〔19〕中华人民共和国专利局

[11] 审定号 CN 1003282B

〔12〕发明专利申请审定说明书

〔21〕申请号 85107953

[51] Int.Cl⁴

〔44〕审定公告日 1989年2月15日

B01J 37/20

〔22〕申请日 85.10.30

〔30〕优先权

〔32〕84.10.30 〔33〕FR 〔31〕84/16.540

〔32〕84.7.4 〔33〕FR 〔31〕85/10.396

〔71〕申请人 欧洲催化剂加工公司 地址 法国沃尔特—罗纳邮箱45号琼耀里码头

〔72〕发明人 赫维．图尔霍特 乔治斯·贝雷比

〔74〕专利代理机构 中国专利代理有限公司 B01J 27/30

代理人 杨厚昌

说明书页数：22 附图页数：

〔54〕发明名称 处理碳氢化合物用的催化剂的预硫化方法

〔57〕摘要

本发明涉及一种催化剂的硫化方法，本发明尤其是涉及含有载体和活性金属氧化物的催化剂的精制。

在第一步骤中，将有机多硫化物为基础的硫化物加入催化剂中。在第二步骤中，首先在无氢气存在的情况下，在低于275℃的温度下，将活性金属的氧化物进行硫化，然后再在高于275℃的温度下使催化剂进行活化。

<7>

1．分二个步骤处理新制的或再生的催化剂的方法，该催化剂含有(a)一种含有至少一种金属或一种准金属氧化物为基质的载体和(b)至少一种选自钼、钨、钴、镍和铂族金属的活性金属，在此方法中，第一步骤是在"装置外"、在0至50℃和在无氢气存在的情况下，将催化剂用至少一种硫化剂进行处理，以便将该硫化剂部分地或全部地加入催化剂的孔隙中，该硫化剂是具有下列通式的多硫化物，

$$R-(S)_n-R'$$

式中n是5至7的整数，而R和R'可以是相同的或者是不相同的7至16个碳原子的烷基，所述硫化剂是以在一种溶剂中的溶液的形式使用，随后可将该催化剂进行干燥，根据本方法，随后在第二步骤中，将在第一步骤中处理过的催化剂，用下列方法进行处理，此方法的特征在于(a)(第二步骤的第一部分)在没有氢气存在和有一种惰性气体或空气存在的情况下，在"装置上"或"装置外"用至少5分钟的时间处理催化剂，处理温度为65至275℃，处理压力为0.5至70巴，在此阶段可将该催化剂进行干燥，(b)然后(第二步骤的第二部分)在有氢气存在的情况下，在至少高于275℃的温度下，将该催化剂处理至少1分钟。

2．根据权利要求1的方法，其中在所述的第二步骤的第一部分中，在有一种惰性气体存在的情况下，在75至275℃的温度下进行处理。

3．根据权利要求2的方法，其中所述的第二步骤的第一部分的温度为85至260℃。

4．根据权利要求1的方法，其中所述的第二步骤的第一部分的时间是1至3小时。

5．根据权利要求1的方法，其中所述的第二步骤的第二部分的温度为300至400℃。

6．根据权利要求1的方法，其中在所述的第二步骤的第一部分中，

在有空气存在的情况下，在低于 200℃的温度下，进行 5分钟至10小时的处理。

7．根据权利要求6 的方法，其中在所述的第二步骤的第一部分中，在有空气存在的情况下，在低于 150℃的温度下，进行 9分钟至10小时的处理。

8．根据权利要求6 或7 的方法，其中所述的第二步骤的第二部分的温度为 275至 380℃。

9．根据权利要求1 的方法，其中所述的气体是温度高于 110℃的过热水蒸汽。

10．根据权利要求6 的方法，其中的气体是湿空气。

11．根据权利要求2 和6 中的一项权利要求的方法，其中所述的第二步骤的第二部分是在"装置上"进行的。

12．根据权利要求2 和6 中的一项权利要求的方法，其中所述的第二步骤的第二部分是在"装置外"进行的。

13．根据权利要求3 的方法，其中所述的第二步骤的第一部分是在"装置上"进行的。

14．根据权利要求1 至7 中的一项权利要求的方法，此法可将新制的催化剂在使用之前先进行处理，或将在装置外进行再生的催化剂在使用之前先进行处理。

15．根据权利要求1 至7 中的一项权利要求的方法，其中处理是在进一步有液态烃馏分存在的情况下进行的。

16．根据权利要求15的方法，其中的烃馏分至少有一部分是随后要用催化剂处理的馏分。

处理碳氢化合物用的催化剂的预硫化方法

本发明涉及处理碳氢化合物时所用的催化剂的预硫化方法和/或在对该催化剂进行预硫化前所进行的预处理方法。

在生产过程中，通常最好是将精制和/或加氢转化碳氢化合物时所用的新制的催化剂或者是再生处理后和再利用前的再生催化剂中的金属组分进行硫化（一般叫做预硫化）。

由于在精制反应中，例如在各种汽油（例如催化裂化过程或水蒸汽裂解过程所生产的汽油，这些汽油在使用前应进行降低其硫含量的处理，而又不改变其辛烷值或尽可能少地改变其辛烷值）的脱硫反应或加氢脱硫反应中应用这些催化剂，因此最好是将新制的催化剂或再生催化剂进行预硫化。此种脱硫反应通常是在有氢气存在的情况下进行的，温度为200至400℃，压力为5至60巴，空速（用每小时每米^{3}催化剂所加入的液体进料的米^{3}数表示）为0.5至15，氢气分压为4至60巴，进料为例如一般在30至220℃蒸馏的、溴值为40至80（克/100克）、含有大约15至45％（体积）烯烃（基本上是单烯烃和少量的二烯烃）和15至25％（体积）芳族烃的汽油。

