[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
B01J 33/00
B01J 37/20 C10G 49/02

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94192462.9

[43] 授权公告日 2003 年 2 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1100617C

[22] 申请日 1994.4.21 [21] 申请号 94192462.9

[30] 优先权

[32] 1993. 5. 4 [33] US [31] 057,596

[32] 1994. 4. 1 [33] US [31] 219,163

[86] 国际申请 PCT/US94/04394 1994.4.21

[87] 国际公布 WO94/25157 英 1994.11.10

[85] 进入国家阶段日期 1995.12.15

[71] 专利权人 CRI 国际有限公司

地址 美国得克萨斯州

[72] 发明人 J·D·西曼斯 J·A·帕廷

E·R·萨蒙特 J·R·洛克迈耶

[56] 参考文献

GB2208357A 1989.03.30 B01J25/02

GB2246083A 1992.01.22 B01J33/00

US4794098 1988.12.27 B01J31/26

US5041404 1991.08.20 B01J27/051

审查员 沙开清

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郜 红 罗才希

权利要求书 3 页 说明书 37 页

[54] 发明名称 一种处理可自燃的催化剂的方法

[57] 摘要

用至少带 12 个碳原子的含氧烃处理可自燃催化剂可削弱催化剂的自加热特性。该处理特别适用于削弱含可硫化金属氧化物的催化剂、用硫预处理的催化剂、用硫化物预处理的催化剂或还原催化剂的自加热特性。对含硫催化剂进行处理得到抑制其自加热特性且基本上不损害硫保留度或活性的催化剂。此外，用含氧烃处理的加氢裂化催化剂产品收率提高。另外提供一种从反应器安全卸出催化剂的方法，其中反应器内催化剂经含有含氧烃的液体混合物处理至润湿催化剂。

ISSN1008-4274

1. 一种包括预硫化或硫化的催化剂组合物，所述催化剂负载于一多孔载体上，其中至少一部分催化剂已为带有至少16个碳原子并具有至少为60碘值的至少一种含氧烃涂覆和/或浸渍，其条件是，当该烃是甘油三脂肪酸酯时，该催化剂在被预硫化或硫化之前或与其同时，没有为该烃所涂覆和/或浸渍，并且该被涂覆和/或浸渍的催化剂在不存在加入的氢的情况下，在至少为175℃的温度下已被加热处理，由此减少所述催化剂的自加热特性。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中含氧烃是一种酸、酸酯、醇、酮、醛或醚。

3. 根据权利要求2所述的组合物，其中酸酯是单、二、三或多脂肪酸酯。

4. 根据权利要求3所述的组合物，其中脂肪酸酯是16－100碳原子的甘油酯脂肪酸酯。

5. 根据权利要求1所述的组合物，其中含氧烃带16－80个碳原子。

6. 根据权利要求3、4或5的组合物，其中酸酯是不饱和脂肪酸酯。

7. 根据权利要求6所述的组合物，其中酯衍生自棕榈油酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、桐酸、蓖麻油酸、二十二碳烯酸、二十二烯酸、二十碳四烯酸、二十碳五烯酸、二十二碳五烯酸和二十二碳六烯酸或它们的混合物。

8. 根据权利要求6的组合物，其中酯衍生自豆油、亚麻子油、红花油、葵花子油、玉米油、棉籽油、橄榄油、桐油、蓖麻油、菜籽油、妥尔油、花生油、Canbra oil、茬油、植物渣油、海生动物油或它们的混合物。

9. 根据权利要求1的组合物，其中催化剂包括元素周期表第VIB族或第Ⅷ族的至少一种金属、金属硫化物或金属氧化物。

10. 根据权利要求9所述的组合物，其中催化剂载于氧化铝、氧化硅、氧化硅－氧化铝、沸石或它们的混合物上。

11. 根据权利要求1所述的组合物，其中催化剂是还原催化剂。

12. 根据权利要求1所述的组合物，其中催化剂是加氢裂化催化剂。

13. 根据权利要求1所述的组合物，其中催化剂是加氢处理催化剂。

14. 一种减少经硫或硫化物预处理的催化剂的自加热特性的方法，所述催化剂负载于一多孔载体上，且在空气或氧存在下，200℃或200℃以下温度中容易自动加热或燃烧，该法包括使所述催化剂与至少带16个碳原子

并具有至少为60碘值的至少一种含氧烃接触，其条件是，当该烃是甘油三脂肪酸酯时，该催化剂在被预硫化或硫化之前或与其同时，没有为该烃所涂覆和/或浸渍。

15. 根据权利要求14所述的方法，其中烃是权利要求2－8中任一项所述的烃。

16. 根据权利要求14所述的方法，其中催化剂是权利要求9－13中任一项所述的催化剂。

17. 根据权利要求14的方法，包括通过下述步骤预硫化至少含一种金属或金属氧化物的可硫化催化剂的多孔粒子：

（a）使催化剂与元素硫在至少使一部分硫通过升华和／或熔化进入催化剂孔隙的温度下接触；和

（b）进行（a）步之前、与其同时或在其后，使催化剂颗粒与至少一种含氧烃接触。

18. 根据权利要求14的方法，其中至少一种含氧烃至少带20个碳原子，该法包括通过下述步骤预硫化至少含一种金属或金属氧化物的可硫化催化剂的多孔粒子：

（a）使所述催化剂与至少一种硫化合物在至少使一部分硫化合物通过浸渍进入催化剂孔隙的条件下接触；和

（b）进行（a）步之前、与其同时或在其后，使催化剂颗粒与至少一种含氧烃接触。

19. 根据权利要求17或18所述的方法，其中烃是权利要求4和6-8中任一项所述的烃。

20. 根据权利要求14的方法，其中至少一种含氧烃是甘油酯脂肪酸酯，该法包括通过下述步骤预硫化至少含一种金属或金属氧化物的可硫化催化剂的多孔粒子：

（a）使催化剂与至少一种硫化合物在至少使一部分硫化合物通过浸渍进入催化剂孔隙的条件下接触；和

（b）进行（a）步之前、与其同时或在其后，使催化剂颗粒与至少一种含氧烃接触。

21. 根据权利要求17、18和20中任一项所述的方法，其中烃是权利要求2或5所述的烃。

22. 根据权利要求14的方法，该方法进一步包括将处理过的催化剂放

入一容器，再运输该容器。

23. 根据权利要求 22 的方法，其中将至少 100kg 催化剂放入容器。

24. 根据权利要求 23 的方法，其中将至少 250kg 催化剂放入容器。

25. 根据权利要求 14 的方法，其中在反应器停止运行后，将催化剂与含氧烃接触，然后再从反应器内放出经含氧烃处理的催化剂。

26. 根据权利要求 22－25 中任一项所述的方法，其中烃是权利要求 2－8 中任一项所述的烃。

一种处理可自燃的催化剂的方法

本发明是关于处理可自燃的催化剂的方法及经该处理得到的催化剂组合物的。一方面，本发明涉及一种制备催化剂的工艺方法，该法制出的催化剂组合物自加热特性减弱。另一方面，本发明涉及加氢处理和／或加氢裂化的工艺方法。

可自燃的催化剂是在200℃或200℃以下，有空气或氧气存在时有自动加热或燃烧的趋势的任何一种催化剂组合物。特别地，许多烃加工催化剂，诸如一般含有硫的加氢处理、加氢裂化和尾气处理催化剂，以及还原催化剂如加氢催化剂可分入可自燃催化剂类。有一些烃加工催化剂也可是还原催化剂。

加氢处理催化剂用于催化烃原料的加氢反应，更具体地，用于催化原料中某些具体成份如含硫、氮和金属的有机化合物及不饱和物的加氢反应。加氢裂化催化剂用于将石油衍生的复杂的大分子裂解成较小的分子，同时将氢原子加到这些分子上。这类氢化裂化催化剂包括用于渣油转化单元的催化剂。尾气催化剂用于催化有害排出气流转化成不太有害产物的转化过程，具体地，催化硫的氧化物转化成可回收并易于转变成元素硫的硫化氢的转化过程。还原催化剂是含有还原态金属的任何催化剂，如烯烃加氢催化剂。所述金属一般经还原剂如氢气或甲酸还原。催化剂上的金属可部分或全部还原。

