



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102176970 B

(45) 授权公告日 2013. 06. 19

(21) 申请号 200980139757. 6

B01J 29/70 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 07. 29

C01B 39/46 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C10G 45/08 (2006. 01)

08/04562 2008. 08. 08 FR

C10G 47/20 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2011. 04. 07

US 5207893 , 1993. 05. 04, 实施例 .

(86) PCT申请的申请数据

EP 1702888 A1, 2006. 09. 20, 实施例 .

PCT/FR2009/000942 2009. 07. 29

EP 1953118 A1, 2008. 08. 06, 实施例 .

(87) PCT申请的公布数据

审查员 马剑峰

W02010/015736 FR 2010. 02. 11

(73) 专利权人 IFP 新能源公司

地址 法国吕埃-马迈松

(72) 发明人 E·吉永 L·西蒙

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 黄念 林森

(51) Int. Cl.

B01J 29/035 (2006. 01)

B01J 29/04 (2006. 01)

C01B 39/48 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书18页

(54) 发明名称

基于 IZM-2 沸石的催化剂和含烃进料的加氢
转化 / 加氢裂化的方法

(57) 摘要

本发明涉及包含至少一种 IZM-2 沸石、至少一种无定形基体、至少一种选自元素周期表第 VIB 族和第 VIII 族的除铂和钨之外的加氢-脱氢元素。该催化剂还任选地包含受控量的至少一种选择磷、硼和硅的掺杂元素, 任选地至少一种选自元素周期表的第 VB 族的元素, 和任选地第 VIIA 族元素。本发明还涉及使用这种催化剂的加氢裂化和加氢处理方法。

1. 催化剂,其包含:

- 包含至少一种结晶 IZM-2 固体的载体,该固体具有至少包括在以下表中列出的射线的 X 射线衍射图:

2 θ (°)	dhkl(A)	Irel	2 θ (°)	dhkl(A)	Irel
5.07	17.43	ww	19.01	4.66	ww
7.36	12.01	ss	19.52	4.54	ww
7.67	11.52	ss	21.29	4.17	m
8.78	10.07	s	22.44	3.96	w
10.02	8.82	ww	23.10	3.85	mw
12.13	7.29	ww	23.57	3.77	w
14.76	6.00	ww	24.65	3.61	ww
15.31	5.78	ww	26.78	3.33	w
15.62	5.67	ww	29.33	3.04	ww
16.03	5.52	ww	33.06	2.71	ww
17.60	5.03	ww	36.82	2.44	ww
18.22	4.87	ww	44.54	2.03	ww

- 其中 ss= 非常强 ;s= 强 ;m= 中等 ;mw= 中等弱 ;w= 弱 ;ww= 非常弱,

并且具有基于无水碱、按照氧化物摩尔、由以下通式表示的化学组成: $XO_2:aY_2O_3:bM_{2/n}O$, 其中 X 表示至少一种四价元素, Y 表示至少一种三价元素和 M 是至少一种化合价 n 的碱金属和 / 或碱土金属, a 和 b 分别地表示 Y_2O_3 和 $M_{2/n}O$ 的摩尔数, a 为 0-0.5 和 b 为 0-1, 和

- 活性相,其包含至少一种来自周期表的第 VIB 族的加氢-脱氢元素和 / 或至少一种非贵重第 VIII 族的加氢-脱氢元素,所述催化剂是硫化物相催化剂。

2. 根据权利要求 1 的催化剂,其中 X 为硅。

3. 根据权利要求 1 或权利要求 2 的催化剂,其中 Y 是铝。

4. 根据权利要求 1-2 之一的催化剂,其中第 VIB 族金属的质量含量为相对于催化剂的总质量的 0.1-40 重量 %。

5. 根据权利要求 1-2 之一的催化剂,其中非贵重第 VIII 族金属的质量含量为相对于催化剂的总质量的 0-25 重量 %。

6. 根据权利要求 1-2 之一的催化剂,其中第 VIB 族元素选自钨和钼,其单独地或以混合物形式使用。

7. 根据权利要求 1-2 之一的催化剂,其中第 VIII 族非贵重元素选自钴和镍,其单独地或以混合物形式使用。

8. 根据权利要求 1-2 之一的催化剂,其中所述催化剂还包含氧化物类型的无定形的或者较差结晶的多孔无机粘合剂。

9. 使用根据权利要求 1-8 之一的催化剂的含烃进料的加氢裂化方法和 / 或加氢转化方法。

10. 根据权利要求 9 的加氢裂化和 / 或加氢转化方法,其中它根据所谓的一步方法进行实施。

11. 根据权利要求 9 的加氢裂化和 / 或加氢转化方法,其中它根据所谓的两步方法进行实施。

12. 使用根据权利要求 1-8 之一的催化剂的含烃进料的加氢处理方法。

13. 根据权利要求 9-12 之一的方法,其中它在氢存在时、在高于 200°C 的温度、在高于

1MPa 的压力下,在为 $0.1-20\text{h}^{-1}$ 的空速进行操作,引入的氢的量使得以体积计的升氢 / 升烃比率为 80-5000 1/1。

14. 根据权利要求 9-12 之一的方法,其中含烃进料选自从催化裂化装置获得的轻瓦斯油、常压馏出物、真空馏出物、来源于润滑油基油的芳族萃取装置的或者通过润滑油基油的溶剂脱蜡获得的进料、来源于 ARs(常压渣油)和 / 或 RUVs(真空渣油)和 / 或脱沥青油的固定床或者沸腾床脱硫或者加氢转化的方法的馏出物,脱沥青油,它们是单独的或混合物形式。

基于 IZM-2 沸石的催化剂和含烃进料的加氢转化 / 加氢裂化的方法

[0001] 本发明涉及包含至少一种 IZM-2 结晶固体的载体和包含至少一种来自周期表第 VIB 族和 / 或非贵重的第 VIII 族的加氢 - 脱氢元素的活性相的催化剂,所述催化剂是硫化物相催化剂。

[0002] 本发明还涉及使用这种催化剂的加氢裂化、加氢转化法和加氢处理的方法。

[0003] 特别地,本发明涉及含烃进料的加氢裂化,该进料包含例如芳族的和 / 或烯属的和 / 或环烃的和 / 或链烷的化合物 (不包括通过费 - 托法获得的进料) 并任选地包含金属和 / 或氮和 / 或氧和 / 或硫。

[0004] 加氢裂化方法的目的主要是制备燃料,即,具有 27-150°C 沸点的汽油馏分、具有 150-250°C 沸点的煤油馏分和 250-380°C 沸点的瓦斯油馏分。

现有技术

[0005] 重质石油馏分的加氢裂化是非常重要的精炼工艺,其可以从过剩的较不能增值的重质进料制备精炼厂寻求的更轻馏分 (如汽油、航空煤油和轻质瓦斯油) 以使它的制备适应需求的结构。某些加氢裂化方法还能够获得为油提供优异基油的高度纯化的渣油。关于催化裂化,催化加氢裂化的益处是提供具有很好质量的中间馏分、航空煤油和瓦斯油。相反地,产生的汽油具有比从催化裂化获得的汽油低得多的辛烷值。

[0006] 加氢裂化是它的灵活性来自三个主要要素 (所使用的操作条件、采用的催化剂的类型和含烃进料的加氢裂化可以在 1 个或 2 个步骤中进行的事实) 的方法。

[0007] 用于加氢裂化方法中的加氢裂化催化剂全部是使酸功能与加氢功能结合的双功能类型。酸功能由载体提供,该载体表面积一般地为 $150-800\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 并且显示出表面酸度,如卤化 (特别地氯化或者氟化) 氧化铝、氧化硼和氧化铝的组合、无定形二氧化硅 - 氧化铝和沸石。加氢官能由一种或多种来自元素周期表第 VIB 族的金属或者由至少一种来自元素周期表第 VIB 族的金属和至少一种来自第 VIII 族的金属的缔合来提供。

[0008] 在两种官能 (酸功能和加氢功能) 之间的平衡是调节该催化剂的活性和选择性的参数之一。弱酸功能和强加氢功能提供较不活性的催化剂,其通常在高温 (高于或者等于 390-400°C) 下和在低进料空速 (用每单位体积的催化剂和每小时待处理的进料的体积表示的 HVV 通常小于或等于 2) 工作,但具有很好的对于中间馏分的选择性。相反地,强酸功能和弱加氢功能提供活性的但显示出较不好的中间馏分 (航空煤油和瓦斯油) 的选择性的催化剂。

[0009] 一种类型的传统加氢裂化催化剂基于适度酸性的无定形载体,如,例如二氧化硅 - 氧化铝。这些体系用于生产优质中间馏分和任选地油基。这些催化剂例如用于一步方法中。这些基于无定形载体的催化剂的缺点是它们的低活性。

[0010] 所述包含例如 FAU 结构类型的 Y 沸石的催化剂,或者包含例如 β 类型沸石的催化剂,对它们本身,显示出比二氧化硅 - 氧化铝更好的催化活性,但是显示出较低的中间馏分 (航空煤油和瓦斯油) 的选择性。

