(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 101909751 A
(43)申请公布日 2010.12.08

(21)申请号 200880123811.3

(22)申请日 2008.12.10

(30)优先权数据
08/00055 2008.01.04 FR

(85)PCT申请进入国家阶段日
2010.07.02

(86)PCT申请的申请数据
PCT/FR2008/001721 2008.12.10

(87)PCT申请的公布数据
WO2009/103880 FR 2009.08.27

(71)申请人 IFP 公司
地址 法国吕埃-马迈松

(72)发明人 E·古伊龙 C·布奇 J·马滕斯

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 刘维升 林森

(51)Int.Cl.
B01J 29/74(2006.01)
B01J 29/70(2006.01)
B01J 32/00(2006.01)
B01J 23/883(2006.01)
C10G 47/16(2006.01)
B01J 29/76(2006.01)
B01J 29/80(2006.01)
C10G 47/18(2006.01)
C10G 47/20(2006.01)
C10G 65/12(2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 17 页

(54)发明名称

包含至少一种特定沸石和至少一种二氧化硅-氧化铝的催化剂，和使用所述催化剂加氢裂化烃进料的方法

(57)摘要

本发明描述了包含至少一种选自由VIB族的金属和选自VIII族的金属形成的组的加氢-脱氢金属和包含至少一种二氧化硅-氧化铝的载体和至少一种单独的或者与至少一种ZBM-30沸石混合的COK-7沸石，以及使用所述催化剂加氢裂化烃进料的方法。

CN 101909751 A

1. 催化剂，其包含至少一种选自由来自 VIB 族的金属和来自 VIII 族的金属形成的组的加氢 - 脱氢金属和含有至少一种二氧化硅 - 氧化铝和至少一种单独的或者与至少一种 ZBM-30 沸石混合的 COK-7 沸石的载体。

2. 根据权利要求 1 的催化剂，其中所述 COK-7 沸石在三亚乙基四胺有机模板剂存在下进行合成。

3. 根据权利要求 1 或 2 的催化剂，其中所述 ZBM-30 沸石在三亚乙基四胺有机模板剂存在下进行合成。

4. 根据权利要求 1-3 任一项的催化剂，其中所述载体还包含至少一种选自由 TON、FER、MTT 结构类型的沸石形成的组的沸石。

5. 根据权利要求 1-4 任一项的催化剂，其中所述二氧化硅 - 氧化铝包含大于 5 重量％且低于或等于 95 重量％的量的二氧化硅，所述二氧化硅 - 氧化铝具有以下特征：

●平均孔隙直径为 20-140 Å，其通过水银孔隙率法进行测量；

●总孔隙体积为 0.1ml/g-0.5ml/g，其通过水银孔隙率法进行测量；

●总孔隙体积为 0.1ml/g-0.5ml/g，其通过氮气孔隙率法进行测量；

● BET 比表面积为 100-550m^2/g；

●在具有大于 140 Å的直径的孔隙中包含的孔隙体积低于 0.1ml/g，其通过水银孔隙率法进行测量；

●在具有大于 160 Å的直径的孔隙中包含的孔隙体积低于 0.1ml/g，其通过水银孔隙率法进行测量；

●在具有大于 200 Å的直径的孔隙中包含的孔隙体积低于 0.1ml/g，其通过水银孔隙率法进行测量；

●在具有大于 500 Å的直径的孔隙中包含的孔隙体积低于 0.1ml/g，其通过水银孔隙率法进行测量；

● X 射线衍射图，其至少包含至少一种包括在由 α、ρ、χ、η、γ、κ、θ 和 δ 氧化铝组成的组的过渡型氧化铝的主要特征峰。

6. 根据权利要求 5 的催化剂，其中 VIII 族金属选自铂和钯。

7. 根据权利要求 6 的催化剂，其中 VIII 族金属选自铁、钴和镍。

8. 根据权利要求 1-7 任一项的催化剂，其中 VIB 族金属选自钨和钼。

9. 根据权利要求 6-8 任一项的催化剂，其中选自由来自 VIB 族和 VIII 族的金属形成的组的加氢 - 脱氢元素的量为相对于所述催化剂的总质量的 0.1-60 重量％。

10. 使用根据权利要求 1-9 任一项的催化剂的加氢裂化方法。

11. 根据权利要求 10 的加氢裂化方法，其中该方法是一次通过法。

12. 根据权利要求 10 的加氢裂化方法，其中该方法是两步法。

13. 根据权利要求 10 至 12 任一项的加氢裂化方法，其中该方法在温和加氢裂化条件下，在 230℃或更高的温度下，在至少 2MPa 且低于 12MPa 的压力下，以最低 100Nl/l 进料的氢气量和以 0.15-10h^{-1} 的时空速度而进行。

14. 根据权利要求 10 至 12 任一项的加氢裂化方法，其中该方法在高压加氢裂化条件下，在 230℃或更高的温度下，在超过 5MPa 的压力下，以最低 100Nl/l 进料的氢气量和以通

常为 0.15-10h^{-1} 的时空速度而进行。

15. 根据权利要求 10 至 14 任一项的加氢裂化方法，其中进料是汽油、煤油、粗柴油、减压瓦斯油、常压渣油、减压渣油、常压馏出油、减压馏出油、重油、油类、蜡和链烷烃、废油、脱沥青渣油或者原油，来自热转化工艺或者催化转化工艺的进料和它们的混合物。

包含至少一种特定沸石和至少一种二氧化硅 - 氧化铝的催化剂，和使用所述催化剂加氢裂化烃进料的方法

[0001] 本发明涉及包含至少一种选自由来自 VIB 族的金属和来自 VIII 族的金属形成的组的加氢 - 脱氢金属 (hydrodehydrogenating metal) 和包含至少一种二氧化硅 - 氧化铝和至少一种单独的或者与至少一种 ZBM-30 沸石混合的 COK-7 沸石的载体。

[0002] 本发明还涉及使用所述催化剂加氢转化烃进料的方法。更特别地，术语“加氢转化”表示加氢裂化烃进料。还更特别地，本发明可以产生改善的中间馏出物的产率。

现有技术

[0003] 加氢裂化重油馏分在精炼中是非常重要的工艺，该精炼可以从多余的具有低可升级性 (low upgradability) 的重进料生产较轻级分如汽油、航空煤油和轻粗柴油，这需要精炼厂调节其生产以适应所需求结构。某些加氢裂化法还可以生产高度纯化的残渣油，其可以构成油类的优异的基油。与催化裂化相比，催化加氢裂化的优点为生产很高质量的中间馏出物、航空煤油和汽油。生产的汽油具有的辛烷值比来自催化裂化的辛烷值低得多。

[0004] 加氢裂化的主要优点之一是在几个水平上它是高度灵活性的：关于使用的催化剂的灵活性，其表示在待处理的进料中和在获得的产物中存在灵活性。一个特别地可以控制的参数是催化剂载体的酸度。

[0005] 用于加氢裂化中的催化剂全部是双功能类型，其结合了酸功能与加氢功能。酸功能由具有大表面面积（通常 150-800m^2/g）与表面酸度的载体提供，如卤化（特别地氯化或者氟化）的氧化铝，二氧化硅 - 氧化铝和沸石。加氢功能由一种或多种来自元素周期表的 VIII 族的金属提高或者由至少一种来自元素周期表的 VIB 族的金属和至少一种来自 VIII 族的金属的结合进行提供。

[0006] 例如，大多数传统的催化加氢裂化催化剂由稍微酸性载体（如，无定形二氧化硅 - 氧化铝）构成。更特别地，这种系统用于生产很高质量的中间馏出物。

[0007] 许多在加氢裂化催化剂市场上的催化剂基于二氧化硅 - 氧化铝，其与 VIII 族的金属结合或者，优选地当在待处理的进料中的杂原子毒物超过 0.5 重量％时与来自 VIB 和 VIII 族的金属的硫化物结合。这种系统对于中间馏出物具有很高的选择性和形成的产物具有很高质量。最小酸性的这种催化剂还可以生产润滑油基油。如上所述，所有那些基于无定形载体的催化系统的缺点是它们的低活性。