加氢催化剂是众所周知的，其中一些可商购到。一般地，催化剂的活性相以元素周期表第Ⅷ、ⅥB、ⅣB、ⅡB或ⅠB族的至少一种金属

为基础，这些金属一般为Pt、Pd、Ru、Ir、Rh、Os、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、W、Ti、Hg、Ag或Au，活性相通常负载在载体如氧化铝、氧化硅、氧化硅－氧化铝或碳上。这类还原催化剂可以是可自燃的催化剂。

加氢处理和／或加氢裂化或尾气处理催化剂组合物是众所周知的，其中一些可商购到，特别是包括钴－钼、镍－钨、和镍－钼且通常负载在氧化铝、氧化硅和／或氧化硅－氧化铝包括沸石和其它载体上的金属氧化物催化剂。也可采用其它过渡金属元素催化剂，包括至少含下列一种元素的那些催化剂，这些元素是：V、Cr、Mn、Re、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、W、Rh、Ru、Os、Ir、Pd、Pt、Ag、Au、Cd、Sn、Sb、Bi和Te。

为了达到最佳效果，要将这些金属氧化物催化剂至少部分地转变成金属硫化物。可在反应器内，升高的温度下，使金属氧化物催化剂与硫化氢或含硫的油或原料接触（“就地处理”），将金属氧化物催化剂硫化。

不过，方便用户的作法是向其提供带硫的金属氧化物催化剂，其中硫可以元素或有机硫化合物的形式掺在催化剂中。这些预硫化的催化剂可装入反应器，在氢气存在及反应条件下，硫或硫化合物与氢和金属氧化物反应，由此转变成硫化物，而不需增加额外的任何工艺步骤。这些预硫化催化剂既有经济上的优点，又可避免诸如燃烧性和毒性等许多危险，而这些危险是操作人员在利用硫化氢、液体硫化物、多硫化物和／或硫酸硫化催化剂时会遇到的。

已知有几种预硫化金属氧化物催化剂的方法，加氢处理催化剂是先将硫化合物加到多孔催化剂中进行预硫化，再对烃原料进行加氢处理，其预硫化使用如有机多硫化物或元素硫，其中用元素硫时，利用

氢气作还原剂，在现场将元素硫转变成硫化氢。US - A - 4943547公开了将元素硫升华进入催化剂孔隙内，再将该硫－催化剂混合物在活化催化剂的氢存在下,加热至高于硫熔点的温度。WO - A - 93/02793公开的方法中，元素硫是在用液态烯烃处理催化剂的同时，或之后加到多孔催化剂中。

然而，必须将这些在非现场预硫化的催化剂运送至用户或设备操作者手中，而这些催化剂是可自燃的催化剂，它们可能产生火花或自动加热，产生火花或自动加热的区别是自发燃烧的程度不同。自燃物甚至在很少量的情况下，与空气接触5分钟内即点燃，而自动加热物质只有在大量存在及在空气中长时间后才点燃。根据由TDG Ottawa, Transport Canada for Class 4，Division 4.2 出版的the Dangerous Goods Special Bulletin，1987,4中推荐的检验方法，自燃物一般分入4.2部分的第Ⅰ包装组，而且加热物质分入第Ⅱ或第Ⅲ包装组。这些可自燃的物质必须封装在联合国指定的250kg金属筒或100kg塑料纤维筒或甚至更小的容器内。

人们显然希望较大量地，如使用流动运料箱或超级袋输送这些预硫化的催化剂，但大批量包装必须通过对可自燃物质的检验。

EP - A - 447, 221公开了一种用硫化物预处理加氢处理或加氢裂化催化剂的方法，该法将随着用该催化剂的加氢处理或加氢裂化反应器开始运转而出现的硫脱离现象减到最小。

此外，现有技术中一些非就地处理预硫化负载型金属氧化物催化剂的方法，由于随着烃进料在加氢处理反应器内开始运转，硫过份脱除而受到损害。由此导致催化活性或稳定性下降，同时可能污染下游的设备。

因此，本发明的目的是以抑制可自燃催化剂自动加热特性的方式

处理这些催化剂。

本发明提供了一种包括预硫化或硫化的催化剂的组合物，所述催化剂在空气或氧存在下，200℃或200℃以下时容易自动加热或燃烧，该催化剂负载于一多孔载体上，其中至少有一部分催化剂上涂覆有包括至少一种含氧烃的物质，所述含氧烃至少带有16个碳原子；使催化剂与含氧烃在至少0℃的温度下接触即可实现。所述组合物与未涂覆的可自燃催化剂相比，自动加热特性减弱。

此外，本发明还提供了一种改进的含可硫化金属或金属氧化物的催化剂的预硫化方法，该法抑制了催化剂的自动加热特性，包括：

（a） 使所述催化剂与元素硫、硫化合物或两者的混合物在一定温度下接触，该温度要使得通过浸渍，升华和／或熔化，将至少一部分所述硫或硫化合物结合入所述催化剂的孔隙中；

（b） 预先，同时或之后，在至少带16个碳原子的含氧烃存在下接触所述催化剂。

该方法特别适用于对烃原料加氢裂化的加氢处理和／或加氢裂化或尾气处理催化剂。

此外，本发明还提供了一种反应器运行过程中停止操作期间卸掉用硫或硫化物预处理的催化剂的方法，其中使反应器内的催化剂先与包括至少带16个碳原子的含氧烃的混合物接触，然后再卸出。

现已发现，通过使可自燃催化剂与至少带16个碳原子的含氧烃接触的方式处理该催化剂，可使处理后的催化剂的自加热特性受到抑制，一般不再分入可自燃物之类。这样，本发明方法使得本为可自燃的催化剂能够以任何适宜的包装形式，如流动运料箱、超级袋，或吊送箱等运输或海运。

本文所用术语“可自燃的催化剂”是指含有金属、金属氧化物、

金属硫化物、或其它金属化合物的任何多相或固体催化剂，该催化剂负载于载体上，根据由TDG Ottawa, Transport Canada for Class 4，Division 4.2 出版的the Dangerous Goods Special Bulletin，1987，4中推荐的检验方法，上述催化剂可分入可自燃物质类，或者，据下述自加热升温实验测定，在200℃以下开始放热。术语含“金属”、“金属氧化物”、和“金属硫化物”的催化剂包括进一步处理或活化后可作为催化剂使用的催化剂前体。术语“金属”包括部分氧化形式的金属。术语“金属氧化物”包括部分还原形式的金属氧化物。术语“金属硫化物”包括部分硫化以及全部硫化的金属硫化物。

应当理解，虽然常规的催化剂制备技术将制备出金属氧化物，但也可利用特殊的制备技术制备还原型，如零价态的催化金属。由于零价金属在硫化条件下生成硫化物以及氧化物。所以，含有这类既使处于还原态或零价态的可硫化金属的催化剂也被视作“可硫化金属氧化物催化剂”。此外，本发明方法也可用于再生的催化剂，这些催化剂中可能有未完全转化成氧化物的金属硫化物。

催化剂中也可含有其它成份如碳化物、硼化物、氮化物、卤氧化物、烷氧化物和醇化物。

在本发明一实施方案中，预硫化或硫化的催化剂与至少一种含氧烃在至少约0℃、优选至少15℃－350℃，更优选20℃－150℃温度下接触。所述催化剂在空气或氧存在下，200℃或200℃以下温度中，容易自动加热或燃烧且该催化剂负载于一多孔载体上。该含氧烃浸入该催化剂中，使催化剂表面为该含氧烃所涂覆。为了明确起见，催化剂表面包括催化剂外表面和其内孔表面。“涂覆”一词并不排除下述的反应。

