



(12) 发明专利申请审定说明书

[21] 申请号 86101604

[51] Int.Cl⁴

C10G 45/06

[44] 审定公告日 1989 年 4 月 19 日

[22] 申请日 86.3.12

[71] 申请人 菲利普石油公司

地 址 美国俄克拉何马州

[72] 发明人 希蒙·格里格里·库克斯

罗伯特·詹姆斯·霍根

丹尼尔·马克·库姆布斯

泽拉尔德·阿兰·霍威尔

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利代理部

代理人 魏永良

说明书页数: 26 附图页数: 0

[54] 发明名称 烃原料的加氢精制方法

[57] 摘要

由至少一种可分解的金属化合物与含烃原料流进行混合, 所述可分解的金属化合物可从元素周期表 II B 族和 III B 族的金属化合物中选择。含有上述可分解的化合物的含烃原料流在加氢精制过程中与一种催化剂组合物接触, 催化剂组合物由载体和促进剂组成, 载体可以氧化铝、二氧化硅和二氧化硅/氧化铝中选择, 而促进剂至少包括一种选自周期表 VI B 族, VII B 族和 VIII 族的金属。当催化剂是新的, 部分失活或失效了的时候, 可开始添加可分解的金属化合物。

< 22 >

1. 一种含烃原料流的加氢精制方法。包括下述步骤：

将一种选自锌、铈和镧的可分解的金属化合物加入到所述含烃原料流，其加入量应足以使金属锌、铈或镧在该原料流中的浓度为1～500ppm；

使含有所述可分解的金属化合物的含烃原料流在适当的加氢精制条件下与氢和催化剂组合物接触，所述催化剂包括选自氧化铝、二氧化硅和二氧化硅/氧化铝的载体和至少一种选自元素周期表VIB族、VIIIB族和VIII族的金属。

2. 根据权利要求1所述的方法，其中所述可分解的金属化合物是可分解的锌化合物。

3. 根据权利要求2所述的方法，其中所述可分解的锌化合物选自环烷酸锌和二硫代磷酸锌。

4. 根据权利要求1所述的方法，其中所述可分解的金属化合物是可分解的铈化合物。

5. 根据权利要求4所述的方法，其中所述可分解的铈化合物是辛酸铈。

6. 根据权利要求1所述的方法，其中所述可分解的金属化合物是可分解的镧化合物。

7. 根据权利要求6所述的方法，其中所述可分解的镧化合物是辛酸镧。

8. 根据权利要求1所述的方法，其中所述催化剂组合物含有氧化铝、钴和钼。

9. 根据权利要求8所述的方法。其中所述催化剂组合物还含有镍。

10. 根据权利要求1所述的方法，其中加到所述含烃原料流中可分解的金属化合物的量应足以使金属锌、铈或铜在该原料流中的浓度为5~50 ppm。

11. 根据权利要求1所述的方法。其中所述适当的加氢精制条件包括所述催化剂组合物和所述含烃原料流之间的反应时间约为0.1~10小时，反应温度约为250°~550℃，压力约为大气压至10,000磅/英寸²和氢的流量约为100~20,000标准立方英尺/每桶含烃原料流。

12. 根据权利要求1所述的方法，其中所述适当的加氢精制条件包括所述催化剂组合物和所述含烃原料流之间的反应时间约为0.3~5小时，反应温度约为340°~440℃，压力约为500~3000磅/英寸²和氢的流量约为1000~6000标准立方英尺/每桶含烃原料流。

13. 根据权利要求1所述的方法。其中所述加氢精制是脱除金属的工艺过程，且所述含烃原料流中含有金属。

14. 根据权利要求13所述的方法，其中所述金属是镍和钒。

15. 一种用于在加氢精制工艺过程中改善其催化剂组合物活性的方法，在该工艺过程中，含烃原料流在适当的加氢精制条件下与氢和催化剂组合物接触，所述催化剂组合物包括选自氧化铝、二氧化硅和二氧化硅/氧化铝的载体和至少一种选自元素周期表VIB族、VIIIB族和VIII族的金属，该催化剂组合物经在工艺过程中使用已至少部分失活，所述方法包括：在所述含烃原料流与催化剂组合物接触

