(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103998128 B
(45)授权公告日 2016.08.24

(21)申请号 201280062446.6

(22)申请日 2012.10.25

(30)优先权数据
13/283,404 2011.10.27 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.06.17

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2012/061850 2012.10.25

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2013/063223 EN 2013.05.02

(73)专利权人 国际壳牌研究有限公司
地址 荷兰海牙

(72)发明人 O·K·布汉

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所 11256
代理人 陈文平

(51)Int.Cl.
B01J 23/883(2006.01)
B01J 27/19(2006.01)
B01J 35/00(2006.01)
B01J 37/04(2006.01)
B01J 35/10(2006.01)
C10G 45/08(2006.01)
B01J 35/02(2006.01)

(56)对比文件
US 2010/0243526 A1,2010.09.30,说明书第1-2栏.
US 4395329 A,1983.07.26,说明书第2-4栏.
US 4520128 A,1985.05.28,说明书第1-2栏.

审查员 岳晓宁

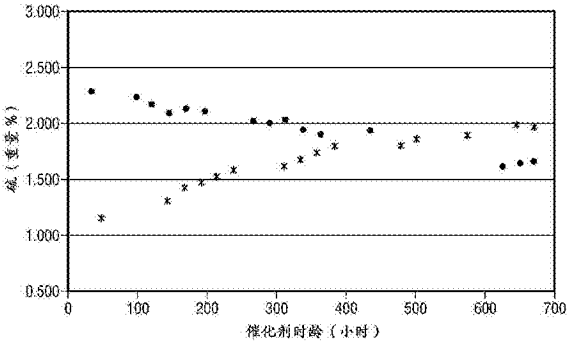
权利要求书2页 说明书19页 附图2页

(54)发明名称

一种用于处理重质烃给料的自活化加氢处理催化剂和方法

(57)摘要

一种用于处理重质烃给料的自活化催化剂，其包含煅烧颗粒，所述煅烧颗粒包含通过共同研糊无机氧化物粉末、三氧化钼粉末和镍化合物制得的共同研糊混合物，并且随后使所述共同研糊混合物形成为颗粒，将颗粒煅烧，由此提供所述煅烧颗粒。所述煅烧颗粒包含1至10重量%的钼和以使得镍与钼的重量比低于0.4的含量存在的镍。所述煅烧颗粒具有促成催化剂独特性质的孔径分布。所述煅烧颗粒和催化剂还呈现出独特的Raman谱。当在合适的处理条件下接触具有高镍、钒和硫浓度的重质残渣给料时，所述自活化催化剂被活化。



CN 103998128 B

1.一种用于处理重质烃给料的自活化加氢处理催化剂，其中所述催化剂包含：煅烧颗粒，所述煅烧颗粒包含通过共同研糊无机氧化物粉末、三氧化钼粉末和镍化合物制得的共同研糊混合物，并且随后使所述共同研糊混合物形成为颗粒，将颗粒在450℃(842℉)至900℃(1652℉)范围内的温度下煅烧，由此提供所述煅烧颗粒，其中所述煅烧颗粒包含以1至10重量%范围的含量存在的钼，作为金属并且基于所述煅烧颗粒的总重，以及以使得所述镍与所述钼的重量比低于0.4的含量存在的镍，并且其中所述煅烧颗粒具有如下的孔径分布，所述孔径分布使得所述煅烧颗粒低于70%的总孔体积在于所述煅烧颗粒的具有70Å至150 Å范围的直径的孔，所述煅烧颗粒至少10%的总孔体积在于所述煅烧颗粒的具有130 Å至300 Å范围的直径的孔，并且所述煅烧颗粒的1%至10%的总孔体积在于所述煅烧颗粒的具有大于1000 Å直径的孔，并且其中所述煅烧颗粒的特征在于并呈现出在546cm^{-1}至586cm^{-1}谱带范围内包括Raman峰的Raman谱。

2.根据权利要求1所述的催化剂，其中所述煅烧颗粒包含实质上不存在的钴。

3.根据权利要求1或权利要求2所述的催化剂，其中所述煅烧颗粒包含低于0.1重量%的钴，作为金属并基于所述煅烧颗粒的总重。

4.根据权利要求1或2所述的催化剂，其中所述煅烧颗粒基本上由无机氧化物、钼和镍组成。

5.根据权利要求1或2所述的催化剂，其中所述煅烧颗粒包含使得所述镍与所述钼的重量比高于0.01的镍。

6.根据权利要求1或2所述的催化剂，其中所述煅烧颗粒包含含量低于所述煅烧颗粒总重的9.5重量%的钼，基于作为金属的钼。

7.根据权利要求1或2所述的催化剂，其中所述煅烧颗粒包含含量为所述煅烧颗粒总重的至少2重量%的钼，基于作为金属的钼。

8.根据权利要求1或2所述的催化剂，其中所述煅烧颗粒至少5%的总孔体积在于所述煅烧颗粒的具有大于350Å的直径的孔。

9.根据权利要求1或2所述的催化剂，其中提供所述煅烧颗粒的所述颗粒的煅烧在受控的温度条件下进行，其中煅烧温度在700℃(1292℉)至790℃(1454℉)的范围内，并且持续有效提供具有期望的孔结构的所述煅烧混合物的煅烧时间段。

10.一种方法，其包括：在适用于提供自活化催化剂的自活化的处理条件下，使具有2ppmw至250ppmw范围内的镍含量、5ppmw至250ppmw范围内的钒含量和2重量%至8重量%范围内的硫含量的重质烃给料接触所述自活化催化剂，所述自活化催化剂包含煅烧颗粒，所述煅烧颗粒包含通过共同研糊无机氧化物粉末、三氧化钼粉末和镍化合物制得的共同研糊混合物，并且随后使所述共同研糊混合物形成为颗粒，将颗粒在450℃(842℉)至900℃(1652℉)范围内的温度下煅烧，由此提供所述煅烧颗粒，其中所述煅烧颗粒包含以1至10重量%范围的含量存在的钼，作为金属并且基于所述煅烧颗粒的总重，以及以使得所述镍与钼的重量比低于0.4的含量存在的镍，并且其中所述煅烧颗粒具有的孔径分布使得所述煅烧颗粒低于70%的总孔体积在于所述煅烧颗粒的具有70Å至150 Å范围的直径的孔，所述煅烧颗粒至少10%的总孔体积在于所述煅烧颗粒的具有130 Å至300 Å范围的直径的

孔，并且所述煅烧颗粒的1％至10％的总孔体积在于所述煅烧颗粒的具有大于1000 Å的直径的孔，并且其中所述煅烧颗粒的特征在于并呈现出在546cm^{-1}至586cm^{-1}谱带范围内包括Raman峰的Raman谱。

11.根据权利要求10所述的方法，其中所述处理条件包括在2298kPa(300psig)至20,684kPa(3000psig)范围内的反应压力；在340℃(644℉)至480℃(896℉)范围内的反应温度；在0.01hr^{-1}至3hr^{-1}范围内的液时空速(LHSV)；和在89m^3/m^3(500SCF/bbl)至1781m^3/m^3(10,000SCF/bbl)范围内的氢处理气体率。

12.根据权利要求10或权利要求11所述的方法，其中所述煅烧颗粒包含实质上不存在的钴。

13.根据权利要求10或11所述的方法，其中所述煅烧颗粒包含低于0.1重量％的钴，作为金属并基于所述煅烧颗粒的总重。

14.根据权利要求10或11所述的方法，其中所述煅烧颗粒基本上由无机氧化物、钼和镍组成。

15.根据权利要求10或11所述的方法，其中所述煅烧颗粒包含使得所述镍与所述钼的重量比高于0.01的镍。

16.根据权利要求10或11所述的方法，其中所述煅烧颗粒包含含量低于所述煅烧颗粒总重的9.5重量％的钼，基于作为金属的钼。

17.根据权利要求10或11所述的方法，其中所述煅烧颗粒包含含量为所述煅烧颗粒总重的至少2重量％的钼，基于作为金属的钼。

18.根据权利要求10或11所述的方法，其中所述煅烧颗粒至少5％的总孔体积在于所述煅烧颗粒的具有大于350Å直径的孔。

19.根据权利要求10或11所述的方法，其中提供所述煅烧颗粒的所述颗粒的煅烧在受控的温度条件下进行，其中煅烧温度在700℃(1292℉)至787.7℃(1450℉)的范围内，并且持续有效提供具有期望的孔结构的所述煅烧混合物的煅烧时间段。