对含氧烃抑制可自燃催化剂自加热特性的机理尚不了解，为方便起见，将其称作“反应”或“起反应”。抑制的自加热结果不用经过过份实验即可测出，先用和不用含氧烃对催化剂进行不同的温度／时间处理，通过测定特定升温分布型下该催化剂放热的起点温度，即可获得上述结果，如下文所述。

在对含硫催化剂进行处理时，基本上没有损害其活性或硫的保留度。硫化催化剂可以是利用现场预硫化方法或非现场硫化物或硫预处

理方法得到的硫化催化剂。这类催化剂可是新鲜催化剂或氧再生的催化剂，如下述专利中公开的那些催化剂：US - A - 4530917；4177136；4089930；5153163；5139983；5169819；4530917；4943547或WO - A - 93／02793，或是还原的加氢催化剂，如US - A -5032565中公开的催化剂。

可以在对可预硫化金属或金属氧化物催化剂进行预硫化之前、同时或之后进行处理。催化剂在与元素硫或硫化合物接触之后，最好将催化剂在升高的温度下，加热到足以将硫固定在催化剂上的一段时间。该加热步骤可在用含氧烃处理之前或之后进行。

一般地，本发明催化剂抗硫脱离能力也增强，所述硫脱离发生在烃进料在加氢处理和／或加氢裂化反应器开始运转期间。对发生该硫脱离的机理尚不清楚，为方便起见，称作“反应”或“起反应”。下文将说明测定抗失硫性的一种适宜的方法，该法用甲苯作提取剂。

此外，由于某些未知的原因，对于加有元素硫的催化剂，特别是某些高孔容催化剂，使用本发明的处理一般都将硫的保留百分率提高。

进行预硫化过程有三种通用的方法。

第一种方法中，多孔催化剂颗粒与元素硫或硫化合物或其混合物接触，使该硫或硫化合物通过浸渍、升华或熔化或上述几种方式的组合结合入催化剂孔隙中，制成“加有硫的催化剂”。

加有硫的催化剂颗粒与含氧烃在足以使该催化剂颗粒具有被抑制的自加热特性的温度和时间下接触。

使用元素硫时，催化剂进行接触的温度要使元素硫通过升华和／或熔化基本上结合入催化剂的孔隙内。虽然催化剂颗粒可与熔融态硫接触，但优选使催化剂颗粒先与粉末状元素硫混合，再将混合物加热到高于发生硫升华的温度。

在有元素硫粉末存在下，催化剂颗粒一般加热到高于约80℃的温度。典型地，将催化剂和硫粉末置于震动或转动混合器内，加热到需要温度和足够长的时间，一般0.1－10hr 或更长，以便产生结合作用。

优选地，浸渍硫步骤在90℃－130℃或更高，直到硫沸点（约445℃）温度下进行。该温度的下限值由具体浸渍条件下硫的升华／熔化特性确定，而上限值则主要由经济原因决定，温度越高，生产成本越高，操作也越困难。

然后再用含氧烃处理加有硫的催化剂，如下所述。

在进行含氧烃处理之前和／或之后，可将加有硫的催化剂进一步在约150℃以上温度，优选175℃－350℃，更优选200℃－325℃加热，以便将加入的硫固定在催化剂上。

优选的硫化合物包括，例如，硫化铵，有机一、二或多硫化物，二烷基亚砜和在可硫化金属氧化物及其混合物存在下经过加热或还原产生的那些化合物。有机硫化物的实例包括通式为R－S（n）－R′或HO－R－S（n）－R－OH的多硫化物，式中n为3－20的一个整数，R和R′分别为1－50个碳原子的有机基团如二叔十二烷基多硫化物和二乙醇二硫化物；巯基醇如2－巯基乙醇；烷基硫醇如正丁基硫醇；硫甘醇如二硫丙二醇；二烷基或二芳基硫化物如二正丁基硫化物和二苯基硫化物；二烷基亚砜如二甲亚砜；及它们的混合物。

使用前，一般将硫化合物浸入水或有机溶液如烃或相当于轻汽油、己烷或沸程在130－220℃间溶剂油型汽油的非烃溶液，如US－A－5153163；5139983；5169819和4530917中所述。生成的催化剂一般用氢或其它有机还原剂如甲酸、甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙醛或甲醇还原。

还原步骤之前和／或之后，可在上述处理加有元素硫的催化剂的条件下，用含氧烃处理加有硫化合物的催化剂。

第二种方法中，使含可硫化金属氧化物的多孔催化剂与元素硫粉末和／或硫化合物和含氧烃的混合物接触，优选同时将得到的混合物加热到高于约８０℃的温度。

该法中，催化剂颗粒同时与元素硫，最好是粉末状元素硫，和／或至少一种硫化合物和含氧烃接触。也可任选地同时加入其它烃如烯烃。先配制出元素硫粉末和／或硫化合物和含氧烃的混合物。使用元素硫时，烃与硫的重量比为１：２－３０：１，优选１：１－６：１。可将混合物加热以促使混合均匀，特别是在所用烃在环境状态下不是液态，或混合物可能是悬浮液情况下。可加入甲苯或其它轻质烃溶剂降低混合物的粘度。加热也可达到相同效果。如果用硫化合物作硫源，烃与硫化合物的重量比一般为１：２－３０：１。然后将混合物加到预称重的催化剂样品上进行混合。如果用元素硫和硫化合物的混合物作为硫源，烃与总硫量的重量比为１：２－３０：１。

在至少部分使用元素硫的情况下，将混合物加热以便在约８０℃以上温度下加入硫。时间和温度可与第一种方案中的时间和温度相同。如果用硫化合物，可如上述第一种方案那样将催化剂还原。

第三种方法中，使含可硫化金属氧化物的多孔催化剂先与含氧烃接触，再进行预硫化步骤。使用固态或半固态烃时，可任选地将得到的混合物加热到高于约室温（即，约２５℃）的温度，以使该烃浸入催化剂。优选将催化剂和／或含氧烃至少加热到使烃成为液体或半液体的温度。经烃处理的催化剂再与元素硫和／或硫化合物接触，进行预硫化过程，如上述第一种方法所述，任选地，无论在先进行加热处理与否，都可在硫化过程中或浸渍硫化合物之后，对烃处理的预硫化

的催化剂进行加热。最好在与硫在高于约150℃温度下接触后某一刻加热催化剂，以便将硫固定在催化剂上。

为了最好地抑制自加热特性，优选在加入硫和／或硫化合物之后，用含氧烃处理催化剂。如果硫和／或硫化合物及烃同时与金属或金属氧化物催化剂接触，催化剂优选按下述方式接触，即，使硫和／或硫化合物先加入或浸入催化剂孔隙，再使催化剂在高于80℃温度下与烃反应或被涂覆烃。

上述任一种方法中，硫或硫化合物的用量取决于催化剂中催化金属的含量。一般地，根据将催化剂上所有金属转化成硫化物形式所需的硫或硫化物的化学计量用量来确定上述用量。例如，将含钼催化剂中每摩尔钼转化成二硫化钼需要两摩尔硫或一硫化合物。对于再生催化剂，计算所需元素硫用量时可能要计入现有硫的含量。

已发现预硫化用硫的加入量少至约所需化学计量用量的50%时，催化剂加氢脱氮活性提高，而加氢脱氮活性是加氢处理和一段加氢裂化催化剂的一个重要性能。因此，加到催化剂上的预硫化用硫的加入量一般为化学计量用量的0.2－1.5倍，优选约0.4－1.2约倍。

对于含第ⅥB族和／或第Ⅷ族金属的加氢处理／加氢裂化和尾气处理催化剂，预硫化的硫用量一般为装填催化剂重量的2%－15%，最优选为6%－12%。最好不加太多的硫或硫化合物到催化剂上，以免催化剂孔隙被完全填满。留出剩余的孔容积，以便含氧烃进入孔隙并在其中反应。

