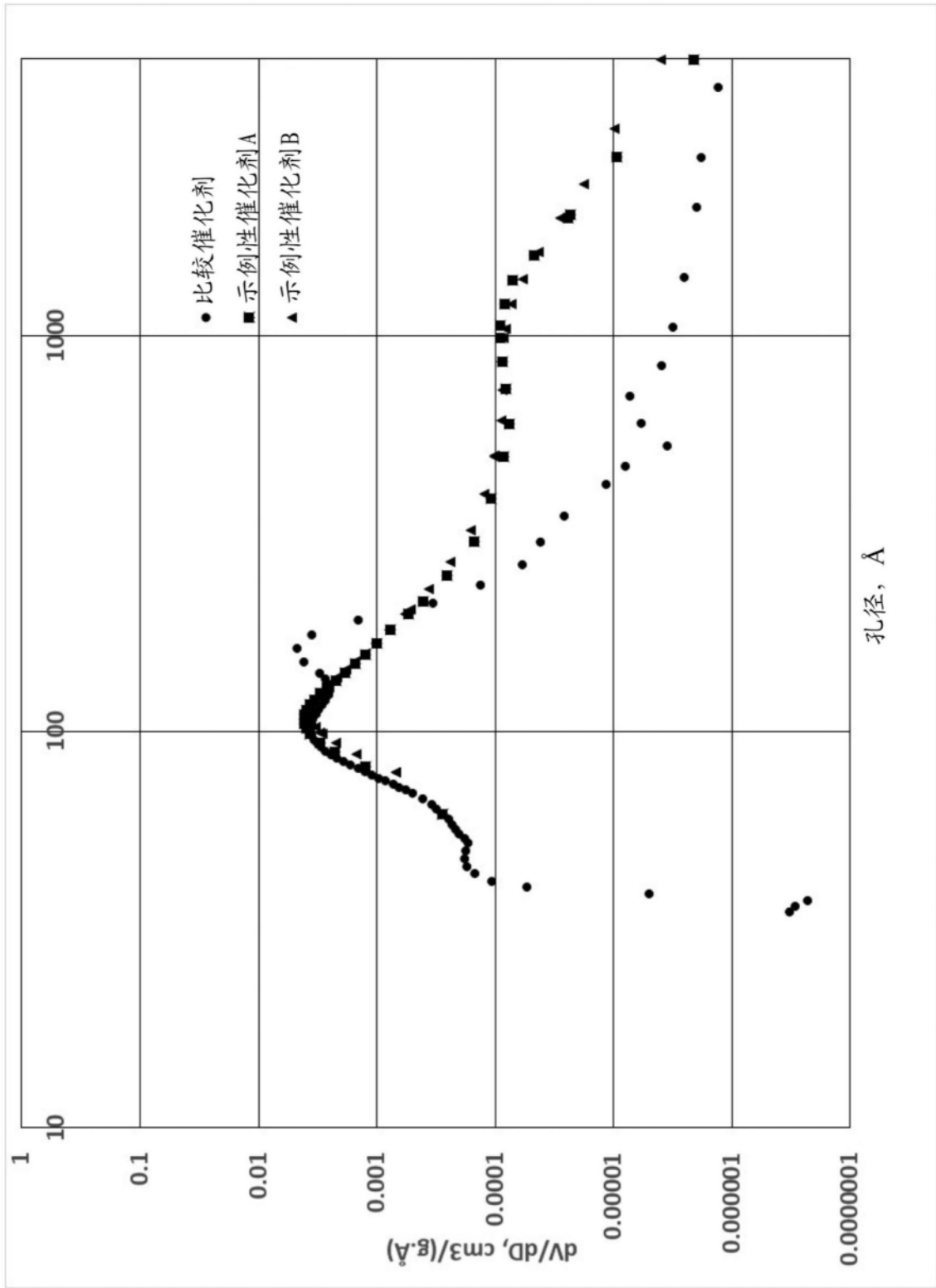


图2C