20.根据权利要求1或2所述的自活化加氢处理催化剂，其中所述煅烧颗粒的特征进一步在于所述Raman谱包括在828cm^{-1}至868cm^{-1}谱带范围内的Raman峰。

21.根据权利要求1或2所述的自活化加氢处理催化剂，其中所述煅烧颗粒的特征进一步在于所述Raman谱包括在879cm^{-1}至919cm^{-1}谱带范围内的Raman峰。

22.根据权利要求10或11所述的方法，其中所述煅烧颗粒的特征进一步在于所述Raman谱包括在828cm^{-1}至868cm^{-1}谱带范围内的Raman峰。

23.根据权利要求10或11所述的方法，其中所述煅烧颗粒的特征进一步在于所述Raman谱包括在879cm^{-1}至919cm^{-1}谱带范围内的Raman峰。

一种用于处理重质烃给料的自活化加氢处理催化剂和方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于处理重质烃给料的加氢处理催化剂和加氢处理方法。

[0002] 发明背景

[0003] 在原油精炼中，经常使包括重馏分的残渣经受催化加氢处理，以通过脱硫、脱氮、脱金属或沥青质转化或其任何组合，来除去如硫、氮、金属和Conradson碳这样的组分。使用各种类型的异相加氢处理催化剂，通过使催化剂在高温和高压以及氢存在的条件下接触给料，从而促进这些反应。

[0004] 已经发现在高沸点烃给料的加氢处理中有用的一种催化剂公开于U.S.4,738,944(Robinson等)中。该专利中公开的这种催化剂含有载于氧化铝上的镍、磷和钼，并且其含有最高约10，通常1至8％，并且优选2至6重量％的镍金属组分，作为单氧化物来计算。该催化剂还含有约16至约23并且优选19至21.5重量％的钼金属组分，作为三氧化钼(MoO_3)来计算。催化剂的孔结构使其具有狭窄的孔径分布，其中至少约75％，优选至少约80％，并且最优选至少约85％的总孔体积在于直径为约50至约110埃的孔。通常，该催化剂具有低于约10％的总孔体积在于直径低于约50埃的孔。

[0005] 另一种加氢处理催化剂公开于U.S.7,824,541(Bhan)中，其在处理馏出物给料来制造低硫馏出物产物中特别有用。该催化剂是三氧化钼、VIII族金属化合物和无机氧化物材料的共同研糊(co-mulled)混合物。将这种共同研糊的混合物煅烧。催化剂的钼含量在10.5至33重量％的范围内，作为氧化物来计算。如果所述VIII族金属组分是镍，则其以3.8至15.3重量％的范围存在于催化剂中，作为氧化物来计算。该催化剂还具有在50至100埃的特定和窄范围内的平均孔径。少于4.5％的总孔体积包含于具有大于350埃的孔径的大孔，并且少于1％的总孔体积包含于具有大于1000埃的孔径的大孔。

[0006] U.S.7,871,513(Bhan)中公开的是一种用于加氢处理重质烃给料的催化剂。该催化剂是通过将包含三氧化钼、镍化合物和无机氧化物材料的混合物的成形颗粒煅烧制得的煅烧过的混合物。催化剂的钼含量在最高18重量％的范围内，作为氧化物来计算。催化剂的镍含量在最高5.1重量％的范围内，作为氧化物来计算。催化剂制备中使用的钼源是细碎状态的三氧化钼的形式。

[0007] 尽管上述催化剂已经显示出具有良好的加氢处理活性，但仍在继续努力来发现具有提高的催化活性或提高的稳定性或两者的新的或改进的催化剂组合物。催化剂活性的任何提高可以导致所需的反应器温度的降低，以便从被这些组分污染的给料中获得给定的氮、硫、沥青质或金属含量的产物。较低的反应器温度提供了能量节约，并且将延长催化剂的寿命。还正在努力发现更经济的制造催化剂组合物的方法。

[0008] 重质烃给料，如真空塔底部残留物和残渣，通常比轻质馏出物和石脑油给料更难以加氢处理来除去如硫、氮、金属和碳这样的组分。为了更经济地处理较重质的烃给料，可能需要不同于用来处理较轻质烃给料的那些的特别设计的催化剂。因此，对发现新的或改进的对于重质烃给料的加氢处理具有良好性质的催化剂组合物存在持续的需求。

[0009] 因此，期望提供具有良好的催化活性和稳定性并且制造经济的改进的加氢处理催

化剂。一个特别的期望是提供在加氢处理重质烃给料并且尤其是具有超高的硫和金属浓度的给料中特别有用的加氢处理催化剂。

[0010] 发明概述

[0011] 因此提供了一种用于处理重质烃给料的自活化加氢处理催化剂。所述催化剂包含煅烧颗粒，所述煅烧颗粒包含通过共同研糊无机氧化物粉末、三氧化钼粉末和镍化合物制得的共同研糊混合物，并且随后使所述共同研糊混合物形成为颗粒，将颗粒煅烧，由此提供所述煅烧颗粒。所述煅烧颗粒包含以1至10重量％范围的含量存在的钼，作为金属并且基于所述煅烧颗粒的总重，以及以使得镍与钼的重量比低于0.4的含量存在的镍。所述煅烧颗粒进一步具有的孔径分布使得所述煅烧颗粒低于70％的总孔体积在于其具有70Å至150 Å范围的直径的孔，并且所述煅烧颗粒至少10％的总孔体积在于其具有130 Å至300 Å范围直径的孔，并且所述煅烧颗粒的1％至10％的总孔体积在于其具有大于1000 Å的直径的孔。所述煅烧颗粒呈现出具有在546cm^{-1}至586cm^{-1}的Raman区域内的特征性Raman峰，或在828cm^{-1}至868cm^{-1}的区域内的峰，或在879cm^{-1}至919cm^{-1}的区域内的峰，或在上述三个Raman区域的任何两个或更多个内的至少一个Raman峰的谱。

[0012] 本发明的另一个实施方案包括一种方法，其包括：在适用于提供自活化催化剂的自活化的处理条件下，使具有2ppmw至150ppmw范围内的镍含量、5ppmw至250ppmw范围内的钒含量和0.3重量％至8重量％范围内的硫含量的重质烃给料接触所述自活化催化剂。所述自活化催化剂包含煅烧颗粒，所述煅烧颗粒包含通过共同研糊无机氧化物粉末、三氧化钼粉末和镍化合物制得的共同研糊混合物，并且随后使所述共同研糊混合物形成为颗粒，将颗粒煅烧，由此提供所述煅烧颗粒。所述煅烧颗粒包含以1至10重量％范围内的含量存在的钼，作为金属并且基于所述煅烧颗粒的总重，以及以使得镍与钼的重量比低于0.4的含量存在的镍。所述煅烧颗粒进一步具有的孔径分布使得所述煅烧颗粒低于70％的总孔体积在于其具有70Å至150 Å范围的直径的孔，并且所述煅烧颗粒至少10％的总孔体积在于其具有130 Å至300 Å范围直径的孔，并且所述煅烧颗粒的1％至10％的总孔体积在于其具有大于1000 Å的直径的孔。所述煅烧颗粒呈现出具有在546cm^{-1}至586cm^{-1}的Raman区域内的特征性Raman峰，或在828cm^{-1}至868cm^{-1}的区域内的峰，或在879cm^{-1}至919cm^{-1}的区域内的峰，或在上述三个Raman区域的任何两个或更多个内的至少一个Raman峰的谱。

[0013] 附图简要说明

[0014] 图1示出对于本发明催化剂的一个实施方案和对于两种对照催化剂，反应器产物液体中硫的重量百分比与催化剂时龄函数关系的标绘图，通过在残渣给料的实验性加氢脱硫中使用催化剂来测定速率常数。

[0015] 图2示出对于本发明催化剂的一个实施方案和对照催化剂，加氢脱硫(HDS)活性与催化剂时龄函数关系的标绘图，通过在残渣给料的实验性加氢脱硫中使用催化剂来测定速率常数。

[0016] 图3示出稳定化脱硫速率常数与液体产物催化剂时龄函数关系的对照标绘图，所述液体产物通过在残渣给料的实验性加氢脱硫中使用本发明催化剂的一个实施方案和对照催化剂得到。

[0017] 图4示出本发明的催化剂D的Raman谱和对照催化剂E的Raman谱。将Raman频率以约100cm^{-1}至约2100cm^{-1}的范围按比例标在横坐标上(x-坐标)。

