

[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 02802100.2

[51] Int. Cl.

B01J 27/19 (2006.01)

B01J 29/16 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

C10G 45/08 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 7 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1265879C

[22] 申请日 2002.6.19 [21] 申请号 02802100.2

[30] 优先权

[32] 2001.6.20 [33] JP [31] 186505/01

[32] 2002.2.7 [33] JP [31] 31408/02

[32] 2002.4.16 [33] JP [31] 113109/02

[86] 国际申请 PCT/JP2002/006116 2002.6.19

[87] 国际公布 WO2003/000410 日 2003.1.3

[85] 进入国家阶段日期 2003.2.17

[71] 专利权人 克斯莫石油株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 藤川贵志 大崎贵之 木村洋

水口博史 桥本稔 田上博康

加藤胜博

审查员 徐雪锋

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

代理人 丁香兰

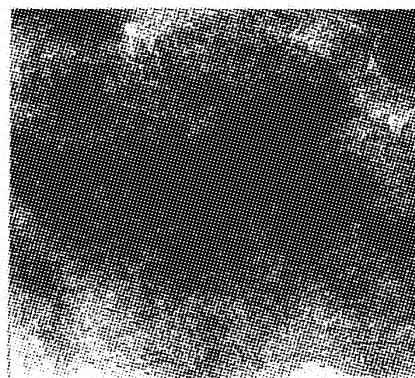
权利要求书 2 页 说明书 29 页 附图 2 页

[54] 发明名称

用于瓦斯油氢化处理的催化剂、该催化剂的制备方法以及瓦斯油的氢化处理方法

[57] 摘要

一种用于氢化处理瓦斯油的催化剂，该催化剂含有无机氧化物载体，该载体上具有如下物质：以催化剂为基准，当换算为各自的氧化物时，10 到 30 重量%至少一种选自周期表 VIB 族的金属，1 到 15 重量%至少一种选自周期表 VIII 族的金属，1.5 到 6 重量%的磷和 2 到 14 重量%的碳，其中，该催化剂的比表面积为 220 到 300m²/g，孔容为 0.35 到 0.6ml/g，平均孔直径为约 65 到 95 埃；催化剂的生产方法；和一种氢化处理瓦斯油的方法，所述方法包括在催化剂存在下，在氢分压为 3 到 8MPa，温度为 300 到 420℃，和液体空间速度为 0.3 到 5/小时的条件下，将瓦斯油进行催化反应。



10 μm

1. 用于氢化处理瓦斯油的催化剂, 所述催化剂含无机氧化物载体, 该载体上具有如下物质:

- 5 以催化剂为基准, 当换算为各自的氧化物时,
10 到 30 重量%的至少一种选自周期表 VIB 族的金属,
1 到 15 重量%的至少一种选自周期表 VIII 族的金属,
1.5 到 6 重量%的磷, 和
2 到 14 重量%的来自有机酸的碳,

10 其中催化剂的比表面积为 220 到 300m²/g, 孔容为 0.35 到 0.6ml/g, 和平均孔直径为 65 到 95 埃。

2. 根据权利要求 1 的催化剂, 其中至少一种选自 VIB 族的金属是钼或钨。

3. 根据权利要求 1 的催化剂, 其中至少一种选自 VIB 族的金属是钼。

15 4. 根据权利要求 3 的催化剂, 其中在预硫化之后通过透射电镜观察的二硫化钼层的平均复合层数目为 2.5 到 5。

5. 根据权利要求 3 或 4 的催化剂, 其中在预硫化之后通过透射电镜观察的二硫化钼层沿平面方向的平均长度为 1 到 3.5nm。

20 6. 根据权利要求 1 的催化剂, 其中至少一种选自 VIII 族的金属是钴或镍。

7. 权利要求 1 到 6 任意一项的催化剂的生产方法, 所述方法包括使用溶液在无机氧化物载体上提供如下物质: 以催化剂为基准, 当换算为各自的氧化物时, 10 到 30 重量%的周期表 VIB 族的金属, 1 到 15 重量%的周期表 VIII 族的金属, 1.5 到 6 重量%的磷, 和 2 到 14 重量%的碳; 所述
25 溶液含有周期表 VIII 族的金属、周期表 VIB 族的金属、有机酸和磷酸; 所述无机氧化物载体的比表面积为 270 到 500m²/g, 孔容为 0.55 到 0.9ml/g, 平均孔直径为 60 到 120 埃; 随后在 200℃或更低的温度下干燥。

8. 氢化处理瓦斯油的方法, 所述方法包括在权利要求 1 到 6 任意一项的催化剂存在下, 在氢分压为 3 到 8MPa, 温度为 300 到 420℃和液体

空间速度为 0.3 到 5/小时的条件下，将瓦斯油馏分进行催化反应。

用于瓦斯油氢化处理的催化剂、该催化剂的制备方法以及瓦斯油的氢化处理方法

5

技术领域

本发明涉及用于氢化处理瓦斯油的催化剂、该催化剂的制备方法以及采用该催化剂氢化处理瓦斯油的方法。更具体而言，本发明涉及如下催化剂、所述如下催化剂的制备方法以及采用所述如下催化剂氢化处理
10 瓦斯油的方法：在瓦斯油的氢化处理中，此催化剂在降低瓦斯油中的硫组分和氮组分方面具有优异的活性，与此前所用的同类催化剂相比，使用此催化剂能够把瓦斯油中的硫组分和氮组分降低到更低的水平。

背景技术

15 近来，为了改善大气环境，全球对于瓦斯油的质量规范值日益趋于严格。特别地，需要降低瓦斯油中的硫，这是由于人们担心，包含在瓦斯油中的硫组分会对希望用来有效控制废气排放的后处理装置的寿命产生不利影响，所述后处理装置例如氧化催化剂、氮氧化物(NO_x)还原催化剂以及连续再生型柴油机微粒催化过滤器，所述过滤器用于从柴油机废
20 气中除去微粒物质。

在这些情况下，人们的注意力集中在开发用于除去瓦斯油中大多数硫组分的超深脱硫技术。通常可能用于降低瓦斯油硫组分的技术是，在苛刻的操作条件如反应温度和液体空间速度下进行氢化脱硫。

然而，高的反应温度会导致催化剂中的碳质析出，因此导致催化活性的快速降低。另一方面，采用低的液体空间速度尽管有利于达到更高的
25 脱硫程度，但这降低了纯化效率，使得必须加大氢化处理装置的规模。

因此，达到瓦斯油的超深脱硫而不使用更严格操作条件的最好方式是开发具有优异脱硫活性的催化剂。

最近已经进行了对于如下各方面进行的许多研究：如活性金属的种

类、活性金属浸渍的方法、催化剂载体的改进、催化剂孔结构的调节和活化方法，并且已有报导开发出了新的深度脱硫催化剂。

例如，JP-A-61-114737 公开了一种方法，该方法包括采用溶液浸渍氧化铝或二氧化硅载体，所述溶液包含有机化合物和进一步包含活性金属，所述有机化合物含有作为络合剂的含氮配体，随后在 200℃或更低温度下干燥。

日本专利 No. 2, 900, 771 公开了一种方法，该方法包括采用浸渍溶液浸渍 γ -氧化铝载体，通过向包含周期表Ⅷ族金属(以下简称为“Ⅷ族金属”)的化合物、周期表 VIB 族金属(以下简称为“VIB 族金属”)的化合物和磷酸的溶液中加入二醇或醚获得该浸渍溶液，随后在 200℃或更低温度下干燥。

日本专利 No. 2, 832, 033 公开了一种方法，该方法包括采用含有 VIB 族金属的化合物、磷组分、Ⅷ族金属的化合物和柠檬酸的溶液浸渍载体，如在本发明的方法中那样，随后燃烧而不进行干燥。JP-A-4-156948 公开了一种方法，该方法包括采用包含特定量有机酸的溶液浸渍载体，该载体上含有 VIB 族金属化合物、磷组分和Ⅷ族金属化合物，随后在 200℃或更低温度下干燥。

此外，JP-A-4-244238 公开了一种方法，该方法包括以下步骤：在氧化物载体上沉积含有 VIB 族金属化合物、Ⅷ族金属化合物和磷酸的溶液，在 200℃或更低温度下干燥此载体以获得催化剂，在该催化剂上沉积由特定化学通式表示的有机酸的溶液，以及然后在 200℃或更低温度下干燥催化剂。

另一方面，也对催化剂的生产方法提出建议，其中采用有机酸浸渍两次。

例如，JP-A-6-339635 公开了一种方法，该方法包括采用含有 VIB 族金属化合物、Ⅷ族金属化合物、有机酸和磷酸的溶液浸渍氧化物载体，随后在 200℃或更低温度下干燥以获得催化剂，和进一步采用有机酸的溶液浸渍催化剂，随后 200℃或更低温度下干燥。