[0011] 由申请人对许多沸石和结晶微孔性固体和对加氢活性相进行的研究工作令人惊讶地引起发现：包含载体（包含至少一种结晶 IZM-2 固体）和活性相（包含至少一种来自周期表第 VIB 族和 / 或来自非贵重第 VIII 族的加氢 - 脱氢元素）、任选地至少一种基体、至少一种选自硼、硅和磷的掺杂元素、任选地至少一种来自元素周期表第 VB 族的元素（优选铌）、任选地第 VIIA 族元素（优选氟）的用于含烃进料加氢裂化的催化剂可以获得高的加氢裂化、加氢转化和加氢处理活性，即转化水平，其中所述催化剂是硫化物相催化剂。

[0012] 表征工艺

[0013] 该催化剂的总组成可以通过 X 射线荧光对粉状催化剂或者在催化剂的酸腐蚀之后通过原子吸收进行测定。

[0014] 应当注意到术语“直径”不唯一地指球形式或者挤出物形式，而更一般地指任何颗粒形式；实际上对其进行测量的颗粒的代表性长度被称为“直径”。

具体实施方式

[0015] 本发明涉及催化剂，其包含：

[0016] - 包含至少一种结晶 IZM-2 固体的载体，该固体具有至少包括在以下表中列出的射线的 X 射线衍射图：

[0017]

2 θ (°)	d _{hkl} (Å)	I _{rel}	2 θ (°)	d _{hkl} (Å)	I _{rel}
5.07	17.43	ww	19.01	4.66	ww
7.36	12.01	ss	19.52	4.54	ww
7.67	11.52	ss	21.29	4.17	m
8.78	10.07	s	22.44	3.96	w
10.02	8.82	ww	23.10	3.85	mw
12.13	7.29	ww	23.57	3.77	w
14.76	6.00	ww	24.65	3.61	ww
15.31	5.78	ww	26.78	3.33	w
15.62	5.67	ww	29.33	3.04	ww
16.03	5.52	ww	33.06	2.71	ww
17.60	5.03	ww	36.82	2.44	ww
18.22	4.87	ww	44.54	2.03	ww

[0018] - 其中 ss= 非常强；s= 强；m= 中等；mw= 中等弱；w= 弱；ww= 非常弱并且具有基于无水碱、按照氧化物摩尔、由以下通式表示的化学组成： $XO_2:aY_2O_3:bM_{2/n}O$ ，其中 X 表示至少一种四价元素，Y 表示至少一种三价元素和 M 是至少一种化合价 n 的碱金属和 / 或碱土金属，a 和 b 分别地表示 Y_2O_3 和 $M_{2/n}O$ 的摩尔数，a 为 0-0.5 和 b 为 0-1，和

[0019] - 活性相，其包含至少一种来自周期表第 VIB 族的加氢 - 脱氢元素和 / 或至少一种来自非贵重第 VIII 族的加氢 - 脱氢元素，所述催化剂是硫化物相催化剂。

[0020] 加氢裂化和加氢异构催化剂

[0021] 根据本发明，所述催化剂包含活性相，该活性相包含至少一种来自周期表第 VIB 族的加氢 - 脱氢元素和 / 或至少一种来自非贵重第 VIII 族的加氢 - 脱氢元素。

[0022] 优选地，本发明涉及包含至少一种选自来自周期表第 VIB 族的元素的加氢 - 脱氢元素的催化剂。

[0023] 优选地，所述催化剂包含 0.1-40 重量%，非常优选地 1.5-35 重量%，更优选地 3-25

重量 % 的质量含量 (相对于催化剂的总质量的重量 % 表示) 的一种或多种第 VIB 族金属。

[0024] 优选地, 本发明涉及包含至少一种选自来自周期表的非贵重第 VIII 族的元素的加氢 - 脱氢元素的催化剂。

[0025] 优选地, 所述催化剂包含 0-25 重量 %, 优选地 0.1-20 重量 %, 更优选地 0.1-15 重量 % 的质量含量 (以相对于催化剂的总质量的重量 % 表示) 的一种或多种第 VIII 族金属。

[0026] 该催化剂还可以有利地包含

[0027] - 0-20 重量 %, 优选地 0.1-15 重量 %, 更优选地 0.1-10 重量 % 的至少一种选自硅、硼和磷的掺杂元素 (不包括含在沸石的骨架中的硅), 和还任选地

[0028] - 0-60 重量 %, 优选地 0.1-50 重量 %, 更优选地 0.1-40 重量 % 的至少一种选自第 VB 族的元素, 优选铌, 和任选地

[0029] - 0-20 重量 %, 优选地 0.1-15 重量 %, 更优选地 0.1-10 重量 % 的至少一种选自第 VIIA 族的元素, 优选氟。

[0030] 优选地, 根据本发明的催化剂包含基于 IZM-2 沸石的载体和氧化物类型的多孔无机基体, 所述载体包含:

[0031] - 0.1-99.8 重量 %, 优选地 0.1-80 重量 %, 更优选地 0.1-70 重量 %, 非常优选地 0.1-50 重量 % 的 IZM-2 沸石,

[0032] - 0.2-99.9 重量 %, 优选地 1-99 重量 % 的至少一种氧化物类型的多孔无机基体。

[0033] 本发明还涉及使用所述催化剂的含烃进料的加氢裂化方法和加氢处理方法。

[0034] 加氢相的特征

[0035] 根据本发明, 所述催化剂包含活性相, 该活性相包含至少一种来自周期表第 VIB 族的加氢 - 脱氢元素和 / 或至少一种来自非贵重第 VIII 族的加氢 - 脱氢元素。

[0036] 优选地, 本发明涉及包含至少一种选自来自周期表第 VIB 族的元素的加氢 - 脱氢元素, 优选地选自钨和钼的金属 (单独或者以混合物使用) 的催化剂。

[0037] 根据优选的实施方案, 选自来自周期表第 VIB 族的元素的加氢 - 脱氢元素是钼。

[0038] 根据另一优选的实施方案, 选自来自周期表第 VIB 族的元素的加氢 - 脱氢元素是钨。

[0039] 优选地, 本发明涉及包含至少一种选自来自周期表第 VIII 族的非贵重元素的加氢 - 脱氢元素, 优选地选自钴和镍的金属 (单独或者以混合物使用) 的催化剂。

[0040] 根据优选的实施方案, 选自非贵重第 VIII 族元素的加氢 - 脱氢元素是钴。

[0041] 根据优选的实施方案, 选自非贵重第 VIII 族元素的加氢 - 脱氢元素是镍。

[0042] 有利地, 使用以下金属的组合: 镍 - 钼、钴 - 钼、铁 - 钼、铁 - 钨、镍 - 钨、钴 - 钨; 该优选的组合是: 镍 - 钼、钴 - 钼、钴 - 钨、镍 - 钨, 甚至更有利地是镍 - 钼和镍 - 钨。

[0043] 还可以使用三种金属的组合, 例如镍 - 钴 - 钼、镍 - 钼 - 钨、镍 - 钴 - 钨。

[0044] 有利地、使用以下金属的组合: 镍 - 铌 - 钼、钴 - 铌 - 钼、铁 - 铌 - 钼、镍 - 铌 - 钨、钴 - 铌 - 钨、铁 - 铌 - 钨、优选的组合是: 镍 - 铌 - 钼、钴 - 铌 - 钼。还可以使用四种金属的组合, 例如镍 - 钴 - 铌 - 钼。

[0045] 结晶 IZM-2 固体

[0046] 根据本发明, 根据本发明的催化剂的载体包含至少一种结晶 IZM-2 固体, 其具有基于无水碱、按照氧化物摩尔、由以下通式表示的化学组成: $XO_2:aY_2O_3:bM_{2/n}O$, 其中 X 表示至

少一种四价元素, Y 表示至少一种三价元素和 M 是至少一种化合价 n 的碱金属和 / 或碱土金属, a 和 b 分别地表示 Y_2O_3 和 $M_{2/n}O$ 的摩尔数, a 为 0-0.5 和 b 为 0-1。

[0047] 根据本发明, 用于该催化剂的载体中的结晶 IZM-2 固体显示出包括至少在表 1 中列出的射线的 X 射线衍射图。这种新结晶 IZM-2 固体具有新晶体结构。

[0048] 这种衍射图有利地通过 X 射线结晶分析借助于衍射计使用常规的粉末方法采用铜的 $K\alpha 1$ 辐射 ($\lambda=1.5406\text{\AA}$) 获得。从由角度 2θ 表示的该衍射峰的位置, 样品的特征网格等距 (reticular equidistances) d_{hkl} 通过布拉格定律进行计算。关于的 d_{hkl} 的测量误差 $\Delta(d_{hkl})$ 凭借布拉格定律作为指派给 2θ 测量的绝对误差 $\Delta(2\theta)$ 的函数进行计算。等于 $\pm 0.02^\circ$ 的绝对误差 $\Delta(2\theta)$ 是通常接受的。指派给每个 d_{hkl} 值的相对强度 I_{rel} 根据相应的衍射峰的高度进行测量。根据本发明的结晶 IZM-2 固体的 X 射线衍射图至少包含在表 1 中给出的 d_{hkl} 值的射线。该 d_{hkl} 值栏显示以埃 ($\text{\AA}$) 表示的网格间距 (inter-reticular distances) 的平均值。这些值中每个必须通过 $\pm 0.6\text{\AA}$ 至 $0.01\text{\AA}$ 的测量误差 $\Delta(d_{hkl})$ 进行修饰。