[0008] 包含为 FAU 结构类型的 Y 沸石的催化剂或者 β 类型催化剂具有比二氧化硅 - 氧化铝更高的催化活性，但对不希望的轻产物具有较高的选择性。在现有技术专利中，如 US-719900、US-6387246 或 US-7169291，用于制备加氢裂化催化剂的沸石由几个参数进行表征，如它们的骨架 Si/Al 摩尔比、它们的晶格参数、它们的孔隙分布、它们的比表面积、它们的钠离子吸收容量 (take-up capacity) 或者它们的水蒸汽吸附容量。

[0009] 许多研究包括研究包含 Y 沸石或者 β 沸石和二氧化硅 - 氧化铝的组合的催化剂（专利 US-3816297、US-5358917、US-6399530 和 US-A-6902664）或者 Y 沸石与其它特定沸石的组合的催化剂 (US-4925546、FR-2852864)。

[0010] EP-A-0544766 要求保护用于生产中间馏出物的加氢裂化法，其使用具有宽孔隙的加氢裂化催化剂和包含具有中间孔隙的铝磷酸盐类型分子筛的催化剂以改善中间馏出物的低温性质。加氢转化催化剂具有加氢脱氢活性和选自以下的裂化载体：二氧化硅 - 氧化铝、二氧化硅 - 氧化铝 - 钛、粘土、沸石分子筛如八面沸石、或者 X、Y 沸石，它们单独或者以混合物进行使用，该载体优选地是非沸石的。具有中间孔隙的铝磷酸盐类型分子筛选自 SAPO-11、SAPO-31 和 SAPO-41 硅铝磷酸盐。

[0011] 令人惊讶地，由申请人对许多沸石和微孔性固体进行的研究已经发现包含至少一种选自由来自 VIB 族的金属和来自 VIII 族的金属形成的组的加氢 - 脱氢金属和载体的催化剂在加氢裂化烃进料中产生意外的催化性能，更特别地可以产生与已知的现有技术催化剂相比显著改善的中间馏出物产率（煤油和粗柴油）和 / 或可以产生改善质量的产物，其中所述载体包含至少一种二氧化硅 - 氧化铝和至少一种单独的或者与至少一种 ZBM-30 沸石混合的 COK-7 沸石。

[0012] 由此，本发明涉及这种催化剂以及使用所述催化剂加氢裂化烃进料的方法。

[0013] 发明的详细说明

[0014] 更确切地，本发明提供一种催化剂，其包含至少一种选自由来自 VIB 族的金属和来自 VIII 族的金属形成的组的加氢 - 脱氢金属 (hydrodehydrogenating metal) 和含有至少一种二氧化硅 - 氧化铝和至少一种单独的或者与至少一种 ZBM-30 沸石混合的 COK-7 沸石的载体。

[0015] 本发明还涉及使用所述催化剂的加氢裂化法。

[0016] 载体

[0017] 沸石

[0018] 根据本发明，本发明的催化剂载体包含至少一种单独的或者与至少一种 ZBM-30 沸石混合的 COK-7 沸石。

[0019] ZBM-30 沸石描述在专利 EP-A-0046504 中，和 COK-7 描述在专利申请 EP-1702888A1 或者 FR-2882744A1 中。

[0020] 优选地，用于本发明催化剂中的 COK-7 沸石在三亚乙基四胺有机模板剂 (organic template) 存在下进行合成。

[0021] 优选地，用于本发明催化剂中的 ZBM-30 沸石在三亚乙基四胺有机模板剂存在下进行合成。

[0022] 更优选地，本发明的催化剂载体包含至少一种与至少一种 ZBM- 沸石混合的 COK-7 沸石，其中该 COK-7 沸石在三亚乙基四胺有机模板剂存在下进行合成，该 ZBM-30 沸石在三亚乙基四胺有机模板剂存在下进行合成。

[0023] 在其中本发明的催化剂载体包含至少一种与至少一种 ZBM-30 沸石混合的 COK-7 沸石的情况下，在两种沸石的混合物中的每种沸石的比例有利地为相对于这两种沸石的混合物的总重量的 20-80 重量%，优选地在这两种沸石的混合物中的每种沸石的比例为相对于这两种沸石的混合物的总重量的 30 重量% -70 重量%。

[0024] 在优选的实施方案中，本发明的催化剂载体还可以包含至少一种选自由 TON、FER、MTT 结构类型的沸石形成的组的沸石。

[0025] TON 结构类型的沸石描述在名为“Atlas of Zeolite Structure Types”，

W.M.Meier,D.H.Olson 和 Ch.Baerlocher,第五次修订版,2001,Elsevier 的著作中。

[0026] TON 结构类型的沸石（其也可以形成本发明的催化剂载体组合物的一部分）有利地选自 Theta-1、ISI-1、NU-10、KZ-2 和 ZSM-22 沸石,它们描述在上面提到的著作“Atlas of Zeolite Structure Types”中,以及关于 ZSM-22 沸石,描述在 US-456477、US-4902406 中,和关于 NU-10 沸石,描述在 EP-A-0065400 和 EP-A-0077624 中。

[0027] FER 结构类型的沸石（其也可以形成本发明的催化剂载体组合物的一部分）有利地选自 ZSM-35、镁碱沸石、FU-9 和 ISI-6 沸石,它们描述在上面提到的“Atlas of Zeolite Structure Types”中。

[0028] MTT 结构类型的沸石（其也可以形成本发明的催化剂载体组合物的一部分）有利地选自 ZSM-23、EU-13、ISI-4 和 KZ-1 沸石,它们描述在上面提到的“Atlas of Zeolite Structure Types”中,以及关于 ZSM-23 沸石,描述在 US-4076842 中。

[0029] 优选的 TON 结构类型的沸石（其也可以形成本发明的催化剂载体组合物的一部分）为 ZSM-22 和 NU-10 沸石。

[0030] 优选的 FER 结构类型的沸石（其也可以构成本发明的催化剂载体组合物的一部分）为 ZSM-35 沸石和镁碱沸石。

[0031] 优选的 MTT 结构类型的沸石（其也可以构成本发明的催化剂载体组合物的一部分）为 ZSM-23 沸石。

[0032] 在优选的实施方案中,本发明的催化剂载体包含 COK-7 沸石与至少一种选自以下的沸石的混合物 :TON、FER、MTT、COK-7 结构类型的沸石,它们任选地与 ZBM-30 沸石混合。优选地,本发明的催化剂载体包含两种沸石的混合物,更优选地 COK-7 沸石与 ZSM-22 沸石或者 NU-10 沸石的混合物。

[0033] 在两种沸石的混合物中的每种沸石的比例有利地为相对于这两种沸石的混合物的总重量的 20 重量％ -80 重量％,优选地在两种沸石的混合物中的每种沸石的比例为相对于这两种沸石的混合物的总重量的 50 重量％。

[0034] 存在于本发明的催化剂载体中的沸石有利地包含硅和至少一种元素 T,T 选自铝、铁、镓、磷和硼 ;优选地,所述元素 T 为铝。

[0035] 构成本发明的催化剂载体组合物的一部分的总体 Si/Al 比率以及该样品的化学组成通过 X 射线荧光和原子吸收进行测定。

[0036] 如上所述的沸石的 Si/Al 比率有利地为在使用在各种提到的文献中描述的操作程序的合成时获得的比率,或者在技术人员熟知的脱铝合成后处理之后获得的比率,其非穷举的举例说明为水热处理,在其后可以跟有或者不跟有酸侵蚀或者使用无机或者有机酸的直接酸侵蚀。

[0037] 形成本发明的催化剂载体组合物的一部分的沸石有利地进行锻烧并用至少一种使用至少一种铵盐的溶液的处理进行交换以获得该沸石的铵形式,其一旦锻烧便产生所述沸石的氢形式。

[0038] 形成本发明的催化剂载体组合物的一部分的沸石有利地至少部分地,优选地几乎完全地为酸形式,即 (H+) 酸形式。Na/T 原子比通常并且有利地低于 0.1,优选地低于 0.5,更优选地低于 0.01。

[0039] 二氧化硅 - 氧化铝

[0040] 根据本发明，本发明的催化剂载体还包含至少一种二氧化硅－氧化铝。

[0041] 二氧化硅－氧化铝不能被认为是如沸石行为那样接近理想状态的铝硅酸盐。可以获得在 0-100％ Al_2O_3 的完全组成范围内的二氧化硅－氧化铝，但是两种元素 Si 和 Al 的结合度和因此该固体的均匀性强烈依赖于制备方法。

