

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680040192.2

[51] Int. Cl.

*B01J 23/00 (2006.01)*  
*B01J 23/888 (2006.01)*  
*B01J 37/00 (2006.01)*  
*B01J 37/02 (2006.01)*

[43] 公开日 2009年1月7日

[11] 公开号 CN 101340973A

[22] 申请日 2006.10.25

[21] 申请号 200680040192.2

[30] 优先权

[32] 2005.10.26 [33] US [31] 60/730,257

[86] 国际申请 PCT/US2006/041529 2006.10.25

[87] 国际公布 WO2007/050635 英 2007.5.3

[85] 进入国家阶段日期 2008.4.28

[71] 申请人 埃克森美孚研究工程公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 斯图尔特·L·舍莱德

萨博陀·米赛欧

索恩雅·艾耶斯堡茨

弗朗茨·L·普朗藤嘉

罗博图斯·杰勒杜斯·莱里韦尔德

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责  
任公司

代理人 郭国清 樊卫民

权利要求书 3 页 说明书 35 页

[54] 发明名称

利用水热制备的体相多金属催化剂的加氢处理

[57] 摘要

本发明涉及用于通过利用体相双金属催化剂加氢处理而改质含烃原料的方法。更具体地，本发明涉及用于从烃原料中除去硫和氮的催化加氢处理工艺，所述烃原料例如为燃料或润滑油原料。所述催化剂是含有至少一种第 VIII 族金属和至少一种第 VIB 族金属的体相催化剂。水热制备所述催化剂。

1. 一种用于加氢处理烃原料的方法，所述方法包括：在催化有效量的体相金属催化剂存在下，在催化转化条件下使所述原料与氢接触，所述体相金属催化剂包括含一种或多种第 VIB 族金属和一种或多种第 VIII 族金属的金属氧化物颗粒，所述体相金属催化剂通过以下方法制备：

(i) 在质子液体存在下，在反应混合物中混合一种或多种包括一种或多种第 VIII 族金属的第一化合物和一种或多种包括一种或多种第 VIB 族金属的第二化合物，其中第 VIII 族金属与第 VIB 族金属的摩尔比为约 0.1-约 5，和

(ii)使所述化合物在水热条件下反应，以形成金属氧化物颗粒。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述水热条件包括在高于所述质子液体大气沸点的温度下加热反应混合物。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其中所述水热条件包括在密封反应容器内加热反应混合物。

4. 根据任何前述权利要求所述的方法，其中所述质子液体是水，且在水热条件下、在高于约 100°C 的反应温度和自生压力下、在密封容器内进行反应。

5. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述第 VIII 族金属与第 VIB 族金属的摩尔比为约 0.2-约 1.5。

6. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述第 VIII 族金属与第 VIB 族金属的摩尔比为约 0.2-约 1.5。

7. 根据任何前述权利要求所述的方法，其中在整个反应过程中，

所述一种或多种第一金属化合物和一种或多种第二金属化合物至少部分地保持在固态下。

8. 根据任何前述权利要求所述的方法，其中在低于约 375°C 的温度下，干燥和/或热处理所述金属氧化物颗粒。

9. 根据任何前述权利要求所述的方法，其中所述反应混合物包括第 V 族金属。

10. 根据权利要求 9 所述的方法，其中第 V 族金属是铌。

11. 根据任何前述权利要求所述的方法，其中所述金属氧化物颗粒仅包括一种第 VIII 族金属，优选镍，并仅包括两种第 VIB 族金属，优选钨和钼。

12. 根据任何前述权利要求所述的方法，其中所述金属氧化物颗粒仅包括一种第 VIII 族金属，优选镍，并仅包括一种第 VIB 族金属，优选钨。

13. 根据任何前述权利要求所述的方法，还包括用含硫化合物处理所述体相金属催化剂的步骤。

14. 根据任何前述权利要求所述的方法，还包括将所述金属氧化物颗粒与一种或多种粘合材料结合的步骤，使得所述体相金属催化剂包括至少约 60wt% 的金属氧化物颗粒。

15. 一种用于加氢处理烃原料的方法，所述方法包括：在催化有效量的体相金属催化剂存在下，在催化转化条件下使所述原料与氢接触，所述体相金属催化剂包括仅含钨作为第 VIB 族金属和仅含镍作为第 VIII 族金属的金属氧化物颗粒，且镍和钨的摩尔比为约 0.2-约 1.5。

16. 根据权利要求 15 所述的方法，其中镍和钨的摩尔比为约 0.2-约 1.0。

17. 根据权利要求 15 或 16 任一项所述的方法，其中所述金属氧化物颗粒还含有约 0.1 摩尔%-约 10 摩尔%的第 V 族金属。

18. 根据权利要求 17 所述的方法，其中第 V 族金属是铌。

19. 根据任何前述权利要求所述的方法，还包括形成含烃、和硫和氮的至少一种的产物，然后分离所述烃产物。

20. 根据权利要求 19 所述的方法，所述烃原料含有有机结合硫和有机结合氮，并且其中催化转化条件是可有效分别转化原料中至少部分的有机结合硫和有机结合氮为硫化氢和氨的加氢处理条件。

21. 根据权利要求 20 所述的方法，其中所述催化转化条件包括(i)加氢裂解和(ii)氢化所述烃原料的至少一种。

22. 根据任何权利要求 19-21 所述的方法，其中利用净的或混合的分离烃产物以制备(i)燃料油、(ii)柴油、(iii)润滑油、或(iv)润滑油基础油中的至少一种。

## 利用水热制备的体相多金属催化剂的加氢处理

### 技术领域

本发明涉及用于通过利用体相双金属催化剂加氢处理而改质含烃原料的方法。更具体地，本发明涉及用于从烃原料中除去硫和氮的催化加氢处理工艺，所述烃原料如供给燃料工艺的原料或者供给润滑油工艺的原料。所述催化剂是含有通过水热方法形成的第 VIII 族金属和第 VIB 族金属的体相催化剂。

### 背景技术

不断增大的常规和操作压力产生了对于低硫含量和氮含量烃的需要。在催化剂存在下用氢处理烃的加氢处理是用于除去杂原子（例如硫和氮）的常规方法。

传统的加氢处理（即本领域普通技术人员已知的烃改质）催化剂通常在耐高温载体上含有第 VIB 金属和一种或多种第 VIII 族金属。加氢处理催化剂特别适用于加氢脱硫以及加氢脱氮，通常含有由金属如钴、镍、铁或其组合助催化的氧化铝上的钼或钨。当限于特定的加氢脱硫时，钴助催化的氧化铝上的钼催化剂是使用最广泛的，而对于加氢脱氮、部分的芳族饱和以及加氢脱硫，镍助催化的氧化铝上的钼催化剂是最广泛使用的。

PCT 公开 WO 00/41810 描述了包括如下体相催化剂颗粒的体相催化剂组合物，所述催化剂颗粒含有至少一种第 VIII 族金属和至少一种第 VIB 族金属（下文称为三金属体相催化剂），特别是基于镍/钼/钨的催化剂。所述三金属体相催化剂颗粒在如下工艺中制备，其中所述金属组分在质子液体存在下混合，其中一种或多种金属组分在整个工艺过程中至少部分地保持固态，即固-溶工艺（solid-solute process）。该

专利公开还在比较例中描述了用所述固溶工艺制备的包括一种第 VIII 族金属和唯一的一种第 VIB 族金属的双金属体相催化剂。

尽管 WO 00/41810 描述了多种范围的金属摩尔比，仅在高于 1.25 的金属摩尔比下获得的可接收的转化率。由于过高的金属摩尔比可能增加不必要的重量并且降低体相催化剂单位重量的活性，因而需要具有高活性和降低的金属摩尔比、即第 VIII 族助催化金属的量减少的体相催化剂。

### 发明概述

本发明涉及通过以下方法加氢处理烃原料，所述方法包括：在催化有效量的体相催化剂存在下，在催化转化条件下使所述原料与氢接触，所述体相金属催化剂包括含一种或多种第 VIB 族金属和一种或多种第 VIII 族金属的金属氧化物颗粒，所述体相金属催化剂通过以下方法制备：

(i) 在质子液体存在下，在反应混合物中混合一种或多种包括一种或多种第 VIII 族金属的第一化合物和一种或多种包括一种或多种第 VIB 族金属的第二化合物，其中第 VIII 族金属与第 VIB 族金属的摩尔比为约 0.1-约 5，和

(ii)使所述化合物在水热条件下反应，以形成金属氧化物颗粒。

意想不到地发现，通过使用水热合成条件，可在金属氧化物颗粒中实现低的第 VIII 族金属与第 VIB 族金属的金属摩尔比。这种低的金属摩尔比在大气条件下是非常难以实现的。同样，与在大气条件下由具有相同的第 VIII 族金属与第 VIB 族金属摩尔比的合成混合物得到的催化剂相比，得到具有改进的催化活性的催化剂，

在一个实施方式中，所述催化剂包括至少约 60 wt%的所述金属氧化物颗粒。在优选的实施方式中，所述体相催化剂是硫化的催化剂。

在一个实施方式中，所述质子液体是水，水热反应条件包括高于约 100°C 的反应温度和高于约 1 巴的反应压力。在另一个实施方式中，在低于约 375°C 的温度下，在合成后干燥/和/或热处理所述金属氧化物颗粒。优选，在整个合成反应中，所述一种或多种第一金属化合物和一种或多种第二金属化合物均至少部分地保持在固体状态下。

在一个实施方式中，第 VIII 族金属与第 VIB 族金属的摩尔比为约 0.2-约 1.5，优选约 0.2-约 1。在另一个实施方式中，反应混合物包括第 V 族金属，优选是铌。

在一个实施方式中，所述金属氧化物颗粒仅包括一种第 VIII 族金属，优选镍，和仅包括两种独立地选自第 VIB 族的金属，优选是钨和钼。在另一个实施方式中，所述金属氧化物颗粒仅包括一种第 VIII 族金属，优选镍，和仅包括一种第 VIB 族金属，优选是钨。