JP-A-6-31176 公开了催化剂生产技术，该技术包括采用Ⅷ族金属化

合物和 VIB 族金属杂多酸浸渍无机氧化物载体，随后干燥。

此外，JP-A-1-228552 公开了催化剂的生产方法，该方法包括采用含有钼、钨、VIII族金属的化合物、巯基羧酸和磷酸的溶液浸渍氧化物载体。

- 5 此方法主要用于形成巯基羧酸与钼、钨和VIII族金属化合物的配位化合物，并用于在催化剂载体上高度分散配位化合物。

然而，在由上述方法生产的催化剂中，钼和钨高度分散在载体上，因此，难以如本发明随后将描述的那样形成二硫化钼的复合层。据推测此相关技术没得到 CoMoS 相或 NiMoS 相的 II 类点，它们是针对脱硫特别

10 有效的活性点（即位于二硫化钼第二层和迭加层边缘处的钴或镍的活性点；I 类点表示位于二硫化钼第一层边缘处的钴或镍的活性点，其活性低于 II 类点）。

此外，当含硫的巯基羧酸存在于VIII族金属（钴或镍）周围即形成配位化合物时，则包含在酸中的硫可能不会提供脱硫活性点（CoMoS 相或 NiMoS

15 相），而是形成了 Co_9S_8 或 Ni_3S_2 ，它们是钴和镍的无活性形式。

以上描述的催化剂生产方法的缺点是，其中某些方法需要复杂的步骤，而所得到的某些催化剂不适用于瓦斯油的超深脱硫，某些方法在超深脱硫范围内具有低效率，其余的方法中催化剂的寿命较短。因此，目前，需要开发获得这样的催化剂的技术，该催化剂比目前使用的脱硫催

20 化剂具有更高的脱硫活性和更长的寿命，采用该催化剂可以由简单的方法而不使用苛刻的操作条件而实现瓦斯油的超深脱硫。

发明内容

本发明的目的是提供氢化处理催化剂，采用该催化剂可以将瓦斯油

25 非常高度地脱硫的同时以简单的方式脱氮，而不需要苛刻的操作条件，以及提供该催化剂的生产方法。

本发明的另一个目的是提供采用该催化剂高度有效地氢化处理瓦斯油馏分的方法。

本发明涉及一种用于氢化处理瓦斯油的催化剂，该催化剂具有无机

氧化物载体，该载体上含有如下物质：以催化剂为基准，当换算为各自的氧化物时，10 到 30 重量%的至少一种选自周期表 VIB 族的金属，1 到 15 重量%的至少一种选自周期表VIII族的金属，1.5 到 6 重量%的磷，和 2 到 14 重量%的碳，其中催化剂的比表面积为 220 到 300m²/g，孔容为 0.35 5 到 0.6ml/g，和平均孔直径为约 65 到 95 埃。

另外，本发明涉及一种催化剂的生产方法，该方法包括使用含有周期表VIII族的金属、周期表 VIB 族的金属、有机酸和磷酸的溶液，向无机氧化物载体提供如下物质：以催化剂为基准，当换算为各自的氧化物时，10 到 30 重量%周期表 VIB 族的金属，1 到 15 重量%周期表VIII族的金属，10 1.5 到 6 重量%的磷，和 2 到 14 重量%的碳，所述载体的比表面积为 270 到 500m²/g，孔容为 0.55 到 0.9ml/g，和平均孔直径为 60 到 120 埃，随后在 200℃或更低的温度下干燥。

另外，本发明涉及一种氢化处理瓦斯油的方法，该方法包括在所述催化剂存在下，在氢分压为 3 到 8MPa，温度为 300 到 420℃，和液体空 15 间速度为 0.3 到 5/小时的条件下，使瓦斯油馏分进行催化反应。

附图说明

图 1 是根据本发明的催化剂 B 的透射电子显微照片。

图 2 是根据本发明的催化剂 D 和对比催化剂 a 的催化剂寿命测试结果图。 20

具体实施方式

本发明人进行了深入研究以完成本发明的上述目的。结果是，已经发现将无机氧化物载体采用包含 VIB 族金属化合物、VIII族金属化合物、25 有机酸和磷酸的溶液浸渍，以便使载体附着给定数量的上述组分，并在 200℃或更低的温度下干燥，用该方法可以精确调节高活性的脱硫点(如 CoMoS 相、NiMoS 相等)而不产生钴或镍的无活性形式。结果是，可以获得高性能脱硫催化剂，由于采用催化剂使脱硫反应和脱氮反应有效地进行，该催化剂可促进超深脱硫反应而不使用苛刻的反应条件。

本发明的催化剂适用于氢化处理瓦斯油馏分如直馏瓦斯油、催化裂化瓦斯油、热裂化瓦斯油、氢化处理瓦斯油、脱硫瓦斯油、真空蒸馏瓦斯油(VGO)等。

5 这样原料油性能的例子具有 150 到 450°C 的沸点范围和 5 重量%或更低的硫含量。

用于本发明催化剂的无机氧化物载体可以仅是氧化铝。然而, 优选使用包含氧化铝作为主要组分的复合氧化物以进一步改进脱硫活性。

可以使用的氧化铝的例子包括各种氧化铝如 α -氧化铝、 β -氧化铝、 γ -氧化铝、 δ -氧化铝、氧化铝水合物等。然而, 优选是多孔和具有大比表
10 面积的氧化铝。特别是, γ -氧化铝是合适的。氧化铝的纯度一般为约 98 重量%或更高, 优选约 99 重量%或更高的氧化铝。

包含在氧化铝中的杂质的例子包括 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Fe_2O_3 和 Na_2O 等。这些杂质的含量越低, 氧化铝越优选。所有杂质的总含量优选为 2 重量%或更低, 更优选 1 重量%或更低。每种杂质的含量优选如下。 SO_4^{2-} 的含量优选
15 低于 1.5 重量%, Cl^- 、 Fe_2O_3 和 Na_2O 每一种的含量优选低于 0.1 重量%。

用作与氧化铝复合的材料组分的氧化组分是选自如下物质的至少一种: 沸石、氧化硼、二氧化硅或氧化锆。这些氧化物组分作为复合材料的组分的使用在形成二硫化钼的复合层时是有利的。

在这些氧化物组分中, 沸石由 Coulter 计数方法(1 重量% NaCl 水溶
20 液; 孔 30 μm , 超声波处理 3 分钟)测量的平均粒径为约为 2.5 到 6 μm , 优选约 3 到 5 μm , 和更优选 3 到 4 μm 。在沸石中, 以所有的沸石粒子为基础计算, 粒径为 6 μm 或更小的粒子比例一般为约 70 到 98%, 优选约 75 到 98%, 更优选约 80 到 98%。

沸石的这种性能对于精确调节孔直径是有利的, 使得难以脱硫的物
25 质可容易地扩散入孔中。例如, 当具有太大平均粒径或太高粗粒子含量的沸石用于制备复合氧化物载体时, 氧化铝水合物(氧化铝前体)和沸石在加热和煅烧期间, 由于在氧化铝水合物(氧化铝前体)和沸石之间吸水或结晶度的差异而显示不同程度的收缩, 这样就会得到含有相对较大的孔, 即中孔或大孔的复合氧化物载体。大孔不仅仅降低表面积, 而且在

催化剂用于底馏分处理的情况下，使作为催化剂毒物的金属组分容易扩散入孔中。因此这样的大孔在脱硫、脱氮和裂化中具有导致催化剂失活的倾向。

在本发明中，适于与氧化铝复合的沸石有，例如，优选包括 X 型八面沸石、Y 型八面沸石、 β 沸石、丝光沸石、ZSM 系列沸石(ZSM-4、5、8、11、12、20、21、23、34、35、38、46 等)、MCM-41、MCM-22、MCM-48、SSZ-33、UTD-1、CIT-5、VPI-5、TS-1、TS-2 等。特别优选 Y 类型沸石、稳定化 Y 类型沸石和 β 沸石。此外，优选质子类型沸石。

一般可用上述氧化硼、二氧化硅和氧化锆来作为此类催化剂的载体组分。

沸石，氧化硼，二氧化硅和氧化锆可以单独使用或以它们两种或多种的结合物使用。

要引入的这些组分的数量并没有特别的限制。然而，在复合氧化物载体中，氧化铝约大于 80 到 99.5 重量%，这些组分的数量一般为约 0.5 到小于 20 重量%，优选氧化铝为约 85 到 99.5 重量%，这些组分为约 0.5 到 15 重量%，和更优选氧化铝为约 90 到 99.5 重量%，这些组分为约 0.5 到 10 重量%。

太小或太大数量的那些组分导致孔直径调节的困难。此外，它们的太小数量导致不能提供足够的布朗斯台德酸位点或路易斯酸位点，而它们的太大数量导致 VIB 族金属，特别是钼较不易高度分散。

