

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C10G 45/04 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00107033.9

[45] 授权公告日 2008 年 3 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 100374530C

[22] 申请日 2000.3.10 [21] 申请号 00107033.9

[30] 优先权

[32] 1999.3.12 [33] IT [31] 000504A/1999

[73] 专利权人 阿吉佩罗里股份公司

地址 意大利罗马

共同专利权人 埃尼里塞奇公司

[72] 发明人 L·扎尼贝利 M·佛拉里

V·阿里格尼

[56] 参考文献

US 5275720A 1994.1.4

US 4568655A 1986.2.4

US 5689026A 1997.11.18

US 5800698A 1998.9.1

审查员 杨 颖

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 孙 爱

权利要求书 5 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

用于提高烃混合物品质的催化剂组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种催化剂组合物，它含有  $\beta$  沸石、VIII 族金属、VIB 族金属和非必须的一种或多种作为载体的氧化物。本发明的催化剂体系可用于烃混合物的加氢处理，特别是可用于提高沸程在 35-250℃、含有硫杂质的烃混合物的品质过程，即在加氢脱硫的同时进行骨架异构化，并且能降低所述烃混合物中含有的烯烃的加氢程度，整个过程是在一个单一步骤中完成的。

1. 一种用于具有沸程范围为 35-250℃并含有烯烃和至少 150ppm 硫的烃混合物的加氢脱硫, 同时使这些烯烃发生骨架异构化的方法, 所述方法包括: 在氢存在下, 使这些混合物在下述条件下与包括  $\beta$  沸石, 选自钴和镍的 VIII 族金属、VIB 族金属和非必要的一种或多种作为载体的氧化物的催化剂组合物接触: 压力范围为 5-20kg%cm<sup>2</sup>, WHSV 为 1-10h<sup>-1</sup>, 且用标升表示的氢的数量为用升表示的存在的烃数量的 100-500 倍, 当催化剂组合物包括  $\beta$  沸石、选自钴和镍的 VIII 族金属和 VIB 族金属时, 温度范围为 220-360℃, 当催化剂组合物包括  $\beta$  沸石、选自钴和镍的 VIII 族金属、VIB 族金属和一种或多种作为载体的氧化物时, 温度范围为 220-320℃, 其中催化剂组合物中的 VIII 族金属的重量百分数为该催化剂总重量的 1-10%, 催化剂组合物中的 VIB 族金属的重量百分数为该催化剂总重量的 4-20%, 和催化剂组合物中的 VIII 族金属与 VIB 族金属的摩尔比为小于或等于 2。

2. 根据权利要求 1 的方法, 当催化剂组合物包括  $\beta$  沸石, 选自钴和镍的 VIII 族金属和 VIB 族金属时, 所述方法在 300-350℃的温度范围进行。

3. 根据权利要求 1 的方法, 当催化剂组合物包括  $\beta$  沸石、选自钴和镍的 VIII 族金属, VIB 族金属和一种或多种作为载体的氧化物时, 所述方法在 250-300℃的温度范围进行。

4. 根据权利要求 1 的方法, 其中进行脱硫处理的烃混合物含有大于 600ppm 的硫。

5. 根据权利要求 1 的方法, 其中进行加氢脱硫的烃混合物的沸程范围为 C<sub>5</sub> 至 220℃。

6. 根据权利要求 1 的方法, 其中催化剂组合物中的  $\beta$  沸石以沸石的阳离子中心通常被氢离子占据的形式存在。

7. 根据权利要求 6 的方法, 其中催化剂组合物中的  $\beta$  沸石以至少 80% 的阳离子中心被氢离子占据的形式存在。

8. 根据权利要求 1 的方法, 其中催化剂组合物含有  $\beta$  沸石, VIB 族金属和

选自钴和镍的 VIII 族金属, 而且所述沸石所占的数量范围为 70-90wt %。

9. 根据权利要求 1 的方法, 其中催化剂组合物含有  $\beta$  沸石、VIB 族金属、选自钴和镍的 VIII 族金属和一种或多种金属氧化物, 而且所述沸石所占的数量范围为该催化剂总重量的 5-30wt %。