[0049] 表 1 : d_{hkl} 值的平均值和在经锻烧的结晶 IZM-2 固体的 X 射线衍射图上测量的相对强度

[0050]

2θ ($^\circ$)	d_{hkl} ($\text{\AA}$)	I_{rel}	2θ ($^\circ$)	d_{hkl} ($\text{\AA}$)	I_{rel}
5.07	17.43	ww	19.01	4.66	ww
7.36	12.01	ss	19.52	4.54	ww
7.67	11.52	ss	21.29	4.17	m
8.78	10.07	s	22.44	3.96	w
10.02	8.82	ww	23.10	3.85	mw
12.13	7.29	ww	23.57	3.77	w
14.76	6.00	ww	24.65	3.61	ww
15.31	5.78	ww	26.78	3.33	w
15.62	5.67	ww	29.33	3.04	ww
16.03	5.52	ww	33.06	2.71	ww
17.60	5.03	ww	36.82	2.44	ww
18.22	4.87	ww	44.54	2.03	ww

[0051] 相对强度 I_{rel} 以相对于相对强度等级给出, 在该相对强度等级中它在 X 射线衍射图的最强射线被指定为 100 的值: $ff < 15$; $15 \leq f < 30$; $30 \leq mw < 50$; $50 \leq m < 65$; $65 \leq s < 85$; $ss \geq 85$ 。

[0052] 用于根据本发明的催化剂的载体中的结晶 IZM-2 固体有利地具有新结晶基础结构或者拓扑结构, 其通过由图 1 给出的它呈锻烧形式的 X 射线衍射图进行表征。

[0053] 所述 IZM-2 固体有利地具有基于无水碱、依据氧化物摩尔由以下通式表示的化学组成: $XO_2 : aY_2O_3 : bM_{2/n}O$, 其中 X 表示至少一种四价元素、Y 表示至少一种三价元素和 M 是至少一种化合价 n 的碱金属和 / 或碱土金属。在上文中提供的所述式中, a 表示 Y_2O_3 的摩尔数并且 a 为 0-0.5, 非常优选地为 0-0.05, 更优选地 0.0016-0.02 和 b 表示 $M_{2/n}O$ 的摩尔数并且为 0-1, 优选地 0-0.5, 更优选地 0.005-0.5。

[0054] 优选地, X 选自硅、锆、钛和这些四价元素的至少两种的混合物; 非常优选地, X 是硅和 Y 优选地选自铝、硼、铁、钢和镓; 非常优选地, Y 是铝。M 优选地选自锂、钠、钾、钙、镁和这些金属至少两种的混合物, 非常优选地, M 是钠。优选地, X 表示硅, 当元素 Y 在所述 IZM-2

固体的组成中不存在时,所述结晶 IZM-2 固体这时是完全硅质固体。还有利的是使用多种元素 X 的混合物,特别地硅与另一种选自锆和钛的元素 X,优选锆的混合物作为元素 X。因此,当硅与另一种元素 X 混合存在时,所述结晶 IZM-2 固体这时是显示出与在表 1 中描述的相同的 X 射线衍射图的结晶金属硅酸盐(当它为其锻烧形式时)。更优选地,在元素 Y 存在时,X 是硅和 Y 是铝:所述结晶 IZM-2 固体(当它为其锻烧形式时)这时是显示出与在表 1 中描述的相同的 X 射线衍射图的结晶铝硅酸盐。

[0055] 更一般地,用于在根据本发明方法中使用的催化剂的载体中的所述 IZM-2 固体有利地具有由以下通式表示的化学组成: $XO_2:aY_2O_3:bM_{2/n}O:cR:dH_2O$,其中 R 表示包含两个四价氮原子的有机物类,X 表示至少一种四价元素,Y 表示至少一种三价元素和 M 是化合价 n 的碱金属和/或碱土金属;a、b、c 和 d 分别表示 Y_2O_3 、 $M_{2/n}O$ 、R 和 H_2O 的摩尔数,并且 a 为 0-0.5, b 为 0-1, c 为 0-2 和 d 为 0-2。该式和由 a、b、c 和 d 承担的值是所述 IZM-2 固体优选地是它的锻烧形式时的式和值。

[0056] 更具体地,为其粗制合成形式的所述 IZM-2 固体有利地具有由以下通式表示的化学组成: $XO_2:aY_2O_3:bM_{2/n}O:cR:dH_2O$ (I),其中 R 表示包含两个四价氮原子的有机物类,X 表示至少一种四价元素,Y 表示至少一种三价元素和 M 是化合价 n 的碱金属和/或碱土金属;a、b、c 和 d 分别表示 Y_2O_3 、 $M_{2/n}O$ 、R 和 H_2O 的摩尔数,并且 a 为 0-0.5, b 为 0-1, c 为 0.005-2, 优选地 0.01-0.5, d 为 0.005-2 优选地 0.01-1。

[0057] 在上文提供以限定所述结晶 IZM-2 固体(为它的粗制合成形式)的化学组成的式(I)中,a 的值为 0-0.5,非常优选地 0-0.05 更优选地 0.0016-0.02。优选地 b 为 0-1;非常优选地 b 为 0-0.5,更优选地 b 为 0.005-0.5。c 的值为 0.005-2,有利地 0.01-0.5。由 d 承担的值 0.005-2,优选地 0.01-1。

[0058] 在它的粗制合成形式中,即直接地从合成获得并且在本领域的技术人员熟知的任何锻烧步骤之前,所述 IZM-2 固体有利地至少包含具有两个四价氮原子的有机物类 R(如下文描述的那些)或它的分解产物或它的前体。根据本发明的优选方式,在上文提供的式(I)中,元素 R 是 1,6-双(甲基哌啶鎓)己烷,其结构式在下文提供。所述用作结构剂的有机物类 R 可以通过在本领域中已知的常规途径(如加热和/或化学处理)进行去除。

[0059] 用于制备所述结晶 IZM-2 固体的方法有利地在于使包含至少一种 XO_2 氧化物的至少一种源、任选地至少一种 Y_2O_3 氧化物的至少一种源、任选地至少一种化合价 n 的碱金属和/或碱土金属的至少一种源、至少一种包含两个四价氮原子的有机物类 R 的含水混合物反应,该混合物优选地具有以下摩尔组成:

[0060] XO_2/Y_2O_3 : 至少 2,优选地至少 20,更优选地 60-600,

[0061] H_2O/XO_2 : 1-100,优选 10-70,

[0062] R/XO_2 : 0.02-2,优选 0.05-0.5,

[0063] $M_{2/n}O/XO_2$: 0-1,优选 0.005-0.5,

[0064] 其中 X 是一种或多种选自以下元素的四价元素:硅、锆、钛,优选硅,其中 Y 是一种或多种选自以下元素的三价元素:铝、铁、硼、镓和铟,优选铝,并且其中 M 是一种或多种选自锂、钠、钾、钙、镁和这些金属的至少两种的混合物的碱金属和/或碱土金属,优选钠。

[0065] 根据用于制备所述结晶 IZM-2 固体的方法,R 有利地是作为有机结构剂的具有两

个四价氮原子的有机物类。优选地, R 是含氮化合物 1, 6- 双(甲基哌啶鎓)己烷。与存在于用于合成所述结晶 IZM-2 固体的结构有机物类中的季铵阳离子缔合的阴离子有利地选自醋酸根阴离子、硫酸根阴离子、羧酸根阴离子、四氟硼酸根阴离子、卤化物阴离子如氟离子、氯离子、溴离子、碘离子、氢氧根阴离子和其多种的组合。优选地, 与存在于用于合成该结晶 IZM-2 固体的结构物类中的季铵阳离子缔合的阴离子选自氢氧根阴离子和溴离子阴离子。所述用作所述结晶 IZM-2 固体的结构剂的含氮有机物类有利地通过任何本领域的技术人员已知的方法进行合成。为了合成 1, 6- 双(甲基哌啶鎓)己烷二溴化物, 1 摩尔 1, 6- 二溴己烷和至少 2 摩尔 N- 甲基哌啶有利地在乙醇中进行混合。通常, 该混合物在 3-10 小时的时间段进行回流。过滤后, 借助于醚(ethereal)溶剂(如二乙醚)进行沉淀, 然后在乙醇/醚混合物中再结晶, 获得 1, 6- 双(甲基哌啶鎓)己烷二溴化物。1, 6- 双(甲基哌啶鎓)己烷二氢氧化物优选地通过在环境温度下用氧化银 Ag_2O 对 1, 6- 双(甲基哌啶鎓)己烷二溴化物的处理而获得。