[0018] 发明详述

[0019] 已经发现了一种新型催化剂组合物,其尤其可用于具有显著浓度的硫、氮、金属(如钒和镍)和Conradson碳的重质烃给料的加氢处理中。该催化剂是特别独特的,在于将其用于烃给料的处理中时,其呈现出一定的自活化性质,这是现有技术的催化剂似乎未呈现的。新催化剂的出乎预料的性质之一是其活性随着使用而提高。另一方面,现有技术催化剂的活性随着使用趋于降低。本发明的方法利用新的组合物,其具有独特的孔结构和相对低浓度的钼和特别低浓度的镍,使得当将其用于具有一定浓度的镍的重质烃给料的处理中时,在合适的处理条件和氢的存在下,组合物的催化活性将随着使用或时龄而提高。

[0020] 本发明的组合物包含煅烧颗粒,所述煅烧颗粒包含无机氧化物粉末、三氧化钼粉末和镍化合物的共同研糊混合物,其中将所述共同研糊混合物形成为颗粒,将颗粒煅烧,由此提供所述煅烧颗粒。所述煅烧颗粒进一步具有如本文中别处所述的具体限定的孔径分布。所述煅烧颗粒自身可以用作本发明的自活化加氢处理催化剂或可以用作其组分。

[0021] 用于制备形成来提供煅烧颗粒的共同研糊混合物的钼和镍的量当与这些金属通常用于现有技术加氢处理催化剂中的浓度的量相比时是相对低的。并且,实际上,本发明的组合物和方法的特征之一就在于本发明的催化剂组合物中的活性金属的量和浓度尤其低,但它们结合组合物其他具体限定的物理性质,提供了当用于具有一定浓度镍的重质给料的加氢处理中时是自活化的催化剂,所述镍通常是有机镍化合物的形式,但所述镍也可以是其他形式。

[0022] 本发明的煅烧颗粒包含与许多现有技术的加氢处理催化剂中这些金属的浓度相比时相对低浓度的钼和镍。但是,这些金属的浓度是本发明的重要特征,并且当结合具体限定的本发明组合物的孔结构使用时,所述组合提供了其独特的自活化特征。因此,所述煅烧颗粒通常包含无机氧化物、钼和镍,基本上由这些组分组成,或由这些组分组成,其中所述煅烧颗粒的钼含量在所述煅烧颗粒总重的1至10重量%(重量%)的范围内,作为金属来计算,与其实际形式无关,或换句话说,为1.5重量%至15重量%的三氧化钼(MoO_3)。

[0023] 期望的是钼以低于9.5重量%(即,14.25重量%,作为MoO_3来计算)和至少1.5重量%(即,2.25重量%,作为MoO_3来计算)的量存在于所述煅烧颗粒中。在优选的实施方案中,所述煅烧颗粒中的钼浓度在2重量%至9重量%的范围内(即,3重量%至13.5重量%,作为MoO_3来计算),并且在更优选的实施方案中,该浓度在2.5重量%至8.5重量%的范围内(即,3.75重量%至12.75重量%,作为MoO_3来计算)。本发明的煅烧颗粒中最优选的钼浓度范围为3重量%至8重量%(即,4.5重量%至12重量%,作为MoO_3来计算)。

[0024] 本发明的一个重要方面是煅烧颗粒具有特别低浓度的镍,而不是使得组合物的自活化性质不能实现的过多的镍。尽管不希望受到任何特定理论的束缚,无论如何,建立了如下理论:本发明组合物的独特性质在合适的处理条件下接触组合物时,允许从具有一定浓度镍的重质烃给料中吸附或吸收镍。当镍沉积在催化剂或煅烧颗粒上或被催化剂或煅烧颗粒吸附时,由于额外掺入的镍,催化剂的活性提高。认为最初在煅烧颗粒中含有的少量镍是必需存在的,以便促进脱硫活性,使得产生与给料中存在的镍反应的硫化氢。认为所得到的硫化镍然后移动至最初存在于催化剂中的镍位点。

[0025] 因此期望的是，煅烧颗粒具有低浓度的镍，所述量使得煅烧颗粒中的镍与钼的[重量]比为至少或高于0.01:1。煅烧颗粒中镍与钼的重量比低于0.4:1是更加期望的。通常，煅烧颗粒中的镍与钼的[重量]比在0.01:1至0.35:1的范围内。优选煅烧颗粒中的镍与钼的[重量]比在0.01:1至0.3:1的范围内。以元素为基础来计算和表示重量比。

[0026] 在本发明组合物的另一个实施方案中，可能期望煅烧颗粒具有低浓度的镍，所述含量使得煅烧颗粒中的镍与钼的原子比为至少或高于0.01:1。可能进一步期望煅烧颗粒中的镍与钼的原子比低于0.4:1。通常，该实施方案的煅烧颗粒中的镍与钼的原子比在0.01:1至0.35:1的范围内，并且优选在该范围内，煅烧颗粒的镍与钼的原子比在0.01:1至0.3:1的范围内。

[0027] 煅烧颗粒的无机氧化物的量可以在所述煅烧颗粒的最高约98重量%的范围内。通常，煅烧颗粒的无机氧化物以所述煅烧颗粒的70至98重量%，并且优选75至98重量%范围的量存在。

[0028] 可能进一步期望煅烧颗粒具有实质上不存在的钴。尽管不确定，但认为煅烧颗粒中实质量的钴的存在可能负面地影响组合物的自活化性质，并且因此当用于具有一定浓度镍的重质烃给料的加氢处理时可能不利地影响煅烧颗粒的自活化性质的含量的钴不应当存在于煅烧颗粒中。

[0029] 本文中的短语“实质上不存在的钴”表示当用于具有一定浓度镍的重质烃给料的加氢处理(例如，加氢脱硫)时，组合物含有(如果存在的话)浓度不会实质上影响煅烧颗粒的自活化属性的钴。在本文中别处详细限定了重质给料和镍浓度。

[0030] 实质上不存在钴通常将表示煅烧颗粒可以包含低于0.1重量%(重量%)的钴，作为金属来计算并且基于煅烧颗粒的总重，与钴的实际形式无关。优选地，钴以低于0.075重量%，更优选低于0.05重量%的浓度存在于煅烧颗粒中。煅烧颗粒也可以基本上不存在钴。

[0031] 本发明组合物的一个重要特征是其特定的孔结构。认为如本文中限定的特定的孔结构和相对低浓度的镍的组合提供了当用于加氢处理烃给料并且特别是具有一定浓度镍的重质烃给料时的煅烧颗粒独特且出乎预料的自活化特征。认为实质性(但不是太大量)百分比的煅烧颗粒总孔体积存在于大于1000Å的大孔，连同相对大比例的总孔体积存在于70Å至150Å范围的中等大小的中孔，提供了促成上述机理并且允许镍迁移和转移至组合物孔内的合适点中的正确结构。

[0032] 煅烧颗粒的孔结构有其总孔体积的至少百分之1(%)包含于具有大于1000Å的直径的孔也是重要的。此外，煅烧颗粒有低于其总孔体积的10%包含于具有大于1000Å的直径的孔。优选煅烧颗粒的总孔体积的2%至10%存在于其具有大于1000Å的直径的孔，并且更优选地，煅烧颗粒的总孔体积的3%至9%在于大于1000Å的直径的孔。

[0033] 对于煅烧颗粒的中等大小的中孔，煅烧颗粒的总孔体积的至少40%但小于70%在于具有70Å至150Å范围的直径的孔。优选地，煅烧颗粒的总孔体积的50%至70%在于具有70Å至150Å范围的直径的孔。

[0034] 煅烧颗粒的总孔体积的至少10%存在于具有130Å至300Å范围的直径的孔是

更加期望的。优选地，煅烧颗粒的总孔体积的至少15％，并且更优选至少20％存在于具有130Å至300Å范围的直径的孔。

[0035] 本发明的催化剂组合物进一步呈现出将其与现有技术催化剂区分开来的Raman谱特征，并且表明钼组分以不同于现有技术催化剂中的钼形式的形式存在于本发明催化剂中。特别地，认为本发明的催化剂组合物呈现的特定Raman谱带表明钼主要或基本上以八面体配位(octahedrally coordinated)的钼的形式存在。

[0036] 本发明的催化剂与其他催化剂是可区分的，因为其特征在于具有约546cm^{-1}至约586cm^{-1}的Raman区域内的Raman峰，例如，在约566cm^{-1}处。该峰优选在556cm^{-1}至576cm^{-1}，更优选561cm^{-1}至571cm^{-1}，并且最优选562cm^{-1}至570cm^{-1}的Raman区域内。