本发明的关键步骤是使催化剂与至少带16个碳原子的含氧烃接触一段足够长的时间，使该含氧烃浸入催化剂（或与其反应），从而得到可自燃性较差的催化剂，而对硫化的催化剂其比未与含氧烃接触的催化剂更能抗硫脱离。一般地，接触温度高于约0℃，希望为15℃

－350℃，优选２０℃－约150℃。接触温度随烃的熔点或升华温度而改变。例如，含氧烃是固体或半固体如猪脂时，该温度最好至少高至熔点温度一段足以使催化剂自由流动(看上去“干”但不粘结或成块)的时间，即使猪脂呈液体或半液体，以便涂覆和／或浸渍该催化剂。以猪脂为例，优选在约８０℃的超始温度下进行接触。通过在确定压力环境下固体或半固体的熔点，或通过目视检查含氧烃是否流动，不难确定处理温度。接触时间取决于温度和含氧烃的粘度，温度越高，需要的时间越短，粘度越大，需要的时间越长。通常该时间为２min－２hr 或更长。

含氧烃最好具有足够的可流动性或易升华性，以便与催化剂充分接触。更优选在升高的接触温度下是液体的含氧烃，因其易于操作。优选含氧烃为较高级烃，即带有大于１２、优选大于１６、更优选大于２０个碳原子的烃。碳原子数的上限值由所用烃的熔点、固化点或发烟点决定。虽然也可用碳原子数大于100的含氧的固体脂肪烃，且尽管可将其与溶剂一起使用，但要将其转变成液体，必须加热到相当高的温度，所以用起来很不方便。其碳原子数为１６－100，优选16－８０的含氧烃更适用。

本文所用术语“含氧烃”系指其分子中至少含一个氧原子的烃，包括如酸、酸酯、醇、醛、酮和醚。也可用诸如酸酯和醇、不同酸酯的混合物。所述烃可是伯、仲或叔的、直链或支链的、环的、无环或芳烃的、饱和或不饱和的烃。优选地，烃部分至少含某种不饱和结构，典型地，为一种不饱和脂肪酸酯，以使加氢处理、加氢裂化或尾气处理催化剂达到最优活性。这里所用术语“不饱和的”系指烃分子中至少含一个碳－碳双键或化合物中含某些碳－碳双键，且采用标准碘测定技术如American Oil Chemist Society (AOCS) Official Method

Cd 1－25或IUPAC Method 2.205（见International Union of Pure and Applied Chemistry, Ithed., Blackwell Scientific Publications 1987），或其它任何标准碘测定技术测定的碘值至少为60。这里所用术语“饱和的”系指不含碳－碳双键的含氧烃化合物或含最少的碳－碳双键的化合物，且采用AOCS Official Method Cd 1－25、IUPAC Method 2.205 或其它任何标准碘测定技术测定的碘值小于60。

优选的烃包括至少有16个，优选20个碳原子的那些烃，例如，较高级醇如十二烷醇、十六烷醇、法呢醇、己雌醇、油醇、十六烷醇、二十六烷醇、三十烷醇、胭脂虫蜡醇和 二十八烷醇；较高级醚如十六烷基醚；较高级酮如棕榈酮，10－羟基棕榈酮和3－十八碳酮；较高级醛如棕榈醛和油醛；较高级酸如饱和酸如月桂酸、十四烷酸、棕榈酸、硬脂酸和二十二烷酸或者较高级不饱和酸如棕榈油酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、桐酸、蓖麻油酸、二十碳烯酸、二十二烯酸、二十碳四烯酸、二十碳五烯酸、二十二碳五烯酸和二十二碳六烯酸；较高级酸酯，包括一、二、三和多脂肪酸酯，上述酸的烷基和芳基酯（如油酸苄酯和油酸丁酯）及上述酸与一甘油酯、二甘油酯和三甘油酯的酯及其混合物。甘油酯脂肪酸酯优选有16－100、更优选18－90、最优选20－80个碳原子。

商购甘油酯脂肪酸酯的实例包括豆油、亚麻子油、红花油、玉米油、葵花子油、棉籽油、橄榄油、桐油、蓖麻油、菜籽油、妥尔油、花生油、椰子油、棕榈油、Canbra oil、茬油、猪脂、牛脂、海生动物脂或油如鱼脂或油（如鲱和沙丁鱼），植物渣油及它们的混合物。商购较高级醇的一些实例包括链烷醇混合物如NEODOL醇（Shell Chemical Company），其包括C_9、C_{10}和C_{11}链烷醇混合物

（NEODOL 91），C_{12}和C_{13}链烷醇混合物（NEODOL 23），C_{12}、C_{13}、C_{14}和C_{15}链烷醇混合物（NEODOL 25），和C_{14}和C_{15}链烷醇混合物（NEODOL 45）；ALFOL醇（Vista Chemical Company），其包括C_{10}和C_{12}链烷醇混合物（ALFOL 1012），C_{12}和C_{14}链烷醇混合物（ALFOL 1214），C_{16}和C_{18}链烷醇混合物(ALFOL 1618)，和C_{16}、C_{18}与C_{20}链烷醇混合物(ALFOL 1620)；EPAL醇（Ethyl Chemical Company)，其包括C_{10}和C_{12}链烷醇混合物(EPAL 1012)，C_{12}和C_{14}链烷醇混合物（EPAL 1214），和 C_{14}、C_{16}与C_{18}链烷醇混合物（EPAL 1418）；TERGITOL－L醇（Union Carbide Corporation），其包括C_{12}、C_{13}、C_{14}和C_{15}链烷醇混合物（TERGITOL－L 125）。可商购到的利用天然脂肪酸酯还原制备的适用的醇包括，如Procter & Gamble Company的CO和TA产品，以及Ashland Oil Company的TA醇。多元醇如亚烷基二元醇的较高级齐聚物或高聚物也适于作为较高级醇使用。

任选地，经含氧烃处理的催化剂，可进一步或同时用烯烃处理，或在用含氧烃处理之前用烯烃处理以提高催化剂在加氢裂化、加氢处理或尾气处理中的活性。所用术语“烯烃”系指至少带一个碳－碳双键的烃。烯烃可是单烯烃或多烯烃，有环或无环的，直链或支链的。适宜的单烯烃包括癸烯、十一碳烯、十二碳烯、十三碳烯、十四碳烯、十五碳烯、十六碳烯、十七碳烯、十八碳烯、十九碳烯、和二十碳烯，无论是支链、直链或有环的、α－或内烯烃均可。也可用二、三和多烯形式的类似物。也可使用多环烯烃和聚烯烃。已发现二环戊二烯很适用。含氧烃也可与其它烃如烷烃或芳烃溶剂混合。

一般地，为了使催化剂在设备开始运行时达到最佳活性，工艺中使用的任何烃中不饱和化合物（包括不饱和的含氧烃和烯烃）的重量

百分数应高于约5wt%，优选约高于10wt%，更优选约在30wt%以上。通常采用其重量百分数较高的不饱和化合物，如约50wt%以上；最方便的是重量百分数为100wt%（未稀释且只有不饱和含氧烃和／或烯烃）的不饱和烃。例如，用烯烃和含氧烃处理催化剂时，如果使用饱和含氧烃，不饱和度只来自烯烃，反之，则来自烯烃和某些不饱和的含氧烃。当然也可不用烯烃，只用不饱和含氧烃。应当理解的是，可以含氧烃前体的形式提供含氧烃，所述前体在达到反应温度之前或之时转变成含氧烃，如使分子量较小的酸（如小于C_{12}的酸）与甘油反应生成分子量较大的甘油三酯酸酯。

含氧烃的最小用量应使得到的催化剂可自燃性较小。其最大用量主要由经济因素决定。在一优选实施方案中，含有含氧烃的物质或混合物的用量要恰好使其填满被浸渍催化剂的孔容或稍小于该孔容，如约少至孔容的50%，优选少至约70%。一般的范围是50－95%，优选70－90%。优选的指标范围是80－95%，尽管可使用大于100%的烃。这样，被处理的催化剂是“干性”的（自由流动），处理起来更方便。