[0066] 用于进行该制备所述结晶 IZM-2 固体的方法的元素 X 的源有利地可以是包含元素 X 并且在水溶液中可以以反应性形式释放该元素的任何化合物。有利地, 当元素 X 是硅时, 二氧化硅源可以是通常用于沸石合成中的那些的任一种, 例如粉状固体二氧化硅、硅酸、胶体氧化硅、溶解态氧化硅或者四乙氧基硅烷 (TEOS)。粉末二氧化硅可以有利地使用沉淀二氧化硅, 特别地通过从碱金属硅酸盐溶液沉淀获得的那些, 如高度分散硅胶二氧化硅 (aerosil silicas)、火成二氧化硅, 例如 "CAB-0-SIL" 和二氧化硅凝胶。可以使用具有各种颗粒尺寸, 例如具有 10-15nm, 或者 40-50nm 的平均当量直径的颗粒尺寸的胶态二氧化硅, 如以注册商标如 "LUDOX" 销售的那些。优选地, 硅源是 LUDOX AS-40。

[0067] 任选地用于进行该制备所述结晶 IZM-2 固体的方法的元素 Y 的源可以有利地是包含元素 Y 并且在水溶液中可以以反应性形式释放的元素的任何化合物。在其中 Y 是铝的优选的情况下, 氧化铝源优选地是铝酸钠, 或者铝盐, 例如氯化物, 硝酸盐, 氢氧化物或者硫酸盐, 烷醇铝或者适当的氧化铝, 优选地为水合物或者可水合的形式, 如, 例如胶体氧化铝, 假勃姆石, γ 氧化铝或者 α 或者 β 三水合物。还可以使用在上文中提到的源的混合物。

[0068] 对于化合价 n 的碱金属和 / 或碱土金属 M 的源, 有利地使用所述金属 M 的卤化物或者氢氧化物, 优选地所述金属 M 的氢氧化物。

[0069] 为了进行该制备所述 IZM-2 固体的方法, 对于包含至少一种 XO_2 氧化物的至少一种源、任选地至少一种 Y_2O_3 氧化物的至少一种源、任选地至少一种化合价 n 的碱金属和 / 或碱土金属的至少一种源、至少一种具有两个四价氮原子的有机物类 R 的含水混合物优选地还包含至少一种氢氧根离子的源。所述氢氧根离子的源有利地来源于结构有机物类 R (当它为其氢氧化物形式时, 即 1, 6- 双(甲基哌啶鎓)己烷二氢氧化物), 或来源于碱金属和 / 或碱土金属 M 的源 (当它为氢氧化物形式时, 例如氢氧化钠)。

[0070] 因此, 根据该用于制备所述结晶 IZM-2 固体的方法的优选实施方案, 使包含氧化硅, 任选地氧化铝, 1, 6- 双(甲基哌啶鎓)己烷二溴化物和氢氧化钠的含水混合物反应。根据本发明的方法的另一优选的实施方案, 使包含氧化硅、任选地氧化铝和 1, 6- 双(甲基哌啶鎓)己烷二氢氧化物的含水混合物反应。

[0071] 用于制备所述结晶 IZM-2 固体的方法有利地在于制备被称为凝胶的含水反应混

合物,其包含至少一种 XO_2 氧化物的至少一种源、任选地至少一种 Y_2O_3 氧化物的至少一种源、至少一种有机物类 R、任选地至少一种化合价 n 的碱金属和 / 或碱土金属的至少一种源。所述试剂的量有利地以向这种凝胶提供这样组成的方法进行调节,该组成可以使其结晶为具有通式 (I) $XO_2:aY_2O_3:bM_{2/n}O$ 的为其粗制合成形式的结晶 IZM-2 固体:其中当 c 和 d 大于 0 时,a、b、c 和 d 满足在上文中定义的标准。这时该凝胶经受水热处理直至所述结晶 IZM-2 固体形成。该凝胶有利地被放置在自生反应压力下的水热条件下,任选地同时加入气体,例如氮,在 120°C - 200°C ,优选地 140°C - 180°C ,更优选地 160 - 175°C 的温度下直至固体 IZM-2 晶体以它的粗制合成形式形成。为获得结晶所需的时间长度根据在凝胶中试剂的组成、搅拌和反应温度通常为 1 小时 - 几个月。优选地,结晶时间为 2 小时至 21 天。该反应通常在搅拌同时或者无搅拌时,优选地在搅拌存在时进行。

[0072] 可能有利的是向反应混合物加入晶种以降低形成晶体所需要的时间和 / 或总结晶时间长度。还可能有利的是使用晶种以促进所述结晶 IZM-2 固体的形成而对杂质不利。这种类型的晶种有利地包含结晶的固体,特别地 IZM-2 固体的晶体。结晶的晶种通常以在反应混合物中使用的 XO_2 氧化物的质量的 0.01-10% 的比例加入。

[0073] 在引起所述 IZM-2 固体的结晶的水热处理步骤结束时,该固体相有利地进行过滤、洗涤、干燥然后锻烧。锻烧步骤有利地通过一个或多个在 100 - 1000°C ,优选地 400 - 650°C 的温度下进行的加热步骤进行若干小时至若干天的时间段,优选地 3 小时至 48 小时。优选地,锻烧在两个连续的加热步骤中进行。

[0074] 在所述锻烧步骤结束时,所述获得的 IZM-2 固体有利地是显示出至少包括在表 1 中列出的射线的 X 射线衍射图的那些。它既不包含水又不包含有机物类 R,它们存在于粗制的合成形式的 IZM-2 固体中。

[0075] 在锻烧之后,进入根据本发明的催化剂的载体的组成的 IZM-2 固体有利地通过至少一种使用至少一种铵盐溶液的处理进行交换这样使得获得 IZM-2 固体的铵形式,其一旦锻烧便引起所述 IZM-2 固体的 (H^+) 酸形式。这种交换步骤可以在催化剂的制备的任何阶段进行,即在制备 IZM-2 固体的步骤之后,在使 IZM-2 固体成型的步骤(通过制丸或者使用多孔无机粘结剂)之后,或在引入加氢 - 脱氢金属的步骤之后进行。优选地,交换步骤在使 IZM-2 固体成型的步骤之后进行。

[0076] 进入在根据本发明方法中使用的催化剂的载体的组成的所述 IZM-2 固体有利地至少部分地,优选地几乎完全地为酸形式,即为 (H^+) 酸形式。M/Y 原子比通常有利地低于 0.1,优选地低于 0.05,更优选地低于 0.01。

[0077] 根据本发明使用的 IZM-2 沸石至少部分地为氢 (H^+) 或者铵 (NH_4^+) 形式。任选地,一部分沸石可以是阳离子形式,所述阳离子选自第 IA、IB、IIA、IIB、IIIA、IIIB(包括稀土)族、Sn、Pb 和 Si。氢形式或者部分氢形式的 IZM-2 沸石用 H-IZM-2 表示,其通过该合成粗制 IZM-2 沸石的锻烧和 / 或离子交换获得。

[0078] 在 IZM-2 沸石中,通常优选使用其总硅 / 铝原子比 (Si/Al) 大于约 3 的 IZM-2 沸石,更优选其 Si/Al 比为 5-200,更优选地 10-150 的 IZM-2 沸石。这些具有在上文中描述的 Si/Al 比率的 IZM-2 沸石可以在合成时获得或者通过任何本领域的技术人员已知的合成后 (post-synthesis) 过程(即,例如脱铝作用、加铝作用 (realuminisation)、脱硅作用或者交换过程)获得。沸石的制备和一种或多种处理以及成型因此可以构成制备这些催化剂的

步骤。

[0079] 氧化物类型无定形的或者较差结晶的多孔无机基体的特征

[0080] 该多孔的、通常无定形的无机基体通常由至少一种耐火氧化物组成。所述基体通常选自氧化铝、二氧化硅、粘土、二氧化钛、氧化硼和氧化锆。该基体可以由至少两种在上文中提到的氧化物的混合物组成,例如二氧化硅-氧化铝。还可以选择铝酸盐。优选地使用包含氧化铝的基体(以其本领域的技术人员已知的任何形式),例如 γ 氧化铝。

[0081] 还可以有利地使用氧化铝和二氧化硅的混合物、氧化铝和二氧化硅-氧化铝的混合物。

[0082] 本发明还涉及加氢裂化方法和涉及使用所述催化剂加氢处理含烃进料的方法。

[0083] 催化剂的制备

[0084] 用于制备根据本发明的催化剂的优选方法包括以下步骤:

[0085] 根据本发明使用的 IZM-2 沸石可以使用本领域的技术人员已知的任何方法在制备该载体或者该催化剂的任何阶段被引入。根据本发明使用的 IZM-2 沸石至少部分地为如在上文中描述的氢(H^+)或者铵(NH_4^+)形式。

[0086] 该沸石可以,不是限制性的,例如为粉末、研磨粉末、悬浮液、已经受了解凝聚处理的悬浮液形式。因此,例如该沸石可以制成具有调节至目的用于载体上的最终沸石含量的浓度的酸化或者非酸化悬浮液。这种悬浮液,其通常被称为泥釉,然后与基体的前体混合。

[0087] 根据优选的实施方案,沸石可以在使载体成型期间与构成该基体的要素一起被引入。例如,根据本发明的这种优选的实施方式,在用于使载体成型的步骤期间,将 IZM-2 沸石加入到湿润氧化铝凝胶上。