[0037] 本发明的催化剂的特征进一步在于Raman谱显示在包括828cm^{-1}至868cm^{-1}的范围例如在约848cm^{-1}处的Raman区域内包括Raman峰。优选该峰在838cm^{-1}至858cm^{-1}，并且更优选843cm^{-1}至853cm^{-1}的Raman区域内。尤其优选的该Raman区域的范围为845cm^{-1}至851cm^{-1}。

[0038] 本发明的催化剂的特征还可以进一步在于Raman谱显示在包括879cm^{-1}至919cm^{-1}的范围例如在约899cm^{-1}处的Raman区域内包括Raman峰。对于该峰，优选在889cm^{-1}至909cm^{-1}，并且更优选894cm^{-1}至904cm^{-1}的Raman区域内。对于该Raman区域，尤其优选的范围是896cm^{-1}至901cm^{-1}。

[0039] 本发明的催化剂还可以呈现出在上述一个或更多个Raman区域内的特征性Raman峰。其实例为Raman峰可以在546cm^{-1}至586cm^{-1}的范围内，或在这个较宽范围内的上述任一个较窄范围内，和/或Raman峰可以在828cm^{-1}至868cm^{-1}的范围内，或在这个较宽范围内的上述任一个较窄范围内，和/或Raman峰可以在879cm^{-1}至919cm^{-1}的范围内，或在这个较宽范围内的上述任一个较窄范围内。因此，可以在针对Raman区域的上述一个或更多个所述范围内显示至少一个Raman峰，或可以在上述任何两个或更多个所述Raman区域的每一个内显示至少一个Raman峰。

[0040] 注意到上述Raman谱的频率作为缩写为cm^{-1}的Raman位移给出，因此，它们实际上是激发波长和检测波长之间的差值。

[0041] 在以下条件下，使用常规实验室Raman光谱仪(如Chromex Sentinel II光纤Raman光谱仪，或任何其他合适的将提供基本上相同测试结果的Raman光谱仪)来测量Raman谱，所述条件包括：在样品处，使用40mw，785纳米的激发波长。Raman光谱仪应当能够提供小于2nm/mm的光谱分辨率。

[0042] 在本发明的煅烧颗粒的制备中，将起始材料混合，优选通过共同研糊来混合，以形成共同研糊混合物。共同研糊混合物制备中必需的起始材料包括优选是可以作为干粉末或作为悬浮液或淤浆中的颗粒的细碎颗粒形式的三氧化钼、镍组分和无机氧化物材料。所述无机氧化物材料可以选自氧化铝、二氧化硅和氧化铝-二氧化硅。

[0043] 镍组分可以选自任何合适的能够与共同研糊混合物的其他组分混合并成形为待煅烧颗粒以形成本发明煅烧颗粒的镍化合物。镍组分可以是氧化物形式的镍，如氧化镍，或可以是镍盐化合物。可以合适地使用的氧化镍化合物包括，例如，镍的氢氧化物、硝酸盐、醋酸盐和氧化物。共同研糊混合物制备中可以使用的一种优选的镍化合物是硝酸镍。

[0044] 可以通过本领域技术人员已知的任何方法或方式来实现共同研糊混合物的形成，包括，但不限于，使用合适类型的固体混合机，如转鼓、静态壳或槽(stationary shells or

troughs)、研糊混合机(其是分批类型或连续类型)和冲击式混合机,以及使用合适类型的分批或连续混合机以用于混合固体和液体或用于形成可挤出的糊状混合物。合适类型的分批混合机包括,但不限于,换罐混合机(change-can mixer)、固定罐混合机(stationary-tank mixer)、配备有任何合适类型的混合叶片的双臂捏合混合机(double-arm kneading mixer)。合适类型的连续混合机包括,但不限于,单或双螺杆挤出机、槽-螺杆混合机(trough-and-screw mixer)和捏合碾磨机(pug mill)。

[0045] 煅烧颗粒的起始材料的混合可以以适当均质化共同研糊混合物需要的任何合适的时间周期进行。通常,共混时间可以在最长2小时或超过3小时的范围内。通常,共混时间在0.1小时至3小时范围内。

[0046] 术语"共同研糊"在本说明书中广义地使用,表示将至少所述的起始材料一起混合以形成共同研糊混合物中各组分的混合物,所述共同研糊混合物优选是所述共同研糊混合物中各组分的基本上均一或均匀的混合物。该术语意指足够宽的范围,以包括起始材料的混合,从而产生呈现出使其能够通过任何已知的挤出方法挤出或形成挤出物颗粒的特性的糊状物。但同时该术语意于包括起始材料的混合,使得产生优选基本上均匀的并且能够通过本领域技术人员已知的任何方法(包括,但不限于,模制、压片、压制、造粒、挤出和转鼓)聚集成成型颗粒(如,球体、丸剂或片剂、柱状体、不规则压制品或仅仅松散结合的聚集物或簇)的混合物。

[0047] 如已经注意到的,本发明方法的一个重要方面是,煅烧颗粒的至少主要部分的钼源主要是三氧化钼。在煅烧颗粒的起始材料的混合或共同研糊中,优选三氧化钼是作为细粉固体或作为悬浮液或淤浆中的细颗粒的细碎状态。催化剂制造中所用的颗粒三氧化钼的颗粒大小最好具有小于0.5mm(500微米,μm)的最大尺寸,优选小于0.15mm(150μm)的最大尺寸,更优选小于0.1mm(100μm),并且最优选小于0.075mm(75μm)的最大尺寸。

[0048] 尽管不确定,还是认为本发明的煅烧颗粒制造中所用的三氧化钼为实际尽可能小的颗粒的形式对本发明是有利的;因此,对煅烧颗粒制造中所用的三氧化钼颗粒的大小不期望具有下限。然而应理解,煅烧颗粒制造中所用的三氧化钼的颗粒大小将通常具有尺寸大于0.2微米的下限。因此,本发明煅烧颗粒制造中的共同研糊混合物的形成中所用的三氧化钼的颗粒大小优选在0.2至150μm,更优选0.3至100μm,并且最优选0.5至75μm的范围内。通常,不管是干粉或是悬浮液或其他,三氧化钼颗粒的大小分布使得至少50%的颗粒具有2至15μm范围内的最大尺寸。

[0049] 一旦煅烧颗粒的起始材料适当混合并且形成为所述成形或成型的颗粒,可以有利地采用干燥步骤来除去共同研糊混合物或成型颗粒内包括的一定量的水或挥发物。可以在用于除去过量水或挥发物的任何合适的温度下进行成型颗粒的干燥,但优选干燥温度将在约75℃至250℃的范围内。用于干燥颗粒的时间周期是在煅烧步骤前提供所期望的颗粒挥发物含量的减少量需要的任何合适的时间周期。

[0050] 在含氧流体(如空气)的存在下,在适于获得所需煅烧程度的温度下,将干燥或未干燥的颗粒进行煅烧。通常,煅烧温度在450℃(842℉)至900℃(1652℉)的范围内。颗粒煅烧的温度条件对于控制煅烧颗粒的孔结构是重要的。由于成型颗粒中三氧化钼的存在,提供具有所需孔结构的煅烧颗粒需要的煅烧温度高于煅烧含有无机氧化物材料的其他组合物需要的典型温度,尤其是不含三氧化钼的那些。但无论如何,要控制煅烧成型颗粒以提供

煅烧颗粒的温度，从而提供具有本文中详细描述的孔结构特性的煅烧颗粒。优选的煅烧温度是在510℃(950℉)至820℃(1508℉)，并且最优选在700℃(1292℉)至790℃(1454℉)的范围内。

[0051] 煅烧颗粒作为用于加氢处理具有高含量的沥青、有机金属(如镍和钒化合物)和硫的重质给料流的高活性加氢处理催化剂是特别有用的。在使用前，煅烧颗粒可以但不必需通过本领域技术人员已知的任何方法来硫化或激活。通常，在烃给料加氢处理中的使用中，将煅烧颗粒包含在如通过反应器容器限定的反应区内，其中烃给料在合适的加氢处理反应条件下接触煅烧颗粒，并且由此产生处理过的烃产物。

[0052] 本发明方法的优选烃给料是重质烃给料。重质烃给料可以源自高沸点石油馏分中的任何一种，如常压塔汽油、常压塔底部残留物、真空塔汽油和真空塔底部残留物或残油。本发明方法的一个特别有用的方面是提供通常可以限定为在其5％蒸馏点(即T(5))具有超过300℃(572℉)沸点的重质烃给料的加氢处理，所述沸点通过使用ASTM D-1160中所列的测试程序测定。本发明更特别地涉及具有超过315℃(599℉)，并且甚至超过340℃(644℉)的T(5)的重质烃给料的加氢处理。