在一个实施方式中，该方法进一步包括形成含有硫和氮的至少一种的蒸气产物。在相关的实施方式中，从烃产物中分离所述蒸气产物，并使所述蒸气产物离开所述工艺。

在一个实施方式中，所述催化转化条件是可有效地至少部分转化分别有机结合为硫化氢的硫和有机结合为氨的氮的加氢处理条件。在相关的实施方式中，该方法进一步包括至少一种(i)氢化裂解和(ii)氢化所述烃原料。

在一个实施方式中，从所述工艺中导出烃产物用于贮存和/或进一步加工。例如，取决于产物的沸程，所述液体产物可用作(i)燃料油，如柴油，或(ii)润滑油如润滑油基础油。

## 发明详述

本发明将描述如下：第一部分将描述催化加氢处理，第二部分将

描述体相多金属加氢处理催化剂，第三部分将描述用于制备所述体相多金属催化剂的方法，第四部分将包括实施例。

### 第 I 部分-催化加氢处理

本发明涉及通过以下方法加氢处理烃原料，所述方法包括：在催化有效量的体相金属催化剂存在下，在催化转化条件下使所述原料与氢接触。所述体相金属催化剂包括一种或多种独立选自第 VIII 族的金属和一种或多种独立选自第 VIB 族的金属。在一个实施方式中，所述第 VIB 族金属组分选自钼、钨、及其混合物；所述第 VIII 族金属组分选自镍、钴、铁、及其混合物。所述金属组分（以氧化物计算）和体相金属颗粒形式构成催化剂的至少 60 wt%。在一个实施方式中，所述催化剂不是无定形的，即如通过 X-射线衍射证明的，所述催化剂至少表现出一些结晶度。

已经发现，这种催化剂可从烃原料中有效地除去氮和硫，并对于加氢处理含有氮和硫二者的原料特别有效。所述含烃原料和体相金属加氢处理催化剂的接触在在含氢处理气体的存在下发生，且反应段在有效的加氢处理条件下工作。所述含烃原料与体相金属加氢处理催化剂的接触产生至少一种含有比原料更少的氮、硫或二者的液态烃产物。

所述烃原料是包括氢和碳的材料，所述的氢和碳得自或衍生自粗石油、焦油砂、煤液化、页岩油和烃合成。烃原料包括沸点在从石脑油沸程至重质原料的范围内的原料，如柴油和渣油，还有衍生自费托工艺的那些。通常，所述原料的沸程为约 40°C-约 1000°C。适当原料的非限制性例子包括减压瓦斯油；馏出物包括石脑油、柴油、煤油、和喷气燃料；重质瓦斯油，提余液、润滑油、循环油、蜡质油等。

烃原料通常含有杂质如氮和硫，通常以有机结合的形式。原料氮含量范围基于所述原料的重量可为约 50 wppm-约 5000 wppm 的氮，或约 75 wppm-约 800 wppm 的氮，或约 100 wppm-约 700 wppm 的氮。所



述的氮以碱性和非碱性氮物质出现。碱性氮物质的例子包括喹啉和取代喹啉，非碱性氮物质的例子可包括咪唑和取代咪唑。

通常，原料的硫含量范围基于所述原料的重量为约 50 wppm-约 5 wppm，或者为约 100 wppm-约 5000 wppm，或约 100 wppm-约 3000 wppm。经如分离、萃取、加氢处理等在先处理的原料可含有明显更少的硫，例如 75 wppm-500 wppm。原料中的硫将通常作为有机结合的硫存在。即，作为硫化物如简单的脂族、环烃和芳族硫醇、硫化物、二-和多硫化物等。其他有机结合的硫化物包括杂环类硫化物，如噻吩、四氢噻吩、苯并噻吩和它们的更高同系物和类似物。所述原料还可含有烯烃和芳族烃，通常基于原料重量的芳族烃的含量范围为约 0.05 wt% -约 50 wt%。

在一个实施方式中，本发明涉及在催化剂存在下在催化加氢处理条件下，使原料与氢接触。所述氢可以是含氢处理气体的形式。术语“加氢处理”是指在氢存在下进行的催化工艺。该术语包括如下工艺，如：重质石油原料向较低沸点产物的转化；流出物沸程原料的氢化裂解；加氢处理各种石油原料的以除去杂原子如硫、氮和氧；不饱和烃的氢化；蜡的加氢异构化和/或催化脱蜡，特别是费-托蜡；重质烃的脱金属反应和开环反应。从而，“有效的加氢处理条件”认为是指选择获得加氢处理工艺的所需结果的那些条件。例如，有效的氢化异构化和/或催化脱蜡条件认为是指当选择其时可获得脱蜡得到所需产物的所需程度的那些条件。

在一个优选的实施方式中，有效的加氢处理条件是有效的氢化处理条件，即，有效用于至少一种(i)氢化或(ii)氢解的条件。通常，氢化处理条件将导致除去原料中的至少一部分杂原子，并氢化原料中的至少一部分芳烃。氢化处理条件的温度范围通常为约 100°C-约 450°C，优选约 200°C-约 370°C，更优选约 230°C-约 350°C。通常，重时空速("WHSV")的范围为约 0.05-约 20hr<sup>-1</sup>，优选为约 0.5-约 5hr<sup>-1</sup>。可使用任

何有效的压力，且压力范围通常为约 5-约 250 巴。氢气(H<sub>2</sub>)与油之比的范围通常为约 5-约 2000 NL/L。如本领域普通技术人员已知的，工艺条件可取决于原料沸程和物质形成而变。通常，随原料沸点提高，条件苛刻程度也将提高。下表用于说明对于各种原料的常见条件。

原料	通常的沸程℃	温度℃	压力, 巴	空 速 V/V/HR	H <sub>2</sub> 气 速 度 SCF/B
石脑油	25-210	100-370	10-60	0.5-10	100-2000
柴油	170-350	200-400	15-110	0.5-4	500-6000
重质瓦斯油	325-475	260-430	15-170	0.3-2	1000-6000
润滑油	290-550	200-450	6-120	0.2-5	100-10000
渣油	10-50% > 575	340-450	65-1100	0.1-1	2000-10000

所述工艺利用氢气或含氢处理气体。处理气体可包括基本纯的氢气，或者可以是通常在精炼氢气物流中发现的其它组分的混合物。优选所述处理气体含有极少、更优选不含硫化氢。处理气体的纯度至少应为约 50 体积%的氢，优选至少约 75 体积%的氢，更优选至少约 90 体积%的氢。所述的处理气体可以是纯或基本纯的氢气。

所述氢化处理在反应段 (reaction stage) 中发生。所述反应段可包括一个或多个反应器或反应区，其各自包括一个或多个相同或不同催化剂的催化剂床。至少一个床将含有本发明的体相金属催化剂。尽管可使用其它类型的催化剂床/反应器，优选固定床。所述其它类型的催化剂床包括流化床、沸腾床、浆态床和移动床。可在反应器之间、反应区之间、或相同反应器的催化剂床之间使用段间冷却或加热。可回收在加氢处理过程中产生的部分热量。在该热量回收不可行的情况下，可通过冷却作用如冷却水或空气、或通过使用氢骤冷物流进行常规冷却。以这种方式，可更容易地保持最优的反应温度。

## 第 II 部分-体相多金属催化剂

所述体相催化剂含有至少一种第 VIII 族金属和至少一种第 VIB 族

金属。催化剂的第 VIII 族金属与第 VIB 族金属的摩尔比可变化很大，例如为约 0.1-约 5。通常，用金属摩尔比为约 0.2-约 4 之间可得到良好的结果。在该范围内，两种不同的子范围较突出。在约 0.2-约 1 之间的金属摩尔比范围内，当所述第一和第二种金属化合物在大气压条件——即在大气压或接近大气压一下反应时，更难以得到良好的催化剂。良好和更好在本文中是指：比常规催化剂具有高或者更高的加氢脱硫或加氢脱氮活性的体相催化剂。

当在大气条件下，由含有第 VIII 族金属与第 VIB 族金属的摩尔比范围在约 0.2-约 1 之间的合成混合物制备所述体相金属催化剂时，有时 X 射线衍射 (“XRD”) 谱表现出大量不能识别的峰，可能是还未反应的原料。发现具有这种 XRD 图谱的催化剂失活。意想不到地发现，当在水热条件下，由含有第 VIII 族金属与第 VIB 族金属的摩尔比范围在约 0.2-约 1 之间的合成混合物制备所述体相金属催化剂时，仍可得到良好的体相催化剂。

优选，由含有如下的第 VIII 族金属与第 VIB 族金属摩尔比范围在的合成混合物制备所述体相金属催化剂，所述金属摩尔比大于约 0.3，优选大于约 0.4，更优选大于约 0.5，甚至更优选大于约 0.6，和最优选大于约 0.7。

当合成混合物中第 VIII 族金属与第 VIB 族金属的金属摩尔比大于约 1 时，可在大气反应条件下制备活性催化剂。然后，同样，在该金属摩尔比范围内，由具有相同的第 VIII 族金属与第 VIB 族金属摩尔比的合成混合物，水热条件产生比在大气条件下制备的体相催化剂具有更高活性的体相催化剂。与具有相同组成氮在大气条件下制备的催化剂相比，在水热条件下制得的体相催化剂优选具有提高至少约 10%、优选至少约 15%、更优选至少约 20%、甚至更优选至少约 25% 和最优选至少约 30% 的加氢脱硫活性（加氢脱硫活性如在下面在本发明实施例的说明中所述的标准实验中确定）。或者，在与在大气条件下制备

的体相催化剂相同的脱硫活性水平下，在水热条件下制备的体相催化剂的第 VIII 族金属与第 VIB 族金属的摩尔比降低至少约 10%、更优选至少约 15%、甚至更优选至少约 20%和最优选至少约 25%。

优选，所述体相催化剂包括这样的金属氧化物颗粒，所述金属氧化物颗粒仅包括一种第 VIII 族金属，优选钴或镍，和仅包括两种第 VIB 族金属，优选钨和钼。在另一个优选的实施方式中，所述体相催化剂包括这样的金属氧化物颗粒，所述金属氧化物颗粒仅包括一种第 VIII 族金属，优选镍，和仅包括一种第 VIB 族金属，优选钨。