[0088] 用于使在本发明中载体成型的优选方法之一在于使至少一种 IZM-2 沸石与湿润氧化铝凝胶捏和几十分钟,然后使如此获得的糊状物通过模具以形成具有 0.4-4mm 直径的挤出物。

[0089] 根据另一优选的制备方式,该沸石可以在合成该基体期间被引入。例如,根据本发明的这种优选实施方式,在合成该铝硅基体的整个期间加入 IZM-2 沸石;该沸石可以被加入到由在酸性介质中的氧化铝化合物与完全地可溶解的二氧化硅化合物组成的混合物中。

[0090] 该载体可以通过任何本领域的技术人员已知的过程进行成型。该成型可以有利地例如通过挤出、通过制丸、通过(“油滴”)悬滴凝固(drop coagulation)方法、通过在转盘上的造粒或者通过本领域的技术人员熟知的任何其它方法来进行。

[0091] 在制备的任一步骤之后可以有利地进行至少一个煅烧步骤。煅烧处理通常在空气下在至少 150°C,优选地至少 300°C,更优选地约 350-1000°C 的温度下进行。

[0092] 在该制备的任何阶段,在合成该基体期间,优选地在使该载体成型期间,或者非常优选地在通过本领域的技术人员已知的任何方法使载体成型之后,可以任选地使第 VIB 族元素,和任选地第 VIII 族元素(不包括铂和钯)、任选地选自磷、硼、硅的那些、和任选地第 VB 和 VIIB 族元素以它们全部或者部分地被引入。它们可以在使载体成型之后、在干燥和煅烧该载体之后或者之前被引入。

[0093] 根据本发明的优选实施方式,使所有或者一些第 VIB 族元素、任选地第 VIII 族元素(不包括铂和钯)、任选地选自磷、硼、硅的那些和任选地第 VB 和 VIIB 族元素在使该载体成型期间,例如在捏和 IZM-2 沸石与湿润氧化铝凝胶的步骤期间被引入。

[0094] 根据本发明的另一优选方式,可以使所有的或者一些的 VIB 族元素、任选地的 VIII 族元素(不包括铂和钯),任选地选自磷、硼、硅的那些和任选地第 VB 和 VIIB 族元素通过一个或多个用于借助于包含这些元素的前体的溶液使经成型和锻烧的载体浸渍的操作而被引入。优选地,用水溶液浸渍该载体。该载体优选地用本领域的技术人员熟知的称为“干”浸透法的方法进行浸渍。

[0095] 如果本发明的催化剂包含第 VIII 族金属(不包括铂和钯),该第 VIII 族金属优选地经由一个或多个用于使该经成型和锻烧的载体浸渍的操作被引入,然后第 VIB 族的浸渍之后或者在与后者同时进行。

[0096] 根据本发明的另一优选方式,硼和硅还可以同时使用例如包含硼盐和硅酮类型的硅化合物的溶液同时地进行沉积。

[0097] 铈的浸渍可以通过向草酸铈溶液中加入草酸、任选地草酸铵而变得更容易。如本领域的技术人员熟知地,其它化合物可用于改善铈的溶解度和促进铈的浸渍。

[0098] 当至少一种掺杂元素 P 和 / 或 B 和 / 或 Si 被引入时,其分布和其定位可以通过如 Castaing 微探测(各种元素的分布图)、与该催化剂的组分的 X 分析有关的透射电子显微术或通过使用电子探针建立存在于催化剂中的元素的分布测图进行测定。

[0099] 有利的是制备沿着挤出物显示出均匀 C_{Mo} 、 C_{Ni} 、 C_W 和 C_P 浓度的催化剂。还有利的是制备显示不同核心和外周 C_{Mo} 、 C_{Ni} 、 C_W 和 C_P 浓度的催化剂。这些催化剂显示出称之为“盆”或者“盖”分布图的分布。另一种分配类型是壳型分布,其中活性相元素分布在表面上。一般而言, C_{Mo} 、 C_{Ni} 、 C_W 和 C_P 浓度的核心 / 边缘比率为 0.1-3。在本发明的变型中,它为 0.8-1.2。在本发明的另一变型中, C_P 浓度的核心 / 边缘比率为 0.3-0.8。

[0100] 例如,在钼和钨源中,可以使用氧化物和氢氧化物,钼酸和钨酸和其盐,特别地铵盐,如钼酸铵、七钼酸铵、钨酸铵、磷钼酸、磷钨酸和其盐、硅钼酸、硅钨酸和其盐。优选地使用氧化物和铵盐,如钼酸铵、七钼酸铵和钨酸铵。

[0101] 可以使用的第 VIII 族非贵重元素的源是本领域的技术人员熟知的。例如,对于非贵金属,将使用硝酸盐、硫酸盐、氢氧化物、磷酸盐、卤化物如,例如氯化物、溴化物和氟化物,羧酸盐如,例如乙酸盐和碳酸盐。

[0102] 优选的磷源是正磷酸 H_3PO_4 ,虽然它的盐和酯,如磷酸铵也是适合的。磷可以例如以磷酸和含氮的碱性有机化合物(如氨、伯和仲胺、环胺、吡啶类化合物和喹啉和吡咯类化合物)的混合物的形式被引入。可以使用钨磷酸或者钨钼酸。

[0103] 调节含磷量,并不因此限制本发明的范围,以形成溶解的和 / 或在载体上的混合化合物(例如钨-磷或者钼-钨-磷)。这些混合化合物可以是杂多阴离子。这些化合物可以例如是 Anderson 杂多阴离子。磷的质量含量(以 P_2O_5 形式计算)为 0.01-5 重量%,优选地 0.1-4 重量%,更优选地 0.2-2 重量%,更优选地 0.2-1 重量%。

[0104] 硼源可以是硼酸,优选地原硼酸 H_3BO_3 、硼酸氢铵或者五硼酸铵、氧化硼、硼酸酯。硼可以例如以硼酸、过氧化氢和包含氮的碱性有机化合物(如氨、伯和仲胺、环胺、吡啶类化合物和喹啉和吡咯类化合物)的混合物形式而被引入。硼可以例如经由在水 / 醇混合物中的硼酸溶液被引入。

[0105] 可以使用许多硅源。因此,可以使用原硅酸乙酯 $Si(OEt)_4$ 、硅氧烷、聚硅氧烷、硅酮、乳化硅油、卤化硅酸盐(halide silicates),如氟硅酸铵 $(NH_4)_2SiF_6$ 或者氟硅酸钠

Na_2SiF_6 。还可以有利地使用硅钼酸和它的盐、硅钨酸和它的盐。例如可以通过浸渍溶于水/醇混合物中的硅酸乙酯加入硅。可以例如通过浸渍悬浮在水中的硅酮或者硅酸类型硅化合物加入溶液。

[0106] 可以使用的第 VB 族元素的源是本领域的技术人员熟知的。例如,在铌源中,可以使用氧化物,如五氧化二铌 Nb_2O_5 、铌酸 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、氢氧化铌和多铌氧酸盐、式 $\text{Nb}(\text{OR}_1)_3$ 的铌醇盐,其中 R_1 是烷基、草酸铌 $\text{NbO}(\text{HC}_2\text{O}_4)_5$ 、铌酸铵。优选地使用草酸铌或者铌酸铵。

[0107] 可以使用的第 VIIA 族元素的源是本领域的技术人员熟知的。例如,氟化物和离子可以以氢氟酸或者其盐形式被引入。这些盐使用碱金属、铵或者有机化合物形成。在后者情况下,该盐有利地通过有机化合物和氢氟酸之间的反应在反应混合物中形成。还可以使用可水解的化合物,其可以在水中释放氟阴离子,如氟硅酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 、四氟化硅 SiF_4 或者氟硅酸钠 Na_2SiF_6 。氟可以例如通过用氢氟酸或者氟化铵水溶液的浸渍被引入。

[0108] 根据本发明使用的催化剂呈球或者挤出物形式。然而该催化剂有利地呈具有 0.5–5mm,更特别地 0.7–2.5mm 直径的挤出物形式。形状是柱状的(其可以是空心的或者非空心的)、扭曲柱状的、多叶(例如 2,3,4 或 5 叶),环形的。优选地使用柱状形状,虽然可以使用其它任何形状。根据本发明的催化剂任选地可以以压碎粉末、片剂、环、球、轮形式进行制备和使用。

[0109] 根据本发明,本发明的催化剂的第 VIB 族和 / 或 VIII 族金属以硫化形式存在,硫化处理在下文进行描述。

[0110] 本发明还涉及使用所述催化剂使含烃进料加氢裂化的方法。

[0111] 加氢裂化方法

[0112] 本发明还涉及使用根据本发明的催化剂处理含烃馏分的方法。

[0113] 更具体地,本发明涉及加氢裂化和 / 或加氢转化方法以及涉及使用根据本发明的催化剂的含烃进料加氢处理的方法。

[0114] 根据本发明的加氢裂化和 / 或加氢转化方法和加氢处理方法在氢存在时在高于 200℃ 的温度、在高于 1MPa 的压力下、以 0.1–20h⁻¹ 的空速进行操作,引入的氢的量使得以体积计的升氢 / 升烃比率为 80–50001/1。

