

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480005056.0

[51] Int. Cl.

B01J 37/03 (2006.01)

B01J 37/20 (2006.01)

B01J 23/00 (2006.01)

B01J 23/882 (2006.01)

B01J 23/883 (2006.01)

C10G 45/08 (2006.01)

[45] 授权公告日 2010年1月20日

[11] 授权公告号 CN 100581650C

[22] 申请日 2004.2.24

[21] 申请号 200480005056.0

[30] 优先权

[32] 2003.2.24 [33] EP [31] 03251094.3

[86] 国际申请 PCT/EP2004/050196 2004.2.24

[87] 国际公布 WO2004/073859 英 2004.9.2

[85] 进入国家阶段日期 2005.8.24

[73] 专利权人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72] 发明人 拉斯洛·杜莫克斯 赫马纽斯·琼津
约翰尼斯·安东尼斯·罗伯·范芬

[56] 参考文献

CN1045808A 1990.10.3

US6162350A 2000.12.19

EP1090683A1 2001.4.11

US6124232A 2000.9.26

US4404097A 1983.9.13

US5244858A 1993.9.14

Hydrodesulfurization of Methyl - Substitued
Dibenzothiophenes; Fundamental Study of Routes to
Deep Desulfurization. M. V. Landau, et al. Jour-
nal of Catalysis, Vol. 159. 1996

审查员 赵春

[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 邓毅

权利要求书 2 页 说明书 33 页 附图 1 页

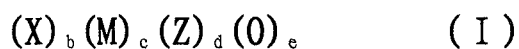
[54] 发明名称

催化剂组合物的制备和应用

[57] 摘要

一种通式(I)的主体金属氧化物催化剂组合物:
 $(X)_b(M)_c(Z)_d(O)_e$ 其中 X 代表至少一种非贵金属
的第 VIII 族金属; M 代表至少一种非贵金属的第
VIb 族金属; Z 代表一或多种选自铝、硅、镁、钛、
锆、硼和锌的元素; b 和 c 其中之一是整数 1; 和
d、e 和 b 与 c 中的另一个的每一个为大于 0 的数
值, 使得 b : c 的摩尔比在 0.5 : 1 至 5 : 1 的范围
内, d : c 的摩尔比在 0.1 : 1 至 50 : 1 的范围
内, 和 e : c 的摩尔比在 3.6 : 1 至 108 : 1 的范围
内; 该催化剂组合物通过组分金属化合物、耐火氧化物材
料和碱性化合物在质子液体中的(共)沉淀而制得。
发现所生成的组合物可应用于尤其涉及加氢脱硫和
加氢脱氮的加氢处理工艺中。

1. 一种制备以下通式 (I) 的催化剂组合物的方法, 其以氧化物为基准,



其中

X 代表至少一种非贵金属的第 VIII 族金属元素;

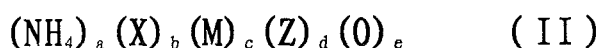
M 代表至少一种非贵金属的第 VIb 族金属元素;

Z 代表一或多种选自铝、硅、镁、钛、锆、硼和锌的元素;

O 代表氧;

b 和 c 其中之一是整数 1, 另一个为大于 0 的数值; d 和 e 均为大于 0 的数值, 使得 b:c 的摩尔比在 0.5:1 至 5:1 的范围内, d:c 的摩尔比在 0.1:1 至 50:1 的范围内, 和 e:c 的摩尔比在 4.1:1 至 46:1 的范围内;

该方法包括在 100-600°C 的温度范围内加热以下通式的组合物



其中 a 是大于 0 的数值, 且 X、M、Z、O、b、c、d 和 e 如上定义,

其中通式 II 的组合物采取淤浆的形式或自淤浆中回收, 该淤浆在足以生成组合物 II 的温度和时间下, 通过在质子液体中沉淀至少一种非贵金属的第 VIII 族金属化合物、至少一种非贵金属的第 VIb 族金属化合物、至少一种耐火氧化物材料和在溶液中将产生铵离子的碱性化合物而获得, 所有所述金属化合物的至少一种在所述质子液体中部分地为固态和部分地为溶解态, 金属化合物为含有相应金属离子的化合物。

2. 权利要求 1 的方法, 其中自淤浆中回收或采用淤浆的形式加热通式 II 的组合物之前, 将该淤浆在 20-95°C 的温度范围内老化最少 10 分钟。

3. 权利要求 1 的方法, 其包括在不超过 350°C 的温度下加热该组合物 II。

4. 权利要求 3 的方法, 其包括在不超过 300°C 的温度下加热该组合物 II。

5. 权利要求 1 的方法, 其中该沉淀是在 25-95°C 的温度范围内进行 10 分钟-2 小时范围内的一段时间, 碱性化合物浓度自每摩尔金属 M 与 X 之和为 0.2 摩尔, 以金属 M 和 X 各自的氧化物为基准, 至每摩尔金属 M 与 X 之和为 50 摩尔, 以金属 M 和 X 各自的氧化物为基准, 和初始淤浆浓度是在 2-40 重量%标称固体含量的范围内。

6. 权利要求 1 的方法, 其中该碱性化合物是氨或在所用的质子液体中将产生铵离子的材料。

7. 权利要求 3 或 4 的方法, 其中该碱性化合物浓度是在每摩尔金属 M 与 X 之和为 0.75-5 摩尔氨的范围内, 以金属 M 和 X 各自的氧化物为基准。

8. 权利要求 1 的方法, 其中该通式 I 的组合物进一步以任何合适的顺序进行任一或多种的以下处理步骤: 冷却; 分离; 干燥; 成型; 焙烧; 硫化。

9. 权利要求 8 的方法, 其中该成型是通过不使用挤出助剂的挤出。

10. 通过权利要求 1-9 中任一项的方法获得的主体金属氧化物催化剂组合物。

11. 权利要求 10 的催化剂组合物, 以总催化剂计, 含有含量在 15-40 重量%范围内的耐火氧化物材料, 以氧化物为基准, 其中金属元素 X 与 M 是以下中的一种: 镍与钼, 镍与钨, 以及镍、钼与钨; 该组合物为 X 射线衍射-无定形的, 且具有 X 射线衍射图案, 其中在超过 $2\theta=15^\circ$ 处, 在 $25.5^\circ-28.0^\circ$ 范围内的 2θ 值、在 $33.7^\circ-35.3^\circ$ 范围内的 2θ 值和 $59.8^\circ-62.2^\circ$ 范围内的 2θ 值中的 2θ 值处, 具有在半最大值处的特征全宽度超过 2.5° 的局部最大值, 并且没有在半最大值处的特征全宽度为 2.5° 或更低的反射或局部最大值。

12. 权利要求 11 的组合物, 以总催化剂计, 含有含量在 15-30 重量%范围的耐火氧化物材料, 其中 X 为镍, M 为钼, Z 为硅; X:M 的摩尔比为 1:1。

13. 权利要求 10-12 中任一项的组合物在加氢处理中的用途。

14. 权利要求 13 的用途, 其中该组合物是成型和硫化的。

催化剂组合物的制备和应用

发明领域

本发明涉及具有高金属含量的催化剂组合物、其制备和其在加氢处理，特别是加氢脱硫和加氢脱氮作用中的应用。

发明背景

加氢处理反应涉及通常在高温和高压下和在用以造成基材的物理或化学变化的催化剂存在下，将氢施用于基材。大多数这种加氢处理反应发生在精炼厂操作中，其中基材为烃原料。

常规的加氢处理催化剂通常为氢化金属沉积在耐火氧化物材料的载体上的形式，其中每种组分的选择和含量由最终用途决定。用于本领域的耐火氧化物材料为无定形或结晶形式的氧化铝、二氧化硅和其组合（虽然就某些应用而言，可使用比如二氧化钛的材料）。这些氧化物材料可具有一些固有的催化活性，但通常仅提供在其上支持活性金属化合物的载体。这种金属通常是在制造期间以氧化形式沉积的周期表第 VIII 族和第 VIB 族的贱金属或贵金属；在贱金属的情况下，该氧化物然后在使用前被硫化以便提高其活性。

本领域也提议将经由共沉淀制备的材料用于加氢处理和特别是用于加氢脱硫（HDS），尤其是柴油馏分的深度脱硫。欧洲专利说明书 EP-A-1090682 描述了一种此类共沉淀的方案以制备加氢处理催化剂，该催化剂具有包括结晶相的多种特性，比如， α -氧化铝，认为结晶相相对于高活性和赋予机械强度并从而赋予商业应用中较长的使用寿命是必要的。

经由共沉淀，通过使金属化合物与载体材料之间紧密接触，并从而在成型前使金属分散遍及于载体材料中，而尝试将分散的金属内容物结合入常规的载体材料中。这与常规的浸渍技术形成对照，因为已

经形成成型的载体，而且对于金属离子或化合物分散遍及于催化剂载体中存在扩散和空间的限制，只有少量的金属沉积物是可能的。

也已提议将可替换的催化剂形式用于例如精炼厂物流的加氢处理。一类这样的催化剂称为“主体催化剂(bulk catalyst)”。这种催化剂仅由金属化合物形成(通常通过共沉淀技术)，并且不需要催化剂载体或支持物；请参见例如 WO 00/42119 和美国专利 US 6,162,350。两份出版物都公开了第 VIII 族和第 VIb 族的主体金属催化剂。美国专利 6,162,350 公开了这种催化剂可含有一或多种的各种金属类型，而且实施例显示了 NiMo、NiW 和最优选的 NiMoW 主体催化剂。公开了两种制备途径：一种是利用完全溶解的金属，和另一种是在质子液体(比如，水)存在下利用金属的接触和反应，其要求是在添加、混合和反应步骤期间至少一种金属至少部分地为固态。该材料据称基本上是无定形的，具有在 $d=2.53\text{\AA}$ 和 $d=1.70\text{\AA}$ 处显示结晶峰的独特 X-射线衍射图案。

