(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102600914 A
(43)申请公布日 2012.07.25

(21)申请号 201210007566.8

(22)申请日 2012.01.11

(30)优先权数据
1150198 2011.01.11 FR
61/440,218 2011.02.07 US

(71)申请人 尤雷卡特股份公司
地址 法国拉瓦索朗

(72)发明人 菲利普·凯勒尤 皮埃尔·迪弗雷纳

(74)专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理有限责任公司 11290
代理人 张淑珍 梁兴龙

(51)Int.Cl.
B01J 38/48(2006.01)
B01J 38/56(2006.01)
B01J 38/12(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 9 页

(54)发明名称

用于固体催化剂装置外再生的方法

(57)摘要

本发明的主题是用于固体催化剂装置外再生的方法，该方法包括两个连续的步骤：第一步骤，该步骤利用一种或多种超临界态的流体清洗所述催化剂，以从所述催化剂中萃取至少一部分存在于所述催化剂表面的烃；随后进行第二步骤，该步骤通过在300℃-600℃的温度范围内、在氧的存在下，加热处理所述催化剂，燃烧至少一部分存在于所述催化剂表面的焦炭。

CN 102600914 A

1. 用于固体催化剂装置外再生的方法，所述方法包括以下两个连续的步骤：

- 第一步骤，该步骤利用一种或多种超临界态的流体清洗所述催化剂，以从所述催化剂中萃取至少一部分存在于所述催化剂表面的烃；随后进行

- 第二步骤，该步骤通过在 300℃ -600℃的温度范围内、在氧的存在下，加热处理所述催化剂，燃烧至少一部分存在于所述催化剂表面的焦炭。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述超临界态的流体选自二氧化碳；水；轻质烷烃，例如，尤其是甲烷、乙烷、丙烷、丁烷或戊烷；以及它们的混合物。

3. 如前项权利要求所述的方法，其特征在于，所述超临界态的流体为二氧化碳。

4. 如权利要求 3 所述的方法，其特征在于，所述第一步骤在高于或等于 31℃的温度及大于或等于 7.38MPa 的压强下进行。

5. 如权利要求 3 或 4 所述的方法，其特征在于，所述第一步骤在 35℃ -250℃的温度范围内、优选在 50℃ -100℃的温度范围内进行。

6. 如权利要求 3-5 任一项所述的方法，其特征在于，所述第一步骤在 7.5MPa-60MPa、优选在 8MPa-40MPa、更优选在 8MPa-20MPa 的压强范围内进行。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，所述超临界态的流体是水，其特征还在于，所述第一步骤在高于或等于 374℃的温度及大于或等于 22.1MPa 的压强下进行。

8. 如在前权利要求的任一项所述的方法，其特征在于，所述超临界态的流体单独使用、或作为与一种或多种共溶剂和 / 或添加剂的混合物使用，以改变所述流体对所述烃的萃取能力。

9. 如权利要求 1-6 及 8 的任一项所述的方法，其特征在于，所述超临界态的流体是含有 1wt% -15wt%的水的二氧化碳。

10. 如在前权利要求的任一项所述的方法，其特征在于，所述第一步骤通过以 $10h^{-1}$-$3000h^{-1}$ 之间、优选 $100h^{-1}$-$1000h^{-1}$ 之间的量使所述超临界态的流体循环而进行，该量以所述超临界态的流体的每小时流速与所述催化剂重量的比率来表示。

11. 如在前权利要求的任一项所述的方法，其特征在于，所述第二步骤全部或部分在 350℃ -550℃的温度范围内进行。

12. 如在前权利要求的任一项所述的方法，其特征在于，所述第二步骤持续进行，直至得到相对于所述催化剂的总重量小于或等于 2wt%、优选小于或等于 1wt%、更优选小于或等于 0.5wt%的催化剂的碳含量。

