



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102740967 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 01

(21) 申请号 201080061802. 3

(22) 申请日 2010. 11. 08

(30) 优先权数据

2010-008216 2010. 01. 18 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 07. 18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2010/069840 2010. 11. 08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/086750 JA 2011. 07. 21

(73) 专利权人 吉坤日矿日石能源株式会社

地址 日本东京都

专利权人 一般财团法人石油能源技术中心

(72) 发明人 木村信治 岩波睦修 佐原涉

今野聪一郎

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

B01J 23/94(2006. 01)

B01J 38/12(2006. 01)

C10G 45/08(2006. 01)

(56) 对比文件

Sergio L. Gonzaacute

lez-Corteacute

s. Comparing the hydrodesulfurization reaction of thiophene on γ -Al₂O₃ supported CoMo, NiMo and NiW sulfide catalysts. 《React Kinet Catal Lett》. 2009, 第 97 卷 131-139.

审查员 李翼

权利要求书1页 说明书15页 附图3页

(54) 发明名称

再生氢化处理用催化剂

(57) 摘要

本发明涉及一种再生氢化处理用催化剂,其特征在于,其为将在包含铝氧化物的无机载体上负载钼和选自元素周期表第 8~10 族金属中的至少 1 种而得到的、用于处理石油馏分的氢化处理用催化剂进行再生而成的再生氢化处理用催化剂,其残留碳含量为 0. 15 质量% 以上且 3. 0 质量% 以下,在 X 射线衍射光谱中,钼复合金属氧化物的峰强度相对于基准峰为 0. 60 以上且 1. 10 以下,并且在由 X 射线吸收精细结构分析的扩展 X 射线吸收精细结构光谱所得到的径向分布曲线中,来源于残留硫峰的 Mo-S 键的峰强度相对于基准峰为 0. 10 以上且 0. 60 以下。

CN 102740967 B

1. 一种再生氢化处理用催化剂,其特征在于,其为将在包含铝氧化物的无机载体上负载钼和选自元素周期表第8~10族金属中的至少1种而得到的、用于处理石油馏分的氢化处理用催化剂进行再生而成的再生氢化处理用催化剂,

其残留碳含量为0.15质量%以上且3.0质量%以下,

在X射线衍射光谱中,钼复合金属氧化物的峰强度相对于基准峰为0.60以上且1.10以下,并且

在由X射线吸收精细结构分析的扩展X射线吸收精细结构光谱所得到的径向分布曲线中,来源于残留硫峰的Mo-S键的峰强度相对于基准峰为0.10以上且0.60以下。

2. 一种再生氢化处理用催化剂,其特征在于,其为将在包含铝氧化物的无机载体上负载钼和选自元素周期表第8~10族金属中的至少1种而得到的、用于处理石油馏分的氢化处理用催化剂进行再生而成的再生氢化处理用催化剂,

其残留碳含量为0.15质量%以上且3.0质量%以下,

在X射线衍射光谱中,钼复合金属氧化物的峰强度相对于基准峰为0.60以上且1.10以下,且

在X射线吸收精细结构分析的X射线吸收近边结构光谱中,MoO₃的比例为77%以上且99%以下。

3. 一种石油制品的制造方法,其特征在于,使用权利要求1或2所述的再生氢化处理用催化剂进行石油馏分的氢化处理。

4. 根据权利要求3所述的石油制品的制造方法,其特征在于,所述石油馏分的氢化处理条件为氢分压3~13MPa、LHSV0.05~5h⁻¹、反应温度200℃~410℃、氢/油比100~8000SCF/BBL、作为原料油使用的所述石油馏分的沸点为130℃以上且700℃以下的范围。

再生氢化处理用催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及用于处理石油馏分的、具有优异催化性能的再生氢化处理用催化剂。

背景技术

[0002] 原油中以杂质的形式包含含硫化合物、含氮化合物、含氧化合物等,对于经由蒸馏等工序由原油而得到的石油馏分,通过使各馏分在氢的存在下与具有氢化活性的催化剂接触的、被称为氢化处理的工序,来降低这些杂质的含量。特别是降低含硫化合物的含量的脱硫已广为人知。最近从降低环境负担的观点出发,对石油制品中的以含硫化合物为首的前述杂质的含量的限制、降低的要求变得越发严格,被称为所谓“无硫”(“sulfur-free”)的石油制品被大量生产。

[0003] 前述石油馏分的氢化处理中使用的氢化处理用催化剂在使用一定时间后由于焦炭、硫成分的沉积等而活性降低,因此进行更换。特别是在要求上述“无硫”后,在煤油、轻油、减压轻油等石油馏分的氢化处理设备中,要求高的氢化处理能力。其结果是,催化剂更换频率增大,结果导致催化剂成本的上升、催化剂废弃量的增加。

[0004] 作为其对策,在这些设备中,部分使用将使用后的氢化处理用催化剂进行再生处理而得到的再生催化剂(例如参照专利文献 1、2)。

[0005] 现有专利技术

[0006] 专利技术

[0007] 专利文献 1: 日本特开昭 52-68890 号公报

[0008] 专利文献 2: 日本特开平 5-123586 号公报

[0009] 发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 在再生催化剂的使用中,如果即使多次重复氢化处理和再生处理也可以维持氢化处理用催化剂的活性,则再生的氢化处理用催化剂(以下称为“再生氢化处理用催化剂”或简称“再生催化剂”。)的使用的优点变得更大。但是,在使用后的氢化处理用催化剂(以下,称为“使用后的氢化处理用催化剂”或简称为“使用后的催化剂”。)的再生处理中,从作为氢化处理用催化剂的活性降低的原因之一焦炭沉积等的观点出发,即使活性恢复,再生处理本身有时也会使催化剂的活性降低。另外,再生后的催化剂活性根据催化剂再生前的使用历程、再生处理方法等而异,因而再生催化剂、特别是多次再生后的再生催化剂不一定是稳定且具有充分活性的。另外,有时需要根据使用后的催化剂的历程等来选择再生处理的条件。并且,在将再生处理后的催化剂填充入氢化处理设备内开始运行氢化处理后,如果判明其活性低,则需要降低原料油的处理速度等、成为大问题。

[0012] 本发明是用于解决上述课题而进行的,其目的在于,提供可体现优异的脱硫活性的再生催化剂,以及使用了该再生催化剂的石油制品的制造方法。

[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 为了解决上述课题,本发明提供以下再生氢化处理用催化剂:一种再生氢化处理