[0115] 根据本发明的催化剂有利地用于含烃馏分的加氢裂化和 / 或加氢转化。

[0116] 根据本发明的催化剂可以用于含烃进料的加氢处理;所述加氢处理方法可以单独设置或者设置在使用基于沸石或者氧化铝–二氧化硅的加氢裂化催化剂(优选地包含镍和钨)的加氢裂化和 / 或加氢转化方法的上游。

[0117] 硫化该催化剂

[0118] 根据本发明,在注入该进料之前,使在根据本发明的方法中使用的催化剂(在其与待处理的进料接触之前)预先经受可以使金属物类至少部分地转化为硫化物的硫化处理。这种通过硫化的活化处理是本领域的技术人员熟知的并且可以使用在文献中已经描述的任何方法在原地(即在反应器中)或者非原地进行实施。

[0119] 本领域的技术人员熟知的常规的硫化方法在于在硫化氢(纯的或者例如在氢/硫化氢混合物的物流下)存在时在 150–800℃,优选地 250–600℃ 的温度下通常在具有穿过床(passed-through bed)的反应区中加热该催化剂。

[0120] 进料

[0121] 非常宽范围的进料可以使用在上文中描述的根据本发明的方法进行处理。通常，它们包含至少 20 体积%，通常至少 80 体积%的在高于 340℃沸腾的化合物。

[0122] 该进料可以是例如 LCOs(轻质循环油(从催化裂化装置获得的轻瓦斯油))、常压馏出物、真空馏出物(例如通过粗制物的直接蒸馏或者转化装置(如 FCCs、炼焦器或者减粘裂化)获得的瓦斯油)、以及来源于润滑油的基油的芳族萃取装置的或者通过润滑油基油的溶剂脱蜡获得的进料，或来源于在固定床中或者在具有 ARs(常压渣油)和/或 RUVs(真空渣油)和/或脱沥青油的沸腾床中的脱硫或者加氢转化的方法的蒸馏物，或该进料可以是脱沥青油，或在上文中提到的进料的任何混合物。上文名单不是限制性的。通过费-托法获得的石蜡被排除在外。通常，进料具有高于 340℃，更好高于 370℃的沸点 T5，即，存在于该进料中的 95% 的化合物具有高于 340℃，更好地高于 370℃的沸点。

[0123] 在根据本发明的方法中处理的进料的含氮量通常大于 500ppm 重量，优选地 500-10000ppm 重量，更优选地 700-4000ppm 重量，更优选地 1000-4000ppm 重量。在根据本发明的方法中处理的进料的含硫量通常为 0.01-5 重量%，优选地 0.2-4 重量%，更优选地 0.5-3 重量%。

[0124] 进料任选地可以包含金属。在根据本发明的方法中处理的进料的累积镍和钒含量优选地低于 1ppm 重量。

[0125] 沥青质含量通常低于 3000ppm 重量，优选地低于 1000ppm 重量，更优选地低于 200ppm 重量。

[0126] 保护床

[0127] 如果进料包含树脂和/或沥青质类型化合物，有利地预先使其通过与加氢裂化和/或加氢转化和/或加氢处理催化剂不同的催化剂或者吸附床。根据本发明使用的催化剂或者保护床呈球体或者挤出物形式。然而有利的是，该催化剂呈具有 0.5-5mm，更特别地 0.7-2.5mm 直径的挤出物形式。形状是柱状的(其可以是空心的或者非空心的)、扭曲柱状的、多叶(例如 2,3,4 或 5 叶)，环形的。优选地使用柱状形状，虽然其它任何形状可以使用。

[0128] 为了克服污染物和/或毒物在进料中的存在，在另一优选的实施方案中，该保护催化剂可具有更特定的几何形状以提高其空隙率。这些催化剂的空隙率为 0.2-0.75。它们的外径可以为 1-35mm。可能的特定形状的实例包括(该名单不是限制性的)：空心柱、空心环、腊希环、细齿空心柱、锯齿状空心柱、五环轮(penta-ring cartwheels)、多孔柱等等。

[0129] 这些催化剂或者保护床可以已经用活性或者非活性相进行浸渍。优选地，催化剂用加氢-脱氢相浸渍。非常优选地，使用 CoMo 或者 NiMo 相。

[0130] 这些催化剂或者保护床可以具有大孔性。保护床可以由 Norton-Saint-Gobain 销售的那些，例如 MacroTrap® 保护床。保护床可以由 Axens 以 ACT 族销售的那些：ACT077、ACT935、ACT961 或 HMC841、HMC845、HMC941 或 HMC945。特别地有利的是使这些催化剂在至少两个具有不同高度的不同床中重叠。具有最高空隙率的催化剂优选地用于在催化反应器的进口处的第一催化床中或者头几个催化床中。还可以有利的是使用至少两个不同的用于这些催化剂的反应器。

[0131] 根据本发明的优选的保护床是 HMCs 和 ACT961。

[0132] 操作条件

[0133] 操作条件（如温度、压力、氢再循环率、时空速度）可以根据进料的性质、希望的产品品质和处理器具有的装置进行变化。该加氢裂化 / 加氢转化或者加氢处理催化剂通常，在氢存在时，与在上文中描述的进料在高于 200℃，通常在 250–480℃，有利地在 320–450℃，优选地在 330–435℃ 的温度下，在高于 1MPa，通常在 2–25MPa，优选地在 3–20MPa 的压力下接触，该空速在之间 0.1–20h⁻¹ 和优选地 0.1–6h⁻¹，优选地 0.2–3h⁻¹，引入氢的量使得按体积计的升氢 / 升烃比为 80–5000 1/1 和最通常 100–2000 1/1。

[0134] 根据本发明的方法中使用的这些操作条件通常可以达到大于 15 重量%，更优选地 20–95 重量% 的转化为具有低于 340℃，更好低于 370℃ 的沸点的产品的每次通过转化率 (conversion per pass)。

[0135] 实施方案

[0136] 使用根据本发明的催化剂的加氢裂化和 / 或加氢转化方法包括从温和加氢裂化到高压加氢裂化的压力和转化范围。术语“温和加氢裂化”指得到适中转化率，通常低于 40% 的转化率，并且在低压（通常为 2MPa–6MPa）下运行的加氢裂化。

[0137] 本发明的催化剂可以在单一或者多个固定床催化床中在一个或多个反应器中以被称为一步加氢裂化方案的方案中单独使用，使或不使未转化部分液相再循环，任选地与位于本发明的催化剂的上游的加氢精制催化剂组合。

[0138] 本发明的催化剂可以在单一或者多个沸腾床反应器中以被称为一步加氢裂化方案的方案中单独使用，使或不使未转化部分液相再循环，任选地与位于本发明的催化剂的上游的固定床或者沸腾床反应器中的加氢精制催化剂组合。

[0139] 沸腾床以除去废催化剂并且每天加入新鲜催化剂进行运行以便保持该稳定催化剂的活性。

[0140] “一步”方法

[0141] 所谓的一步加氢裂化包括：首先并且一般地，全面加氢精制 (extensive hydrotreating)，其目的是在进料送到适当的加氢裂化催化剂之前进行该进料的加强加氢脱氮和脱硫，特别地如果该加氢裂化催化剂包含沸石时如此。进料的这种全面加氢精制仅仅引起进料受限转化为较轻馏分，其仍然是不够的并因此必须使用更活性的加氢裂化催化剂进行补充。然而，应当注意到在两种类型催化剂之间不进行分离。在该反应器的出口的所有流出物被注入在适当的加氢裂化催化剂上，并且它仅仅后跟有使该形成的产品分离。这种版本的加氢裂化（还被称为一次通过加氢裂化）具有显示出使未转化部分再循环至反应器以更彻底转化该进料的变型。

[0142] 固定床“一步”方法

[0143] 对于具有低二氧化硅含量的催化剂，在该催化剂的组成中包括的载体的二氧化硅重量含量为 5–30%，优选地 5–20%。

[0144] 对于具有高二氧化硅含量的催化剂，在该催化剂的组成中包括的载体的二氧化硅重量含量为 20–80%，优选地 30–60%。

[0145] 如果根据本发明的催化剂在例如基于 Y 沸石的加氢裂化沸石催化剂的上游使用，将有利地使用如在上文中限定的具有低二氧化硅重量含量的催化剂。还可以有利地与加氢精制催化剂组合进行使用，加氢精制催化剂位于本发明的催化剂的上游。

[0146] 当根据本发明的催化剂在基于氧化铝–二氧化硅或者基于沸石的加氢裂化催化

剂的上游、在同一反应器中在不同催化床中或者在不同反应器中使用,转化通常(或者优选地)低于 50 重量%,优选地低于 40 重量%。

[0147] 根据本发明的催化剂可以在沸石催化剂的上游或者下游使用。在沸石催化剂下游,它可以使 PAHs 裂化。术语“PAH”指如特别地在 J. Scherzer 的“*Hydrocracking, Science and Technology*”,Editions M. Dekker Incorporated,1996 研究中描述的多环芳香烃(polyaromatic hydrocarbons)。

[0148] 沸腾床“一步”方法

[0149] 根据本发明的催化剂可以在一个或多个反应器中单独使用。在这类方法内,有利地可以使用多个串联的反应器,该包含根据本发明的催化剂的沸腾床反应器的前面为一个或多个包含至少一种固定床或者沸腾床加氢精制催化剂的反应器。