13. 如在前权利要求的任一项所述的方法，其特征在于，该方法不包括气流抽提所述催化剂的预备步骤，也就是不包括利用气流例如蒸汽流或氮气流清洗所述催化剂的预备步骤。

14. 如在前权利要求的任一项所述的方法，其特征在于，相对于将要进行再生的催化剂的总重量而言，所述催化剂含有 1wt% -40wt%的烃。

15. 如在前权利要求的任一项所述的方法，其特征在于，所述催化剂是用于烃处理和 / 或烃转化的催化剂，优选是用于烃加氢处理和 / 或烃加氢转化的催化剂。

用于固体催化剂装置外再生的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于废催化剂再生的方法，该催化剂特别是在炼油及石油化工领域中用于烃处理。

[0002] 更具体地，本专利申请涉及旨在使烃转化方法中使用的废催化剂再生的方法，以使所述废催化剂的活性水平恢复到至少接近于新鲜催化剂的令人满意的活性水平。

背景技术

[0003] 在精炼厂和 / 或石油化工装置中进行的用于烃处理的方法涉及特定的催化剂，该催化剂为具有高比表面积（通常为 $50m^2/g$-$500m^2/g$）和高孔隙容量 (pore volume)(0.1 升 /kg-0.7 升 /kg) 的多孔固体。

[0004] 最常使用的催化剂包含基于一种或多种耐高温无机氧化物 (refractory inorganic oxides) 的多孔载体，该无机氧化物上沉积有一种或多种具有催化活性的金属，该具有催化活性的金属通常包含一种或多种元素周期表 VIII 族的金属，有时包含一种或多种 VIII 族的金属与一种或多种其它金属（特别是来自 VIb 族的金属）的组合。这样的催化剂尤其被用于加氢裂化、重整、加氢及加氢处理方法（如加氢脱硫、加氢脱氮、加氢脱芳或加氢脱金属方法）中。

[0005] 例如在烷基化方法和聚合方法中，还可利用基于沸石的催化剂。

[0006] 在这些催化剂的使用过程中，它们逐渐失活，尤其是由于焦炭 (coke)（所述焦炭也就是如下混合物：含有或多或少的重烃、残碳，有时还含有金属杂质）在它们表面的沉积。这些焦炭沉积物降低了催化剂的孔隙度，阻断了到达催化活性位点的通道，并使这些活性位点失活。

[0007] 为了经济及保护环境的目的，此后便存在着在催化剂使用周期后再利用这些催化剂的研究。

[0008] 因此，已经开发了“再生”方法，该“再生”方法在于处理这些废催化剂，以使它们的活性恢复至足以能够再利用的水平。

[0009] 常规地，废催化剂的再生通过燃烧所述焦炭进行，该催化剂在含氧气体存在下加热至高温。再生可以原位 (in situ)（也就是说，在关闭该催化剂使用的装置后，直接在该装置中）进行或异位 (ex situ)（也就是说，在该催化剂从装置中排出后，在装置外 (off site)）进行。

[0010] 在燃烧焦炭之前，通常会进行清除存在于催化剂表面的最具挥发性的烃和杂质（或“游离烃”）的第一步骤。

[0011] 这是因为游离烃在含氧环境中的高温条件下燃烧是难以控制的，并且能够触发着火 (ignitions) 或爆炸现象（这些现象除了自身的危险性质外，还容易对催化剂造成损害），因此优选不对这些废催化剂直接施加在含氧环境中的高温条件。

[0012] 已知用于该目的的两种技术在于以下两方面：一方面，使烃蒸发；另一方面，利用液体溶剂清洗催化剂。

[0013] 在载气存在下，在适于待清除的烃类型的温度下，通过加热所述催化剂而蒸发所述烃。通常，这些产物的沸点处于石脑油（80℃ -150℃）、煤油（150℃ -250℃）或常压粗柴油（atmospheric gas oil）（250℃ -380℃）的范围内。因此，该蒸发温度必须适于待清除的烃类型。该温度通常在 100℃ -500℃之间。