在一个选择性实施方式中，本发明的体相催化剂包括第 V 族金属，优选铌。发现即使以相对少量的第 V 族金属也可获得活性的显著提高，所述第 V 族金属的量为约 0.1-约 10 摩尔%、优选约 0.1-约 7 摩尔%、更优选为约 0.1-约 5 摩尔%。仍在一个选择性实施方式中，本发明的体相催化剂包括第 V 族金属，优选铌，其量至少为约 0.1 并且小于约 10 摩尔%、优选小于 8 摩尔%、适宜的小于 7 摩尔%、如小于 5 摩尔%。

优选体相金属催化剂具有亚稳态的六方结构。在第 VIB 族金属是钨的情况下，该亚稳态的六方结构的 X 射线衍射图谱具有在约  $60^\circ$ -约  $65^\circ$ (衍射角  $2\theta$ )之间的反射和在约  $32^\circ$ -约  $36^\circ 2\theta$ 之间和在约  $50^\circ$ -约  $55^\circ 2\theta$ 之间的主反射。在第 VIB 族金属是钼的情况下，所述 X 射线衍射图谱表现出两个适度地良好分解 (well-resolved) 的反射，一个在约  $29^\circ$ -约  $31^\circ 2\theta$ 之间，另一个在约  $59^\circ$ -约  $61^\circ 2\theta$ 之间。尽管不希望受限于任何理论或模型，本发明的亚稳态六方相似乎表明了所述氧化体相催化剂的高催化活性，尽管没有发现严格的定量关系。优选其他晶体化合物在 X 射线衍射图谱中基本无反射，尽管可存在无定形相。然而，发现具有良好催化活性的催化剂通常具有的 X 射线衍射峰半峰全宽 (FWHM) 低于 2.5。

所述体相金属催化剂对于热处理敏感。因而，体相金属催化剂应在低于在该温度下发生转变为完全的晶体结构的温度下进行热处理。这适用于在用于加氢处理之前的体相催化剂的制备工艺中任何和所有热处理步骤。这尤其也适用于在混合和成型之后的成型体相催化剂颗粒的热处理。优选，所述体相催化剂在低于约 450°C 下热处理，更优选低于约 400°C，甚至更优选低于约 375°C，和最优选低于约 350°C。

所述体相金属催化剂的金属氧化物颗粒平均粒径范围优选为至少约 0.5  $\mu\text{m}$ ，更优选至少约 1  $\mu\text{m}$ ，最优选至少约 2  $\mu\text{m}$ ，但优选不大于约 5000  $\mu\text{m}$ ，更优选不大于约 1000  $\mu\text{m}$ ，甚至更优选不大于约 500  $\mu\text{m}$ ，和最优选不大于约 150  $\mu\text{m}$ 。甚至更优选，所述平均粒径位于约 1-约 150  $\mu\text{m}$ ，最优选约 2-约 150  $\mu\text{m}$  的范围内。优选在混合和成型之后，所述体相催化剂中金属氧化物颗粒的平均粒径基本保持不变。

与负载型催化剂不同，所述体相催化剂包括至少约 60 wt% 的金属氧化物颗粒（wt% 基于相对于体相催化剂总重的金属氧化物计算），所述负载型催化剂包括沉积在载体材料上的其量显著小于约 60 wt% 的金属氧化物。优选，所述体相金属催化剂包括至少约 70 wt%，更优选至少约 75 wt%，甚至更优选至少约 80 wt%，和最优选至少约 85 wt% 的金属氧化物颗粒，剩余的约 0-约 40 wt% 是选自粘合剂材料、常规加氢处理催化剂和裂化化合物的一种或多种材料。通常，在所述金属氧化物颗粒与粘合剂混合之后，使组合物成型，优选挤出，以形成成型的体相催化剂颗粒。本发明还涉及包括所述金属氧化物颗粒的成型体相催化剂颗粒。因而，在一个实施方式中，所述体相催化剂是成型颗粒的形式，例如通过挤出包括所述金属氧化物颗粒和约 0-约 40 wt%（相对于所述体相金属催化剂总重）的其它材料、特别是粘合剂材料的组合物而制得。体相催化剂与负载型催化剂的不同还在于其不包括预先形成的载体材料。所述金属氧化物不是沉积在预先形成的载体材料上，而是作为金属氧化物颗粒存在于成型的催化剂上。所述镍钨体相催化剂最优选是双金属的，即，基本上仅含有钨作为第 VIB 族金属，并优

选还仅含有镍作为第 VIII 族金属。

在一个实施方式中，所述体相催化剂，优选在混合和成型之后，通过 B.E.T.方法测得的 B.E.T.表面积至少为约  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更优选至少为  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ，最优选至少约  $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 。所述金属氧化物颗粒的平均孔直径（50%的孔体积低于所述直径，其它的 50%高于其）优选为约 3-约 25 nm，更优选为约 5-约 15 nm（通过  $\text{N}_2$  吸附法确定）。如通过  $\text{N}_2$  吸附法测定的，所述金属氧化物颗粒的总孔体积优选至少为约  $0.05 \text{ ml/g}$ ，更优选至少为约  $0.1 \text{ ml/g}$ 。

在一个实施方式中，所述体相催化剂的孔径分布，优选在混合和成型之后，大约与常规加氢处理催化剂的相同。更特别的，如通过氮气吸附法确定的，所述金属氧化物颗粒的平均孔直径优选为约 3-约 25 nm，如通过氮气吸附法确定的，孔体积为约  $0.05$ -约  $5 \text{ ml/g}$ ，更优选为约  $0.1$ -约  $4 \text{ ml/g}$ ，仍更优选为约  $0.1$ -约  $3 \text{ ml/g}$ ，最优选为约  $0.1$ -约  $2 \text{ ml/g}$ 。

通常，在混合和成型之后，所述体相催化剂以侧压强度(SCS)表示的机械强度至少为约  $1 \text{ lbs/mm}$ ，优选至少为约  $3 \text{ lbs/mm}$ （基于直径为约  $1$ -约  $2 \text{ mm}$  的挤出物测量）。可以通过将所述金属氧化物颗粒与足够量的粘合剂混合而充分提高所述体相催化剂的 SCS。

为得到具有高机械强度的催化剂组合物，希望本发明的催化剂组合物具有低的宏观孔隙度。优选，所述催化剂组合物小于约 30%的孔体积的孔直径高于约  $100 \text{ nm}$ （通过压汞法确定，接触角：约  $130^\circ$ ），更优选小于约 20%。

本发明还涉及硫化的体相催化剂，所述催化剂包括被硫化的本发明体相催化剂。通常，硫化的体相催化剂中所述金属硫化物颗粒的平均颗粒直径与上述金属氧化物颗粒的那些相同。

### 第 III 部分-制备体相多金属催化剂

本发明还涉及用于生产包括金属氧化物颗粒的体相金属催化剂的方法，所述金属氧化物颗粒含有一种或多种第 VIB 族金属和一种或多种第 VIII 族金属，通过以下方法制备所述体相金属催化剂：

(i) 在质子液体存在下，在反应混合物中混合一种或多种包括一种或多种第 VIII 族金属的第一化合物和一种或多种包括一种或多种第 VIB 族金属的第二化合物，其中第 VIII 族金属与第 VIB 族金属的摩尔比为约 0.1-约 5，和

(ii)使所述化合物在水热条件下反应，以形成金属氧化物颗粒。

所述方法任选还包括一个或多个以下工艺步骤：

(iii) 从所述反应混合物中分离金属氧化物颗粒，

(iv) 在混合和/或反应所述金属化合物之前、过程中或之后，将所述金属氧化物颗粒与 0.1-40 wt%的一种或多种选自粘合剂材料、常规加氢处理催化剂、裂化化合物、酸性添加剂或其混合物的材料混合，

(v) 喷雾干燥、（闪蒸）干燥、研磨、捏合、浆混合、干燥或湿混合、或其组合，

(vi) 成型，和

(vii) 干燥和/或热处理，和

(viii) 硫化。

现在将更详细地描述所述催化剂制备步骤。

步骤(i)

用于制备催化剂的质子液体可以是任何质子液体。代表性的例子

包括水、羧酸和醇如甲醇、乙醇或其混合物。优选的质子液体包括水的液体，如醇和水的混合物，更优选水。也可使用独立选择的质子液体。例如，可将金属化合物在乙醇中的悬浮液或溶液加入到另一种金属化合物的水悬浮体/溶液中。在一个实施方式中，选择不明显干扰反应的质子液体。

在一个实施方式中，所述第一和第二金属混合物在整个反应过程（固-固工艺）中均至少部分地保持固态。当质子液体是水时，在工艺中至少部分为固态的第 VIII 族金属和第 VIB 族金属化合物的溶解性通常小于约 0.05 mol/（100ml 水，18°C）。当质子液体是水时，在反应过程中至少部分为固态的适当的镍化合物包括、并且更优选主要由如下物质组成，所述物质包括：草酸盐、柠檬酸盐、碳酸盐、碱式碳酸盐、氢氧化物、钼酸盐、磷酸盐、钨酸盐、氧化物、或其混合物。碱式碳酸镍、氢氧化镍、碳酸镍、和其混合物是最优选的。通常，碱式碳酸镍中的氢氧根和碳酸根之间的摩尔比范围为约 0-约 4，优选约 0-约 2，更优选约 0-约 1，最优选约 0.1 -约 0.8。

在工艺过程中至少部分为固态的适当钨化合物包括：水溶性的钨化合物，如二氧化钨和三氧化钨、钨的硫化物（ $WS_2$  和  $WS_3$ ）、碳化钨、原钨酸( $H_2WO_4 \cdot H_2O$ )、氮化钨、钨酸铝（偏钨酸盐或者多钨酸盐）、磷钨酸铵、和其混合物。优选原钨酸和二氧化钨和三氧化钨。优选，在第一和第二金属化合物之间的反应是酸/碱反应，且所述第一或第二金属化合物是碱性固体，其他金属化合物是酸性固体化合物。