由上述预硫化方法得到的预硫化的催化剂在至少约200℃，优选200℃－425℃或450℃与氢接触如0.5hr－3天，可转变成硫化物催化剂。

在优选的运行过程中，将预硫化的催化剂装入加氢处理和／或加氢裂化反应器或尾气反应器，开始向反应器通入氢气流并将反应器加热直到操作（加氢处理和／或加氢裂化或尾气处理）条件，使催化剂活化，金属氧化物和氢与基本上所有进入催化剂孔隙的硫反应，由此生成硫化氢、水和金属硫化物。在加氢处理和／或加氢裂化工艺中，烃进料可与氢同时或在其后流入反应器。

本发明方法还适用于已经过氧再生的废催化剂的硫化。经过常规的氧再生处理后，氧再生过的催化剂可按与对上述新鲜催化剂相同的方式进行预硫化处理。

本发明亦提供了一种稳定（减少可自燃性或自加热特性）含元素硫的负载型金属催化剂，尤其是第ⅥB族和／或第Ⅷ族金属催化剂的方法，即使催化剂与含氧烃在足以浸渍和／或与催化剂起反应的温度和时间下进行接触。

向催化剂上施加含氧烃时，可采用间歇式加入并混合的方式或连续地通过向催化剂上喷洒含氧烃来加入。

本发明方法特别适用于加氢处理和／或加氢裂化或尾气处理催化剂。这些催化剂一般含有负载于多孔载体如氧化铝、氧化硅、氧化硅－氧化铝或沸石上的第ⅥB族和／或第Ⅷ族金属；这些催化剂可采用如US－A－4530911、4520128和4584287中所述技术制备。优选的加氢处理和／或加氢裂化或尾气处理催化剂含有选自钼、钨及其混合物的一种第ⅥB族金属和选自镍、钴及其混合物的一种第Ⅷ族金属，金属负载于氧化铝上。在不同反应器条件下显示出优良活性的通用的加氢处理和／或加氢裂化催化剂是负载于氧化铝上的镍－钼和钴－钼催化剂，以及负载于沸石上的镍－钼和镍－钨催化剂。有时加入磷作促进剂。在不同反应器条件下显示优良活性的通用的尾气处理催化剂是氧化铝负载的钴－钼催化剂。

特别设计用于加氢脱氮过程的加氢处理催化剂，如镍－钼／氧化铝催化剂，经过上述硫或硫化物预处理后，其活性，尤其是加氢脱氮活性与未经含氧烃处理的催化剂相当。加氢裂化催化剂如载于沸石或氧化硅－氧化铝载体上的镍－钼或镍－钨催化剂经上述预硫化处理后，与未经含氧烃处理的催化剂相比，液体产率提高。因此，本发明亦提

供了一种改进的加氢处理和／或加氢裂化工艺方法，该法包括在加氢处理和／或加氢裂化条件下，使烃进料和氢与催化剂接触，所述催化剂已经过上述预硫化处理，并已在氢气及任选地，烃进料存在下，加热到加氢处理和／或加氢裂化温度。具有能够避免瞬时燃烧性而使该预硫化催化剂带有很大的商业价值。

本发明非现场预硫化方法，由于免除了预硫化步骤，使加氢处理，加氢裂化和／或尾气处理反应器比现场操作过程起动得更快。此外，本发明的预硫化催化剂比传统的非现场预硫化催化剂更容易操作。这样，本发明亦提供了一种使加氢处理和／或加氢裂化反应器开始运转的方法，该法包括将按上述预硫化的催化剂装入反应器，在氢气和任选地，烃进料存在下将反应器加热到操作条件以活化催化剂。此外，已发现，通过在氢气及至少一种进料或常压下沸点至少３５℃，优选从４０℃，更优选从８５℃至700℃，优选至500℃的烃存在下加热催化剂而活化之，比气体活化的催化剂产率更高。这类烃包括，如喷气燃料、煤油、柴油机燃料，汽油、粗柴油、残渣瓦斯油和烃物料流（进料）。催化剂适宜在２５℃ －500℃，优选到450℃温度及氢压５０，优选350到3000psig条件下活化。烃的速率一般是液时空速（“LHSV”）0.1，优选0.2至约２０，优选至１５，更优选至10hr^{-1}。

加氢处理条件一般包括100℃－450℃，优选至425℃温度及40atm以上的压力。总压一般400－2500psig。氢分压一般200－2200psig。氢进料速度一般每桶200－10000标准立方英尺（“SCF／BBL”）。烃进料流速一般为液时空速（“LHSV”）0.1－１５。

加氢裂化条件一般包括从100℃，优选从150℃，更优选从200℃到500℃，优选到485℃，更优选到450℃温度及自４０atm的压力。总压一般100－3500psig。氢分压一般从100,优选从300,更优选从600psig

到3500，优选到3000psig。氢进料流速一般从1000，更优选从2000到15000，更优选到10000 SCF／BBL。烃进料流速一般LHSV为0.05，优选从0.1到２０，优选到约１５，更优选到约１０。

进行大量烃进料加氢处理的一段加氢裂化装置的操作温度高于加氢处理装置的温度，但低于二段加氢裂化装置的温度。

尾气处理反应器一般在从100℃，优选从200℃到约450℃，优选400℃温度及大气压下操作。一般氢气占进入反应器尾气的0.5－5V%。流经反应器的尾气的标准气时空速为500－10000hr^{-1}。可用克劳斯装置的进料或尾气使催化剂开始运行。必要时可用煤气灯提供补充的氢气，该煤气灯在低于化学计量比例下操作，以便产生氢气。

本发明另一实施方案中，炼厂或化工厂反应器内的催化剂如加氢裂化、加氢处理、尾气处理、加氢、脱氢、异构化和脱蜡的催化剂在反应器卸出之前，一般在通过终止精炼或化学反应，例如终止供料或降低温度使操作过程停止或暂停的情况下，先经过含氧烃及任选地，包括进料油和／或稠环芳烃的载油处理，该方法是一种安全卸出催化剂的方法，同时最大限度减少了催化剂的氧化和劣化。反应器暂停（或停止）运行之后，包括含氧烃的混合物（混合物可是未稀释的含氧烃）在反应器温度下进到催化剂表面并扩散入其孔隙中，随之在催化剂上“涂覆”一层膜。

混合物加到反应器内的催化剂上时，反应器柱内的温度最好低于含氧烃的烟点或沸点（反应器操作压力下）。因此，反应器停止运行后，通过使反应器与环境温度达到平衡、再循环或使进料流经冷却装置，将操作温度下的进料和／或催化剂冷却下来。任选地可关掉进入反应器的进料。对许多含氧烃而言，当其与催化剂在大气压下接触时，反应器和／或催化剂的温度优选低于175℃，更优选低于约125℃。如

果烃与催化剂在较高的反应器压力下接触，反应器和／或催化剂温度可较高。该接触温度可低如卸料温度或更低。催化剂一般在室温至约70℃下卸出。

反应器暂停运行之后，可向反应器柱加入含氧烃混合物。混合物可加到含有催化剂的一批料内，或加到再循环物料流内。任选地，先将重油或任何类似原料从反应器柱排出，再加含氧烃。催化剂在与含氧烃接触和掺混过程中，被含氧烃涂覆，通过保护催化剂免遭氧化作用损坏及减少其可自燃性，从而增加了卸料操作过程的安全性。

优选用量含混合物的1－100wt%的含氧烃的混合物与催化剂在反应器内接触一段可有效涂覆催化剂并减少催化剂自加热特性的时间。最好混合物用量应足以涂覆催化剂表面。

含氧烃可与稠环芳烃和／或载油混合使用。优选的稠环芳烃包括，例如，含至少2个环，优选2－4个环的稠环芳烃，如像烷基萘这样的萘类；蒽类如烷基蒽；和芘如烯丙基芘。所述稠环芳烃可是未取代或用烷基或芳基取代的。载油可是用于炼制过程的任何烃料流或其混合物，闪点高于约38℃。优选的载油包括直馏重瓦斯油（HGO），减压瓦斯油（VGO），柴油等等。