用于此种类型的脱硫反应或加氢脱硫反应的催化剂具有通常是非酸性的载体，例如一种氧化铝或氧化铝混合物（美国专利第4,334,982号）或任何一种含有做为基质的至少一种金属或准金属氧化物（氧化镁（美国专利第4,132,632号，第4,140,626号）、氧化硅、氧化硅-氧化铝、氧化硅-氧化镁、硼氧化铝、粘土、炭、氟化氧化铝或氟化氧化硅）的其他适用载体，此种载体或这些载体的混合物能够至少部分地

以无定形状态或结晶状态（沸石）存在，而且此种催化剂还进一步含有0.2至30％的至少一种第Ⅵ、Ⅷ族或其他选自，例如钴、钼、镍和钨（美国专利第3,732,155 号和第3,804,748 号）的活性金属。通常，是应用二种上述金属的一对金属，例如，一对钴- 钼、镍- 钼、钴- 钨、钨- 钼、钴- 镍、镍- 钨。但是，仍然可以应用第Ⅷ族的铂族的一种贵金属，例如，Pt、Pd（美国专利第4,098,682 号）。

因此，根据先有技术，在应用新制的或再生的催化剂之前，通常先将其在加氢脱硫反应器中进行硫化作用（预硫化作用）。此种硫化作用可使催化剂中夹杂有例如按Co_9S_8、MoS_2、WS_2和Ni_3S_2化学式（取决于所含有的金属）的硫化物量计算的大约50至110%的化学计算量的硫。

在先有技术中，是在接近或高于加氢脱硫反应的反应温度（因此，高于 180℃，而更准确地说是高于 250℃）下，在几小时内，应用硫化氢混合物，通常用氢气稀释（硫化氢在氢气中的比例约为 0.5至5%（体积）），应用适宜的空速，例如在标准温度压力情况下，每小时每升催化剂大约加入1000至3000升气体（美国专利第4,334,982 号）来进行此种硫化作用（预硫化作用）的。恰当地说，此种硫化作用（或预硫化作用）本身可在逐渐升温的情况下进行（法国专利申请第2,476,118 号）。除硫化氢(H_2S)外，还可以应用各种不同的硫化剂，例如一种硫醇类的硫化物、硫化碳(CS_2)、硫化物或二硫化物、噻吩化合物，而较好的是二甲硫(DMS)和二甲基二硫(DMDS)。

对于临氢重整（尤其是粗汽油馏分的重整）反应和生产芳族烃的反应（芳构化），例如生产苯、甲苯、二甲苯（邻位、间位或对位）来说，无论是用不饱和的或饱和的汽油（例如，由高温裂解、裂解，尤其是水蒸汽裂解或催化重整），或者用通过脱氢很容易转化为芳族烃的环烷烃，也最好都是将再生催化剂进行硫化或预硫化作用。

这些反应的一般条件，通常是：平均温度为400 至600 ℃、压力为

1 至60巴、每单位体积的催化剂的液体粗汽油馏分的小时空速为0.1 至10体积和每摩尔进料的氢气循环流量为0.5 至20摩尔。

此种催化剂可含有，例如至少一种铂族的金属，即一种象铂、钯、铱、铑、钌、锇一类的贵金属，沉积在一种合适的载体上（氧化铝、氧化硅、氧化硅- 氧化铝、氟化氢化铝、氟化氧化硅、沸石等或这些载体的混合物）。贵金属的总含量为，例如催化剂的重量的0.1 至5%。此种催化剂通常还可含有重量百分数为 0至15％的至少一种卤素（氢、氟等）。此种催化剂还可任意地含有至少一种选自周期表中的大多数元素族中的促进剂金属，所述促进剂金属的重量含量为，例如 0.1至15％。此种促进剂金属是第Ⅷ、ⅥA 和ⅥB 、ⅠB 和ⅡB 、ⅢA 、ⅣA 、ⅤA 和ⅤB 、ⅣB 、ⅢB 、ⅠA 和ⅠB 族的金属以及镧系元素的金属；除第Ⅷ族的贵金属或非贵金属外，下列金属是需要特别强调的：铜、银、金、锗、锡、铟、钋、锰、铼、钨、钼、铌和钛。

对于这些催化重整或生产芳族烃的反应来说，在进行新制的催化剂或再生催化剂的硫化作用的同时，还伴随着进行一种用氢气将该催化剂进行还原的作用，此种还原作用是在反应器的顶部或在反应器的顶部附近进行的。根据还原反应进行的温度来调节硫化区的温度，即，在大多数情况下，硫化区的温度通常是 480至 600℃。在装置上，即在反应器附近很难进行此类硫化作用，所以进行硫化步骤是很费时间的，不过这些步骤却是有效的（美国专利第4,172,027 号）。

