

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103052445 A

(43) 申请公布日 2013. 04. 17

(21) 申请号 201180038718. 4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 08. 05

B01J 31/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/373, 474 2010. 08. 13 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 02. 05

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/046690 2011. 08. 05

(87) PCT申请的公布数据

W02012/021387 EN 2012. 02. 16

(71) 申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

(72) 发明人 A·G·加布里洛夫 E·甘雅

S·P·托里西

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈文平

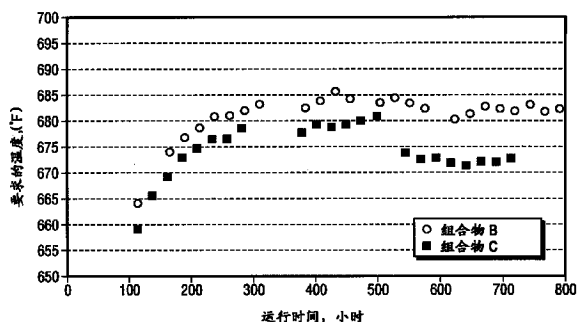
权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 1 页

(54) 发明名称

可用于烃原料加氢处理中的含螯合剂和极性添加剂的组合物及其制造和使用方法

(57) 摘要

一种加氢催化剂组合物,其包含经螯合剂处理的含金属的载体材料,所述载体材料中掺有极性添加剂。所述催化剂组合物的制备如下:将至少一种金属组分掺入载体材料中,然后用螯合剂处理所述掺金属的载体,然后将极性添加剂掺入经螯合剂处理的组合物中。



1. 一种制造组合物的方法,其中所述方法包括:
提供成形载体;
将含金属的溶液掺入所述成形载体中以提供掺金属载体;
干燥所述掺金属载体从而提供挥发物含量在 1 至 20wt% LOI 范围内的干燥的掺金属载体;
将极性添加剂掺入所述干燥的掺金属载体中,从而提供添加剂浸渍的组合物;和
将螯合剂掺入所述成形载体中或所述干燥的掺金属载体中。
2. 权利要求 1 所述的方法,其中所述螯合剂在所述极性添加剂掺入所述干燥的掺金属载体之前掺入所述干燥的掺金属载体中、或者与所述极性添加剂联合或作为其组分掺入所述干燥的掺金属载体中。
3. 权利要求 2 所述的方法,其中所述螯合剂在所述极性添加剂掺入所述干燥的掺金属载体之前掺入所述干燥的掺金属载体中,从而提供经螯合剂处理的掺金属载体,然后干燥所述经螯合剂处理的掺金属载体以提供挥发物含量在 1-20wt% LOI 范围内的干燥的经螯合剂处理的掺金属载体,其待用作掺入所述极性添加剂的所述干燥的掺金属载体,以提供所述添加剂浸渍的组合物。
4. 权利要求 3 所述的方法,其中所述干燥所述掺金属载体的步骤在不超过 400°C 的第一干燥温度下进行,并且所述干燥所述经螯合剂处理的掺金属载体的步骤在不超过 400°C 的第二干燥温度下进行。
5. 权利要求 1 所述的方法,其中所述螯合剂在所述含金属溶液掺入所述成形载体之前掺入所述成形载体中,或者与所述含金属溶液联合或作为其组分掺入所述成形载体中。
6. 权利要求 5 所述的方法,其中所述螯合剂在所述含金属溶液掺入所述成形载体之前掺入所述成形载体中,然后干燥所述其中掺有所述螯合剂的成形载体,从而提供包含所述螯合剂并且挥发物含量在 1 至 20wt% LOI 范围内的所述成形载体。
7. 权利要求 6 所述的方法,其中所述干燥所述掺金属载体的步骤在不超过 400°C 的第一干燥温度下进行,并且所述干燥所述其中掺有所述螯合剂的成形载体的步骤在不超过 400°C 的第二干燥温度下进行。
8. 权利要求 1-7 任一项所述的方法,其中所述螯合剂选自化合物氨基羧酸、多胺、氨基醇、脒和聚乙烯亚胺。
9. 权利要求 1-7 任一项所述的方法,其中所述极性添加剂是具有极性并且偶极矩为至少 0.45 的杂化合物。
10. 权利要求 1-7 任一项所述的方法,其中所述添加剂浸渍的组合物包含选自钴和镍并且存在量在 0.5wt% 至 20wt% 范围内的 9 族或 10 族金属组分、和选自钼和钨并且存在量在 5wt% 至 50wt% 范围内的 6 族金属组分,其中所述重量百分数基于干燥载体材料的重量,而所述金属组分按元素计,与它的实际形式无关。
11. 权利要求 1-7 任一项所述的方法,其中所述成形载体包含多孔耐高温氧化物,其选自耐高温氧化物二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-二氧化钛、二氧化硅-氧化锆、二氧化钛-氧化铝、氧化锆-氧化铝、二氧化硅-二氧化钛及其两种或更多种的组合;并且其中所述成形载体的表面积(通过 BET 法确定)在 50m²/g 至 450m²/g 的范围内,平均孔径在 50 至 200 埃(Å)的范围内,并且总孔体积超过 0.55cc/g。

12. 权利要求 1-7 任一项所述的方法,其中所述干燥的掺金属载体的可用孔体积的至少 75%被所述极性添加剂填充。

13. 一种加氢催化剂组合物,其包含:掺金属的成形载体,螯合剂,和极性添加剂。

14. 权利要求 13 所述的加氢催化剂组合物,其中所述螯合剂选自化合物氨基羧酸、多胺、氨基醇、肟和聚乙烯亚胺。

15. 权利要求 14 所述的加氢催化剂组合物,其中所述极性添加剂是具有极性并且偶极矩为至少 0.45 的杂化合物。

16. 权利要求 15 所述的加氢催化剂组合物,其中所述添加剂浸渍的组合物包含选自钴和镍并且存在量在 0.5wt%至 20wt%范围内的 9 族或 10 族金属组分、和选自钼和钨并且存在量在 5wt%至 50wt%范围内的 6 族金属组分,其中所述重量百分数基于干燥载体材料的重量,而所述金属组分按元素计,与它的实际形式无关。

17. 权利要求 16 所述的加氢催化剂组合物,其中所述成形载体包含多孔耐高温氧化物,其选自耐高温氧化物二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-二氧化钛、二氧化硅-氧化锆、二氧化钛-氧化铝、氧化锆-氧化铝、二氧化硅-二氧化钛及其两种或更多种的组合;并且其中所述成形载体的表面积(通过 BET 法确定)在 $50\text{m}^2/\text{g}$ 至 $450\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内,平均孔径在 50 至 200 埃(\AA)的范围内,并且总孔体积超过 $0.55\text{cc}/\text{g}$ 。

18. 权利要求 17 所述的加氢催化剂组合物,其中所述干燥的掺金属载体的可用孔体积的至少 75%被所述极性添加剂填充。

19. 一种加氢处理方法,其包括:在加氢处理反应条件下接触权利要求 15 至 18 任一项的组合物。

20. 一种组合物,其通过权利要求 1 至 12 任一项的方法制造。

可用于烃原料加氢处理中的含螯合剂和极性添加剂的组合物及其制造和使用方法

[0001] 本发明涉及加氢催化剂组合物,其包括含活性金属的无机氧化物载体,所述载体经螯合剂处理并负载极性添加剂,并涉及制造这样的催化剂的方法。

[0002] 随着对降低石油衍生的烃产物流中所含的硫和氮水平的要求日益严格,已正在努力寻找新的或改进的适用于在这种石油衍生的烃物流中更经济地提供所需的硫和氮减少的加氢催化剂制剂和产品。

[0003] 本领域中已知的典型加氢催化剂包括 VI 族金属 (Mo 和 / 或 W) 和 VIII 族 (Co 和 / 或 Ni) 作为负载在无机氧化物载体材料上的活性组分。这些催化剂组分可以用许多不同的方式组合和处理,以产生具有某些期望性质的催化剂组合物。