通过在约 580 到 700℃下进行约 1.5 到 3 小时的煅烧，从而制备用于本发明的无机氧化物载体。

只通过在 200℃或更低的温度下干燥无机氧化物载体就可制备本发明的催化剂，而在该载体上已经提供了活性组分，如下所述。因此，应当通过燃烧无机氧化物载体获得以下所述的催化剂的机械性能(如侧面破碎强度、压缩堆密度等)。当煅烧在低于约 580℃的温度下进行短于约 1.5 小时的时间时，不能获得足够的机械强度。甚至当煅烧在超过约 700℃的高温下进行超过约 3 小时的延长时间时，不仅会使燃烧过度，而且会发生致密化而损害无机氧化物载体的性能，如比表面积，孔容和平均

孔直径。

无机氧化物载体的比表面积、孔容和平均孔直径应当为如下值以使得催化剂能够在烃油的加氢脱硫中具有高活性。载体的比表面积为 270 到 $500\text{m}^2/\text{g}$ ，优选 300 到 $450\text{m}^2/\text{g}$ 。它的孔容为 0.55 到 $0.9\text{ml}/\text{g}$ ，优选 0.65 到 $0.8\text{ml}/\text{g}$ 。它的平均孔直径为 60 到 120 埃，优选 65 到 90 埃。

取上述性能范围的原因如下。

据信浸渍溶液中的 VIB 族金属和 VIII 族金属以络合物的形式存在 (VIB 族金属配位到磷酸上以形成杂多酸，而 VIII 族金属配位到有机酸上以形成有机金属络合物)。因此，当载体的比表面积小于 $270\text{m}^2/\text{g}$ 时，由于络合物体积大而难以在浸渍中高度分散每种金属。结果是，难以通过固化在获得的催化剂中精确调节上述活性点的形成 (如 CoMoS 相，NiMoS 相等)。

当载体的比表面积大于 $500\text{m}^2/\text{g}$ 时，载体具有非常小的孔直径和因此得到也具有太小孔直径的催化剂。由于硫化合物进入催化剂孔中的扩散不足够，具有太小孔直径的这样催化剂具有降低的脱硫活性。

当载体的孔容小于 $0.55\text{ml}/\text{g}$ 时，当由普通浸渍方法制备催化剂时渗入孔中的溶剂数量太小。由于因此溶剂的数量有限，活性金属的化合物的溶解性就差，导致金属分散不良，从而得到差活性的催化剂。尽管可以通过加入大量酸，如硝酸增强活性金属化合物的溶解性，但该方法的缺点在于，所加入的过量的酸降低载体的表面积，这是脱硫活性降低的主要原因。

当载体的孔容大于 $0.9\text{ml}/\text{g}$ 时，载体具有非常小的比表面积和很少的活性金属，因此显示分散性和生产脱硫活性差的催化剂。

当载体的孔直径小于 60 埃时，通过活性金属沉积获得的催化剂也具有太小的孔直径。由于硫化合物进入催化剂孔中的扩散不足，具有太小孔直径的催化剂脱硫活性就会降低。

当载体的孔直径大于 120 埃时，得到表面积低的催化剂。在该催化剂中，由于催化剂的比表面积太小，活性金属的分散性变差，因此催化剂的脱硫活性就差。

包括在本发明催化剂中的 VIB 族金属的优选例子包括钼和钨。特别

优选是钼。

以催化剂为基准，当换算为各自的氧化物时，VIB 族金属的含量为 10 到 30 重量%，优选 16 到 28 重量%。

当 VIB 族金属的含量低于 10 重量%时，不能充分发挥 VIB 族金属的效果。当制备的催化剂中 VIB 族金属的含量超过 30 重量%时，在 VIB 族金属浸渍(沉积)步骤中发生 VIB 族金属化合物的聚集，导致 VIB 族金属的分散性差。此外，此催化剂中 VIB 族金属的含量超过了有效分散极限，因此表面积严重降低。于是催化活性没有得到改进。

VIII族金属的优选例子包括钴和镍。

10 以催化剂为基准，当换算为氧化物时，VIII族金属的含量为 1 到 15 重量%，优选 3 到 8 重量%。

当VIII族金属的含量低于 1 重量%时，不能获得足够的由VIII族金属产生的活性点。当制备的催化剂中VIII族金属含量超过 15 重量%时，在VIII族金属浸渍(沉积)步骤中发生VIII族金属化合物的聚集，导致VIII族金属的分散性变差。此外，据信VIII族金属的用量如此之大时，会得到如 CoO 、 NiO 等，它们是 Co_9S_8 或 Ni_3S_2 的前体，而 Co_9S_8 或 Ni_3S_2 是钴和镍的无活性形式，还会进一步在载体晶格中引入钴尖晶石、镍尖晶石等。即，使催化活性降低而不是改进。

各自为上述含量的VIII族金属与 VIB 族金属的最优比例为，根据其氧化物的重量计算，VIII族金属重量对VIII族金属和 VIB 族金属总重量的比例优选为约 0.1 到 0.25。

当比例小于约 0.1 时，会抑制 CoMoS 相和 NiMoS 相等的形成，据信 CoMoS 相和 NiMoS 相是脱硫活性点，这样会导致脱硫活性的改进不大。当该比例高于约 0.25 时，倾向于促进钴或镍的上述无活性形式(Co_9S_8 或 Ni_3S_2)的形成，导致催化活性的改进不大。

以催化剂为基准，磷的含量为 0.8 到 8 重量%，优选 1.5 到 6 重量%，更优选 2 到 5 重量%。

当磷的含量低于 0.8 重量%时，据信 VIB 族金属不能在催化剂表面上形成杂多酸，因此，预硫化的步骤并不产生高度分散的 MoS_2 ，从而不能

有效形成用于脱硫的上述活性点。特别地，为了使催化剂能够在预硫化之后具有平均数目为 2.5 到 5 的二硫化钼复合层，优选将磷的含量调节到 1.5 重量%或更高。

另一方面，当磷的含量高于 8 重量%时，VIB 族金属在催化剂表面上
5 足够形成杂多酸，因此，通过预硫化形成用于脱硫的高质量活性点。然而，据信过量磷是活性降低的主要原因，这是由于它是可覆盖脱硫活性点的毒物。

以催化剂为基准，碳的含量为 2 到 14 重量%，优选 2 到 10 重量%，更优选 2 到 4 重量%。

10 碳来自有机酸，优选柠檬酸。当碳含量低于 2 重量%时，VIII族金属不足以与有机酸在催化剂表面上形成络合物。在此情况下，在预硫化步骤中，在 VIB 族金属的硫化之前，硫化非络合物形式的VIII族金属。据信这时不足以形成脱硫的活性点(如 CoMoS 相，NiMoS 相等)，而且在载体晶格中产生了钴和镍的无活性形式 Co_9S_8 或 Ni_3S_2 ，并且引入了钴尖晶石和镍尖
15 晶石等。

当碳的含量高于 14 重量%时，VIII族金属可与有机酸在催化剂表面上足以形成络合物。然而，在此情况下不仅仅VIII族金属而且 VIB 族金属与有机酸形成络合物，而且来自有机酸的过量碳保留在催化剂表面上。

当 VIB 族金属与有机酸形成络合物时，在活化(硫化)中，与VIII族金
20 属的硫化同时硫化 VIB 族金属。据信在硫化中，不足以形成脱硫的活性点(如 CoMoS 相，NiMoS 相等)，而且这会导致钴和镍的无活性形式 Co_9S_8 或 Ni_3S_2 的形成。

另外，过量碳是活性降低的原因，这是由于在硫化期间它作为覆盖脱硫活性点的催化剂毒物。

25 为使本发明的催化剂在瓦斯油的脱硫和脱氮中具有增强的活性，它应当具有上述组成和进一步具有如下数值的比表面积、孔容和平均孔直径。

催化剂的比表面积(由氮气吸附法(BET 法)测量)为约 220 到 $300\text{m}^2/\text{g}$ ，优选约 240 到 $280\text{m}^2/\text{g}$ 。

据信 VIB 族金属和VIII族金属各自以络合物的形式存在(VIB 族金属配位到磷酸上以形成杂多酸, 而VIII族金属配位到有机酸上以形成有机金属络合物), 当催化剂的比表面积小于约 $220\text{m}^2/\text{g}$ 时, 由于 VIB 族金属和VIII族金属络合物的体积大, 每种物质在催化剂表面上不处于高度分散的状态。结果是, 难以通过硫化精确调节上述活性点的形成。催化剂因此具有降低的脱硫活性。当催化剂的比表面积大于约 $300\text{m}^2/\text{g}$ 时, 孔直径变得相当小, 因此在氢化处理中具有降低的脱硫活性, 这是由于硫化合物进入催化剂孔中的扩散不足造成的。