之前于适当的混合条件下将一种选自锌、铈和镧的可分解的金属化合物加入到所述含烃原料流，其加入量应足以使金属锌、铈或镧在该原料流中的浓度为1~500 ppm。

16. 根据权利要求15所述的方法，其中所述可分解的金属化合物是可分解的锌化合物。

17. 根据权利要求16所述的方法，其中所述可分解的锌化合物选自环烷酸锌和二硫代磷酸锌。

18. 根据权利要求15所述的方法，其中所述可分解的金属化合物是可分解的铈化合物。

19. 根据权利要求18所述的方法，其中所述可分解的铈化合物是辛酸铈。

20. 根据权利要求15所述的方法，其中所述可分解的金属化合物是可分解的镧化合物。

21. 根据权利要求20所述的方法，其中所述可分解的镧化合物是辛酸镧。

22. 根据权利要求15所述的方法，其中所述催化剂组合物是由于在加氢精制过程中的使用而失效了的催化剂组合物。

23. 根据权利要求15所述的方法，其中所述催化剂组合物含有氧化铝、钴和钼。

24. 根据权利要求23所述的方法，其中所述催化剂组合物还含有镍。

25. 根据权利要求15所述的方法，其中加到所述含烃原料流中可分解的金属化合物的量应足以使金属锌、铈或镧在该原料流中的浓度为5~50 ppm。

26. 根据权利要求15所述的方法，其中所述适当的加氢精制条件包括所述催化剂组合物和所述含烃原料流之间的反应时间约为0.1~10小时，反应温度约为250°~550℃，压力约为大气压至10,000磅/英寸²和氢的流量约为100~20,000标准立方英尺/每桶含烃原料流。

27. 根据权利要求15所述的方法，其中所述适当的加氢精制条件包括所述催化剂组合物和所述含烃原料流之间的反应时间约为0.3~5小时，反应温度约为340°~440℃，压力约为500~3000磅/英寸²和氢的流量约为1000~6000标准立方英尺/每桶含烃原料流。

28. 根据权利要求15所述的方法，其中所述加氢精制是脱除金属的工艺过程，且所述含烃原料流中含有金属。

29. 根据权利要求28所述的方法，其中所述金属是镍和钒。

含烃原料流的加氢精制方法

本发明涉及含烃原料流的加氢精制方法。一方面，本发明涉及从含烃原料流中去除金属的方法，另一方面，本发明也涉及从含烃原料流中去除硫或氮的方法。同时，本发明还涉及从含烃原料流中去除可能会结焦的成分的方法。此外，本发明还涉及减少烃原料流中重组分数量的方法。

已知原油以及从煤、褐煤提炼或液化得到的产物，从焦油砂、页岩油得到的产物和类似的产物中可能含有难以加工的成分。举例来说，当这些含烃原料流内含有金属，如钒、镍和铁时，分馏这些含烃原料流将导致这些金属在重馏分，如拔顶原油和渣油中浓集。由于这些金属会使催化裂化、催化加氢或催化加氢脱硫等过程中采用的催化剂中毒，因此这些金属的存在会使重馏分的进一步处理变得困难。

存在的其它成分，如硫或氮，对于含烃原料流加工制备也是非常有害的。含烃原料流还可能包含另外的成分（如兰氏残炭），这种成分在催化裂化、加氢或加氢脱硫过程中很容易转变为焦炭。因此，最好应去除如硫或氮的成分和可能产生焦炭的成分。

还希望能减少在重馏分（象拔顶原油及渣油）中重组分的数量。这里所用的术语重组分是指具有高于约 1000°F 沸点温度的馏分。重组分的减少可导致产生更多的轻组分，这些轻组分具有较高的价值，而且更容易加工处理。

、因此，本发明的主要目的是提供从含烃原料流中去除诸如金属、

硫、氮和兰氏残炭并减少存在于含烃原料流中重组分的方法（根据含烃原料流的成分，在所述方法中，可以实现所述的一种或全部去除和减少，该法称为加氢精制）。这种去除或减少对随后的含烃原料流的加工处理提供了极大的好处。

根据本发明，含有金属（如钒、镍、铁），以及硫、氮和／或兰氏残炭的含烃原料流与由氧化铝，二氧化硅或二氧化硅／氢化铝构成的固态催化剂组合物接触。催化剂组合物还包括至少一种由周期表中ⅤⅡＢ族，ⅤⅢＢ族和ⅤⅣⅢ族内选择的以氧化物和硫化物形式存在的金属。至少一种选自周期表中ⅡⅡＢ族和ⅡⅢⅢＢ族的金属化合物的可分解化合物在含烃原料流和催化剂组合物接触之前与含烃原料流混合。含烃原料流（含有ⅡⅡＢ族或ⅡⅢⅢＢ族可分解金属化合物）在氢的存在下，在适当的加氢精制条件下与催化剂组合物进行接触。在与催化剂组合物接触后，含烃原料流所含有的金属、硫、氮和兰氏残炭的浓度大大减少同时也减少了重质烃的含量。按照这种方法，从含烃原料流中去除这些成分，为含烃原料流在诸如催化裂化，加氢和进一步加氢脱硫过程中提供了改进加工性能。利用可分解的化合物可改善金属，主要是钒和镍的去除效果。

这里所用的ⅡⅡＢ族包括铈、镨和汞，而ⅡⅢⅢＢ族包括钪、钇、镧、铪、铪族元素和铪。

当催化剂组合物是新鲜的时候，或者在以后任何适当的时间内，将可分解的化合物添加进去。这里所用的术语“新鲜催化剂”指催化剂是新的，或用已知的技术再活化了的催化剂。假如所有的条件都保持不变，新鲜催化剂的活性会随时间的推移逐渐降低。可以相信，引入可分解的化合物将会延缓催化剂活性降低的速度，并在某些情况下会显著改善至