在先有技术中，硫化剂是纯的硫化氢或用氢气或气态烃稀释的硫化氢，或是用氢气稀释的二甲基二硫，或者是用氢气稀释的其他硫化物，例如烷基硫化物或烷基硫醇。操作压力就是在重整反应器中或在生产芳族烃的反应器中通常所用的压力，反应时间，则可根据所选用的操作条件，在几分钟至几天的范围内（见美国专利第4,172,027 号）。

在某些情况下，对适用于烃转化反应的，例如加氢、脱氢、烷基化、

加氢烷基化、去烷基化、加氢去烷基化、水蒸汽去烷基化、异构化反应以及尤其是重质原料的加氢脱金属作用的，和还含有作为基本材料的所述载体中的一种载体和至少所述活性金属中的一种活性金属的催化剂进行部分或全硫化时，此种将新制的催化剂或再生催化剂进行硫化（预硫化）的方法仍然是适用的。

在需要时，可根据所述先有技术中的任何一种技术来有利地进行硫化或预硫化作用。

在精制、加氢精制或石油化学中所用的新制的催化剂或再生催化剂的金属，在大多数情况下，是以氧化物的形式使用，有时候则是以金属的形式使用（尤其是某些重整催化剂的金属）。可是，由于这些催化剂的金属往往只有在硫化状态或至少部分硫化状态下才是活性的，因此，对于炼油工作者或石油化学工作者来说，在应用该催化剂之前，先将其进行硫化。

目前，催化剂的再生工作逐渐是由催化剂再生的专业人员来进行，有时候还是在远离生产装置的地方来进行再生。但是，想向炼油工作者提供随时可以使用的现成产品的想法，看来似乎是合理的，欧洲专利申请第84-400.234号中所叙述的有效方法就可以实现此种想法，此法将一种硫化物加入催化剂组合物中，然后，所述硫化物就在反应区（进料处理区）或在反应区附近将催化剂进行硫化作用或预硫化作用，此时，催化剂还同时与氢气接触。当然，如果需要的话，将所述硫化物加入催化剂组合物中的操作，可以在生产装置的附近或者甚至是在处理催化剂的地方进行，将所述硫化物加入催化剂颗粒中的操作也可以在装置外，在将其在生产装置上应用之前，与新制的催化剂或再生催化剂一起进行。

在欧洲专利申请第84.400.234号中，更明确地叙述了此种催化剂的硫化方法，其特征是通过一种预备步骤，将具有硫化性质的硫化物加入催化剂颗粒中。

根据该发明的加入硫化物的预备步骤（一般将此步骤人为地叫做“装置外”的处理，无论加入硫化物的预备步骤是在生产装置的附近或是在距离生产装置较远或较近的地方进行，例如在催化剂再生的地方或在制造催化剂的地方），无论如何不再是在最接近反应的地方（我们将其人为地叫做在“装置上”，也就是说，不再是在反应器的顶部或在不同程度上与这些反应器直接相连接的区中进行，此预备步骤需要在至少部分是反应器本身或反应器的辅助装置（例如，催化剂预加氢区）所必需的操作条件（温度、压力等）下进行。

概括地说，欧洲专利申请第84-400.234号是涉及一种方法，应用此法，可把马上就要在“装置上”使用的催化剂，在有氢气存在的情况下，进行常规的活化反应（通常在 100℃以上），于是就可以通过在“装置上”在有氢气存在的情况下，并以所要求的化学计算量的或非化学计算量的比率，将催化剂中所含有的一种或几种活性金属进行硫化作用。该法包括，在无氢气存在的情况下，将至少一种下列通式的硫化剂，加入新制的催化剂或再生催化剂的孔中：

$$R\text{-}S_{(n)}\text{-}R'$$

式中R 、R'和n 的定义如下所述，

催化剂的硫化作用可按下述步骤进行。在“装置外”进行的第一步骤中，在无氢气存在的情况下，将催化剂用至少一种硫化剂处理，以便将所述硫化剂部分地或全部地加入催化剂的孔中，该硫化剂是具有下列通式的多硫化物：

$$R\text{-}S_{(n)}\text{-}R'$$

上述硫化剂是以在一种溶剂中的溶液的形式使用；在“装置上”进行的第二步骤中，最好是在高于 150℃的温度下，在有氢气存在的情况下，进行催化剂的活化步骤，通过氢气的作用，所需要的硫量即被固定在所述催化剂的组合物中所包括的一种或几种金属上。这就是本发明要使之

完善的最后一个步骤。

因此，欧洲专利申请第84-400.234号的目的是，通过将所需要的全部硫量和只是用户要求的所需要的硫量加入催化剂，而在“装置外”将催化剂进行预硫化作用。因此，将催化剂送到精制厂或任何其他装置以便进行预硫化预处理。

因此，炼油工作者或任何其他用户，只需要在有氢气存在的情况下，在一定的温度下，例如，对于脱硫催化剂来说是 100至 200℃、对于催化重整催化剂或者是芳烃生产的催化剂来说则是 400至 600℃，将此种催化剂进行活化，以便使硫与所含的金属起反应并立即通过加入要处理的进料来开始进行精制或烃转化反应。