在一个实施方式中，所述第一和第二固体金属化合物基本不含氮原子（优选不含），并至少部分地再次利用在步骤 iii) 中从反应过的金属氧化物颗粒中分离出的质子液体，以形成步骤 i) 中的浆体。最优选，在该工艺中，所述第一金属化合物是（碱式）碳酸镍，第二金属化合物是氧化钨或钨酸。



由于若干原因，该方法是用于催化剂的经济生产的最佳方法。除所述金属化合物不含氮原子外，所述反应还无需向反应混合物中加入氨，同样例如在 WO2004/073859 中，因此所述工艺完全不含氮原子。在重复再循环的质子液体中，不存在外来离子如铵和/或硝酸根的积聚，并且无需严格洗涤分离得到的氧化物颗粒，因为贵金属的损失减少而环境风险更小，并且不存在由于硝酸铵盐形成产生的危险。

优选所述催化剂是双金属的，更优选是镍钨催化剂。双金属催化剂在若干方面是有利的。这种优点的非限制性例子包括：反应步骤中的化学机理更简单，因为仅存在一种第 VIB 族金属，因而在反应后再次利用分离液体时，可不存在第 VIB 族金属的组成变化；在其中所述化合物在整个反应过程中至少部分地保持固态的实施方式中，溶解于质子液体中的金属的量小，从而损失较小；废弃的双金属催化剂比含若干种第 VIII 族或第 VIB 族金属的催化剂更容易再次利用金属组分，因为无需分离两种第 VIII 族金属或两种第 VIB 族金属，这是非常困难的。

为得到具有高催化活性的最终催化剂组合物，优选所述第一和第二固体金属化合物是多孔金属化合物。对于第一金属化合物，优选碱式碳酸镍，表面积(SA)  $SA > 220 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔体积  $pV > 0.29 \text{ cm}^3/\text{g}$  (通过氮吸附法测定)，和平均孔径  $MPD > 3.8 \text{ nm}$  (通过氮吸附法测定)，对于第二金属化合物，优选钨酸， $SA > 19 \text{ m}^2/\text{g}$ ， $pV > 0.04 \text{ cm}^3/\text{g}$  (通过氮吸附法测定)，和  $MPD > 6.1 \text{ nm}$  (通过氮吸附法测定)。希望这些金属化合物的总孔体积和孔径分布类似于常规加氢处理催化剂的那些。优选，如通过汞或水孔隙度测定确定的，孔体积为约 0.05-约 5 ml/g，优选约 0.05-约 4 ml/g，更优选约 0.05-约 3 ml/g，最优选约 0.05-约 2 ml/g。此外，如通过 B.E.T.方法测定的，表面积优选至少为约  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更优选至少  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ ，最优选至少约  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

所述第一和第二固体金属化合物的平均粒径范围优选为至少约

0.5  $\mu\text{m}$ ，更优选为至少约 1  $\mu\text{m}$ ，最优选为至少 2  $\mu\text{m}$ ，但优选不大于约 5000  $\mu\text{m}$ ，优选不大于约 1000  $\mu\text{m}$ ，甚至更优选不大于约 500  $\mu\text{m}$ ，最优选不大于约 150  $\mu\text{m}$ 。甚至更优选，所述平均粒径范围为约 1-约 150  $\mu\text{m}$ ，最优选为 2-150  $\mu\text{m}$ 。通常，金属化合物的粒径越小，它们的反应性越高。从而，粒径低于优选的最低限度的金属化合物原则上是本发明优选的实施方式。然而，为健康、安全性和环保的原因，处理这种小颗粒需要特别小心。

用于合成中的第 VIII 族金属与第 VIB 族金属的摩尔比可变化很大，例如为约 0.1-约 5。通常，第 VIII 族金属与第 VIB 族金属摩尔比为约 0.2-约 4 之间可得到良好的结果。优选由含有第 VIII 族金属与第 VIB 族金属摩尔比大于约 0.3、优选大于约 0.4、更优选大于约 0.5、甚至更优选大于约 0.6、和最优选大于约 0.7 的合成混合物制备所述体相金属催化剂。然而，过高的第 VIII 族金属与第 VIB 族金属摩尔比不是优选的，因为这可能导致镍化合物反应不完全。从而，优选在体相催化剂中第 VIII 族金属与第 VIB 族金属的摩尔比低于约 2，更优选低于约 1.5。

#### 步骤(ii)

使反应混合物经水热条件作用。在本发明上下文中，水热条件是其中反应混合物被加热至高于反应混合物中使用的质子液体的大气沸点的温度的条件。通常，这通过在密封反应容器内在自生压力（即无外加压力）下实现。在合成条件下，自生压力通常高于大气压，即高于 1 巴。

当所述质子液体是水时，在水热条件下、在高于约 100°C 的反应温度和高于约 1 巴的压力下进行反应。优选在高压釜内在自生压力下和如下温度下进行所述反应，所述温度为约 105°C-约 180°C，如约 110°C-约 170°C，更优选约 120°C-约 160°C，甚至更优选约 140°C-约 160°C。在一个实施方式中，可用微波辐射加热所述反应混合物。

选择足够长的反应时间，以使反应充分完成。当分离的金属氧化物颗粒的 X-射线衍射谱图不显示出反映未反应的起始化合物时，反应完成。通常，反应进行的时间至少为约 2 小时，优选至少约 4 小时，更优选至少约 6 小时，最优选至少约 8 小时。

例如，在其中体相催化剂是双金属 NiW 催化剂的实施方式中，所述催化剂具有亚稳态的六方结构，所述结构的 X 射线衍射图谱具有在约  $60^\circ$ -约  $65^\circ 2\theta$ （衍射角  $2\theta$ ）之间的单个反射，在约  $32^\circ$ -约  $36^\circ 2\theta$  之间和在约  $50^\circ$ -约  $55^\circ 2\theta$  之间（利用铜阳极）的主反射。所述 X 射线粉末衍射图谱表示密排六方(cph)氧晶格，其中镍和钨几乎无规分布在氧晶格的八面腔上，所述氧晶格其中 a 和 b 轴的长度相应于 cph 结构中相同晶格内两个相邻氧原子之间的距离，且其中 c 轴的长度是 cph 结构中两个连续层之间距离的两倍。优选，在 X 射线衍射图谱中基本不存在其它结晶化合物的反射，尽管也可存在无定形相。尽管不希望受限于任何理论或模型，本发明的亚稳态六方相似乎表明了所述氧化体相催化剂的高催化活性。所述体相催化剂中亚稳态六方 NiWO<sub>4</sub> 相的晶体结构具有以下晶格参数  $a=2.92\text{\AA}$ ,  $b=2.93\text{\AA}$ , 和  $c=4.64\text{\AA}$ , 所有均为  $\pm 0.02\text{\AA}$ 。

在高温下，所述六方相转变成为“规则的”正交晶 NiWO<sub>4</sub>，这可以通过与标准粉末衍射数据库 JCPDS-ICDD PDF card 15-0755 或 72-1189 或 72-0480 比较而确定，其中被列为“镍钨氧化物”。根据本发明制备的体相双金属催化剂的 X 射线衍射图谱通常类似于现有技术中在 WO 00/41810 中所述的三金属 Ni/Mo/W 体相催化剂的 X 射线衍射图谱，不同之处在于现有技术的衍射图谱在约  $60^\circ$ -约  $65^\circ 2\theta$  之间表现出两个峰（双峰 Q），而本发明镍钨催化剂的亚稳态六方相结构在约  $63^\circ$ -约  $64^\circ 2\theta$  之间表现出单反射。

与 NiMo 体相催化剂类似，本发明的催化剂具有与亚稳态六方相

的存在有关高活性，所述亚稳态六方相主反射的半峰全宽[FWHM] 小于  $2.5^\circ$ ，与无定形的常规体相 NiMo 催化剂不同。

通常，在反应步骤中反应混合物保持在其原本的 pH 下。如 WO 2004/073859 所述，其中加入铵化合物，尽管不要求，但可加入碱性物质以增大 pH。pH 的范围优选为约 0-约 12，更优选为约 3-约 9，甚至更优选为约 5-约 8。质子液体的量并不是关键的，但在另一方面，应适宜地选择足够高的量以获得可被搅拌的浆体，并且在另一方面应适宜地选择足够低的量以避免产生不必要的废弃液体。

在上文体相催化剂的描述中更详细地说明了对于体相催化剂的性能而言重要的参数，特别是反应温度和压力、金属摩尔比、水热反应条件和反应时间。

#### 步骤(iii)

在所述反应步骤之后，如果需要，可将得到的金属氧化物颗粒从液体中分离出来，例如，通过过滤或喷雾干燥。在一个选择性的实施方式中，使用少量的质子液体以使得无需从固体反应产物中分离液体。在任选与如下面所述的其他材料混合之后，湿的反应产物可直接成型，然后干燥。原则上，可使用任何固液分离方法以分离金属氧化物颗粒。可在与其他材料混合之前或之后进行所述分离。在固液分离之后，任选可包括洗涤步骤。此外，可在任选的固液分离和干燥步骤之后、在与其他材料混合之前，热处理所述体相催化剂。

#### 步骤(iv)

如果需要，可在它们的分离之后、在上述金属氧化物颗粒的制备过程中加入其他材料，或将其他材料加入至所述金属氧化物颗粒中，所述其他材料选自粘合剂材料、常规加氢处理催化剂、裂化化合物或其混合物。优选，在制备所述金属氧化物颗粒之后和分离步骤之前，将这类其他材料加入至所述浆体中，但在任何情况下均应在成型步骤

之前加入。多数情况在混合/捏合步骤中从液体中分离之后加入。其他可与催化剂中的金属氧化物颗粒混合的其他材料的例子记载于 WO 00/41810 中。

在所有上述的工艺中，术语“混合所述体相催化剂和材料”是指将所述材料加入体相催化剂中，或反之亦然，并得到混合的组合物。优选在液体存在下进行混合（“湿混”）。这改进了最终催化剂组合物的机械强度。