10. 根据权利要求 1 的方法, 其中催化剂组合物中的 VIB 族金属选自钼和钨。

11. 根据权利要求 1 或 10 的方法, 其中催化剂组合物中的 VIB 族金属是 Mo, 催化剂组合物中的 VIII 族金属是 Co。

12. 根据权利要求 1 的方法, 其中催化剂组合物中的 VIII 族金属的重量百分数为该催化剂总重量的 2-6 %。

13. 根据权利要求 1 的方法, 其中催化剂组合物中的 VIB 族金属的重量百分数为该催化剂总重量的 7-13 %。

14. 根据权利要求 1 的方法, 其中催化剂组合物中的 VIII 族金属和 VIB 族金属的摩尔比为小于或等于 1。

15. 根据权利要求 1 的方法, 其中催化剂组合物中的一种或多种用作载体的氧化物是选自硅、铝、钛、锆的元素 Z 的氧化物及其混合物。

16. 根据权利要求 15 的方法, 其中催化剂组合物中的氧化物选自氧化铝或混合有一种选自氧化硅和氧化锆的氧化物的氧化铝。

17. 一种含有  $\beta$  沸石、钴, VIB 族金属和一种或多种作为载体的氧化物的催化剂组合物, 其特征在于该催化剂组合物的表面积  $> 380\text{m}^2/\text{g}$  和孔容  $> 1.10\text{cm}^3/\text{g}$ ; 钴的重量百分数为该催化剂总重量的 1-10 %, 催化剂组合物中的 VIB 族金属的重量百分数为该催化剂总重量的 4-20 %, 和钴与 VIB 族金属的摩尔比为小于或等于 2。

18. 根据权利要求 17 的催化剂组合物, 其中  $\beta$  沸石以沸石的阳离子中心通常被氢离子占据的形式存在。

19. 根据权利要求 18 的催化剂组合物, 其中至少 80 % 的阳离子中心被氢离子占据。

20. 根据权利要求 17 的催化剂组合物, 其中所述沸石所占的数量范围为

该催化剂总重量的5-30wt %。

21. 根据权利要求17的催化剂组合物，其中VIB族金属选自钼和钨。

22. 根据权利要求21的催化剂组合物，其中VIB族金属是Mo。

23. 根据权利要求17的催化剂组合物，其中钴的重量百分数为该催化剂总重量的2-6%。

24. 根据权利要求17的催化剂组合物，其中VIB族金属的重量百分数为该催化剂总重量的7-13%。

25. 根据权利要求17的催化剂组合物，其中钴和VIB族金属的摩尔比为小于或等于1。

26. 根据权利要求17的催化剂组合物，其中一种或多种用作载体的氧化物是选自硅、铝、钛、锆的元素Z的氧化物及其混合物。

27. 根据权利要求26的催化剂组合物，其中氧化物选自氧化铝或混合有一种选自氧化硅和氧化锆的氧化物的氧化铝。

28. 一种如权利要求17所述的含有 $\beta$ 沸石，钴、VIB族金属和一种或多种作为载体的氧化物的催化剂组合物的制备方法，其采用如下的溶胶-凝胶技术进行制备：

a) 制备一种醇分散液，其含有一种可溶的钴盐、 $\beta$ 沸石和一种或多种可形成一种或多种载体氧化物的有机化合物，所述有机化合物是相应的醇盐，其中醇盐取代基具有表示式 $(R' O)-$ ，其 $R'$ 为含有2-6个碳原子的烷基；

b) 制备一种水溶液，其含有一种可溶的VIB族金属盐和非必要地具有分子式 $R_4NOH$ 的氢氧化四烷基铵，其中 $R$ 为含有2-7个碳原子的烷基；

c) 混合所述的醇分散液和水溶液，得到一种凝胶；

d) 在10-40℃温度下对凝胶进行老化；

e) 干燥凝胶；

f) 煅烧凝胶。

29. 一种如权利要求17所述的含有 $\beta$ 沸石、钴、VIB族金属和一种或多种作为载体的氧化物的催化剂组合物的制备方法，其采用如下的溶胶-凝胶技术进行制备：

a) 制备一种醇分散液, 其含有 $\beta$ 沸石和一种或多种可形成一种或多种载体氧化物的有机化合物, 所述有机化合物是相应的醇盐, 其中醇盐取代基具有表示式 $(R' O)-$ , 其 $R'$ 为含有2-6个碳原子的烷基;

b) 制备一种水溶液, 其含有具有分子式 $R_4NOH$ 的氢氧化四烷基铵, 其中 $R$ 为含有2-7个碳原子的烷基;

c) 混合所述的醇分散液和水溶液, 得到一种凝胶;

d) 在10-40°C温度下对凝胶进行老化;

e) 干燥凝胶;

f) 煅烧凝胶;

g) 采用一种含有VIB族金属盐的溶液对经煅烧的产品进行浸渍, 干燥, 煅烧, 再用一种钴溶液进行浸渍, 干燥并煅烧。

30. 一种如权利要求17所述的含有 $\beta$ 沸石、钴、VIB族金属和一种或多种作为载体的氧化物的催化剂组合物的制备方法, 其采用如下的溶胶-凝胶技术进行制备:

a) 制备一种醇分散液, 其含有一种可溶的钴盐和一种或多种可形成一种或多种载体氧化物的有机化合物, 所述有机化合物是相应的醇盐, 其中醇盐取代基具有表示式 $(R' O)-$ , 其 $R'$ 为具有2-6个碳原子的烷基;

b) 制备一种水溶液, 其含有一种可溶的VIB族金属盐和非必要地具有分子式 $R_4NOH$ 的氢氧化四烷基铵, 其中 $R$ 为含有2-7个碳原子的烷基;

c) 混合所述的醇分散液和水溶液, 得到一种凝胶;

d) 在10-40°C温度下对凝胶进行老化;

e) 干燥凝胶;

f) 将经干燥的产品与 $\beta$ 沸石进行机械混合;

g) 煅烧。

31. 根据权利要求28、29或30的方法, 其中钴盐是硝酸盐。

32. 根据权利要求28、29或30的方法, 其中使用选自硅、铝、钛、锆的元素 $Z$ 的醇盐及其混合物。

33. 根据权利要求32的方法, 其中使用具有表示式 $(R' O)_3Al$ 的三取代醇

盐，其中 R' 为异丙基或仲丁基。

34. 根据权利要求 32 的方法，其中使用具有表示式  $(R' O)_4 Si$  的四取代醇盐，其中 R' 为乙基。

35. 根据权利要求 32 的方法，其中使用具有表示式  $(R' O)_4 Zr$  的四取代醇盐，其中 R' 为异丙基。

36. 根据权利要求 28, 29 或 30 的方法，其中可溶的 VIB 族金属盐为铵盐。

### 用于提高烃混合物品质的催化剂组合物

本发明涉及一种催化剂组合物，它含有 $\beta$ 沸石、VIII族金属、VI B族金属和非必须的一种或多种氧化物作为载体。本发明的催化剂体系可用于烃混合物的加氢处理，特别是可用于提高含有硫杂质在石脑油范围内沸腾的烃混合物的品质，即在加氢脱硫的同时进行骨架异构化，且能降低所述烃中含有的烯烃的加氢程度。整个过程是在一个单一步骤中完成的。特别地，本催化剂可用于提高烃混合物的品质，该烃混合物可在源于裂化过程的石脑油范围内沸腾，优选的烃混合物的沸点是落在源于FCC催化裂化过程（流化催化裂化）的石脑油范围之内。

可在源于FCC的石脑油范围内沸腾的烃（即汽油馏分）用作汽油的调合组分。为此目的，它们必须要具有高的辛烷值和低的硫含量，以满足日益严格的法规的要求，降低污染物的排放。实际上，汽油混合物中的硫主要（90%）来自源于FCC的汽油馏分。

这种馏分也大量存在于具有高辛烷值的烯烃之中。用来脱硫的加氢过程也会对烯烃进行加氢，其结果是辛烷值（RON和MON）的明显降低。因而，人们意识到必须要寻找一种催化剂体系，它可以降低在石脑油范围内沸腾的烃混合物中的硫含量，同时还可使辛烷值损失（RON和MON）最小化，例如，它可以通过存在烯烃的骨架异构化和/或通过抑制烯烃双键的加氢作用而实现。

具有中孔尺寸的沸石作为异构化催化剂的使用和业已经过脱硫处理原料的随后辛烷值恢复，是公知的技术（US5298150、US5320742、US5326462、US5318690、US5360532、US5500108、US5510016、US5554274、US599439）。在这些已知方法中，为了实现具有低辛烷值损失的加氢脱硫，必须要采用两个步骤进行操作，在第一步骤中使用适合脱硫的催化剂，在第二步骤中使用适合恢复辛烷值的催化剂。

US5378352公开了一种单一步骤对沸点落在汽油范围内的烃馏分进行脱硫处理的方法，是采用一种含有VIII族金属、VI族金属、一种选自ZSM-5、ZSM-11、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-48、ZSM-50、MCM-22和丝光沸石的沸石和作为配体的金属氧化物的催化剂，在一定温度下优选是高于340℃进行的。

某些含有VIII族和VIB族金属、难熔载体和沸石选自ZSM-35、ZSM-5、丝光沸石和八面沸石的催化剂物质，公开在EP442159、EP437877、EP434123中，用于烯烃的异构化和歧化作用；在US4343692中用于加氢脱蜡；在US4519900中用于加氢脱氮，在EP072220中用于包括脱蜡和加氢脱硫二个步骤的过程；在US4959140用于采用二个步骤的加氢裂化过程。