在下列通过的多硫物中：

$$R\text{-}S_{(n)}\text{-}R'$$

n 是3 至20的整数，较好的是4 至8 而最好的是5 至7 ；R 和R'可以是相同的或者是不相同的，分别代表每个分子中有1 至150 个碳原子的有机基团，其中较好的是10至60个碳原子和5 至40个碳原子，而最好的是7 至16个碳原子的有机基团。这些基团是选自烷基基团（即，饱和的或不饱和的、直链的或支链的烷基基团或环烷系的烷基基团）、芳基基团、烷芳基基团和芳烷基基团，这些不同的基团可以任选地包括至少一个杂原子，R'还可以任选地是氢原子。

优选的多硫化物的实例是，二叔十二烷基多硫化物(n=5),其中R 和R'分别是一种十二烷基。

此种产品是，例如由法国阿坤延Elf 公司出售的TPS32,因为其中主要是含有大约32％（重量）的硫。

多硫化物的另一个实例是二叔壬烷基多硫化物(n=5),其中R 和R'分别是一种壬烷基。

此种产品是由法国阿坤廷Elf 公司出售的TPS37 ，因为其中主要是

含有大约37％（重量）的硫，PENWALT 公司也以TNPS商品名出售此种产品。

根据所采用的步骤的条件，显然，可以单独地使用这些多硫化物型的硫化剂或这些多硫化物的合适比例的混合物。

上述将硫加入催化剂中的第一步骤，是在无氢气存在的情况下进行的，此步骤可高度准确地提供用户所要求的全部的或部分的硫化比率。此种加入硫的操作是在 0至50℃，而较好的是在10至35℃和更好的是在室温下进行。

硫化剂是稀释在一种合适的溶剂中后再进行使用的，具体使用何种溶剂则主要是取决于硫化剂的性质，即取决于R 或R′，这些基团确定了一般是通过毛细管或通过孔隙所加入催化剂中的硫量。硫化的方法实际上是在有该发明所处理的催化剂存在的条件下，根据随后所要处理的馏份来变化的。因此，所选择的溶剂可能是单独地使用下列的一种溶剂或是下列溶剂的混合物：

- 一种例如沸点在大约60至95℃之间的轻汽油，

- 一种沸点在大约63至68℃之间的己烷型汽油，

- 一种沸点在大约100 至 160℃之间的一般含有10至20％芳族烃，例如15％（体积）芳族烃的F 型汽油，

- 一种沸点在大约150 至 250℃之间的一般含有14至22％芳族烃，例如17％（体积）芳族烃的“溶剂油”(White spirit)型的汽油，

- 或任何一种其他的相当于上述汽油的含有烃或不含有烃的馏份。

然后，在有氢气存在的情况下进行常规的活化反应（欧洲专利申请第84-400,234号的方法的第二步骤）的同时，在装置上或在该装置（用催化剂处理各种进料的装置）附近，在有氢气存在的情况下，在催化剂中所加入的预定量的硫化剂，就会产生硫化氢，而所产生的硫化氢就会根据，例如用下列钼、钴和镍的硫化作用为实例的有关放热反应(1)、(2)

和(3)，生成一种或几种合乎要求的硫化物：

$$MoO_3 + 2H_2S + H_2 \rightarrow MoS_2 + 3H_2O + Q \quad (1)$$

$$9CoO + 8H_2S + H_2 \rightarrow Co_9S_8 + 9H_2O + Q \quad (2)$$

$$3NiO + 2H_2S + H_2 \rightarrow Ni_3S_2 + 3H_2O + Q \quad (3)$$

应用一种适用的溶剂，将硫化剂溶解，就可以改变所选用的溶剂的汽化潜热，从而吸收至少一部分在进行硫化反应的过程中所释放出来的热量。

在硫沉积后，至少有一部分溶剂留在催化剂中，但是并不需要将这些溶剂除去（例如用液态氮来提取或用其他方法）。此种溶解可随后在使用催化剂的反应器，即在“装置上”除去，而不会造成任何损害。

在第一步骤中，多硫化物的体积和所选用的溶剂的体积的总和最好是等于要进行处理的催化剂床层的孔体积；因此，例如，对于 100克再生催化剂或新制的催化剂（氧化形式的）来说，目的是在大约45毫升的多硫化物加溶剂（例如溶剂油）的总混合物中加入以多硫化物形式的9克的硫。所述多硫化物的吸附作用通常是在环境空气中进行的。然后，该催化剂可任意地在50和 150℃之间（例如 100℃）的热空气流中干燥，然后再根据一种优选的方法，使其处于可装运或运送至炼油厂的状态。

在本发明中，公开了在所述第二步骤的第一部分中，氢气的存在不仅是不需要的，而且正好相反，甚至最好是无氢气存在，但是，条件是在装置外或装置上和在可能有氢气存在的情况下进行的此种第二步骤的最后阶段过程中，催化剂要在至少等于 275℃的温度下至少进行大约1分钟的处理。此种第二步骤的第一部分是在装置上或装置外进行的。因此，该第二步骤的第一部分是在无氢气存在的情况下，在一种惰性气体（氮、氩、氦等）或一种非惰性气体或一种所述气体的混合物中，例如空气中，在大约至少 5分钟的时间内和在65至 275℃之间进行的。更准确地说，如果是在有惰性气体的情况下进行操作的话，则可选择最好是