[0042] 在本领域中已知的任何二氧化硅－氧化铝适于在本发明中使用。

[0043] 根据优选的实施方案，二氧化硅－氧化铝在微米等级是均匀的并且包含大于 5 重量％且低于或等于 95 重量％量的二氧化硅 (SiO_2)，所述二氧化硅－氧化铝具有以下特征：

[0044] －平均孔隙直径为 20-140 Å，其通过水银孔隙率法进行测量；

[0045] －总孔隙体积为 0.1ml/g-0.5ml/g，其通过水银孔隙率法进行测量；

[0046] －总孔隙体积为 0.1ml/g-0.5ml/g，通过氮气孔隙率法进行测量；

[0047] -BET 比表面积为 100-550m^2/g；

[0048] －在具有大于 140 Å的直径的孔隙中包含的孔隙体积低于 0.1ml/g，其通过水银孔隙率法进行测量；

[0049] －在具有大于 160 Å的直径的孔隙中包含的孔隙体积低于 0.1ml/g，其通过水银孔隙率法进行测量；

[0050] －在具有大于 200 Å的直径的孔隙中包含的孔隙体积低于 0.1ml/g，其通过水银孔隙率法进行测量；

[0051] －在具有大于 500 Å的直径的孔隙中包含的孔隙体积低于 0.1ml/g，其通过水银孔隙率法进行测量；

[0052] -X 射线衍射图，其包含至少一种包括在 α、ρ、χ、η、γ、κ、θ 和 δ 氧化铝的过渡型氧化铝的至少主要特征峰。

[0053] 优选地，所述二氧化硅－氧化铝包含：

[0054] -10％ -80 重量％的二氧化硅 (SiO_2) 质量，优选地大于 20 重量％并低于 80 重量％，更优选地大于 25 重量％并低于 75 重量％的二氧化硅质量，硅含量有利地是 10％ -50 重量％，其中所述硅含量使用 X 射线荧光进行测量；

[0055] －低于 0.1 重量％，优选地低于 0.05 重量％和更优选地低于 0.025 重量％的阳离子杂质含量（例如 Na^+）。术语“阳离子杂质含量”表示碱金属和碱土金属的总量；

[0056] －低于 1 重量％，优选地低于 0.5 重量％，更优选地低于 0.1 重量％的阴离子杂质含量（例如 SO_4^{2-}、Cl^-）。

[0057] 加氢阶段

[0058] 根据本发明，该催化剂还包含加氢功能，即至少一种加氢－脱氢元素，其选自由来自 VIII 族和 VIB 族的金属，它们单独或者作为混合物进行使用。

[0059] 优选地，VIII 族元素选自铁、钴、镍、钌、铑、钯、锇、铱和铂，它们单独或者作为混合物进行使用。

[0060] 在其中该 VIII 族元素选自由来自 VIII 族的贵金属情况下，VIII 族元素有利地选自铂和钯。

[0061] 在其中该 VIII 族元素选自由来自 VIII 族的非贵金属的情况下，该 VIII 族元素有利地选自铁、钴和镍。

[0062] 优选地，本发明的催化剂的 VIB 族元素选自钨和钼。

[0063] 在其中加氢功能包含 VIII 族元素和 VIB 族元素情况下，以下金属的组合是优选的：镍－钼、钴－钼、铁－钼、铁－钨、镍钨和钴－钨，并且高度优选的：镍－钼、钴－钼和镍－钨。还可以使用三种金属的组合，如镍－钴－钼。当使用这些金属的组合时，这些金属优选地以它们的硫化物形式进行使用。

[0064] 在本发明的所述催化剂中的加氢－脱氢元素（选自 VIB 族和 VIII 族的金属）的量为相对于所述催化剂的总质量的 0.1-60 重量％，优选地 0.1-50 重量％和高度优选地 0.1％ -40 重量％。

[0065] 当加氢－脱氢元素是来自 VIII 族的贵金属时，该催化剂优选地具有低于相对于所述催化剂总质量的 5 重量％，更优选地低于 2 重量％的贵金属含量。贵金属优选地以它们的还原形式进行使用。

[0066] 任选地，本发明的催化剂还包含至少一种氧化物类型的无定形或者低结晶度多孔无机基质，其选自氧化铝、铝酸盐和二氧化硅。优选地，使用包含为技术人员所知的任何形式的氧化铝的基质，并且高度优选地为 γ 氧化铝。

[0067] 任选地，该催化剂还包含至少一种选自硼、硅和磷的掺杂元素，优选硼和／或硅。

[0068] 选自硼、硅和／或磷的掺杂元素有利地可以在基质、沸石、二氧化硅－氧化铝中，或优选地它可以沉积在催化剂上，并且在这种情况下主要地位于基质上。

[0069] 引入的掺杂元素（特别地硅，主要位于载体的基质上）有利地可以使用如下的技术进行表征：如 Castaing 微探针（各种元素的分布图）、与催化剂组分的 X 射线分析结合的透射电子显微术，或者通过用电子微探针测绘存在于催化剂中的元素的分布。

[0070] 任选地，催化剂还包含至少一种来自 VIIA 族的元素，优选地氯和氟，以及任选地至少一种来自 VIIB 族的元素。

[0071] 催化剂的组成

[0072] 本发明的催化剂有利地并且通常包含（以相对于总催化剂质量的重量％表示）：

[0073] -0.1％ -60％，优选地 0.1％ -50％更优选地 0.1％ -40％至少一种选自由来自 VIB 族和 VIII 族的金属形成的组的加氢－脱氢元素；

[0074] -0-99％，优选地 0-98％，优选地 0-95％至少一种氧化物类型的无定形或者低结晶度多孔无机粘结剂（除了二氧化硅－氧化铝之外）的氧化物；

[0075] －所述催化剂还包含 0.1％ -99％，优选地 0.2％ -99.8％，高度优选地 0.5％ -90％，更优选地 1％ -80％的至少一种单独使用的 COK-7 沸石，或者在其中 COK-7 沸石以与至少一种 ZBM-30 沸石的混合物进行使用的情况下，在两种 COK-7 和 ZBM-30 沸石的混合物中的每种沸石的比例有利地为相对于这两种沸石的混合物的总重量的 20％ -80 重量％，优选地在两种沸石的混合物中的每种沸石的比例为相对于这两种沸石的混合物的总重量的 30％ -70 重量％；

[0076] -1％ -99％如在本文中描述的二氧化硅－氧化铝；

[0077] 所述催化剂任选地包含：

[0078] -0-60％，优选地 5％ -40％的至少一种沸石，其选自由 TON、FER、MTT 结构类型的沸石；

[0079] -0-20％，优选地 0.1％ -15％，更优选地 0.1％ -10％的至少一种选自硅、硼和磷的，优选硼和／或硅的助催化剂元素；

[0080] -0-20%，优选地 0.1% -15%和更优选地 0.1% -10%的至少一种选自 VIIA 族的元素，优选氟。

[0081] 本发明的催化剂的来自 VIB 族和 VIII 族的金属有利地完全或者部分地以金属形式和 / 或氧化物形式和 / 或硫化物形式存在。

[0082] 催化剂的制备

[0083] 在本发明的方法中使用的催化剂可以使用技术人员已知的任何方法从基于硅 - 氧化铝基质和基于至少一种 COK-7 沸石（其单独或者与至少一种 ZBM-30 沸石混合使用）的载体进行制备。该催化剂还包含加氢相。

[0084] 二氧化硅 - 氧化铝的制备

[0085] 技术人员已知的合成二氧化硅 - 氧化铝的任何方法产生均匀的在微米等级的二氧化硅 - 氧化铝，并且在其中阳离子杂质（例如 Na^+）可以被减少至低于 0.1%，优选地至低于 0.05 重量%的量和更优选地至低于 0.025 重量%，和在其中阴离子杂质（例如 SO_4^{2-}、Cl^-）可以被减少至低于 1%更优选地至低于 0.05 重量%，其适合于制备在用于制备用于本发明的催化剂中的二氧化硅 - 氧化铝的方法中使用的载体。