由汞渗透方法测量的催化剂孔容为约 0.35 到 0.6ml/g, 优选约 0.36 到 0.55ml/g。当催化剂的孔容小于约 0.35ml/g 时, 由于硫化合物在催化剂孔中的扩散不足, 所以在氢化处理时催化剂的脱硫活性不足。当它的孔容大于约 0.6ml/g 时, 催化剂具有非常小的比表面积, 活性金属的分散不充分。因此催化剂具有降低的脱硫活性。

由汞渗透方法获得孔尺寸分布, 从而确定出催化剂的平均直径, 该催化剂的平均孔直径为约 65 到 95 埃, 优选约 70 到 95 埃。当催化剂的平均孔直径小于约 65 埃时, 反应物较不易扩散入孔中, 因此, 脱硫反应并不充分地进行。当它的平均孔直径大于约 95 埃时, 尽管进入孔的扩散是令人满意的, 但催化剂的孔内表面积降低。催化剂因此具有降低的有效比表面积和降低的活性。

为使催化剂能够具有满足上述孔要求的更大有效孔数目, 调节催化剂使其孔直径分布为, 以平均孔直径为基准, 直径在约 ± 15 埃之内的孔比例通常为约 75%或更高, 优选约 80%或更高。

此外, 催化剂的孔直径分布优选是单峰的。孔直径分布太窄的催化剂含有更大量对活性没有意义的孔, 因此具有降低的脱硫活性。

本发明的催化剂优选是这样的催化剂, 该催化剂在硫化处理之后具有二硫化钼的复合层, 通过透射电子显微镜观察的层数目平均为 2.5 到 5 个。

这些在无机氧化物载体上形成的二硫化钼层, 不仅用于增加催化剂的接触面积, 而且在其内部形成了活性点, 如 CoMoS 相或 NiMoS 相。然

而,这种复合层的平均数目小于 2.5 时,则催化剂含有较大比例的 CoMoS 相或 NiMoS 相的低活性 I 类点,因此,催化剂并不具有高活性。另一方面,二硫化钼复合层的平均数目大于 5 时,尽管形成了 CoMoS 相或 NiMoS 相的高度活性的 II 类点,但催化剂活性点的绝对数目降低了。因此,这
5 些催化剂也并不具有高活性。

此外,通过透射电镜观察,二硫化钼层沿平面方向的长度为平均 1 到 3.5nm,优选平均 2 到 3nm。

当二硫化钼层的沿平面方向的长度小于 1nm 时,由于二硫化钼分子仅以单分子形式存在,所以钴和镍不能形成正方形金字塔类型的五配位
10 硫结构。因此,不能形成作为活性点的 CoMoS 相或 NiMoS 相。当它沿平面方向的长度大于 3.5nm 时,甚至当复合层数目平均为 2.5 到 5 时,由于二硫化钼晶体较大,所以其边缘的绝对数目降低了。结果是,不能保证足够的 CoMoS 相或 NiMoS 相的活性点。

优选通过以下解释的本发明方法获得具有上述性能的本发明催化
15 剂。

即,优选通过一种方法获得催化剂,该方法包括使用包含至少一种含 VIB 族金属的化合物、至少一种含VIII族金属的化合物、有机酸和磷酸的溶液,将至少一种上述 VIB 族金属、至少一种上述VIII族金属、磷和碳以如上所示的各自的含量提供到具有上述性能的无机氧化物载体上,随
20 后干燥。例如,通过采用包含化合物等的溶液浸渍无机氧化物载体,随后干燥而完成该方法。

浸渍溶液中所含的 VIB 族金属化合物的例子包括三氧化钼、磷钼酸、钼酸铵、钼酸等。优选三氧化钼和磷钼酸。

将这样的化合物以一定的数量加入到浸渍溶液中,使得催化剂包含
25 数量为上述范围的 VIB 族金属。

含有VIII族金属化合物的例子包括碳酸钴、碳酸镍、柠檬酸钴化合物、柠檬酸镍化合物、六水合硝酸镍等。优选碳酸钴、碳酸镍、柠檬酸钴化合物和柠檬酸镍化合物。特别优选分解速率低于碳酸钴和碳酸镍的柠檬酸钴化合物和柠檬酸镍化合物。

当使用具有高分解速率的钴或镍化合物时，钴或镍形成与二硫化钼层分离的层，导致高度活性 CoMoS 相或 NiMoS 相的形成不足。相反，当使用具有低分解速率的钴或镍化合物时，可以在二硫化钼的边缘部分形成足够的该高活性相。

- 5 柠檬酸钴化合物的例子包括柠檬酸钴 ($\text{Co}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$)、柠檬酸氢钴 ($\text{CoHC}_6\text{H}_5\text{O}_7$)、柠檬酸钴氧盐 ($\text{Co}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot \text{CoO}$) 等。柠檬酸镍化合物的例子包括柠檬酸镍 ($\text{Ni}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$)、柠檬酸氢镍 ($\text{NiHC}_6\text{H}_5\text{O}_7$)、柠檬酸镍氧盐 ($\text{Ni}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot \text{NiO}$) 等。

- 10 可以采用如下方式生产钴和镍的柠檬酸化合物。在钴的情况下，例如，通过在柠檬酸的水溶液中溶解碳酸钴获得化合物。由这样方法获得的柠檬酸化合物可以直接用于催化剂制备而不必从中除去水。

将Ⅷ族金属化合物以一定的数量加入到浸渍溶液中，使得获得的催化剂包含数量为上述范围的Ⅷ族金属。

- 15 有机酸的例子包括一水合柠檬酸、柠檬酸酐、异柠檬酸、苹果酸、酒石酸、草酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、苯甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、水杨酸、丙二酸等。优选一水合柠檬酸。重要的是有机酸应当基本不含硫。

当柠檬酸用作有机酸时，柠檬酸可以是柠檬酸本身，或者可以是与钴或镍(Ⅷ族金属)形成柠檬酸化合物的形式，如以上列举的那些。

- 20 重要的是应当以一定的数量加入有机酸，使得获得的催化剂包含上述数量范围的残余碳。有利的是，有机酸相对于Ⅷ族金属的加入量为，使得有机酸/Ⅷ族金属的摩尔比一般为 0.2 到 1.2，优选 0.6 到 1.0。当此摩尔比小于 0.2 时，不能足以形成Ⅷ族金属的活性点。当此比例超过 1.2 时，浸渍溶液具有太高的粘度，这不仅仅需要更长的浸渍步骤时间，
25 而且，例如由于活性金属并不渗入载体粒料的内部，所以可导致活性金属的分散状态不良。另外有利的是，有机酸相对于 VIB 族金属和Ⅷ族金属总数的加入量为，使得有机酸/[(VIB 族金属)+(Ⅷ族金属)]的摩尔比一般为 0.35 或更低，优选 0.28 或更低，更优选 0.26 或更低。该摩尔比不希望超过 0.35，因为没有与金属形成络合物的过量的有机酸会残留在催

化剂的表面上，而残留在催化剂表面上的此有机酸可在硫化步骤中与原料油一起流出。

磷酸的例子包括各种磷酸，如正磷酸、偏磷酸、焦磷酸、三磷酸、四磷酸、多磷酸等。特别优选是正磷酸。

- 5 作为磷酸，可以使用磷钼酸，它是含有 VIB 族金属的化合物。在此情况下，当获得催化剂中的磷含量低于以上所示的下限时，进一步加入磷酸。

- 10 当 VIB 族金属或VIII族金属的化合物并不充分溶于浸渍溶液中时，可以与该化合物一起加入酸，如硝酸、有机酸(如柠檬酸、苹果酸、酒石酸等)。优选使用有机酸。当使用有机酸时，存在的情况是来自酸的碳保留在获得的催化剂中。因此重要的是调节浸渍溶液的组成，使得催化剂的碳含量为以上所示的范围。

在制备浸渍溶液中用于溶解组分的溶剂是水。

- 15 当使用的溶剂量太小时，不能足够地浸渍载体。当溶剂量太大时，溶解后的大量活性金属附着盛放浸渍溶液的容器的边缘和其它部位，而不能渗入载体中，于是不能获得所需的浸渍量。因此，一般每 100g 载体所用的溶剂数量为 50 到 90g，优选 60 到 85g。

- 20 在将每种组分溶于溶剂以制备浸渍溶液时，溶剂的温度可高于 0℃而低于 100℃或更小。只要溶剂温度在此范围内，每种组分可以令人满意地溶于溶剂。

浸渍溶液的 pH 优选低于 5。当它的 pH 为 5 或更高时，氢氧根离子的数量增加，有机酸和VIII族金属之间的配位被削弱，因此抑制VIII族金属络合物的形成。结果是，不能极大地增加脱硫活性点(CoMoS 相或 NiMoS 相)的数目。

- 25 采用这样制备的浸渍溶液浸渍无机氧化物载体，以便在无机氧化物载体上沉积包含在溶液中的溶质组分。

浸渍可以在各种条件下进行。然而，一般情况下，浸渍温度优选高于 0℃和低于 100℃，更优选 10 到 50℃，和最优选 15 到 30℃。浸渍时间优选为 15 分钟到 3 小时，更优选 20 分钟到 2 小时，和最优选 30 分钟