用催化剂,其特征在于,其为将在包含铝氧化物的无机载体上负载钼和选自元素周期表第8~10族金属中的至少1种而得到的、用于处理石油馏分的氢化处理用催化剂进行再生而成的再生氢化处理用催化剂,其残留碳含量为0.15质量%以上且3.0质量%以下,在X射线衍射光谱中,钼复合金属氧化物的峰强度相对于基准峰为0.60以上且1.10以下,并且,在由X射线吸收精细结构分析(XAFS, X-ray Absorption Fine Structure)的扩展X射线吸收精细结构(EXAFS, Extended X-ray Absorption Fine Structure)光谱所得到的径向分布曲线中,来源于残留硫峰的Mo-S键的峰强度相对于基准峰为0.10以上且0.60以下;以及,一种再生氢化处理用催化剂,其特征在于,其为将在包含铝氧化物的无机载体上负载钼和选自元素周期表第8~10族金属中的至少1种而得到的、用于处理石油馏分的氢化处理用催化剂进行再生而成的再生氢化处理用催化剂,其残留碳含量为0.15质量%以上且3.0质量%以下,在X射线衍射光谱中,钼复合金属氧化物的峰强度相对于基准峰为0.60以上且1.10以下,并且在X射线吸收精细结构分析的X射线吸收近边结构(XANES, X-ray Absorption Near-Edge Structure)光谱中,MoO₃的比例为77%以上且99%以下。

[0015] 本发明还提供一种石油制品的制造方法,其特征在于,使用上述本发明的再生氢化处理用催化剂进行石油馏分的氢化处理。

[0016] 在该石油制品的制造方法中,优选的是,石油馏分的氢化处理条件为氢分压3~13MPa、LHSV0.05~5h⁻¹、反应温度200℃~410℃、氢/油比100~8000SCF/BBL、作为原料油使用的石油馏分的沸点为130℃以上且700℃以下的范围。

[0017] 发明的效果

[0018] 本发明起到以下效果:可在石油制品的制造中实现使用了具有充分活性且廉价的再生催化剂的实用性高的制造工艺,在削减成本、降低废弃物排出量、石油馏分的氢化处理的效率化等方面非常有用。

[0019] 附图说明

[0020] 图1为说明有无复合氧化物的判定方法的图。

[0021] 图2为说明XAFS测定方法的图。

[0022] 图3为说明Mo-S键强度的判定方法的图。

[0023] 图4为说明MoO₃比例的判定方法的图。

具体实施方式

[0024] 以下,针对本发明的优选实施方式进行详细地说明。

[0025] (氢化处理用催化剂)

[0026] 与本发明的再生氢化处理用催化剂相对应的、未使用的氢化处理用催化剂(以下,称为“未使用催化剂”)含有选自元素周期表第8~10族金属中的至少1种和钼(以下,也将其统称为“活性金属”)。作为前述元素周期表第8~10族金属,优选铁、钴、镍,更优选钴、镍,特别优选钴。元素周期表第8~10族金属和钼可分别单独使用,也可以将2种以上混合使用。作为这些金属的组合,具体而言,优选使用钼-钴、钼-镍、钼-钴-镍等。需要说明的是,在这里的元素周期表是指按照国际纯粹-应用化学联合会(IUPAC)规定的长周期型的元素周期表。

[0027] 上述未使用的催化剂是将上述活性金属负载于含铝氧化物的无机载体上而成的

催化剂。作为含铝氧化物的无机载体的优选例,可以列举出氧化铝、氧化铝-二氧化硅、氧化铝-氧化硼、氧化铝-二氧化钛、氧化铝-氧化锆、氧化铝-氧化镁、氧化铝-二氧化硅-氧化锆、氧化铝-二氧化硅-二氧化钛或将各种沸石、海泡石、蒙脱石等各种粘土矿物等多孔性无机化合物添加到氧化铝上而成的载体等,其中特别优选氧化铝。

[0028] 上述未使用的催化剂优选为在含铝氧化物的无机载体上负载以催化剂总质量为基准计 10~30 质量 % 的氧化物形式的钨和 1~7 质量 % 的氧化物形式的选自元素周期表第 8~10 族金属中的至少 1 种(例如钴和 / 或镍)而得到的催化剂。

[0029] 将前述活性金属负载在前述无机载体上时使用的活性金属物种的前体没有限定,可使用该金属的无机盐、有机金属化合物等,优选使用水溶性的无机盐。在负载工序中优选使用这些金属前体的溶液、优选水溶液来进行负载。作为负载操作优选采用例如浸渍法、含浸法、共沉淀法等公知的方法。

[0030] 负载有活性金属前体的载体在干燥后、优选在氧气的存在下进行焙烧,从而将金属物种暂时制备成氧化物。进而优选在进行石油馏分的氢化处理之前,通过被称为预备硫化的硫化处理将活性金属制备成硫化物。

[0031] (氢化处理工序)

[0032] 在石油馏分的氢化处理工序中,优选在氢化处理反应之前,将填充在该设备中的催化剂通过被称为预备硫化的利用硫化合物的催化剂的处理,从而将活性金属物种制备成金属硫化物。

[0033] 作为预备硫化的条件,没有特别限定,优选在石油馏分的氢化处理中使用的原料油中添加硫化合物,使其在温度 200~380℃、LHSV $1\sim 2\text{h}^{-1}$ 、压力与氢化处理运行时相同、处理时间 48 小时以上的条件下与前述再生催化剂连续接触。作为在前述原料油中添加的硫化合物,没有限定,优选二甲基二硫(DMDS)、硫化氢等,这些物质优选相对于原料油以原料油的质量基准计添加 1 质量 % 左右。

[0034] 石油馏分的氢化处理工序中的运行条件没有特别限定,为了维持催化剂的活性金属物种为硫化物的状态,可以在原料油中添加少量 DMDS 等硫化合物,但通常可以通过原料油中已经含有的硫化合物来维持硫化物的状态,因此优选不特别添加硫化合物。

[0035] 氢化处理工序中的反应器入口的氢分压优选为 3~13MPa,更优选为 3.5~12MPa,特别优选为 4~11MPa。氢分压不足 3MPa 时,存在催化剂上的焦炭生成变得激烈、催化剂寿命变短的倾向。另一方面,氢分压超过 13MPa 时,有反应器、外围设备等的建设费用上升,从而丧失经济性的可能。

[0036] 氢化处理工序中的 LHSV (liquid hourly space velocity 液时空速)可以在优选为 0.05~5 h^{-1} ,更优选为 0.1~4.5 h^{-1} ,特别优选为 0.2~4 h^{-1} 的范围内进行。LHSV 不足 0.05 h^{-1} 时,有反应器的建设费变得过大、丧失经济性的可能。另一方面,LHSV 超过 5 h^{-1} 时,有原料油的氢化处理无法充分达成的可能。