美国专利 61162,350(和 WO 00/42119)优选没有粘合剂被结合到最终的催化剂组合物中，因为主体催化剂组合物的活性可能被降低(第 14 栏，第 10-114 行)。然而，倘若欲使用粘合剂，则所生成的催化剂组合物包含嵌入粘合剂中的主体催化剂颗粒，具有基本上保持所生成的催化剂组合物中的主体催化剂颗粒的形态(第 14 栏，第 24 至 30 行)。当粘合剂存在时，其优选在成型前添加，但可在催化剂制备中的任一阶段添加。实施例 12 至 14 显示在成型前的粘合剂添加；实施例 15 显示添加氧化铝以形成具有约 8 重量%氧化铝的 NiMoW-氧化铝组合物，其中氧化铝是“在制备主体催化剂组合物期间存在”(但对于如何进行没有任何细节的描述)，同时保持主体催化剂颗粒的独立形态。就任一这种实施例的含粘合剂的催化剂而言，未提供活性数据。

经由使用质子液体和至少一种至少部分地为固态形式的金属的途径，三金属主体催化剂颗粒的制备也描述于 WO 00/41810。其中所制得的材料被描述为具有 XRD 衍射图案，其中当第 VIb 族金属为钼、钨和非必要的铬时，在 $2\theta=53.6^\circ(\pm 0.7^\circ)$ 的半最大峰值处的特征全宽

度不超过 2.5° ；或当第 VIb 族金属为钨和铬时，该值不超过 4° ；或当第 VIb 族金属为钼和铬时，在 $2\theta=63.5^\circ (\pm 0.6^\circ)$ 的半最大峰值处的特征全宽度不超过 4° ，其中所有金属是呈氧化态。再者，粘合剂不是优选，但可以存在以提供最终催化剂组合物中的机械强度，其中主体催化剂颗粒基本上仍保持独立的形态。

在 Journal of Catalysis 159, 236-245 (1996) 中，Landau 等人比较了常规的 NiMo 和 CoMo 催化剂对沉淀的主体 NiMo 催化剂和共沉淀的 NiMo-二氧化硅催化剂（以氧化物为基准，含 10.1 重量%的 SiO_2 ）在二苯并噻吩（DBT）和 4,6-二甲基二苯并噻吩（DMDBT）的含硫基材上的 HDS 活性。其中的共沉淀催化剂，是通过添加二氧化硅粉末至（完全溶解的）硝酸镍与仲钼酸铵的水溶液中，且接着引入氢氧化铵作为沉淀剂而制得；通过干燥（即，蒸发）回收产物催化剂。结果是可变的；就 DBT 而言，主体催化剂和含二氧化硅的变体皆无法证实比得上常规 CoMo 催化剂的 HDS 活性；就 DMDBT 而言，它们的 HDS 活性更好。该文章针对催化位点/结构（例如 Mo(W)S_2 晶体、主体 NiMo 颗粒和 Ni-Mo-Al 单层和 MoS_2 晶棱平面）的最优化，以得到供石油粗柴油用的有效的深度脱硫催化剂。

在精炼厂加工中，原料含有各种污染物，其中主要者为硫和氮。虽然硫的降低总是需要的，但对于来自机动车辆的气体排放的日益更加严格的法规正驱动对于可提供超低硫燃料的催化剂的需求。就有效的 HDS 活性而言，尤其就针对环境理由所需的深度脱硫化而言，催化剂必须可有效地去除所有的硫化物（无论简单或复杂的）。氮污染物，尽管通常为低含量，对于催化剂仍可具有严重的毒化作用，且也不利地影响最终产物的贮存稳定性和品质。对于催化剂的毒化作用使得有效用于纯化学原料的比如 HDS 的催化剂当暴露于不纯的精炼厂原料时，可能是无效或短寿命的。

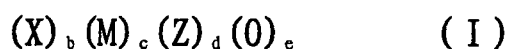
因此，对于用于含硫和氮污染物二者的原料的加氢处理催化剂有特别的需求，该催化剂在氮污染物存在下对于简单和复杂的含硫化合物都具有显著的加氢脱硫活性，但甚至更希望地也具有高或改进的加

氢脱氮 (HDN) 活性。

发明概述

我们意外地发现, 由 Landau 等人描述的“主体催化剂”类型的共沉淀催化材料(当经由新型制备技术制备时)和先前未描述的新型氧化催化剂组合物, 针对用于简单基材(例如噻吩)和用于烃原料中的复杂硫基材二者的 HDS 具有显著的活性, 且进一步, 它们在后一情况中未受到氮污染物的影响, 但当用以处理同时存在硫和氮污染物二者的烃原料时, 具有意外高的 HDN 活性。所发现的 HDS 和 HDN 活性明显地高于针对常规的市售加氢处理催化剂所发现的和针对“主体催化剂”所发现的活性, 其中主体催化剂颗粒通过本领域已描述的技术制备。发现这种催化剂组合物的优选形式具有其自身独特的结构, 其不同于现有技术的主体催化剂颗粒所述的结构。

因此, 本发明提供一种制备以下通式的催化剂组合物的方法, 其以氧化物为基准:



其中

X 代表至少一种非贵金属的第 VIII 族金属;

M 代表至少一种非贵金属的第 VIb 族金属;

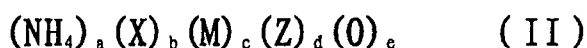
Z 代表一或多种选自铝、硅、镁、钛、锆、硼和锌的元素;

O 代表氧;

b 和 c 其中之一为整数 1; 和

d、e、以及 b 和 c 中的另一个的每一个为大于 0 的数值, 使得 b:c 的摩尔比在 0.5:1 至 5:1 的范围内, d:c 的摩尔比在 0.2:1 至 50:1 的范围内, 和 e:c 的摩尔比在 3.7:1 至 108:1 的范围内;

该方法包括在 100 至 600°C 的温度范围内加热以下通式的组合物



其中

a 为大于 0 的数值, 且 X、M、Z、O、b、c、d 和 e 如上定义,

其中通式 II 的组合物是在非必要地于 20-95°C 温度范围内老化最

少 10 分钟后采取淤浆的形式或自淤浆回收, 该淤浆是在足以生成组合物 II 的温度和时间下, 通过在质子液体中 (共) 沉淀至少一种非贵金属的第 VIII 族金属化合物、至少一种非贵金属的第 VIb 族金属化合物、至少一种耐火氧化物材料和碱性化合物而获得, 至少一种金属化合物部分地保持为固态和部分地保持为溶解态。

因此, 已经令人惊讶地发现, 制备共沉淀的催化剂组合物的方法对于活性具有影响。提供一种新型的制备方法, 其生成具有比通过 Landau 等人所描述方法制得的催化剂更高 HDS 和 HDW 活性的催化剂组合物。通过此方法, 制备具有针对 HDS 和 HDN 二者特别高的活性和类似市售催化剂的高机械强度的结晶和尤其 XRD-无定形催化剂组合物是可能的。

在另一个方面, 本发明也提供一种新型的准主体 (quasi-bulk) 催化剂组合物, 其由任一方法, 但优选由相比于常规和现有技术的催化剂, 展现出明显改进的催化活性的本发明的方法制得。

因此, 本发明也提供一种由沉淀法制备地通式 I 的催化剂组合物, 其中耐火氧化物材料 (以氧化物为基准, 含量是在 15 至 40 重量%的范围内) 与至少一种非贵金属的第 VIII 族金属化合物和至少一种非贵金属的第 VIb 族金属化合物一起沉淀。

附图简述

图 1 显示实施例 1 (图案 A)、3 (图案 B) 和 4 (图案 C) 中每一个所制备的催化剂组合物的 X-射线衍射图案。

图 2 显示实施例 10 (图案 D) 和 23 (图案 E) 中每一个所制备的催化剂组合物的 X-射线衍射图案。

发明详述

本发明涉及使用含有高含量的第 VIII 族 (尤其 Ni 和/或 Co) 和第 VIb 族 (尤其 Mo) 金属和有限含量的惰性耐火氧化物 (比如, 二氧化硅、氧化铝、氧化镁、二氧化钛、氧化锆、氧化硼 (boria) 或氧化锌或其混合物) 的催化剂组合物, 对于化工和石油原料的加氢处理。我们将此新型的催化剂类型称为 “主体金属氧化物催化剂”。

本发明参照“CRC Handbook of Chemistry and Physics” (“The Rubber Handbook”)第66版内封面上的元素周期表,且使用CAS版的注释。

本文所用的术语“加氢处理”涵盖了加氢处理方法的范围,其中烃原料与氢接触以改性关键的物理和化学性质。

组合物 I 对于加氢脱硫(HDS)和加氢脱氮(HDN)具有特别好的活性。在精炼厂加工的领域中,可使用许多术语来表示需要某些形式的HDS和HDN活性的工艺。这些术语包含加氢处理、加氢补充精制、加氢提纯和加氢精制。因此,本发明的组合物和用于本发明的组合物在所有这些加氢处理反应中可发现用途。就这些组合物而言,也已发现尤其对于芳族化合物的有用的氢化活性(本领域中也已知为加氢脱芳构化作用)。

含有硫和氮的原料包含任何具有可测量的硫和氮含量的原油或石油或其馏份。原料可预先未被处理,或已经历比如分馏(例如常压或真空蒸馏)、裂解(例如催化裂解、热裂解作用或加氢裂解)的处理或任何其它加氢处理。

适合的烃原料的实例包含催化裂解的轻质或重质粗柴油、加氢处理的粗柴油、轻质闪蒸蒸馏液、轻质循环油、真空粗柴油、轻质粗柴油、直馏粗柴油、焦化粗柴油、合成粗柴油和其任两种或多种的混合物。其它可能的原料包含脱沥青油、得自费-托合成工艺的蜡、长链和短链残渣、和合成原油(syncrude)、非必要地源自焦油砂、页岩油、残渣改质工艺和生物质(biomass)。

原料可具有多至10,000ppmw(每百万重量份的份数),例如多至2,000ppmw的氮含量,和多至6重量%的硫含量。一般而言,氮含量是在5-5,000ppmw的范围内,最适合地在5-1,500或至500(例如5-200)ppmw的范围内,且硫含量是在0.01-5重量%的范围内。氮和硫化物通常采取简单和复杂的有机氮和硫化物的形式。

催化剂组合物可在任何反应器类型中使用,但最适合用于固定床反应器中。必要时,可串联使用两或多个含催化剂的反应器。

催化剂组合物可在单一床和堆叠床构造中使用，其中该组合物与其它处理催化剂的层一起装载于一个或一系列连续顺序的反应器中。这种其它催化剂可以是例如进一步加氢处理的催化剂或加氢裂解催化剂。在组合物 I 首先暴露于原料的情况下，则第二催化剂最适合地为易受氮毒化的催化剂。