[0004] 美国专利 7, 235, 173 中公开了建议用于多种石油馏分的加氢脱硫、加氢脱氮和加氢脱金属的加氢催化剂的一个实例。该专利公开了含 VIB 族和 / 或 VIII 族并以有机化合物作为添加剂的加氢催化剂。所述有机添加剂是包含至少一个氮原子并对应于特别限定的通式的化合物。' 173 专利的催化剂的制备是通过例如基材的离子交换或干法浸渍、接着煅烧,将氢化金属掺入基质材料中。有机化合物可以通过干法浸渍或通过金属同时共同浸渍被引入所述催化剂组合物,或者它可以存在于硫化原料中。该' 173 专利表明,使用特定有机添加剂的其催化剂与不使用添加剂的比较催化剂相比表现出改善的活性。

[0005] 美国公布 US 2009/0298677 公开了包括载体的加氢催化剂,所述载体包含周期表 VIB 族和 VIII 族的催化活性金属和螯合化合物。适合用于所述加氢催化剂的螯合剂优选是羟基羧酸,尤其是包含一个或多个羧基和一个或多个羟基的那些。一种优选的螯合剂是柠檬酸。所述加氢催化剂的制备如下:将载体与催化活性金属和螯合剂的浸渍溶液接触,然后加热浸渍过的载体,以提供烧失量在期望范围内的催化剂。加热温度要低于会导致有机螯合剂显著或大量降解的温度。

[0006] 如这些专利中所指出,对找到催化性质提高的新的和改进的加氢催化剂组合物存在持续的需求。需要找到在用于处理具有高浓度硫和氮的石油衍生烃加工物流时的高活性和稳定的加氢催化剂组合物。

[0007] 本发明因此提供了加氢催化剂组合物,它可以用于烃原料的加氢处理以产生加氢处理的烃产物。所述加氢催化剂组合物包含掺有金属的成形载体、螯合剂和极性添加剂。本发明的组合物可以通过如下的方法制造,在所述方法中,将含金属的溶液掺入成形载体中以提供掺金属的载体,并干燥所述掺金属的载体从而提供挥发物含量在 3 至 20wt% LOI 范围内的干燥的掺金属载体;将极性添加剂掺入所述干燥的经螯合剂处理的掺金属载体中,从而提供添加剂浸渍的组合物;和将螯合剂掺入成形载体中或干燥的掺金属载体中。

[0008] 图 1 通过示出每种催化剂组合物将给定原料脱氮为指定的百分比所需要的反应温度与反应运行时间的关系,显示了本发明组合物的实施方式相对于比较组合物的加氢脱氮活性。

[0009] 本发明的组合物尤其可用于涉及石油衍生原料的催化加氢处理的应用中,例如常压馏分油、瓦斯油和渣油以及真空瓦斯油和渣油的加氢处理中。在一种实施方式中,本发明

的催化剂组合物包括成形载体,在所述载体中掺有至少一种提供氢化功能的金属组分。在具有所述金属组分的成形载体中还包括螯合化合物和掺入的极性添加剂。

[0010] 本发明组合物的另一种实施方式包括含有至少一种具有氢化功能的金属组分的成形载体。具有所述金属组分的成形载体用螯合化合物处理。这种经螯合剂处理的成形载体具有可用的孔体积,所述孔体积中的至少一部分填充了极性添加剂。

[0011] 已经发现本发明的组合物与其它现有技术加氢催化剂组合物相比时,具有出色的加氢脱硫和加氢脱氮活性并表现出良好的催化稳定性。虽然并不确定地知道引起或产生所认识到的本发明组合物催化活性提高的真实机制,但认为使用螯合剂与极性添加剂的组合提供了所观察到的催化益处。

[0012] 当螯合剂与所述组合物的金属组分一起使用或用于处理掺金属的载体或者以其它方式与用于制备所述组合物的金属接触时,认为所述螯合剂与载体中包含的金属形成金属螯合物,而且认为这种反应导致抽取出金属或者防止它们与载体材料的表面强结合。当用极性添加剂填充螯合剂处理的组合物时,认为所述金属螯合物在载体材料的表面上重新分散。这种螯合处理和使用极性添加剂的联合被认为提供了增强的催化性能。

[0013] 制备本发明催化剂组合物中所使用的载体可以是任何材料,只要它能够为加氢催化剂的金属加氢组分适当地提供载体并具有可以进一步用本发明的螯合剂溶液和极性添加剂填充的孔隙度。多孔的耐高温氧化物通常用作载体材料。可使用的合适的多孔耐高温氧化物的实例包含二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-二氧化钛、二氧化硅-氧化锆、二氧化钛-氧化铝、氧化锆-氧化铝、二氧化硅-二氧化钛及其两种或更多种的组合。优选的用于制备本发明组合物的载体的多孔耐高温氧化物是选自氧化铝、二氧化硅和二氧化硅-氧化铝的多孔耐高温氧化物。其中,最优选的多孔耐高温氧化物是氧化铝。

[0014] 多孔耐高温氧化物的平均孔径通常可以在约 50 埃至约 200 埃的范围内。所述多孔耐高温氧化物的总孔体积通过标准水银孔隙度法测量在约 0.2cc/g 至约 2cc/g 的范围内。通过 B. E. T. 法测量的所述多孔耐高温氧化物的表面积一般超过约 100m²/g,并通常在约 100 至约 400m²/g 的范围内。

[0015] 本发明催化剂组合物的成形载体可以通过本领域技术人员已知的任何合适的方法来制备。通常,多孔耐高温氧化物起始材料是粉末的形式,并与水和——如果希望或必需——其他化学助剂例如胶溶剂或絮凝剂或粘合剂或其他化合物混合,以形成可以形成团聚体或成形颗粒的混合物或糊料。可能理想的是挤压所述混合物以形成具有各种形状的挤出物,例如圆柱形、三叶形等中的任何一种或多种并具有标称尺寸例如 1/16 英寸、1/8 英寸、3/16 英寸等。然后将包含一种或多种先前列举的无机氧化物的团聚体或成形颗粒干燥并煅烧,以产生最终的成形载体颗粒,用于制备本发明的催化剂组合物。

[0016] 成形载体颗粒在标准干燥条件下干燥,所述条件可以包括干燥温度在 50°C 至 200°C、优选从 75°C 至 175°C、并更优选从 90°C 至 150°C 范围内。

[0017] 干燥之后,成形载体颗粒在标准煅烧条件下煅烧,所述条件包括煅烧温度在 250°C 至 900°C、优选从 300°C 至 800°C、并最优选从 350°C 至 600°C 的范围内。

[0018] 已经煅烧过的成形载体的表面积和孔体积应该允许用本发明的金属组分、螯合剂和极性添加剂浸渍所述成形载体。煅烧的成形载体的表面积(通过使用 N₂ 的 BET 法,ASTM

测试方法 D3037 测定) 可以在 $50\text{m}^2/\text{g}$ 至 $450\text{m}^2/\text{g}$ 、优选从 $75\text{m}^2/\text{g}$ 至 $400\text{m}^2/\text{g}$ 、并最优选从 $100\text{m}^2/\text{g}$ 至 $350\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内。

[0019] 煅烧的成形载体的平均孔径以埃(\AA)计在 50 至 200、优选从 70 至 150、并最优选从 75 至 125 的范围内。

[0020] 煅烧的成形载体的孔体积应该超过 $0.55\text{cc}/\text{g}$ ，并典型在 $0.5\text{cc}/\text{g}$ 至 $1.1\text{cc}/\text{g}$ 的范围内。所述孔体积在 $0.6\text{cc}/\text{g}$ 至 $1.0\text{cc}/\text{g}$ 范围内，并最典型从 0.7 至 $0.9\text{cc}/\text{g}$ 。孔径大于 350\AA 的孔占煅烧的成形颗粒的总孔体积的小于百分之十 (10%)，优选地，孔径大于 350\AA 的孔占煅烧的成形颗粒的总孔体积的小于 7.5%，最优选小于 5%。