的

少已部分作废或已部分失活的催化剂的活性。

由于经济上的原因，往往希望加氢精制过程中直到催化剂的活性降低到低于可接受的水平时才添加可分解的化合物。某些时候，通过增加工艺温度，使催化剂的活性保持不变。在催化剂的活性下降到不可接受的水平后，并且增加温度会有不利的影响时才加入可分解的化合物。根据实例Ⅳ的结果可以相信，这时加入可分解的化合物可使催化剂的活性显著增加。

本发明的其它目的和优点可从上述简要叙述及以下的权利要求书和本发明的详细叙述明显看出。

为了去除金属、硫、氮和兰氏残炭，并且为了减少重组分的浓度应用于加氢精制过程中的催化剂由载体和促进剂构成。载体由氧化铝、二氧化硅或二氧化硅/氧化铝组成。适宜的载体是 Al_2O_3 ， SiO_2 ， $Al_2O_3-SiO_2$ ， $Al_2O_3-TiO_2$ ， $Al_2O_3-BPO_4$ ， $Al_2O_3-AlPO_4$ ， $Al_2O_3-Zr_3(PO_4)_4$ ， $Al_2O_3-SnO_2$ 和 Al_2O_3-ZnO 。这些载体中以 Al_2O_3 为最好。

促进剂至少包括选自周期表ⅥB族，ⅦB族和Ⅷ族中一种金属。促进剂通常以氧化物或硫化物的形式存在于催化剂组合物中，特别合适的促进剂是铁、钴、镍、钨、钼、钽、钒、钇和铂。其中以钴、镍、钼和钨为最好。特别合适的催化剂组合物是由 CoO 和 MoO_3 或由 CoO 、 NiO 和 MoO_3 作为促进剂与载体 Al_2O_3 组成的组合物。

通常，这种催化剂是市场上买得到的。在这种催化剂中，氧化钴的浓度一般约为全部催化剂组合物重量的0.5%至10%。氧化钼的浓度通常约为全部催化剂组合物重量的2%至25%。氧化镍在催化剂中

的浓度大约为全部催化剂组合物重量的0.3%至10%。四种已商品化的催化剂的适当比例列于表1中。

表 1

催 化 剂	C o O (重量 %)	M o S ₂ (重量 %)	N i O (重量 %)	堆积密度* (克/毫 升)	表面积 (米 ² / 克)
Shell 344	2.99	14.42	-	0.79	186
Katalco 477	3.3	14.0	-	0.64	236
KF—165	4.6	13.9	-	0.76	274
商业化的催化剂 D Harshaw	0.92	7.3	0.53	—	178

化学公司

* 以20/40筛号颗粒进行测量

催化剂组合物可以有任何适当的表面积和孔隙度。通常表面积约为2—400米²/克，以100~300米²/克为最适宜，而孔隙度约为0.1至4毫升/克之间，最宜约为0.3至1.5毫升/克。

催化剂的予硫化处理最好在开始使用之前进行。许多予硫化处理方法是已知的，而且一般的方法都可应用。最适宜的予硫化方法可按以下两个步骤进行。

首先，在氢气中用硫化氢在约175℃至225℃的温度，最好在205℃左右处理催化剂。在最初予硫化阶段中，在催化剂组合物内的温度将升高，并且该最初予硫化处理阶段一直要持续到催化剂内的温度升高基本停止，或者直到从反应器流出物中检出硫化氢。硫化氢和氢的混合物中最好有约5%至20%的硫化氢，以含约10%硫化氢为最适宜。

在优先选用的予硫化过程中，第二阶段为重复第一阶段的处理过程，

处理温度范围约为350℃至400℃，以370℃最适宜，处理时间大约2—3小时。应当注意，含有硫化氢的其它混合物也可用于对催化剂予硫化处理。也可以不用硫化氢。在工业应用中，通常利用含有硫的石脑油来予硫化处理催化剂。

如上所述，当催化剂是新鲜的，本发明即可实施，或当催化剂已经部分地失活时，可开始添加ⅠⅠB族、ⅠⅠⅠB族的可分解金属化合物，ⅠⅠB族或ⅠⅠⅠB族的可分解金属化合物的添加可一直延到催化剂被认为失效时开始。

一般所说的“失效的催化剂”是指催化剂在现有精炼厂的条件下已不具备足够的活性生产符合规格（如最大允许的金属含量）的产品。

用于去除金属，能够去除掉少于50%含在原料中金属的催化剂，通常认为该催化剂是失效了。

失效的催化剂有时也可以金属负荷量（镍+钒）来定义。能承受的金属负荷量由于催化剂的不同而改变，但是如果催化剂的重量由于金属（镍+钒）含量的增加而加重至少15%时，这样的催化剂一般也被认为失效了。