本发明的方法可采用并流或逆流至原料流的氢气流来运行。

本发明的方法在常规用于相关加氢处理反应目的的高温 and 高压条件下操作。一般而言，适合的反应温度在 200-500℃ 的范围内，优选 200-450℃，特别地 300-400℃。适合的总反应器压力是处于 1.0-20MPa 的范围内。

典型的氢气分压（在反应器出口处）是在 1.0-20MPa（10-200 巴）的范围内，优选 5.0-15.0MPa（50-150 巴），在该压力下，已发现本发明的组合物和用于本发明的组合物相比于常规催化剂具有特别改进的活性。

反应器中的氢气流量最适合地在 10-2,000 Nl/kg 液体进料的范围内，例如 100-1,000 Nl/kg，更适合地为 150-500 Nl/kg。

典型地液体时空速度是在每小时每升催化剂为 0.05-10kg（kg/l/h）原料的范围内，适合地为 0.1-10，优选为至 5，更优选为 0.5-5kg/l/h。

用于本发明的组合物通常是在使用前被硫化。这种工序为本领域技术人员所众所周知。适合的工序讨论如下。

转向式 I 的组合物，非贵金属 X 优选为一或二种选自铁、钴和镍的金属。X 优选选自钴、镍和镍与钴的组合。X 最优选代表镍。非贵金属 M 优选为一或二种选自铬、钼和钨的金属。M 更优选选自钼、钨和该二者的组合。M 最优选代表钼。

由 Z 所代表的元素和部分氧组分一起衍生自耐火无机氧化物起始材料。该材料不再是式 I 组合物内分开的不同材料。元素 Z 可以是一或多种选自铝、硅、镁、钛、锆、硼和锌的元素。Z 优选代表一或多种选自铝、硅和锌的元素。Z 最优选代表硅为主要（尤其唯一）的元

素。耐火氧化物起始材料中的另外的少量（在 1-3 重量%的范围内）氧化锌对于提高催化剂组合物的表面积是有利的。

数字 a、b、c 或 d 代表相对摩尔比值（是取一个组分作为标准值或参考值而提供）。其中 b 和 c 之一被取为参考值，且指定为整数 1。接着作为相对值确定其它数值（以氧化物为基准，以金属 X 和 M 之一为基准）。数字 e 代表组合物 (I) 中的氧的摩尔比值，该组合物 (I) 将通过 (X)_a(M)_b(Z)_c(O)_e 的化学计量而确定。

c 优选为整数 1，且比例 b:c 是在 0.75:1 至 3:1 的范围内，最优选为 0.8:1 至 2.5:1，尤其是 1:1；比例 d:c 为自 0.2（例如 0.3，合适地为 0.5）:1 至 20:1（例如至 10:1），优选为 0.75:1 至 10:1，尤其是 0.6 至 1，例如 0.8:1 至 5:1；且比例 e:c 是在 4.1:1（例如 4.3:1）至 46:1 的范围内，优选为 4.6:1 至 25.5:1（例如至 20:1），尤其是 4.8:1 至 14:1，例如 5:1 至 10:1。

当 X 为镍；M 为钼；Z 为硅；O 为氧；c 为 1；b:c 在 1:1 至 2:1 的范围内（尤其是 1:1 至 1.5:1，且最特别地为 1:1）；d:c 在 0.65:1 至 2:1 的范围内（尤其是 0.75:1 至 1.2:1，且最特别地为 0.9:1）；且 e:c 在 5.3:1 至 9.0:1 的范围内（尤其是 5.5:1 至 6.9:1，且最特别地为 5.8:1）时，已得到了良好的结果。

依赖于用以制备用于本发明的催化剂组合物的制备方法，可有残余氨、有机物质和/或水物质存在；依照不同方法，不同含量和不同类型的物质可存在。就水而言，常压条件也可影响其存在于催化剂组合物中的含量。因此，为了确保催化剂组合物的定义不被常压或制备条件扭曲，本文所用的定义（以元素基准和以百分比含量为基准）是以氧化物为基准。

为了建立以氧化物为基准的催化剂组合物，一旦已去除所有的挥发性物质，则根据本领域中的标准操作，例如通过彻底加热（例如在超过 400℃ 的温度下加热最少 60 分钟）对样品进行元素分析。

一种或多种金属 X 的含量优选是处于 15-35 重量%（作为氧化物且以总催化剂为基准）的范围内，但最优选是在 20-35 重量%的范围内，

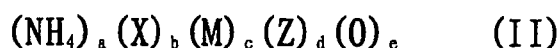
尤其为 25-33 重量%。金属 M 适当地是以两种金属类型的最高含量存在；金属 M 优选是以含量为 40-75 重量%范围存在（作为氧化物），更优选为 45-60 重量%，尤其为 50-55 重量%。式 I 组合物中的金属总含量（作为氧化物）是适当地在 50-95 重量%的范围内。总部金属的最少含量优选为 60 重量%，更优选为 65 重量%，最优选为 70 重量%，尤其是 75 重量%。最大含量优选为 90 重量%，更优选为 85 重量%。金属的总含量特别地基本上为 80 重量%。

催化剂的余量（以氧化物为基准）是衍生自耐火氧化物材料，其适当的含量是自 5（优选自 10，更优选自 15）至 40 重量%（优选至 35，更优选至 30，最优选至 25，尤其至 20）。优选的组合物含有 10-30 重量%，更优选 15-25 重量%，尤其地基本上含有 20 重量%。

在用于本发明的催化剂组合物中，当未以氧化物为基准评估时，以总催化剂为基准，残余物质（例如有机物、氨和/或水物质）是在 0-10 重量%的范围，最通常为 5-8 重量%。可通过标准分析技术测定这种组分的存在和含量。

本发明的和用于本发明的主体金属氧化物催化剂的组合物选择和其优选者参照通常的制备技术说明如下。

用于本发明的主体金属氧化物催化剂可通过以下通式的前体的分解而制得



其中

a 为大于 0 的数值，且 X、M、Z、b、c、d 和 e 具有上述的含义。

a: (b+c) 的摩尔比适当地为 0.1:1 至 5:1（优选为 0.1:1 至 3:1），b:c 的摩尔比为 0.5:1 至 5:1（优选为 0.75:1 至 3:1，尤其为 0.8:1 至 2.5:1）。由 d:c 代表的摩尔比适当地为 0.2:1 至 50:1（优选为 0.5:1 至 20:1，更优选为 0.75:1 至 10:1，尤其是 0.8:1 至 5:1）。由 e:c 代表的摩尔比适当地为 3.7:1 至 108:1（更优选为 4.0:1 至 48:1，尤其为 4.5:1 至 26:1，更特别地为 4.6:1 至 15.5:1）。

前体的分解是在 100-600℃，优选为 120-450℃，更优选在 250-350

℃温度范围内的高温范围内进行。当需求最活化的 XRD-无定形材料时，温度最优选不超过约 350（尤其 300）℃。分解可在惰性气氛中发生，例如在氮气、任何稀有气体的或其混合物下，或在氧化性气氛，例如在氧气、氧气-氮气、空气或其一或多种的混合物中发生，或在还原性气氛，例如氢气、硫化氢或其混合物中发生。分解可在处理淤浆期间或在进一步处理供使用的组合物期间发生，例如在成型之前或之后的挤出或焙烧期间。

本发明的制备方法涉及在碱性化合物存在下，在足以生成前体的温度和时间下，在质子液体（例如水）中使一或多种所需金属的淤浆与耐火氧化物接触，其中一或多种金属化合物，尤其二者，同时地为固相和溶解相。对于每种金属类型而言，金属可能由两种金属化合物提供，其中一种在质子液体中可溶和另一种只部分可溶。本文中的金属不代表金属相中的金属，而代表含有必需的金属离子的金属化合物。

同时或顺续地将所有组分添加至质子液体中是可能的。再者，使一或多种金属化合物和耐火氧化物与质子液体成为淤浆相和将剩余的组分添加于其中是可能的。

本发明的方法最合适地包括将在水或其它质子液体中在高温下共混的第 VIb 族和第 VIII 族金属化合物的淤浆相混合物与也在水或其它质子液体中的碱性化合物和惰性氧化物（优选为二氧化硅和/或氧化铝）的淤浆混合。虽然从个体化合物形成淤浆的添加顺序对于形成催化剂组合物（I）并不重要，但我们发现当将碱性化合物添加到部分溶解的金属和耐火氧化物的淤浆中时，提供最优选的通式 I 的 XRD-无定形的组合物。然而，添加金属淤浆到碱性化合物中（其中耐火氧化物存在于一个或另一个或二者之中）且仍制得有效的催化组合物是可能的。

举例来说，可采用 Ultra Turrax 机进行共混或混合。

在混合或共混过程中，淤浆的组分在碱性沉淀剂作用下（共）沉淀而形成前体组合物的固体。通常，当所溶解的两或多种化合物一起由溶液中沉淀出来时，本文使用术语“共沉淀”。在本发明的方法中，

部分化合物不溶解，且一或多种溶解的组分沉淀在（一或多种）固态组分上是可能的。因此，当表示至少其中之一为部分溶解态的材料的沉淀时，我们在本文中更喜欢使用术语“（共）沉淀”。经由保持合适的温度持续合适的时间来获得所需的前体，可适当地控制本发明的方法。确定对于所需最终产物的合适的温度/时间组合是常规事项。温度将适当地处于 25-95℃ 的范围内，且（共）沉淀时间将在 10 分钟至 2 小时的范围内。尽管基本上所需的最终产物将源于两种条件的控制，应注意在较高温度下操作（共）沉淀方法可能造成金属组分的溶解，以致于无法提供良好的最终产物；而温度太低，则可能出现不充分的溶解。

在一优选实施方案中，初始淤浆浓度的目标在于 2-40 重量%、优选 5-20 重量%范围内的标称固体含量。经由标称固体含量，添加到质子液体中的固体含量被计划。碱性化合物（例如氨）的含量优选每摩尔金属 M+X（以氧化物为基准）为至少 0.5 摩尔和每摩尔金属 M+X（以氧化物为基准）为至多 50 摩尔。碱性材料的用量可影响催化剂组合物的最终形式。当需要更高活性的无定形形式时，则所使用的碱性材料（例如氨）的含量应为每摩尔金属 M+X（以氧化物为基准）为至少 0.75 摩尔，更优选为至少 0.8，尤其至少 0.9 摩尔。所用的碱性化合物的含量为每摩尔金属 M+X（以氧化物为基准）优选为至多 5，更优选为至多 2，尤其至多 1.7 摩尔。