[0014] 所述载气可以是非活性气体（如氮气）或缺氧的空气，事实上，所述载气在某些情况下甚至可以是温度适中的空气。

[0015] 随后，必须从载气中清除蒸发出的烃，该过程可以在 800℃左右的温度下运行的焚烧炉中进行。

[0016] 该技术简单且有效。然而，该技术的能量平衡很差，并且产生无法忽略的 CO_2 释放。具体地，释放的第一点是由于气体的燃烧，所述气体的燃烧对于将催化剂加热至烃的蒸发温度是必需的。此外，这些烃的蒸发需要大量的能量贡献，蒸发的潜热（latent heat）在整个平衡中是无法忽略的。随后在焚烧炉中焚烧所述烃，即使这些烃的燃烧有助于温度的提高，也引起了使得这些流出物流达到大约 800℃温度的额外的能量消耗。由于气体燃烧炉及实际的烃燃烧，该焚烧炉还导致额外的 CO_2 产生。

[0017] 这些用于在非活性气体下的烃蒸发的技术的第二个缺点在于，它们导致在催化剂表面产生额外的焦炭，这本质上涉及两个现象。

[0018] 第一个现象是由于下述事实：所述蒸发并不是完全选择性的。在高温及非活性气体下，发生烃的部分转化。该化学反应被称为歧化反应，产生与起初存在的分子相比而言较小的分子及较大的分子。在加热作用下，某些分子由热裂化方法裂化，产生轻质烃。对于引起分子量增加的反应，这些是烷化反应（特别是裂化的烯烃片段的反应）以及缩合反应。不仅存在某些烃分子量的增加，还存在性质的部分变化（芳香化程度更高）。

[0019] 第二个现象是已存在于催化剂上的碳（焦炭）性质的本质改变：这些碳基分子（carbon-based molecules）能够在加热过程中改变，尤其能够被芳香化及部分裂化。

[0020] 这两个现象导致“硬”焦炭比例的提高，使焦炭的燃烧更加困难，燃烧动力学降低。在实验室规模，该效果可通过燃烧动力学测试来表征。

[0021] 因此，显而易见的是，这些用于烃蒸发的技术导致用于清除碳的时间增加，使所述蒸发特别是在能量消耗方面代价更高，并增加了损害所述催化剂的风险，这是由于必须对这些催化剂施加更剧烈的燃烧条件（燃烧温度更高和 / 或燃烧步骤持续时间更长）。

[0022] 第二种使得能够在焦炭燃烧前清除游离烃的技术在于利用一种或多种液体溶剂清洗所述废催化剂（被称为烃的溶剂清除技术）。含有所述烃的溶剂随后被蒸发，以回收所述烃并循环利用该溶剂。

[0023] 该技术显示出了能够回收所述烃进而任选地利用这些烃的优势。因此，与这些烃被焚烧的蒸发技术相比，该技术中的 CO_2 释放极大地减少。

[0024] 然而，尤其是对于加氢处理催化剂的装置外再生而言，该技术在实践中难以以工业规模运行。这是由于能够溶解所存在的烃、并能够通过蒸馏将这些烃从中分离出来的这些化合物通常是如丙酮或芳香族溶剂（甲苯、二甲苯）的有机溶剂，在安全性及环境方面带来了风险因素。这些溶剂的使用使得利用所述方法成为复杂的商业活动，并提高了其资金及运行成本。

发明内容

[0025] 本发明旨在克服上述现有技术的再生方法的缺点。

[0026] 本发明尤其旨在提供用于催化剂装置外再生的方法，该方法简单而有效，在安全性及环境方面也是可信赖的。

[0027] 本发明还旨在提供与已知方法相比能够降低能量消耗并减少 CO_2 释放的再生方法。

[0028] 最后，根据本发明的方法，应当使以有效方式再生催化剂成为可能，以将其活性水平恢复至尽可能接近新鲜催化剂活性水平的水平而不对所述催化剂造成损害，特别是没有降低它们的孔隙度。

具体实施方式

[0029] 通过对用于烃处理的催化剂再生领域的继续调查研究，作为申请人的公司已经发现这些目的能够通过装置外再生方法的方式实现，该方法包括两个连续步骤的组合：即，用超临界态的流体清洗所述催化剂的第一步骤；以及随后的在受控条件下燃烧焦炭的第二步骤。