任何含烃原料流都可按照本发明使用上述催化剂组合物进行加氢精制处理。合适的含烃原料流包括石油产品，煤、热解物，从煤和褐煤提取和/或液化的制品，由焦油砂、页岩油或类似产品得到的制品。合适的含烃原料流还包括沸点约为205℃~538℃的粗柴油，沸点温度超过大约343℃的拔顶原油和渣油。然而，本发明特别是以重质原料流（如重拔顶原油和渣油和其它物质）为目标，人们通常认为，这种重质成分太重，以至于不能蒸馏。这些材料通常包含浓度非常高的金属、硫、氮和兰氏残炭。

可以相信，根据本发明所述的方法，含烃原料流中金属的浓度可通过使用上述催化剂组合物而被减少。然而，本发明特别适用于去除钒。

镍和铁。

根据本发明所述的方法，利用上述催化剂组合物去除的硫一般都含在有机硫化合物内。这种有机硫化合物的例子有硫化物类、二硫化物类、硫醇类、噻吩类、苯基噻吩类、二苯基噻吩类等。

根据本发明所述的方法，利用上述催化剂组合物去除的氮通常也含在有机氮化合物内。这种有机氮化合物的例子有胺类、二胺类、吡啶、喹啉类、卟啉类、苯并喹啉等。

采用上述催化剂组合物去除某些金属、硫、氮或兰氏残炭是有效的，但是根据本发明的方法，通过将适当的可分解化合物引入到含烃原料流中去，则去除金属的能力会显著改善。这些可分解的化合物选自周期表ⅡB族和ⅢB族的金属化合物。可分解金属化合物的注入应在含烃原料流与催化剂组合物接触之前进行。如上所述，可在催化剂是新的，部分失活或失效时引入可分解化合物，每种情况下都会产生有利的结果。

可以应用ⅡB族和ⅢB族中适当的金属。ⅡB族中，优先选用锌，因为镉和汞不易控制。ⅢB族金属中，优先选用铈和镧。可以将ⅡB族或ⅢB族适当金属的可分解化合物引入到含烃原料流内。合适的锌化合物的例子是具有1~20碳原子的脂肪族，环脂族和芳香族羧酸盐（例如醋酸盐，辛酸盐，新癸酸盐，环烷酸盐，苯甲酸盐），醇盐，二酮（如乙酰丙酮盐），羰基化合物，二烃基，二芳基化合物（如二叔丁基锌，二苯基锌）环戊二烯基配合物，硫醇盐，黄原酸盐，氨基甲酸盐，二硫代氨基甲酸盐，硫代磷酸盐，二硫代磷酸盐及其混合物。环烷酸锌和二硫代磷酸锌是最好的锌可分解化合物。

适宜的铈和镧化合物的例子有脂肪族，环脂族和芳香族羧酸盐（如醋酸盐，草酸盐，辛酸盐，环烷酸盐，苯甲酸盐），二酮（如乙酰丙酮

盐)，醇盐，环戊二烯配合物，环辛四烯配合物，羰基配合物，硫醇盐，黄原酸盐，氨基甲酸盐，硫和二硫代氨基甲酸盐，硫和二硫代磷酸盐及其混合物。辛酸铈和辛酸铟目前是最适宜的铈和铟化合物。

可以把任何适当浓度的可分解化合物加到含烃原料流内。通常将足够量的可分解化合物加到含烃原料流中，使ⅡB族或ⅢB族金属浓度大约为百万分之1至500，最适宜的浓度范围约是百万分之5到百万分之50。

高于百万分之500的浓度应当避免使用，否则反应器会堵塞。应当注意，本发明的特点之一是采用很小浓度的ⅡB族的或ⅢB族金属，便可获得非常显著的好处，这可大大提高本方法的经济可行性。

在可分解的化合物加到含烃原料流一段时间以后，可以相信，仅需要周期性的添加，以保持处理过程有效地进行。

可分解的化合物可与含烃原料流以任何适当的方法进行混合，可分解化合物可以固态，液态与含烃原料流混合或在加入到含烃原料流之前，将其溶解于适当溶剂（最好是油）中。可以选用适当的混合时间。然而，可以认为采用简单的喷射方法将可分解的化合物注入到含烃原料流内是足够的。不需专门的混合装置和附加的混合时间。

将可分解的化合物注入到含烃原料流的压力和温度不是严格的。然而，推荐采用的温度是450℃以下为宜。

加氢精制过程可在适当的装置内进行，在该装置内，使含烃原料流与氢和催化剂组合物在适当加氢精制条件下进行接触。加氢精制方法决不限于只能应用个别类型的设备。加氢精制方法可在固定床催化剂，流化床催化剂或移动床催化剂上进行。最好采用固定床催化剂。

催化剂组合物与含烃原料流之间的反应时间可适当的选择。通常反应时间为0.1小时到10小时。最适宜的反应时间为0.3小时至

5 小时。含烃原料流的流速应使混合物通过反应器的停留时间最好在约 0.3 小时至 5 小时之间。这一般要求液时空速 (LHSV) 在约 0.1 至 10 毫升油/毫升催化剂/每小时。最适宜的液时空速是 0.2—3.0 毫升/毫升/小时。