[0021] 本文中提及的煅烧的成形颗粒的孔径分布和孔体积是通过 ASTM 测试方法 D4284 的压汞孔隙度测定法测定的性质。煅烧的成形颗粒的孔径分布通过任何合适的测量仪器利用 140° 的接触角与 25°C 下 474 达因 / 厘米的水银表面张力进行测量。

[0022] 在本发明的优选实施方式中，所述成形颗粒，优选已经煅烧过，在一个或多个浸渍步骤中使用至少一种金属组分浸渍，这通过使用一种或多种包含至少一种金属盐的水溶液来进行，其中所述金属盐溶液的金属化合物是活性金属或活性金属前体。金属元素是选自 IUPAC 元素周期表的 6 族 (例如，铬 (Cr)、钼 (Mo)、和钨 (W)) 以及 IUPAC 元素周期表的 9 和 10 族 (例如，钴 (Co) 和镍 (Ni)) 的金属元素。

[0023] 磷 (P) 也可以是理想的金属组分。对于 9 和 10 族金属来说，金属盐包括 9 或 10 族金属的乙酸盐、甲酸盐、柠檬酸盐、氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐、及其两种或更多种。优选的金属盐是金属硝酸盐，例如镍或钴的硝酸盐，或二者。对于 6 族金属来说，金属盐包括 6 族金属氧化物或硫化物。优选的是包含 6 族金属和铵离子的盐，例如七钼酸铵和二钼酸铵。

[0024] 选择浸渍溶液 (含金属溶液) 中金属化合物的浓度，以便考虑到待浸渍所述水溶液的载体材料的孔体积和准备掺入到负载了金属组分的载体材料中的螯合剂和极性添加剂的量，来提供本发明最终组合中所期望的金属含量。浸渍溶液中金属化合物的浓度典型在 0.01 至 100 摩尔 / 升的范围内。

[0025] 掺金属组分的成形载体中的金属含量可以取决于浸渍了极性添加剂的本发明最终组合物的应用，但是通常对于加氢处理应用而言，9 和 10 族金属组分，即钴或镍、优选镍，可以以 0.5wt% 至 20wt%、优选 1wt% 至 15wt%、和最优选 2wt% 至 12wt% 的范围内的量存在于掺金属组分的载体材料中。

[0026] 6 族金属组分，即钼或钨、优选钼，可以掺入所述成形载体中的量在 5wt% 至 50wt%、优选 8wt% 至 40wt%、并最优选 12wt% 至 30wt% 的范围内。

[0027] 上面提到的金属组分的重量百分数是基于干燥成形载体的重量计，并且所述金属组分以元素计算，无论金属组分的实际形式如何，例如氧化物形式或硫化物形式。

[0028] 在制备或制造本发明的催化剂组合物的本发明方法中，含金属的浸渍溶液可以是包含如上所述具有加氢功能的至少一种金属的水溶液。含金属的浸渍溶液中的所述至少一种金属可以包括，例如，选自镍、钴、钼、钨及其两种或更多种的任何组合的金属，并且被掺入成形载体中从而提供掺金属的载体。

[0029] 将含金属的浸渍溶液掺入成形载体中可以通过本领域技术人员已知的任何合适的手段或方法来完成。这样的方法可以包括标准浸渍法，其通过使用比干法浸渍或初湿含

浸法过量的含金属的浸渍溶液初期润湿或甚至浸透所述成形载体。

[0030] 然而,无论用于将含金属的浸渍溶液掺入成形载体中的实际手段或方法如何,所生成的掺金属载体的孔将填充有浸渍溶液,并因此不能保留或填充任何额外体积的液体或其他材料。因此,掺金属的载体经历干燥步骤,借此将至少一部分所含的挥发物赶出所述掺金属的载体,但在所述载体材料的表面上留下金属。

[0031] 从掺金属的载体中除去至少一部分挥发物打开了孔体积,如果螯合剂在含金属溶液掺入成形载体中之前尚未掺入所述成形载体中、或尚未与含金属溶液掺入成形载体中同时和联合地掺入所述成形载体中,则所述孔体积可以在后面的制备步骤中被极性添加剂和螯合剂填充。掺金属的载体因此在干燥条件下干燥,所述干燥条件包括干燥温度低于煅烧温度。

[0032] 本发明的重要特征是掺金属载体的干燥步骤在不超过煅烧温度的干燥温度下实施。因此,干燥温度不应超过 400°C,并优选地,干燥所述掺金属载体的干燥温度不超过 300°C,并最优选地,所述干燥温度不超过 250°C。要理解,该干燥步骤通常将在比前述温度更低的温度下实施,并且通常,所述干燥温度将在 60°C 至 150°C 范围的温度下实施。

[0033] 所述掺金属载体的干燥优选地被控制成提供挥发物含量在特定范围内的所生成的干燥掺金属载体。干燥的掺金属载体的挥发物含量应控制为所述含量不超过 20wt% LOI。优选所述干燥的掺金属载体的 LOI 在 1wt% 至 20wt% LOI、最优选在 3wt% 至 15wt% LOI 的范围内。

[0034] LOI,或烧失量,定义为材料在 482°C 温度下暴露于空气中两小时时间之后的重量损失百分比。LOI 可以由下式表示:(暴露之前的样品重量减去暴露之后的样品重量)乘以 100 并除以(暴露之前的样品重量)。

[0035] 通过用含金属溶液掺入或浸渍成形载体,金属组分可以与载体材料的表面强结合。为了从载体材料的表面移走金属,可以用螯合剂处理成形载体或干燥的掺金属载体。美国专利 No. 6, 291, 394 中详细描述了一种合适的螯合处理方法,所述专利通过引用并入本文。美国专利 No. 7, 696, 120 中公开了另一种合适的螯合处理方法,所述专利也通过引用并入本文。

[0036] 在本发明方法的一种实施方式中,螯合剂在含金属溶液掺入成形载体之前掺入所述成形载体中。成形载体在填充螯合剂之后剩余的孔体积应该能够允许用含金属溶液进一步填充所述孔体积,以将需要或期望量的金属组分掺入所述成形载体中。或者,其中掺入了螯合剂的成形载体可以按照上面描述的程序进行干燥,以从填充的成形载体的孔中除去至少一部分螯合剂或螯合剂溶液的挥发性组分,以允许随后用含金属溶液填充剩余的孔体积。

[0037] 在所述方法的可选实施方式中,螯合剂可以包含在被浸渍到成形载体中的含金属溶液中。在这种途径中,螯合剂与含金属溶液的浸渍同时或联合地掺入成形载体中,优选通过将螯合剂溶解或包含在含金属的浸渍溶液中进行。它使得确保螯合剂与催化剂组合物的金属组分一起充分掺入成形载体或掺金属的载体中的方式来进行。

[0038] 在将螯合剂掺入组合物的方法的又一种实施方式中,可以用螯合剂接触或润湿干燥的掺金属载体,这在极性添加剂掺入干燥的掺金属载体之前或与极性添加剂一起同时并联合地浸渍所述干燥的掺金属载体。

[0039] 当在干燥掺金属载体中掺入极性添加剂之前将螯合剂掺入其中时,应该有足够的剩余孔体积以允许用极性添加剂进一步填充所述孔体积。或者,其中掺入了螯合剂的干燥掺金属载体可以按照上面描述的程序进行干燥,以从干燥掺金属载体的填充孔中除去至少一部分螯合剂或螯合剂溶液的挥发性组分,以允许随后用极性添加剂填充所述孔体积。