含氧烃和任选地，稠环芳烃和／或载油可经不同管线加入后再混合，或混合后再加入。必要时，可用任何加热设备如加热炉、带式加热器、加热盘管或热交换器将混合物加热到需要的温度。

现通过下面非限制性实例进一步说明本发明。

实施例Ⅰ：

本例说明催化剂先经预硫化处理，再经含氧烃处理的情况。

A．硫浸渍

使用商购加氢处理催化剂，其性能如下。

表 1：催化剂性能

镍	3.0wt%
钼	13.0wt%
磷	3.5wt%
载体	$\gamma-Al_2O_3$
比表面，m^2／g	162
水孔体积，cc／g	0.47
尺寸	1／16英寸三叶型

250g上述样品在371℃下干燥1hr，真空冷却至环境温度。将样品置于烧瓶内，85℃下加入足够的硫粉末，使硫含量约10wt%。烧瓶用氮气缓慢吹扫并置于加热套内。使硫涂覆催化剂，再将烧瓶进一步加热到120℃，保持30min。在此期间不断震动烧瓶，使硫与催化剂混合。最后的硫含量约为催化剂总量的10wt%。测定硫浸渍催化剂的水孔体积约为0.37cc／g。

B．含氧烃反应及对比实例

用表2列出的各种含氧烃浸渍上述A的浸硫催化剂。用柴油和Neodene 14／16／18α－烯烃浸渍上述A的催化剂作为对比例。

浸渍要足以填充80%的孔体积，计算式如下：

（来自A的催化剂的孔体积）（80%）（催化剂的调节重量）（含氧烃或对比化合物的密度）＝含氧烃或对比化合物的克数。催化剂的孔体积用水测定（ml／g）。“调节重量”是保持和孔体积分析后剩余的硫／催化剂的量。

将室温下是固体或半固体的猪脂、植物渣油和椰油先升温直到约80℃后，再加到催化剂上，其它所有烃都是在室温下直接加到催化剂上。将催化剂与烃一起晃动直到催化剂看上去干了并可自由流动。

这样每个样品约花10min的时间。一旦烃被吸附，即使催化剂恢复到室温。

将150g催化剂装入1l的四颈烧瓶，烧瓶置于加热套内，且一个颈内配备有一热电偶。烧瓶另一颈与另一装有冷凝器的烧瓶通过管子联接，冷凝器与一装满硅油的容器通过管子联接，以免空气反扩散（出口）。氮气流以273cc／min流速经烧瓶另一颈流入。剩下一颈用塞子塞住。将烧瓶固定在一振动桌上，并在下述加热处理期间保持振动。

10－20min内将反应器加热至260℃并一般保温30min。热处理结束后，在氮气吹扫下将反应器内物料冷却至室温。分析样品的硫含量，同时检测样品的放热起点温度。

C．自动加热升温实验

将约12g等分试样装入直径3.1cm，高4.6cm的样品盒，样品盒由250目筛不锈钢网制成，复盖30目筛不锈钢网，带正方形底网的盒底面四角弯曲形成四条腿，使样品盒高出平台0.8cm。

样品盒置于环境温度和固定压力下的程序升温炉内。样品中心插入一热电偶。另一热电偶放在样品盒附近以调节炉温。以0.4℃／min的速率将炉温升至450℃。搜集温度数据并如下所述作图。

用Y轴表示温度，X轴表示时间，对催化剂温度和炉温画出时间－温度分布图。温度分布实验中放热起点温度确定如下：在样品温度曲线上放热起点处画一条45°切线。从切点向炉温曲线作一垂线，再从该点水平延伸至Y轴即温度读数。自动加热升温实验结果示于表2中。

表 2：放热起点温度

含氧烃	放热起点（℃）
猪脂[a)]	262
植物渣油[b)]	250
蒸馏甲酯类[c)]	206
亚油酸[d)]	244
脂肪醇[e)]	212
亚麻子油[f)]	273
豆油[g)]	237
椰油[h)]	200
对比	
柴油[i)]	156
Neodene® 14／16／18[j)]	158

a） Armour Foods的猪脂。

b） Arista Industries的植物油残渣，一种甘油酯、聚甘油酯、聚甘油、二聚酸、烃和醇的混合物，包括79wt%的C_{18}脂肪酸和17wt%的C_{16}脂肪酸，碘值95－110。

c） Arista Industries, Inc.,的蒸馏甲酯类，100wt% CAS注册号68990－52－3的组成。

d） Aldrich Chemical的纯度99%的亚油酸。

e） Henkel Corporation的混合醇，87－95wt%油醇和2－10wt%鲸蜡醇，碘值90－95。

f） Anlor Oil Company的粗制亚麻子油。

g） Lou Ana Foods的RBD豆油。

h） 由House of Spices分类的Laxmi Brand。

i） Exxon Refining and Marketing Company的2号燃料油，十六烷值43。

j） Shell Chemical Co.制造的烯烃产品。93.5wt%最小α－单烯烃，包括15wt%C_{14}α－单烯烃，50wt%C_{16}α－单烯烃和35wt%C_{18}α－单烯烃。

D．硫浸提实验

用甲苯作提取剂，测定催化剂抗硫浸提能力。一般先用热甲苯提取样品，再用石油醚洗涤，干燥后分析。用提取前、后硫的分析值计算硫的保留百分数。必须充分干燥样品，以免分析时人为将碳和硫的读数读高。

采用配备蒸馏瓶(500ml)和Allihn冷凝器的Soxhlet提取器(200ml)。提取器棉套管内装入约10g待分析催化剂后，放入Soxhlet提取器。蒸馏瓶内装入约3／4容积（约350ml）的甲苯。使甲苯快速沸腾，以便约每7－9min，套管经历一次充满和排空循环。催化剂样品经过最短4hr至最长18hr的提取。当虹吸管内提取液呈水清色时停止提取。催化剂冷却后放入布氏漏斗内的滤纸上，用50ml石油醚洗去甲苯，再于100℃炉内干燥1hr。延长干燥时间会有损样品失硫的后果。另一种干燥方法是用氮气吹扫样品2－3hr。提取后催化剂上碳和硫的含量（wt%）用LECO公司CS－244碳－硫分析仪分析。提取后保留的硫的百分数列于下面表3。硫的保留百分数的计算式为D部分提取后催化剂上含硫量（提取后鲜基）除以B部分含氧烃处理后催化剂中的硫（提取前鲜基）乘以100%。用下列方程式计算鲜基硫量：

鲜基硫＝硫wt%／（100－（碳wt%＋硫wt%））×100%。

表 3：硫浸提结果

“反应物”烃 提取后的硫含量	硫的可萃性（%）
含氧烃	
猪脂[a)]	>95
植物渣油[b)]	85
蒸馏甲酯类[c)]	>95
亚油酸[d)]	86
脂肪醇[e)]	66
亚麻子油[f)]	85
豆油[g)]	88
椰油[h)]	96
对比	
柴油[i)]	77
Neodene® 14／16／18[j)]	95

a）－j）同表 2 所述。

E．硫保留度实验

用性能如下的商购加氢处理催化剂制备硫化催化剂：

表 4：催化剂性能

镍	2.24wt%
钼	7.54wt%
磷	3.5wt%
载体	$\gamma-Al_2O_3$
比表面，m^2/g	309
水孔体积，cc／g	1
尺寸	1／16英寸三叶型

按A部分的方法用5.9wt%的硫进行浸硫并按B部分的方法浸豆油和Neodene 14／16／18。用LECO公司CS-244碳-硫分析仪分析催化剂的碳和硫含量。用D部分方程式计算鲜基硫量。化学计量硫百分数计算式为（鲜基硫量）除以（硫加入量）乘以100%。