加氢精制过程可在任何适当的温度下进行，通常的温度范围约为 250℃ 至 550℃，以 340℃ 至 440℃ 为最宜。过高的温度确实能提高去除金属的效果，但是不能应用对含烃原料流会产生有害影响（比如发生结焦）的高温而且也要从经济观点加以考虑。通常对轻质原料采用较低的温度。

任何适当的氢压都可用于加氢精制处理中。反应压力一般约为大气压至 10,000 磅/吋² 范围内。最适宜的压力范围约为 500—3000 磅/吋² 之间。高的压力会减少形成结焦，但是，高压会引起有害的经济后果。

在加氢精制过程中可加入适当量的氢。用于接触含烃原料流的氢的流量约为 100 至 20,000 标准立方呎/每桶含烃原料流，最好为 1000 至 6000 标准立方呎/每桶含烃原料流。

通常催化剂组合物可以一直用到金属的去除不能达到满意水平为止。可以认为，这是由于催化剂组合物让这些被去除的金属包覆在表面的结果。有可能借助一定的沥滤法去除催化剂组合物的金属，但是这种沥滤方法是非常昂贵的，因此，人们设想当金属的去除程度不能满足需要时，就应采用新的催化剂替换下已不起作用的催化剂。

催化剂组合物保持其去除金属所需活性的时间，取决于要处理的含烃原料流内的金属浓度。可以认为，催化剂组合物可以应用的时间足以使其从油中聚集 10—200%（重量，基于催化剂组合物的重量）的金属（主要的是镍 Ni，钒 V 和铁 Fe）。

以下是本发明的进一步实例说明。

实例 1

本例为根据本发明所述的方法采用自动实验装置对重油进行加氢精制的研究。带有或不带有溶解了可分解的钼、钨、锌或铈化合物的油被泵吸向下流经导管抽入滴液床反应器，该反应器长 28.5 吋，直径为 0.75 吋。采用 Whitey DP10 型油泵（带有隔膜密封头的往复泵，由 Whitey 公司制造）。导油管伸进催化床内（其位置约低于反应器顶部 3.5 吋），该催化床由顶层约为 40 立方厘米低表面积的 α -氧化铝，（14 号粗砂铝氧粉，表面积小于 1 米²/克，Norton 化学工业制品，Akron, Ohio），中层为 33.3 立方厘米加氢精制催化剂与 85 立方厘米的 36 号粗砂铝氧粉混合物和底层为约 30 立方厘米 α -氧化铝所组成。

应用的加氢精制催化剂是商业上的脱硫催化剂（表 1 中称为催化剂 D，Harshaw 化学公司，Beechwood Ohio）。这种催化剂具有 Al_2O_3 载体，它的表面积为 178 米²/克（利用 N_2 ，采用布鲁瑞尔—埃梅特—泰勒法测定），介质孔隙直径为 140 埃，总的孔隙度为 0.682 毫升/克，按照美国仪器公司（Silver Springs, Maryland）所述的方法，采用水银孔率计（产品目录号为 5—7125—13）对两者进行测量。该催化剂含有 0.92% 重量的钴（以氧化钴形式），0.53% 的镍（以氧化镍形式），7.3% 的钼（以氧化钼形式）。

催化剂的予硫化处理按下述进行。加热的管式反应器，填装有 4 吋高的铝氧粉底层，由 33 立方厘米的催化剂与 85 立方厘米 36 号粗砂铝氧粉混合成 18 吋高的中间层和 6 吋高的铝氧粉顶层。该反应器用氮气吹洗（10 升/小时），催化剂在氢气流（10 升/小时）内加热

1 小时，加热温度达到 400°F 左右。在反应器温度保持在 400°F 温度时，使催化剂在氢（10 升/小时）和硫化氢（1.4 升/小时）混合物的作用下处理约 14 个小时。然后，该催化剂在氢和硫化氢混合物中于约 700°F 加热大约 1 小时。当催化剂受到氢和硫化氢的混合物作用时，反应器的温度在 700°F 条件下保持 14 小时，然后，催化剂在氢和硫化氢混合物中再冷却到环境温度，并且最后用氮气吹洗。

氢气经一管子引入反应器内，管子同轴地围绕着导油管，并只伸到反应器顶部。反应器用 211 型 3 段加热炉「Thermcraft, (Winston-Salem, N.C.)」加热。反应器的温度在催化床三个不同位置用三个独立的热电偶分别插进一个外径 0.25 吋的轴向热电偶套管内进行测定。液态产品油一般每天收集以供分析用。氢气被排出。金属钒和镍的含量由等离子辐射分析法测定；硫的含量由 X 射线荧光光谱法进行测定；兰氏残炭按 ASTM (美国材料试验学会) D 524 进行测定；戊烷不溶物按 ASTM D 893 进行测定；氮含量按 ASTM D 3228 进行测定。