[0037] 氢化处理工序中的氢化反应温度优选为 200℃~410℃,更优选为 220℃~400℃,特别优选为 250℃~395℃。反应温度低于 200℃时,存在无法充分达成原料油的氢化处理的倾向。另一方面,反应温度高于 410℃时,由于作为副产物的气体成分的产生增加,目标精制油的收率降低,因此不优选。

[0038] 前述氢化处理工序中的氢 / 油比可以在优选为 100~8000SCF/BBL、更优选为

120~7000SCF/BBL、特别优选为 150~6000SCF/BBL 的范围下进行。氢 / 油比不足 100SCF/BBL 时,存在反应器出口的催化剂上的焦炭生成加重、催化剂寿命变短的倾向。另一方面,氢 / 油比超过 8000SCF/BBL 时,有再循环压缩机的建设费变得过大、丧失经济性的可能。

[0039] 前述氢化处理工序中的反应形式没有特别限定,通常可以选自固定床、移动床等各种工艺,优选固定床。另外,反应器优选为塔状。

[0040] 作为供给于石油馏分的氢化处理的原料油,使用蒸馏试验中的馏出温度(沸点)在优选为 130~700℃的范围、进一步优选为 140~680℃的范围、特别优选为 150~660℃的范围内的原料油。使用馏出温度低于 130℃的原料油时,氢化处理反应变为气相下的反应,存在上述的催化剂无法充分发挥性能的倾向。另一方面,使用馏出温度高于 700℃的原料油时,原料油中所含的重金属等使催化剂中毒的中毒物的含量变大,上述催化剂的寿命大幅降低。作为原料油使用的石油馏分的其他性状没有特别限定,作为代表性的性状,15℃下的密度为 0.8200~0.9700g/cm³、硫含量为 1.0~4.0 质量 %。

[0041] 硫含量是指按照 JIS K 2541-1992 中规定的“原油和石油制品 - 硫成分试验方法”的“6. 放射线式激发法”而测定的硫含量。另外,蒸馏试验是指按照 JIS K 2254 中规定的“石油制品 - 蒸馏试验方法”的“6. 减压法蒸馏试验方法”进行的试验。15℃中的密度是指按照 JIS K 2249 中规定的“原油和石油制品 - 密度试验方法和密度 / 质量 / 容量换算表”的“5. 振动式密度试验方法”进行的试验。

[0042] (再生处理工序)

[0043] 在制造再生催化剂时,进行再生处理的设备没有特别限定,优选在与石油馏分的氢化处理设备不同的设备中进行。即,不以石油馏分的氢化处理设备的反应器中填充有催化剂的状态直接进行再生处理,而优选从反应器中取出催化剂,将取出的催化剂移动至用于再生处理的设备中,通过该设备进行再生处理。

[0044] 用于进行使用后的催化剂的再生处理的方式没有限定,优选由以下工序按照该顺序而构成的方式:通过筛分从使用后的催化剂中除去微粉化的催化剂、根据情况除催化剂以外的填料等的工序;除去附着在使用后的催化剂上的油分的工序(脱油工序);除去在使用后的催化剂上沉积的焦炭、硫成分等的工序(再生工序)。

[0045] 其中,脱油工序优选采用在实际上不存在氧的气氛下、例如在氮气气氛下,通过将使用后的催化剂加热至 200~400℃左右的温度从而使油分挥散的方法等。另外,脱油工序可以基于用轻质的烃类洗涤油分的方法、或者基于通过汽蒸(steaming)除去油分等的方法。

[0046] 前述再生工序优选采用以下方法:在分子状氧存在的气氛下,例如在空气中,特别是在空气流中将使用后的催化剂加热至 250~700℃,优选加热至 320~550℃,进一步优选加热至 330~450℃,特别优选加热至 340~400℃的温度,从而将沉积的焦炭、硫成分等氧化并除去。加热温度低于前述下限温度时,存在以下倾向:焦炭、硫成分等使催化剂活性降低的物质的除去无法有效率的进行,钼硫化物的 Mo-S 键强度的减少程度小,钼氧化物的比例小等。另一方面,加热温度超过前述上限温度时,存在以下倾向:催化剂中的活性金属形成复合金属氧化物、发生凝聚等,所得到的再生催化剂的活性降低。

[0047] 进而,前述再生工序中的温度优选为上述的温度范围,且为由下述那样求出的规定的温度范围。

[0048] 即,优选的是,所述规定的温度范围为 T1-30℃以上且 T2+30℃以下的温度范围,

所述 T1、T2 如下定义：对使用后的氢化处理用催化剂进行差热分析，将在 100℃ 以上且 600℃ 以下的测定温度范围内的差示热量换算成电动势的差，在将该换算后的值用温度进行 2 次微分时的最小极值及第 2 小极值之中，将对应低温侧的极值的温度设为 T1，并将对应高温侧的极值的温度设为 T2。通过将再生处理的温度设为上述规定的温度范围，可以容易地用使用后的催化剂将硫化物状态的活性金属恢复为氧化物的状态，且使堆积在催化剂上的焦炭完全燃烧而被除去，从而可以更高度地防止再生催化剂的活性的降低。

[0049] 进而，上述温度范围的下限优选为 T1-20℃ 以上，特别优选为 T1-10℃ 以上，上述温度范围的上限优选为 T2+20℃ 以下，特别优选为 T2+10℃ 以下。

[0050] 前述再生处理的时间优选为 0.5 小时以上，更优选为 2 小时以上，进一步优选为 2.5 小时以上，特别优选为 3 小时以上。处理时间不足 0.5 小时时，存在焦炭、硫成分等使催化剂活性降低的物质的除去无法有效率的进行的倾向。

[0051] (再生催化剂)

[0052] 在所述再生工序中得到的再生催化剂中所包含的残留碳量以再生催化剂的质量基准计，下限优选为 0.15 质量 % 以上，进一步优选为 0.4 质量 % 以上，特别优选为 0.5 质量 % 以上，上限优选为 3.0 质量 % 以下，进一步优选为 2.5 质量 % 以下，特别优选为 2.0 质量 % 以下。低于 0.15 质量 % 时，存在受到再生工序中的热历程而发生活性金属的凝聚等、再生催化剂的活性降低的倾向。另一方面，超过 3.0 质量 % 时，存在碳堵塞催化剂的活性位点而导致再生催化剂的活性降低的倾向。需要说明的是，本说明书中的“残留碳”是指将使用后的氢化处理用催化剂再生处理后在该再生催化剂中残留的碳(焦炭)，再生氢化处理用催化剂中的残留碳量按照 JIS M 8819 中规定的“石炭类和焦炭类 - 利用机器分析装置的元素分析方法”来进行测定。