[0086] 硅 - 氧化铝基质（其有利地由在任何阶段使在酸介质中部分可溶的氧化铝化合物与完全可溶的二氧化硅化合物或者与完全可溶的氧化铝和水合氧化硅的组合物混合，其形成，然后水热处理或者热处理以在微米等级上或者在纳米等级上均匀化而获得）可以制备特别活性的催化剂。本申请人使用术语“在酸性介质中部分可溶的”表示在加入任何完全可溶的二氧化硅化合物或者组合物之前使氧化铝化合物与酸性溶液（例如硝酸或者硫酸）接触，引起它们部分溶解。

[0087] 二氧化硅源

[0088] 在本发明中使用的二氧化硅化合物可以有利地选自硅酸、硅酸盐、水溶性碱金属硅酸盐、阳离子硅溶胶，例如水合偏硅酸钠，氨形式或者碱金属形式的Ludox®，和季铵硅酸盐。氧化硅溶胶可以有利地使用技术人员已知的方法中的一种进行制备。优选地，去阳离子的原硅酸溶液由水溶性碱金属硅酸盐通过在树脂上的离子交换进行制备。

[0089] 完全可溶的二氧化硅 - 氧化铝源

[0090] 在本发明中使用的完全可溶的水合氧化硅 - 氧化铝有利地可通过在受控稳态操作条件（pH、浓度、温度、平均停留时间）下通过使包含硅（例如硅酸钠形式）、任选地包含铝（例如铝酸钠形式）的碱溶液与包含至少一种铝盐（例如硫酸铝）的酸性溶液反应的真共沉淀进行制备。可以任选地将至少一种碳酸盐或者 CO_2 加入到该反应介质。

[0091] 本申请人使用术语“真共沉淀 (ture co-precipitation)”以表示这样的方法，通过这种方法使在如上所述的碱性或者酸性介质中的至少一种完全可溶的铝化合物和至少一种如上所述的硅化合物同时或者顺序地接触，在至少一种沉淀和 / 或共沉淀化合物存在下，以获得基本由水合氧化硅 - 氧化铝构成的混合相，其任选地通过强烈搅拌、剪切、胶体研磨或者通过这些单独操作的组合进行均匀化。

[0092] 氧化铝的源

[0093] 根据本发明使用的氧化铝化合物有利地部分可溶于酸性介质。它们有利地完全或者部分地选自具有通式 Al_2O_3，nH_2O 的氧化铝化合物。特别地，可以使用水合氧化铝化合物如：水铝矿、三水铝石、三羟铝石、勃姆石、假勃姆石和无定形的或者基本上无定形的氧化铝

凝胶。还有利地使用这些化合物的脱水形式，其由过渡型氧化铝构成并且其包含至少一种在以下组中的相：ρ、χ、η、γ、κ、θ 和 δ，其在它们的晶体结构的组织中基本不同。α 氧化铝，通常被称为刚玉，可以有利地以小比例加入到本发明的载体中。

[0094] 更优选地，使用的氢氧化铝 (aluminium hydrate)Al_2O_3，nH_2O 是勃姆石、假勃姆石和无定形或者基本无定形的氧化铝凝胶。还可以使用以任何有利的组合形式的这些产物的混合物。

[0095] 勃姆石通常被描述为具有式 Al_2O_3，nH_2O 的一水合铝 (aluminiummonohydrate)，其事实上包括宽连续区 (continuum) 的具有各种水合程度和具有较好或较不好界定的界限的组织的材料：最水合的凝胶状勃姆石，其中 n 可以是大于 2，假勃姆石或者微结晶勃姆石，其中 n 为 1-2，然后结晶勃姆石和大晶体形式的最后高度结晶勃姆石，其中 n 接近于 1。一水合铝的形态可以在这两种极端形式（针状或者棱柱状）之间广泛地变化。在这两种形式之间存在许多种不同可以使用的形式：链状晶 (chains)、舟状晶 (boats)、交错片晶。

[0096] 相对纯的氢氧化铝可以有利地以无定形或者晶体粉末或者包含无定形部分的晶体粉末形式进行使用。氢氧化铝还可以有利地以含水悬浮液或者分散体形式引入。根据本发明使用的氢氧化铝的含水悬浮液或者分散体可以有利地能够胶凝化或者能够凝结。如技术人员所熟知的那样，通过在水中或者在用氢氧化铝酸化的水中的胶溶化，还可以有利地获得含水分散体或者悬浮液。

[0097] 氢氧化铝可以有利地使用技术人员已知的任何方法进行分散：在“间歇”反应器、连续搅拌机、搅拌器或者胶体磨机中。这种混合物有利地还可以在活塞流反应器中，特别地在静态混合器中进行制备。可以提到“Lightnin”反应器

[0098] 进一步地，还有利地使用已经受可以改善它的分散度的处理的氧化铝作为氧化铝的源。举例来说，氧化铝源的分散可以通过预先的均匀化处理进行改善。有利地，均匀化步骤可以使用在下文中描述的均匀化处理的最少一种。

[0099] 可以使用的含水的氧化铝分散体或者悬浮液有利地为精细或者超精细的勃姆石的含水悬浮液或者分散体的含水分散体或者悬浮液，所述勃姆石由具有在胶体区域中的尺寸的颗粒组成。

[0100] 根据本发明使用的精细或者超精细的勃姆石可以有利地根据法国专利 FR-B-1261182 和 FR-B-1381282 或者在欧洲专利申请 EP-A-0015196 中获得。

[0101] 有利地还可以使用由假勃姆石、无定形氧化铝凝胶、氢氧化铝凝胶或者超精细水铝矿获得的含水分散体或者悬浮液。

[0102] 一水合铝有利地可以购自氧化铝的各种商业来源，如 PURAL®、CATAPAL®、DISPERAL®、或由 SASOL 出售的 DISPAL® 或由 ALCOA 出售的 HIQ®，或者使用技术人员已知的方法获得：它可以通过使用常规方法使三水合铝部分脱水进行制备或者它可以有利地通过沉淀进行制备。当所述氧化铝为凝胶形式时，它们有利地通过水或者经酸化溶液进行胶溶化。用于沉淀，酸源有利地可以例如选自以下化合物中的至少一种：氯化铝、硫酸铝或者硝酸铝。该铝的碱性源有利地可以选自铝的碱性盐，如铝酸钠或者铝酸钾。

[0103] 沸石的制备

[0104] 在本发明的催化剂中使用的沸石有利地为销售的沸石或者使用在上面提到的专

利中描述的工序合成的沸石。形成本发明的催化剂组合物的一部分的沸石有利地至少部分地但是优选地几乎完全地为酸形式，即以氢形式 (H^+)。

[0105] 沸石－二氧化硅－氧化铝基质的制备

[0106] 本发明的基质可以有利地使用技术人员已知的任何方法由如上所述地进行制备的载体进行制备。

[0107] 沸石有利地可以使用技术人员已知的任何方法并且在制备载体或者催化剂中的任何阶段引入。

[0108] 制备根据本发明的催化剂的优选方法包括以下步骤：

[0109] 在优选的制备方式中，沸石有利地可以在制备二氧化硅－氧化铝期间被引入。非限制性地，沸石可以有利地例如呈粉末、研磨粉末、悬浮液或者已经受去附聚处理的悬浮液形式。因此，例如沸石可以有利地被吸收到悬浮液中，该悬浮液可以被或者不被酸化至适合该目的用于载体的最终沸石含量的浓度。这种悬浮液，通常被称为浆料，然后有利地如上所述地在其合成的任何阶段中与二氧化硅－氧化铝的前体混合。

[0110] 在另一优选的制备方式中，沸石还可以有利地在形成载体期间与构成基质的要素（可与至少一种粘结剂）一起引入。非限制性地，例如沸石可以有利地呈粉末、研磨粉末(ground powder)、悬浮液或者已经受去附聚处理的悬浮液形式。

[0111] 该沸石的制备和一种或多种处理以及成型可以有利地由此构成在这些催化剂的制备中的步骤。有利地，沸石／二氧化硅－氧化铝基质通过混合二氧化硅－氧化铝和沸石然后使混合物成型而获得。

[0112] 使载体和催化剂成型

[0113] 沸石／二氧化硅－氧化铝基质可以有利地使用技术人员已知的任何技术成型。可以有利地，例如通过挤出、制粒、使用油－滴凝结方法 (oil-dropcoagulation method)，通过旋转盘造粒或者使用技术人员已知的任何方法进行成型。