第 VIB 族金属最优选为钼。适合的第 VIII 族金属包括钴、镍或其混合物。适合的镍化合物（如果溶剂为水，其部分地保留为固相并因而优选）为碳酸镍、氧化镍、氢氧化镍、磷酸镍、甲酸镍、硫化镍、钼酸镍或其两或多种的混合物。另外，可溶性盐（例如醋酸镍）可与一或多种这些化合物结合使用。适合且优选的钼化合物（基于类似的标准）为（二或三）氧化钼、钼酸铵、钼酸、硫化钼或其混合物。这种材料可商购获得，或可通过通常已知的实验室方法（例如通过沉淀）制备。

由于对环境的影响较小，具有除所需金属之外的 C、H 和 O 组分的

起始材料一般更为优选。碳酸镍因此更优选，因为当加热时，其可分解为氧化镍、二氧化碳和水（以起始材料的碳酸根含量为基准）。

在制备前体期间用作耐火氧化物材料的适合的惰性材料，是在使用条件下氢的利用期间相比于所用金属表现较少催化活性或完全无催化活性的那些。惰性材料的 BET 表面积适当地在 $10-700\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内，更优选为 $50-400\text{m}^2/\text{g}$ 。这些材料包括二氧化硅、氧化铝、氧化镁、二氧化钛、氧化锆、氧化硼、氧化锌、氢氧化锌、天然和合成粘土、和其两或多种的混合物。优选的材料为二氧化硅和氧化铝、和其混合物和/或与少量的氧化锌。在使用氧化铝时，相比于于结晶氧化铝优选使用无定形氧化铝（例如 α -氧化铝）。然而，最优选二氧化硅。所用的二氧化硅的形式未受到限制，且任何常用于催化剂载体中的二氧化硅都可用于本发明中。非常适合的二氧化硅材料为 Sipernat50（具有绝大部分为球形颗粒的白色二氧化硅粉末，市售自 Degussa-Sipernat 为商品名）。

施用于与惰性材料制备淤浆的适合的碱性化合物选自氢氧化物或氧基氢氧化物，例如第 IA 族或第 IB 族或第 IIA 族或第 IIB 族氢氧化物、第 IA 族或第 IIA 族硅酸盐、第 IA 或 IB 族或第 IIA 或 IIB 族碳酸盐，和相当（equivalent）的铵化合物，或任何两或多种的混合物。适合的实例包括氢氧化铵、氢氧化钠、硅酸铵、碳酸铵和碳酸钠。碱性化合物优选是在溶液中将产生铵离子的化合物；其包含以水作为溶剂将产生氢氧化铵形式的氨。

在一实施方案中，用于制备主体金属氧化物前体的优选的起始材料组合为碳酸镍、氧化钼和无定形氧化铝。更优选的组合为碳酸镍、二钼酸铵和二氧化硅。

通常优选利用混合和沉淀的条件，其使溶剂保持在低于所施用溶剂的沸点温度之下，即，在水的情况下为低于 100°C 。在整个制备过程中，淤浆的 pH 值通常保持在其自然的 pH 值。

在（共）沉淀过程终止之后，使所形成的淤浆非必要地在环境温度或高温下保持一段时间（通常称为老化作用）。老化时间通常是处

于 10 分钟（适当地为 30 分钟）至优选 4 小时的范围内；老化温度可在自环境温度（例如自 20℃，适当地自 25℃）至 95℃ 的范围内，优选为 55-90℃，尤其为 60-80℃。老化过程之后可非必要地将所制得的混合物冷却至较低的温度。

在非必要的冷却后，可采用数种不同方式处理所制得的淤浆以收回固态内容物，该过程可包括过滤、喷雾干燥、急骤干燥、蒸发和真空蒸馏。已发现某些工序（例如蒸发）可将结晶度引入到产物中。经由蒸发作用，任何驱除质子液体（例如水）或干燥的工艺被计划，例如干燥和蒸煮工艺。所用的系统将取决于许多地方因素，其包括环境法规和能量的可获得性。最优选的是过滤和喷雾干燥。前者为快速和非能量密集的，但需要数个反复的步骤，且生成较大体积的废水；后者是能量密集的，但几乎不产生废料。

使用最优选地与喷雾干燥的结合的本发明的淤浆制备方法，对于所有的耐火氧化物内容物可更加一致地获得优选的 XRD-无定形材料。

如此制备的固体产物是具有烧失量 LOI 为 5-95%，且优选主要由 XRD-无定形材料（通过粉末 X-射线衍射分析测定）组成的粉末；然而，在一些实施方案中，结晶材料，例如具有层状双氢氧化物结构的 NiMo 氧基氢氧化铵或 Co 组分可能存在。

本文中，用于材料的烧失量（LOI）是依照以下工序当加热材料 540℃ 时损失质量的相对含量：该样品充分地混合以避免任何的不均匀性。将称重的样品转移至经称重和预焙烧的坩埚中。将坩埚在 540℃ 的预热的烘箱中放置最少 15 分钟的时间，但通常为 1 小时。将含有干燥样品的坩埚再次称重，并且根据下式测定 LOI：

$$\text{LOI}\% = (w - w_{\text{焙烧}}) / w * 100\%$$

其中 w 为样品的原始重量， $w_{\text{焙烧}}$ 是在烘箱中加热后的焙烧样品的重量，二者都以坩埚的重量进行校正。

所制得的粉末可在非必要的进一步处理前干燥，尤其是在使用过滤来分离固体的情况下。这种干燥或老化可在有或没有氨和/或水分存在下，在任何适合的气氛中进行，例如，惰性气氛（比如，氮气、稀

有气体或其混合物)、或氧化性气体(比如,氧气、氧气-氮气混合物、空气或其混合物)、或还原性气氛(比如,氢气)、或还原与惰性气体的混合物、或其混合物。干燥温度优选处于自 20℃(通常为 25℃)至 95℃的范围内,优选为 55-90℃,尤其是 70-80℃。

该粉末可以按原样使用,更优选用作成型的催化剂制剂。

非必要地,在成型前焙烧所制得的粉末。适当的焙烧温度是处于 100-600℃的范围内,优选为 120-400℃。然而,焙烧最优选在不超过约 350℃(尤其 300℃)下进行,以避免任何结晶材料的形成。焙烧也可以在任何适合的气氛,例如,惰性气体(例如氮气、稀有气体或其混合物)、或反应性气氛(例如氧气、氧气-氮气、空气或其一或多种的混合物)、或惰性与反应性气体的混合物中进行。

在成型前,将制得的粉末非必要地与附加的固相或液相的材料混合。固态材料包含催化活性的材料,例如通常用于加氢处理应用的其它催化材料。也可能将所制得的粉末与用于其它氢化转化工艺(例如加氢裂解)的催化活性材料合并。因此,该粉末可结合裂解组分,比如沸石或其它促进烃原料加氢裂解转化为较低沸点物质的组分。这种组分包括八面沸石材料,比如沸石 Y、ZSM-5、ZSM-21、沸石 β 或其组合。某些无定形二氧化硅氧化铝材料具有裂解功能,并可使用。添加任何将单独充当粘合剂的材料到粉末中是不必须的,但当然是可能的。

当需要时,可添加其它补充材料。这些材料包括通常在常规催化剂制备期间添加的材料。适合的实例为磷材料,例如磷酸、磷酸铵或有机磷化合物、硼化合物、含氟化合物、稀土金属、附加的过渡金属或其混合物。在任一制备步骤中可添加磷化合物。倘若例如氧化铝用作粘合剂,则可使用磷化合物用于胶溶作用(含或不含硝酸)。

再者,所添加的材料可含有在本领域中通常称为“成型剂”或“成型助剂”的添加剂。那些添加剂可包含硬脂酸盐、表面活性剂、石墨或其混合物。然而,就所生成的成型材料中的最大强度而言(特别是在通过挤出成型的情况下),优选使任何常规的挤出助剂的含量达到最小。成型最优选是在没有任何挤出助剂的存在下进行。

为液相的适合材料可额外地添加到所制得的成型混合物中，其包括质子液体（例如水、多元醇等）和非质子液体（例如烃）。举例来说，可添加质子液体（例如水），以便使混合物的 LOI 含量达到供成型用的适当水平。

一般而言，没有特殊的将材料（为固体和/或液体形式）混合在一起的顺序。重要的是确保样品充分地混合，以避免不均匀性。在成型期间添加的额外的固体和液体的含量优选处于 0-95 重量%的范围内（以最终的重量为基准），并且依赖于预期的催化应用需求而定。依赖于应用的需求，可采用许多方式进行成型。那些方法尤其包括喷雾干燥、挤出、制成珠状和/或制成粒状。

可进行硫化作用，以便将一或多种金属转化为其活化形式。倘若将组合物用作成型的催化剂组合物，则其可在成型之前和/或之后被硫化。一般而言，通过使催化剂或前体与气相或液相的含硫材料（例如元素硫、硫化物、二硫化物等）接触，可进行硫化作用。硫化可在成型工序的任一步骤中进行，包括在第一次非必要的干燥步骤之前。然而，优选当所进行的任何随后的热处理在可防止（部分）硫化相转化回到氧化态的适合的气氛下进行，硫化是仅在成型前进行。

硫化步骤优选在（一或多个）成型步骤之后进行，且倘若使用时，则在最终的焙烧步骤后进行。硫化可在装载催化剂到加氢处理装置之前离位（*ex situ*）进行（采用适当的工序）。一般的离位工序为 ACTICAT 工艺（CRI International Inc.）和 SULFICAT 工艺（Eurecat US Inc.）。然而，优选在原位进行如下的最终的硫化工序。

在氢气存在下，或者通过使催化剂与液体原料（为液相或部分气相，其含有和/或富含硫，其中硫是以有机硫化物和/或元素硫的形式存在）接触，或者在含硫气体或其混合物存在下，通过进行硫化将催化剂硫化为活化的催化剂形式。

最终成型产物的表面积（经由 B. E. T. 法测得，使用氮气为被吸附物）通常处于 10-350m²/g 的范围内，优选超过 35m²/g，更优选超过 65m²/g。最终产物的孔隙体积（在 B. E. T. 吸附曲线上，使用多至 95