将所述金属氧化物颗粒与所述其他材料混合和/或在金属氧化物颗粒的制备过程中引入所述材料，产生了体相催化剂特别高的机械强度，特别是如果所述金属氧化物颗粒的平均粒径范围为至少约 0.5  $\mu\text{m}$ 、更优选至少约 1  $\mu\text{m}$ 、最优选至少约 2  $\mu\text{m}$ 、但优选不大于约 5000  $\mu\text{m}$ 、更优选不大于约 1000  $\mu\text{m}$ 、甚至更优选不大于 500  $\mu\text{m}$  和最优选不大于约 150  $\mu\text{m}$  的情况下。甚至更优选，所述平均粒径范围为约 1-约 150  $\mu\text{m}$ ，最优选为约 2-约 150  $\mu\text{m}$ 。

所述金属氧化物颗粒与材料的混合使得金属氧化物颗粒埋入该材料中，或反之亦然。通常，在得到的体相催化剂中基本保持金属氧化物颗粒的形态。

应用的粘合剂材料可以是常规用作加氢处理催化剂中的粘合剂的任何材料。例子有二氧化硅，二氧化硅-氧化铝，如常规的二氧化硅-氧化铝、二氧化硅涂覆的氧化铝和氧化铝涂覆的二氧化硅，氧化铝如（拟薄）水铝石、或水铝矿，二氧化钛、二氧化钛涂覆的氧化铝，氧化锆，阳离子粘土或阴离子粘土如皂石、膨润土、高岭土、海泡石或水滑石，或其混合物。优选的粘合剂是二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化铝、二氧化钛、二氧化钛涂覆的氧化铝、氧化锆、膨润土或其混合物。这些粘合剂可原样应用或在胶溶后应用。

### 步骤(v)

所述任选包括任何上述其他材料的浆体可进行喷雾干燥、(闪蒸)干燥、研磨、捏合、浆混合、干燥或湿混合、或其组合,优选湿混和捏合或浆混合和喷雾干燥的组合。可在加入(如果有的话)上述任何(其他)材料之前或之后、固液分离之后、热处理之前或之后、和再次湿化之后使用这些方法。

### 步骤(vi)

如果需要,任选与任何上述其他材料混合的金属氧化物颗粒可任选在应用步骤(ii)之后成型。成型包括挤出、粒化、成球和/或喷雾干燥。可加入任何常规用于促进成型的添加剂。这些添加剂可包括:硬脂酸铝、表面活性剂、石墨、淀粉、甲基纤维素、膨润土、聚乙二醇、聚环氧乙烷、或其混合物。如果所述成型包括挤出、成球和/或喷雾干燥,优选在液体如水存在下进行所述成型步骤。优选,对于挤出和/或成球,以灼烧减量(LOI)表示的成型混合物中的液体量范围为约20-约80%。

用于本发明的体相金属加氢处理催化剂可被形成为许多不同的形状。适当形状的非限制性例子包括粉末、球、圆柱体、环、和对称或不对称的多叶片(polylobe),例如三-和四叶(quadrulobe)。由挤出、成球或粒化得到的颗粒的直径范围通常为约0.2-约10mm,并且它们的长度范围同样在约0.5-约20mm内。这些颗粒通常是优选的。包括那些例如来自喷雾干燥的粉末通常具有的平均粒径范围为约1  $\mu\text{m}$  -约100  $\mu\text{m}$ ,但也可以偏离这些常用范围。

### 步骤(vii)

在任选的干燥步骤之后,如果需要,可优选在高于约100°C下热处理得到的成型催化剂组合物。然而,热处理对于本发明的工艺不是必须的。如上所述,所述体相催化剂具有温度敏感的亚稳态六方相,其容易转变为晶体结构,优选在低于发生这种向完全的晶体结构转变(即不是所需相,如密排六方相)的温度的温度下热处理,优选低于约

450°C, 更优选低于约 400°C, 甚至更优选低于 375°C, 最优选甚至低于约 350°C。该热处理通常在混合和成型之后的最终体相催化剂上进行。热处理的时间可在约 0.5-约 48 小时内变化, 并在惰性气体如氮气中进行, 或在含氧气体如空气或纯氧气中进行。所述热处理可以在水蒸气存在下进行。

#### 步骤(viii)

本发明的方法还可包括硫化步骤。通常直接在制备所述金属氧化物颗粒或在进一步的工艺步骤(iii)-(vii)任何一个之后, 最优选在形成成型的体相催化剂之后, 通过使所述体相催化剂与含硫化合物接触而进行硫化, 所述含硫化合物如元素态硫、硫化氢、DMDS 或无机或有机多硫化物。可以任何有效制备硫化物形式的催化剂的方式实现催化剂的硫化, 包括常规的硫化方法。例如, 可使催化剂与一种或多种硫化物接触, 如含硫液体。这种液体可以是硫组分的液体形式。它还可以是硫化合物的溶液。对于元素态硫, 可通过熔解或升华将硫引入催化剂内。还可通过使其与含硫气体如  $H_2S$  接触, 而硫化气相中的产物。最后, 还可通过使其与含硫烃原料接触而硫化所述催化剂, 例如, 经含硫化合物如二甲基二硫(DMDS)示踪的烃原料。取决于使用的方法, 可原位和/或非原位进行硫化, 即使催化剂和含硫化合物接触。使产物与气态硫组分如  $H_2S$  接触可原位或非原位进行。使产物和含硫烃原料接触优选在原位进行。如上所述, 使催化剂和元素态硫、或与液体、或溶解的硫化合物接触通常将在非原位进行。然而在该情况下, 可能希望使所述含硫材料经由氢活化的步骤作用。由氢活化可在非原位或原位进行。应注意, 在本说明书的上下文中, 表述原位是指在这样的单元中进行的工艺, 在该单元中催化剂将最终用于烃原料的加氢处理。反之, 非原位是指不在这种单元内进行的工艺。优选非原位和原位硫化所述催化剂组合物。

在一个本发明优选的工艺中, 包括以下制备本发明体相催化剂的连续工艺步骤: 如上所述在带有质子液体的浆体中使第一和第二化合

物接触并反应，将得到的金属氧化物颗粒与例如粘合剂浆混合，通过过滤分离所述颗粒，将滤饼与如粘合剂的材料湿混合、捏合、挤出、干燥、煅烧并硫化。

所述催化剂的特征在于使用如下的方法：

#### (A) 侧压强度的测定

首先，测量例如挤出颗粒的长度，然后通过可移动的活塞使挤出颗粒经压缩载荷(25 lbs, 8.6 秒内)作用。测量压碎颗粒所需的力。用至少 40 个挤出颗粒重复该步骤，并计算每单位长度(mm)的力(lbs)的平均值。所述方法优选应用于长度不超出 7mm 的成型颗粒。

#### (B) 孔隙度

如 Paul A. Webb and Clyde Orr, "Analytical Methods in Fine Particle Technology", Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, USA, 1977, ISBN 0-9656783-0-X 中所述，进行 N<sub>2</sub> 吸附法测量。其中提到的平均颗粒直径 MPD，我们是指根据如 P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda; The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, J. Am. Chem. Soc. (1951), 73, 373-380 公开的 BJH 方法，从氮气吸附等温线的吸附分支提取的孔径分布。通过 BET 方法确定总表面积：S. Brunauer, P.H. Emmett and E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, J. Am. Chem. Soc. (1938), 60, 309-319。

通过例如 Paul A. Webb and Clyde Orr, "Analytical Methods in Fine Particle Technology", Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, USA, 1977, ISBN 0-9656783-0-X 中所述的水银(Hg)孔隙度测定法进行宏观孔体积的测定，通常对于具有 60nm 或更高孔直径的孔进行。使用的接触角为 140 度。



### (C) 加入的固体金属化合物的量

(i) 定性测定：如果所述金属化合物以直径大于可见光波长的颗粒形式存在，至少可通过目测容易地检测本发明工艺过程中固体金属化合物的存在。当然，也可使用技术人员已知的方法如准弹性光散射(QELS)或接近向前散射，用于检验在本发明工艺过程中不存在所有金属均处于溶解状态的时间点。还利用光散射（接近向前散射）测定平均粒径。

(ii) 定量测定：如果将至少部分以固态加入的金属化合物作为悬浮液加入，在本发明工艺过程中加入的固体金属化合物的量可通过以下方法确定，即，在加入过程中应用的条件（温度、pH、压力、液体量）下通过过滤待加入的悬浮体，而使得所有悬浮体中含有的固体材料作为固体滤饼被收集。从所述固态且干燥的滤饼重量，可通过标准方法确定固体金属化合物的重量。当然，如果除固体金属化合物外，滤饼中还可能存在其他固体化合物如固体粘合剂，必须从所述固态且干燥的滤饼重量中减去该固态且干燥的粘合剂的重量。滤饼中固体金属化合物的量还可通过标准方法确定，如原子吸收光谱(AAS)、XRF、湿化学分析或 ICP。

如果至少以部分的固态形式加入的金属化合物以湿态或干态被加入，通常无法进行过滤。在该情况下，认为固体金属化合物的重量等于相应的初始使用的金属化合物的重量，基于干燥状态。所有金属化合物的总重是所有初始使用的金属化合物的基于干燥状态的量，作为金属氧化物计算。

### (D) X 射线表征半峰全宽

所述氧化物催化剂的表征半峰全宽(FWHM)基于催化剂的 X 射线衍射图谱测定。表征半峰全宽是在  $2\theta = 53.6^\circ (\pm 0.7^\circ)$  和  $2\theta = 35^\circ (\pm 0.7^\circ)$  下，峰的半峰全宽（关于  $2\theta$  散射角）。为测定 X 射线衍射图谱，可使用配备有石墨单色器的标准粉末衍射仪（如 Philips PW1050）。可选择