[0030] 因此，本发明的主题是用于固体催化剂装置外再生的方法，该方法包括以下两个连续的步骤：

[0031] - 第一步骤，该步骤利用一种或多种超临界态的流体清洗所述催化剂，以从所述催化剂中萃取至少一部分存在于所述催化剂表面的烃；随后进行

[0032] - 第二步骤，该步骤通过在 300℃ -600℃的温度范围内、在氧的存在下，加热处理所述催化剂，燃烧至少一部分存在于所述催化剂表面的焦炭。

[0033] 因此，根据本发明所述的方法包括第一步骤，该步骤中，利用超临界态的流体清洗（也就是冲洗 (flushed)）所述催化剂，使得能够从所述催化剂中萃取存在于催化剂表面的全部或大部分烃，特别是游离烃。

[0034] 以本身已知的方式，术语“超临界态的流体”表示高于其临界温度及其临界压强的流体。这样的流体的特性（密度、粘度、扩散系数等）处于液体和气体的特性之间。尤其是对于相同的流体，这使得能够通过改变温度和 / 或压强条件来改变它的萃取特性，以将这些特性调节为待萃取烃的性质和 / 或含量的函数；和 / 或随时间改变这些特性。

[0035] 所述第一步骤的操作条件取决于所使用的超临界流体的性质，并可以随时间而变化。

[0036] 优选地，所述超临界态的流体选自二氧化碳、水、轻质烷烃（例如，尤其是甲烷、乙烷、丙烷、丁烷或戊烷）及它们的混合物。特别优选地，该流体为二氧化碳。

[0037] 当所述超临界态的流体为二氧化碳时，在高于或等于 31℃的温度及大于或等于 7.38MPa（兆帕斯卡）（即 73.8×10^5Pa）的压强下进行所述第一步骤。优选地，所述温度在 35℃ -250℃的范围内；更优选地，所述温度在 50℃ -100℃的范围内。优选地，所述压强在 7.5MPa-60MPa（75×10^5Pa-600×10^5Pa）的范围内；更优选地，所述压强在 8MPa-40MPa（80×10^5Pa-400×10^5Pa）的范围内；甚至更优选地，所述压强在 8MPa-20MPa（80×10^5Pa-200×10^5Pa）的范围内。

[0038] 在这些条件下，还可在二氧化碳中加入一定比例的水，由此能够改变溶剂混合物

的极性特性，从而能够改变其萃取特性。

[0039] 根据优选的实施方式，所述超临界态的流体是含有 1-15wt％的水的二氧化碳。

[0040] 当所述超临界态的流体单独使用水时，所述第一步骤在高于或等于 374℃的温度及大于或等于 22.1MPa(221×10^5Pa) 的压强下进行。

[0041] 有利地，所述第一步骤通过使大量超临界态的流体在待处理的固体上方循环、并通过再利用所述流体进行。所述量以所述超临界态的流体的每小时流速（以重量计）与催化剂重量的比率来表示，称为 WHSV（重量时空速 (Weight Hourly Space Velocity)），表示为 h^{-1}。有利地，该参数在 $10h^{-1}$-$3000h^{-1}$ 之间，优选在 $100h^{-1}$-$1000h^{-1}$ 之间。

[0042] 所述超临界态的流体可单独使用，或作为与一种或多种共溶剂和 / 或添加剂的混合物使用，以改变所述流体对烃的萃取能力。

[0043] 能够以简单的方式，尤其是通过改变所述流体的温度和 / 或压强以使所述流体从超临界态转变至液态或气态，从所述超临界流体中分离出利用所述超临界流体萃取的烃。

[0044] 例如，当所述超临界态的流体为二氧化碳时，通过将温度和 / 或压强降至临界温度和 / 或临界压强以下，二氧化碳转变为气态，所萃取的烃被冷凝。

[0045] 因此，在所述第一步骤中，萃取的烃能够以简单而廉价的方式从所述流体中分离出来，并能够例如被回收以利用。

[0046] 此外，与烃分离的流体由此被容易地回收，并且，有利地，所述流体在转变至超临界态后再循环至所述方法的第一步骤。

[0047] 在所述第一步骤结束后，已经将所述催化剂与存在于该催化剂表面的大部分烃分离，随后在氧的存在下直接对所述催化剂进行加热处理的步骤，在该加热处理的步骤中，在所述第一步骤中未被清除的焦炭被燃烧。