[0040] 螯合剂也可以包含在被浸渍到干燥的掺金属载体中的极性添加剂中。用这种途径,将所述螯合剂与极性添加剂的浸渍同时或联合地掺入所述干燥的掺金属载体中,优选通过用极性添加剂溶解或包含螯合剂进行。它以使得确保螯合剂与极性添加剂一起充分掺入干燥的掺金属载体中的方式进行。

[0041] 适合用于本发明方法的螯合处理步骤中的螯合剂包括能够与组合物的金属组分形成络合物的那些化合物,所述金属组分例如如上所述的 6 族金属、9 族金属和 10 族金属。如之前所述,对本发明的方法而言特别重要的是所述螯合剂具有提供与组合物的金属形成络合物的性质,以便将所述金属从它的载体材料表面抽取出。术语螯合剂 (chelant, chelating agent, chelator) 在本文中使用时是指相同的物质,并被认为是起到配位体功能从而与中央金属离子形成螯合物 (chelate, chelate complex) 的化合物。

[0042] 优选通过利用含有与所述组合物的金属络合的螯合剂的溶液,将所述螯合剂以液体形式添加至成形载体或掺金属载体或干燥的掺金属载体。因此,络合物是液相的,其减弱存在于整个载体材料上的金属之间的结合。

[0043] 根据本文中描述的本发明方法所要求的适合于提供用于形成金属螯合剂络合物的任何螯合剂化合物,可以用于螯合处理。这些螯合剂化合物包括含有至少一个氮原子的那些螯合剂,所述氮原子可以起着电子供体原子作用以与干燥的掺金属载体中的金属形成络合物。

[0044] 可能的含氮原子的螯合剂的实例包括可以归类为氨基羧酸、多胺、氨基醇、肼和聚乙烯亚胺的那些化合物。

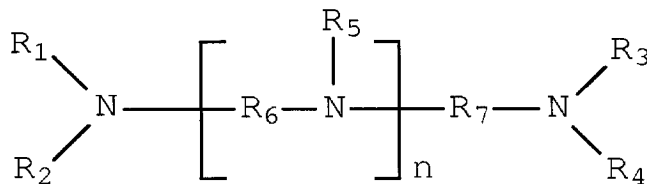
[0045] 氨基羧酸的实例包括乙二胺四乙酸 (EDTA)、羟基乙二胺三乙酸 (HEDTA)、二乙烯三胺五乙酸 (DTPA) 和氨三乙酸 (NTA)。

[0046] 多胺的实例包括乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺和三氨基三乙胺。

[0047] 氨基醇的实例包括三乙醇胺 (TEA) 和 N- 羟乙基乙二胺。

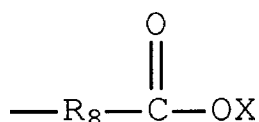
[0048] 用于本发明方法的优选螯合剂是可以由下式表示的氨基羧酸:

[0049]



[0050] 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 各自独立地选自最多 10 个碳原子的烷基、烯基和烯丙基并且其可以用选自羰基、羧基、酯基、醚基、氨基或酰胺基中的一种或多种基团取代;其中 R_6 和 R_7 各自独立地选自最多 10 个碳原子的亚烷基;其中 n 是 0 或 1;并且其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 中的一个或多个具有下式:

[0051]



[0052] 其中, R_g 是具有 1 至 4 个碳原子的亚烷基; 并且其中 X 是氢或其它阳离子。

[0053] 优选的螯合剂包括乙二胺四乙酸 (EDTA)、羟基乙二胺三乙酸 (HEDTA) 和二乙烯三胺五乙酸 (DTPA)。最优选的螯合剂是 DTPA。

[0054] 任何合适的手段或方法可用于将成形载体或掺金属的载体或干燥的掺金属载体与螯合剂或具有一定浓度的螯合剂的溶液接触; 只要这样的手段或方法提供所述螯合剂在所述载体材料的孔内适合的掺入或浸渍即可。向成形载体或掺金属的载体或干燥的掺金属载体施加螯合剂或螯合溶液的合适的方法的实例可以包括浸渍或喷洒。

[0055] 将成形载体或掺金属的载体或干燥的掺金属载体与螯合剂或螯合溶液接触的优选方法是通过本领域技术人员已知的任何适合的浸渍法, 例如, 通过初湿法浸渍, 由此向成形载体或掺金属的载体或干燥的掺金属载体添加的螯合溶液的量或体积要使得所添加的螯合溶液的总体的量的范围可以高达大约为待用所述螯合溶液浸渍的成形载体或掺金属的载体或干燥的掺金属载体的可用孔体积。

[0056] 螯合溶液可以是包含螯合剂和适合溶解所述螯合剂的溶剂的溶液。可能的溶剂包括水和醇, 例如甲醇和乙醇, 而水是螯合剂的优选溶剂。

[0057] 施加到成形载体或掺金属的载体或干燥的掺金属载体中的螯合剂的量应该是使得提供如本文所述的期望的金属螯合物的形成水平; 并且, 所述量通常为使得以在约 0.005 摩尔至约 1 摩尔螯合剂 / 摩尔活性金属范围内的量掺入所述成形载体或掺金属的载体或干燥的掺金属载体中, 所述活性金属即如上所述的 6 族、9 族和 10 族金属, 其位于成形载体或掺金属的载体或干燥的掺金属载体中。

[0058] 更优选向所述成形载体或掺金属的载体或干燥的掺金属载体添加的螯合剂量在 0.01 至 0.5 摩尔添加的螯合剂 / 摩尔加氢金属的范围内。最优选地, 向所述成形载体或掺金属的载体或干燥的掺金属载体添加的螯合剂量在 0.05 至 0.1 摩尔添加的螯合剂 / 摩尔加氢金属的范围内。

[0059] 在制造本发明组合物的优选方法中, 掺金属的载体被干燥, 然后在其中掺入螯合剂。这种用螯合剂对干燥的掺金属载体的处理提供了应该在载体材料表面上再分散并转变成活性金属前体形式的金属螯合物。将这种经螯合剂处理的掺金属载体干燥, 以除去至少一部分溶剂, 从而提供可以掺入极性添加剂的干燥的经螯合剂处理的掺金属载体。

[0060] 经螯合剂处理的掺金属载体的干燥是为了从经螯合剂处理的掺金属载体中除去螯合溶液的至少一部分溶剂, 同时在经螯合剂处理的掺金属载体上留下至少一部分、优选大部分的螯合剂。在本发明的优选实施方式中, 对于干燥的经螯合剂处理的掺金属载体重要的是, 在随后将极性添加剂掺入所述干燥的经螯合剂处理的掺金属载体中时, 在所述载体中包含一定量或一定浓度的螯合剂。

[0061] 在干燥经螯合剂处理的掺金属载体中, 理想的是尽可能少地从中除去螯合剂, 因此, 基于掺入所述经螯合剂处理的掺金属载体中的螯合剂的总重量计, 掺入所述经螯合剂处理的掺金属载体中的超过约 50 重量%的螯合剂将保留在所获得的干燥的经螯合剂处理的掺金属载体中。优选地, 当随后添加极性添加剂时, 保留在干燥的经螯合剂处理的掺金属

载体上的螯合剂的量超过最初添加到干燥的掺金属载体中的螯合剂的 75 重量%，最优选地，超过 90 重量%。因此，在干燥步骤期间，应有小于约 50 重量%的在螯合处理中最初加入到干燥的掺金属载体中的螯合剂从经螯合剂处理的掺金属载体中除去。优选地，小于 25 重量%并最优选小于 10 重量%的掺入所述干燥的掺金属载体中的螯合剂从经螯合剂处理的掺金属载体中除去。

[0062] 应控制干燥的经螯合剂处理的掺金属载体的挥发物含量，使得它不超过 20wt% LOI。LOI 在上文中定义。优选干燥的经螯合剂处理的掺金属载体的 LOI 在 1wt% 至 20wt% LOI、并最优选在 3wt% 至 15wt% LOI 的范围内。