例如如下的测量条件: X 射线发生器设置: 40 kV 和 40 mA; 波长 1.5418 埃; 发散和防散射狭缝:  $\sqrt{20}$  (可变); 探测器狭缝: 0.6 mm; 步长: 0.05 ( $^{\circ}2\theta$ ); 时间/步: 2 秒。如所讨论的, 所述体相催化剂至少具有部分的六方结构, 通过 X 射线衍射图谱表征为在约 58 和约 65 $^{\circ}$ 之间具有单反射, 并且在约 35 和约 53 $^{\circ}$ 之间具有主反射。X 射线衍射图谱中主反射的半峰全宽(FWHM) 小于约 2.5 $^{\circ}$ 。

#### 第 IV 部分-实施例

将通过如下所述的实施例进一步说明本发明。R3 是指其中在反应过程中, 第一和第二金属化合物至少部分地固化的反应工艺。R2 是指其中在反应过程中, 第一和第二金属化合物至少部分地固化的反应路径; 如果在合成混合物中存在多于两种的金属, 不同于第一和第二金属化合物的金属在反应过程中可至少部分是固态的或溶解。R1 是指在反应过程中其中所有的金属组分均溶解于悬浮介质中的工艺。在大气条件下进行所述反应, 除提到 HT 的情况外, 其是指催化剂合成在水热条件下进行。CBD 是指催化剂的压实堆积密度。在表 6 中给出柴油的加氢处理实验结果, 其中 RVA 和 RWA 分别是相对体积活性和相对重量活性, 基于反应器中负载的催化剂总量。HDN 指氢化脱氮, HDS 指氢化脱硫。利用两种不同的温度和压力条件 1 和 2 进行实验。后缀 1 或 2 (例如在 RWA1 和 RWA2 中) 分别是指实验条件 1 和 2。RWA HDN1 结果没有给出, 因为在反应产物中的氮含量均过低以致测量不准确, 并且样品之间的差异过小, 从而无法识别样品之间催化活性的不同。此外, 测定加氢处理之后残留的氮和硫的含量, 并在表 6 中的 S1, S2 和 N1 栏给出。在所述实验中, 使用标记为 D1, D2 和 D3 的不同柴油实验方法。在实验条件 D1, D2 和 D3 下得到的参比催化剂 Ref 1 和 Ref 2 的 RWA/RVA 值分别任意定义为 100。对于在相同条件下进行的各系列实验, 所有其他的 RWA/RVA 值均相对于这些参比催化剂计算。

参比催化剂 1 (Ref 1 : Nil -Mo0.5-W0.5 R3 90 $^{\circ}$ C)

将 14.4 g 的  $\text{MoO}_3$  (0.1 摩尔 Mo, ex. Aldrich)和 25.0 g 的钨酸  $\text{H}_2\text{WO}_4$  (0.1 摩尔 W, ex. Aldrich)在 800 ml 水中浆化(悬浮液 A), 并加热至  $90^\circ\text{C}$ 。将 25.3 g 的碱式碳酸镍  $2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.2 摩尔的 Ni, ex. Aldrich)悬浮在 200 ml 水中并加热至  $90^\circ\text{C}$  (悬浮液 B)。在该实施例和其他实施例中使用的碱式碳酸镍的 B. E .T.表面积为  $239\text{ m}^2/\text{g}$ 。在 60 分钟内将悬浮液 B 加入悬浮液 A 中, 并将得到的混合物在  $90^\circ\text{C}$  下连续搅拌保持 16 小时的周期(过夜)。在该时间结束时, 过滤所述悬浮液。收率高于 98% (基于所有被转化为它们的氧化物的金属组分的计算重量)。得到的滤饼与 10 wt%的粘合剂(基于催化剂组合物的总重)湿混合。调整所述混合物中的水含量以得到可挤出的混合物, 并随后挤出所述混合物。在  $120^\circ\text{C}$  下干燥得到的固体 16 小时(过夜)并在  $300^\circ\text{C}$  下煅烧 1 小时。硫化催化剂并利用柴油实验方法(Diesel test procedures) D1 和 D2 的方法测试。

#### 实施例 I (Ni0.75-W1 R3 HT $150^\circ\text{C}$ )

以类似于参比催化剂 1 中所述的方式制备 Ni/W 摩尔比为 0.75: 1 的催化剂, 除在  $150^\circ\text{C}$  的反应温度下在高压釜内在自生压力下进行反应外, 并且反应时间约 6 小时。将 1.76 g 的碳酸镍(0.015 摩尔的 Ni)和 4.99 克的钨酸(0.02 摩尔 W)加入 100cc 的水中。将悬浮液放入 275cc 总体积的密封 Weflon™容器内, 并以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  加热至  $150^\circ\text{C}$ , 并连续搅拌保持在该温度下 6 小时。将样品冷却至室温, 并过滤固体和在  $120^\circ\text{C}$  下干燥过夜。造粒得到的材料, 压碎粒子并筛分分离 40-60 目的部分。然后硫化所述材料, 并利用柴油实验方法 D1 的方法测试。

#### 实施例 II (Ni1-W1 R3 HT $150^\circ\text{C}$ )

如参比催化剂 1 中所述制备催化剂, 除仅应用一种第 VIB 金属组分外, 并且在  $150^\circ\text{C}$  的反应温度下在高压釜内在自生压力下进行反应。将 2.35 g 的碳酸镍(0.02 摩尔 Ni)和 4.99 克的钨酸(0.02 摩尔 W)加入 100cc 的水中。将悬浮液放入 275cc 总体积的密封 Weflon™容器内, 并以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  加热至  $150^\circ\text{C}$ , 并连续搅拌在该温度下保持 6 小时。将样

品冷却至室温，并过滤固体和在 120°C 下干燥过夜。造粒得到的材料，压碎粒子并筛分分离 40-60 目的部分。然后硫化所述材料，并利用柴油实验方法 D1 的方法测试。

#### 实施例 III(Ni<sub>0.5</sub>-W<sub>1</sub> R<sub>3</sub> HT 150°C)

如实施例 II 中所述制备催化剂，除 Ni/W 摩尔比为 0.5: 1 外。将 1.17 g 的碳酸镍(0.01 摩尔 Ni)和 4.99 克的钨酸(0.02 摩尔 W)加入 100cc 的水中。将悬浮液放入 275cc 总体积的密封 Weflon™容器内，并以 10°C/min 加热至 150°C，并连续搅拌在该温度下保持 6 小时。将样品冷却至室温，并过滤固体和在 120°C 下干燥过夜。如参比实施例 1 所述，将得到的材料与 10wt%的粘合剂湿混合、挤出、干燥、煅烧和硫化，并利用柴油实验方法 D2 测试。

#### 实施例 IV (Ni<sub>0.5</sub> - W<sub>0.975</sub> - Nb<sub>0.025</sub> R<sub>3</sub> HT 150°C)

如实施例 III 中所述制备催化剂，除加入铌和 Ni/W/Nb 的摩尔比为 0.5:0.975:0.025 外。将 1.17 g 的碳酸镍(0.01 摩尔 Ni)和 4.87 克的钨酸(0.0195 摩尔 W)和 0.08g 的铌酸(0.0005 摩尔 Nb) (ex. CBBM Industries) 加入 100cc 的水中。将悬浮液放入 275cc 总体积的密封 Weflon™容器内，并以 10°C/min 加热至 150°C，并连续搅拌在该温度下保持 6 小时。将样品冷却至室温，并过滤固体和在 120°C 下干燥过夜。如参比实施例 1 所述，将得到的材料挤出（与 10wt%的粘合剂）、干燥、煅烧和硫化，并利用柴油实验方法 D2 测试。

#### 实施例 V (Ni<sub>1</sub> - Mo<sub>0.5</sub> - W<sub>0.5</sub> R<sub>3</sub> HT 150°C)

以 Ni/Mo/W 摩尔比为 1:0.5:0.5 制备催化剂。将 2.35g 的碳酸镍(0.02 摩尔 Ni)和 2.5 克的钨酸(0.01 摩尔 W)和 1.44g 的 MoO<sub>3</sub>(0.01 摩尔 Mo) 加入 100cc 的水中。将悬浮液放入 275cc 总体积的密封 Weflon™容器内，并以 10°C/min 加热至 150°C，并连续搅拌在该温度下在自生压力下保持 6 小时。将样品冷却至室温，并过滤固体和在 120°C 下干燥过夜。造粒得到的材料，压碎粒子并筛分分离 40-60 目的部分。然后硫化所述

催化剂，并利用柴油实验方法 D2 测试。

#### 参比催化剂 2 (Ref 2: Ni1- W0.5 - Mo0.5 R3 95°C)

将 188 g 的碱式碳酸镍  $2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1.6 摩尔的 Ni) 悬浮在 8000 ml 水中，并加热得到的浆体至 60°C。随后加入 115.2 的  $\text{MoO}_3$  (0.8 摩尔 Mo) 和 200 g 的钨酸  $\text{H}_2\text{WO}_4$  (0.8 摩尔 W)，加热得到的浆体至 95°C，并在该温度下连续搅拌保持约 24 小时的周期。在该时间结束时，过滤所述悬浮液。得到的滤饼与 10 wt% 的粘合剂（基于催化剂组合物的总重）湿混合。调整所述混合物中的水含量以得到可挤出的混合物，并随后挤出所述混合物。在 120°C 下干燥得到的固体 16 小时（过夜）并在 300°C 下煅烧 1 小时。压碎挤出物并筛分离 40-60 目的部分。然后硫化所述材料，并利用柴油实验方法 D3 测试。

#### 实施例 VI (Ni1-W1 R3 90°C)

将 50.0 g 的钨酸  $\text{H}_2\text{WO}_4$  (0.2 摩尔 W) 和 23.5g 的碱式碳酸镍  $2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.2 摩尔的 Ni) 浆化在 1 升水中。并加热 2 种固体的悬浮液至 90°C，并在该温度下连续搅拌保持 20 小时的周期（过夜）。在该时间结束时，过滤所述悬浮液。在 120°C 下干燥得到的固体 16 小时（过夜）。造粒得到的固体，压碎粒子并筛分分离 40-60 目的部分。然后在 300°C 下煅烧所述材料 1 小时。然后硫化所述材料，并利用柴油实验方法 D3 测试。