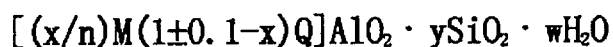
现在，我们惊奇地发现了一种新型的可用于烃混合物加氢处理的催化剂体系，更具体地说，我们发现一种催化剂体系，它可以高转化率地对含有硫和烯烃且在石脑油范围内沸腾的烃混合物进行脱硫处理，并能同时实现存在烯烃的骨架异构化而且烯烃双键的加氢程度低。这种新型催化剂体系在低于优选的那些已知脱硫技术中所采用的温度和压力下也是具有活性的。

骨架异构化和降低的烯烃加氢，都可使得所需要获得的在石脑油范围内沸腾的烃混合物具有非常低的RON（研究法辛烷值）和MON（马达法辛烷值）损失。

本发明的催化剂组合物，不仅可用于在“重石脑油”范围（130-250℃）内沸腾的馏分（即含烯烃少的馏分）的脱硫，而且可用于在35-250℃范围内沸腾的“全程石脑油”原料（即富含烯烃馏分的情形）的脱硫。事实上，本发明的催化剂体系具有高的加氢脱硫选择性，它表现为在最终的汽油辛烷值恢复方面具有增加的优点。

因此，本发明的一个目的是涉及一种催化剂组合物，它含有β沸石、VIII族金属、VIB族金属和非必须的一种或多种氧化物作为载体。

β沸石为一种多孔结晶物质，如US3308069所述，它具有对应于下式的氧化物摩尔组成：



其中，x小于1，优选小于0.75，y变化范围为5-100，w的变化范围为0-4，M为一种选自IA族、IIA族、IIIA族的金属，或者是一种过渡金属，n为M的价态，Q为氢离子、铵离子、一种有机阳离子或其混合。优选的y是大于5但小于50。

按照本发明一个特别优选的方面，β沸石是酸型的，即在这种形式中沸石的阳离子中心通常是被氢离子占据的。特别优选的是阳离子中心的至少80%是由氢离子占据的。

按照本发明的一个方面，如果该催化剂组合物是由β沸石和VIII族金属和

VI B族金属所组成的，则所述的沸石优选所占的数量范围在70-90%；如果该催化剂组合物还含有一种或多种氧化物作为载体，则所述的沸石优选所占的数量范围为5-30%，是相对于该催化剂的总重量而言。

用于本发明的催化剂，优选含有钴或镍作为VIII族金属，而VI B族金属优选是选自钼或钨。按照一个特定优选的方面，是采用Co和Mo。VIII族金属的重量百分数优选占催化剂总重量的1-10%，更优选为2-6%；VI B族金属的重量百分数优选占催化剂总重量的4-20%，更优选为7-13%。VI B族金属和VIII族金属的百分数是指以VI B族金属元素和VIII族金属元素表示的金属含量；在最终的催化剂中，VI B族和VIII族的金属是以氧化物形式存在的。按照一个特别优选的方面，VIII族金属与VI B族金属的摩尔之比低于或等于2，优选是低于或等于1。

用作载体的氧化物优选是选自硅、铝、钛、锆的元素Z的氧化物及其混合物。该催化剂组合物的载体含有一种或多种氧化物，所采用的氧化物优选为氧化铝或混合有一种选自氧化硅和氧化锆的氧化物的氧化铝。

本发明的催化剂组合物可采用传统的方法进行制备，例如通过采用一种含有VI B族金属盐和VIII族金属盐的溶液浸渍 $\beta$ 沸石，干燥再煅烧而制备。这种浸渍方法也可采用一种含有VI B族金属盐的溶液和一种含有VIII族金属盐的溶液进行。

如果催化剂含有一种或多种作为载体的氧化物，它可通过先混合沸石与氧化物，接着经挤出、煅烧、非必须的交换步骤（它可降低钠含量）、干燥、用含有VI B族金属盐的溶液浸渍、干燥、煅烧，再用含有VIII族金属盐的溶液浸渍、干燥并煅烧来制备。

按照本发明的一个特别优选的方面，含有一种或多种氧化物作为载体的催化剂组合物，是采用如下的溶胶-凝胶技术进行制备的：

- a) 制备一种醇分散液，含有一种可溶的VIII族金属盐、 $\beta$ 沸石和一种或多种可形成载体氧化物的有机化合物；
- b) 制备一种水溶液，含有一种可溶的VI B族金属盐和非必须的具有分子式 $R_4NOH$ 的氢氧化四烷基铵；
- c) 混合所述的醇分散液和水溶液，得到一种凝胶；
- d) 在10-40℃温度下对凝胶进行老化；

e) 干燥凝胶;

f) 煅烧凝胶.

这样所获得的催化剂组合物具有高的表面积 ( $>200 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 和高的孔容 ( $>0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), 其分布落在中孔隙范围内.