表 5：硫保留度

样品	碳 wt%	硫 wt%	鲜基硫 wt%	化学计量百分数
Neodene® a)	26.7	3.0	4.3	15
豆油 b)	33.5	3.5	5.6	95

a）和b）分别同表2j）和g）所述。

如上表所示，采用甘油酯脂肪酸酯明显提高了硫的保留百分数。

实施例II

该例说明用含氧烃涂覆经预硫化或硫化处理的催化剂的实施方案。

使用性能如下的商购硫化加氢处理催化剂。

表 6：催化剂性能

镍	3.0wt%
钼	13.0wt%
磷	3.5wt%
硫	8wt%
载体	γ－Al_2O_3
尺寸	1／16英寸三叶型

用表7所列含氧烃按列出用量加到硫化的催化剂上。烃在环境温度下加入并使其吸附入催化剂孔隙。可使被处理催化剂花一段时间吸附含氧烃，以便催化剂不发粘并可自由流动。按例Ⅰ，C部分方式测定自动加热斜升实验。

表 7：后涂覆

含氧烃	用量(wt%)	放热起点(℃)
重量比1：1的豆油：亚麻子油	8	280
重量比1：3的豆油：亚麻子油	10	260

实施例Ⅲ

按类似例Ⅰ方法制备的预硫化催化剂用于加氢处理工艺。采用7种催化剂，（1个对比）。这些催化剂是：

1）COMP催化剂——表1所列商用加氢处理催化剂，已按工业硫化方法，用氢和硫化氢进行硫化处理，如下所述。

2）A催化剂——按说明性实施方案Ⅰ所述制备，含100%化学计量硫，并采用表2所列猪脂。

3）B催化剂——按说明性实施方案Ⅰ所述制备，含100%化学计量硫，并采用表2所列植物渣油。

4）C催化剂——按说明性实施方案Ⅰ所述制备，含100%化学

计量硫，并采用表2所列椰油。

5）D催化剂——按说明性实施方案Ⅰ所述制备，含100%化学计量硫，并采用表2所列甲酯类。

6）E催化剂——按说明性实施方案Ⅰ所述制备，含100%化学计量硫，并采用表2所列植物油和Neodene 14／16／18 α－烯烃，两者重量比为1：1。

催化剂按下述装入反应器：将48cc催化剂（基础压紧堆密度）分成3等分。用10－14筛目刚铝石稀释第一等分4cc催化剂，刚铝石与催化剂之比为10：1。余下的二等分各含22cc催化剂，按1：1比率用刚铝石稀释。将这些等分装入反应器管，将最稀的一份放在顶部（入口端）。

活性实验

用50wt%减压瓦斯油，25wt%轻循环油和25wt%cc重瓦斯油（VGO／LCO）的混合物作原料，其性能如下：

硫 wt%	1.93
氮 ppm	1420
折光指数	1.5377（25℃）
API 比重	17.8°

1）COMP催化剂活化

催化剂在干燥器内于空气中400℃干燥1hr，冷却后装入反应器。用流速60NL／hr的95V%氢／5V%硫化氢按下列程序硫化催化剂：

a、1hr内环温加热到218℃

b、218℃下保温1hr

c、1hr内218℃加热到329℃

d、1hr内329℃加热到343℃

e、343℃下保温1hr

f、冷却反应器并保持在246℃下

2）柴油活化

使用为小汽车和卡车炼制的柴油活化催化剂，方法如下：

a、装置充压至700psig，建立流速1000 SCF／BBl（NL／hr）的氢循环。

b、环境温度下柴油进料以1.5 LHSV开始加入催化剂床。

c、1hr内反应器温度升至121℃，再以27.8℃／hr，速度升至343℃。在343℃下保温30min。

d、2hr内反应器冷却至246℃。

3）活性评价实验

为进行活性评价，装置充压至700psig，并加热到246℃，氢气流速220SCF／bbL（13.2Nl／hr）。VGO／LCO进料以1.5 LHSV(66gm／hr)速度开始进入装置。待进料润湿整个床（和分离器示出的产物）后，以22.2℃／hr速率升温至329℃。

反应器升温至329℃后，开始12hr试运转期。对该时期产物不作分析。继续进行另外12hr载荷期（Weight periods），分析第三个载荷期（37－48hr）产物的氮和硫含量。从这些数值算出加氢脱氮（“HDN”）反应和加氢脱硫（“HDS”）反应的速度常数。这些数值可示出催化剂活性如何，速度常数越大，反应过程越快，在确定空速（进料速率）下硫和氮的转化率越高。对于HDN，反应级数是1.0，K值由下式计算：

$$K = (\text{空速}) * \ln\left\{\frac{\text{进料中氮浓度}}{\text{产物中氮浓度}}\right\}$$

对于HDS，反应不是1级，可采用多个数值，但最常用1.7，本文用计算如下：

$$\left\{\frac{\text{空速}}{1.7-1}\right\}\left\{\frac{1}{(\text{产物中S浓度})^{0.7}}-\frac{1}{(\text{进料中S浓度})^{0.7}}\right\}$$

表8列出对使用COMP催化剂时第三个载荷期各值进行归一化合的相对速度常数。

表 8：活性实验

载荷期

催化剂	活化	HDS相对.K值	HDN相对.K值
COMP	1）标准	1.00	1.00
A	2）柴油	0.94	0.88
B	2）柴油	1.04	0.94
C	2）柴油	0.87	0.87
D	2）柴油	0.94	1.02
E	2）柴油	1.00	1.01

如表所示，本发明催化剂与传统加氢处理催化剂具有可比的加氢脱氮活性（活性无明显降低），此外，就加氢脱氮活性而言，含不饱和烃的催化剂优于只含饱和烃的催化剂。

实施例Ⅳ：

按例Ⅰ的方法，对Z－753 Ni－W／超稳Y型沸石加氢裂化催化剂（购自Zeolyst International Inc.）进行预硫化处理。

按A部分的方法，用5.5wt%的硫加入硫。按B部分方法将豆油和Neodene浸入催化剂。用LECO公司CS－244碳－硫分析仪分析催化剂

的碳和硫含量。用D部分方程式计算鲜基硫量。化学计量硫百分数的计算为鲜基硫百分数除以计算用于完全转化氧化镍和钨至相应的Ni_3S_2和WS_2所需硫的百分数。

表 10：硫保留度

	碳	硫	鲜基硫	化学计量百分数
样品	wt%	wt%	wt%	
Neodene® a)	11.1	1.4	1.6	43
豆油b)	20.5	2.4	3.1	84

a） 如表2 j）所述

b） 如表2 g）所述

如表10所示，用甘油酯脂肪酸酯如豆油，明显提高了硫的保留百分数。

性能试验

用75V%加氢处理的裂化重瓦斯油和25V%加氢裂化装置塔底物料的混合物作为原料，进行例Ⅳ得到的加氢裂化沸石催化剂和新鲜Z－753（参比催化剂）性能评价实验。表11列出一些原料性能。将DMDS和正戊胺加入原料以分别产生必要的H_2S和NH_3含量。

表 11：性能评价实验中原料性能

ppm 硫	14
ppm 氮	25
wt%碳	87.334
wt%氢	12.69
API 比重	26.1°
338+℃（wt%）	71.4
DMDS（wt%）	0.133
正戊胺（wt%）	0.079

原料模拟蒸馏

wt%	TEMP ℃
IBP	181
5%	248
25%	330
50%	382
75%	434
90%	481
98%	537
FBP	572

性能试验条件

表 12 列出上述沸石催化剂性能试验条件。

表 12：性能试验条件

氢压（psig）	1800
氢环流量（SCf H_2 ／bbl进料）	8935
LHSV（hr^{-1}）	1.5
计算转变率用切割点（℃）	338°
转化指标（单程，wt%）	80.0

催化剂活化过程

1）参比沸石催化剂：气相活化

新鲜Z－753催化剂在干燥器内，空气中482℃干燥1hr，冷却后装入反应器。按下述气相程序在，GHSV为1500hr^{-1}的95V%氢／5V%硫化氢气流中进行硫化物处理：

a、环温加热至149℃，保温1hr.

a、6hr 内149℃加热至371℃

b、371℃下保温2hr.