[0114] 成型还可以有利地在催化剂的各种组分存在下进行，和通过制粒而获得的无机糊状物的挤出，使用旋转的或转桶转鼓造粒器 (drum bowlgranulator)、油－滴下凝结(oil-drop coagulation)、油－上行凝结 (oil-upcoagulation) 或者任何其它已知用于附聚包含氧化铝和可能其它选自上述那些的成分的粉末的方法成型为珠。

[0115] 根据本发明使用的催化剂有利地呈球状或者挤出物形式。然而，对于催化剂有利的是呈挤出物形式，该挤出物直径为 0.5-5 毫米，更特别地 0.7-2.5 毫米。有利地，它们可以呈圆柱形（其可以是或者不是中空的）、扭曲柱、多叶形（例如，2、3、4 或 5 叶），或者环形。有利地并且优选地使用圆柱形，但可以使用任何其它形式。

[0116] 进一步地，在本发明中使用的所述载体可以有利地已经如技术人员熟知地使用添加剂进行处理以促进成型和／或改善基于硅－氧化铝基质的载体的最终机械性能。特别地可以提到的添加剂的实例为纤维素、羧甲基纤维素、羧乙基纤维素、妥尔油、黄原胶、表面活性剂、絮凝剂如聚丙烯酰胺、炭黑、淀粉、硬脂酸、聚丙烯醇 (polyacrylic alcohol)、聚乙烯醇、生物高分子、葡萄糖、聚乙二醇等等。

[0117] 成型可以有利地使用技术人员已知的用于成型催化剂的技术进行，如：挤出、转鼓造粒、喷雾干燥或者制粒。

[0118] 有利地，可以加入或者除去水以调节待挤出的糊状物的粘度。该步骤可以有利地

在该混合阶段中的任何阶段进行。

[0119] 为了调节在待挤出的糊状物中的固体材料的量以使其可挤出，还有利地加入主要为固体的化合物，优选氧化物或者水合物。优选地，使用水合物，更优选地氢氧化铝。所述水合物的烧失量优选地高于 15％。

[0120] 在成型前在混合时加入的酸的量有利地低于 30％，优选地 0.5％ -20 重量％的用于合成的二氧化硅和氧化铝的无水质量。

[0121] 可以有利地使用可商业获得的任何常规工具来进行挤出。由混合产生的糊状物有利地挤出通过模具，例如使用活塞或者单或者双挤出螺杆。该挤出步骤可以有利地使用技术人员已知的任何方法来进行。

[0122] 本发明的载体的挤出物有利地并且通常具有至少 70N/cm，优选地 100N/cm 或更高的抗碎强度。

[0123] 锻烧沸石 / 二氧化硅 - 氧化铝载体

[0124] 干燥通过使用技术人员已知的任何技术进行。

[0125] 为了获得本发明的载体，优选锻烧，优选地在分子氧存在下，例如通过用空气吹洗，在 1100℃或者更低的温度下进行。在任一制备步骤之后可以有利地进行至少一个锻烧步骤。这种处理，例如，可以有利地在吹洗床 (flushed bed)、喷淋床或者在静态气氛中进行。举例来说，使用的熔炉可以是旋转炉或者它可以是具有径向吹洗层 (radial flushed layers) 的竖炉 (vertical furnace)。锻烧条件 (温度、持续时间) 主要地取决于催化剂的最大使用温度。优选的锻烧条件有利地为在 200℃大于 1 小时至在 1100℃低于 1 小时。锻烧可以有利地在蒸汽存在下进行。最后的锻烧可以任选地在酸性或者碱性水蒸汽存在下进行。举例来说，锻烧可以在氨分压中进行。

[0126] 合成后处理 (post-synthesis treatments)

[0127] 有利地可以进行合成后处理以改善催化剂的性质。

[0128] 根据本发明，沸石 / 二氧化硅 - 氧化铝载体因此可以任选地在受限制的气氛中经受水热处理。术语“在受限制的气氛中的水热处理”表示通过在水存在下在高于环境温度的温度下使其通过高压釜的处理。

[0129] 在所述水热处理期间，可以有利地处理载体。因此，在载体通过高压釜之前，其可以有利地进行浸渍，其中高压釜处理 (autoclaving) 在蒸汽相中或者在液相中进行，所述高压釜的蒸汽或者液相是酸性或其它。在高压釜处理之前，所述浸渍可以有利地是干浸渍或者通过将载体沉浸在含水酸性溶液中。术语“干浸渍”表示使载体与一定体积的溶液接触，该溶液体积小于或者等于该载体的总孔隙体积。优选地，进行干浸渍。

[0130] 高压釜优选是旋转篮式高压釜 (rotary basket autoclave)，如在专利申请 EP-A-0387109 中定义的那些。

[0131] 在高压釜处理期间的温度有利地可以为 100℃ -250℃，时间为 30 分钟 -3 小时。

[0132] 加氢相的沉积

[0133] 加氢 - 脱氢元素有利地可以在制备的任何阶段时引入，高度优选地在使沸石 / 二氧化硅 - 氧化铝载体成型之后引入。成型有利地跟有锻烧；加氢元素还可以有利地在所述锻烧之前或之后引入。制备通常通过在 250℃ -600℃的温度下的锻烧来结束。本发明的另一优选的方法包括在混合载体，然后使该获得的糊状物通过模具以形成具有 0.4-4 毫米直

径的挤出物之后使载体成型。然后在混合时候可以有利地引入所有或者部分的加氢功能。它还可以有利地通过使用对经锻烧载体进行的一种或多种离子交换操作（使用包含所选择的金属前体盐的溶液）而引入，所述经锻烧载体由至少一种二氧化硅－氧化铝、至少一种单独的或者与至少一种 ZBM-30 沸石混合的 COK-7 沸石构成并且任选地用粘结剂成型。

[0134] 优选地，载体用水溶液浸渍。载体优选地使用技术人员熟知的“干”浸渍法进行浸渍。浸渍有利地可以在单步中使用包含最后催化剂的所有构成元素的溶液而进行。

[0135] 加氢功能还可以有利地使用对经锻烧载体进行的一种或多种离子交换作用操作（使用包含所选择的金属的前体盐的溶液）而引入，所述经锻烧载体由分散在所选择的基质中的如上所述的沸石构成。

[0136] 加氢功能有利地可以使用经成型并且锻烧的载体的一种或多种浸渍操作（使用包含至少一种金属的至少一种氧化物的至少一种前体的溶液）而引入，所述金属选自由来自 VIII 族的金属和来自 VIB 族的金属，如果该催化剂包含至少一种来自 VIB 族的金属和至少一种来自 VIII 族的金属，该至少一种来自 VIII 族的金属的至少一种氧化物的一种或多种前体优选地在 VIB 族至少一种氧化物的一种或多种前体之后引入或者与其同时引入。

[0137] 在其中催化剂有利地包含至少一种来自 VIB 族元素（例如钼）的情况下，例如可以使用包含至少一种来自 VIB 族的元素的溶液浸渍该催化剂、干燥并且煅烧。有利地可以通过向该仲钼酸铵溶液加入磷酸促进钼浸渍，其表示磷还可以以提高催化活性的方式被引入。

[0138] 在本发明的优选实施方案中，催化剂包含至少一种选自硅、硼和磷的元素作为掺杂剂。所述元素有利地被引入在已经包含至少一种单独的或者与至少一种 ZBM-30 沸石混合的 COK-7 沸石、至少一种二氧化硅－氧化铝（如上面所定义的）、和至少一种选自由来自 VIB 族的金属和来自 VIII 族的金属的金属的载体上。

[0139] 在其中催化剂包含硼、硅和磷和任选地选自 VIIA 族的元素、卤离子情况下，所述元素有利地可以在该制备的各种阶段时并且以各种方式引入到催化剂中。

[0140] 金属优选地使用技术人员熟知的“干”浸渍法进行浸渍。浸渍有利地可以在单步中使用包含最后催化剂的所有构成元素的溶液而进行。

[0141] P、B、Si 和选自 VIIA 族的卤离子的元素可以有利地使用一个或多个使用过量的溶液对经锻烧前体的浸渍操作而引入。

[0142] 在其中催化剂包含硼的情况下，本发明的优选方法包括在碱性介质中和在过氧化氢存在下制备至少一种硼盐（如硼酸氢铵或者五硼酸铵）的水溶液和进行干浸渍，其中该前体的孔隙的体积充满含硼溶液。