在此制备的步骤 a) 中, VIII 族的金属盐是如硝酸盐、氢氧化物、乙酸盐、草酸盐, 优选为硝酸盐.

可形成载体氧化物的有机化合物, 是通过水解和随后的凝胶化和煅烧而形成的, 优选是相应的醇盐, 其中的醇盐取代基具有表示式  $(\text{R}'\text{O})-$ , 其中的  $\text{R}'$  为具有 2-6 个碳原子的烷基. 醇盐优选是选自硅、铝、钛、锆及其混合的元素 Z; 特别地, 当 Z 是铝时, 它是具有表示式  $(\text{R}'\text{O})_3\text{Al}$  的三取代醇盐, 其中的  $\text{R}'$  优选为异丙基或仲丁基; 当 Z 是硅时, 它是具有表示式  $(\text{R}'\text{O})_4\text{Si}$  的四取代醇盐, 其中的  $\text{R}'$  优选为乙基; 当 Z 为 Zr 时, 它是具有表示  $(\text{R}'\text{O})_4\text{Zr}$  的醇盐, 其中的  $\text{R}'$  优选为异丙基.

在步骤 b) 中, 所述的可溶的 VI B 族金属盐可以是乙酸盐、草酸盐或铵盐, 优选为铵盐. 氢氧化四烷基铵具有分子式  $\text{R}_4\text{NOH}$ , 其中 R 为含有 2-7 个碳原子的烷基. 按照一个优选方面, 步骤 b) 中的溶液还含有甲酰胺 (干燥控制化学试剂), 它在干燥阶段有利于多孔结构的稳定化.

试剂的用量取决于最终催化剂的组成.

依照优选的顺序, 在步骤 c) 中, 步骤 b) 的溶液是添加到步骤 a) 的悬浮液之中的.

在步骤 d) 中, 所得到的凝胶保持在  $10-40^\circ\text{C}$  温度, 持续时间为 15-25 小时.

步骤 e) 是在  $80-120^\circ\text{C}$  的温度范围内进行的.

步骤 f) 是在  $400-600^\circ\text{C}$  的温度范围内进行的.

按照本发明的另一个方面, 含有一种或多种氧化物作为载体的催化剂体系, 可按下述步骤进行制备:

a) 制备一种醇分散液, 含有  $\beta$  沸石和一种或多种可形成载体氧化物的有机化合物;

b) 制备一种水溶液, 含有具有分子式  $\text{R}_4\text{NOH}$  的氢氧化四烷基铵;

c) 混合所述的醇分散液和水溶液, 得到一种凝胶;

d) 在  $10-40^\circ\text{C}$  温度下对凝胶进行老化;

e) 干燥凝胶;

f) 煅烧凝胶

g) 采用一种含有 VI B 族金属盐的溶液对经煅烧的产品进行浸渍, 干燥, 煅烧, 再用一种 VIII 族金属盐的溶液进行浸渍, 干燥并煅烧。

试剂的用量取决于最终催化剂的组成。所用的试剂与溶胶-凝胶合成方法相同。

按照本发明的又一个方面, 含有载体氧化物的催化剂组合物, 可按下述步骤进行制备:

a) 制备一种醇分散液, 含有一种可溶的 VIII 族金属盐和一种或多种可形成载体氧化物的有机化合物;

b) 制备一种水溶液, 含有一种可溶的 VI B 族金属盐和非必须的具有分子式  $R_4NOH$  的氢氧化四烷基铵;

c) 混合所述的醇分散液和水溶液, 得到一种凝胶;

d) 在 10-40°C 温度下对凝胶进行老化;

e) 干燥凝胶;

f) 将经干燥的产品与  $\beta$  沸石进行机械混合;

g) 煅烧。

所用的试剂与溶胶-凝胶合成方法相同。

试剂的用量取决于最终催化剂的组成。

按照本发明的又一个方面, 含有一种或多种氧化物作为载体的催化剂组合物, 可按下述步骤进行制备:

a) 采用一种 VI B 族金属盐和一种 VIII 族金属盐浸渍由一种或多种氧化物所组成的载体,

b) 干燥并煅烧在步骤 a) 中所获得的物质,

c) 将在步骤 b) 中所获得的经浸渍的氧化物与  $\beta$  沸石进行混合。

试剂的用量取决于最终催化剂的组成。

步骤 a) 的浸渍可采用任意的传统方法进行, VI B 族和 VIII 族的金属盐是以水溶液形式使用的。如果是分开使用 VI B 族金属水溶液和 VIII 族金属水溶液, 则在两个浸渍步骤之间可以插入一个干燥和煅烧步骤。在步骤 c) 之前, 经浸渍的氧化物可对其进行碾磨并筛分为  $<0.2 \text{ mm}$  的颗粒, 然后在步骤 c) 中, 通过机