纳米的氮气吸附所测得)优选是在 $0.002-2.0\text{cm}^3/\text{g}$ 的范围内,优选为 $0.1-1.0\text{cm}^3/\text{g}$ 。平板抗碎强度(根据 ASTM D 6175 测得)优选超过 $50\text{N}/\text{cm}$,且更优选超过 $100\text{N}/\text{cm}$,尤其超过 $150\text{N}/\text{cm}$ 。本发明优选的无定形催化剂组合物已发现当成型时具有高的抗碎强度。

对于烃原料的加氢脱硫和加氢脱氮,含有本发明催化剂组合物的催化剂表现出非常高的活性。该活性高于经孔隙体积浸渍而制得常规 NiMo 和 CoMo 在氧化铝上的催化剂所发现的活性,并也高于经共沉淀作用所制得的主体催化剂的活性(甚至将少量的耐火氧化物额外地沉淀到催化剂中)。

虽然不想受限于任何理论,但目前可认为该异常的活性是遍及氧化物材料中的金属的高分散因子的结果,其通过小心地控制(共)沉淀法而获得。受控的(共)沉淀法的目标是防止尽可能少量的结晶材料的形成。高分散性不应与分散的均匀性混淆;用于本发明和本发明的催化剂组合物具有高活性,其中金属分散遍及于氧化物材料中,但未必均匀地分散。尽管优选催化剂组合物的 XRD-无定形特性,但其仍表现出高的抗碎强度。此可明显对比于欧洲专利 EP-A-1090682 的含高金属含量的催化剂,其要求具有均质或均匀的金属分散性,和经由粉末 X-射线衍射分析(XRD)可检测的结晶组分(针对强度而言)。

本文所用的术语“XRD-无定形”代表,在由粉末 XRD-分析所提供的衍射图案中,在超过 $2\theta=15^\circ$ 处,没有在半最大值处特征全宽度为 2.5° 或更低的第 VIII 族或第 VIb 族金属组分的反射特征。

换言之,XRD-衍射图案未显示出可代表第 VIII 族或第 VIb 族金属组分中任一种的明显强度的反射。

在超过 $2\theta=15^\circ$ 处,本发明的优选催化剂组合物中有宽的局部最大值如下:

其中 2θ 是自 21.0° (优选自 23.0°)至 28.0° 的范围内,更优选是自 25.5° 至 28.0° 的范围内;或者,以 d -值表示,则后者范围为 $3.49-3.19$;

其中 2θ 是自 33.7° 至 35.3° 的范围内;或者,以 d -值表示,则为

2.67 至 2.59; 和

其中 2θ 是自 59.8° 至 62.2° 的范围内; 或者, 以 d -值表示, 则为 1.55-1.49。

优选在 XRD-衍射图案中没有可代表催化剂组合物的耐火氧化物组分的明显反射。然而, 增加量的耐火氧化物材料可将以上首先提到的特征局部最大值转移至低于 $2\theta=25.5^\circ$ - 28.0° 的优选范围。

本发明的优选 XRD-无定形催化剂组合物, 以氧化物为基准, 具有 15-40 重量% (优选至 35 或至 30 重量%, 更优选至 25 重量%) 范围内的耐火氧化物组分和选自镍与钼、镍与钨和镍、钼与钨的金属组分。二氧化硅最优选用作耐火氧化物组分。其它金属组分 (例如钴) 和一些耐火氧化物材料生成结晶的反射, 并且不在组合物的该优选组中。

因此, 本发明最优选的催化剂组合物基本上为 XRD-无定形材料, 其在粉末 XRD 分析下没有可检测的结晶组分。在本发明范围内, 仍保留少量结晶材料 (可由 XRD 测得) 存在; 理想地, 其仅以不改变无定形材料活性的含量存在。

相比于常规和现有技术的催化剂形式, 本发明的新型催化剂组合物为具有明显更优活性 (至少针对 HDS) 的特别有用的材料。

本发明也涉及催化剂经由前体组合物 II 分解的制备, 并涉及其在具有可测量的硫和氮污染物的烃原料的加氢处理中的应用。这些新型化合物的通式 II 前体的制备可经由美国专利 6,162,350、WO 00/41810 (Landau 等人) 所述或实际上由欧洲专利 EP-A-1 090 682 所述的工序进行, 其中金属化合物或者完全地溶解或者部分地溶解在所用的液体中 (适当地为质子液体, 尤其是水), 将适量的耐火氧化物材料添加到一种起始组分中或添加剂到始组分的混合物中。在使用完全溶解的金属的情况下, 优选将完全溶解的金属的溶液添加到碱性化合物与耐火氧化物材料的淤浆中; 相比于将碱性化合物添加到固态耐火氧化物与完全溶解的金属的淤浆中的方法, 该方法提供优选的材料。然而, 通过本发明方法的制备是最优选的。

如上所述, 根据本发明的催化剂组合物可进一步如上所述地进行

处理（例如必要时成型或硫化），并可用于选择的加氢处理应用，以在宽范围的条件下处理不同的物流。这些条件包含温度在 200-500℃ 范围内、总反应器压力在 1-20MPa 范围内、液体时空速度在 0.05-10kg/1/h 范围内和氢气流量在 10-2,000Nl/kg 范围内。

以下实施例是用以阐明本发明。

实施例

在这些实施例中，已依照以下测试方法提供以下测量。

平板抗碎强度：ASTM D 6175

孔隙率：ASTM D 4284，其中在测量前使样品在 300℃ 下干燥 60 分钟，并且使用水银侵入。

B. E. T. 测量：ASTM D 3663-99，根据 ISO 9277 进行修改，其中在测量前使样品在 300℃ 下干燥 60 分钟，并且使用氮气作为被吸附物。

孔隙体积：在 B. E. T. 吸附曲线上，由多至 95 纳米的氮气吸附而获得。

XRD 分析：XRD 分析是在 Philips PW1800 Bragg-Brentano 型粉末衍射仪上进行，其使用 2θ 值介于 5-60 度之间的 Cu K- α 辐射（步长（step）为 0.05° 分辨率和时间为 7 秒）。当分析成型样品时，首先将其压碎和压榨，并放置在样品架（1.5 毫米深）中。

实施例 1-5 和 17-22 显示通过本发明的金属淤浆制备方法所制得的催化剂组合物的制备和活性；实施例 6-16 显示使用完全溶解的金属溶液制得的不同催化剂组合物的制备和活性；实施例 23 比较了经两种途径制得的催化剂组合物的活性。

标称的组合物比率在本文中以重量百分比提供。

实施例 1

混合 256.1 克具有 56.5 重量%Mo 的 ADM（二钼酸铵）与 220.5 克 NiCO_3 ，并且加入到 2250 克水中（在 5 升的 Medimex 高压釜中），同时以 800rpm 搅拌。在加压下，将温度提高至约 80℃。分开地，在烧杯中，用 750 克水稀释 113 克氮（25 重量%浓度）、1.06 摩尔氮/摩尔（ $\text{NiO}+\text{MoO}_3$ ）。将 92.2 克 Sipernat50（一种绝大部分为球形颗粒的白

色二氧化硅粉末，售自 Degussa) 分散于此溶液中。释放高压釜的压力，之后，打开高压釜，并且将二氧化硅淤浆泵送入含金属的淤浆中。使用少量水将最后的部分二氧化硅冲洗到高压釜中。密闭高压釜，并且再度在加压下将混合物加热至约 80℃，同时以 700rpm 搅拌 30 分钟。将温热的混合物泵送入烧瓶中，并且经由喷雾干燥而回收固体，其中维持条件使得固体未暴露于超过 300℃ 的温度下。

从未焙烧、喷雾干燥的粉末的 XRD 分析，以下宽的局部最大值是在超过 $2\theta=15^\circ$ 处鉴定：

26.5°±0.5 (相当于 d 值: 3.364±0.064)

34.3°±0.2 (相当于 d 值: 2.614±0.15)

60.2°±0.2 (相当于 d 值: 1.537±0.005)

并且明显地示于图 1 中。在超过 $2\theta=15^\circ$ 时，没有在半最大值 (FWHM) 处特征全宽度为 2.5° 或更低的 Ni 或 Mo 的反射特征。

收集所有固体 (粗和细级分)，并且不使用挤出助剂而挤出为 1.3 毫米 Trilobe 的形式 (Trilobe 为注册商标)。将挤出混合物的 LOI 调整为粉末孔隙体积的 105% (当 LOI 仅涉及水含量时)。在静态炉中，使催化剂在空气中，在 300℃ 下焙烧 1 小时。该催化剂具有类似常规体系的抗碎强度。作为对比，经由预成型支持物的金属浸渍作用所制得的市售 HDS 催化剂具有的平板抗碎强度 (ASTM D 6175) 是在 130-200 N/cm 范围内。

最终产物的物理性质列于表 1 中。

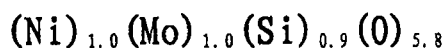
表 1 实施例 1 产物的物理性质

方法	数值
平板抗碎强度	177.300 N/cm
堆积密度(颗粒密度) ¹	1.958 g/ml
MPoD(面积) ¹	11.000 纳米
MPoD(体积) ¹	16.700 纳米
孔隙率 ¹	43.130%
总孔隙体积(总侵入) ¹	0.220 ml/g
表面积 ¹	68.351 m ² /g
骨架密度 ¹	3.444 g/ml
氮气 BET 表面积 ²	75.000 m ² /g
孔隙的总孔隙体积(p/p ⁰ 0.98) ²	0.182 ml/g
氮气含量	0.710 重量%

¹使用水银侵入而测得

²使用氮气吸附而测得

本实施例中固体的元素结构为:



其具有 Ni-Mo-SiO₂ 的标称催化剂组成(以氧化物为基准, 为 27 重量%、53 重量%、20 重量%, 因而代表样品中的 NiO、MoO₃ 和 SiO₂ 的标称重量%)。

如上所述, 经喷雾干燥的组合物的 XRD 衍射图案显示出缺乏任何尖锐的反射, 其代表该组合物为完全 XRD-无定形的-请参见图 1 中的线 A: 结晶材料的存在将给出一或多个尖锐的反射(外表上看起来类似尖锐峰), 同时宽的反射代表 XRD-无定形结构的存在。成型的(即, 经挤出和焙烧)催化剂组合物的 XRD 图案显示该材料具有类似喷雾干燥粉末的 XRD 图案。