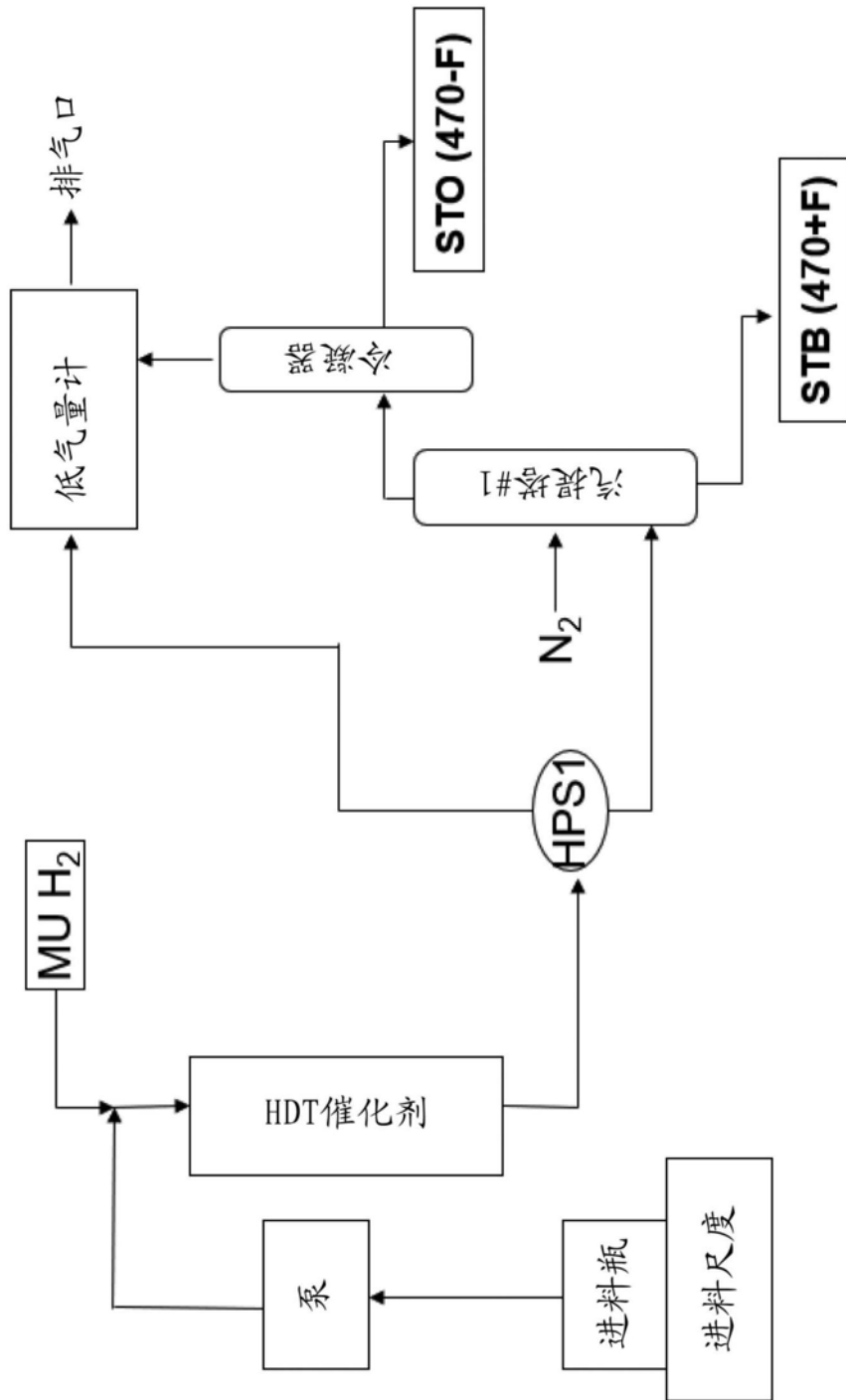


图3