[0053] 另外，在通过对再生催化剂实施 X 射线衍射分析而得到的光谱中，来源于包含选自元素周期表第 8~10 族金属中的至少 1 种和钼的钼复合金属氧化物的峰强度相对于基准峰的下限为 0.60 以上，进一步优选为 0.70 以上，特别优选为 0.75 以上，上限优选为 1.10 以下，进一步优选为 0.90 以下，特别优选为 0.85 以下。不足 0.60 时，再生催化剂的氧化变得不充分，再生催化剂的活性降低，另一方面，超过 1.10 时，发生钼复合氧化物的凝聚，再生催化剂的活性降低，因此不优选。

[0054] 进而，在由通过对再生催化剂实施 X 射线吸收精细结构分析而得到的光谱的扩展 X 射线吸收精细结构领域得到的径向分布曲线中，来源于残留硫的 Mo-S 键强度相对于基准峰的下限为 0.10 以上，优选为 0.12 以上，进一步优选为 0.15 以上，上限为 0.60 以下，优选为 0.50 以下。不足 0.10 时，钼的氧化物发生结构变化，再生催化剂的活性降低，而超过 0.60 时，发生钼的硫化化合物的凝聚，再生催化剂的活性降低，因此不优选。

[0055] 另外，对再生催化剂实施 X 射线吸收精细结构分析，对 X 射线吸收近边结构领域中得到的光谱进行解析而得到的 MoO₃ 的比例的下限为 77% 以上，优选为 80% 以上，进一步优选为 85% 以上，上限为 99% 以下，优选为 95% 以下。不足 77% 时，发生钼的硫化化合物的凝聚，再生催化剂的活性降低，而超过 99% 时，发生钼的氧化物的结构变化，再生催化剂的活性降低，因此不优选。

[0056] (再生催化剂的评价方法)

[0057] 以下，基于图 1~4 对再生催化剂的评价方法进行说明。

[0058] 图 1 为针对某试样进行 X 射线衍射 (XRD) 分析的结果。

[0059] 该 X 射线衍射图中,关注可由前述再生工序所得到的该催化剂中包含的活性金属物种设想的、归属于钼复合金属氧化物的 $2\theta = 26.5 \pm 2^\circ$ 的 X 射线衍射 (XRD) 峰,根据该峰强度 (CPS; 每秒计数, Counts Per Second) 对基准峰 $2\theta = 66.8 \pm 2^\circ$ 的比,判定有无前述复合金属氧化物。

[0060] 有无该峰的判定优选按照以下的基准进行。即,将再生催化剂的 XRD 图中的 $2\theta = 13 \sim 16^\circ$ 的范围内的最小强度点设为 I,将 $2\theta = 69 \sim 73^\circ$ 的范围内的最小强度点设为 II,并将连接这 2 点时的直线设为基线,将作为基准峰的 $2\theta = 66.8 \pm 2^\circ$ 处显现的 Al_2O_3 的最大强度点设为 Ha,将来源于复合金属氧化物的峰 $2\theta = 26.5 \pm 2^\circ$ 的最大强度点设为 Hm 时, Hm/Ha 的值为钼复合金属氧化物相对于基准峰的峰强度。

[0061] XRD 分析的典型条件如下所示。

[0062] X 射线源 :CuK α

[0063] 发散狭缝 : $1/2^\circ$

[0064] 接收狭缝 :0.15mm

[0065] 散射狭缝 : $1/2^\circ$

[0066] 2θ : $10 \sim 90^\circ$

[0067] 布宽 : 0.02°

[0068] 管压 :50kV

[0069] 管流 :200mA

[0070] 使用单色器

[0071] 扫描模式 :连续扫描

[0072] 扫描速度 : 1° / 分钟

[0073] 图 2 为针对某试样进行 X 射线吸收精细结构分析 (XAFS, X-ray Absorption Fine Structure) 的结果。

[0074] 在该 XAFS 光谱中,在所述再生工序中所得到的该催化剂的扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS, Extended X-ray Absorption Fine Structure) 领域是指能量比 X 射线吸收率相对于照射 X 射线能量发生急剧变化的领域 (吸收端) 更高侧的领域,通过对该领域进行傅立叶变换,可得到图 3 所示的 EXAFS 径向分布曲线。通过该 EXAFS 径向分布曲线,可得到与测定对象原子的周围的结构相关的信息。

[0075] XAFS 分析是将由电子加速器发生的放射光所包含的 X 射线、或者与其相当的 X 射线进行能量变化,照射至分析对象物质,并根据将该物质的 X 射线吸收率对 X 射线能量进行作图而得到的吸收光谱来分析该物质的结构的方法。

[0076] 在图 3 所示的 EXAFS 径向分布曲线中,关注再生催化剂所包含的活性金属中的钼 (Mo K 吸收端),进行 XAFS 测定。在针对所取得的光谱的 EXAFS 领域进行傅立叶变换而得到的径向分布曲线中,关注归属于来源于残留硫的钼原子 - 硫原子键的原子间距离 $0.20\text{nm} \pm 0.01$ 的峰的强度 (Mo-S 键强度),根据该峰强度与基准峰原子间距离 $0.13\text{nm} \pm 0.01$ 的比进行 Mo-S 的键强度的判定。该峰的判定优选按照以下的基准进行。即用 XAFS 分析软件 REX2000 (Rigaku Corporation 制造) 从由 XAFS 测定所得到的再生氢化处理用催化剂的光谱中提取 EXAFS 领域,进行傅立叶变换,从而得到 EXAFS 径向分布曲线。

[0077] 在该 EXAFS 径向分布曲线中,将起因于残留硫成分的 Mo-S 的键来源的峰设为原子间距离 $0.20\text{nm} \pm 0.01$ 的最大强度点 Hs,将基准峰设为 Mo-O 的键来源的原子间距离 $0.13\text{nm} \pm 0.01$ 的最大强度点 Ho 时, Hs/Ho 的值为 Mo-S 键的相对于基准峰的峰强度。

[0078] 需要说明的是,将由实施该 XAFS 分析而取得的光谱的扩展 X 射线吸收精细结构领域得到的径向分布曲线中的峰的强度设为其峰高。另外,关于求出峰高时的基线的获取方法等、数据解析的详细情况,使用 XAFS 分析集成软件 REX2000 (Rigaku Corporation) 按照“X 射线吸收分光法 -XAFS 及其应用 - 太田俊明编, IPC Corporation 发行(2002), 57~61 页”所述的方法进行解析。