c、冷却反应器至149℃，保温

d、转换至纯氢气流

1b）参比沸石催化剂：液相活化

为了活化该沸石催化剂，待其干燥装入反应器后，以环流速8935 SCf H_2 ／bbl进料使反应器充压至1800psig纯氢。进行活化所用原料由性能试验原料构成，其含有足以分别在气相产生2.5V%H_2S和150ppm NH_3 的二甲基二硫化物和正戊胺。活化过程如下：

a、反应器进入操作压力和氢流速

b、149℃下加入活化用原料

c、3hr内从149℃升温至232℃

d、18hr内从232℃升温至302℃

e、8hr内从302℃升温至315℃

f、315℃下保温8hr.

g、转换至活性试验原料并调节温度使保持原料转化率80wt%

进行c－f步骤期间，连续调节反应器排出气流中的H_2S和异丁烷。只要保持H_2S超过2000ppmv，异丁烷浓度低于0.4V%，温度就直线上升。或者，不连续地升温，直至达到上述水平。

2）沸石催化剂：

用5.0V%H_2S气相活化

干燥器内空气中482℃下干燥例Ⅳ加氢裂化沸石催化剂1hr，冷却后装入反应器。按与本例情况1中催化剂相同方式活化。

2a）沸石催化剂：

用0.5V%H_2S气相活化

反应器内装入25cc例Ⅳ加氢裂化沸石催化剂并试压后，采用下列程序模拟循环气中0.5%H_2S进行气相活化。

a、用纯H_2将反应器充压至450psig，并使GHSV为320hr^{-1}。

b、以14℃／hr 速率升温至120℃；开始每0.5hr 取反应器废气分析H_2S

c、转换至0.5%H_2S／95.5%H_2混合气。

d、以14°／hr 速率升温至205℃

e、在205℃升压至1500psig，同时使GHSV为850hr^{-1}

f，以14℃／hr 速率升温至370℃，如反应器废气中H_2S含量低于2000ppmv，中断升温。

g、在370℃保温4hr.

h、冷却至149℃

i、转换至纯H_2，确定压力和流速进行性能试验。

2 b ）沸石催化剂：液体原料活化

采用与参照催化剂液相活化相同的方法活化例Ⅳ的沸石催化剂。采用相同的活性实验原料，其中加有足以分别在气相产生2000ppm H_2S和150ppm NH_3 的二甲基二硫化物（DMDS）和正戊胺。原料中加有DMDS，以便模拟商业装置中气体循环回路中活化期间可承受的最低浓度的H_2S。

所有气相活化的催化剂（1）、（2）、（2a）：

经硫化氢／氢混合物活化后，反应器冷却至149℃，实施下述开始运转程序：

a、149℃下加入活性实验原料

b、5hr 内从149℃升温至260℃

c、22℃／日速率维持4天

d、5.5℃／日速率维持5天

e、调节反应器温度，保持原料中338+℃转化率为80wt%。

转化率定义如下：

$$100 \times \frac{(\text{原料中}338+℃\ \text{wt\%} - \text{产物中}338+℃\ \text{wt\%})}{\text{原料中}338+℃\ \text{wt\%}}$$

上述转化率定义中包括气相产物。

性能试验结果

分析液相和气相产物流，根据原料油和氢计算物料平衡收率。表13列出三种沸石催化剂评价实验的有代表性的权重期结果。所给出的产物馏分值是以原料为基准的物料平衡wt%

表 13：加氢裂化沸石催化剂代表性能测定值[a]所给出的数值是在转化率80%时的计算值

催化剂[b]	温度	产物馏分 (°C) C_1-C_4	C_5-82°	82-190°	190-288°	288-338°	338°+
1	378	15.0	23.0	37.8	9.1	2.7	14.5
1b	381	17.1	23.5	35.4	8.0	3.3	14.5
2	378	12.1	18.5	40.6	12.3	3.6	14.5
2a	381	14.4	19.3	39.7	11.5	3.7	14.4
2b	377	11.8	19.1	42:0	10.9	3.2	14.5

催化剂[c]	温度	C_1-C_4	C_5-82	82-190	190-288	288-338	338+
1	384	17.7	25.4	34.9	7.3	2.3	14.6
2a	387	17.3	22.9	35.1	8.8	3.3	14.5
2b	381	13.2	19.9	40.9	10.4	2.9	14.5

（a）催化剂参考号数后缺少一个字母表示用5%H_2S／95%H_2进行气相活化，催化剂号数后面的“a”表示用0.5%H_2S／99.5%H_2进行气相活化，“b”表示液相活化，（b）给出的数值是以原料为基准运行700hr 的结果。（c）给出的数值是以原料为基准运行1400hr 的结果。

如表13所示，本发明沸石催化剂（2、2a、2b）的液体收率比参照催化剂（1和1b）的液体收率明显提高。无论参照催化剂是在气相活化还是在液相活化，都出现上述改进，但对两种液相活化进行适当对比则显示出本发明催化剂的最大优点。此时，催化剂亦展示出其活性效益，即转化率80wt%时要求的温度降低3℃。

表 14：参照和发明催化剂针对选定馏分的收率稳定性数据

	C_1-C_4 收率			82-190°C 收率		
时间(hr)==>	500	1000	1600	500	1000	1600
催化剂						
1	13.8	16.6	18.3	38.6	36.4	34.5
1b	15.4	19.5	-	37.3	32.8	-
2	11.1	14.2	-	41.4	39.0	-
2a	11.6	14.8	16.8	40.6	37.8	35.5
2b	10.1	12.7	13.2	43.0	41.0	40.7

表14说明了另一个收率稳定性方面的优点，这一优点与例Ⅳ制备的催化剂的液相活化过程有关。气相活化的参比催化剂（1）和液相活化的发明催化剂（2b）都出现5.6wt%／1000hr 的C_1-C_4起始收率下降速度。但在（2b）的情况下，1000和1600hr 之间基于原料的收率下降速度降至0.8wt%／1000hr，而（1）的情况中则是2.8wt%／1000hr.。在检查石脑油沸程（82－190℃）液体收率时，更令人惊异。1000－1600小时收率下降速度对（1）为3.2wt%／1000hr.，而对（2b）则只是0.5wt%／1000hr.。

该收率稳定性可看作是炼厂在有价值产物产量方面的重大改进，与此同时价值较小的C_1-C_4物流的产量减少。

实施例Ⅴ

该例中，从反应器卸出经含氧烃处理后的可自燃或自加热催化剂。

用含1.5wt%豆油的载油（原料流）处理下面列出的高度自加热的废加氢处理催化剂（取自加氢处理反应器），用100%豆油处理同样催化剂的第二个样品。混合物于氮气下加热至140℃ 1hr.，然后冷却，放出。根据49CFR 173的附件E（Test for Class 4, Division 4.2 Substancesin Code of Federal Regulations）测定该物的自加热特性，该法要求用2.5cm^3 的样品和10cm^3 的样品。

通过用DSC 27 HP DSC测量池的差示扫描量热法，Mettlox's TA 4000进一步测量样品的放热起点。用起点和沿曲线到第一峰距离的一半计算起点温度和曲线斜率。样品以10℃／min速度从30℃加热至500℃。测试过程中用500cc／min的空气吹扫测量池。

催化剂性能

钴／钼／活性氧化铝

尺寸	1／20英寸
形状	四叶形
类型	废催化剂
碳	12.9wt%
硫	7.9wt%

用豆油（1.5和100%）处理的两样品均通过49 CFR 173附件E所述的Large Basket Test。未处理样品未通过该Large Basket Test。

由DSC测定的样品放热起点温度如下：

表 15

样品	起点温度(℃)	积分*(J／g)
未处理样品	140	2857.6
1.5wt%豆油	238	392.2
100wt%豆油	232	261.0

* 样品从起点到500℃求积

经豆油处理的样品其自动加热性能减弱。如每一样品积分值所示，用100%豆油处理的样品的总放热量小于用1.5wt%豆油处理的样品的总放热量。