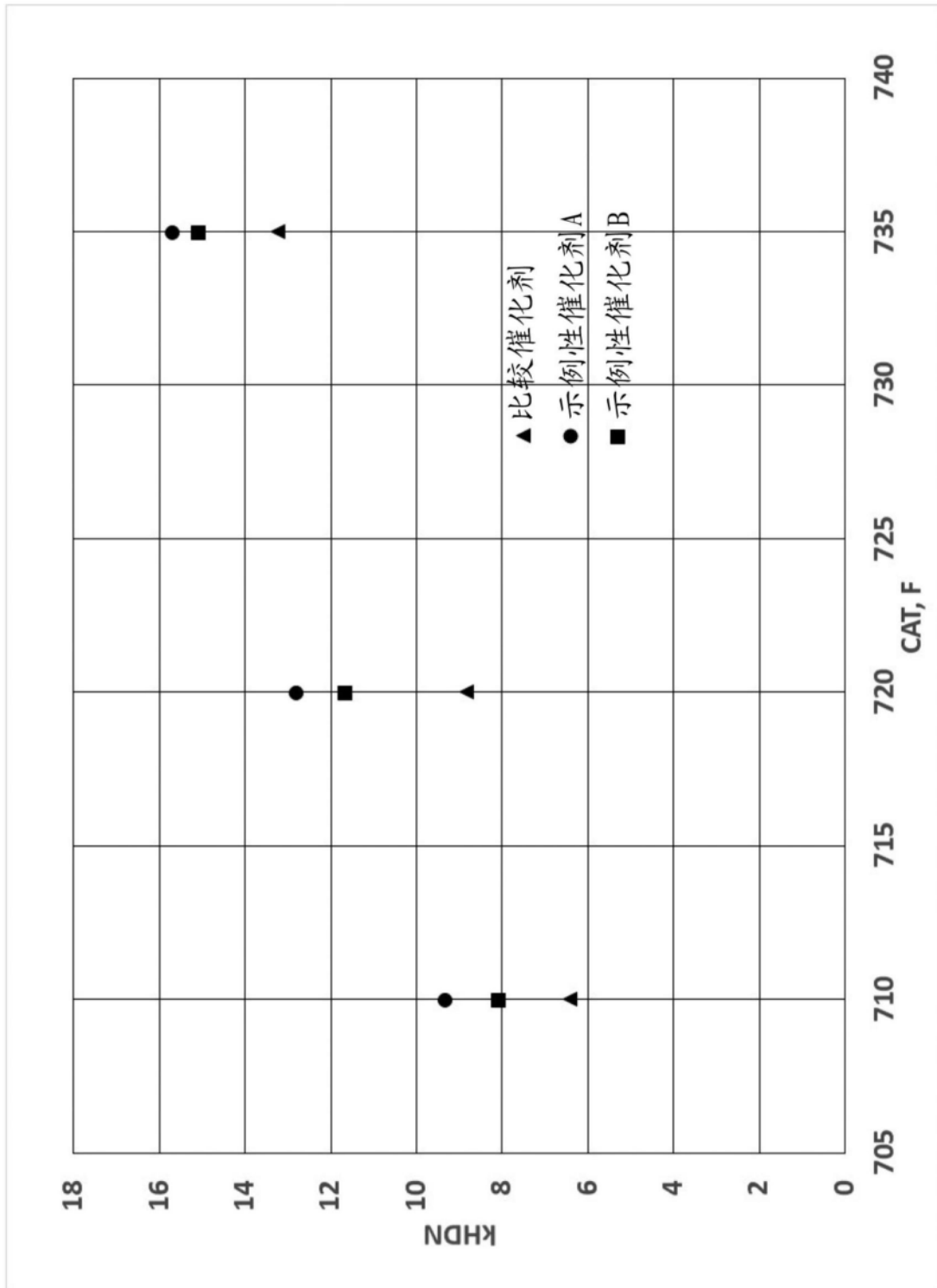


图4A