采用了下列金属化合物：辛酸铜和辛酸铈(III) (Rhône-Poulenc, Inc., Monmouth Junction, New Jersey)；环烷酸锌「 $\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{CO}_2)_2$ 」；Shepherd 化学公司, Cincinnati, Ohio」； $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (Aldrich 化学公司, Milwaukee, Wisconsin)。

实例 2

脱了盐的拔顶 ($400^{\circ}\text{F} +$) Hondo Californian 重质油 (38.5 $^{\circ}\text{C}$ 时密度约为 0.96 克/毫升) 按照实例 1 所述的方法进行加氢处理。油的液时空速 (LHSV) 约为 1.5 毫升/毫升

催化剂/小时；氢的进料速度约为每桶4800标准立方尺（SCF）氢；温度约为750°F。压力约为2250磅/吋²。两批对照和四批本发明试验的适当工艺条件和去除金属的结果列于表2中。

表3A和3B中的数据表明硫、兰氏残炭、戊烷不溶物和氮的去除量在本发明第3—6批试验用铜、铈和锌的化合物中的结果始终高于第1批试验（未加金属）。锌化合物（第5、6批试验）在去除硫过程中比 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ （第2批试验）更为有效。产品在38.5℃时的密度，本发明第3批试验中为0.894—0.902克/毫升，在第5批试验中为0.899—0.900克/毫升。

根据这些结果，可以认为ⅡB族和ⅢB族的其它金属也会是有效的。

实例3

阿拉伯重质原油（含有大约百万分之30镍，百万分之102钒，4.17%重量的硫，12.04%重量的残炭和10.2%重量的戊烷不溶物）按照实例1的方法进行加氢处理。油的LHSV为1.0，压力为2250磅/吋²，氢的进料速度为每桶油4800标准立方尺，温度为765°F（407℃）。加氢精制催化剂是予硫化了的催化剂D。

在第4批试验中，烃原料中未加入钼。在第5批试验中，加入19天的辛酸钼（Ⅳ）。然后，~~酸~~酸钼（Ⅳ）在Monagas油管内以980磅/吋²的固定氢气压力，在带搅拌的加压釜内于635°F加热4个小时后。加入8天。第4批试验的结果列在表4，第5批的结果列于表5。

表 2

试验	流出的 天 数	液时 空速	温度 (°F)	原料中的量 (P P M)				产品中的量 (P P M)			除去 (镍 + 钒) %
				添加 金属	N i	V	N i + V	N i	V	N i + V	
1 (对照) 未添加	1	1.58	750	0	103	248	351	30	54	84	76
	2	1.51	750	0	103	248	351	34	59	93	74
	3	1.51	750	0	103	248	351	35	62	97	72
	4	1.51	750	0	103	248	351	36	63	99	72
	5	1.49	750	0	103	248	351	35	64	99	72
	6	1.55	750	0	103	248	351	28	60	88	75
	7	1.53	750	0	103	248	351	38	71	109	69
	9	1.68	750	0	103	248	351	40	64	104	70
	10	1.53	750	0	103	248	351	20	26	46 ¹	87 ¹
	17	1.61	750	0	103	248	351	49	98	147 ¹	58 ¹
18	1.53	750	0	103	248	351	40	75	115	67	
19	1.53	750	0	103	248	351	40	73	113	66	

表 2 (续)

试验	流出的 天数	液时 空速	温度 (°F)	原料中的量 (P P M)				产品中的量 (P P M)			除去 (镍 + 钒) %
				添加 金属	Ni	V	Ni+V	Ni	V	Ni+V	
(对照) 添加 Mo (CO) _u	20	1.57	750	0	103	248	351	44	75	119	66
	21	1.45	750	0	103	248	351	41	68	109	69
	22	1.49	750	0	103	248	351	41	60	101	71
	24	1.47	750	0	103	248	351	42	69	111	68
	4	1.56	750	20	103	248	351	22	38	60	83
	1.5	1.56	750	20	103	248	351	25	42	67	81
	4.5	1.46	750	20	103	248	351	28	42	70	80
	3.5	1.47	750	20	103	248	351	19	35	54	85
	6	1.56	750	20	103	248	351	29	38	67	81
	7	1.55	750	20	103	248	351	25	25	50	86
	8	1.50	750	20	103	248	351	27	35	62	82
	9	1.53	750	20	103	248	351	27	35	62	82

表 2 (续)

试验	流出的 天 数	液时 空 速	温 度 (° F)	原料中的量 (P P M)			产 品 中 的 量 (P P M)			除 去 (镍 + 钒) %	
				添 加 金 属	N i	V	N i + V	N i	V		N i + V
3 (发 明) 添 加 辛 酸 铜	10	1.47	750	20	103	248	351	32	35	67	81
	11	1.47	750	20	103	248	351	25	35	60	83
	12	1.42	750	20	103	248	351	27	34	61	83
	13	1.47	750	20	103	248	351	31	35	66	81
	14	1.56	750	20	103	248	351	36	52	88	75
	15	1.56	750	20	103	248	351	47	68	115 ¹	67 ¹
	2	1.42	750	25 ³	104	248	352	28	48	76	78
	4	1.43	750	25	104	248	352	23	41	64	82
	5	1.37	750	25	104	248	352	25	47	72	80
	6	-	750	25	104	248	352	27	54	81	77
	7	1.65	750	25	104	248	352	27	55	82	77
	9	1.6	750	25	104	248	352	21	49	70	80