实施例 2

在本实施例中, 评估了实施例 1 中所制得的催化剂对气相中的噻吩和粗柴油原料进行加氢脱硫的活性。催化剂样品被压碎, 并筛分为 20 至 80 目的级分, 以避免反应期间的扩散限制。在装载 0.2 克催化剂到玻璃反应器中之前, 使催化剂样品在 300℃ 下干燥至少 1 小时。在大气条件下, 在气相中(氢气中 13 体积%的 H₂S), 以 10℃/分钟的

ramp 自室温 (20℃) 至 270℃, 并在再度以 10℃/分钟的速率提高温度至 350℃前维持 30 分钟, 进行预硫化作用。在 350℃下, 每半小时测量噻吩 (氢气中 6 体积%) 的 HDS 反应。

来自 1 小时和 4 小时的数据报告于表 2 中。

表 2

噻吩测试	60 分钟	240 分钟
噻吩转化率	39.48%	29.84%
加氢作用	14.99%	13.82%
氢/噻吩转化率	0.38	0.46

以三种进料 (每一种具有不同的硫和氮含量) 进行粗柴油测试。在这些测试中, 将实施例 1 所制得的催化剂的活性与市售的氧化铝上的镍-钼催化剂 (自 Criterion Catalysts & Technologies 的 DN-190) 的活性相比较。

原料的有关细节提供于表 3 中。SRG01 和 SRG02 二者为组成非常类似的直馏粗柴油。LGO 为轻质粗柴油。

表 3 用于测试的原料的性质

细节	SRG01	SRG02	LGO
在 20/4 的密度 (g/ml)	0.86	0.86	0.83
氮含量 (ppmw)	191.00	165.00	58.20
硫含量, XRF (重量%)	1.61	1.63	1.01
UV 单芳族化合物 (mmol/100 克)	75.22	75.20	77.37
UV 二芳族化合物 (mmol/100 克)	33.59	34.78	29.30
UV 多芳族化合物 (mmol/100 克)	13.02	17.99	6.96

装载压碎或挤出物形式的催化剂样品, 并且以 SiC 稀释。在测试期间, 压碎的材料显示出类似成型材料的效能 (就反应速率而言)。

根据标准的工业操作, 在液相中进行硫化作用。在原位和室温下充分地预润湿催化剂样品。接着, 以 20℃/小时的升温速度施加温度程序, 并且二个温度平台分别在 150℃和 280℃下持续至少 5 小时。经由如此操作, 在 36 小时期间内成功地完成硫化作用。

粗柴油测试的条件和结果提供于表 4 中。

表 4

条件		常规的催化剂			主体金属氧化物		
		操作 A	操作 B	操作 C	操作 D	操作 E	操作 F
原料		SRG01	SRG01	SRG01	SRG02	SRG02	LGO
LHSV	$1.1^{-1} \cdot h^{-1}$	1.35	1.89	1.85	1.50	1.46	1.53
H ₂ 气体速度	Nl/kg	207.2	209.7	213.2	197.80	202.10	199.30
反应器出口压力	巴	39.6	39.6	49.6	40.0	60.0	59.9
催化剂床温度	℃	360	360	360	345	345	345
液态产物分析							
硫含量	ppmw	370	247	181	220	18	<2
单芳族化合物含量	mmol/100g	92.27	92.35	92.24	103.78	79.47	
二芳族化合物含量	mmol/100g	14.15	14.06	7.88	7.14	10.57	
多芳族化合物含量	mmol/100g	6.26	6.21	3.34	3.92	0.97	
总的硫转化率	总量的 wt%	97.70	98.47	98.88	98.65	99.89	>99.98
总的芳族化合物转化率	总量的 wt%	7.51	7.56	15.08	8.57	27.54	

结果明显地表明本发明的催化剂相比于用于类似粗柴油处理的常规催化剂，表现出至少 15℃ 的优势（比较催化剂床温度）。换言之为了获得类似的催化活性（基于硫转化率的水平），使用常规的催化剂需要催化剂床温度为 360℃，而当使用本发明的主体金属氧化物催化剂时的催化剂床温度为 345℃。

在一些情况下，尤其在较高的氢气分压下，此优势可被提高，即，保持该温度优势固定相比于当使用常规催化剂时，可检测产物中较低的硫含量。从产物中显著降低的硫含量中可明显地看到此优势，即，实施例 1 的 NiMo 催化剂中自操作 D 至 E 的变化（产物中的硫自 220ppmw 降至 18ppmw），而在常规的 NiMo 催化剂的例子中，在测试条件的类似变化中（自操作 B 或 C），该改变较不明显。

本发明的催化剂组合物也显示出良好的芳族化合物的转化率，尤其在较高的氢气分压下。

实施例 3

除了将氨施用量降至 0.90 摩尔 N/摩尔 (NiO+MoO₃) - 实施例 1 中所用 NH₃ 量的 70 重量%，依照实施例 1 中所述的制备方法。其元素结构非常类似于实施例 1 中所制备的材料：Ni_{0.9}Mo_{1.0}Si_{0.9}O_{5.7}。标称的催

化剂组成是相同的。喷雾干燥的粉末所提供的 XRD 衍射分析图案显示没有可观测的结晶的尖锐反射，因而显示该组合物是明显的 XRD-无定形的（请参见图 1 中的线 B）。以下宽的局部最大值是在超过 $2\theta=15^\circ$ 处鉴定：

$26.8^\circ \pm 0.5$ （相当于 d 值： 3.327 ± 0.062 ）

$34.3^\circ \pm 0.2$ （相当于 d 值： 2.614 ± 0.015 ）

$60.2^\circ \pm 0.3$ （相当于 d 值： 1.537 ± 0.007 ）

实施例 4

除了将氨施用量降至 0.73 摩尔 N/摩尔 ($\text{NiO}+\text{MoO}_3$)-实施例 1 中所用 NH_3 量的 40 重量%，使用实施例 1 中所述的制备方法。其元素结构也非常类似于实施例 1 制备的材料： $\text{Ni}_{1.0}\text{Mo}_{1.0}\text{Si}_{0.9}\text{O}_{5.9}$ ；且标称的催化剂组成是相同的。

然而，该催化剂的 XRD 衍射图案清楚地显示出显著的结晶材料的存在（请参见图 1 中的线 C）。

实施例 5

在工业的粗柴油加氢处理条件下，针对含硫和氮的直馏粗柴油的转化率，将实施例 1、3 和 4 中制得的催化剂与常规的负载 NiMo 催化剂（自 Criterion Catalysts & Technologies 的 DN-200）进行比较。在 345°C 的催化剂床温度下、在压力 60 巴的氢气（具有 200Nl/kg 的流量）下，测试挤出物形式的催化剂以获得关于 HDS 的活性数据；并在压力 40 巴的氢气下获得关于 HDN 的活性数据。相对的体积活性列于表 5 中。

表 5 氨对于 SRGO 进料的相对体积活性的影响

催化剂	氨的相对量 (%)	相对体积的 HDS 活性 (%)	相对体积的 HDN 活性 (%)
常规的 NiMo	-	100	100
实施例 1	100	289	307
实施例 3	70	164	145
实施例 4	40	150	227

常规的 NiMo 催化剂是经由常规的氧化铝支持物的孔隙体积浸渍而制得，且显示 HDS 和 HDN 两种活性。其它催化剂是本发明的主体金属氧化物催化剂，催化剂制备期间所用的氨量不同。结果显示，制备期间施用的碱（氨）量影响了催化剂的活性。

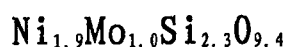
再者，该结果证实，相比于常规的体系，本发明的催化剂明显地在去除硫和氮二者的活性方面具有优势。

实施例 6

具有标称组成为 Ni-Mo-O/SiO₂ (26%-54%-20% 固体重量比) 的催化剂。

在 2 升烧瓶中，将 116 克 Ni(NO₃)₂·6H₂O 和 68.3 克 ADM (工业级，56.5 重量% Mo) 溶解于 800 毫升水中。在加热至 80°C 期间，添加 17 克 HNO₃ (65 重量% 的溶液) 以得到最终 pH 值为 2.8 的澄清溶液。接着将 24.6 克分散于 200 克水中的二氧化硅 (Sipernat 50) 添加到此溶液中。缓慢地添加氨溶液 (NH₄OH, 7 重量%) 到所生成的淤浆中，直到 pH 达到 6.8 为止。在添加氨溶液期间，沉淀出现。过滤悬浮液，并且用水清洗滤饼。使滤饼重新分散于水中，过滤，并再度清洗。在 80°C 下干燥固体 70 分钟，过夜，且随后经由挤出而成型。在 120°C 下干燥挤出物 5 小时，并且以 200°C/小时的 ramp 升温至 300°C 焙烧，在 300°C 保持 1 小时，接着冷却以生成催化剂。

经焙烧的样品的元素结构：



经焙烧的固体的 B. E. T. 表面积为 226m²/g。

在 B. E. T. 吸附曲线上多至 95 纳米所测得的总孔隙体积 (N₂) 为 0.16ml/g。

经 XRD 分析可发现组合物是 XRD-无定形的。以下宽的局部最大值是在超过 2θ=15° 处鉴定：

27.2°±0.2 (相当于 d 值：3.279±0.023)

34.3°±0.2 (相当于 d 值：2.614±0.015)

60.6°±0.2 (相当于 d 值：1.528±0.005)

实施例 7

具有标称组成为 Ni-Mo-O/SiO₂ (26%-54%-20%的固体重量比) 的催化剂。

依照实施例 6 中所述的沉淀路径制备催化剂。用碳酸钠(分析级)取代氨。干燥所回收的沉淀物并随后挤出。粉末的 B. E. T 表面积为 188 m²/g。在 B. E. T. 吸附曲线上多至 95 纳米所测得的粉末的孔隙体积为 0.19ml/g。元素结构: Ni_{1.9}Mo_{1.0}Si_{1.7}O_{8.3}。

催化剂组合物的 XRD 衍射图案检测显示该催化剂略有结晶。

实施例 8 (比较)