在大约1 至3 小时的过程中，在大约 0.5至90巴的压力下，和在65至275 ℃，较好的是85至 260℃而最好的是95至 150℃的温度下进行。如果选择在有非惰性气体存在的情况下，而尤其是在有空气存在的情况下进行操作的话，则该操作适合于在大约 5分钟（或较好的是 9分钟）至10小时的时间内，在 0.5至70巴的压力下，和在低于 200℃而较好的是在低于 150℃的温度下进行。

在空气中进行操作的优点是比较经济，因为不再需要使用在用惰性气体进行操作时所需要使用的那些昂贵设备。

在进行该第二步骤的第二部分的过程中，催化剂要在至少等于275℃的温度下，而较好的是在 300和 400℃之间，例如 350℃左右（尤其是在 275℃和 380℃之间），而在该第二步骤的第一部分中，则是应用空气，在可能有氢气存在的情况下，在至少大约 5分钟的时间内进行操作。也可以在 5至10分钟或更长的时间内，例如 1小时的时间内进行操作。

步骤的此部份一般是在装置内进行的，因此可以与精制反应或石油化学反应一起合并进行，本发明所制备的催化就是用于此类反应的，准确地说，在进行上述反应的情况下，温度是高于 275℃。

当精制反应或石油化学反应所选用的操作温度是低于 275℃时（例如在汽油或煤油加氢脱硫的情况下，温度就可能低于 275℃），则只需要在进行此步骤之后，将第二步骤的第二部分所用的温度降至适合于此反应的温度。

我们观察到，在第二步骤的第一部分中，尽管无氢气存在，但是催化剂本身是硫化物，也就是说，催化剂本身的活性金属的氧化物，根据上述的化学反应，转化为硫化物。将催化剂进行分析就很容易观察到此种现象，此外，催化剂已经变成黑色。另一方面，根据化学吸附试验已经证明，只要催化剂没有达到 275℃，而且没有在至少 275℃下保留至

少几分钟，那么该催化剂仍然是缺乏催化活性的。

我们注意到，在第二步骤的第一部分中可以应用至少过热到 110℃的过热水蒸汽，我们还可以应用湿空气。在此种情况下，可以，例如，应用一种 0至60％（体积）的相对湿度来进行干燥步骤和/或应用一种在 105和 200℃之间，而较好是在 110和 170℃之间的温度、应用一种水份含量在50和 100％（纯的水蒸汽），而较好的是在90和 100％之间的气体来进行预活化。

简单地说，在第二步骤的第一部分中，将活性金属氧化物转化为硫化物，只有当催化剂达到大约 275℃，和在可能有氢气存在的情况下（第二步骤的第二部分）这些硫化物才会具有催化活性。根据本发明的技术来进行操作，立即就显示出几种优点。第二步骤的第一部分是在无氢气存在的情况下进行的，通入氢气比在欧洲专利申请第84-400234 号的方法中要晚得多，因此本法的氢消耗量较少。第二步骤的第一部分不再是放热的，这对于炼油工作者来说，如果此第二步骤的第一部分是在装置上进行的话，是非常重要的（尤其是从安全的角度来考虑）。在进行第二步骤的第一部分后，只要催化剂的温度没有达到大约 275℃时，催化剂就绝对不会自燃，这也就是说，它是不能吸附氧气的（由硫化催化剂的自燃所引起的放热反应过程）。所以，此种催化剂是不会与空气发生作用并且不需要采取任何预防措施即可进行操作。因此，在需要时，此种第二步骤的第一部分（将活性金属的氧化物转化为硫化物）可以在进行再生的地方（装置外）进行，随后就可以把预先干燥的、与空气不会发生作用的催化剂，用例如车子或飞机来进行运输，此种催化剂不仅是按欧洲专利申请第84-400234号所叙述的方法来进行预硫化(硫以有机多硫化物的形式加入催化剂的微孔中)的而且是已经硫化好后再从再生的地方运到炼油工作者或石油化学工作者手中，于是他们只需要将催化剂放在为使用此种催化剂而设计的精制或石油化学装置中，并将催化剂提

高到至少等于 275℃，在可能通入氢气的情况下，至少保持一分钟（氢气对于装置的后续操作是必不可少的）。在此阶段，无论是对于使用催化剂的人，还是对于进行催化剂再生的人，都显示出其他的优点。在第二步骤的第一部分是在“装置外”进行的情况下：在此种第二步骤的第一部分中，其中溶有有机多硫化物的溶剂本身就会气化（例溶剂油）。因此，此种溶剂就会留在再生装置中，并被进行催化剂再生的人和预硫化的人所回收。根据精制工作者或石油化学工作者的观点，他们不需要考虑进行此种溶剂的提取问题。同样地，在活性金属的氧化物的硫化反应中生成的水，精制工作者或石油化学工作者也不需要考虑在他们的装置中进行水的除去问题。

在进行第二步骤的第二部分中（活化），催化剂就变得很容易吸附氧气，因此也就加速了精制和石油化学反应。此种活化作用可在装置上进行，但是同样也能在装置外进行，如果，例如提出在装置外进行活化的要求时，这只是因为当精制反应本身是在低温度下进行时，选用于所述反应的反应器是不会建造成能经受高温（机械应力）；同样地，我们观察到，当催化剂用本发明的方法处理时，不仅与惯用的硫化技术（例如，H_2S)相比，而且与欧洲专利申请第84-400234 号的技术相比，其活性都得到改进。因此，一般来说，催化剂的活性与用于进行一种精制反应的催化剂的体积量是成反比的。但是，在根据本发明进行操作时，我们已经观察到，在同样的精制反应中，为了获得相同的操作效能，可以应用比用H S 所硫化的催化剂的体积少大约5%的体积的催化剂，和应用比用欧洲专利申请第84-400234 号的方法进行硫作的催化剂的体积少大约20％的体积的催化剂。