[0079] 本发明的再生催化剂的 XAFS 分析通过以下的方法而实施。

[0080] X 射线源 :连续 X 射线

[0081] 分光晶体 :Si (311)

[0082] 光束尺寸 : $1\text{mm} \times 2\text{mm}$

[0083] 检测器 :电离箱

[0084] 测定气氛 :大气

[0085] 保压时间 :1 秒

[0086] 测定范围 :Mo K 吸收端 ($19974.0 \sim 20074.0\text{eV}$)

[0087] 数据解析(傅立叶变换)程序 :REX2000 (Rigaku Corporation 制造)

[0088] 在图 2 的 XAFS 光谱中,在前述再生工序中所得到的再生催化剂的 X 射线吸收近边结构(XANES, X-ray Absorption Near-Edge Structure)领域是指相对于照射 X 射线能量、X 射线吸收率急剧变化的领域(吸收端),通过对该领域所得到的光谱进行解析,可得到图 4 所示的 XANES 光谱。通过该 XANES 光谱,可得到与测定对象原子的化学状态相关的信息。

[0089] 在图 4 所示的 XANES 光谱中,关注再生催化剂所包含的活性金属的钼(Mo K 吸收端),进行 XAFS 测定。在所取得的 XANES 领域光谱中,使用按照该相同条件测定的基准试样 MoO_3 和 MoS_2 进行图像拟合,从而判定 MoO_3 的比例。该光谱的判定优选按照以下的基准进行。即用 XAFS 解析软件 REX2000 (Rigaku Corporation 制)从 XAFS 测定所得到的再生氢化处理用催化剂的光谱中提取 XANES 光谱,使用在与再生催化剂相同的条件下测定的 MoO_3 和 MoS_2 ,并将上述解析软件的图像拟合范围设定为 $19990\text{eV} \sim 20050\text{eV}$ 时,相对于 MoO_3 和 MoS_2 的总计的 MoO_3 的比例为 MoO_3 的比例。

[0090] 需要说明的是,实施该 XAFS 分析而取得的光谱的解析使用 XAFS 分析集成软件 REX2000 (Rigaku Corporation),关于计算钼氧化物的比例时的基线的获取方法等、数据解析的详细情况,使用 XAFS 分析集成软件 REX2000 (Rigaku Corporation) 按照“X 射线吸收分光法 -XAFS 及其应用 - 太田俊明编, IPC Corporation 发行(2002), 78~79 页”所述的方法和 XAFS 分析集成软件 REX2000 (Rigaku Corporation) 操作说明书 51~59 页进行解析。

[0091] 本发明的再生催化剂中的 XAFS 分析与上述的分析条件相同,故此省略。

[0092] 认为未使用的催化剂(新催化剂)的活性根据其制造者、制造单位等而异,因此使用了氢化处理用催化剂后进行再生处理而得到的再生催化剂的活性通过对应的未使用的催化剂的活性基准下的相对活性来评价是妥当的。因此,通过由下述公式定义的比活性来评价再生催化剂的活性。

[0093] 比活性 = 再生催化剂的脱硫速度常数 / 未使用的催化剂的脱硫速度常数

[0094] (再生催化剂的使用方法)

[0095] 本发明的再生催化剂可作为上述石油馏分的氢化处理工序的催化剂单独使用,也可与未使用催化剂层叠后使用。与未使用催化剂层叠使用时,对再生催化剂的比例没有特别限定,从减少催化剂废弃量、催化剂交换时的催化剂的分离难易度等观点考虑,优选相对于未使用催化剂 100 为 80 以上(质量比),更优选为 120 以上(质量比)。

[0096] 实施例

[0097] 接下来通过实施例和比较例对本发明进行进一步详细的说明,但本发明不受这些例子的任何限定。

[0098] [实施例 1]

[0099] (再生催化剂)

[0100] 如表 1 所示,准备在煤油的氢化处理设备中使用了 2 年时间的、使用后的氢化处理用催化剂,其为将作为活性金属的钼和钴负载于氧化铝载体上而成的催化剂。量取 5mg 该使用后的氢化处理用催化剂到铂制皿中,放置在差热分析装置(Rigaku Corporation 制造、Thermo Plus2Series/TG8110)中,在空气流量 100ml/分钟下将试样以 10°C/分钟从室温升温至 700°C 进行差热分析。接着,用上述的方法由差热分析结果计算 T1、T2,结果可知 T1 = 250°C、T2 = 400°C。然后,将该使用后的氢化处理用催化剂如表 1 所记载那样,以 350°C (T1+100°C、T2-50°C) 进行 4 小时再生处理,得到再生催化剂 1。

[0101] (再生催化剂的残留碳的分析)

[0102] 针对再生催化剂 1 进行了残留碳量的测定。分析操作的详细情况如上所述,将结果示于表 1。

[0103] (再生催化剂的 XRD 分析)

[0104] 粉碎少量再生催化剂 1,进行了 XRD 分析。分析操作的详细情况如上所述。将分析的结果、归属于由作为活性金属的钼和钴形成的、作为复合氧化物的 CoMoO_4 的 $2\theta =$ 约 26.5° 的衍射峰强度(Hm)对归属于氧化铝的 $2\theta =$ 约 66.8° 的衍射峰强度(Ha)的比的计算结果示于表 1。

[0105] (基于再生催化剂的 XAFS 分析的 EXAFS 领域的分析)

[0106] 将再生催化剂 1 和与再生催化剂 1 相对应的使用后的催化剂分别少量粉碎后,压片成型制成颗粒状,进行了 XAFS 分析。分析步骤的详细情况如上所述。由得到的径向分布曲线分别求出 Hs 和 Ho,计算峰强度比(Hs/Ho)并将其结果示于表 1。

[0107] (基于再生催化剂的 XAFS 分析的 XANES 领域的分析)

[0108] 将再生催化剂 1 和与再生催化剂 1 相对应的未使用的催化剂和使用后的催化剂分别少量粉碎后,压片成型制成颗粒状,进行了 XAFS 分析。分析步骤的详细情况如上所述。由再生催化剂 1 得到的吸收端光谱合成 MoO_3 和 MoS_2 的光谱,计算 MoO_3 的比例并将其结果示于表 1。

[0109] (氢化处理反应)