#### 实施例 VII (Ni1 - W1 R3 HT 125°C)

在 125°C 的反应温度，在自生压力下在用微波辐射加热的高压釜反应器内制备所述催化剂，反应时间约 6 小时。将 2.35g 的碳酸镍 (0.02 摩尔的 Ni) 和 4.99g 的钨酸 (0.02 摩尔 W) 加入 100cc 水中。将悬浮液放入 275cc 总体积的密封 Weflon™ 容器内，并以 10°C/min 用微波辐射加热至 125°C，并在自生压力下连续搅拌在该温度下保持 6 小时。将样品冷却至室温，并过滤固体和在 120°C 下干燥过夜。造粒得到的材料，压碎粒子并筛分分离 40-60 目的部分。然后在 300°C 下煅烧所述材料 1 小时。

然后硫化所述材料，并利用柴油实验方法 D3 测试。

#### 实施例 VIII (Ni1 - W1 R3 HT 150°C)

在 150°C 的反应温度，在自生压力下在用微波辐射加热的高压釜反应器内制备所述催化剂，反应时间约 6 小时。将 2.35g 的碳酸镍 (0.02 摩尔的 Ni) 和 4.99g 的钨酸(0.02 摩尔 W)加入 100cc 水中。将悬浮液放入 275cc 总体积的密封 Weflon™容器内，并以 10°C/min 用微波辐射加热至 150°C，并在自生压力下连续搅拌在该温度下保持 6 小时。将样品冷却至室温，并过滤固体和在 120°C 下干燥过夜。造粒得到的材料，压碎粒子并筛分分离 40-60 目的部分。然后在 300°C 下煅烧所述材料 1 小时。然后硫化所述材料，并利用柴油实验方法 D3 测试。

#### 实施例 IX (Ni1 - W1 R3 HT 175°C)

在 175°C 的反应温度，在自生压力下在用微波辐射加热的高压釜反应器内制备所述催化剂，反应时间约 6 小时。将 2.35g 的碳酸镍 (0.02 摩尔的 Ni) 和 4.99g 的钨酸(0.02 摩尔 W)加入 100cc 水中。将悬浮液放入 275cc 总体积的密封 Weflon™容器内，并以 10°C/min 加热至 175°C，并连续搅拌在该温度下保持 6 小时。将样品冷却至室温，并过滤固体和在 120°C 下干燥过夜。造粒得到的材料，压碎粒子并筛分分离 40-60 目的部分。然后在 300°C 下煅烧所述材料 1 小时。然后硫化所述材料，并利用柴油实验方法 D3 测试。

#### 实施例 X (Ni1 - W 0.975 - Nb 0.025 R3 90°C)

将 48.7 g 的钨酸  $H_2WO_4$  (0.195 摩尔 W)与 23.5g 的碱式碳酸镍  $2NiCO_3 \cdot 3Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$  (0.2 摩尔的 Ni)和 0.8 克铌酸(0.005 摩尔 Nb)一起浆化在 1 升水中。并加热 3 种固体的悬浮液至 90°C，并在该温度下连续搅拌保持 20 小时的周期（过夜）。在该时间结束时，过滤所述悬浮液。在 120°C 下干燥得到的固体 16 小时（过夜）。造粒得到的固体，压碎粒子并筛分分离 40-60 目的部分。然后在 300°C 下煅烧所述材料 1 小时。然后硫化所述材料，并利用柴油实验方法 D3 测试。

### 实施例 XI (Ni1 - W0.95 - Nb 0.05 R3 90°C)

将 47.4g 的钨酸  $H_2WO_4$  (0.19 摩尔 W)与 23.5g 的碱式碳酸镍  $2NiCO_3 \cdot 3Ni(OH)_2 \cdot 4 H_2O$  (0.2 摩尔的 Ni)和 1.6 克铌酸(0.01 摩尔 Nb)一起浆化在 1 升水中。并加热 3 种固体的悬浮液至 90°C，并在该温度下连续搅拌保持 20 小时的周期（过夜）。在该时间结束时，过滤所述悬浮液。在 120°C 下干燥得到的固体 16 小时（过夜）。造粒得到的固体，压碎粒子并筛分分离 40-60 目的部分。然后在 300°C 下煅烧所述材料 1 小时。然后硫化所述材料，并利用柴油实验方法 D3 测试。

### 实施例 XII (Ni1 W0.925 Nb 0.075 R3 90°C)

将 46.2g 的钨酸  $H_2WO_4$  (0.185 摩尔 W)与 23.5g 的碱式碳酸镍  $2NiCO_3 \cdot 3Ni(OH)_2 \cdot 4 H_2O$  (0.2 摩尔的 Ni)和 2.4 克铌酸(0.015 摩尔 Nb)一起浆化在 1 升水中。并加热 3 种固体的悬浮液至 90°C，并在该温度下连续搅拌保持 20 小时的周期（过夜）。在该时间结束时，过滤所述悬浮液。在 120°C 下干燥得到的固体 16 小时（过夜）。造粒得到的固体，压碎粒子并筛分分离 40-60 目的部分。然后在 300°C 下煅烧所述材料 1 小时。然后硫化所述材料，并利用柴油实验方法 D3 测试。

### 实施例 XIII (Ni1W0.975 Nb 0.025 HT 150°C)

在 150°C 的反应温度，在自生压力下在用微波辐射加热的高压釜反应器内制备所述催化剂，反应时间约 6 小时。将 2.35g 的碳酸镍 (0.02 摩尔的 Ni) 与 4.87g 的钨酸(0.0195 摩尔 W) 和 0.8 克铌酸(0.0005 摩尔 Nb)一起加入 100cc 水中。将悬浮液放入 275cc 总体积的密封 Weflon™ 容器内，并以 10°C/min 加热至 150°C，并连续搅拌在该温度下保持 6 小时。将样品冷却至室温，并过滤固体和在 120°C 下干燥过夜。造粒得到的材料，压碎粒子并筛分分离 40-60 目的部分。然后在 300°C 下煅烧所述材料 1 小时。然后硫化所述材料，并利用柴油实验方法 D3 测试。

### 实施例 XIV (Ni1 - W0.95 Nb 0.05 -R3 HT 150°C)

在 150°C 的反应温度,在自生压力下在用微波辐射加热的高压釜反应器内制备所述催化剂,反应时间约 6 小时。将 2.35g 的碳酸镍 (0.02 摩尔的 Ni) 与 4.74g 的钨酸(0.019 摩尔 W) 和 0.16 克铌酸(0.001 摩尔 Nb)一起加入 100cc 水中。将悬浮液放入 275cc 总体积的密封 Weflon™ 容器内,并以 10°C/min 加热至 150°C,并连续搅拌在该温度下保持 6 小时。将样品冷却至室温,并过滤固体和在 120°C 下干燥过夜。造粒得到的材料,压碎粒子并筛分分离 40-60 目的部分。然后在 300°C 下煅烧所述材料 1 小时。然后硫化所述材料,并利用柴油实验方法 D3 测试。

#### 实施例 XV (Ni1-W0.925 - Nb 0.075 R3 HT 150°C)

在 150°C 的反应温度,在自生压力下在用微波辐射加热的高压釜反应器内制备所述催化剂,反应时间约 6 小时。将 2.35g 的碳酸镍 (0.02 摩尔的 Ni) 与 4.62g 的钨酸(0.0185 摩尔 W) 和 0.24 克铌酸(0.0015 摩尔 Nb)一起加入 100cc 水中。将悬浮液放入 275cc 总体积的密封 Weflon™ 容器内,并以 10°C/min 加热至 150°C,并连续搅拌在该温度下保持 6 小时。将样品冷却至室温,并过滤固体和在 120°C 下干燥过夜。造粒得到的材料,压碎粒子并筛分分离 40-60 目的部分。然后在 300°C 下煅烧所述材料 1 小时。然后硫化所述材料,并利用柴油实验方法 D3 测试。

#### 实施例 XI (Ni1 - W1 R3 90°C 7 天)

将 50.0g 的钨酸  $H_2WO_4$  (0.2 摩尔 W)与 23.5g 的碱式碳酸镍  $2NiCO_3 \cdot 3Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$  (0.2 摩尔的 Ni)浆化在 1 升水中。并加热 2 种固体的悬浮液至 90°C,并在该温度下连续搅拌保持 7 天。在该时间结束时,过滤所述悬浮液。在 120°C 下干燥得到的固体 16 小时(过夜)。造粒得到的固体,压碎粒子并筛分分离 40-60 目的部分。然后在 300°C 下煅烧所述材料 1 小时。然后硫化所述材料,并利用柴油实验方法 D3 测试。

#### 实施例 XVII (Ni 1.5 - W1 R3 HT 150°C)

在 150°C 的反应温度,在自生压力下在用微波辐射加热的高压釜反



反应器内制备所述催化剂,反应时间约6小时。将3.35g的碳酸镍(0.03 摩尔的Ni)与4.99g的钨酸(0.02 摩尔W)一起加入100cc水中。将悬浮液放入275cc总体积的密封Weflon™容器内,并以10°C/min加热至150°C,并连续搅拌在该温度下保持6小时。将样品冷却至室温,并过滤固体和在120°C下干燥过夜。造粒得到的材料,压碎粒子并筛分分离40-60目的部分。然后在300°C下煅烧所述材料1小时。然后硫化所述材料,并利用柴油实验方法D3测试。

#### 实施例 XVIII (Ni<sub>0.9</sub>- W1 R1 90°C)

将49.2g的偏钨酸铵(0.2 摩尔W)溶于800 ml水中,得到pH约5.2的溶液。向该溶液中,加入0.4 摩尔的氢氧化铵(ca. 30 ml),使得pH升至约9.8。将该溶液加热至90°C(溶液A)。通过将52.4 g六水合硝酸镍(0.18 摩尔Ni)溶于50ml水中制备第二种溶液。该溶液保持在90°C下(溶液B)。以7 ml/min的速率将溶液B滴加入溶液A中。搅拌形成的悬浮液30分钟,同时保持温度在90°C。趁热过滤所述材料,并在120°C下在空气中干燥过夜。造粒得到的材料,压碎粒子并筛分分离40-60目的部分。然后在300°C下煅烧所述材料1小时。然后硫化所述材料,并利用柴油实验方法D3测试。