我们将注意到，为了进行此种第二步骤的第二部分，在同时有氢气存在和有一种液态烃馏份存在的情况下，对于反应的进行是有利的；例

如，较好的是应用至少一部分随后要用所述催化剂处理的馏分。因为第二步骤的第二部分是轻微的放热反应，所以此种方法可以利用一种润湿催化剂的液体的存在，从而使热量更好地蒸发。此外，此种技术还能改进催化剂的质量。

在进行催化剂处理过程的第一步骤中，可在至少有一种具有还原性质的添加剂存在的情况下，而此种添加剂是选自每个分子中具有 4至14个碳原子（而较好的是 5至12个碳原子）的醛、每个分子中具有 3至18个碳原子（而较好的是 5至12个碳原子）的酮或聚酮、每个分子中具有 5至14个碳原子（而较好的是 6至12个碳原子）的醚、每个分子中具有 5至14个碳原子（而较好的是 6至12个碳原子）的醇或聚醇和每个分子中具有 3至14个碳原子（而较好的是 6至12个碳原子）的有机酸或多元酸，在“装置外”将多硫化物加入催化剂的孔隙中。

对于所用的一种多硫化物或几种多硫化物的重量来说，一般可应用 0.4至8%（重量），而较好的是 0.5至4%（重量）以及最好是0.9 至3%（重量）的所用的一种添加剂或几种添加剂。

例如，可将纯状态的或溶于一种合适的溶剂中的一种或几种添加剂与所用的一种或几种多硫化物的溶液一起加入。此种溶剂可以是与选择用来溶解多硫化物的溶剂相同的类型的溶剂，即，例如：

- 一种例如沸点在大约60至95℃之间的轻汽油，
- 一种沸点在大约63至68℃之间的已烷型汽油，
- 一种沸点在大约 100至 160℃之间的一般含有10至20％芳族烃，例如15％（体积）芳族烃的F 型汽油。
- 一种沸点在大约 150至 250℃之间的一般含有14至22％芳族烃，例如17％（体积）芳族烃的“溶剂油”(white spirit)型的汽油，
- 任何一种其他的相当于上述汽油的含有烃或不含有烃的馏份。

本发明的一种或几种添加剂，可以用于一种其他的溶剂中，例如象

醇（甲醇、乙醇、丙醇等）或其他已知的用来溶解可用于本发明的醛、酮、醚、醇、聚醇、酸和多元酸的无机或有机液体。

在这些优选的添加剂中，尤其可以指出的是乙酰丙酮、双丙酮(dicetone)、丙酮基丙酮、乳酸、柠檬酸。

在进行第二步骤的第一部分中，所用的添加剂的作用是，可增加金属氧化物的还原程度、非常迅速地还原这些金属氧化物、从而有利于硫置换氧的动力学性质、而且还有利这些金属在催化剂中的分散。

因此，可适当地加速精制反应或加氢转化反应的开始进行。

在下列1 至3 实例中，将研究所采用的催化剂的再生方法对一种烃的馏分的加氢精制或加氢处理的影响。

用于加氢精制的馏份是一种含有下列重量百分数的典型进料：

20%	甲苯
2%	噻吩
78%	环己烷

其操作条件如下：

温度： 350℃

总压力： 60巴

体积空速(VVH)： 2

H_2/HC 350

处理时间： 48小时

所用的催化剂体积： 为了确定所提供的路线的较好操作效能，在实例1 至3 中的体积为40毫升

用气相色谱法进行流出物的分析．在每项试验中，测定甲苯的加氢活性（“A”）和环己烷异构化为甲基环戊烷的异构化活性（“I”），

$$A = \text{Log}\ \frac{1}{1-X}$$

（自然对数）式中X是甲苯的转化率，即：

$$X = \frac{\Sigma p}{\Sigma T}$$

Σp 表示甲苯转化的产物（甲基环己烷、乙基环戊烷和二甲基环戊烷）的总滴定摩尔浓度，ΣT 表示 Σp + 剩余物的甲苯滴定摩尔浓度的总滴定摩尔浓度。

X 是在0 和1 之间，对于甲苯的转化率为 100％时，X等于1 。

$$I = \frac{\text{甲基环戊烷滴定摩尔浓度}}{\text{甲基环戊烷滴定摩尔浓度+ 剩余环己烷滴定摩尔浓度}} \times 100$$

（异构化活性I 可测出催化剂的活性）

所用的催化剂是Procatalyse 公司销售的HR346 催化剂，其中含有3%（重量）的镍的氧化物NiO 和14％（重量）的钼的氧化物MoO_3，这些活性金属的化合物是沉积在 γ氧化铝上。