[0053] 重质烃给料进一步可以包括具有高于538℃(1000℉)的沸点的更重的烃。将这些更重的烃在本文中称为沥青，并且，如已经注意到的，认识到本发明的催化剂或方法的特定特征之一就在于其在重质烃给料的沥青内含物的加氢转化中特别有效。重质烃给料可以包括少如10体积％沥青或多如90体积％沥青，但通常重质烃给料中包括的沥青的量在20至80体积％的范围内。并且更典型地，重质烃给料中的沥青含量在30至75体积％的范围内。

[0054] 重质烃给料可以进一步包括相当高的硫含量。本发明的特定特征之一是提供重质烃给料的脱硫和脱金属。重质烃给料的硫内含物主要是含有机硫化合物的形式，其可以包括，例如，硫醇类、取代或未取代的噻吩类、杂环化合物，或任何其他类型的含硫化合物。

[0055] 本发明的一个特征是提供具有相当高硫含量(如通常远大于1重量％的硫含量)的重质烃给料的脱硫，从而提供具有降低的硫含量的处理过的烃产物，如低于1重量％的硫含量，优选低于0.75重量％，并且更优选低于0.5重量％。

[0056] 当本文中提及重质烃给料或处理过的烃产物的硫含量时，通过使用测试方法ASTM D-4294来测定重量百分比。

[0057] 本发明的方法在具有超过2重量％的硫含量的重质烃给料的处理中特别有用，并且这样的重质烃给料，硫含量可以在2至8重量％的范围内。本发明的催化剂和方法在具有超过3或甚至4重量％并且在3至7重量％或甚至4至6.5重量％范围内的特别高的硫含量的重质烃给料的处理中尤其有用。

[0058] 本发明的方法将本发明的煅烧颗粒用作重质烃给料加氢处理中的催化剂，以提供同时脱硫、脱氮、微碳残渣的转化以及钒和镍的去除。在本方法中，在合适的加氢脱硫和加氢转化处理条件下，使重质烃给料接触本发明的催化剂，并且产生处理过的烃产物。

[0059] 本发明方法的一个实施方案是具有显著浓度的镍的重质烃给料的处理，并且如上所述，本发明方法的这个实施方案的显著特征是使用本发明的具有独特物理特征和特定金属负载量以及相对低的镍含量的煅烧颗粒，并且结合具有显著镍含量的重质烃给料。认为在含镍重质烃给料的处理中使用本发明的组合物及其低镍含量，随着来自重质烃给料的镍沉积在催化剂上或被催化剂吸收，催化剂的活性将提高。

[0060] 本发明方法的重质烃给料的镍内含物因此具有通常为有机镍化合物形式的污染物镍的浓度。重质烃给料的镍内含物通常可以在2ppmw至250ppmw的范围内。理想的是，本发明方法的烃给料具有5ppmw至225ppmw范围内的镍浓度，更理想的是，镍浓度在7ppmw至200ppmw的范围内。

[0061] 重质烃给料还可以具有通常在5ppmw至250ppmw范围内的钒浓度。理想的是重质烃给料含有尽可能少的钒，但本发明的组合物提供了脱金属，并且，因此，提供了从重质烃给料中去除钒。更常见地，重质烃给料的钒浓度在10ppmw至225ppmw的范围内。

[0062] 处理过的烃产物应当具有低于重质烃给料的降低的硫含量，如低于1重量％的硫含量。然而应认识到，本发明的方法可以具有对重质烃给料有效脱硫的能力，以提供具有低于0.5并且甚至低于0.4重量％的降低的硫含量的处理过的烃产物，所述重量百分比基于相对于进料体积所用的催化剂的量。

[0063] 本发明的煅烧颗粒(催化剂)可以用作任何合适的反应器系统的一部分，所述反应器系统提供催化剂与重质烃给料在合适的加氢处理条件下的接触，所述合适的加氢处理条件可以包括氢的存在以及升高的总压和温度。这样的合适的反应系统可以包括固定催化剂床系统、沸腾催化剂床系统、浆状催化剂系统和流化催化剂床系统。优选的反应器系统是包括包含在反应器容器中的本发明催化剂的固定床的那种，所述反应器容器配备有反应器进料口装置，如进料喷嘴，用于将重质烃给料引入反应器容器中，并配备有反应器流出物出口装置，如流出物出口喷嘴，用于从反应器容器中排出反应器流出物或处理过的烃产物。

[0064] 本发明的方法通常在2298kPa(300psig)至20,684kPa(3000psig)，优选10,342kPa(1500psig)至17,237kPa(2500psig)，并且更优选12,411kPa(1800psig)至15,513kPa(2250psig)的范围内的加氢处理(加氢转化和加氢脱硫)反应压力下操作。加氢处理反应温度通常在340℃(644℉)至480℃(896℉)，优选360℃(680℉)至455℃(851℉)，并且最优选380℃(716℉)至425℃(797℉)的范围内。

[0065] 将重质烃给料载入本发明方法的反应区的流速通常使得提供0.01hr^{-1}至3hr^{-1}范围内的液时空速(LHSV)。如本文中所用，术语“液时空速”是指以每小时体积计的将重质烃给料载入本发明方法的反应区的速率除以重质烃给料被载入的反应区中含有的催化剂体积的数值比。优选的LHSV在0.05hr^{-1}至2hr^{-1}，更优选0.1hr^{-1}至1.5hr^{-1}，并且最优选0.2hr^{-1}至0.7hr^{-1}的范围内。

[0066] 优选将氢与重质烃给料一起载入本发明方法的反应区中。在这种情况下，氢有时称为氢处理气体。氢处理气体率是相对于被载入反应区的重质烃给料的量的氢的量，并且通常在最高1781m^3/m^3(10,000SCF/bbl)的范围内。优选地，所述处理气体率在89m^3/m^3(500SCF/bbl)至1781m^3/m^3(10,000SCF/bbl)，更优选178m^3/m^3(1,000SCF/bbl)至1602m^3/m^3(9,000SCF/bbl)，并且最优选356m^3/m^3(2,000SCF/bbl)至1425m^3/m^3(8,000SCF/bbl)的范围内。

[0067] 提供以下实施例来进一步说明本发明，但它们不解释为限制本发明的范围。

实施例

[0068] 实施例I

[0069] 该实施例I描述了催化剂A的制备，其代表本发明催化剂的一个实施方案。

[0070] 催化剂A

[0071] 通过以下方法来制得催化剂A：首先在Muller混合机中混合2100重量份的氧化铝(含有标称2％二氧化硅)、63.17重量份的通过加热溶解于85.04重量份去离子水中的硝酸镍($Ni(NO_3)_2$)、217.05重量份的三氧化钼(MoO_3)和900重量份的粉碎的再生Ni/Mo/P加氢处理催化剂，连同130重量份69.9％的浓硝酸和30克商业挤出助剂。在混合过程中，将总计3222.9重量份的水加入这些组分中。将组分混合约30分钟。混合物具有4.12的pH和55.21重量％的LOI。然后使用1.3mm三叶型模头挤出混合物，以形成1.3三叶型挤出颗粒。然后将挤出颗粒在100℃温度的空气中干燥几小时的时间。

[0072] 将试样量部分的干燥挤出颗粒各自在704℃(1300℉)温度的空气中煅烧两小时的时间。最终的煅烧混合物含有2.2重量％的镍金属(2.8重量％，作为NiO)和7.9％的钼金属(11.9重量％，作为MoO_3)，以及83.6重量％的含有标称2％二氧化硅的氧化铝和1.7％的磷。

[0073] 以下表1示出了干燥且煅烧的挤出颗粒的某些性质。如从表1中示出的煅烧挤出物的孔性质可以看出，具有大于1000埃(Å)的孔径的大孔含有的总孔体积的百分比为至少或大于1％，但小于10％。具有70-150 Å范围内的孔径的孔含有的总孔体积的百分比为至少或大于40％，但低于70％。以及，具有100-150 Å范围内的孔径的孔含有的总孔体积的百分比小于70％。还明显注意到总孔体积的至少10％包含于具有150至300 Å范围的直径的孔，总孔体积的至少10％包含于具有130 Å至300 Å范围的直径的孔。

[0074] 表1-催化剂A的性质

[0075]

性质 煅烧温度	704℃ （1300℉）
MoO_3	11.85
NiO	2.75
Hg 孔径分布（埃）	百分比
< 70	2.86
70-100	16.4
100-130	37.24
130-150	13.26
150-180	7.09
180-200	2.53
200-240	2.97
240-300	2.65
300-350	1.51
350-450	1.9
450-600	1.8
600-1000	2.73
1000-3000	5.84
3000-5000	1.22
>5000	0
< 100 A	19.3
100 – 150 A	50.5
150 – 300 A	15.3
>300 A	15.0
>1000 A	7.1
>5000 A	0
总孔体积，cc/g	0.66
中值孔径，Å	124