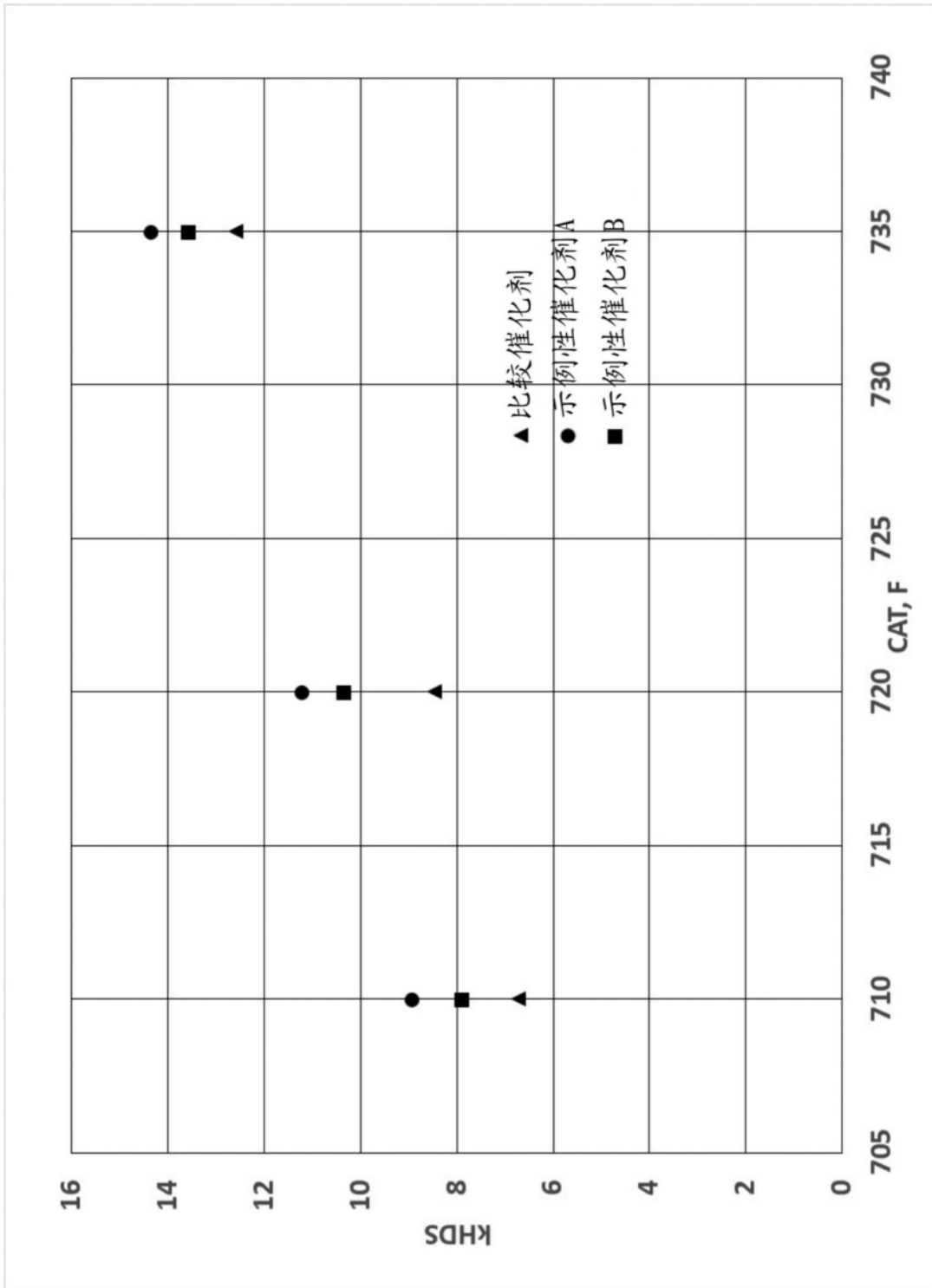


图4B