实例1 ：（对比）

在开始进行加氢精制之前，先根据惯用的方法将催化剂进行预硫化，其操作方法如下：

在反应器中加入催化剂，其中活性金属是以是氧化物NiO 和MoO_3的形式存在。

在不加热和 1巴压力下（已证实如果此步骤是在一种高压，例如60巴下进行的话，其结果是相同的）用氢气吹扫装置。

在有氢气存在和在 1巴（或60巴）压力下，将催化剂加热到 150℃。

在反应器的温度为 150℃(在60巴压力下）下，通过反应器入口，将下列重量百分含量的硫化进料通入反应器中：

20％	甲苯
2％	二甲基二硫
78％	环己烷

二甲基二硫可引起镍和钼的氧化物进行硫化。此种硫化作用的操作条件如下：

VVH : 2

H_2/HC : 350

将温度提高到 280℃并继续进行硫化作用 2小时，然后将温度提高到 320℃再进行硫化作用 2小时，最后再将温度提高到 350℃再进行 2小时硫化作用。催化剂的硫化作用完成后，然后将硫化的进料改为加氢精制的进料，随后按上述操作条件将该进料进行加氢精制。

结果： A- 0.79

I- 0.29

实例2 ：（对比）

在此实例中，根据欧洲专利申请第84-400234 号的操作方法，通过二个步骤，将催化剂进行硫化。

第一步骤：

将法国阿坤延Elf 公司制造的、其中约含有37％（重量）硫的TPS 37（其化学式已在该欧洲专利申请第84-400234 号的概述部分中提出），用于催化剂的预硫化；为了使全部的多硫化物能很好的吸附，必须应用与所处理的催化剂进料的浸渍体积相等的反应剂（多硫化物+ 多硫化物的溶剂））的体积，这是对总孔隙体积或浸渍体积的认识，此种体积就确定了所用的溶剂的量。在本试验的范围内，对于 100克的催化剂来说，此体积的平均值是45毫升（其中60％的溶剂和40％的多硫化物）。所用的溶剂是溶剂油（沸点温度在 150和 250℃之间）。

可应用随后将全部氧化物(NiO、MoO_3）进行硫化所需要的化学计算量的硫，即7.1％的硫。这样，就可以进行催化剂的无水浸渍，随后再在10毫米汞柱的压力下，或在惰性气流中进行蒸发。

第二步骤：

将其金属是以氧化物形式存在的和在其孔隙中含有硫的催化剂加入反应器中。吹扫反应器中的空气，然后在 1巴压力下，通入冷氢气（如果应用更高的压力，例如60巴，并未改进结果）。在有氢气存在的情况下，将浸有多硫化物的催化剂加热至 150℃并在此 150℃的温度下保持 2小时。催化剂变为黑色，这是由于形成金属硫化物的结果。分析用TPS 37硫化的催化剂，可得到7.4%（重量）的硫以及 2%（重量）的碳。

加氢精制试验：

在反应器中，将压力提高到60巴并将温度不分阶段地提高到 350℃。

结果：　　A- 0.81

　　I- 0.40

实例3 ：（根据本发明）

第一步骤与实例2 的第一步骤相同。

第二步骤：

1)第二步骤的第一部分

将催化剂加入反应器中。在不加热的情况下吹扫反应器中的空气。然后在 1巴压力下，在反应器中通入氮气（在更高的压力下，例如60巴，获得相同的结果）。

将催化剂加热 2小时。

为了说明本发明，进行了四个不同条件的试验，每一个试验都在一种不同的温度下进行。

试验T_1是在 150℃下进行，

试验T_2是在 100℃下进行，

试验T_3是在75℃下进行，

试验T_4是在 275℃下进行。

在每一个试验中，催化剂都变成黑色，氧化物都转化为硫化物。在每个试验后，催化剂中含有7.1%（重量）的硫。在试验T_1和T_4中碳的含

量是3%（重量），试验T_2中碳的含量是 1%（重量）而在试验T_3中碳的含量是3.5%（重量）。

2)第二步骤的第二部分和加氢精制试验：

在不加热的情况下，在反应器中通入氢气。将压力提高到60巴，温度提高到 150℃。

与上二个实例相同，将进料加入反应器，然后将温度提高到 300℃保持 1小时，随后再提高到 350℃来进行试验。

为了进行说明，将结果列于下表，在进行第二步骤的第一部分时，应用了4 种不同的温度即如上所述 150℃（试验T_1）、100 ℃（试验T_2）、 275℃（试验T_4）和75℃（试验T_3）。

温度，℃	150	100	275	75
A	0.82	0.85	0.75	0.68
I	0.74	1.2	0.74	0.55

应注意，已经证实，如果第二步骤的第一部分是在预硫化的装置上进行的话，其结果都是相同的。这就意味意，催化剂的运输以及暴露在空气中的操作，对催化剂来说并没有引起任何损害。

实例4（根据本发明）

第一步骤与实例2 的第一步骤相同。

第二步骤

1)第二步骤的第一部分

将催化剂加入反应器。在有空气存在的情况下，将反应器保持在1巴压力下（在更高的压力，例如60巴压力下，所获得的结果是相同的）。将催化剂加热 1小时。为了说明本发明，进行了五个不同条件的试验，每一个试验都在一种不同的温度下进行。