[0110] 向固定床连续流通式反应装置中填充前述进行了再生处理的再生催化剂 1,进行了催化剂的预备硫化。向具有表 1 记载的性状的相当于煤油的馏分中添加以该馏分的质量基准计为 1 质量%的 DMS,将其连续 48 小时地供给于前述催化剂。然后,以具有表 1 记载的性状的相当于煤油的馏分作为原料油,按照表 1 记载的条件进行了氢化处理反应。由生

成油中的硫成分含量求出脱硫速度常数。另外,使用与再生催化剂 1 相对应的未使用的催化剂进行同样的反应,求出脱硫速度常数,由它们计算再生催化剂 1 的比活性。将结果示于表 1。

[0111] [实施例 2]

[0112] (再生催化剂)

[0113] 如表 1 所记载的那样,准备在煤油的氢化处理设备中使用了 2 年时间的、使用后的氢化处理用催化剂,其为将作为活性金属的钼和钴负载于氧化铝载体上而成的催化剂。与实施例 1 同样地进行差热分析,计算 T1、T2,其结果, T1=260℃、T2=410℃。然后,将使用后的氢化处理用催化剂如表 1 所记载的那样,以 300℃ (T1+40℃、T2-110℃)进行 4 小时再生处理,得到再生催化剂 2。

[0114] (再生催化剂的残留碳的分析)

[0115] 针对再生催化剂 2 进行了残留碳量的测定。分析操作的详细情况如上所述,将结果示于表 1。

[0116] (再生催化剂的 XRD 分析)

[0117] 粉碎少量再生催化剂 2,进行了 XRD 分析。分析操作的详细情况如上所述。将分析的结果、归属于由作为活性金属的钼和钴形成的、作为复合氧化物的 CoMoO_4 的 $2\theta =$ 约 26.5° 的衍射峰强度(Hm)对归属于氧化铝的 $2\theta =$ 约 66.8° 的衍射峰强度(Ha)的比的计算结果示于表 1。

[0118] (基于再生催化剂的 XAFS 分析的 EXAFS 领域的分析)

[0119] 将再生催化剂 1 和与再生催化剂 1 相对应的使用后的催化剂分别少量粉碎后,压片成型制成颗粒状,进行了 XAFS 分析。分析步骤的详细情况如上所述。由得到的径向分布曲线分别求出 Hs 和 Ho,计算峰强度比(Hs/Ho)并将其结果示于表 1。

[0120] (基于再生催化剂的 XAFS 分析的 XANES 领域的分析)

[0121] 将再生催化剂 2 和与再生催化剂 2 相对应的未使用的催化剂和使用后的催化剂分别少量粉碎后,压片成型制成颗粒状,进行了 XAFS 分析。分析步骤的详细情况如上所述。由再生催化剂 2 得到的吸收端光谱合成 MoO_3 和 MoS_2 的光谱,计算 MoO_3 的比例并将其结果示于表 1。

[0122] (氢化处理反应)

[0123] 使用具有表 1 所记载的性状的相当于轻油的馏分作为原料,并设为表 1 所记载的条件,除此以外通过与实施例 1 同样的操作进行了氢化处理反应。将比活性的结果示于表 1。

[0124] [实施例 3]

[0125] (再生催化剂)

[0126] 如表 1 所记载的那样,准备在减压轻油的氢化处理设备中使用了 1 年时间的、使用后的氢化处理用催化剂,其为将作为活性金属的钼和钴负载于氧化铝载体上而成的催化剂。与实施例 1 同样地进行差热分析,计算 T1、T2,其结果, T1=310℃、T2=460℃然后,将使用后的氢化处理用催化剂如表 1 所记载的那样,以 450℃ (T1+140℃、T2-10℃)进行 0.5 小时再生处理,得到再生催化剂 3。

[0127] (再生催化剂的残留碳的分析)

[0128] 针对再生催化剂 3 进行了残留碳量的测定。分析操作的详细情况如上所述,将结果示于表 1。

[0129] (再生催化剂的 XRD 分析)

[0130] 粉碎少量再生催化剂 3,进行了 XRD 分析。分析操作的详细情况如上所述。将分析的结果、归属于由作为活性金属钼和钴形成的、作为复合氧化物的 CoMoO_4 的 $2\theta =$ 约 26.5° 的衍射峰强度(Hm)对归属于氧化铝的 $2\theta =$ 约 66.8° 的衍射峰强度(Ha)的比的计算结果示于表 1。

[0131] (基于再生催化剂的 XAFS 分析的 EXAFS 领域的分析)

[0132] 将再生催化剂 3 和与再生催化剂 3 相对应的使用后的催化剂分别少量粉碎后,压片成型制成颗粒状,进行了 XAFS 分析。分析步骤的详细情况如上所述。由得到的径向分布曲线分别求出 Hs 和 Ho,计算峰强度比(Hs/Ho)并将其结果示于表 1。

[0133] (基于再生催化剂的 XAFS 分析的 XANES 领域的分析)

[0134] 将再生催化剂 3 和与再生催化剂 3 相对应的未使用的催化剂和使用后的催化剂分别少量粉碎后,压片成型制成颗粒状,进行了 XAFS 分析。分析步骤的详细情况如上所述。由再生催化剂 3 中得到的吸收端光谱合成 MoO_3 和 MoS_2 的光谱,计算 MoO_3 的比例并将其结果示于表 1。

[0135] (氢化处理反应)

[0136] 使用具有表 1 所记载的性状的相当于减压轻油的馏分作为原料,并设为表 1 所记载的条件,除此以外通过与实施例 1 同样的操作进行了氢化处理反应。将比活性的结果示于表 1。

[0137] [实施例 4]

[0138] (再生催化剂)

[0139] 如表 1 所记载的那样,准备在轻油的氢化处理设备中使用了 1 年时间的、使用后的氢化处理用催化剂,其为将作为活性金属的钼和钴负载于氧化铝载体上而成的催化剂。与实施例 1 同样地进行差热分析,计算 T1、T2,其结果, $T1=360^\circ\text{C}$ 、 $T2=390^\circ\text{C}$ 。然后,将使用后的氢化处理用催化剂如表 1 所记载的那样,以 400°C ($T1+40^\circ\text{C}$ 、 $T2+10^\circ\text{C}$) 进行 4 小时再生处理,得到再生催化剂 4。

[0140] (再生催化剂的残留碳的分析)

[0141] 针对再生催化剂 4 进行了残留碳量的测定。分析操作的详细情况如上所述,将结果示于表 1。

[0142] (再生催化剂的 XRD 分析)

[0143] 粉碎少量再生催化剂 4,进行了 XRD 分析。分析操作的详细情况如上所述。将分析的结果、归属于由作为活性金属的钼和钴形成的、作为复合氧化物的 CoMoO_4 的 $2\theta =$ 约 26.5° 的衍射峰强度(Hm)对归属于氧化铝的 $2\theta =$ 约 66.8° 的衍射峰强度(Ha)的比的计算结果示于表 1。