[0143] 在其中催化剂包含硅的情况下，有利地使用硅酮类型硅化合物的溶液。

[0144] 在其中催化剂包含硼和硅的情况下，硼和硅还可以有利地使用包含硼盐和硅酮类型的硅化合物的溶液同时进行沉积。因此，例如在其中例如前体是在包含沸石和氧化铝的载体上载带的镍－钼类型催化剂情况下，可以使用硼酸氢铵和来自**Rhône**-Poulenc 的 Rhodorsil EIP 硅酮的水溶液浸渍所述前体、干燥（例如在 80℃）、然后浸渍氟化铵溶液、干燥（例如在 80℃），然后煅烧（例如并且优选地在空气中在吹洗床中，例如在 500℃持续 4 小时）。

[0145] 在其中催化剂包含至少一种来自 VIIA 族的元素（优选地氟）的情况下，例如有利

地可以用氟化铵溶液浸渍该催化剂、干燥（例如在80℃）、和煅烧（例如并且优选地在空气中在吹洗床中，例如在500℃持续4小时）。

[0146] 可以有利地进行其它浸渍次序以获得本发明的催化剂。

[0147] 在其中催化剂包含磷的情况下，例如可以并且有利地用包含磷的溶液浸渍该催化剂、干燥并且煅烧。

[0148] 在其中在催化剂中包含的元素（即至少一种选自由来自VIII族和VIB族的金属的金属、任选地硼、硅或者磷和至少一种来自VIIA族的元素）在用相应前体盐的多个浸渍阶段中引入的情况下，用于干燥该催化剂的中间阶段通常并且有利地在通常为60℃-250℃的温度下进行并且用于锻烧该催化剂的中间步骤通常并且有利地在250℃-600℃的温度下进行。

[0149] 为了完成该催化剂的制备，有利地将该潮湿的固体放置于在10℃-80℃的温度下的潮湿大气中，然后在60℃-150℃的温度干燥该获得的潮湿的固体，最后获得的固体在150℃-800℃的温度下锻烧。

[0150] 可以有利地使用的来自VIB族的元素的源是技术人员熟知的。可以使用的钼和钨的源的有利的实例是氧化物和氢氧化物，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、磷钨酸和它们的盐，硅钼酸或者硅钨酸和它们的盐。优选地，使用铵氧化物和铵盐如钼酸铵、七钼酸铵和钨酸铵。

[0151] 可以有利地使用的VIII族元素的源是技术人员熟知的。举例来说，对于非贵金属，有利地使用硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐、卤化物（例如氯化物、溴化物或者氟化物）、羧酸盐（例如乙酸盐、氢氧化物或者碳酸盐）。对于贵金属，有利地使用卤化物（例如氯化物）、硝酸盐、酸（如氯铂酸），或者氯氧化物（如氨型氯氧化钌）。还有利地，当铂通过阳离子交换将被沉积在沸石上时，使用阳离子络合物，如铵盐。

[0152] 优选的磷源是正磷酸H_3PO_4，但是它的盐和酯如磷酸铵也是适宜的。磷可以例如以磷酸和包含氮的碱性有机化合物（如氨、伯和仲胺、环胺、来自吡啶类和喹啉类的化合物和来自吡咯类的化合物）的形式引入。

[0153] 有利地可以使用许多硅源。因此，可以使用正硅酸乙酯$Si(OEt)_4$、硅氧烷、聚硅氧烷、卤化物的硅酸盐如氟硅酸铵$(NH_4)_2SiF_6$或者氟硅酸钠Na_2SiF_6。也可以有利地使用硅钼酸和它的盐、硅钨酸和它的盐。例如通过用溶于水/醇混合物中的硅酸乙酯的浸渍可以加入硅。硅可以例如通过用悬浮在水中的硅酮类型的硅化合物的浸渍进行加入。

[0154] 硼源可以有利地是硼酸，优选硼酸H_3BO_3、硼酸氢铵或者五硼酸铵、氧化硼或者硼酸酯。硼可以例如以硼酸、过氧化氢和和包含氮的碱性有机化合物（如氨、伯和仲胺、环胺、来自吡啶类和喹啉类的化合物和来自吡咯类的化合物）的形式而引入。硼可以有利地例如通过硼酸在水/醇混合物中的溶液而引入。

[0155] 可以有利地使用的VIIA族元素的源是技术人员熟知的。举例来说，氟阴离子可以有利地以氢氟酸或者它的盐的形式而被引入。这些盐使用碱金属、铵或者有机化合物而形成。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$(NH_4)_2SiF_6$，四氟化硅SiF_4或者六氟化钠Na_2SiF_6。氟可以有利地例如通过用氢氟酸或者氟化铵水溶液的浸渍而被引入。

[0156] 在锻烧后以氧化物形式的获得的催化剂可以任选地至少部分地被转化为它们的金属或者硫化物形式。

[0157] 在本发明中获得的催化剂有利地被成型为具有不同形状和尺寸的颗粒。它们有利地通常以圆柱形或者具有直的或者扭曲形状的多叶形（如双叶、三叶、多叶）挤出物的形式进行使用，也可以以压碎粉末、片剂、环、珠或者轮形式进行制备和使用。它们具有的通过氮吸附使用 BET 法进行测量的比表面积 (Brunauer,Emmett,Teller,J.Am.Chem.Soc.Vol.60, 309-316(1938)) 为 50-600m^2/g，其通过水银孔隙率法进行测量的孔隙体积为 0.2-1.5cm^3/g 和其孔隙尺寸分布可以是单峰、双峰或者多峰的。

[0158] 根据本发明，获得的催化剂用于转化烃进料的反应（在广义中的转变），特别地加氢裂化反应中。

[0159] 进料

[0160] 根据本发明，如上所述的催化剂用于烃进料（如石油馏分）的加氢裂化反应中。

[0161] 有利地用于该方法的进料是汽油、煤油、粗柴油、减压瓦斯油、常压渣油、减压渣油、常压馏出油、减压馏出油、重油、油类、蜡和链烷烃、废油 (spent oils)、脱沥青渣油或者原油，来自热或者催化转化工艺的进料和它们的混合物。它们包含杂原子如硫、氧和氮和可能的金属。排除来自费 - 托法的进料。

[0162] 本发明的催化剂用于本发明的加氢裂化法，优选地用于加氢裂化烃类重减压馏出油类型馏分、经脱沥青或者加氢处理的渣油等等的方法。重馏分优选地由至少 80 体积％的具有至少 350℃，优选 350℃ -580℃的沸点的化合物（即对应于包含至少 15-20 个碳原子的化合物）构成。它们通常包含杂原子，如硫和氮。氮含量通常为 1-5000ppm 重量，它们的硫含量为 0.01％ -5 重量％。

[0163] 在根据本发明的加氢裂化烃进料的方法中使用的催化剂优选地经受硫化处理以在使它们与待处理的进料接触之前至少部分地将金属物种转化为硫化物。这种通过硫化的活化处理是技术人员熟知的并且可以使用在文献中已描述的任何处理来结束该处理。

[0164] 技术人员熟知的传统的硫化方法包括在硫化氢存在下通常在吹洗床反应区中将催化剂加热至 150℃ -800℃，优选 250℃ -600℃的温度。

[0165] 本发明的催化剂可以有利地用于加氢裂化包含大量硫和氮的减压馏出油类型馏分。期望的产物是中间馏出物和 / 或油类。有利地，加氢裂化与改善中间馏出物生产（同时改善具有 95-150 粘度指数的基油生产）的方法中先加氢处理步骤结合使用。

[0166] 加氢裂化法

[0167] 本发明还涉及使用本发明的加氢裂化催化剂的加氢裂化法。

[0168] 加氢裂化条件（如温度、压力、氢循环比、或者时空速度）可以根据进料的性质、期望产物的质量和精炼者可以用的设备而广泛地变化。温度通常并且有利地大于 200℃，优选地为 250℃ -480℃。压力有利地超过 0.1MPa，优选地超过 1MPa。氢循环比有利地是每升进料最少 50，优选地 80-5000 标准升 (normal litres) 的氢。时空速度有利地为每体积催化剂每小时 0.1-20 体积的进料。