[0150] 当根据本发明的催化剂在加氢精制催化剂的下游使用时,由这种加氢精制催化剂引起的该进料部分的转化通常(或者优选地)低于 30 重量%,优选地低于 25%。

[0151] 具有中间分离的固定床“一步”方法

[0152] 根据本发明的催化剂还可以在所谓的一步加氢裂化方法中使用,该方法包括加氢精制区域、可以部分除去氮的区域(例如通过热闪蒸(hot flash))和包含加氢裂化催化剂的区域。这种用于在一步中加氢裂化含烃进料以制备中间馏分和任选地油基的方法包括至少一个第一加氢精制反应区和至少一个在其中进行至少一部分来自第一反应区的流出物加氢裂化的第二反应区。这种方法还包括氮从离开第一区域的流出物中的不完全分离。这种分离有利地借助于中间热闪蒸来进行。在第二反应区中运行的加氢裂化在低于在进料中存在量的氮(优选地低于 1500ppm 重量,更优选地低于 1000ppm 重量,更优选地低于 800ppm 重量的氮)存在时进行。本发明的催化剂优选地在加氢裂化反应区中使用,其与或不与位于本发明的催化剂的上游的加氢精制催化剂结合。

[0153] 根据本发明的催化剂还可以单独或者与位于根据本发明的催化剂的上游的常规的加氢精制催化剂结合地(在一个或多个催化床层中,在一个或多个反应器中)在第一转化预处理反应区中使用。

[0154] 具有在低酸度催化剂上的预加氢精制的“一步”加氢裂化方法

[0155] 根据本发明的催化剂可用于加氢裂化方法中,该方法包括:

[0156] - 第一加氢精制反应区,其中进料与至少一种在标准活性测试(在法国专利 No. 2840621 中定义)中显示低于 10 质量%的环己烷转化率的加氢精制催化剂接触;

[0157] - 第二加氢裂化反应区,其中至少一部分从加氢精制步骤获得的流出物与至少一种加氢裂化催化剂接触,该加氢裂化催化剂在标准活性测试中显示大于 10 质量%的环己烷转化率,根据本发明的催化剂存在于该两个反应区中至少一个中。

[0158] 催化体积加氢精制催化剂的比例占总催化体积的 20-45%。

[0159] 将从第一反应区获得的流出物至少部分地,优选地全部被引入到所述方法的第二反应区中。可以如在上文中描述地进行气体的中间分离。

[0160] 使在第二反应区的出口处的流出物经受所谓的最后分离(例如通过常压蒸馏,任选地后面有真空蒸馏)以便分离气体。获得至少一种基本上包含沸点通常高于 340°C 的产品的残余液体馏分,其可以至少部分地被再循环到根据本发明的方法的第二反应区的上游并且优选地在基于氧化铝-二氧化硅的加氢裂化催化剂的上游,以便生产中间馏出物。

[0161] 转化为具有低于 340°C,或低于 370°C的沸点的产品的转化率为至少 50 重量 %。

[0162] “两步”方法

[0163] 在具有在该两个反应区之间的中间分离的所谓的两步加氢裂化方案中,在给定的步骤中,本发明的催化剂可在一或者两个反应器中使用,其与或不与位于本发明的催化剂的上游的加氢精制催化剂组合。

[0164] 两步加氢裂化包括第一步,其目的是(如在“一步”方法中)加氢精制进料,而且获得通常为约 40-60% 的其转化。从第一步获得的流出物随后经受分离(蒸馏),其最通常被称为中间分离并且其目的是分离该未转化馏分的转化产品。在两步加氢裂化方法的第二步骤中,仅仅处理该在第一步期间未转化的进料部分。这种分离可以使两步加氢裂化方法关于中间馏分(煤油+柴油)比一步方法是更选择性的。实际上,转化产品的中间分离防止其在第二步骤中在加氢裂化催化剂上“过度裂化”为石脑油和气体。而且,应当注意的是在第二步骤中处理的该进料的未转化部分通常包含非常低含量的 NH_3 以及有机、含氮化合物,其通常低于 20ppm 重量甚至低于 10ppm 重量。

[0165] 在所谓的一步法的情况下描述的固定床或者沸腾床催化床的构造可用于所谓的两步方案的第一步中,无论根据本发明的催化剂是否单独使用或者与常规的加氢精制催化剂组合使用。

[0166] 对于所谓的一步法和对于两步加氢裂化方法的第一步,根据本发明的优选催化剂是基于第 VIII 族非贵重元素的掺杂催化剂,更优选地基于镍和钨的催化剂,优选的掺杂元素是磷。

[0167] 用于两步加氢裂化方法的第二步骤中的催化剂优选地是基于第 VIII 族贵重元素的掺杂催化剂,更优选地基于铂和 / 或钯的催化剂,优选的掺杂元素是磷。

[0168] 根据本发明的含烃进料的加氢处理 / 加氢精制

[0169] 根据本发明的催化剂用于包含烃的进料(如石油馏分、从煤获得的馏分或者由天然气制成的烃)的加氢处理和加氢精制,更特别地用于包含芳族和 / 或烯属和 / 或环烷烃和 / 或链烷烃化合物的含烃进料的加氢、加氢脱硫、加氢脱氮、加氢脱氧、加氢脱芳构化和加氢脱金属化,所述进料任选地包含金属和 / 或氮和 / 或氧和 / 或硫。

[0170] 更具体地,在加氢处理方法中使用的进料是汽油、瓦斯油、真空瓦斯油、常压渣油、真空渣油、常压馏出物(atmospheric distillates)、真空馏出物、重燃料、油、蜡和链烷烃、废油、脱沥青渣油或者粗制物质、来源于热或者催化转化方法的进料和其混合物。它们通常包含杂原子,如硫、氧和氮和 / 或至少一种金属。

[0171] 如在上文中指出的,本发明的催化剂可用于许多加氢精制或者加氢处理应用中。可以在这些方法中运用的操作条件通常是:200-450°C,优选地 250-440°C 的温度,1-25MPa,优选地 1-18MPa 的压力,0.1-20h⁻¹,优选地 0.2-5h⁻¹ 的时空速度,通常为 80 1/1-5000 1/1 最通常 100 1/1-2000 1/1 的氢 / 进料比率,其用在常温常压条件下测量的氢体积 / 体积液体进料表示。

实施例

[0172] 实施例 1 在根据本发明催化剂中使用的 IZM-2 沸石的制备

[0173] 用于根据本发明的催化剂中的 IZM-2 沸石的制备首先经过它的结构剂 1,6- 双

(甲基哌啶鎓)己烷二溴化物的制备。将 50g 1,6-二溴己烷 (0.20 摩尔,99%,Alfa Aesar) 加入到包含 50g N-甲基哌啶 (0.51 摩尔,99%,Alfa Aesar) 和 200ml 乙醇的 1-1 烧瓶中。搅拌并且回流该反应介质 5h。随后使该混合物冷却至环境温度,然后过滤。将混合物倾倒入 300ml 冷二乙醚中,然后使形成的沉淀过滤并且用 100ml 二乙醚洗涤。获得的固体在乙醇/醚混合物中进行重结晶。获得的固体在真空下干燥 12h。获得 71g 白色固体 (即 80% 收率)。该产品具有期望的 ^1H NMR 谱。 ^1H NMR (D_2O , ppm/TMS): 1.27 (4H, m); 1.48 (4H, m); 1.61 (4H, m); 1.70 (8H, m); 2.85 (6H, s); 3.16 (12H, m)。

[0174] 在根据本发明的催化剂中使用的 IZM-2 固体随后以下列方式进行制备:将 20.269g 二氧化硅的胶体悬浮体 (以由 Aldrich 销售的以销售术语 Ludox AS-40 已知) 加入到由 0.32g 铝酸钠 (Carlo Erba), 0.634g 氢氧化钠 (Prolabo), 9.95g 1,6-双(甲基哌啶鎓)己烷二溴化物和 68.82g 去离子水组成的溶液中。该混合物的摩尔组成如下: SiO_2 ; 0.0125 Al_2O_3 ; 0.08 Na_2O ; 0.17 1,6-双(甲基哌啶鎓)己烷二溴化物; 33.33 H_2O 。强力地搅拌该混合物半小时。然后在均匀化之后将该混合物转移至高压釜中。在搅拌同时 (250rpm) 加热该高压釜至 170°C 达 9 天。使获得的结晶产品过滤、在去离子水中洗涤 (以便获得中性的 pH), 然后在 100°C 干燥过夜。然后将固体引入马弗炉中,在那里进行煅烧:煅烧周期包括升温最高至 200°C , 在 200°C 维持 2 小时的阶段、升温最高至 550°C , 然后在 550°C 维持 8 小时的阶段,然后返回到环境温度。通过 X 射线衍射分析该经煅烧的固体产物并且鉴定为由 IZM-2 固体组成。