[0076] 实施例II

[0077] 该实施例II描述了催化剂B的制备，其为用于对照的共同研糊催化剂。

[0078] 催化剂B

[0079] 通过以下方法来制得催化剂B：首先在Muller混合机中混合2100重量份氧化铝、47.68重量份溶解于64.18重量份去离子水中的硝酸镍($Ni(NO_3)_2$)和900重量份粉碎的再生Co/Mo/P加氢处理催化剂(其含有69％的氧化铝、23％的氧化钼、5.5％的氧化钴和3.5％的五氧化二磷)，连同64.56重量份69.7％的浓硝酸和60克商业挤出助剂。在混合过程中，将总计3900重量份的水加入这些组分中。将组分混合约30分钟。进一步加入133.56份氢氧化铵

(29.2%NMH_3),再混合5分钟。混合物具有7的pH,和54.92重量%的LOI。然后使用1.3mm三叶型模头挤出混合物,以形成1.3三叶型挤出颗粒。然后将挤出颗粒在125℃温度的空气中干燥几小时的时间。

[0080] 将试样量部分的干燥挤出颗粒各自在677℃(1251℉)温度的空气中煅烧两小时的时间。最终的煅烧混合物含有1.5重量%的镍金属(1.9重量%,作为NiO)、1.0重量%的钴(1.25重量%CoO)和5.3%的钼金属(8.0重量%,作为MoO_3),以及88.18重量%的氧化铝,和0.72%的五氧化二磷。

[0081] 以下表1示出了干燥且煅烧的挤出颗粒的特定性质。如从表1中示出的孔性质可以看出,具有大于1000埃的孔径的大孔含有的总孔体积的百分比明显大于10%。

[0082] 表2-催化剂B的性质

[0083]

性质 煅烧温度	677 ℃ (1250℉)
MoO_3	7.95
NiO	1.88
CoO	1.28

[0084]

Hg 孔径分布（埃）	
< 70	2.6
70-100	33.8
100-130	20.0
130-150	2.9
150-180	2.0
180-200	0.8
200-240	1.0
240-300	1.0
300-350	0.4
350-450	0.5
450-600	0.6
600-1000	1.0
1000-3000	4.5
3000-5000	4.7
>5000	24.3
< 70	2.6
>250	36.7
>350	35.6
>1000	33.5
>5000	24.3
总孔体积，cc/g	0.92
中值孔径，Å	113.4

[0085] 实施例III

[0086] 该实施例III描述了催化剂C的制备，其为用于对照的浸渍催化剂。

[0087] 催化剂C(浸渍催化剂)

[0088] 用于催化剂C的催化剂载体的制备：通过研糊576克氧化铝以及585克水和8克冰硝酸35分钟来制备载体。将所得到的研糊混合物通过1.3Trilobe™模头板挤出，在90-125℃干燥，然后在918℃煅烧，形成了650克具有182Å中值孔径的煅烧载体。

[0089] 浸渍的催化剂：通过以下方式制备了镍/钼催化剂。混合9.2份NiO、8.3份磷酸(86.7％H_3PO_4)和43.3份三氧化钼，以及250份水，并在93℃(200℉)下加热三小时直至溶液澄清。在平底杯中稀释溶液至277.5份并浸渍300份载体，将平底杯振荡，老化2小时，偶尔搅拌，在125℃下干燥几小时，然后在482.2℃下煅烧2小时。所得到的催化剂含有12％的MoO_3、2.5％的NiO和2.25％的P_2O_5。

[0090] 浸渍催化剂具有孔径分布，其具有215Å的中值孔径、0.738cm^3/g的孔体积和136m^2/g的表面积。仅有孔总数的1.1％在于超过1000Å的孔径分布，并且少于0.5％的在

于大于5000Å的孔。

[0091] 该实施例证明了浸渍Mo和Ni催化剂的制备。催化剂C含有与催化剂A相似的量的NiO以及与催化剂B合并量的NiO和CoO相似的NiO水平。催化剂C的MoO_3含量与催化剂A的相似。

[0092] 表3-催化剂C的性质

[0093]

性质 煅烧温度	482 ℃ (900 °F)
MoO_3	12.1
NiO	3.45
P_2O_5	2.25
Hg 孔径分布（埃）	百分比
< 70	1.2
70-100	0.6
100-130	1.7
130-150	2.5
150-180	11.0
180-200	14.8
200-240	51.5
240-300	11.6
300-350	1.4
350-450	1.0
450-600	0.8
600-1000	0.8
1000-3000	0.9
3000-5000	0
>5000	
<100	1.8

[0094]

> 100 -150	4.2
>350	3.5
>150 - 300	88.9
>300	4.9
总孔体积，cc/g	0.637
中值孔径，Å	216.5

[0095] 实施例IV

[0096] 该实施例IV描述了测试实施例I、II和III中所述的催化剂中所用的方法。该方法提供了具有显著硫浓度的给料的处理，以产生具有降低的硫浓度的产物。给料还包含显著的镍和钒浓度。

[0097] 将催化剂装入1.5875cm(5/8英寸)ID乘以127cm(50英寸)的不锈钢管反应器中。该管式反应器配备有放入0.635cm(1/4英寸)热电偶套管中的热电偶，所述热电偶套管同心地插入催化剂床中，并且反应器管固定在132cm(52英寸)长的5-区炉中，基于来自热电偶的信号，分别控制每个区。

[0098] 通过在环境压力下以1.5LHSV的速率将5体积%H_2S和95体积%H_2的气体混合物加入反应器中来活化催化剂床，同时以38℃(100℉)/hr的速率递增地将反应器温度提高至204℃(400℉)。将催化剂床维持在204℃(400℉)两小时，然后以38℃(100℉)/hr的速率递增地将温度提高至315℃(600℉)的温度，将其保持一小时，接着再次以24℃(75℉)/hr的速率将温度递增地提高至371℃(700℉)的温度，将其保持两小时，然后将催化剂床温度冷却至环境温度。然后用1900psig的纯氢将催化剂床加压，并且以38℃(100℉)/hr的速率递增地将催化剂床温度提高至204℃(400℉)。然后将反应器装载给料，同时将反应器的温度保持在204℃(400℉)一小时。然后以10℃(50℉)/hr的速率递增地将催化剂床温度提高至371℃(700℉)，从该点开始运行。

[0099] 装入反应器中的给料是中东久沸渣油。通过ASTM Method D7169测定的给料的蒸馏性质在表4中示出。给料的其他性质在表5中示出。

[0100] 表4-中东久沸渣油的蒸馏

[0101]

重量%	温度(℉)
IBP	522.0
10	721.0
20	806.0
30	871.0
40	932.0
50	999.0
60	1074.0
70	1159.0
80	1260.0
90	1343.0
FBP	1351.0

[0102] 表5-给料的其他性质

[0103]

H(重量%)	11.01
C(重量%)	84.07
O(重量%)	0.085
N(重量%)	0.260

S(重量%)	4.575
Ni(ppm)	20.6
V(ppm)	70.0
M(ppm)	90.6
BN(ppm)	734
MCR	12.1
1000F+	49.1
C7沥青	5.5
密度	0.9819@60℉
P-值	2.8
粘度	6067
c5-沥青	12.1

[0104] 将给料连同氢气一起加入反应器中。将反应器维持在1900psig的压力下，并将给料以一定速率加入反应器中，以便提供1.00hr^{-1}的液时空速(LHSV)，并且以4,000SCF/bbl的比率加入氢气。将反应器的温度设定在371℃(700℉)。

[0105] 该方法提供了具有显著浓度的硫、金属(Ni和V)和Conradson碳的给料的处理。在进行这些反应时，将反应器温度保持恒定并监控硫含量。随着运行时间从时间0增至一个月，本发明催化剂的活性提高。对照的共同研糊催化剂和浸渍催化剂两者的活性都随着时间降低。处理约一个月后，对于硫的去除，本发明的催化剂呈现出接近运行开始时活性两倍的活性，而浸渍催化剂失去了大约一半的初始活性。

[0106] 以下表6说明了使用本发明催化剂的自活化现象。尽管仅对硫去除活性观察到了自活化现象，但对其他转化活性，如Conradon碳残渣的去除，观察到了所导致的有益活性效果。