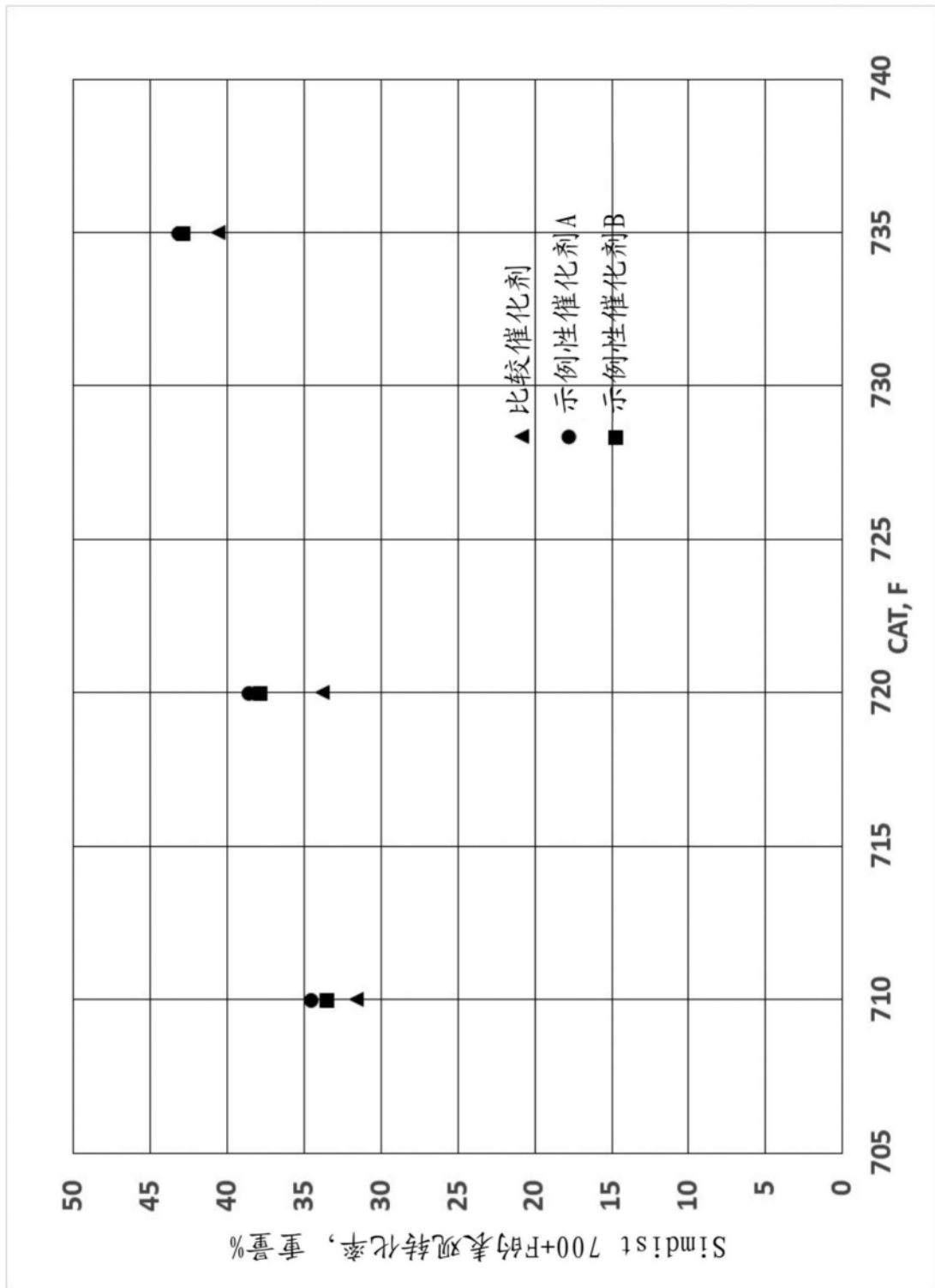


图4C