械混合或分散该颗粒在一种环己烷或环己醇类的有机溶剂中，与沸石进行混合。蒸发除去溶剂，干燥并煅烧催化剂颗粒。步骤c)的混合，也可通过混合均化一种包含该经浸渍氧化物（颗粒尺寸小于 $<0.2\text{ mm}$ ）、沸石、配位体和非必须的可燃烧的有机聚合物的固体混合物来进行。

这样所得到的混合物可采用任意的传统方法，与一种使之胶溶的酸溶液混合、挤出、干燥和煅烧。一种替代的方案是，该浆料可采用任意的传统方法进行造粒、干燥和煅烧。

用于本发明方法中的催化剂可以这样地使用，优选地，也可根据已知技术进行挤出，例如采用一种胶溶剂如乙酸溶液，和非必须的假勃姆石型配体，添加到该催化剂中形成可供挤出的浆料。特别地，如果催化剂是由溶胶-凝胶方法制备的，则在挤出过程中就可不必再加入配体了。

本发明的物质可用作烃混合物加氢处理的催化剂，特别地，可用作在石脑油范围内沸腾的烃混合物的提升。

因此，本发明的又一个目的是涉及烃混合物的加氢处理，其特征是使用一种含有 $\beta$ 沸石、VIII族金属、VI B族金属和非必须的一种或多种氧化物作为载体的催化剂组合物。

基于此，本发明的一个特别优选的方面是涉及烃混合物（该烃混合物的沸程范围约为 $35\text{--}250^\circ\text{C}$ 并含有烯烃和至少 $150\text{ ppm}$ 的硫）的加氢脱硫，同时这些烯烃发生骨架异构化作用，它包括：在氢存在下，使这些混合物与一种催化剂组合物（它含有 $\beta$ 沸石、VIII族金属、VI B族金属和非必须的一种或多种氧化物作为载体）接触。

如果采用这种含有 $\beta$ 沸石、VI B族金属和VIII族金属的催化剂组合物，则本发明的方法是在温度为 $220\text{--}360^\circ\text{C}$ ，优选为 $300\text{--}350^\circ\text{C}$ ，压力范围为 $5\text{--}20\text{ kg/cm}^2$ ，WHSV为 $1\text{--}10\text{ h}^{-1}$ 的条件下进行的。氢的数量为存在的烃数量的100至500倍（ $\text{N}_1/1$ ）。

如果催化剂组合物还含有一种或多种氧化物作为载体，则加氢脱硫过程和存在的烯烃的同时骨架异构化，是在温度为 $220\text{--}320^\circ\text{C}$ ，优选为 $250\text{--}300^\circ\text{C}$ ，压力范围为 $5\text{--}20\text{ kg/cm}^2$ ，WHSV为 $1\text{--}10\text{ h}^{-1}$ 的条件下进行的。用标升表示的氢的数量为用升表示的存在的烃数量的100至500倍。

根据本发明可进行脱硫处理的烃混合物，可含有大于 $150\text{ ppm}$ 的硫。例如，

硫含量大于 600 ppm, 甚至高于 10000 ppm 的烃混合物, 可用来进行加氢脱硫。

优选的用来进行加氢脱硫的烃混合物, 可在  $C_5$  至约 220°C 范围内沸腾,  $C_5$  是表示含有五个碳原子的烃混合物的沸点。

本发明的催化剂在使用之前, 可采用已知的方法通过硫化对其进行活化。根据本发明的一个特别方面, 在一个反应器内进行脱硫和异构化过程是可能的, 其中的催化剂组合物分成为两个床, 第一床含有 $\beta$ 沸石, 第二床含有余下的催化剂组分, 包括 VI B 族金属、VIII 族金属和一种或多种氧化物作为载体。

#### 实例 1 - 制备催化剂 A

在室温下, 将 1.17 g 的  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (CoN) 溶解在 53.32 g 的 BuOH 中。加入 0.79 g 的 $\beta$ 沸石(酸型,  $SiO_2/Al_2O_3=26.3$ , 按照 US3308069 制备), 它是悬浮在醇溶液中的, 加热到 60°C, 持续 10 分钟。向该悬浮液中加入 30.33 g 的  $Al(OC_4H_9)_3$  (仲丁醇铝), 加热到 60°C, 持续 20 分钟, 得到悬浮液 A1。

在室温下, 将 1.66 g 的  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  (七钼酸铵, EMA) 溶解在 19.60 g 的  $(C_3H_7)_4NOH$  (氢氧化四丙基铵, TPAOH, 溶液浓度为 19.2%), 得到溶液 A2 (pH=10)。