[0048] 在所述第二步骤期间，催化剂内温度的严格控制是重要的。这是由于该温度必须足够高以使焦炭的燃烧尽可能完全。然而，由于会引起损害所述催化剂（例如通过使催化剂的孔隙度下降）的效果，即使是局部地，该温度也必须不超过 600℃。

[0049] 优选地，在所述第二步骤中，所述加热处理全部或部分在 350℃ -550℃的温度范围内进行。

[0050] 可通过本身已知的方式对催化剂中的温度进行控制，例如通过适当地放置在催化剂主体 (body) 中的热电偶对催化剂中的温度进行控制。

[0051] 所述第二步骤在氧的存在下，例如利用含氧气流进行。该气体例如可由空气单独组成、或由空气与额外的氧混合组成、或由空气与非活性气体（特别是氮气）混合组成，以将氧分压提高或降低至 21kPa 以上或以下。

[0052] 优选对所述气体的氧含量进行控制，以更好地控制燃烧温度。在所述第二步骤期间，该含量可以是固定的；或相反，该含量可以随时间而变化。

[0053] 还对气流速进行控制以控制燃烧。

[0054] 所述第二步骤可以包括在不同温度和 / 或不同量的氧存在下进行的若干阶段。

[0055] 该第二步骤的总持续时间通常取决于待处理的催化剂的量、待处理的催化剂的组成、存在于它表面的焦炭量及操作条件（温度、氧含量）。该持续时间随温度提高而缩短。通常在 0.05 小时 -20 小时之间，优选在 0.1 小时 -10 小时之间。

[0056] 有利地，该第二步骤持续进行，直至得到相对于所述催化剂的总重量小于或等于

2wt%、优选小于或等于 1wt%、更优选小于或等于 0.5wt%的催化剂的碳含量。

[0057] 根据本发明，所述第一步骤和第二步骤是连续的，也就是说，所述第二步骤紧接所述第一步骤进行，没有任何处理该催化剂的中间步骤。因此，本发明所述的方法尤其不包括在所述第一步骤和第二步骤间干燥催化剂的步骤。应当注意的是，在所述第一步骤和第二步骤间任选的催化剂的储存并不视为处理步骤。

[0058] 已证明根据本发明所述的两个步骤的组合是特别有益的。因此，所述第一步骤使得能够有效地清除存在于催化剂表面的烃而没有形成额外的焦炭或使已存在的焦炭转化，使得能够在温和的条件下、尤其是在降低的温度和 / 或在更短的时间段内进行所述第二步骤。

[0059] 可利用实验室测试容易地评估存在于催化剂上待清除的焦炭的性质 (propensity)。具体地，可利用标准测试来评估存在于催化剂上的焦炭的燃烧动力学，该测试在于确定将所述催化剂的碳含量降低至催化剂总重量 0.5wt%所需的时间。

[0060] 该测试包括下述步骤 ：将预先与游离烃分离的废催化剂放置在例如预热至 500℃的熔炉中，利用空气流冲洗该熔炉 ；以及测量作为时间函数的碳的消失速度。该测试尤其可用于预测和限定在工业规模上用于焦炭燃烧步骤的操作条件。

[0061] 特别地，已证明根据本发明所述的方法产生了更好的焦炭燃烧动力学。

[0062] 因此，与现有技术的再生方法相比，根据本发明所述的方法能够节约大量能量，并在再生的催化剂的活性方面更为有效 ：所述催化剂的孔隙度（孔隙容量、比表面积）及其活性位点得以维持，这使得能够更好地恢复所述催化剂的活性。

[0063] 此外，与现有技术的再生方法相比，已证明根据本发明所述的方法能够使废催化剂直接再生，而不进行气流抽提 (stripping) 所述催化剂的预备步骤，也就是不进行利用气流（例如蒸汽流或氮气流）清洗该催化剂。

[0064] 这是因为传统的方法特别是由于着火或爆炸的风险，无法直接使负载有大量烃的催化剂再生。因此，它们通常需要气流抽提所述催化剂的预备步骤，该步骤可原位或异位进行。