到 1 小时。

当浸渍温度太高时，可在浸渍期间出现干燥，导致分散程度的不均匀性。

优选在浸渍期间搅拌混合物。

5 在溶液浸渍之后，在室温到约 80°C 的温度下，在氮气或空气流中或在真空中，将浸渍载体中所含的水脱除到一定程度(达到约 50%或更低的 LOI(烧失量))。其后，在空气或氮气流中或在真空下，在 200°C 或更低的温度下进行干燥。优选，在约 80 到 200°C 的温度下进行干燥约 10 分钟到 24 小时的时间。更优选，在约 100 到 150°C 下进行干燥约 5 到 20 小时。

10 当在高于 200°C 的温度下进行干燥时，有机酸会从催化剂表面释放出来，据信有机酸以金属络合物的形式存在。据信由于有机酸的释放，难以通过硫化来精确调节所得的催化剂中活性点(如 CoMoS 相，NiMoS 相等)的形成，而且据信得到了如 Co_9S_8 ， Ni_3S_2 等钴和镍的无活性形式，从而使二硫化钼复合层的平均数目小于 2.5。即，这样获得的催化剂具有低脱
15 硫活性。

然而，当在真空中进行干燥时，优选在 760mmHg 压力下和上述温度范围内进行干燥。干燥的压力范围是 300 到 900mmHg，优选 700 到 850mmHg，更优选 730 到 800mmHg，和最优选在大气压下。当干燥的压力低于 300mmHg
20 时，沸点变高，与金属络合物形式存在的有机酸容易释放，而且被认为是金属络合物形式的有机酸从催化剂表面释放。由于有机酸的释放，难以通过硫化来精确调节所得的催化剂中活性点(如 CoMoS 相，NiMoS 相等)的形成，而且据信得到了如 Co_9S_8 ， Ni_3S_2 等钴和镍的无活性形式，这样获得的催化剂具有低脱硫活性。

本发明中催化剂的形状并不特别限制，催化剂可具有通常用于此类
25 催化剂的各种形状。例如，催化剂可以为圆柱形、三叶形或四叶形。催化剂的尺寸一般是直径为约 1 到 2mm 和长度为约 2 到 5mm。

催化剂的机械强度，即侧面破碎强度(SCS)优选为约 2 磅/毫米(1bs/mm)或更高。当催化剂的 SCS 低于该值时，装填入反应器的催化剂粒子会破碎，从而引起反应器中的压力差异，使得不可能连续进行氢

化处理操作。

催化剂的压缩堆密度(CBD)优选为约 0.6 到 1.2g/ml。

活性金属在催化剂中的分布状态优选为均匀的类型，其中活性金属均匀地在催化剂中分布。

- 5 本发明的氢化处理方法包括，在氢分压约为 3 到 8Mpa、温度为约 300 到 420℃和液体空间速度为约 0.3 到 5/小时的条件下，将包含硫组分的瓦斯油馏分与催化剂接触以将瓦斯油馏分脱硫，从而减少瓦斯油馏分中所含的硫化合物，这些硫化合物中含有难以除去的硫组分。

- 10 由本发明方法获得的产物油的硫和氮含量，低于由现有的氢化处理方法获得的产物油的硫和氮含量。

为在商业规模上实施本发明的氢化处理方法，可以使用其中包括固定床、移动床或流化床类型的催化剂层的反应器，这些催化剂层含有本发明的催化剂。通过将原料油引入此反应器中，并将它在上述条件下反应而完成氢化处理。

- 15 在最通常的方式中，固定床催化剂层位于反应器中，将原料油引入反应器的上部，使其从下到上通过固定床。将产物油从反应器的上部排放。

- 本发明的方法可以是一段氢化处理方法，其中将原料油引入装填有本发明催化剂的单一反应器中，或可以是多段连续氢化处理方法，其中
20 几个装填有该催化剂的反应器用于处理原料油。

- 在使用之前(即在本发明的氢化处理之前)，在反应器中本发明的催化剂因硫化而活化。采用含有硫化合物的石油馏出物，并在其中加入硫化剂如二甲基二硫醚、二硫化碳等，或采用硫化氢，在温度一般为约 200 到 400℃，优选约 250 到 350℃下，以及氢气分压为常压或更高的氢气氛
25 中，进行硫化处理。

通过硫化处理，本发明的催化剂形成了二硫化钼复合层，该复合层的平均数目为 2.5 到 5，其沿平面方向的平均长度为 1 到 3.5nm。催化剂具有在二硫化钼边缘部分形成的 CoMoS 相或 NiMoS 相的高活性点。

实施例 1

将二氧化硅与氧化铝水合物捏合在一起，将获得的混合物挤塑和然后在 600℃下煅烧 2 小时，以获得直径为 1/16 英寸的柱状二氧化硅-氧化铝复合载体（二氧化硅/氧化铝重量比为 1/99；孔容 0.70ml/g；比表面积 359m²/g；平均孔直径, 70 埃）。

- 5 向 20.3g 离子交换水中加入 7.48g 柠檬酸钴和 1.17g 磷酸(85%的水溶液)，随后加热到 80℃和搅拌 10 分钟。随后，将 11.41g 磷钼酸加入到其中并溶解，随后在相同温度下搅拌 15 分钟以制备浸渍溶液。此浸渍溶液的 pH 为 0.52。

- 10 向茄形烧瓶中加入 30.0g 二氧化硅-氧化铝复合载体。采用移液管将全部浸渍溶液加入到其中。在约 25℃下将载体在溶液中浸渍 3 小时。

其后，在氮气流中干燥载体，然后在马弗炉中进行干燥，干燥条件为空气流、大气压、120℃，干燥约 16 小时以获得催化剂 A。

实施例 2

- 15 将 SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比为 6 的 SHY 沸石粉末(平均粒径 3.5μm；所有沸石粒子的 87%的粒径为 6μm 或更小)与氧化铝水合物捏合在一起。将获得的混合物挤塑和然后在 600℃下煅烧 2 小时，以获得直径为 1/16 英寸的柱状沸石-氧化铝复合载体(沸石/氧化铝重量比 7/93；孔容 0.69ml/g；比表面积 374m²/g；平均孔直径 67 埃)。

- 20 向 20.3g 离子交换水中加入 7.48g 柠檬酸钴和 1.17g 磷酸(85%水溶液)，随后加热到 80℃并搅拌 10 分钟。随后，将 11.41g 磷钼酸加入到其中并溶解，随后在相同温度下搅拌 15 分钟以制备浸渍溶液。此浸渍溶液的 pH 为 0.52。

向茄形烧瓶中加入 30.0g 沸石-氧化铝复合载体。采用移液管将全部浸渍溶液加入到其中。在约 25℃下将载体在溶液中浸渍 3 小时。

- 25 其后，在氮气流中干燥载体，然后在马弗炉中进行干燥，干燥条件为空气流、大气压、120℃，干燥约 16 小时以获得催化剂 B。

实施例 3

向 20.2g 离子交换水中加入 7.91g 柠檬酸钴和 1.12g 磷酸(85%水溶液)，随后加热到 80℃并搅拌 10 分钟。随后，将 14.50g 磷钼酸加入到其

中并溶解,随后在相同温度下搅拌 15 分钟以制备浸渍溶液。此浸渍溶液的 pH 为 0.54。

向茄形烧瓶中加入与实施例 2 中相同的 30.0g 沸石-氧化铝复合载体。采用移液管将全部浸渍溶液加入到其中。在约 25℃下将载体在溶液
5 中浸渍 3 小时。

其后,在氮气流中干燥载体,然后在马弗炉中进行干燥,干燥条件为空气流、大气压、120℃,干燥约 16 小时以获得催化剂 C。

实施例 4

向 22.2g 离子交换水中加入 3.40g 碳酸钴,4.00g 一水合柠檬酸和
10 1.46g 磷酸(85%水溶液),随后加热到 80℃并搅拌 10 分钟。随后,将 12.91g 磷钼酸加入到其中并溶解,随后在相同温度下搅拌 30 分钟以制备浸渍溶液。此浸渍溶液的 pH 为 0.53。

向茄形烧瓶中加入与实施例 2 中相同的 30.0g 沸石-氧化铝复合载体。采用移液管将全部浸渍溶液加入到其中。在约 25℃下将载体在溶液
15 中浸渍 3 小时。

其后,在氮气流中干燥载体,然后在马弗炉中进行干燥,干燥条件为空气流、大气压、120℃,干燥约 16 小时以获得催化剂 D。

实施例 5

向 21.6g 离子交换水中加入 3.40g 碳酸钴,4.01g 一水合柠檬酸,
20 9.43g 三氧化钼和 2.09g 磷酸(85%水溶液),随后加热到 80℃并搅拌 30 分钟以制备浸渍溶液。此浸渍溶液的 pH 为 0.54。