表 2 (续)

试验	流出的 天数	液时 空速	温度 (°F)	原料中的量 (P P M)				产品中的量 (P P M)			除去 (镍+钒) %
				添加 金属	Ni	V	Ni+V	Ni	V	Ni+V	
4 (发明) 添加辛酸 钾	11	1.59	750	25	104	248	352	30	59	89	75
	1	1.63	750	32 ⁴	103	257	360	33	39	62	83
	2	1.59	750	32	103	257	360	25	44	69	81
	3	1.47	750	32	103	257	360	27	47	74	79
	4	1.47	750	32	103	257	360	28	48	76	79
	5	1.47	750	32	103	257	360	26	46	72	80
	7	1.53	750	32	103	257	360	25	47	72	80
	9	1.44	750	32	103	257	360	29	54	83	77
	10	1.40	750	32	102	257	360	32	54	86	76
	11	1.40	750	32	103	257	360	33	53	86	76
	12	1.40	750	32	103	257	360	33	56	89	75

表 2 (续)

试验	流出的 天数	液时 空速	温度 (°F)	原料中的量 (P P M)			原料中的量 (P P M)			除去 (镍+ 钒) %
				添加 金属	Ni	V	Ni+V	Ni	V	Ni+V
5 (发明)	1	-	750	24 ⁵	113	248	361	24	40	64
	2	-	750	24	113	248	361	26	44	70
	4	1.68	750	24	113	248	361	29	55	84
添加环烷酸锌										
6 (发明)	3	1.56	750	25 ⁵	94	225 ⁶	319	26	51	77
	4	1.46	750	25	94	225	319	26	47	73
	5	1.46	750	25	94	225	319	27	50	77
添加二硫化 代磷酸锌	6	1.46	750	25	94	225	319	26	49	75
	8	1.48	750	25	94	225	319	28	56	84
	10	1.49	750	25	94	225	319	28	59	87
	11	1.44	750	25	94	225	319	28	59	87
	12	1.44	750	25	94	225	319	29	62	91

由于机械问题试验终止

表 2 (续)

试验	流出的 天数	液时 空速	温度 (° F)	原料中的量 (P P M)				产品中的量 (P P M)			除去 (镍 + 钒) %
				添加 金属	N i	V	N i + V	N i	V	N i + V	
	13	1.44	750	25	94	225	319	26	60	86	73
	15	1.44	750	25	94	225	319	31	65	96	70

¹ 结果有误

² 百万分之钼

³ 百万分之铜

⁴ 百万分之铈

⁵ 百万分之铈

⁶ 加入铈化合物之前两批进料分析的平均值

表 2 中的数据表明所试验的铜、铈和铈化合物是有效的除金属剂 (试验 3 - 6 与试验 1 比较) 。
它们的效果通常可与 M o (C O) 。 (试验 2) 的作用相比。

在第三批重油试验中去除其它有害杂质的效果总结在表 3 A 和表 3 B 中。

表 3 A

	试 验 1 (对 照)	试 验 2 (对 照)	试 验 3 (发 明)
原料中重量%			
硫	5.6	5.6	5.3
残炭	9.9	9.9	10.0
戊烷不溶物	13.4	13.4	13.1
氮	0.70	0.70	0.71
产品中重量%			
硫	1.5 - 3.0	1.3 - 2.0	1.1 - 1.8
残炭	6.6 - 7.6	5.0 - 5.9	5.1 - 5.8
戊烷不溶物	4.9 - 6.3	4.3 - 6.7	3.3 - 6.3
氮	0.60 - 0.68	00.55 - 0.63	0.58 - 0.63
去除%			
硫	46 - 73	64 - 77	66 - 79
残炭	23 - 33	40 - 49	42 - 49
戊烷不溶物	53 - 63	50 - 68	52 - 75
氮	3 - 14	10 - 21	11 - 18

表 3 B

	试 验 4 (发明)	试 验 5 (发明)	试 验 6 (发明)
原料中重量%			
硫	5.3	5.1	5.4
残炭	9.6	9.6	9.6
戊烷不溶物	-	-	-
氮	0.71	0.64	0.64
产品中重量%			
硫	1.5 - 1.8	1.0 - 1.4	1.0 - 1.4
残炭	5.1 - 5.9	5.4	5.2 - 5.3
戊烷不溶物	3.3	3.6	3.3 - 4.1
氮	0.52 - 0.58	0.52 - 0.54	0.47 - 0.56
去除%			
硫	66 - 72	73 - 80	73 - 80
残炭	39 - 47	44	45 - 46
戊烷不溶物	-	-	-
氮	18 - 27	16 - 19	12 - 27

表 4
(第4批试验)