[0107] 表6-运行开始时和运行大约一个月时的催化剂转化活性

[0108]

监测的性质	催化剂 A		催化剂 C		催化剂 B	
	150 hrs	650 hrs	150 hrs	650 hrs	150 hrs	650 hrs
	转化，重量%					
硫	53.3%	64.2	70.9	55.5	53.3	40.7
MCR	NA	33.9	NA	28.8	NA	18.4

[0109] 图1中示出了对于催化剂A、催化剂B和催化剂C中的每一种，脱硫速率常数与催化剂时龄函数关系的标绘图。催化剂B和催化剂C各自的速率常数最初在高水平开始，但随着使用或时龄，观察到两种催化剂各自的速率常数下降。然而，尽管本发明的催化剂A最初开始时具有较低的速率常数，其可能是由于其低浓度的镍引起的，但随着使用或时龄，速率常数提高。这种自活化的现象是出乎预料的，因为大部分现有技术的催化剂的活性趋于随着使用而降低。

[0110] 图2还显示了呈现出自活化特征的催化剂A，其HDS活性随着使用时间而提高。另一方面，对照催化剂C(浸渍催化剂)的HDS活性具有较高的初始HDS活性，但其随着使用时间下降。

[0111] 图3示出从使用本发明的催化剂A和对照催化剂C对残渣给料加氢脱硫中获得的液体产物的硫含量与催化剂时龄函数关系的对照标绘图。这些数据进一步证明了本发明催化剂的自活化现象。

[0112] 实施例V

[0113] 该实施例描述了催化剂D的制备，其代表本发明催化剂的一个实施方案，并且还示出关于可商购的浸渍镍/钼催化剂的信息。

[0114] 催化剂D

[0115] 通过以下方法来制得催化剂D：首先在Muller混合机中混合2100重量份的氧化铝、63.17重量份的通过加热溶解于85.04重量份去离子水中的硝酸镍($Ni(NO_3)_2$)、217.05重量份的三氧化钼(MoO_3)粉末和900重量份的粉碎的Ni/Mo/P加氢处理催化剂，连同130重量份69.9％的浓硝酸和30份商业挤出助剂。在混合过程中，将总计3222.9重量份的水加入这些组分中。将组分混合约30分钟。混合物具有4.12的pH和55.21重量％的LOI。然后使用1.3mm三叶型模头挤出混合物，以形成1.3三叶型挤出颗粒。然后将挤出颗粒在100℃温度的空气中干燥几小时的时间。

[0116] 将干燥挤出颗粒在788℃(1450℉)温度的空气中煅烧约两小时的时间。最终的煅烧混合物含有2.2重量％的镍金属(2.8重量％，作为NiO)和7.9％的钼金属(11.9重量％，作为MoO_3)，82.6重量％的氧化铝和0.7％的磷。

[0117] 以下表1示出了干燥且煅烧的挤出颗粒的特定性质。如从表1中示出的煅烧挤出物的孔性质可以看出，具有大于350埃(Å)的孔径的大孔含有的总孔体积的百分比小于20％，至少1％的孔体积包含于具有大于1000 Å直径的孔，并且包含于具有70-250 Å范围内的孔径的孔的总孔体积的百分比高于90％。中值孔径至少大于115 Å并且小于155 Å。

[0118] 表1-催化剂A的性质

[0119]

性质 煅烧温度	788℃ （1450 ℉）
MoO_3	11.85
NiO	2.75
范围	孔体积 - cc/g
70-100	4.76
100-130	35.96
130-150	26.26
150-200	19.04
200-240	3.53
240-300	3.00
300-350	1.23
350-450	1.59
450-600	1.23
600-1000	1.06
1000-5000	1.23
>5000	0.88
<70	0.18
总孔体积，cc/g	0.66
中值孔径，Å	124

[0120] 催化剂E

[0121] 催化剂E是可商购的由Criterion Catalyst Company销售的成品镍/钼/磷催化剂。该催化剂在氧化铝载体上包括镍、钼和磷。该催化剂是与本发明的共同研糊催化剂相反的浸渍催化剂。催化剂E含有19.3%的MoO_3、4.62%的NiO和4.7%的P_2O_5。

[0122] 实施例VI

[0123] 该实施例示出了以上实施例V中所描述的催化剂D(本发明)和催化剂E的Raman谱，以及测定Raman谱的步骤。

[0124] 通过在玛瑙研钵中用杵棒分别碾碎0.25g的每种催化剂样品，并且研磨5分钟直至样品达到一致的细粉，从而制得用于Raman谱的本发明和对照催化剂的样品。然后使用13mm红外压丸机，将均质的样品压成丸剂。在Chromex Sentinel II光纤Raman光谱仪上获得Raman谱。对样品使用40mW在785nm下激发光谱，使用10秒暴露时间和20次共添加(co-added)扫描。扫描前后在视觉上检查样品，以寻找任何激光损伤的证据。

[0125] 表7.对于本发明的催化剂D和对照催化剂E观察到的Raman峰位置

[0126]

峰编号	催化剂 E (cm^{-1})	催化剂 D (cm^{-1})
1	108	107
2	142	138
3	216	217
4		356
5	368	380
6		566
7	833	
8		848
9		899
10	907	
11	955	954
12	985	986
13	1051	

[0127] 催化剂D和催化剂E各自的Raman谱显示于图4中。图4中示出的Raman谱涵盖了对于本发明和对照催化剂各自的Raman谱的约200cm^{-1}至约2100cm^{-1}的频率范围。

[0128] 注意到本发明催化剂D的Raman谱呈现出对照催化剂E没有表现出来的特定Raman谱带，由此使其成为区别于对照催化剂E的Raman谱的特征性Raman谱。例如，本发明的催化剂在566.4cm^{-1}、848.3cm^{-1}和898.9cm^{-1}呈现出Raman峰，而对照催化剂在这些频率没有呈现出Raman峰。

[0129] 与对照催化剂相比，本发明催化剂的Raman谱表明本发明的催化剂在900cm^{-1}800cm^{-1}的范围内Mo＝O拉伸模式的不同分布，具有在848cm^{-1}和899cm^{-1}处显示出Mo＝O谱带的Raman谱，意味着催化剂的MoO_6组分更有序的环境和较少的扭曲。566cm^{-1}处的不对称的MoO_3弯曲对于本发明的催化剂也更突出。

[0130] Raman谱中的这些差异证明了本发明的催化剂是优于对照催化剂，并且特别是优于浸渍型催化剂的独特催化剂。通过本文中所述的提高的催化性能进一步证明了本发明催

化剂的独特性。

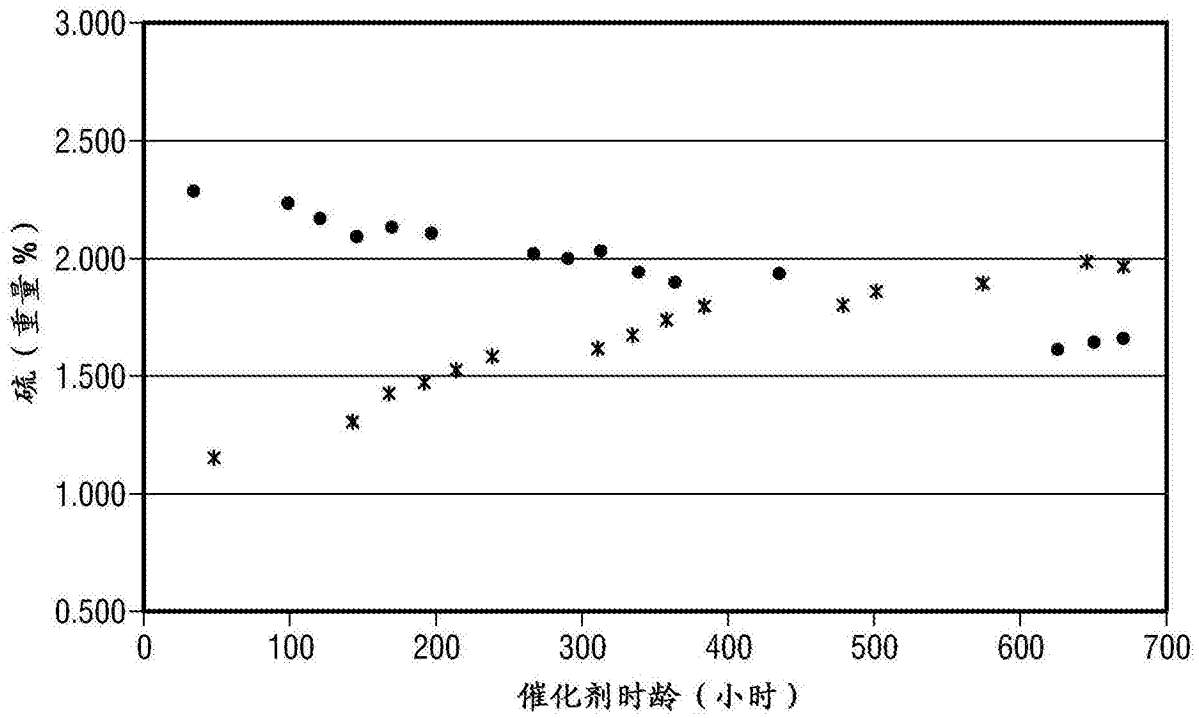

3.000
2.500
2.000
1.500
1.000
0.500
硫（重量%）
0
100
200
300
400
500
600
700
催化剂时龄（小时）