[0065] 因此，一方面，能够不进行预备的气流抽提步骤而进行本发明所述的方法，另一方面，能够容易地回收相应的烃进而利用它们。

[0066] 根据优选的实施方式，相对于利用本发明所述方法将要进行再生的催化剂的总重量而言，所述催化剂含有 1wt% -40wt%的烃。

[0067] 可将本发明所述方法的两个步骤进行或多或少地整合。例如，所述第一步骤能够以分批 (batch) 模式、仅利用一个反应器或若干并行的反应器进行。在后一种情况下，与所述第二步骤（优选连续进行）的整合更加容易，并能够降低中间产物存储量。

[0068] 本发明所述的方法是装置外（也就是在该催化剂使用的装置之外）进行的。换句话说，在利用本发明所述的方法在一个或多个单独的工厂中进行再生之前，所述催化剂必须从该装置中排出。

[0069] 除上述两个步骤外，根据本发明所述的再生方法还可任选地包括在所述第一步骤之前和 / 或所述第二步骤之后进行的一个或多个额外的处理步骤。

[0070] 根据本发明所述的方法因而可包括一个或多个用于使所述催化剂活化的最终步骤，该步骤的目的是在使用所述催化剂前立即活化其催化位点。

[0071] 根据本发明所述的方法使得能够有效地再生在炼油及石油化工领域中用于烃处理和 / 或烃转化的任何废催化剂。

[0072] 这些催化剂通常是以小固体颗粒（例如小球、近似圆柱形的颗粒、或挤出物 (extrudates)）的形式提供。它们具有由 BET 法测定的、通常在 $50m^2/g$-$500m^2/g$ 之间、优选在 $100m^2/g$-$300m^2/g$ 之间的比表面积；由氮吸附确定的、0.25ml/g-1ml/g 范围内的孔隙容量；及由氮吸附确定的、7nm-20nm 范围内的平均孔隙直径。

[0073] 这些催化剂含有多孔载体，该多孔载体通常由一种或多种耐高温无机氧化物组成，如二氧化硅和 / 或氧化铝、或沸石，在所述氧化物上可以沉积有一种或多种具有催化活性的金属，所述金属例如为选自元素周期表 VIII 族及 VIb 族的金属。

[0074] 因此，已经证明，根据本发明所述的方法对用于烃加氢处理和 / 或烃加氢转化的催化剂的再生特别有效。以本身已知的方式，术语“烃加氢处理及烃加氢转化”表示在氢气存在下进行的处理，该处理旨在改变烃分子的结构和 / 或从烃混合物中清除不需要的化合物，例如，特别是硫基化合物 (sulphur-based compound)、氮基化合物 (nitrogen-based compound)、芳香族化合物或金属化合物。作为非限制性实例，可提及加氢裂化、重整或加氢方法以及加氢处理方法，例如加氢脱硫、加氢脱氮、加氢脱芳或加氢脱金属方法。

[0075] 用于这些方法中的催化剂包含元素周期表中至少一种 VIII 族金属（例如钴、镍、铁、铂或钯）与至少一种 VIb 族金属（诸如钼、钨或铬）相结合。相对于催化剂的总重量，VIII 族金属的含量通常在 0.1wt％与 10wt％之间，并且，相对于催化剂的总重量，VIb 族金属的含量通常在 1wt％与 20wt％之间。

[0076] 这些金属被沉积在基于一种或多种耐高温无机氧化物的载体上，所述无机氧化物尤其是如氧化铝、二氧化硅、二氧化硅 / 氧化铝、沸石、氧化锆、钛和硼的氧化物，以及这些氧化物的混合物。

[0077] 具体地，本发明所述的方法特别适合用于含有沉积在氧化铝基载体上的 CoMo、NiMo、NiW 或 NiCoMo 金属间的组合 (metallic combinations) 的催化剂的再生。也已证明，根据本发明所述的方法对基于沸石的催化剂的再生特别有效。