[0144] (基于再生催化剂的 XAFS 分析的 EXAFS 领域的分析)

[0145] 将再生催化剂 4 和与再生催化剂 4 相对应的使用后的催化剂分别少量粉碎后,压片成型制成颗粒状,进行了 XAFS 分析。分析步骤的详细情况如上所述。由得到的径向分布曲线分别求出 Hs 和 Ho,计算峰强度比(Hs/Ho)并将其结果示于表 1。

[0146] (基于再生催化剂的 XAFS 分析的 XANES 领域的分析)

[0147] 将再生催化剂 4 和与再生催化剂 4 相对应的未使用的催化剂和使用后的催化剂分别少量粉碎后,压片成型制成颗粒状,进行了 XAFS 分析。分析步骤的详细情况如上所述。由再生催化剂 4 得到的吸收端光谱合成 MoO_3 和 MoS_2 的光谱,计算 MoO_3 的比例并将其结果示于表 1。

[0148] (氢化处理反应)

[0149] 使用具有表 1 所记载的性状的相当于轻油的馏分作为原料,并设为表 1 所记载的条件,除此以外通过与实施例 1 同样的操作进行了氢化处理反应。将比活性的结果示于表 1。

[0150] [比较例 1]

[0151] (再生催化剂)

[0152] 如表 1 所记载的那样,准备在煤油的氢化处理设备中使用了 2 年时间的、使用后的氢化处理用催化剂,其为将作为活性金属的钼和钴负载于氧化铝载体上而成的催化剂。与实施例 1 同样地进行差热分析计算 T1、T2,其结果,T1=250°C、T2=310°C。然后,将使用后的氢化处理用催化剂如表 1 所记载的那样,以 350°C (T1+100°C、T2+40°C) 进行 10 小时再生处理,得到再生催化剂 5。

[0153] (再生催化剂的残留碳的分析)

[0154] 针对再生催化剂 5 进行了残留碳量的测定。分析操作的详细情况如上所述,将结果示于表 1。

[0155] (再生催化剂的 XRD 分析)

[0156] 粉碎少量再生催化剂 5,进行了 XRD 分析。分析操作的详细情况如上所述。将分析的结果、归属于由作为活性金属的钼和钴形成的、作为复合氧化物的 CoMoO_4 的 $2\theta =$ 约 26.5° 的衍射峰强度(Hm)对归属于氧化铝的 $2\theta =$ 约 66.8° 的衍射峰强度(Ha)的比的计算结果示于表 1。

[0157] (基于再生催化剂的 XAFS 分析的 EXAFS 领域的分析)

[0158] 将再生催化剂 5 和与再生催化剂 5 相对应的使用后的催化剂分别少量粉碎后,压片成型制成颗粒状,进行了 XAFS 分析。分析步骤的详细情况如上所述。由得到的径向分布曲线分别求出 Hs 和 Ho,计算峰强度比(Hs/Ho)并将其结果示于表 1。

[0159] (基于再生催化剂的 XAFS 分析的 XANES 领域的分析)

[0160] 将再生催化剂 5 和与再生催化剂 5 相对应的未使用的催化剂和使用后的催化剂分别少量粉碎后,压片成型制成颗粒状,进行了 XAFS 分析。分析步骤的详细情况如上所述。由再生催化剂 5 得到的吸收端光谱合成 MoO_3 和 MoS_2 的光谱,计算 MoO_3 的比例 并将其结果示于表 1。

[0161] (氢化处理反应)

[0162] 使用具有表 1 所记载的性状的相当于煤油的馏分作为原料,并设为表 1 所记载的条件,除此以外通过与实施例 1 同样的操作进行了氢化处理反应。将比活性的结果示于表 1。

[0163] [比较例 2]

[0164] (再生催化剂)

[0165] 如表 1 所记载的那样,准备在轻油的氢化处理设备中使用了 2 年时间的、使用后的氢化处理用催化剂,其为将作为活性金属的钼和钴负载于氧化铝载体上而成的催化剂。与实施例 1 同样地进行差热分析,计算 T1、T2,其结果, T1=310°C、T2=410°C。然后,将使用后的氢化处理用催化剂如表 1 所记载的那样,以 200°C (T1-110°C、T2-210°C) 进行 5 小时再生处理,得到再生催化剂 6。

[0166] (再生催化剂的残留碳的分析)

[0167] 针对再生催化剂 6 进行了残留碳量的测定。分析操作的详细情况如上所述,将结果示于表 1。

[0168] (再生催化剂的 XRD 分析)

[0169] 粉碎少量再生催化剂 6,进行了 XRD 分析。分析操作的详细情况如上所述。将分析的结果、归属于由作为活性金属的钼和钴形成的、作为复合氧化物的 CoMoO_4 的 $2\theta =$ 约 26.5° 的衍射峰强度(Hm)对归属于氧化铝的 $2\theta =$ 约 66.8° 的衍射峰强度(Ha)的比的计算结果示于表 1。

[0170] (基于再生催化剂的 XAFS 分析的 EXAFS 领域的分析)

[0171] 将再生催化剂 6 和与再生催化剂 6 相对应的使用后的催化剂分别少量粉碎后,压片成型制成颗粒状,进行了 XAFS 分析。分析步骤的详细情况如上所述。由得到的径向分布曲线分别求出 Hs 和 Ho,计算峰强度比(Hs/Ho)并将其结果示于表 1。

[0172] (基于再生催化剂的 XAFS 分析的 XANES 领域的分析)

[0173] 将再生催化剂 6 和与再生催化剂 6 相对应的未使用的催化剂和使用后的催化剂分别少量粉碎后,压片成型制成颗粒状,进行了 XAFS 分析。分析步骤的详细情况如上所述。由再生催化剂 6 得到的吸收端光谱合成 MoO_3 和 MoS_2 的光谱,计算 MoO_3 的比例并将其结果示于表 1。

[0174] (氢化处理反应)

[0175] 使用具有表 1 所记载的性状的相当于轻油的馏分作为原料,并设为表 1 所记载的条件,除此以外通过与实施例 1 同样的操作进行了氢化处理反应。将比活性的结果示于表 1。

[0176] [比较例 3]

[0177] (再生催化剂)