[0063] 可以通过本领域技术人员已知的任何适合的方法来进行干燥。通常，为了干燥经螯合剂处理的掺金属载体，将热空气或任何其他适合的气体、例如氮气和二氧化碳通过所述经螯合剂处理的掺金属载体。干燥温度应该不超过 200°C，并且通常可以在 90°C 至 180°C 的范围内。优选地，干燥温度低于 175°C 并且可以在 100°C 至 175°C 的范围。仔细控制所述干燥步骤以避免螯合剂或螯合物的蒸发或转变。

[0064] 通过干燥经螯合剂处理的掺金属载体所提供的干燥的经螯合剂处理的掺金属载体的可用孔体积可以用本发明的极性添加剂填充。其可以通过如下来进行：通过利用任何适合的方法或手段用极性添加剂浸渍干燥的经螯合剂处理的掺金属载体，以将极性添加剂掺入所述干燥的经螯合剂处理的掺金属载体，从而提供添加剂浸渍的组合物。

[0065] 用极性添加剂浸渍干燥的经螯合剂处理的掺金属载体的优选方法可以是任何标准的公知的孔填充方法，由此通过利用毛细作用将液体吸入所述干燥的经螯合剂处理的掺金属载体的孔中，来填充孔体积。理想的是用极性添加剂填充所述干燥的经螯合剂处理的掺金属载体的可用孔体积的至少 75%，并且优选用极性添加剂填充所述干燥的经螯合剂处理的掺金属载体的可用孔体积的至少 80%。最优选地，用极性添加剂填充所述干燥的经螯合剂处理的掺金属载体的可用孔体积的至少 90%。

[0066] 除了通过所述极性添加剂分散金属络合物之外，还认为所述添加剂浸渍的组合物在它处于催化作用时或在它经历活化以在催化作用中利用所述组合物时，其中极性添加剂的存在提供了某些益处，有助于提供比现有技术的催化剂的活性高得多的催化剂。

[0067] 可用于制备本发明组合物的极性添加剂可以是提供所述益处并具有特征性分子极性或非极性或其他性质的任何适合的分子，如果适用，如本文中描述的那些，和如在 2009 年 3 月 19 日提交并待决的专利申请美国申请 No. 12/407, 479 (美国公布 No. US 20100236988) 中公开的，所述申请通过引用并入本文。分子极性在本技术领域中被理解为构成分子的原子正负电荷的非均匀分布的结果。分子的偶极矩可以约等于各键偶极矩的矢量和，并且可以是计算值。

[0068] 得到分子偶极矩的计算值的一种方法通常包括通过应用和利用梯度校正的密度泛函理论来计算分子的最低能量构象下的总电子密度来确定。从总电子密度导出相应的静电势，并且点电荷被拟合成相应的核。利用已知的原子位置和静电点电荷，可以从各原子矩的总和计算分子偶极矩。

[0069] 用于本说明书和权利要求书中的术语给定分子的“偶极矩”是通过利用公众可获得的、获得许可的计算机软件程序进行计算而确定，所述程序名为 Materials Studio, 4.3.1 修订版，由 Accelrys Software Inc. 在 2008 年获得版权。

[0070] 接下来简要论述在所述计算方法的一些技术原理和 Materials Studio 计算机软件程序在计算分子偶极矩中的应用。

[0071] 利用 Materials Studio 软件确定分子偶极矩的计算值的第一步包括利用 Materials Studio 的观察模块内的制图工具构建化合物的分子表示图。该作图过程包括向作图窗口添加构成化合物的原子,并完成这些原子之间的键以满足所认识到的构成所述化合物的键的连接。利用 Material Studio 程序内的清洁图标将所构造的化合物自动定向为正确的方向。对于络合化合物来说,执行构象检索以确保用来计算分子偶极子的方向是最低能量构象,即它的自然状态。

[0072] 利用量子力学码 DMol3 (Delley, B. J. Chem. Phys., 92, 508 (1990)), 通过应用密度泛函理论,从第一原理计算分子偶极矩。密度泛函理论始于 Hohenberg 和 Kohn 的定理 (Hohenberg, P.; Kohn, W. " Inhomogeneous electron gas ", Phys. Rev. B, 136, 864-871 (1964); Levy, M. " 电子密度、一阶密度矩阵和自旋轨道的通用变分泛函以及 v -表示性问题的解答

[0073] (Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v -representability problem) ", Proc. Natl. Acad. Set U. S. A., 76, 6062-6065 (1979)), 所述定理陈述了所有基态性质是电荷密度 ρ 的函数。具体而言,总能量 E_t 可以写成:

$$[0074] \quad E_t[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad \text{方程式 1}$$

[0075] 其中 $T[\rho]$ 是密度 ρ 的不互相影响的粒子系统的动能, $U[\rho]$ 是库伦相互作用引起的经典静电能, 和 $E_{xc}[\rho]$ 包括所有多体对总能量、特别是交换能和关联能的贡献。

[0076] 正如在其他分子轨道法 (Roothaan, C. C. J. " 分子轨道理论的新发展 (New developments in molecular orbital theory) ", Rev. Mod. Phys., 23, 69-89 (1951); Slater, J. C. " 在自洽场中的统计交换-关联 (Statistical exchange-correlation in the self-consistent field) ", Adv. Quantum Chem., 6, 1-92 (1972); Dewar, M. J. S. J. Mol. Struct., 100, 41 (1983)) 中, 波函数被取作单粒子函数、即分子轨道的反对称乘积 (Slater 行列式):

$$[0077] \quad \Psi = A(n) | \phi_1(1) \phi_2(2) \cdots \phi_n(n) | \quad \text{方程式 2}$$

[0078] 所述分子轨道也必须是正交归一的:

$$[0079] \quad \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad \text{方程式 3}$$

[0080] 对所有分子轨道加和的电荷密度通过简单求和给出:

$$[0081] \quad \rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad \text{方程式 4}$$

[0082] 其中所述总和包涵了所有被占据的分子轨道 ϕ_i 。从这个表达式得到的密度亦称电荷密度。根据波函数和电荷密度, 方程式 1 的有功分量可以 (以原子单位) 写成:

$$[0083] \quad T = \left\langle \sum_i^n \phi_i \left| \frac{-\nabla^2}{2} \right| \phi_i \right\rangle \quad \text{方程式 5}$$

[0084] 在方程式 6 中, Z_α 是指 N -原子系统的核 α 上的电荷。此外, 在方程式 6 中, 未

语 $\rho(\mathbf{r}_1)V_N$ 表示电子-核吸引力, 术语 $\rho(\mathbf{r}_1)V_e(\mathbf{r}_1)/2$ 表示电子-电子排斥力, 和术语 V_{NN} , 表示核-核排斥力。

$$\begin{aligned}
 [0085] \quad U &= \sum_i^n \sum_{\alpha}^N \left\langle \phi_i(\mathbf{r}) \left| \frac{-Z}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}|} \right| \phi_i(\mathbf{r}) \right\rangle \\
 [0086] \quad &+ \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left\langle \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_2) \right\rangle + \sum_{\alpha} \sum_{\beta < \alpha}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} \\
 [0087] \quad &= - \sum_{\alpha}^N \left\langle \rho(\mathbf{r}_1) \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_1|} \right\rangle + \frac{1}{2} \left\langle \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right\rangle + \sum_{\alpha} \sum_{\beta < \alpha}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} \\
 [0088] \quad &\equiv \left\langle -\rho(\mathbf{r}_1) V_N \right\rangle + \left\langle \rho(\mathbf{r}_1) \frac{V_e(\mathbf{r}_1)}{2} \right\rangle + V_{NN} \text{ 方程式 6}
 \end{aligned}$$