[0175] 实施例 2:用于根据本发明的催化剂中的包含 H-IZM-2 沸石的载体的制备

[0176] 包含 IZM-2 沸石的根据本发明的催化剂载体大量进行制备以使得能够制备各种基于相同载体的催化剂。如在实施例 1 中制备的 IZM-2 沸石具有等于 29.8 的总 Si/Al 原子比和等于 0.25 的 Na/Al 原子比。

[0177] 使 IZM-2 沸石在大约 100°C 在 10N NH_4NO_3 溶液中经受四次离子交换,每次交换为 4 小时。如此获得的固体用 $\text{NH}_4\text{-AZM-2}$ 表示并且具有 Si/Al 比率 = 29.8 和 Na/Al 比率 = 0.013。

[0178] 包含 IZM-2 沸石的根据本发明的催化剂载体以下列方式进行制备:使 19.5g $\text{NH}_4\text{-IZM-2}$ 沸石与 80.5g 由超细平片状勃姆石或者氧化铝凝胶 (其由 Condéa Chemie GmbH 以名称 SB3 销售) 组成的基体混合。然后使这种粉末混合物与包含 66 重量 % 硝酸水溶液 (7 重量 % 酸 / 克干燥凝胶) 混合,然后捏和 15 分钟。然后使该经捏和的糊状物挤出通过具有 1.2 毫米的直径的模具。然后在空气下在 500°C 煅烧该挤出物 2 小时。在 500°C 煅烧之后,现在该沸石为 H-IZM-2 质子形式并且以该 Al-IZM-2 载体结束。

[0179] 实施例 3:包含 IZM-2 沸石的根据本发明的催化剂的制备

[0180] 在实施例 2 中制备的载体挤出物用七钼酸铵和硝酸镍的混合物的溶液进行干浸渍,最后在空气下在 550°C 在该反应器中原位进行煅烧。获得的 NiMo-Al-IZM-2 催化剂的氧化物重量含量列在表 1 中。

[0181] 来自实施例 2 的载体挤出物用七钼酸铵、硝酸镍和正磷酸的混合物的溶液进行干浸渍,最后在空气下在 550°C 在该反应器中原位进行煅烧。NiMoP-Al-IZM-2 催化剂的氧化物重量含量列在表 1 中。

[0182] 然后通过经稀释氢氟酸溶液的浸渍将氟加入到这种催化剂中使得沉积约 1 重量 % 的氟。在 120°C 干燥过夜并且在干燥空气下在 550°C 煅烧 2 小时后,获得 NiMoPF-Al-IZM-2

催化剂。获得的 NiMoPF-IZM-2 催化剂的氧化物重量含量列在表 1 中。

[0183] 表 1 :根据本发明的 Al-IZM-2 催化剂的特征

[0184]

催化剂	NiMo-Al-IZM-2	NiMoP-Al-IZM-2	NiMoPF-Al-IZM-2
MoO ₃ (重量%)	14.1	13.4	13.3
NiO(重量%)	3.2	3.1	3.0
P ₂ O ₅ (重量%)	-	4.1	4.1
总 SiO ₂ (重量%)	14.7	14.1	14.1
F(重量%)	-	-	1.0
补充至 100%(主要由 Al ₂ O ₃ 组成)(重量%)	68.0	65.3	64.5

[0185] 实施例 4 :包含 IZM-2 沸石和二氧化硅 - 氧化铝的载体的制备

[0186] 通过共沉淀制备具有 2 重量 % 的 SiO₂ 和 98 重量 % 的 Al₂O₃ 的组成的二氧化硅 - 氧

化铝粉末。然后制备包含这种二氧化硅-氧化铝和来自实施例 1 的 $\text{NH}_4\text{-IZM-2}$ 沸石的加氢裂化催化剂载体。为此目的,使用 19.7 重量%的来自实施例 1 的 $\text{NH}_4\text{-IZM-2}$ 沸石,其与 80.3 重量%的由在上文中制备的二氧化硅-氧化铝组成的基体混合。然后使这种粉末混合物与包含 66 重量%硝酸水溶液混合(7 重量%酸/克干凝胶),然后捏和 15 分钟。在这种捏和结束时,使获得的糊状物通过具有其直径等于 1.4 毫米的圆柱形孔口的模具。随后在 120°C 干燥该挤出物过夜,然后在空气下在 550°C 煅烧 2 小时。

[0187] 实施例 5:根据本发明的包含 IZM-2 沸石和二氧化硅-氧化铝的催化剂的制备

[0188] 包含二氧化硅-氧化铝和来自实施例 3 的 IZM-2 沸石的载体挤出物用七钼酸铵、硝酸镍和正磷酸的混合物的水溶液进行干浸渍,在 120°C 在空气下干燥过夜,并最后在空气下在 550°C 煅烧。获得的 NiMoP-SiAl-IZM-2 催化剂的氧化物重量含量列在表 2 中。

[0189] 随后通过浸渍经稀释氢氟酸酸性溶液将氟加入到这种催化剂中使得沉积约 1 重量%的氟。在 120°C 干燥过夜并且在干燥空气下在 550°C 煅烧 2 小时后,获得 NiMoPF-SiAl-IZM-2 催化剂。获得的 NiMoPF-SiAl-IZM-2 催化剂的氧化物重量含量列在表 2 中。

[0190] 表 2:根据本发明的 SiAl-IZM-2 催化剂的特征

[0191]

催化剂	NiMoP-SiAl-IZM-2	NiMoPF-SiAl-IZM-2
MoO_3 (重量%)	13.4	13.3
NiO (重量%)	2.9	3.0
P_2O_5 (重量%)	4.2	4.1
F (重量%)	-	0.9
SiO_2 (重量%)	15.6	15.4
补充至 100% (主要由 Al_2O_3 组成) (重量%)	63.9	63.3

[0192] 实施例 6: 真空馏出物的加氢裂化催化剂的比较

[0193] 其制备描述在前述实施例中的催化剂在高转化 (60 - 100%) 加氢裂化条件下进行使用。石油进料是加氢处理的真空馏出物,其主要特征列在表 3 中。

[0194] 表 3: 使用的进料的性质

[0195]

密度 (20/4)	0.869
硫 (ppm 重量)	502
氮 (ppm 重量)	10
模拟蒸馏	
初始点	298°C
10%点	369°C
50%点	427°C
90%点	481°C
终点	538°C

[0196] 这种进料通过真空馏出物在由 Axens 公司销售的 HRK558 催化剂上的加氢处理而获得,该催化剂包含沉积在氧化铝上的第 VIB 族元素和第 VIII 族元素。

[0197] 将 0.6 重量%苯胺和 2 重量%的二甲基二硫醚加入到进料中以便模拟存在于第二加氢裂化步骤中的 H_2S 和 NH_3 的分压。将如此制备的进料注入到包括固定床反应器的、使用

该进料上升运动（向上流动）的加氢裂化试验装置中，该反应器中引入 80ml 催化剂。通过最高 320℃ 的正己烷 /DMDS+ 苯胺的混合物使催化剂硫化。应当注意的是任何在原位或者非原位硫化方法是适合的。一旦硫化已经进行，在表 3 中描述的进料可以被转化。该试验装置的操作条件列在表 4 中。

[0198] 表 4: 催化剂的试验条件

[0199]

总压	9Mpa
催化剂	80cm ³
温度	360 - 420℃
氢气流速	80l/h
进料流速	80cm ³ /h

[0200] 催化性能水平通过可以达到 70% 的粗转化水平的温度和通过汽油和航空煤油（煤油）产率进行表示。这些催化性能水平在一旦遵守通常至少 48 小时的稳定时间后对催化剂进行测量。

[0201] 粗转化 CC 假定等于：

[0202] CC= 流出物的 '' 380℃ -'' (380℃ minus) 的重量 %

[0203] 其中 '' 380℃ -'' 表示在小于或等于 380℃ 的温度蒸馏的馏分。

[0204] 汽油产率 (27 - 150) (在下文称为 Pet Yld) 等于在流出液中具有 27-150℃ 沸点的化合物的重量 %。航空煤油产率（煤油, 150-250, 在下文称为 Kero Yld) 等于在流出液中具有 150-250℃ 沸点的化合物的重量 %。瓦斯油产率 (250 - 380) 等于在流出液中具有 250-380℃ 沸点的化合物的重量 %。

[0205] 该反应温度被固定以使得获得等于 70 重量 % 的粗转化 CC。以下图 7 列出了对于在上述实施例中描述的催化剂的反应温度和轻质和中间馏出物产率。

[0206] 表 5: 加氢裂化催化剂的催化活性

[0207]

	T(℃)	PetYld(重量%)	煤油产率 Yld(重量%)	瓦斯油产率(重量%)
NiMo-Al-IZM-2	375	30.7	20.2	16.2
NiMoP-Al-IZM-2	374	30.1	21.4	17.5
NiMoPF-Al-IZM-2	373	30.8	20.7	16.1
NiMoP-SiAl-IZM-2	372	32.3	18.3	15.5
NiMoPF-SiAl-IZM-2	373	31.9	17.6	14.2

[0208] 表 5 显示包含 IZM-2 沸石的使用本发明方法制备的并且在根据本发明方法中使用的催化剂是活性的，并且全部产生可以在高馏出物产率等时获得 70 重量 % 的转化水平（对于转化为 380℃ - 的转化）的温度。