在加热和搅拌作用下, 将溶液 A2) 慢慢地倒入悬浮液 A1) 中, 得到一种高度粘性的流体, 维持其温度在 80°C, 持续 1 小时。接着在室温下老化 21 小时, 于 100°C 在真空炉中干燥 6 小时, 在马弗炉中以下述的温度程序进行煅烧: 加热到 200°C (5°C/min); 在 200°C 停留 2 小时; 加热到 550°C (5°C/min); 在 550°C 停留 3 小时; 自发冷却至室温。物质的特征如表 1 所示, 其中的  $A_{surf}$  为表面积,  $V_{pores}$  为孔容。

#### 实例 2 - 制备催化剂 B

在室温下, 将 1.37 g 的 CoN 溶解在 36.28 g 的 BuOH 中。加入 2.05 g 实例 1 所述的 $\beta$ 沸石, 它是悬浮在醇溶液中的, 加热到 50°C, 持续 10 分钟。向该悬浮液中加入 32.26 g 的  $Al(OC_4H_9)_3$  (仲丁醇铝), 加热到 60°C, 持续 20 分钟, 得到悬浮液 B1。

在室温下, 将 1.61 g 的 EMA 溶解在 18.60 g 的 TPAOH(溶液浓度为 19.2%), 得到溶液 B2 (pH=10)。

在加热和搅拌作用下, 将溶液 B2 慢慢地倒入悬浮液 B1 中, 得到一种高度粘性的流体, 维持其温度在 80°C, 持续 1 小时。接着在室温下老化 19 小时, 于

100℃在真空炉中干燥6小时，并在马弗炉中以实例1所示的温度程序进行煅烧。物质的特征如表1所示。

#### 实例3 - 制备催化剂C (对比例)

按照EP748652的方法制备对比催化剂。在室温下，将1.04 g的CoN溶解在47.16 g的BuOH中。加入1.03 g的 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (四乙基正硅酸酯)和26.53 g的 $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$  (仲丁醇铝)，加热混合物到60℃，持续10分钟，得到悬浮液C1。

在室温下，将1.47 g的EMA溶解在17.56 g的TPAOH(溶液浓度为19.2%)，得到溶液C2 (pH=11)。

在加热和搅拌作用下，将溶液C2)慢慢地倒入悬浮液C1)中，得到一种高度粘性的流体，维持其温度在60℃，持续1小时。接着在室温下老化21小时，于100℃在真空炉中干燥6小时，并在与实例1相同条件下于马弗炉中进行煅烧。物质的特征如表1所示。

#### 实例4 - 制备催化剂D (对比例)

按照EP748652的方法制备对比催化剂。将3.30 g的CoN溶解在47.48 g的BuOH中，维持温度在60℃，持续15分钟。加入1.00 g的 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (四乙基正硅酸酯)和25.10 g的 $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$  (仲丁醇铝)，加热混合物到60℃，持续15分钟，得到悬浮液D1。

在室温下，将3.20 g的EMA溶解在33.00 g的TPAOH(溶液浓度为19.2%)，得到溶液D2 (pH=11)。

在加热和搅拌作用下，将溶液D2)慢慢地倒入悬浮液D1)中，得到一种高度粘性的流体，维持其温度在60℃，持续1小时。接着在室温下老化16小时，于100℃在真空炉中干燥6小时，并在与实例1相同条件下于马弗炉中进行煅烧。物质的特征如表1所示。

#### 实例5 - 制备催化剂E (对比例)

在室温下，将1.18 g的CoN溶解在36.17 g的BuOH中。加入0.63 g的ZSM-5 (PQ 3070E)，并悬浮在该醇溶液中，加热到50℃，持续10分钟。向该悬浮液中加入30.11 g的 $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$  (仲丁醇铝)，加热混合物到60℃，持续10分钟，得到悬浮液E1。

在室温下，将1.67 g的EMA溶解在19.41 g的TPAOH(溶液浓度为19.2%)

中, 得到溶液 E2 (pH=10)。

在加热和搅拌作用下, 将溶液 E2) 慢慢地倒入悬浮液 E1) 中, 得到一种高度粘性的流体, 维持其温度在 80℃, 持续 1 小时。接着在室温下老化 22 小时, 于 100℃ 在真空炉中干燥 6 小时, 并在马弗炉中按实例 1 如示的温度程序进行煅烧。物质的特征如表 1 所示。