[0089] 为使该方法便于计算机处理, 方程式 1 中的术语 $E_{xc}[\rho]$, 即交换-关联能需要进行一些近似。简单且出人意料的好的近似是局部密度近似, 其基于均匀电子气的已知交换-关联能。(Hedin, L.; Lundqvist, B. I. " 明确的局部交换关联电势 (Explicit local exchange correlation potentials)", J. Phys. C, 4, 2064-2083(1971); Ceperley, D. M.; Alder, B. J. " 通过随机方法得到的电子气的基态 (Ground state of the electron gas by a stochastic method)", Phys. Rev. Lett., 45, 566-569(1980))。所述局部密度近似假定电荷密度在原子尺度上缓慢变化 (即, 分子的各区域实际看来像均匀的电子气)。总的交换-关联能可以通过将均匀的电子气结果积分而得到:

$$[0090] \quad \epsilon_{xc}[\rho] \cong \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \text{ 方程式 7}$$

[0091] 其中 $E_{xc}[\rho]$ 是均匀的电子气中每个粒子的交换-关联能, ρ 是粒子数量。在该文献中使用梯度校正的交换-关联泛函 PW91 (Perdew, J. P.; Wang, Y. Phys. Rev. B, 45, 13244(1992))。

[0092] 利用导出用于描述密度泛函规型内任何分子系统的总能量的所有分量, 可以在在 DMol3 输出文件末端显现的各电子和核偶极矩矢量的总和来计算偶极矩。

[0093] 在本文中提及极性添加剂理解为指具有极性的分子, 并具有如下的偶极矩: 通过前述的 Materials Studio 软件计算出或由其他能够提供与 Materials Studio 软件所提供的分子偶极矩计算值基本相同的计算值的已知方法计算出, 其偶极矩超过用于本发明组合物的烃油的偶极矩。

[0094] 极性添加剂的偶极矩应该至少或超过 0.45。然而, 优选极性添加剂具有至少或超过 0.5 的特征性偶极矩, 并且更优选地, 极性添加剂的偶极矩应该至少或超过 0.6。极性添加剂的偶极矩的典型上限最高约 5, 并且因此, 极性添加剂的偶极矩可以在例如 0.45 至 5 的范围内。优选极性添加剂的偶极矩在 0.5 至 4.5 的范围内, 并且更优选地, 所述偶极矩在 0.6 至 4 的范围内。

[0095] 如上面提到, 认为极性添加剂的极性对本发明是重要的; 因为所述极性是与本发明组合物的载体材料表面和载体材料的活性金属组分相互作用所需要的。正是通过这些相

互作用,形成了与本发明组合物的活性相的物理和化学键。

[0096] 极性添加剂特别理想的属性是它是杂化合物。杂化合物在本文中被认为是还包含碳和氢之外的原子的分子。这些其他的原子可以包括,例如氮或氧或二者。理想地,杂化合物族中不包括含硫的那些杂化合物,并且在所有情况下,极性添加剂不包括链烷烃和烯烃化合物,即只包含碳和氢原子的化合物。考虑到杂化合物族的定义中不包括含硫化合物,还期望油和添加剂浸渍的组合物在用氢和硫处理它之前排除存在含硫化合物的材料。

[0097] 可以适合用作本发明的极性添加剂的具体极性化合物在下表 1 中提供,该表也包括它们的计算偶极矩。

[0098] 表 1- 极性化合物和它们的计算偶极矩

[0099]

化合物	化学式	类别	沸点 (°C)	计算偶极矩
2,4-戊二酮	C ₅ H ₈ O ₂	二酮	140	1.59
磷酸三乙酯	C ₆ H ₁₅ O ₄ P	磷酸酯	215-216	3.25
亚磷酸三乙酯	C ₆ H ₁₅ O ₃ P	亚磷酸酯	156	0.64
1-戊醇	C ₅ H ₁₂ O	醇	138	1.85
胍	CH ₅ N ₃	亚胺	不可得	3.8
丙氨酸	C ₃ H ₇ NO ₂	氨基酸	不可得	2.16
甘氨酸	C ₂ H ₅ NO ₂	氨基酸	不可得	5.81
乙二胺	C ₂ H ₈ N ₂	二胺	116	2.46
单乙醇胺	C ₂ H ₇ NO	醇-胺	170	3.42
四甲基脒	C ₅ H ₁₂ N ₂ O	二胺	174-178	3.44
乙腈	C ₂ H ₃ N	腈	82	3.87
n-甲基吡咯烷酮	C ₅ H ₉ NO	环酰胺	202	3.92
葡萄糖	C ₆ H ₁₂ O ₆	糖	不可得	4.38
蔗糖	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	糖	不可得	7.45
辛胺	C ₈ H ₁₉ N	胺	175-176	1.36
苯基硼酸	C ₆ H ₇ BO ₂	硼酸	不可得	5.86
n-乙基吡啶	C ₁₄ H ₁₃ N	吡啶	不可得	1.93
苯乙酮	C ₈ H ₈ O	酮	202	3.15
二乙二醇	C ₄ H ₁₀ O ₃	醇	244-245	2.76
二苯并咪唑	C ₁₂ H ₈ O	氧杂环	285	0.78
二甲基甲酰胺	C ₃ H ₇ NO	酰胺	153	4.02
柠檬酸	C ₆ H ₈ O ₇	羧酸	175	3.37
乙二胺四乙酸	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	多氨基羧酸	不可得	3.99
氨基乙酸	C ₆ H ₉ NO ₆	多氨基羧酸	不可得	1.58

[0100] 极性添加剂的优选特征是它的沸点温度在 50°C 至 275°C 的范围内。更优选地,极性添加剂的沸点温度在 60°C 至 250°C 的范围内,并最优选在 80°C 至 225°C 的范围内。

[0101] 用作本发明极性添加剂的最理想的化合物是选自酰胺化合物的那些,包括二甲基甲酰胺。

[0102] 本发明的添加剂浸渍的组合物可以用氢和用硫化合物非原位或原位处理,并且,确实,本发明的有益特征之一是容许向反应器运送和输送未硫化的组合物,所述组合物在反应器中可以通过氢化处理步骤接着硫化步骤被原位活化。在添加剂浸渍的组合物的活化中,它首先可以经历氢化处理,然后接着用硫化合物处理。

[0103] 氢化处理包括把添加剂浸渍的组合物暴露于温度范围最高 250°C 的含氢气态气氛中。优选地,将添加剂浸渍的组合物在 100°C 至 225°C 范围内的氢化处理温度下暴露于氢气,和最优选地,所述氢化处理温度在 125°C 至 200°C 的范围内。

[0104] 用于氢化处理步骤中的气态气氛的氢分压通常可以在 1 巴至 70 巴、优选 1.5 巴至 55 巴、并最优选 2 巴至 35 巴的范围内。添加剂浸渍的组合物在前述温度和压力条件下与气态气氛接触的氢化处理时间段范围从 0.1 小时至 100 小时,优选地,所述氢化处理时间段是 1 小时至 50 小时,并最优选 2 小时至 30 小时。

[0105] 添加剂浸渍的组合物在已经用氢处理之后的硫化可以利用本领域技术人员已知的任何常规方法来进行。因此,氢化处理过的添加剂浸渍组合物可以在本发明的接触条件下与含硫化合物接触,所述含硫化合物可以是硫化氢或可分解成为硫化氢的化合物。这种可分解的化合物的实例包括硫醇、CS₂、噻吩、二甲基硫醚 (DMS) 和二甲基二硫醚 (DMDS)。此外,优选地,所述硫化通过在适合的硫化处理条件下,将所述氢化处理的组合物与包含一定浓度的硫化合物的烃原料接触而实现。烃原料的硫化合物可以是有机硫化合物,特别是,通常包含在通过加氢脱硫方法加工的石油馏分中的有机硫化合物。

[0106] 合适的硫化处理条件是提供所述氢化处理的烃油和极性添加剂浸渍的组合物中的活性金属组分转化为它们的硫化形式的那些条件。典型地,所述氢化处理的烃油和极性添加剂浸渍的组合物与硫化合物接触的硫化温度在 150°C 至 450°C、优选 175°C 至 425°C、和最优选 200°C 至 400°C 的范围内。