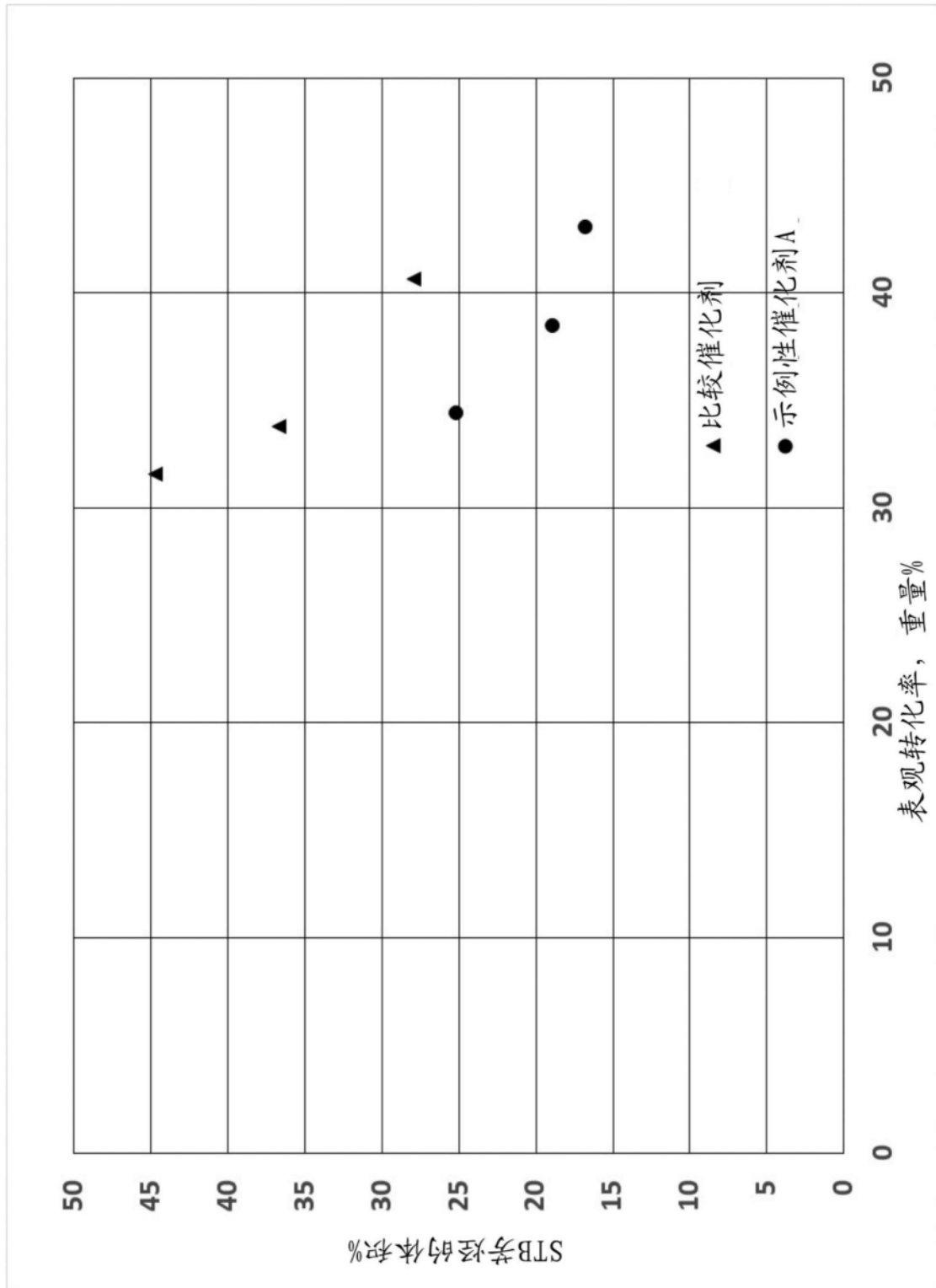


图5A