流出的 天 数	原料中Mo (P P M)	产 品 油 中 的 P P M			镍+钒的 去除率
		镍	钒	镍+钒	
1	0	13	25	38	71
2	0	14	30	44	67
3	0	14	5	14	67
6	0	15	30	45	66
7	0	15	30	45	66
9	0	14	28	42	68
10	0	14	27	41	69
11	0	14	27	41	69
13	0	14	28	42	68
14	0	13	26	39	70
15	0	14	28	42	68
16	0	15	28	43	67
19	0	13	28	41	69
20	0	17	33	50	62
21	0	14	28	42	68
22	0	14	29	43	67
23	0	14	28	42	68
25	0	13	26	39	70
26	0	9	19	28	79
27	0	14	27	41	69

表 4 (续)
(第 4 批 试 验)

流出的 天 数	原料中 Mo (P P M)	产 品 油 中 的 P P M			镍 + 钒 的 去 除 %
		镍	钒	镍 + 钒	
29	0	13	26	39	70
30	0	15	28	43	67
31	0	15	28	43	67
32	0	15	27	42	68

表 5
(第5批试验)

流出的 天 数	原料中的 M O (P P M)	产 品 油 中 的 P P M			镍 + 钒 的 去 除 %
		镍	钒	镍 + 钒	
用(钎酸钼 (I V) 作为钼的来源					
3	23	16	29	45	66
4	23	16	28	44	67
7	23	13	27	38	71
8	23	14	27	41	69
10	23	15	29	44	67
12	23	15	26	41	69
14	23	15	27	42	68
16	23	15	29	44	67
17	23	16	28	44	67
变为氢化处理的(钎酸钼 (I V)					
22	23	16	28	44	67
24	23	17	31	47	64
26	23	16	26	42	68
28	23	16	28	44	67

辛

参看表4和表5可以看出镍加钼的去除百分比基本保持不变。当未处理或加氢处理过的辛酸钼引入到第5批试验中时，金属、硫、残炭和戊烷不溶物的去除没有任何改善。结论是并非所有可分解的金属羧酸盐都可提供有益的效果。

实例 4

本例表明借助向原料中加入可分解的钼化合物可以恢复基本失活了脱硫催化剂（表1内称为催化剂D）的脱硫作用。本例与例1方法基本相同，只是催化剂D的量为10毫升。该原料是超临界的Monagas油提取液，含有约百万分之29—35的镍，约百万分之103—111的钼，约3.0—3.2%重量的硫和5%重量的兰氏残炭，原料的LHSV约为500毫升/毫升催化剂/小时；压力约为2250磅/吋²；氢的流量约为每桶油1000标准立方尺氢气；反应器的温度约为775°F（413°C）。在开始流出的600小时内没有向原料中加入钼。以后才加入Mo(CO)₆，试验结果列于表6中。

表 6

流出的 小时数	原 料 流				产 品			去除的 (镍+钒)
	添加钼 (PPM)	镍 (PPM)	钒 (PPM)	镍加钒 (PPM)	镍 (PPM)	钒 (PPM)	镍+钒 (PPM)	
46	0	35	110	145	7	22	29	80
94	0	35	110	145	8	27	35	76
118	0	35	110	145	10	32	42	71
166	0	35	110	145	12	39	51	65
190	0	32	113	145	14	46	60	59
238	0	32	113	145	17	60	77	47
299	0	32	113	145	22	79	101	30
377	0	32	113	145	20	72	92	37
430	0	32	113	145	21	74	95	34
556	0	29	108	137	23	82	105	23

表 6 (续)

流出的 小时数	原 料 流				产 品			去除% (镍+钒)
	添加剂 (PPM)	镍 (PPM)	钒 (PPM)	镍+钒 (PPM)	镍 (PPM)	钒 (PPM)	镍+钒 (PPM)	
586	0	29	108	137	24	84	108	21
646	25	29	103	132	22	72	94	29
676	25	29	103	132	20	70	90	32
682	25	28	101	129	18	62	80	38
706	25	28	101	129	16	56	72	44
712	25	28	101	129	16	50	66	49
736	25	28	101	129	9	27	36	72
742	25	28	101	129	7	22	29	78
766	25	28	101	129	5	12	17	87

表6 的数据表明, 已基本失活了的催化剂(在5 8 6 小时后 $\text{Ni} + \text{V}$ 的去除量为2 1 %) 在添加了 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 。约1 2 0 小时其去除金属的活性显著增加(大约去除8 7 % $\text{Ni} + \text{V}$)。在开始添加钼的时候, 已失活了的催化剂具有约3 4 % 的金属($\text{Ni} + \text{V}$) 负荷(即由于集聚了金属, 新催化剂的重量增加了3 4 %)。当试验结束时, 金属($\text{Ni} + \text{V}$) 负荷大约为4 4 % (重量)。通过添加钼, 硫的去除未受到显著影响。根据这些试验结果可以认为, II B 族或 III B 族的可分解金属化合物添加到原料内将会改善已基本失活了的催化剂去除金属的活性。