[0107] 当使用准备利用本发明的催化剂组合物进行加氢处理以硫化所述氢化处理的组合物中的烃原料时,硫化条件可以与执行加氢处理所处的加工条件相同。氢处理的添加剂浸渍组合物进行硫化所处的硫化压力通常可以在 1 巴至 70 巴、优选 1.5 巴至 55 巴、并最优选 2 巴至 35 巴的范围内。

[0108] 本发明的添加剂浸渍组合物所提供的益处之一是它可以用于利用所谓的延迟进料导入程序起动的反应器系统。在延迟进料导入程序中,反应器系统(其包括含有添加剂浸渍的组合物反应器容器)首先经历加热步骤以升高反应器和其中包含的添加剂浸渍组合物温度,为引入硫化剂或用于加工的加热的烃原料做准备。该加热步骤包括在前述的氢化处理条件下将含氢气体引入反应器中。在加氢处理所述添加剂浸渍的组合物之后,然后按照本文中先前描述的方式用含硫化合物进行处理。

[0109] 已经发现,添加剂浸渍的组合物在经历氢化处理然后用硫化合物处理之后,对馏分油原料表现出比其他类似的、但是未浸渍的组合物更高的催化加氢活性。

[0110] 已认识到本发明的添加剂浸渍组合物在用氢和硫处理它之后,是用于烃原料的加

氢处理的高效催化剂。该催化剂特别可用于涉及烃原料的加氢脱硫或加氢脱氮的应用,并且尤其是,已经发现它是用于馏分油原料、特别是柴油的加氢脱硫的优良催化剂,用于制造硫浓度小于 15ppmw、优选小于 10ppmw、和最优选小于 8ppmw 的超低硫馏分油产物。

[0111] 在加氢处理应用中,如上所述优选用于延迟进料引入程序或以其它方式用氢和硫处理的所述添加剂浸渍的组合物,在适合的加氢脱硫条件下与通常具有一定浓度的硫的烃原料接触。更典型和优选的烃原料是在大气压力下沸点温度在 140°C 至 410°C 范围内的石油中间馏分。这些温度是所述中间馏分的近似初始和沸点温度。

[0112] 包含在中间馏分的含义内的精炼厂物流的实例包括沸点在所提及的沸程内的直馏物燃料,例如煤油、喷气燃料、轻柴油、燃料油、重柴油和裂化馏分油,例如 FCC 循环油、焦化瓦斯油和加氢裂化馏分油。本发明的馏分油加氢脱硫方法的优选原料是沸点在约 140°C 至 400°C 的柴油沸程内的中间馏分。

[0113] 中间馏分原料的硫浓度可以是高浓度,例如,基于元素硫的重量和包括硫化物在内的馏分油原料的总重量,在高达馏分油原料的约 2 重量%的范围内。但是,本发明方法的馏分油原料的硫浓度典型在 0.01wt% (100ppmw) 至 1.8wt% (18,000) 的范围内。但是,所述硫浓度更典型在 0.1wt% (1000ppmw) 至 1.6wt% (16,000ppmw),并且最典型从 0.18wt% (1800ppmw) 至 1.1wt% (11,000ppmw) 的范围内。要理解,本文中提及的馏分油原料的含硫量是针对通常在馏分油原料中或在加氢脱硫的馏分油产物中发现的那些化合物,并且是包含硫原子的化合物,通常包括有机硫化物。

[0114] 本发明的添加剂浸渍组合物可以用作任何适合的反应器系统的一部分,所述反应器系统提供用于将它或它的衍生物与馏分油原料在适合的加氢脱硫条件下接触,所述条件可以包括存在氢和升高的总压力和温度。这种合适的反应体系可以包括固定催化剂床系统、沸腾催化剂床系统、与原料混合的催化剂系统和流化催化剂床系统。优选的反应器系统是包括包含在反应器容器内的本发明催化剂的固定床系统,所述反应器容器配备反应器进料入口装置,例如进料喷嘴,用于将馏分油原料引入所述反应器容器中,和反应器流出物出口装置,例如流出物排出喷嘴,用于从反应器容器中取出反应器流出物或处理的烃产物或超低硫馏分油产物。

[0115] 加氢脱硫过程通常在 689.5kPa(100psig) 至 13,789kPa(2000psig)、优选 1896kPa(275psig) 至 10,342kPa(1500psig)、和更优选 2068.5kPa(300psig) 至 8619kPa(1250psig) 范围内的加氢脱硫反应压力下运行。

[0116] 加氢脱硫反应温度通常在 200°C (392°F) 至 420°C (788°F)、优选 260°C (500°F) 至 400°C (752°F)、和最优选 320°C (608°F) 至 380°C (716°F) 的范围内。认识到利用本发明的经添加剂浸渍的组合物一个预料不到的特征是它具有比某些其他可选的催化剂组合物明显更高的催化活性,因此,对于给定量的原料加氢处理,它通常将提供比较低的所需加工温度。

[0117] 馏分油原料装载到本发明方法的反应区时的流速通常使得提供在 0.01hr^{-1} 至 10hr^{-1} 范围内的液体时空速度 (LHSV)。术语“液体时空速度”在本文中使用时,是指馏分油原料装载到本发明方法的反应区的以体积 / 小时计的速率除以装载馏分油原料的反应区中所包含的催化剂体积的数值比。优选的 LHSV 在 0.05hr^{-1} 至 5hr^{-1} 、更优选 0.1hr^{-1} 至 3hr^{-1} 、和最优选 0.2hr^{-1} 至 2hr^{-1} 的范围内。

[0118] 优选氢与馏分油原料一起装载到本发明方法的反应区。在这种情况下,氢有时被称为氢处理气。所述氢处理气速率是相对于装载到反应区的馏分油原料的量的氢的量,并通常在高达 $1781\text{m}^3/\text{m}^3$ (10,000SCF/bbl) 的范围内。优选所述处理气速率在 $89\text{m}^3/\text{m}^3$ (500SCF/bbl) 至 $1781\text{m}^3/\text{m}^3$ (10,000SCF/bbl)、更优选 $178\text{m}^3/\text{m}^3$ (1,000SCF/bbl) 至 $1602\text{m}^3/\text{m}^3$ (9,000SCF/bbl)、并最优选 $356\text{m}^3/\text{m}^3$ (2,000SCF/bbl) 至 $1425\text{m}^3/\text{m}^3$ (8,000SCF/bbl) 的范围内。

[0119] 从本发明方法生产的脱硫馏分油产物具有相对于馏分油原料降低或减少的硫浓度。本发明方法的特别有利的方面是它能够提供深度脱硫的柴油产物或超低硫的柴油产物。如本文中已经记述的,低硫的馏分油产物可以具有低于 50ppmw 的硫浓度或如本文中其它地方描述的其他记述的硫浓度(例如低于 15ppmw,或低于 10ppmw,或低于 8ppmw)。

[0120] 介绍下面的实施例进一步说明本发明的某些方面,但是它们不应被解释为限制本发明的范围。

[0121] 实施例 1

[0122] 本实施例 1 描述了氧化铝载体粒子的制备,该氧化铝载体粒子用于制备实施例 2-4 中描述的比较组合物 A、B 和本发明组合物 C。

[0123] 用于制备组合物 A、B、C 和 D 的载体通过形成氧化铝载体粒子而制造。所述载体粒子通过混合氧化铝和水以形成混合物、所述混合物被挤压为 1.3mm 的三叶形挤出物来制造。所述成形载体挤出物利用标准的干燥和煅烧技术进行干燥和煅烧,以便提供用于负载组合物的活性金属和添加剂组分的氧化铝载体。所述成形氧化铝载体的性质在下表 2 中提供。

[0124] 表 2- 成形载体的性质

[0125]