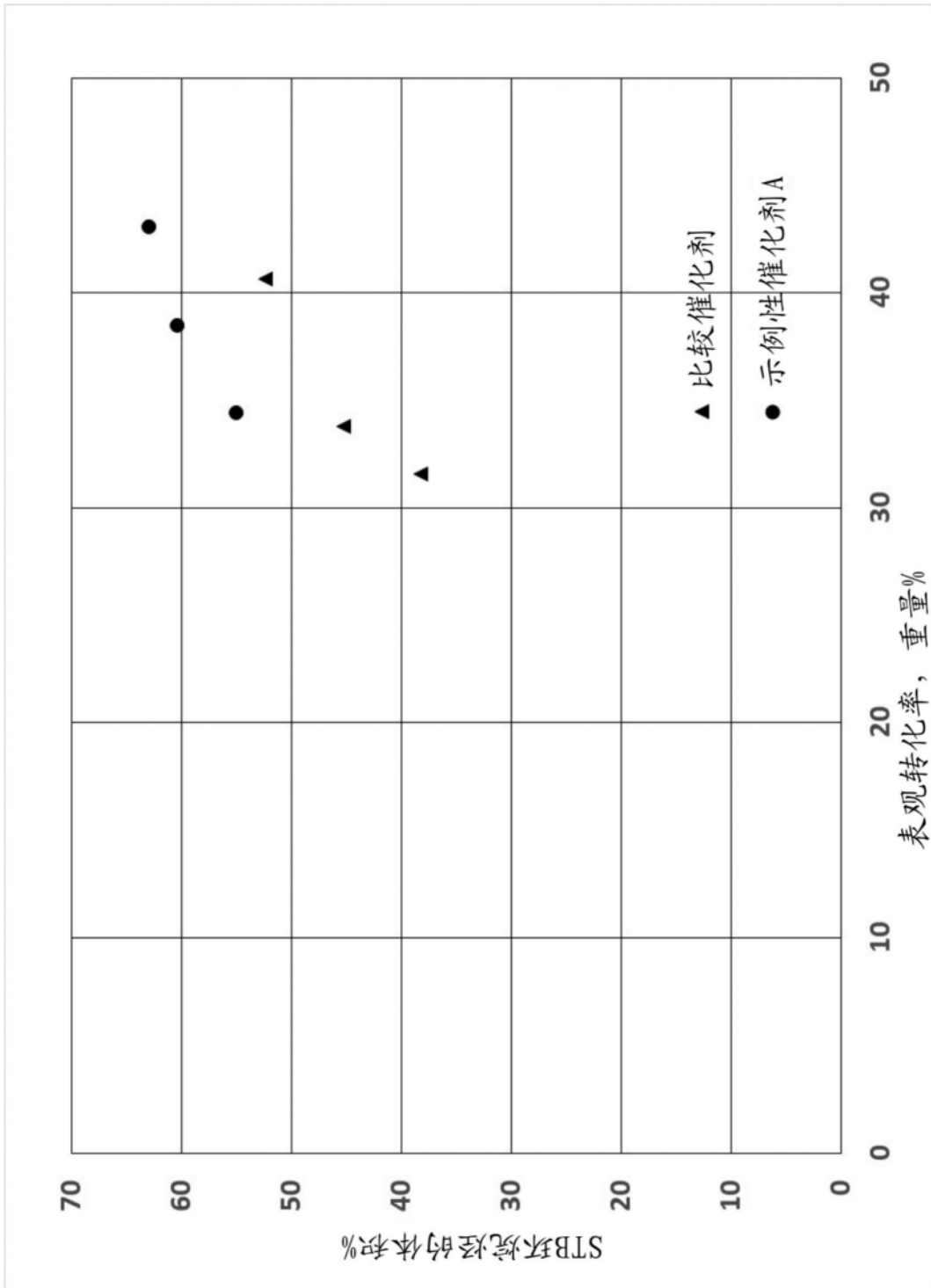


图5B