#### 实施例 XIX (Ni<sub>0.9</sub> - W1 R1 HT 150°C)

在150°C的反应温度,在自生压力下在用微波辐射加热的高压釜反应器内制备所述催化剂,反应时间30分钟。将9.86g的偏钨酸铵(0.04 摩尔W)和ca. 6 ml的氢氧化铵溶液(0.08 摩尔NH<sub>4</sub>OH)加入在100cc水中的10.48 g六水合硝酸镍(0.036 摩尔Ni)溶液内。将悬浮液放入275cc总体积的密封Weflon™容器内,并以10°C/min加热至150°C,并连续搅拌在该温度下保持30分钟。将样品冷却至室温,并过滤、洗涤固体和在120°C下干燥过夜。造粒得到的材料,压碎粒子并筛分分离40-60目的部分。然后在300°C下煅烧所述材料1小时。然后硫化所述材料,并利用柴油实验方法D3测试。

### 实施例 XX (NiI- W1 R2 90°C)

将 49.2g 的偏钨酸铵( $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ ) (0.2 摩尔 W)溶于 800 ml 水中, 得到在室温下 pH 约 5.2 的溶液。随后将该溶液加热至 90°C (溶液 A)。将 23.5g 的碱式碳酸镍  $2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.2 摩尔的 Ni) 悬浮于 200ml 水中, 并将该悬浮液加热至 90°C (溶液 B)。然后在 10 分钟内将溶液 B 加入溶液 A 中, 并将得到的悬浮液连续搅拌保持在 90°C 16 小时的周期。得到的固体在 120°C 下干燥 16 小时 (过夜)。造粒得到的固体, 压碎粒子并筛分分离 40-60 目的部分。然后硫化所述材料, 并利用柴油实验方法 D3 测试。

### 实施例 XXI (NiI - W1 R2 HT 150°C)

在 150°C 的反应温度, 在自生压力下在用微波辐射加热的高压釜反应器内制备所述催化剂, 反应时间约 6 小时。将 3.52 g 的碳酸镍 (0.03 摩尔的 Ni) 与 7.40g 的偏钨酸铵(0.03 摩尔 W)一起加入 1500cc 水中。将悬浮液放入 275cc 总体积的密封 Weflon™容器内, 并以 10°C/min 用微波辐射加热至 150°C, 并在自生压力下连续搅拌在该温度下保持 6 小时。将样品冷却至室温, 并过滤固体和在 120°C 下干燥过夜。造粒得到的材料, 压碎粒子并筛分分离 40-60 目的部分。然后在 300°C 下煅烧所述材料 1 小时。然后硫化所述材料, 并利用柴油实验方法 D3 测试。

### 柴油实验方法 D1

在下流管式反应器中测试所述催化剂。各个反应器管内含有与等量的 SiC 颗粒混合并被夹在 SiC 颗粒层之间的 10 ml 催化剂。在进行测试之前, 利用表 1 中所述的原料通过液相预硫化对所述催化剂进行预硫化, 表 1 中的原料用二甲基二硫示踪至总硫含量为 3.7 wt%。然后在具有表 1 所示特性的柴油原料加氢处理中测试所述预硫化催化剂。

表 1

瓦斯油原料	
S (wt%)	1.2
N (ppmwt)	84
总的芳族化合物 (wt%)	27.8
多核芳族化合物 (PNA) (wt%)	11.7
单芳族化合物 (wt%)	16.5
二芳族化合物 (wt%)	10.8
三+芳族化合物 (wt%)	0.8
模拟蒸馏 ASTM-D86	
初始沸点	184
5%体积 (°C)	218
10%体积 (°C)	231
30%体积 (°C)	265
50%体积 (°C)	287
70%体积 (°C)	310
90%体积 (°C)	345
最终沸点 (°C)	374

在表 2 所示的两种条件下测试催化剂。

表 2

	预硫化	条件 1	条件 2
温度 (°C)	320	330	340
压力 (巴)	40	40	20
H <sub>2</sub> 与油比例 (NI/1)	300	300	300
LHSV(1/h)	3.00	2.00	1.50

### 柴油实验方法 D2

如 D1 中所述测试催化剂，除在 1<sup>st</sup> 条件下采用另一种空速外，如表 3 所示。

表 3

	预硫化	条件 1	条件 2
温度 (°C)	320	330	340
压力 (巴)	40	40	20
H <sub>2</sub> 与油比例 (NL/l)	300	300	300
LHSV(l/h)	3.00	1.50	1.50

## 柴油实验方法 D3

以与 D1 中所述类似的方式，将催化剂载入反应器内。在进行测试之前，利用下表 4 中所述的 LGO 原料通过液相预硫化对所述催化剂进行预硫化，表 4 中的原料用二甲基二硫示踪至总硫含量为 3.7 wt%。然后在具有表 4 所示特性的柴油原料加氢处理中测试所述预硫化催化剂：

表 4

瓦斯油原料	
S (wt%)	1.1969
N (ppmwt)	102
总的芳族化合物 (wt%)	28.3
单芳族化合物 (wt%)	16.5
二芳族化合物 (wt%)	11.0
三+芳族化合物 (wt%)	0.8
模拟蒸馏 ASTM-D86	
初始沸点	178.4
5% 体积 (°C)	211
10% 体积 (°C)	224
30% 体积 (°C)	261
50% 体积 (°C)	283
70% 体积 (°C)	309
90% 体积 (°C)	348
最终沸点 (°C)	372

在表 5 所示的两种条件下测试催化剂。

表 5

	预硫化	条件 1	条件 2
温度 (°C)	320	320	340
压力 (巴)	45	45	20
H <sub>2</sub> 与油比例 (NL/l)	200	300	300
LHSV(1/h)	3.00	3.00	1.50

对所有实施例测量半峰全宽(FWHM)并发现所有实施例均低于  
2.5。

表 6- 实验结果

催化剂	合成条件	测试 粉末	测试 挤出物	CBD 负载	S1 ppm	S2 Ppm	N2 ppm	RVA HDS1	RVA HDS2	RVA HDS1	RVA HDS2	RVA HDS1	RVA HDS2	RVA HDS1	RVA HDS2
R1	Ni1Mo0.5W0.5R3 压碎	D1		1.21	4	21	5	100	100	100	100	100	100	100	100
I	Ni0.75W1 R3 HT	D1		1.63	3	13	3	114	126	85	93	85	115	86	86
II	Ni1W1 R3 HT	D1		1.73	3	8	2	113	155	79	108	79	130	91	91
III	Ni1Mo0.5W0.5 R3 HT	D1		1.27	3	20	3	110	103	105	98	105	111	106	106
R1	Ni1Mo0.5W0.5 R3		D2	1.17	9	75	12	100	100	100	100	100	100	100	100
IV	Ni0.5W1 R3 HT		D2	1.09	9	93	17	90	78	100	87	100	75	82	82
V	Ni0.5W0.975Nb0.025 R3 HT		D2	1.23	4	69	13	121	90	119	89	119	84	83	83
R2	Ni1Mo0.5W0.5 R3	D3		1.25	149	23	3.7	100	100	100	100	100	100	100	100
VI	Ni1W1 R3 90	D3		1.12	1591	206	29	26	36	31	44	31	38	46	46
VII	Ni1W1 R3 HT125	D3		1.64	16	9	1.3	279	147	216	114	216	125	97	97
VIII	Ni1W1 R3 HT150	D3		1.72	9	9	1.4	347	151	259	113	259	130	97	97
IX	Ni1W1 R3 HT175	D3		1.75	6	8	1.2	420	150	311	111	311	127	94	94
X	Ni1Nb0.025W 0.975R3	D3		1.05	1256	148	21	31	42	36	50	36	47	56	56
XI	Ni1 Nb0.05W 0.95 R3	D3		1.16	679	50	9	45	70	51	80	51	72	82	82
XII	Ni1 Nb0.075W 0.925 R3	D3		1.12	884	74	13	38	59	44	68	44	62	72	72
XIII	Ni1 Nb0.025W0.975 R3 HT150	D3		1.67	5	9	1.4	456	149	363	118	363	129	103	103
XIV	Ni1 Nb0.05W0.95 R3 HT150	D3		1.63	5	9	1.5	455	149	365	119	365	128	102	102
XV	Ni1 Nb0.075W0.925 R3 HT150	D3		1.72	9	11	1.3	346	137	270	106	270	133	103	103
XVI	Ni1W1 R3 90, 7 天	D3		1.15	67	17	2.9	148	112	124	93	124	102	85	85
XVII	Ni1.5W1 R3 HT150	D3		1.63	64	20	3.7	148	107	115	83	115	100	77	77
XVIII	Ni0.9W1 R1	D3		2.5	851	86	8.1	40	54	21	28	21	73	38	38
XIX	Ni0.9W1 R1 HT 150	D3		1.92	15	14	2.3	287	119	192	79	192	109	73	73
XX	Ni1W1 R2	D3		1.79	422	51	6.9	60	68	41	47	41	78	54	54
XXI	Ni1W1 R2 HT 150	D3		1.6	110	23	3.3	118	97	94	77	94	99	79	79

在测试条件 D1 下得到的结果表明,水热合成条件使得可制备具有比大气合成条件更好活性的催化剂。这些结果还表明水热合成条件使得可制备第 VIII 族金属和第 VIB 族金属摩尔比为 1 或更小的活性催化剂。在测试条件 D2 下得到的结果表明,水热合成条件使得可制备具有可接受活性的、第 VIII 族金属和第 VIB 族金属摩尔比低至 0.5 的催化剂。在条件 D3 下得到的结果表明,水热条件使得可由含有摩尔比为约 1 的镍和钨的合成混合物制备具有活性极高的镍钨催化剂。由具有相同镍/钨摩尔比的合成混合物,在水热合成条件下得到的催化剂比在大气条件下得到的催化剂具有更高的活性。