图1

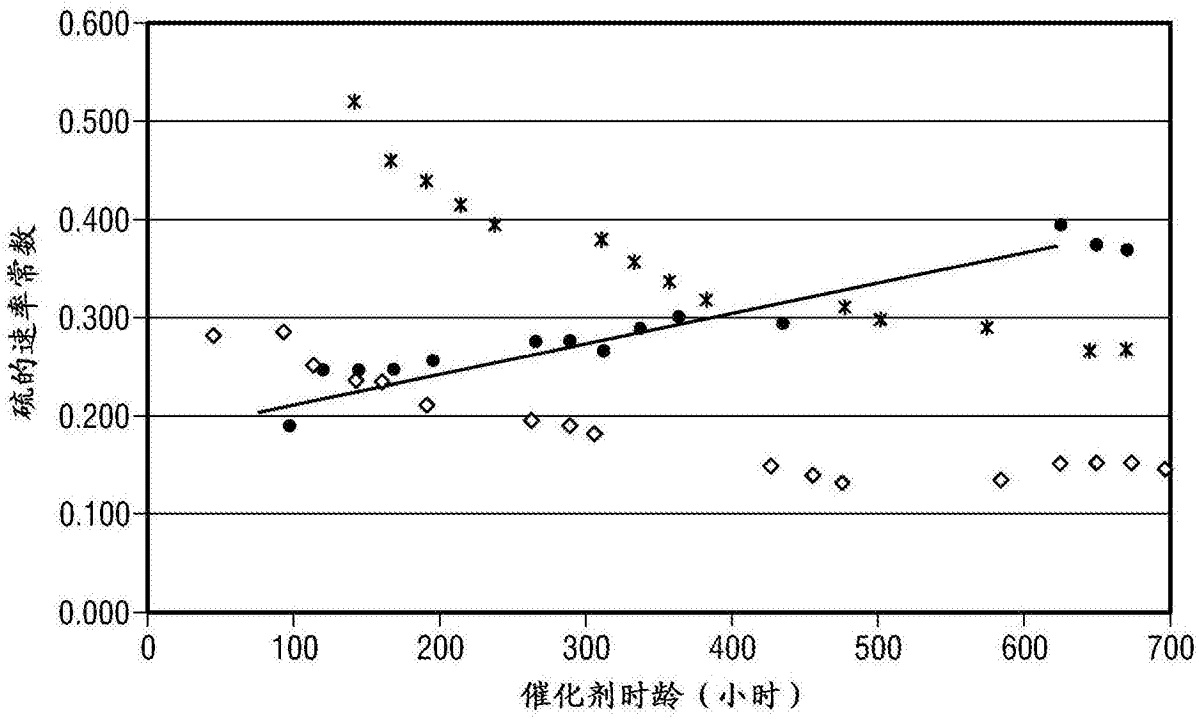

0.600
0.500
0.400
0.300
0.200
0.100
0.000
硫的速率常数
0
100
200
300
400
500
600
700
催化剂时龄（小时）

图2

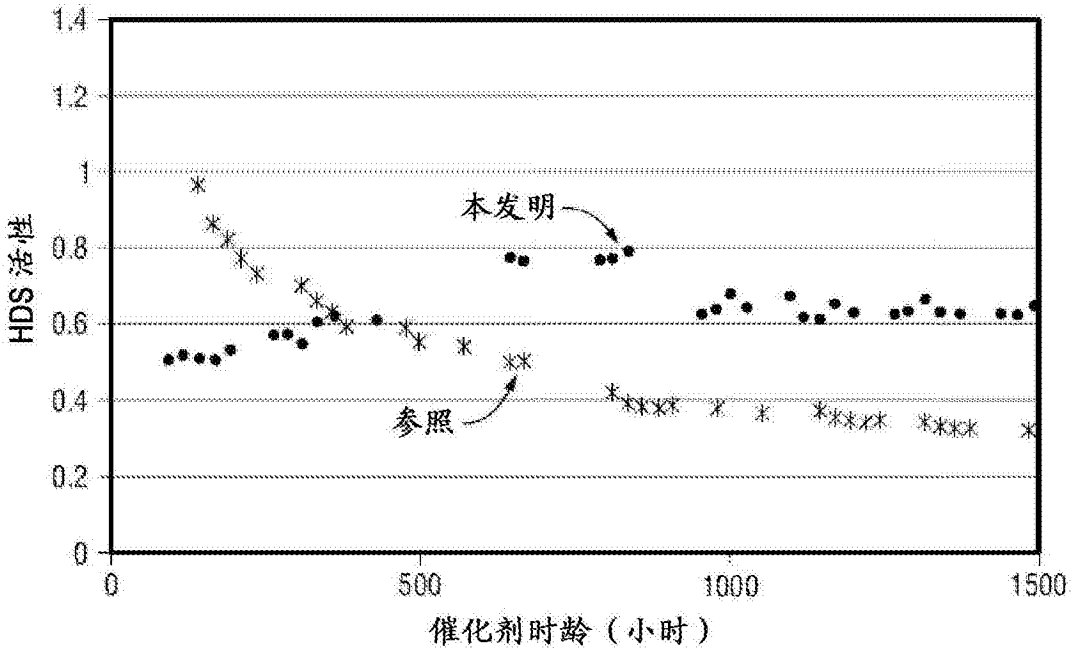

1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
HDS 活性
本发明
参照
0
500
1000
1500
催化剂时龄（小时）

图3

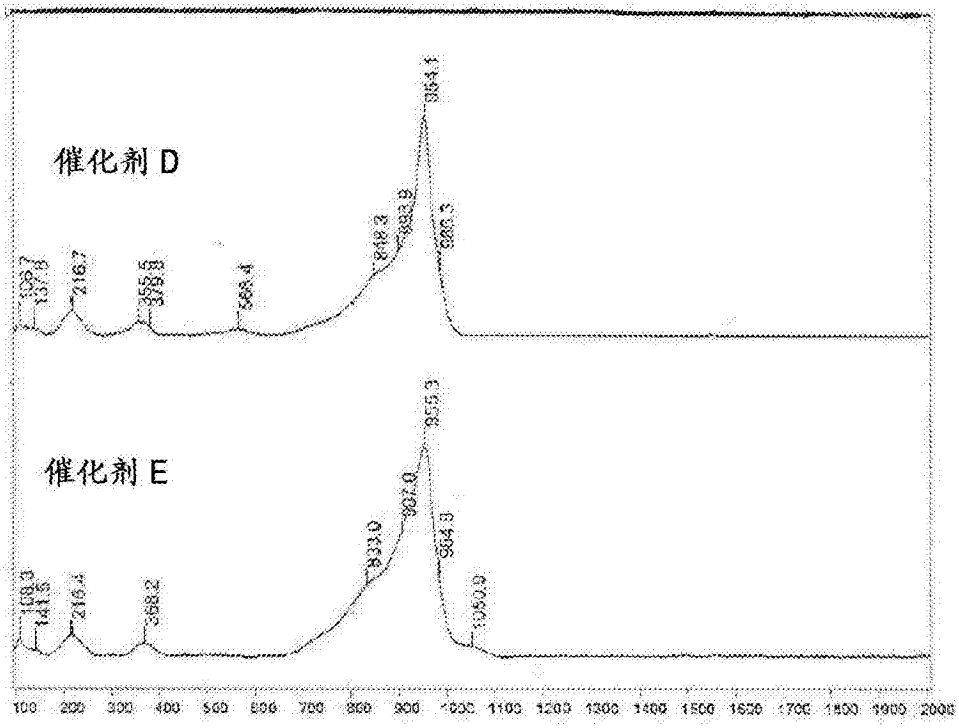

催化剂 D
催化剂 E

图4