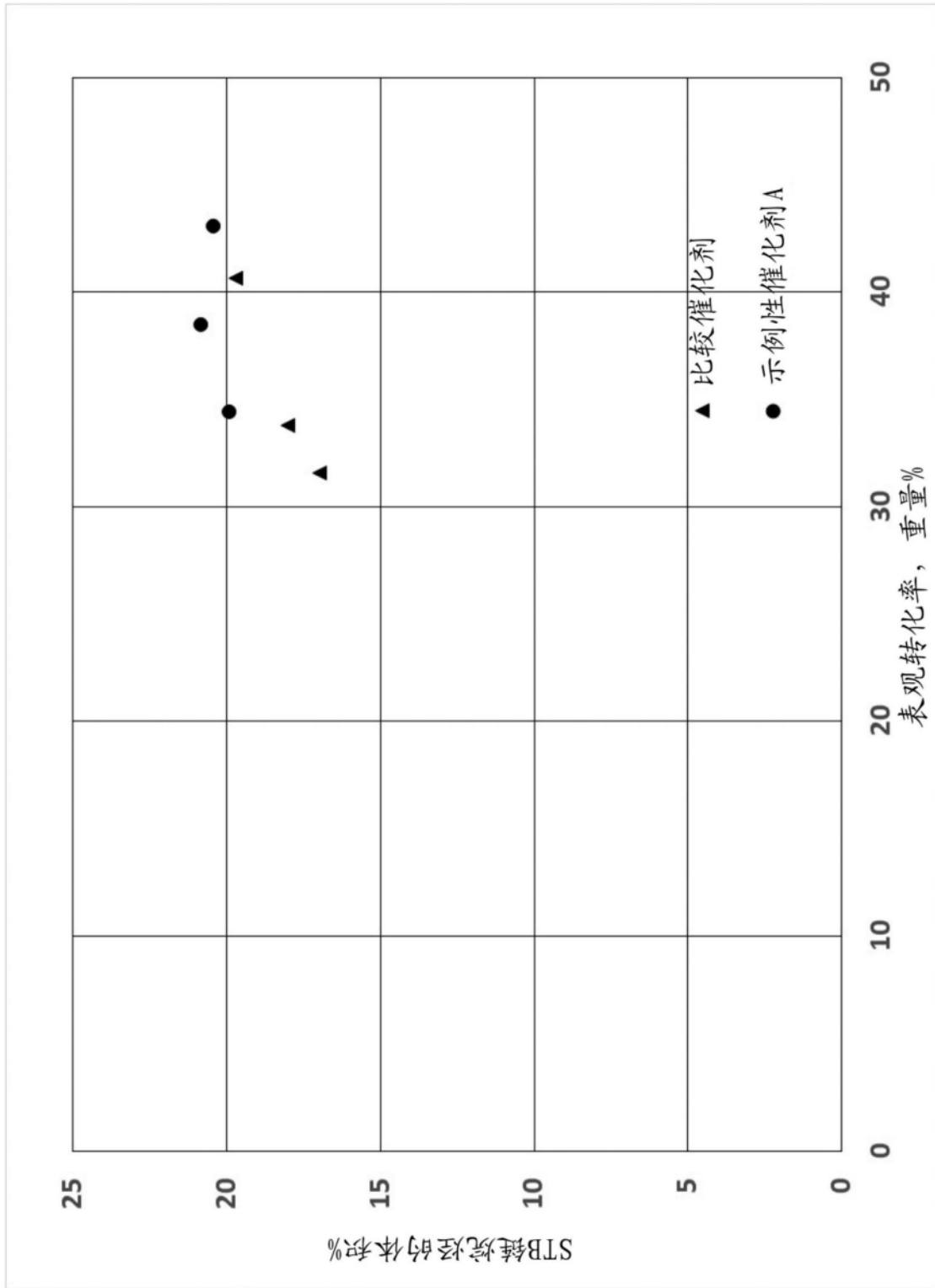


图5C