在本实施例中, 依照 WO 00/42119 (受让给 Exxon Mobil Research and Engineering Company, 美国) 实施例 3 的工序制备催化剂。稍微地改变该制备方法, 添加 10 重量%二氧化硅到钨酸盐/钼酸盐溶液中。这被认为对于改进沉淀后的固相分散性是必要的。固体的标称组成因而为 24.9 重量%MoO₃、39.7 重量%WO₃ 和 26.3 重量%NiO (以氧化物为基准), 和余量为 9.1 重量%二氧化硅 (也以氧化物为基准)。

催化剂在 120°C 下干燥过夜, 并且在 300°C 下焙烧 1 小时。粉末在干燥和焙烧后的表观密度为 0.985g/ml。经焙烧的固体的 B. E. T. 表面积为 162m²/g。在 B. E. T. 吸附曲线上多至 95 纳米所测得的孔隙体积为 0.153ml/g。表面积和孔隙体积二者皆落在 WO 00/42119 专利公开所述的优选范围内。

实施例 9

在小型试验装置中, 使全馏程 (“未用过的”) 直馏粗柴油 (具有硫含量 1.45 重量%和氮含量 149ppmw) 和经加氢处理的粗柴油 (具有硫含量 0.092 重量%) 通过如实施例 6、7 和 8 所制得的压碎的催化剂样品进行处理。一般的工艺条件类似于工业操作中的条件-在 60 巴氢气分压下, 以 200Nl/kg 氢气流量在 345°C 通过刚被硫化的催化剂进行试验。

在 HDS 反应中的相对体积活性列于表 6 中, 其中实施例 8 的催化剂作为效能的参比。

表 6 通过未用过的和经加氢处理的进料的相对体积的 HDS 活性

催化剂 (实施例编号)	通过未用过的 SRGO 进料的 相对体积的 HDS 活性	通过经加氢处理的 SRGO 进 料的相对体积的 HDS 活性
Ni-Mo-W(实施例 8)	100	100
Ni-Mo/Na ₂ CO ₃ (实施例 7)	131	45
Ni-Mo/NH ₃ (实施例 6)	698	173

在蒸馏液 HDS 处理未用过的或经加氢处理的进料方面, 具有较高标称二氧化硅含量的 Ni-Mo/NH₃ 样品的活性优势是明显的。以碳酸钠制得的相当样品也显示出从未用过的直馏粗柴油中移除硫的良好效能。

实施例 10

具有标称组成为 Ni-Mo-O/SiO₂ (31%-59%-10%) 的催化剂。

调整实施例 6 中所述的制备路径, 使得 Ni/Mo 原子比基本上保持相同, 尽管二氧化硅含量降至以标称氧化物为基准的 10 重量%。

所制得的固体在 120℃ 下干燥过夜, 并接着将其压碎和筛分为 28-80 目的级分。然后在 300℃ 下焙烧固体 1 小时。元素结构: Ni_{2.0}Mo_{1.0}Si_{0.9}O_{6.7}。

XRD 衍射图案显示该催化剂组合物具有低的结晶度 (请参见图 2)。

当依照实施例 6 的相同方法时, 发现对于低标称二氧化硅含量的催化剂组合物而言 (约 10 重量%), 直接沉淀 (使用完全溶解的金属) 无法提供无定形材料。

实施例 11

具有标称组成为 Ni-Mo-O/SiO₂ (20%-40%-40%) 的催化剂。

调整实施例 6 中所述的制备路径, 使得 Ni/Mo 原子比基本上保持相同, 尽管二氧化硅含量提高至标称值 40 重量%。

样品在 120℃ 下干燥过夜。之后, 将其压碎且筛分为 28-80 目的级分, 并且在 300℃ 下焙烧 1 小时。处理后的 B. E. T. 表面积为 234m²/g。在 B. E. T. 吸附曲线上多至 95 纳米所测得的孔隙体积为 0.29ml/g。

元素结构: $\text{Ni}_{2.4}\text{Mo}_{1.0}\text{Si}_{6.3}\text{O}_{18.1}$.

经 XRD 分析可发现组合物是 XRD-无定形的。以下宽的局部最大值是在超过 $2\theta=15^\circ$ 处鉴定:

$23.5^\circ \pm 0.7$ (相当于 d 值: 3.786 ± 0.115)

$34.3^\circ \pm 0.2$ (相当于 d 值: 2.614 ± 0.015)

$60.5^\circ \pm 0.2$ (相当于 d 值: 1.530 ± 0.005)

实施例 12

在小型试验装置中,使全馏程的(“未用过的”)直馏粗柴油和经加氢处理的粗柴油通过压碎的催化剂样品(实施例 6、实施例 10 和实施例 11)进行处理。未用过的进料含有 1.45 重量%硫和 149ppmw 的总氮含量,而经加氢处理的进料含有 0.092 重量%硫。在 60 巴氢气分压, 200Nl/kg 氢气流量和 345°C 的典型工业条件下,通过刚被硫化的催化剂而再次进行试验。

将产物中的硫处理至 50ppmw 所需的温度是以效能为基础而计算得到,并将这些温度与通过相同进料的领先的工业用 Ni-Mo 催化剂相比较。所有催化剂所需的温度列于表 7 中。

表 7 标称二氧化硅含量对相对活性的影响

标称二氧化硅含量(重量%) (实施例编号)	处理“未用过的”进料至 50ppmw 硫所需的温度	处理经加氢处理的进料至 50ppmw 硫所需的温度
Ni-Mo/参比	345	315
10 (实施例 10)	340	312
20 (实施例 6)	328	300
40 (实施例 11)	353	312

表 7 中, Ni-Mo/参比代表具有 Ni-Mo 组成的领先的工业用氧化铝负载的催化剂(代号 DN-3110, 得自 Criterion Catalysts & Technologies)。

表 7 中, 催化剂的效能愈佳, 则获得产物中相同硫含量所需的温度愈低。本表明明显地证实, 主体金属氧化物催化剂中 20 重量%的标称

二氧化硅含量可得到最佳的效能-最低的所需温度。

实施例 13

具有标称组成为 Ni-Mo-O/Al₂O₃ (26%-54%-20%) 的催化剂。

依照实施例 6 中所述的沉淀和过滤路径制备固体, 其中的改变是以无定形氧化铝源取代二氧化硅。沉淀后, 经过滤回收固体并接着清洗。通过在 80℃ 下加热充分的时间来调整固体的水含量, 以得到适用于挤出的水含量。

挤出固体, 并且在 120℃ 下干燥过夜。之后, 在 300℃ 进行另一次焙烧历时 1 小时。

样品显示 B. E. T. 表面积为 132m²/g。在 B. E. T. 吸附曲线上多至 95 纳米所测得的孔隙体积 (经由 N₂) 为 0.23ml/g。

元素结构: Ni_{1.2}Mo_{1.0}Al_{1.5}O_{6.5}

XRD 衍射图案表明组合物中的 NiMo 金属具有中-低度结晶度的尖锐反射特征。

实施例 14

具有标称组成为 Ni-Mo-O/SiO₂-Al₂O₃ (26%-54%-10%-10%) 的挤出物。

在该制备中, 修改实施例 6 的制备方法, 使得铝盐替代二氧化硅的一半量 (以重量为基准)。为了达到此目的, 在添加到金属溶液之前, 将 Al(NO₃)₃·6H₂O 添加到二氧化硅淤浆中。当添加碱性溶液时, 氧化铝与其它化合物一起发生沉淀。

过滤后, 所得的固体在 120℃ 下干燥后, 过夜。压碎样品, 并且将其筛分为 28/80 目的级分, 并且接着在 300℃ 下焙烧 1 小时。

元素结构: Ni_{1.8}Mo_{1.0}Si_{0.8}Al_{0.9}O_{7.8}。

B. E. T. 表面积: 83m²/g。

总孔隙体积 (N₂): 0.12ml/g。

经 XRD 分析可发现组合物是 XRD-无定形的。以下宽的局部最大值是在超过 2θ=15° 处鉴定:

18.9°±0.3 (相当于 d 值: 4.695±0.073)

22.0°±1.0(相当于 d 值: 4.040±0.190)

35.0°±0.3(相当于 d 值: 2.564±0.021)

61.7°±0.5(相当于 d 值: 1.503±0.011)

实施例 15

具有标称组成为 Ni-Mo-O/SiO₂ (26%-54%-20%) 的催化剂。

在 800 毫升烧瓶中, 将 58 克 Ni(NO₃)₂·6H₂O 和 34.15 克 ADM (工业级, 56.5 重量%Mo) 与 6 克 HNO₃ (65 重量%溶液) 一起溶解于 400 毫升水中。在恒定搅拌下, 将温度提高至 80℃, 以得到澄清溶液。在室温下将 12.3 克 Sipernat 50 分散于 52 克氨溶液 (25 重量%) 中。缓慢地将金属溶液泵送入氨/二氧化硅淤浆中, 直到 pH 达到 6.8 为止。过滤沉淀物, 清洗, 再分散, 过滤和再次清洗。在 120℃ 下干燥滤饼过夜, 压榨, 压碎, 并且以 28/80 目的尺寸筛分。在 300℃ 焙烧 1 小时 (自室温以 200℃/小时的 ramp 升温)。

样品的 B. E. T. 表面积为 271m²/g, 和总孔隙体积(N₂)为 0.38ml/g。在 300℃ 下焙烧后, 样品的表观密度为 0.76g/ml。

元素结构: Ni_{2.3}Mo_{1.0}Si_{4.8}O_{14.9}

经 XRD 分析可发现组合物为 XRD-无定形的。以下宽的局部最大值是在超过 2θ=15°处鉴定:

23.6°±0.4(相当于 d 值: 3.770±0.064)

34.4°±0.1(相当于 d 值: 2.607±0.007)

60.5°±0.2(相当于 d 值: 1.530±0.005)

实施例 16

具有标称组成为 Ni-Mo-O/SiO₂ (26%-54%-20%) 的催化剂。

将 46 克 NiCO₃ 和 68 克 ADM (工业级, 56.5 重量% Mo) 在 50-70℃ 下溶解于 300 毫升氨溶液中 (25 重量% NH₃)。将 25 克 Sipernat 50 添加到澄清溶液中。在 80-100℃ 下, 使过量水蒸发, (共) 沉淀过程在此期间出现。持续加热, 直到所有液体蒸发, 并在 120℃ 下额外干燥后回收固体。接着在 300℃ 下焙烧催化剂。