[0078] 仅是以对本发明进行举例的方式给出以下实施例。

[0079] 实施例

[0080] 催化剂的表征

[0081] 在以下实施例中，利用以下测试确定存在于催化剂上的、待清除的焦炭的性质，这些测试使得能够在 500℃确定所述焦炭的燃烧动力学：

[0082] 将废催化剂样品放置在 4 个金属分析坩埚中（各分析坩埚中放置 250mg 催化剂），分析坩埚自身被放置在加热至 500℃的通风熔炉中。空气流很高，远高于氧化反应所需的化学计量学，因此所述燃烧在恒定的氧分压下发生。

[0083] 以规律的时间间隔，将分析坩埚一个接一个地从熔炉中取回，确定该催化剂样品的残碳含量。由此绘制了表示所述催化剂的残碳含量随时间变化的曲线，该曲线使得能够确定达到 0.5wt％碳含量所需的时间。

[0084] 以分钟表示的该时间在下文中被称为“regetest”。

[0085] 在以下实施例中，一方面，该 regetest 能够确定所述催化剂样品上焦炭的燃烧动力学，另一方面，该 regetest 构成将存在于这些相同样品上的焦炭进行燃烧的第二步骤。

[0086] 在以下实施例中，利用商品名为“LECO”的分析仪确定所述催化剂的碳含量及硫含量，并利用 BET 方法确定比表面积。

[0087] 所述催化剂的游离烃含量由样品的重量差异来评估，所述样品经过索氏 (Soxhlet) 萃取（利用甲苯进行）并随后在 140℃下在烘箱中进行干燥。该方法的检测下限为 0.3wt％。

[0088] 实施例 1（比较实施例）：

[0089] 该实施例的进行是从基于氧化铝载体上的钴和钼的、废的商品化加氢处理催化剂开始的，该催化剂含有 19.3wt％的烃，25.6wt％的碳和 11.4wt％的硫。

[0090] 在非活性气体下，以下述方式对所述催化剂进行萃取烃和挥发性化合物的第一步骤：将 100g 该催化剂放置于环境温度的管状熔炉内，在 30Sl/h 的氮气流下加热至 450℃，观察到 10℃ / 分钟的温度上升及随后 3 小时的 450℃的静止期。

[0091] 该第一步骤结束后，对所述催化剂进行了分析：它含有小于 0.3wt％的游离烃、11.9wt％的碳和 12.4wt％的硫。

[0092] 所述“regetest”的结果是 29 分钟的时间。

[0093] 由此获得的再生催化剂具有 0.1wt％的碳含量、0.4wt％的硫含量和 188m^2/g 的比表面积。

[0094] 实施例 2（根据本发明的实施例）：

[0095] 该实施例的进行是从与实施例 1 中所用的废的商品化催化剂相同的催化剂开始的。

[0096] 以下述方式，利用超临界态的二氧化碳 (CO_2) 冲洗所述催化剂，对所述催化剂进行萃取烃和挥发性化合物的第一步骤：

[0097] 所述二氧化碳处于高于其临界温度 (31℃) 及其临界压强 (74×10^5Pa) 的条件下。

[0098] 在 80℃的温度及 10MPa(10×10^6Pa) 的压强下，将 100g 废催化剂放置于具有渗透性的金属分析坩埚中，该坩埚放置于用流速为 200kg/h 的超临界 CO_2 冲洗的萃取装置中，萃取时间为 3 小时。

[0099] 将由所述超临界 CO_2 流溶解并夹带 (entrained) 的烃收集于单独的容器中，在该容器中，降低了 CO_2 压强，以使 CO_2 转变为气态。