[0169] 本发明的加氢裂化法有利地包括压力和转化范围（包括温和加氢裂化至高压加氢裂化）。

[0170] 术语“温和加氢裂化”表示有利地引起适中转化（通常低于 55％，优选地低于

40％）和在低压（通常为 2MPa-12MPa 优选地 2MPa-6MPa）下运行的加氢裂化。

[0171] 术语“高压加氢裂化”表示有利地引起高转化（通常超过 55％）和在高压（通常超过 6MPa）下操作的加氢裂化。

[0172] 本发明的催化剂有利地可以单独使用或者在一个或多个催化床设计中，在被称为“一次通过加氢裂化”的加氢裂化设计中的一个或多个反应器中进行使用，有或者没有未转化部分的液体再循环情况下，任选地与位于本发明催化剂的上游的加氢精制催化剂结合。

[0173] 在两个反应区之间具有中间分离的两步加氢裂化设计中，本发明的催化剂有利地在一个或多个反应器中的一个或多个床中的第二反应区中，与位于本发明催化剂的上游的加氢精制催化剂结合或者其它方式进行使用。

[0174] 一次通过法

[0175] 一次通过加氢裂化有利地包括：首先并且通常地，在进料被送到适当布局的加氢裂化催化剂之前的加氢精制（其用来进行进料的加氢脱氮的强烈的和脱硫），特别地在加氢裂化催化剂包括沸石的情况下如此。进料的所述强烈的加氢精制仅仅引起将进料的受限转化为轻馏分，其仍然是不够的并因此必须在更活性的加氢裂化催化剂上完成。然而，应当注意到在两种类型催化剂之间不包括分离。有利地将所有的来自反应器的流出物注入到适当布局的加氢裂化催化剂上并且然后仅进行分离形成的产物。考虑到该进料的更强烈的转化，这种加氢裂化版本（也称为一次通过）具有有利地包括将未转化部分再循环至反应器的变型。

[0176] 在第一种部分加氢裂化实施方案中（也称为温和或者适中加氢裂化），转化度有利地低于 55％，优选地低于 40％。这时有利地在通常 230℃或更高，优选地 300℃或更高，通常最多 480℃，通常 350℃ -450℃的温度下使用本发明的催化剂。压力有利地大于 2MPa，优选地 3MPa，并且低于 12MPa，优选地低于 10MPa。氢气量有利地为每升进料最低 100 标准升的氢，优选地每升进料 200-3000 标准升的氢。时空速度有利地为 0.15-10h^{-1}。在这些条件下本发明的催化剂在转化、加氢脱硫和加氢脱氮方面具有比销售的催化剂更好的活性。

[0177] 在第二种实施方案中，加氢裂化在高压下（总压大于 6MPa）进行，转化度这时有利地大于 55％。本发明的方法这时在以下条件下操作：温度有利地为 230℃或更高，优选地 300℃ -480℃，更优选地 300℃ -440℃，压力为大于 5MPa，优选地大于 7MPa，高度优选地大于 10MPa，更优选地大于 12MPa，最低氢气量为 100Nl/l 进料，优选地为每升进料为 200-3000Nl 氢 /l，时空速度通常为 0.15-10h^{-1}。

[0178] 两步法实施方案

[0179] 两步加氢裂化有利地包括：第一步，如在一次通过法中，用来进行加氢精制所述进料而且获得后者的通常大约 40％ -60％的转化。来自第一步的流出物然后有利地经受分离（蒸馏），其通常被称为中间分离，其目的在于从未转化部分分离出转化产物。在两步加氢裂化法的第二阶段中，仅仅处理在第一阶段中未被转化的进料部分。这种分离可以使两步加氢裂化法比一次通过法对于中间馏出物（煤油 + 柴油）是更选择性的。事实上，转化产物的中间分离防止它们在第二阶段中在加氢裂化催化剂上被“过裂化”为石脑油和煤气。进一步地，应当注意到在第二阶段中处理的进料的未转化部分通常包含非常少含量的硫和 NH_3 以及包含有机氮的化合物，通常低于 20ppm 重量，甚至低于 10ppm 重量。

[0180] 在两步加氢裂化法的第二步骤中使用的催化剂优选地为基于来自 VIII 族的贵重

元素的催化剂，更优选地基于铂和 / 或钯的催化剂。

[0181] 在其中用于转化石油馏分的方法在两步中进行的情况下，本发明的催化剂有利地在第二步骤中使用。

[0182] 在第一种实施方案，本发明的方法有利地可以用于部分加氢裂化，即馏分（例如已经进行加氢处理的具有高硫和氮含量的减压馏出油类型馏分）的温和或者适中加氢裂化，有利地在适中压力条件下进行。在这种加氢裂化方式中，转化度低于 55％，优选地低于 40％。第一步的催化剂有利地可以是技术人员已知的任何加氢处理催化剂。这种加氢处理催化剂有利地包括基质，优选地基于氧化铝和至少一种具有加氢功能的金属。加氢处理功能由至少一种单独或者组合使用的金属或者金属化合物提供，其选自由来自 VIII 族和 VIB 族的金属，例如特别地选自镍、钴、钼和钨。进一步地，所述催化剂可以任选地包含磷和任选的硼。

[0183] 第一步有利地在 350-460℃，优选地 360-450℃的温度下，在至少 2MPa，优选地 3MPa 的总压力下，以 0.1-5h^{-1}，优选地 0.2-2h^{-1} 的时空速度下，并使用至少 100Nl/Nl 进料，优选地 260-3000Nl/Nl 进料的氢气量来进行。

[0184] 对于该使用本发明的催化剂的转化步骤（或者第二步），温度有利地是 230℃或更高，通常为 300℃ -480℃，优选地 330℃ -450℃。压力有利地为至少 2MPa，优选地 3MPa，并且低于 12MPa，优选地低于 10MPa。氢量有利地为最少 100Nl/l 进料，优选地每升进料 200-3000Nl/l 的氢。时空速度有利地通常为 0.15-10h^{-1}。在这些条件下，本发明的催化剂与销售的催化剂相比具有更好的转化、加氢脱硫、加氢脱氮活性和更好的对于中间馏出物的选择性。催化剂的使用寿命在适中压力范围内也得到改善。

[0185] 在另一种两步实施方案中，本发明的催化剂可以用于在至少 6MPa 的高压条件下的加氢裂化。该经处理的馏分为例如减压馏出油类型，其包含大量已经进行加氢处理的硫和氮。在这种加氢裂化方式中，转化度大于 55％。在这种情况下，用于转化石油馏分的方法有利地在两步中进行，其中本发明的催化剂在第二步中使用。

[0186] 第一步的催化剂有利地可以是技术人员已知的任何加氢处理催化剂。这种加氢处理催化剂有利地包括基质，优选地基于氧化铝和至少一种具有加氢功能的金属。加氢处理功能由至少一种单独或者组合使用的金属或者金属化合物提供，所述金属选自由来自 VIII 族或者 VIB 族的金属，特别地如镍、钴、钼或者钨。进一步地，这种催化剂可以任选地包含磷和任选地包含硼。

[0187] 第一步有利地在 350-460℃，优选地 360-450℃的温度下，和在大于 3MPa 的压力下，以 0.1-5h^{-1}，优选地 0.2-2h^{-1} 的时空速度下，使用至少 100Nl/Nl 进料，优选地 260-3000Nl/Nl 进料的氢气量来进行。

[0188] 对于使用本发明的催化剂的转化步骤（或者第二步骤），温度有利地为 230℃或更高，通常为 300℃ -480℃，优选地 300℃ -440℃。压力有利地大于 5MPa，优选地大于 7MPa，更优选地大于 10MPa 和还更优选地大于 12MPa。氢气量有利地为最少 100Nl/l 进料，优选地每升进料 200-3000Nl/l 的氢。时空速度有利地通常为 0.15-10h^{-1}。

[0189] 在这些条件下，与销售的催化剂相比，本发明的催化剂具有更好的转化活性和更好的对于中间馏出物的选择性，甚至具有比在销售的催化剂中显著更低量的沸石。

[0190] 在用于有利地使用本发明的加氢裂化法的生产油类的方法中，它如在专利

US-A-5525209 中公开地操作第一加氢处理步骤，该步骤在可以生产具有 90-130 粘度指数的流出物和减少量的氮和多芳香化合物的条件下进行。在随后加氢裂化步骤中，流出物有利地根据本发明进行处理以便将粘度指数调节至操作员期望的粘度指数。