试验Ta是在 115℃下进行，

试验Tb是在 120℃下进行，

试验Tc是在 150℃下进行，

试验Td是在 200℃下进行，

试验Te是在 250℃下进行。

催化剂在 115℃和 200℃之间变成黑色，并有冷凝水。

流出物中的SO_2 是用COSMA 商标的红外线分析仪来测定的。

在每个试验后，催化剂中的硫的重量含量如下：

	Ta	Tb	Tc	Td	Te
S,%	6.00	6.10	5.95	5.50	2.95

2)第二步骤的第二部分和加氢精制试验：

第二步骤的第二部分与实例3 中的第二步骤的第二部分相同。

按实例3 的相同方法进行加氢精制试验。也就是说，在有氢气存在的情况下，在将催化剂和进料在 300℃下保持 1小时（ 第二步骤的第二部分），再在 350℃下进行试验。

在第二步骤的第一部分的条件下，所获得的结果列于下表：

第二步骤的第一部分的条件	Ta	Tb	Tc	Td	Te
A	0.81	0.83	0.83	0.80	0.20
I	0.75	0.78	0.74	0.60	0.1

实例5

根据实例4 的方法进行试验。但是，本试验的第二步骤的第二部分是在有氢气存在的情况下，在 300℃进行10分钟，然后，再加入加氢精制的进料并将温度提高到 350℃。

对于在第二步骤的第一部分中所应用的Ta、Tb和Tc三个方法中的每一个方法的结果都是相同的：

A： 0.83

I： 0.73

实例6

根据实例5 的方法进行试验，在本试验中当温度达到 150℃时，在有氢气存在的情况下加入烃进料。试验结果如下(对于Ta、Tb和Tc三个方法)：

A： 0.85

I： 0.77

实例7 ：

在将根据本发明所硫化的催化剂用于精制反应，而此反应的温度低于 275℃时(例如重整进料的预处理),根据本发明，在进行第二步骤的第二部分时，最好是首先在至少 275℃下保持 1小时，例如在 350℃下保持 1小时或在 300℃下保持 2小时。实际上，从氧气的吸附可以看到在硫化速度和氧气的吸附之间有一种直接的关系(例如用每克催化剂的氧摩尔数表示)。因此，为了研究实例 3的催化剂的活性，在第二步骤的第一部分中，首先在 150℃下进行 2小时处理(实例3 中的条件),然后将此种催化剂在有氢气存在的情况下，在各种不同的温度下，在一种化学吸附管中进行 1小时的处理。在每次操作后，测量氧气的吸附量。

氧气的吸附测定(所用单位:10^{-4}摩尔氧/ 克催化剂)

150	0
200	<0.02
250	<0.01
275	0.5
300	1
350	1.8
400	1.8

此表显示，催化剂的活性只是从大约 275℃才开始提高。如果催化剂未达到此温度，则它对氧气仍然是惰性的；因此，只要第二步骤的第

二部分没有进行的话，它就仍然可以在空气中操作和运输。

实验8

按实例4 的方法（ 用方法T ），在装置外进行HR 346催化剂的预硫化。在空气中，在完成第二步骤的第一部分后，证实了催化剂没有化学吸附氧气。将此种催化剂，在空气中，储存在封闭的但是不是密封的瓶中15天。没有发生任何变化。然后放入CATATEST的反应器中进行反应，并进行焦化粗柴油的加氢脱硫(HDS) 和加氢脱氮(HDN) 试验：在加入催化剂后，马上就吹扫反应器中的空气，然后再用冷氢气进行吹扫，将压力提高到 100巴。加热。当催化剂达到 150℃时，加入粗柴油进料。将温度提高到 300℃并在此温度阶段保持15分钟，然后保持反应的温度(300℃) 并在应用催化剂的很典型的工业条件下进行此试验。

此试验的条件与表2 中的相同。焦化粗柴油进料的特性列于表1 中。

在60小时，然后再连续进行 120小时后稳定的HDS 和HDN 试验中的结果，可与在相同的条件下，使用同样的催化剂，但该催化剂是按实例1 所述的方法在装置上进行预硫化后获得的结果进行比较：

	100巴 VVH-4 60小时后		60巴 VVH-2 120小时后	
	HDS	HDN	HDS	HDN
参考文献值	96.4	84.6	97.0	81.0
根据本发明预硫化的催化剂	95.7	85.7	97.3	92.7

在空气存在的情况下，在装置外进行预硫化的技术比在参考文献中的预硫化技术得到的结果更好。

表　1

试验进料的特性

进料	焦化粗柴油
在20℃的密度（克/厘米^3）	0.857
硫，　%（重量）	0.45
氮，ppm（重量）	420
平均分子量，克	205
溴值，克/100克	17
浊点，℃	-9
十六烷指数	40
蒸馏	NF
	M07-002
初馏点，℃	161
5%，℃	194
10%，℃	203
50%，℃	256
90%，℃	328
95%，℃	338
终馏点，℃	350

表　2

催化试验特性

	焦化粗柴油试验
第一阶段	
总压力，巴	100
温度，℃	360
V.V.H.	4
H_2/HC 比（标准升/升）	250
时间，小时	60
第二阶段	
总压力，巴	40
温度，℃	360
V.V.H.	2
H_2/HC 比	250
时间，小时	60
催化剂的体积，厘米^3	50

用于甲苯+CC_6+DMDS 进料的预硫化

还应用含有钴或镍或铂的催化剂进行了其他的实例，根据本发明的方法也是十分成功的。