[0100] 该第一步骤结束后，对所述催化剂进行了分析：它含有小于 0.3wt％的游离烃、11.1wt％的碳和 12.4wt％的硫。

[0101] 所述“regetest”的结果是 17 分钟的时间。

[0102] 由此获得的再生催化剂具有 0.1wt％的碳含量、0.4wt％的硫含量和 190m^2/g 的比表面积。

[0103] 实施例 3（比较实施例）：

[0104] 该实施例的进行是从用于石油化学中的、废的商品化催化剂开始的，该催化剂基于沸石，含有 5.2wt％的烃和 10.2wt％的碳。

[0105] 在非活性气体下，对 100g 所述催化剂进行萃取烃和挥发性化合物的第一步骤，该步骤以与实施例 1 中所记载方式完全相同的方式进行。

[0106] 该第一步骤结束后，对所述催化剂进行了分析：它含有小于 0.3wt％的游离烃和 9.4wt％的碳。

[0107] 所述“regetest”的结果是 82 分钟的时间。

[0108] 由此获得的再生催化剂具有 0.1wt％的碳含量和 295m^2/g 的比表面积。

[0109] 实施例 4（根据本发明的实施例）：

[0110] 该实施例的进行是从与实施例 3 中所用的废的商品化催化剂相同的催化剂开始的。

[0111] 以与实施例 2 中所记载方式完全相同的方式，利用超临界态的二氧化碳 (CO_2) 冲洗所述催化剂，对 100g 所述催化剂进行萃取烃和挥发性化合物的第一步骤。

[0112] 该第一步骤结束后，对所述催化剂进行了分析：它含有小于 0.3wt％的游离烃和 9.1wt％的碳。

[0113] 所述“regetest”的结果是 65 分钟的时间。

[0114] 由此获得的再生催化剂具有 0.1wt％的碳含量和 299m^2/g 的比表面积。

[0115] 实施例 5（比较实施例）：

[0116] 该实施例的进行是从半新鲜的商品化催化剂开始的，该催化剂用于底部残留物 (bottoms) 的加氢处理，且基于氧化铝载体上的镍和钼。

[0117] 将该新的催化剂装载至工业装置，将其与原料接触后，证明该催化剂从一开始便显示出不足的有效性。因此，将该用粗柴油浸渍的催化剂从上述装置中排出以进行再生。

[0118] 它含有 39.4wt％的烃和 35wt％的碳。

[0119] 在非活性气体下，对 100g 所述催化剂进行萃取烃和挥发性化合物的第一步骤，该步骤以与实施例 1 中所记载方式完全相同的方式进行。

[0120] 该第一步骤结束后，对所述催化剂进行了分析：它含有小于 0.3wt％的游离烃和 5.5wt％的碳。

[0121] 所述“regetest”的结果是 12 分钟的时间。

[0122] 由此获得的再生催化剂具有 0.1wt％的碳含量和 170m^2/g 的比表面积。

[0123] 实施例 6（根据本发明的实施例）：

[0124] 该实施例的进行是从与实施例 5 中所用的半新鲜的商品化催化剂相同的催化剂开始的。

[0125] 以与实施例 2 中所记载方式完全相同的方式，利用超临界态的二氧化碳 (CO_2) 冲洗所述催化剂，对 100g 所述催化剂进行萃取烃和挥发性化合物的第一步骤。

[0126] 该第一步骤结束后，对所述催化剂进行了分析：它含有小于 0.3wt％的游离烃和 1.5wt％的碳。

[0127] 所述“regetest”的结果是 4 分钟的时间。

[0128] 由此获得的再生催化剂具有 0.1wt％的碳含量和 172m^2/g 的比表面积。

[0129] 上述实施例 1-6 中得到的结果总结于下表中：

[0130]

实施例	催化剂	步骤 1	第一步骤后游离烃 wt%	第一步骤后碳 wt%	Regetest（分钟）	再生结束后的比表面积（m^2/g）
1	氧化铝上的 CoMo 废的	在氮气下蒸发	< 0.3	11.9	29	188
2	氧化铝上的 CoMo 废的	用超临界 CO_2 清洗	< 0.3	11.1	17	190
3	沸石废的	在氮气下蒸发	< 0.3	9.4	82	295
4	沸石废的	用超临界 CO_2 清洗	< 0.3	9.1	65	299
5	氧化铝上的 NiMo 半新鲜的	在氮气下蒸发	< 0.3	5.5	12	170
6	氧化铝上的 NiMo 半新鲜的	用超临界 CO_2 清洗	< 0.3	1.5	4	172

[0131] 上述结果证明：根据本发明所述的方法使得能够在实质上更温和的条件下（也就是在明显缩短的时间段内）进行焦炭的燃烧步骤。

[0132] 该方法还有可能得益于在与比较方法相同的时间内、在较低的温度下进行焦炭的燃烧。

[0133] 这些优势除明显节约能量外，还能够更好地恢复所述催化剂的活性。