[0191] 以下实施例举例说明本发明，而不限制其范围。

[0192] 实施例 1

[0193] 制备：

[0194] 加氢裂化催化剂 C1（根据本发明），其包含 COK-7 沸石和二氧化硅 - 氧化铝；

[0195] 加氢裂化催化剂 C2（根据本发明），其包含 COK-7 沸石、ZBM-30 沸石和二氧化硅 - 氧化铝；

[0196] 催化剂 C3（不根据本发明），只包含二氧化硅 - 氧化铝；

[0197] 和催化剂 C4（不根据本发明），其包含 Y 沸石和二氧化硅 - 氧化铝。

[0198] 如在 EP-1702888A1 描述地使用三亚乙基四胺有机模板剂合成 COK-7 沸石。然后，在 550℃在干燥空气流中经受锻烧 12 小时。获得的 H-COK-7 沸石（酸形式）具有为 52 的 Si/Al 比和低于 0.002 的 Na/Al 比率。

[0199] ZBM-30 沸石如在 BASF 的专利 EP-A-0046504 中描述地使用三亚乙基四胺有机模板剂进行合成。然后，它在 550℃在干燥空气流中经受锻烧 12 小时。获得的 H-ZBM-30（酸形式）沸石具有为 45 的 Si/Al 比和低于 0.001 的 Na/Al 比率。

[0200] 二氧化硅 - 氧化铝前体 SA1 如下进行制备：如在专利 US-A-3124418 描述地制备氧化铝水合物。过滤后，使新鲜制备的沉淀 (P1) 与通过在除阳离子树脂上的交换进行制备的硅酸溶液混合。两种溶液的比例进行调节以便产生在最终固体上的 70％ Al_2O_3-30％ SiO_2 的组成。这种混合物在硝酸存在下在销售的胶体磨机中进行快速均匀化，使得在磨机的出口处的悬浮液中的硝酸的量为相对于混合的二氧化硅 - 氧化铝固体的 8％。然后，悬浮液 (P2) 传统地在 300℃ -60℃的喷雾干燥器中进行干燥。在相对于无水产物 8％的硝酸存在下，制备的粉末在 Z 形曲臂式混合机 (Z armmixer) 中成型。通过使糊状物通过提供有直径为 1.4mm 的孔口的模具进行挤出。获得的包含 100％二氧化硅 - 氧化铝的挤出物 E1 在 150℃进行干燥然后在 550℃锻烧然后在 750℃锻烧（在蒸汽存在下）。

[0201] 然后，将 5g 如上所述的 COK-7 沸石和 15g 如上所述的二氧化硅 - 氧化铝前体 P2 混合。在将其引入到挤出机之前进行混合。使粉末化的沸石润湿并且在 66％硝酸（每克干燥凝胶 7 重量％的酸）存在下被加到基质的悬浮液中，然后混合 15 分钟。在混合之后，使获得的糊状物通过具有 1.4 毫米直径的圆柱形孔口的模具。然后在 120℃在空气中使挤出物干燥过夜并且在空气中在 550℃下锻烧。挤出物 E2 包含 20 重量％的 COK-7 沸石和 80 重量％的二氧化硅 - 氧化铝。

[0202] 然后，使如上所述的 3g COK-7 沸石、2g ZBM-30 沸石和 15g 如上所述的二氧化硅 - 氧化铝前体 P2 混合。在将其引入到挤出机之前进行混合。使沸石粉末润湿并且在 66％硝酸（每克干燥凝胶 7 重量％的酸）存在下加到基质的悬浮液中，然后混合 15 分钟。在混合之后，使获得的糊状物通过具有 1.4 毫米直径的圆柱形孔口的模具。然后在 120℃在空气中干燥该挤出物过夜并且在 550℃在空气中锻烧。挤出物 E3 包含 20 重量％沸石 (60％ COK-7+40％ ZBM-30) 和 80％二氧化硅 - 氧化铝。

[0203] 然后使挤出物 E1、E2 和 E3 用七钼酸铵、硝酸镍和正磷酸水溶液进行干浸渍，在

120℃在空气中干燥过夜并且最后在550℃在空气中锻烧。在获得的催化剂C1、C2和C3中作为氧化物的按重量计的量为3.0% NiO、14.0% MoO_3 和4.6% P_2O_5。

[0204] 催化剂C4是与催化剂C 1相同的，其中用Y沸石代替COK-7沸石。使用的Y沸石为以参考号CBV780(Zeolyst International)销售的沸石。具有43.5的Si/Al比率和低于0.004的Na/Al比率。

[0205] 实施例2

[0206] 在加氢裂化减压馏出油中的催化剂的评价

[0207] 对催化剂C1、C2、C3和C4进行评价在高转化加氢裂化条件(60-100%)下的加氢裂化减压馏出油。油进料为具有以下主要的性能的经加氢处理的减压馏出油：

[0208] 密度(20/4) 0.8610

[0209] 硫(ppm重量) 12

[0210] 氮(ppm重量) 4

[0211] 模拟蒸馏：

[0212] 初始沸点(initial point) 180℃

[0213] 10%沸点(10% point) 275℃

[0214] 50%沸点(50% point) 443℃

[0215] 90%沸点(90% point) 537℃

[0216] 终沸点(end point) 611℃

[0217] 这种进料通过对减压馏出油在由AXENS销售的包含在氧化铝上沉积的来自VIB族的元素和来自VIII族的元素的HR448催化剂上的加氢处理获得。

[0218] 向该经加氢处理的进料加入为 H_2S 的前体的含硫化合物(DMDS)和为 NH_3 的前体的含氮化合物(苯胺)以模拟在第二加氢裂化步骤中存在的 H_2S 和 NH_3 的分压。该进料然后用2.5%硫和1400ppm氮进行补充。将该制备的进料注入到包含固定床反应器的加氢裂化试验装置中，以上行流进料方式，在其中已经引入50ml催化剂C1、C2或者C3。在注入该进料之前，催化剂使用粗柴油+DMDS+苯胺混合物进行硫化最高至320℃。应当注意到任何原位或者非原位(ex situ)硫化方法是适宜的。一旦硫化已经进行，可以转化如上所述的进料。该试验装置的操作条件如下：

[0219] 总压 14.9MPa

[0220] 催化剂 50ml

[0221] 温度 调节以获得期望的转化

[0222] 氢气流速 50Nl/h

[0223] 进料流速 50cm^3/h

[0224] 催化性能表示为可以产生80%总转化度和对于150-380℃中间馏出物的总选择性的温度。在稳定期(通常至少48小时)之后，对催化剂测量这些催化性能。

[0225] 总转化度，CB等于：

[0226] CB＝在流出物中380℃-的重量%。

[0227] 对于中间馏出物的总选择性，SB，等于：

[0228]

$$SB=100\times\frac{\text{在流出物中(150-380℃)级分的重量}}{\text{在流出物中 380℃级分的重量}}$$

[0229] 获得的中间馏出物由具有 150℃ -380℃的沸点的产物组成。

[0230] 下面表格 1 显示反应温度和催化剂 C1 和 C2 的总选择性。

[0231] 表格 1 证明向二氧化硅 - 氧化铝加入 COK-7 可以改善催化剂的活性和对于中间馏出物的选择性。

[0232] 表格 1 :催化剂在加氢裂化中的催化活性,高总转化度 (80％)

[0233]

参考号	组成	T(℃)	对于 (150-380℃) 中间馏出物的总选择性 (重量％)
C3	$NiMoP/SiO_2-Al_2O_3$	396	67.1
C1	$NiMoP/COK-7+SiO_2-Al_2O_3$	388	68.1
C2	$NiMoP/COK-7+ZBM-30SiO_2-Al_2O_3$	388	68.6

[0234] 表格 2 证明向二氧化硅 - 氧化铝加入 COK-7 与 Y 沸石相比较在异构 - 转化 (iso-conversion) 时可以改善对于中间馏出物的选择性。

[0235] 表格 2 :催化剂在加氢裂化中的催化活性,高总转化度 (80％)

[0236]

参考号	组成	T(℃)	对 (150-380℃) 中间馏出物的总选择性 (重量％)
C1	$NiMoP/COK-7+SiO_2-Al_2O_3$	388	68.6
C4	$NiMoP/Y+SiO_2-Al_2O_3$	380	66.2

[0237]