向茄形烧瓶中加入与实施例 2 中相同的 30.0g 沸石-氧化铝复合载体。采用移液管将全部浸渍溶液加入到其中。在约 25℃下将载体在溶液中浸渍 3 小时。

25 其后,在氮气流中干燥载体,然后在马弗炉中进行干燥,干燥条件为空气流、大气压、120℃,干燥约 16 小时以获得催化剂 E。

实施例 6

向 20.0g 离子交换水中加入 7.80g 柠檬酸钴和 2.19g 磷酸(85%水溶液),随后加热到 80℃并搅拌 10 分钟。随后,将 13.10g 磷钼酸加入到其

中并溶解，随后在相同温度下搅拌 15 分钟以制备浸渍溶液。此浸渍溶液的 pH 为 0.51。

向茄形烧瓶中加入与实施例 2 中相同的 30.0g 沸石-氧化铝复合载体。采用移液管将全部浸渍溶液加入到其中。在约 25℃下将载体在溶液
5 中浸渍 3 小时。

其后，在氮气流中干燥载体，然后在马弗炉中进行干燥，干燥条件为空气流、大气压、120℃，干燥约 16 小时以获得催化剂 F。

实施例 7

向 19.8g 离子交换水中加入 7.92g 柠檬酸钴和 3.68g 磷酸(85%水溶液)，随后加热到 80℃并搅拌 10 分钟。随后，将 12.08g 磷钼酸加入到其中并溶解，随后在相同温度下搅拌 15 分钟以制备浸渍溶液。此浸渍溶液的 pH 为 0.48。
10

向茄形烧瓶中加入与实施例 2 中相同的 30.0g 沸石-氧化铝复合载体。采用移液管将全部浸渍溶液加入到其中。在约 25℃下将载体在溶液
15 中浸渍 3 小时。

其后，在氮气流中干燥载体，然后在马弗炉中进行干燥，干燥条件为空气流、大气压、120℃，干燥约 16 小时以获得催化剂 G。

实施例 8

以实施例 1 中相同的方式制备载体，区别在于用含硼酸的水溶液代替二氧化硅。于是，获得直径为 1/16 英寸的柱状氧化硼-氧化铝复合载体(氧化硼/氧化铝重量比 2/98；孔容 0.71ml/g；比表面积 363m²/g；平均孔直径 72 埃)。
20

向此复合载体中，采用移液管加入如实施例 1 中相同的全部浸渍溶液。在约 25℃下将载体在该溶液中浸渍 3 小时。

其后，在氮气流中干燥载体，然后在马弗炉中进行干燥，干燥条件为空气流、大气压、120℃，干燥约 16 小时以获得催化剂 H。
25

实施例 9

将 SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比为 6 的 SHY 沸石粉末(平均粒径 3.5μm；所有沸石粒子的 87%的粒径为 6μm 或更小)与水合氧化铝捏合在一起。将获得的

混合物挤塑，然后在 600℃下煅烧 2 小时，以获得直径为 1/16 英寸的柱状沸石-氧化铝复合载体(沸石/氧化铝重量比 5/95；孔容 0.81ml/g；比表面积 383m²/g；平均孔直径 81 埃)。

向 23.5g 离子交换水中加入 10.26g 柠檬酸钴和 2.24g 磷酸(85%水溶液)，随后加热到 80℃并搅拌 10 分钟。随后，将 17.61g 磷钼酸加入到其中并溶解，随后在相同温度下搅拌 15 分钟以制备浸渍溶液。此浸渍溶液的 pH 为 0.51。

向茄形烧瓶中加入 30.0g 沸石-氧化铝复合载体。采用移液管将全部浸渍溶液加入到其中。在约 25℃下将载体在溶液中浸渍 3 小时。

其后，在氮气流中干燥载体，然后在马弗炉中进行干燥，干燥条件为空气流、大气压、120℃，干燥约 16 小时以获得催化剂 I。

对比例 1

在 21.6g 离子交换水中溶解 3.31g 碳酸钴，11.41g 磷钼酸和 1.17g 正磷酸。由此制得浸渍溶液。

向茄形烧瓶中加入 30.0g 的 γ -氧化铝载体(孔容 0.69ml/g；比表面积 364m²/g；平均孔直径 64 埃)。采用移液管将全部浸渍溶液加入到其中。在约 25℃下将载体在溶液中浸渍 1 小时。

其后，使载体在氮气流中干燥，随后在马弗炉中干燥约 1 小时，干燥条件为空气流、大气压和 120℃，然后在 500℃下煅烧 4 小时以获得催化剂 a。

对比例 2

向 20.2g 离子交换水中加入 7.45g 柠檬酸钴和 1.17g 磷酸(85%水溶液)，随后加热到 80℃并搅拌 10 分钟。随后，将 11.41g 磷钼酸加入到其中并溶解，随后在相同温度下搅拌 15 分钟以制备浸渍溶液。

向茄形烧瓶中加入如在实施例 2 中相同的 30.0g 沸石-氧化铝复合载体。采用移液管将全部浸渍溶液加入到其中。在约 25℃下将载体在溶液中浸渍 3 小时。

其后，使载体在氮气流中干燥，随后在马弗炉中干燥约 1 小时，干燥条件为空气流、大气压和 120℃，然后在 500℃下煅烧 4 小时以获得

催化剂 b。

对比例 3

向 30.0g 离子交换水中加入 2.61g 碳酸钴, 6.14g 一水合柠檬酸, 6.41g 三氧化钼和 2.77g 磷酸(85%水溶液), 随后加热到 80℃并搅拌 30 5 分钟以制备浸渍溶液。此浸渍溶液的 pH 为 0.82。

向茄形烧瓶中加入 30.0g 的 γ -氧化铝载体(孔容 0.61ml/g; 比表面积 240m²/g; 平均孔直径 72 埃)。采用移液管将全部浸渍溶液加入到其中。在约 25℃下将载体在溶液中浸渍 1 小时。同时, 过量浸渍溶液保留在茄子型烧瓶中而没有渗入载体的孔中。

10 其后, 使载体在氮气流中干燥, 随后在马弗炉中干燥约 16 小时, 干燥条件为空气流、大气压下和 120℃, 以获得催化剂 c。

对比例 4

向 19.3g 离子交换水中加入 8.28g 柠檬酸钴和 5.76g 磷酸(85%水溶液), 随后加热到 80℃并搅拌 10 分钟。随后, 将 12.64g 磷钼酸加入到其中并溶解, 随后在相同温度下搅拌 15 分钟以制备浸渍溶液。此浸渍溶液的 pH 为 0.46。 15

向茄形烧瓶中加入与实施例 2 中相同的 30.0g 沸石-氧化铝复合载体。采用移液管将全部浸渍溶液加入到其中。在约 25℃下将载体在溶液中浸渍 3 小时。

20 其后, 在氮气流中干燥载体, 然后在马弗炉中进行干燥, 干燥条件为空气流、大气压、120℃, 干燥约 16 小时以获得催化剂 d。

对比例 5

向 22.6g 离子交换水中加入 3.31g 碳酸钴和 1.17g 磷酸(85%水溶液), 随后加热到 80℃并搅拌 10 分钟。随后, 将 11.41g 磷钼酸加入到其中并溶解, 随后在相同温度下搅拌 15 分钟以制备浸渍溶液。此浸渍溶液的 pH 为 0.54。 25

向茄形烧瓶中加入与实施例 2 中相同的 30.0g 沸石-氧化铝复合载体。采用移液管将全部浸渍溶液加入到其中。在约 25℃下将载体在溶液中浸渍 3 小时。

其后，在氮气流中干燥载体，然后在马弗炉中进行干燥，干燥条件为空气流、大气压、120℃，干燥约 16 小时以获得催化剂 e。

对比例 6

向 20.5g 离子交换水中加入 7.27g 柠檬酸钴，随后加热到 80℃并搅拌 10 分钟。随后，将 11.10g 磷钼酸加入到其中并溶解，随后在相同温度下搅拌 15 分钟以制备浸渍溶液。此浸渍溶液的 pH 为 0.78。