#### 实例 6 - 催化剂 F (对比例)

使用参比工业催化剂, 它是由一种基于氧化铝、钴和钼的体系所组成的。这种催化剂的特征如表 1 所示。

表 1

催化剂	沸石 (w%)	Co (w%)	Mo (w%)	Co/Mo (mol)	$A_{\text{surf}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{pores}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
A	9.0 $\beta$	2.2	8.1	0.44	380	1.10
B	19.6 $\beta$	2.5	8.2	0.49	465	1.24
C	-	2.3	8.9	0.42	360	0.74
D	-	6.8	18.1	0.61	430	0.72
E	7.4 ZSM-5	2.8	10.5	0.45	410	1.05
F	-	3.2	12.0	0.43	245	0.51

#### 对典型进料的催化试验

催化试验结果如下文所述, 它们是通过处理一种以 S 含量和烯烃馏分表示 FCC 汽油组成的原料 (定义为典型进料) 所得到的。该典型进料具有下述的组成:  
-30%重量的 1-戊烯;

-0.25%重量的噻吩 (1000 ppm S);

-余量为正己烷。

催化剂都是采用相同的方法在  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  气流中进行活化。

采用下述参数对催化剂的活性进行评价:

a) 脱硫转化率 (HDS %), 由下式得到:

$$\text{HDS \%} = 100 \times (\text{ppm } S_{\text{in}} - \text{ppm } S_{\text{out}}) / \text{ppm } S_{\text{in}}$$

b) 异构化性能 ISO %, 由下式得到:

$$\text{ISO \%} = 100 \times (\text{异戊烷} + \text{异戊烯}) / \Sigma C_5$$

c) 加氢性能 HYD %, 由下式得到:

$$\text{HYD \%} = 100 \times (\text{正戊烷}_{\text{out}} / 1 - \text{戊烯}_{\text{in}})$$

实例 6: 催化剂 A 的催化活性

将 2 g 催化剂 A, 经金刚砂稀释后, 装填到反应器中(40-70 目), 并在  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  (10% vol) 存在下, 在高至 400°C 下活化 3 小时, 接着在  $\text{H}_2$  气氛下提高系统压力至 10 巴, 并输入典型进料,  $\text{H}_2$  与烃进料之比等于 300 Nl/l. 操作条件和催化结果如表 2 所示.

实例 7: 催化剂 B 的催化活性

将 2 g 催化剂 B, 按实例 6 的活化方法进行处理, 接着在如表 2 所示的操作条件下对其进行评价, 催化结果如表 2 所示.

实例 8: 催化剂 D 的催化活性

将 2 g 催化剂 D, 按实例 6 的活化方法进行处理, 接着在如表 2 所示的操作条件下对其进行评价, 催化结果如表 2 所示.

实例 9: 催化剂 E 的催化活性

将 2 g 催化剂 E, 按实例 6 的活化方法进行处理, 接着在如表 2 所示的操作条件下对其进行评价, 催化结果如表 2 所示.

实例 10: 催化剂 F 的催化活性

将 2 g 催化剂 F, 按实例 6 的活化方法进行处理, 接着在如表 2 所示的操作条件下对其进行评价, 催化结果如表 2 所示.

表2

催化剂	T(°C)	WHSV (hrs <sup>-1</sup> )	HDS (%)	ISO (%)	HDS/HYD	HYD/ISO
A	256	4.3	84.1	15.5	2.1	2.6
A	295	10.0	96.9	14.7	1.7	3.9
C	254	6.6	91.0	2.5	1.2	29.9
C	282	6.6	92.7	2.5	0.9	40.4
D	273	3.9	88.0	0.7	1.0	120.95
D	290	3.9	95.0	0.7	1.05	127.9
E	254	3.3	40.3	13.3	0.7	4.5
F	250	4.0	89.7	2.5	2.4	15.0

本发明的催化剂(A)相对于那些没有采用沸石的催化剂,提高了异构化活性约一个数量级,尽管其金属含量与催化剂C相同,催化剂D的金属含量为其两倍。相对于工业催化剂F,也可观察到相同的结果。

相对于不含沸石的组合物(C和D)和含有ZSM-5沸石的催化剂(E)来说, $\beta$ 沸石的存在,相对于HYD加氢性能,提高了HDS转化率,它可由较高的HDS/HYD比值得到证实,而且,相对于异构化作用,降低了加氢作用(较低的HYD/ISO比值)。

此外,本发明的催化剂还可在温和的温度( $T=256^{\circ}\text{C}$ )下获得高的HDS,特别地,是含有ZSM-5催化剂E的两倍。

高的HDS/HYD比值和低的HYD/ISO比值(即高的脱硫性能且具有降低的加氢活性和高的骨架异构化性能)表明,本发明的催化剂可很好地恢复烃混合物中的辛烷值损失,该烃混合物业已经过加氢脱硫处理,具有35-250°C的沸程,并含有烯烃和至少150 ppm的硫。