性质	值
形状	1.3mm 三叶形
表面积 (m^2/g)	245 至 320
平均孔径 (埃)	80 至 100
大于 350 埃的孔体积 (%)	小于 5
水孔体积 (cc/g)	0.74 至 0.90

[0126] 实施例 2

[0127] 本实施例 2 描述了比较组合物 A 的制备,所述比较组合物 A 只包含加氢金属组分,既没有用螯合剂或极性添加剂处理也不包含螯合剂或极性添加剂。

[0128] 将一定量的实施例 1 的成形载体用包含镍组分、钼组分和磷组分的浸渍水溶液(含金属溶液)浸渍。所述浸渍水溶液通过将氧化镍 (NiO)、三氧化钼 (MoO_3) 和磷酸加热和搅拌溶解在去离子水中而制备。用一些浸渍水溶液来填充所述挤出物的孔,使得它负载 4.5% 镍、18.0wt% 钼、和 3.3wt% 磷,所述重量百分数是干基的并且金属以元素计。让浸渍

的成形粒子（挤出物）老化两小时，然后在 100°C 的干燥温度下在空气中干燥，以将挥发物含量降低到 7.3wt%，从而提供组合物 A。组合物 A 不用螯合剂或极性添加剂处理并且不包含螯合剂或极性添加剂。

[0129] 实施例 3

[0130] 本实施例 3 描述了比较组合物 B 的制备，所述组合物没有经历螯合处理，但是包含极性添加剂。

[0131] 组合物 A 用极性添加剂二甲基甲酰胺 (DMF) 浸渍，以基本上填充所有的自由孔体积，从而提供组合物 B。

[0132] 实施例 4

[0133] 本实施例 4 描述了组合物 C 的制备，所述组合物是本发明组合物的一种实施方式，包含加氢金属组分并且已经用螯合剂处理和用极性添加剂填充。

[0134] 组合物 A 用包含螯合剂二亚乙基三胺五乙酸 (DTPA) 的溶液浸渍。这种溶液如下制备：将 2726 重量份的去离子水与 283 重量份 DTPA 粉末 (99% 浓度, BASF, 二亚乙基三胺五乙酸五钠 (Trilon C) 粉末) 混合。向该混合物添加 105 重量份 29% NH_3 浓度的氢氧化铵。根据需要利用加热来溶解溶液的组分。最终溶液具有大约 1.04g/cc 的比重和 9% DTPA 和 0.98% NH_3 的溶液浓度。在用包含螯合剂的溶液浸渍组合物 A 时，相当大比例的自由孔体积被所述溶液填充。

[0135] 在用螯合剂的溶液对组合物 A 进行孔体积浸渍之后，螯合剂处理的组合物 A (螯合剂处理的掺金属载体) 在 120 至 130°C 范围的温度下在空气中干燥 4 小时，以消除过多的水分并将其挥发物含量降低到目标 LOI 以及释放可以随后用极性添加剂填充的孔体积。然后将干燥的经螯合剂处理的组合物 A (干燥的经螯合剂处理的掺金属载体) 通过用极性添加剂二甲基甲酰胺 (DMF) 进行孔体积浸渍以填充至少 90% 孔体积，产生本发明的组合物 C (添加剂浸渍的组合物)。

[0136] 实施例 5

[0137] 本实施例 5 描述了用于测试实施例 3-4 的组合物的催化性能的程序，并且提供了从它们在瓦斯油原料的加氢处理应用中得到的性能 (活性测试)。

[0138] 使用滴流式微型反应器来测试组合物 B 和 C 的加氢脱硫活性。使用基于完整颗粒的致密堆积密度计 50cc 体积的各组合物进行试验。反应器装填各组合物的挤出物，所述组合物用 80-60 目 SiC 以 1:1 的组合物与稀释剂体积比稀释。将组合物利用延迟进料导入程序进行调节和硫化，由此，所述组合物首先通过它与纯氢在操作压力和 149°C (300°F) 至 204°C (400°F) 范围的温度下接触约 12 小时的时间段以进行加热和调节。

[0139] 在该氢化处理之后，利用包含 TNPS 的液态烃硫化所述组合物，以提供 2.5% 的硫含量。

[0140] 用 VGO (真空瓦斯油) 沸程的掺合原料装载反应器，来测试组合物的活性。所述原料具有 3.32wt% 的硫含量、0.231wt% 的氮含量，并将它装入反应器中，所述反应器在 1400psig 压力和能够提供 0.75hr^{-1} 的液体时空速度 (LHSV) 的速率下操作。装载到反应器的氢气速率是 3500scf H_2 /bb1。重均床温 (WABT) 针对 260ppm 产物氮目标进行标准化。

[0141] 图 1 提供了测试结果，活性确定为获得产物中目标 260ppm 氮含量所需的 WABT。从提供的图可以观察到，本发明的组合物 C 表现出比比较组合物 B 更高的活性 (对于给定的

HDN 水平具有更低的 WABT)。组合物 C 提供了产物中 68ppm 的总氮,而组合物 B 显示了产物中 125ppm 总氮,这意味着本发明的组合物 C 具有最高 5.5°C (10 °F) 的温度优势。

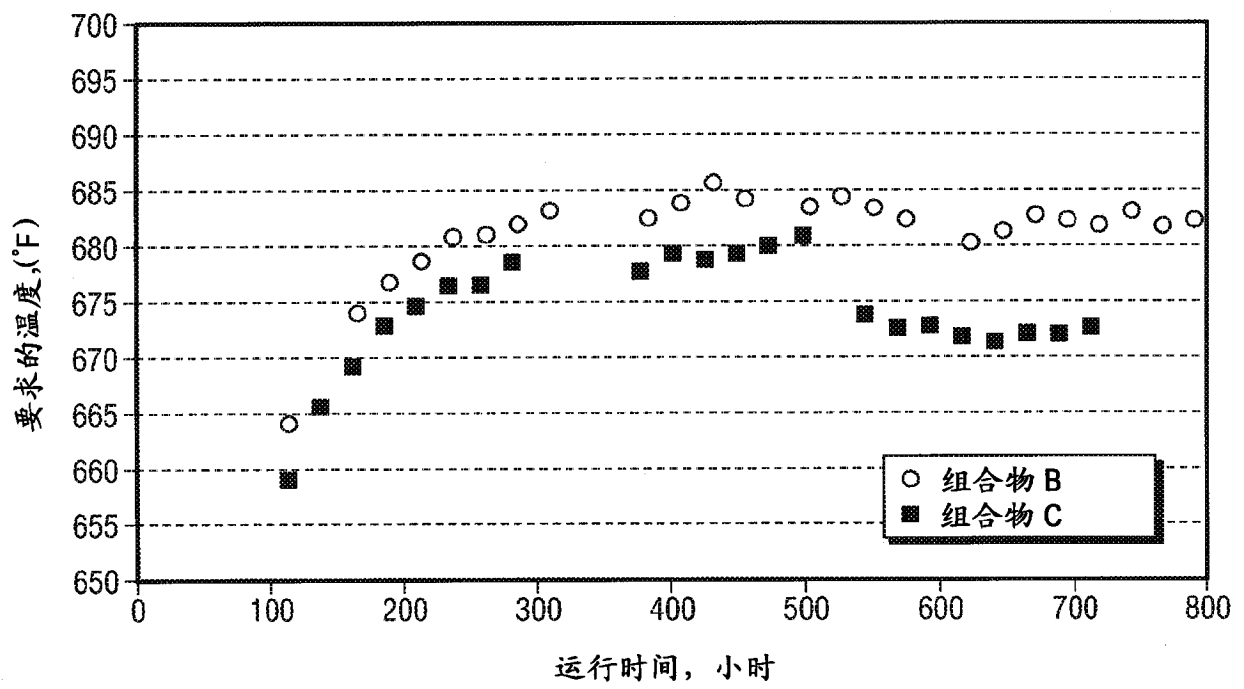


图 1