向茄形烧瓶中加入与实施例 2 中相同的 30.0g 沸石-氧化铝复合载体。采用移液管将全部浸渍溶液加入到其中。在约 25℃下将载体在溶液中浸渍 3 小时。

10 其后，在氮气流中干燥载体，然后在马弗炉中进行干燥，干燥条件为空气流、大气压、120℃，干燥约 16 小时以获得催化剂 f。

将在上述实施例和对比例中获得的催化剂进行元素分析和性能测定。所得数值见表 1。

以下说明用于催化剂分析的方法和分析仪器。

15 1. 物理性能的分析

由基于氮气吸附的 BET 方法测量比表面积。

使用由贝尔日本株式会社(Bell Japan Corp.)制造的表面积测量设备(Belsorp 28)作为氮气吸附设备。

孔容、平均孔直径和孔度分布由汞渗透方法测量。

20 使用孔度计(MICROMERITICS AUTO-PORE 9200, 由岛津制作所制造)作为用于汞渗透的设备。

在将样品在 400℃下在真空下加热 1 小时以从中除去挥发成份之后进行测量。

25 *二硫化钼复合层的数目由透射电镜(TEM)(商品名“JEM-2010”，由日本电子社制造)以如下方式测量。

1)将催化剂装填入流通型反应管。将装填的催化剂在室温下在氮气流中保持 5 分钟，并将围绕气体由 H₂S(5vol%)和 H₂的混合物代替。在 5℃/分钟的速率下加热催化剂。在催化剂温度达到 400℃之后，将催化剂保持 1 小时，然后在该气氛中冷却到 200℃。随后，将围绕气体由氮气代

替并将催化剂冷却到室温以完成硫化。

2) 将如上法硫化的催化剂采用玛瑙研钵研细。

3) 将少部分粉碎的催化剂在丙酮中分散。

4) 将获得的悬浮液滴落到微细网眼上并在室温下干燥以获得样品。

5) 将样品放置在 TEM 的检测部位上，在 200kV 的加速电压下检验。
直接放大率是 200,000 倍，检验五个视场。

6) 将每个照片放大到 2,000,000 倍(尺寸:16.8cm×16.8cm)。目测照片中的二硫化钼复合层并数出其数目，测量沿平面方向的层的长度。

2. 催化剂碳含量的分析

10 采用 Yanako CHN Corder MT-5(由柳本制作所制造)测量碳含量。
分析方法如下。

(1) 将催化剂采用玛瑙研钵研细。

(2) 将研细的催化剂(7mg)放置在铂床上，将铂床放入燃烧烘箱中。

(3) 将催化剂在 950℃下煅烧。

15 (4) 将产生的燃烧气体引入差动热电导率仪以测量包含在催化剂中碳数量。

表 1

催化剂	化学组成(重量%)					物理性能				
	CoO	MoO ₃	P ₂ O ₅	C	其它 (包括载体)	比表面积 (m ² /g)	孔容 (ml/g)	平均孔直径 (埃)	二硫化钼	
									平均复合层数目	沿平面方向的平均长度(nm)
A	5.0	20.0	2.8	3.8	余量	260	0.40	74	2.9	2.9
B	5.3	20.0	2.5	3.7	余量	274	0.40	73	3.2	
C	5.3	24.0	2.5	3.7	余量	266	0.38	74	3.1	
D	4.6	22.3	2.5	2.1	余量	255	0.40	76	3.1	2.8
E	4.8	21.5	2.5	2.1	余量	267	0.40	74	3.2	2.8
F	5.7	22.1	3.9	3.4	余量	264	0.35	73	3.1	2.9
G	5.5	18.9	5.4	3.4	余量	246	0.33	71	3.1	
H	5.1	20.3	2.7	3.8	余量	261	0.41	75	3.1	
I	6.0	25.1	3.8	3.9	余量	251	0.37	91	3.3	2.9
a	5.0	20.0	2.7	0	余量	250	0.48	75	1.9	3.6
b	5.4	21.0	2.5	0	余量	255	0.44	84	2.2	3.5
c	3.8	15.1	4.7	4.9	余量	165	0.32	79		
d	5.1	19.0	7.6	3.5	余量	221	0.30	70	3.1	2.9
e	5.0	20.5	2.4	0	余量	244	0.41	82	2.7	
f	5.3	21.0	0.9	3.2	余量	268	0.42	72	1.9	

直馏瓦斯油的氢化处理反应:

使用在以上给出的实施例和对比例中制备的催化剂 A 到 I 和 a 到 f, 根据如下程序氢化处理具有如下所示性能的直馏瓦斯油。

- 5 首先, 将催化剂装填入高压流通型反应器以形成固定床催化剂层。将此催化剂在如下条件下预处理。

随后, 将由原料油和含氢的气体组成的而且已经加热到反应温度的流体混合物通过反应器上部引入, 以使氢化处理在如下条件下进行。将产物油和气体的流体混合物通过反应器下部排放, 采用气/液分离器分离

- 10 产物油。

催化剂的硫化:

采用原料油对每种催化剂进行液体硫化。

压力(氢气分压): 4.9MPa

- 15 气氛: 氢气和原料油(液体空间速度 1.5/小时; 氢气/油比例 200m³(标准条件下)/千升)

温度：在约 22℃下引入氢气和原料油，在 20℃/小时的速率下加热，在 300℃下保持 24 小时，和随后在 20℃/小时的速率下加热到反应温度，即 350℃

氢化处理反应条件：

5 反应温度：350℃

压力(氢气分压)：4.9MPa

液体空间速度：1.5/小时

氢气/油比例：200m³(标准条件下)/千升

原料油的性能：

10 油的种类：来自中东原油的直馏瓦斯油

密度(15/4℃)：0.8609

蒸馏特性：初始蒸馏点为 211.5℃，50%的点为 314.0℃，90%的点为 365.0℃，终点为 383.5℃

硫含量：1.37 重量%

15 氮含量：210 重量 ppm

动态粘度(30℃)：6.570 厘沲 (cSt)

倾点：5.0℃

浊点：6.0℃

十六烷指数：54.5

20 赛波特色度：-11

反应结果由如下方法分析。

反应器在 350℃下操作。六天之后，将产物油取样和分析性能。获得的结果见表 4。

1. 脱硫程度(HDS) (%)

25 将由脱硫反应通过转化成硫化氢而从原料油中失去的硫化物比例定义为脱硫程度。使用如下公式从原料油和产物油的硫含量分析数值计算脱硫程度。

2. 脱硫反应速率常数(Ks)：

将相对于产物油硫含量(Sp)的降低为 1.3 级反应的速率方程的速率

常数取为脱硫反应速率常数(Ks)。

而且, 反应速率常数越高, 催化活性越优异。

脱硫程度(%)=[(Sf-Sp)/Sf]×100

脱硫反应速率常数

$$5 \quad = [1/(Sp)^{1.3-1} - 1/(Sf)^{1.3-1}] \times (LHSV)$$

其中 Sf: 原料油中的硫含量(重量%)

Sp: 产物油中的硫含量(重量%)

LHSV: 液体空间速度(/小时)

比活度(%)

$$10 \quad = ((\text{每个脱硫反应速率常数}) / (\text{对比催化剂 a 的脱硫反应速率常数})) \times 100$$

表 2

催化剂	反应温度, 350℃			
	硫含量(重量 ppm)	速率常数	比活度	氮含量(重量 ppm)
A	65	18.12	166	13
B	47	20.42	187	2
C	48	20.20	185	2
D	40	21.62	198	1
E	39	21.84	200	1
F	44	20.92	192	1
G	96	15.62	143	2
H	56	19.14	175	6
I	18	28.75	263	0
a	232	10.92	100	53
b	138	13.54	124	34
c	262	10.36	95	67
d	211	11.36	104	3
e	311	9.62	88	50
f	166	12.56	115	7

从表 2 显然可见, 采用由本发明方法生产的催化剂 A 到 I, 可以容易地超深脱硫至获得 100 重量 ppm 或更低的硫含量。

15 图 1 显示催化剂 B 的透射电镜照片。图 1 中的黑色条纹表示二硫化钼层。

真空蒸馏瓦斯油的氢化处理反应:

分别使用在实施例 1 中制备的催化剂 A 和在对比例 1 中制备的催化剂 a, 根据如下程序氢化处理具有如下所示性能的真空蒸馏瓦斯油。

首先, 将催化剂装填入高压流通型反应器以形成固定床催化剂层。将此催化剂在如下条件下预处理。

- 5 随后, 将由原料油和含氢的气体组成的并且已经加热到反应温度的流体混合物通过反应器上部引入, 以使包括脱硫反应和裂化反应的氢化处理在如下条件下进行(反应器首先在脱硫模式下操作, 然后在中度氢化裂化模式下操作)。将产物油和气体的流体混合物通过反应器下部排放, 并采用气/液分离器分离产物油。

- 10 催化剂预处理条件:

压力(氢气分压): 4.9MPa

硫化剂: 用于上述“直馏瓦斯油的氢化处理反应”中的原料油(来自中东原油的直馏瓦斯油)

- 15 温度: 逐步加热, 即在 290℃下保持 1.5 小时, 随后在 320℃下保持 15 小时(加热速率, 25℃/小时)

脱硫反应的条件(脱硫操作模式):

反应温度: 360℃

压力(氢气分压): 4.9MPa

液体空间速度: 0.66/小时

- 20 氢气/油比例: 560m³(标准条件下)/千升

裂化反应的条件(中度裂化操作模式):

反应温度: 400℃

压力(氢气分压): 4.9MPa

液体空间速度: 0.66/小时

- 25 氢气/油比例: 560m³(标准条件下)/千升

原料油的性能:

油的种类: 来自 Arabian Light 的真空蒸馏瓦斯油

比重(15/4℃): 0.9185

蒸馏特性: 初始蒸馏点为 349.0℃, 50%的点为 449.0℃, 90%的点为

529.0℃, 终点为 566.0℃

硫含量: 2.45 重量%

氮含量: 0.065 重量%

倾点: 35℃

5 沥青质: <100ppm

苯胺点: 82℃

由如下方法测量脱硫活性。

反应器在 360℃下操作。在经过 5 天之后的时间, 采用与上述“直馏瓦斯油的氢化处理反应”中相同的方式, 将产物油取样和分析性能(脱
10 硫程度(HDS) (%), 脱硫反应速率(Ks), 和比活度(%))。

由如下方法分析裂化活性。

在脱硫活性的测定完成之后, 将反应温度升高到 400℃和反应在此温度下操作。在经过 3 天之后的时间, 将产物油取样和分析性能。获得的结果见表 3。

15 1. 裂化程度(HYC) (%)

催化剂的加氢裂化程度根据在产物油所有馏分中 343℃及以下的馏分比例显示, 该产物油由根据 ASTM D2887 的气相色谱蒸馏获得。催化剂的裂化活性越高, 343℃及以下的瓦斯油馏分的比例越高。

2. 裂化反应速率常数(Kc)

20 将相对于裂化程度为一级反应的速率方程的速率常数取为裂化反应速率常数(Kc)。

反应速率常数越高, 催化活性越优异。

裂化程度(%)

=[(产物油中 343℃及以下的馏分量)/(产物油所有的馏分量)] ×

25 100

裂化反应速率常数

=-(LHSV) · ln[(1-(裂化程度))/100]

比活度(%)

=((每个裂化反应速率常数)/(对比催化剂 a 的裂化反应速率常数))

×100

表 3

催化剂	A	a
产物油硫含量(重量%)	0.056	0.108
脱硫程度(%)	97.7	95.6
脱硫速率常数	4.47	3.18
脱硫比活度(%)	149	100
裂化程度(%)	29.6	26.4
裂化速率常数	0.232	0.202
裂化中的比活度(%)	114	100

此外，在如下反应条件下将催化剂 D 和 a 进行催化剂寿命测试。获得的结果见图 2。在图 2 中，大的实心正方形表示催化剂 D 的结果和大的实心菱形表示催化剂 a 的结果。

- 反应条件：
- 反应温度：达到 50ppm 所要求的温度
- 压力(氢气分压)：4.9MPa
- 液体空间速度：1.3/小时
- 10 氢气/油比例：200m³(标准条件下)/千升

在图 2 中，横坐标表示油经过天数(天)，纵坐标表示要求产物油具有 50 重量 ppm 硫含量的温度(℃)。图 2 显示如下情况。在使用根据本发明的催化剂 D 的反应中，在使油通过 2 个月的时间内，约 345℃的温度就足够了。相比之下，在对比催化剂 a 的情况下，在第一天使油通过时就已经要求大于 360℃的温度，在约 2 个月之后要求高至大于 365℃的温度。

从以上结果显然可见，与此前使用的瓦斯油氢化处理工艺相比，在几乎相同的条件如氢气分压和反应温度下，当用于超深脱硫领域中瓦斯油的脱硫反应和脱氮反应时，根据本发明的催化剂具有高度优异的活性和特别长的寿命。

20

工业实用性

如以上详细描述的那样，根据本发明，可以获得如下效果。

(1) 催化剂具有高脱硫和脱氮活性，因此可有效地大大降低瓦斯油中的硫和氮含量。

(2)可以采用与此前使用的氢化处理工艺中几乎相同的反应条件。因此，可以使用当前所使用的装置而不需要进行大规模的改造。

(3)可以容易地提供硫含量和氮含量降低的瓦斯油原料。

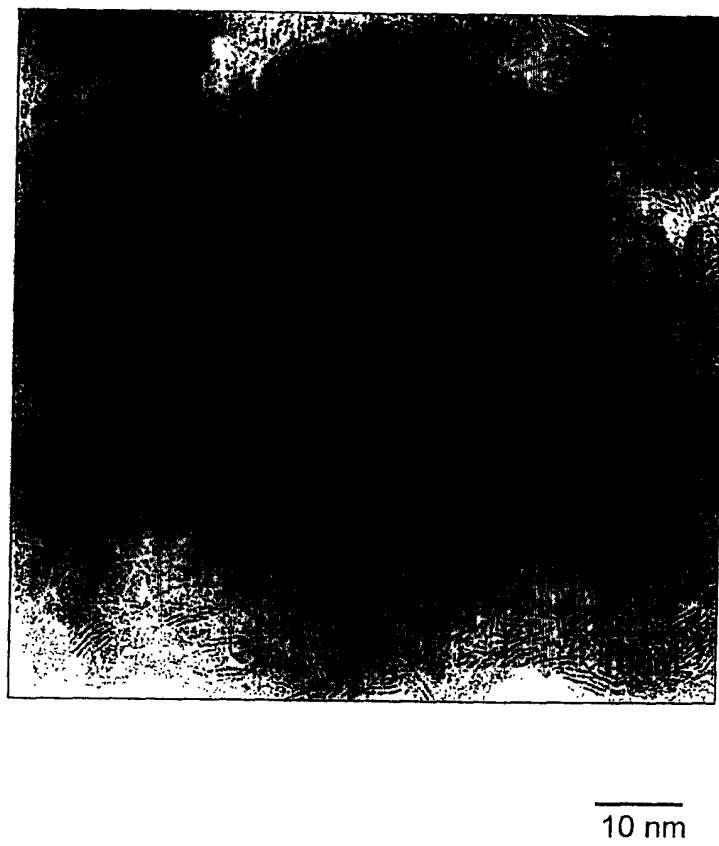


图 1

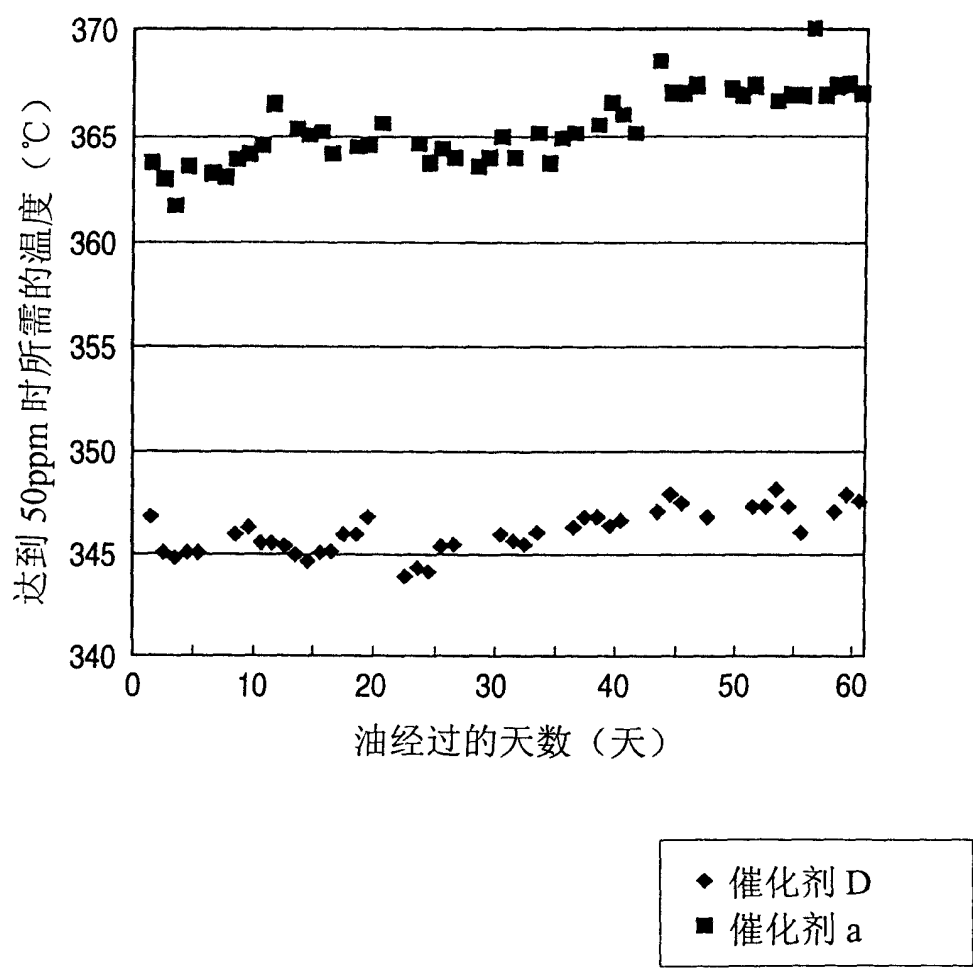


图 2