焙烧后, 样品的 B. E. T. 表面积为 160m²/g。在 B. E. T. 吸附曲线上

多至 95 纳米所测得的孔隙体积 (N_2) 为 0.282ml/g。

元素结构: $Ni_{1.0}Mo_{1.0}Si_{0.9}O_{5.8}$

不管使用的焙烧温度控制和氨浓度,经干燥的材料的 XRD 衍射图案显示出代表结晶材料存在的尖锐反射,因此结晶度似乎是经蒸发而回收固体的结果。

实施例 17

具有标称组成为 Ni-Mo-O/SiO₂ (26%-54%-20%) 的催化剂。

将 109 克 NiCO₃ (工业级, 39.5 重量%)、124 克 ADM (工业级, 56.5 重量 Mo) 和 45 克二氧化硅 (Sipernat 50) 分散在 1485 克的 80°C 水中, 伴随搅拌, 以形成淤浆。使 56 克氨溶液 (25 重量%) 与淤浆混合, 并且老化 1/2 小时。依照实施例 1 的工序将淤浆喷雾干燥。压榨所制得的粉末、压碎和筛分为 28/80 目的尺寸。在 300°C 进行焙烧 1 小时 (自室温以 200°C/小时的 ramp 升温)。

元素结构: $Ni_{1.1}Mo_{1.0}Si_{1.0}O_{6.1}$

经 XRD 分析可发现组合物是 XRD-无定形的。以下宽的局部最大值是在超过 $2\theta=15^\circ$ 鉴定:

26.7°±0.5 (相当于 d 值: 3.339±0.063)

34.2°±0.4 (相当于 d 值: 2.622±0.030)

60.2°±0.3 (相当于 d 值: 1.537±0.007)

实施例 18

以碳酸铵盐取代氨进行修改, 进行实施例 17 中所述的制备方法。在相对期间内, 在反应期间添加 100% 氨的相当盐。

元素结构: $Ni_{1.0}Mo_{1.0}Si_{0.9}O_{5.8}$

经 XRD 分析可发现组合物是 XRD-无定形的。以下宽的局部最大值是在超过 $2\theta=15^\circ$ 处鉴定:

26.7°±0.3 (相当于 d 值: 3.339±0.037)

34.1°±0.5 (相当于 d 值: 2.629±0.038)

60.2°±0.4 (相当于 d 值: 1.537±0.009)

实施例 19

使用实施例 1 中所述的淤浆沉淀路径来从二氧化硅、二钼酸铵和 CoCO_3 (工业级, 59.8 重量% CoO) 制备固体, 其标称组成为 27 重量% CoO 、53 重量% MoO_3 和 20 重量% SiO_2 。催化剂挤出后的 B. E. T. 表面积为 $74\text{m}^2/\text{g}$ 。在 B. E. T. 吸附曲线上多至 95 纳米所测得的孔隙体积(N_2)为 $0.24\text{ml}/\text{g}$ 。

元素结构: $\text{Co}_{0.9}\text{Mo}_{1.0}\text{Si}_{0.9}\text{O}_{5.8}$

XRD 衍射图案显示由于催化剂中钴的存在所引起的结晶材料的存在。

实施例 20

使用实施例 1 中所述的淤浆沉淀路径来从二氧化硅、二钼酸铵、 NiCO_3 (工业级, 39.5 重量% Ni) 和 CoCO_3 (工业级, 59.8 重量% CoO) 制备固体, 其标称组成为 13.5 重量% NiO 、13.5 重量% CoO 、53 重量% MoO_3 和 20 重量% SiO_2 。催化剂挤出后的 B. E. T. 表面积为 $77\text{m}^2/\text{g}$ 。在 B. E. T. 吸附曲线上多至 95 纳米测得的孔隙体积 (N_2) 为 $0.23\text{ml}/\text{g}$ 。

元素结构: $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Mo}_{1.0}\text{Si}_{0.9}\text{O}_{5.7}$

XRD 衍射图案显示由于催化剂中钴的存在所引起的结晶材料的存在。

实施例 21

在微流装置中, 使具有硫和氮两种杂质的全馏程直馏粗柴油通过常规的 CoMo 和 NiMo 基催化剂 (DC-130 和 DN-200, 来自 Criterion Catalysts&Technologies) 和本发明的主体金属氧化物型催化剂而进行处理。选择试验条件, 以代表工业上相关的加氢处理反应器, 并且在 345°C 、60 巴氢气分压下进行 HDS 和在 40 巴下进行 HDN 测量, 并且气体对油的比例设定为 $200\text{Nl}/\text{kg}$ 。

表 8 中, 依照实施例 1 和实施例 19 所制备的催化剂的相对体积活性与常规的 HDS/HDN 催化剂相比较。

表 8 具有不同组成的主体体系相比常规催化剂在 HDS 和 HDN 中的相对体积活性

催化剂 (实施例编号)	HDS 中的相对体积活性 (%)	HDN 中的相对体积活性 (%)
NiMo-Al ₂ O ₃	100	100
NiMo 主体 (实施例 1)	289	307
CoMo 主体 (实施例 19)	164	111
CoMo-Al ₂ O ₃	100	100
CoMo 主体 (实施例 19)	228	238
NiMo 主体 (实施例 1)	402	656

NiMo-Al₂O₃ 和 CoMo-Al₂O₃ 样品是负载于氧化铝载体上的常规 HDS/HDN 催化剂, 并经孔隙体积浸渍而制得。本发明的催化剂通过样品 NiMo 主体和 CoMo 主体阐明。数据明显地显示出在 HDS 和 HDN 活性方面, 主体金属氧化物催化剂优于常规的 CoMo-Al₂O₃ 催化剂并优于常规的 NiMo-Al₂O₃ 催化剂。

实施例 22

使用实施例 1 中所述的淤浆沉淀路径来制备镍对钼的摩尔比为 1:1 和钼对锌的摩尔比为 10:1 的固体。从二氧化硅、二钼酸铵、NiCO₃ (工业级, 39.5 重量%Ni) 和组成为 2ZnCO₃·3Zn(OH)₂·xX₂O 的锌盐 (ZnO 含量为 72 重量%) 制备催化剂。该制备的目标组成为 20 重量% SiO₂、51 重量% MoO₃、3 重量% ZnO 和 26 重量% NiO。

元素结构: Ni_{1.0}Mo_{1.0}Si_{0.9}Zn_{0.1}O_{5.9}

催化剂挤出后的 B. E. T. 表面积为 121m²/g。在 B. E. T. 吸附曲线上多至 95 纳米所测得的孔隙体积 (N₂) 为 0.22ml/g。本实施例证实了使用 Zn 盐提高最终挤出物表面积的优势。XRD 衍射图案表明少量结晶材料存在。

实施例 23

依照实施例 17 中所述的工序, 制造相当于实施例 10 中具有 10 重量%标称二氧化硅含量的催化剂组合物。在淤浆制备和粉末回收后, 挤出所制得的固体, 并且在 300℃ 下焙烧。冷却后, 压碎挤出物, 并

以 28/80 目的尺寸筛分。

在小型试验装置中，使全馏程（“未用过的”）直馏粗柴油通过实施例 10（使用完全溶解的金属溶液而制得）和本实施例的压碎的催化剂样品进行处理。未用过的进料含有 1.63 重量%的硫和 165ppmw 的氮。在 60 巴氢气分压，300Nl/kg 氢气流量和 345℃的典型工业条件下，通过刚被硫化的催化剂而进行试验。

在试验条件下，以准一级反应速率常数（k）和产物中得到的硫为基础，进行直接比较。直接地从准一级速率常数计算相对体积活性（RVA），并且针对实施例 10 样品的效能进行归一化，以举例说明活性的差异。速率常数、硫的下降和归一化的相对体积活性列于表 9 中。

表 9 淤浆制备的优势

	实施例 23	实施例 10
k (1. l ⁻¹ . h ⁻¹)	82.5	54.4
产物中的 S (ppmw)	17	38
RVA (%)	152	100

自表 9，可以发现两种催化剂都显著地降低了硫含量；然而，淤浆制备的催化剂的活性优点是明显的。在相同试验条件下制得的淤浆制剂的活性优点是明显的。在相同试验条件下淤浆制备的样品的准一级速率常数明显地较高，因而导致反应后回收的产物中更低的硫含量。该样品的相对体积活性约高于 50%。

自图 2，实施例 23 经喷雾干燥的组合物的 XRD-无定形特性是明显的；实施例 10 的组合物明显地含有结晶组分。

实施例 23 经喷雾干燥的粉末的 XRD-分析提供以下超过 $2\theta=15^\circ$ 处的宽的局部最大值：

27.2°±0.5 (相当于 d 值：3.279±0.060)

34.2°±0.4 (相当于 d 值：2.622±0.030)

60.3°±0.4 (相当于 d 值：1.535±0.009)

实施例 23 成型催化剂的 XRD-分析表现出类似的 XRD 图案。

图1

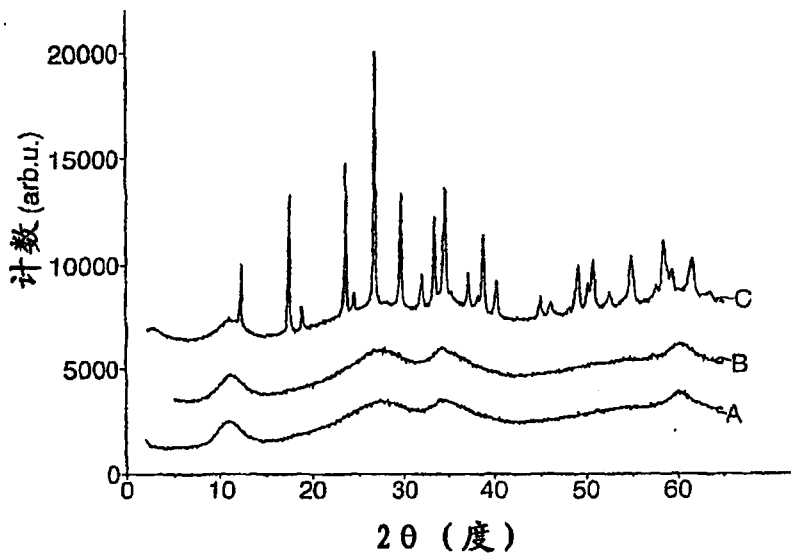


图2