[0178] 如表 1 所记载的那样,准备在减压轻油的氢化处理设备中使用了 1 年时间的、使用后的氢化处理用催化剂,其为将作为活性金属的钼和钴负载于氧化铝载体上而成的催化剂。与实施例 1 同样地进行差热分析,计算 T1、T2,其结果, T1=440°C、T2=500°C 然后,将使用后的氢化处理用催化剂如表 1 所记载的那样,以 400°C (T1-40°C、T2-100°C) 进行 4 小时再生处理,得到再生催化剂 7。

[0179] (再生催化剂的残留碳的分析)

[0180] 针对再生催化剂 7 进行了残留碳量的测定。分析操作的详细情况如上所述,将结果示于表 1。

[0181] (再生催化剂的 XRD 分析)

[0182] 粉碎少量再生催化剂 7,进行了 XRD 分析。分析操作的详细情况如上所述。将分析的结果、归属于由作为活性金属的钼和钴形成的、作为复合氧化物的 CoMoO_4 的 $2\theta =$ 约

26.5° 的衍射峰强度(Hm)对归属于氧化铝的 $2\theta =$ 约 66.8° 的衍射峰强度(Ha)的比的计算结果示于表 1。

[0183] (基于再生催化剂的 XAFS 分析的 EXAFS 领域的分析)

[0184] 将再生催化剂 7 和与再生催化剂 7 相对应的使用后的催化剂分别少量粉碎后,压片成型制成颗粒状,进行了 XAFS 分析。分析步骤的详细情况如上所述。由得到的径向分布曲线分别求出 Hs 和 Ho,计算峰强度比(Hs/Ho)并将其结果示于表 1。

[0185] (基于再生催化剂的 XAFS 分析的 XANES 领域的分析)

[0186] 将再生催化剂 7 和与再生催化剂 7 相对应的未使用的催化剂和使用后的催化剂分别少量粉碎后,压片成型制成颗粒状,进行了 XAFS 分析。分析步骤的详细情况如上所述。由再生催化剂 7 得到的吸收端光谱合成 MoO₃ 和 MoS₂ 的光谱,计算 MoO₃ 的比例并将其结果示于表 1。

[0187] (氢化处理反应)

[0188] 使用具有表 1 所记载的性状的相当于减压轻油的馏分作为原料,并设为表 1 所记载的条件,除此以外通过与实施例 1 同样的操作进行了氢化处理反应。比活性的结果示于表 1。

[0189] [比较例 4]

[0190] (再生催化剂)

[0191] 如表 1 所记载的那样,准备在轻油的氢化处理设备中使用 1 年时间的、使用后的氢化处理用催化剂,其为将作为活性金属的钼和钴负载于氧化铝载体上而成的催化剂。与实施例 1 同样地进行差热分析,计算 T1、T2,其结果,T1=310°C、T2=410°C。然后,将使用后的氢化处理用催化剂如表 1 所记载的那样,以 500°C (T1+190°C、T2+90°C)进行 4 小时再生处理,得到再生催化剂 8。

[0192] (再生催化剂的残留碳的分析)

[0193] 针对再生催化剂 8 进行了残留碳量的测定。分析操作的详细情况如上所述,将结果示于表 1。

[0194] (再生催化剂的 XRD 分析)

[0195] 粉碎少量再生催化剂 8,进行了 XRD 分析。分析操作的详细情况如上所述。将分析的结果、归属于由作为活性金属的钼和钴形成的、作为复合氧化物的 CoMoO₄ 的 $2\theta =$ 约 26.5° 的衍射峰强度(Hm)与归属于氧化铝的 $2\theta =$ 约 66.8° 的衍射峰强度(Ha)的比的计算结果示于表 1。

[0196] (基于再生催化剂的 XAFS 分析的 EXAFS 领域的分析)

[0197] 将再生催化剂 8 和与再生催化剂 8 相对应的使用后的催化剂分别少量粉碎后,压片成型制成颗粒状,进行了 XAFS 分析。分析步骤的详细情况如上所述。由得到的径向分布曲线分别求出 Hs 和 Ho,计算峰强度比(Hs/Ho)并将其结果示于表 1。

[0198] (基于再生催化剂的 XAFS 分析的 XANES 领域的分析)

[0199] 将再生催化剂 8 和与再生催化剂 8 相对应的未使用的催化剂和使用后的催化剂分别少量粉碎后,压片成型制成颗粒状,进行了 XAFS 分析。分析步骤的详细情况如上所述。由再生催化剂 8 得到的吸收端光谱合成 MoO₃ 和 MoS₂ 的光谱,计算 MoO₃ 的比例并将其结果示于表 1。

[0200] (氢化处理反应)

[0201] 使用具有表 1 所记载的性状的相当于轻油的馏分作为原料,并设为表 1 所记载的条件,除此以外通过与实施例 1 同样的操作进行了氢化处理反应。将比活性的结果示于表 1。

[0202] [表 1]

[0203]

		实施例				比较例			
		1	2	3	4	1	2	3	4
催化剂	催化剂名称	再生催化剂1	再生催化剂2	再生催化剂3	再生催化剂4	再生催化剂5	再生催化剂6	再生催化剂7	再生催化剂8
	使用了催化剂的氢化处理设备	煤油处理设备	轻油处理设备	减压轻油处理设备	轻油处理设备	煤油处理设备	轻油处理设备	减压轻油处理设备	轻油处理设备
	使用时间(年)	2	2	1	1	2	2	1	1
	残留碳量(质量%)	1.5	1.8	1.0	0.2	0.10	4.0	0.10	0.08
	XRD的峰强度比Hm/Ha	0.83	0.85	1.09	0.95	0.80	0.59	1.43	1.75
	EXAFS径向分布曲线的峰强度比Hs/Ho	0.16	0.38	0.17	0.19	0.09	0.71	0.17	0.04
	XANES吸收端光谱的比率MoO ₃ (%)	93	87	90	98	94	70	99	100
再生条件	T1(°C)	250	260	310	360	250	310	440	310
	T2(°C)	400	410	460	390	310	410	500	410
	再生工序的温度(°C)	350 (T1+100) (T2-50)	300 (T1+40) (T2-110)	450 (T1+140) (T2-10)	400 (T1+40) (T2+10)	350 (T1+100) (T2+40)	200 (T1-110) (T2-210)	400 (T1-40) (T2-100)	500 (T1+190) (T2+90)
	再生时间(h)	4	4	0.5	4	10	5	4	4
氢化处理条件	原料油名称	原料油1	原料油2	原料油3	原料油2	原料油1	原料油2	原料油3	原料油2
	密度(kg/m ³)	799.4	851.6	923.6	851.6	799.4	851.6	923.6	851.6
	初馏点(°C)	152	231	274	231	152	231	274	231
	终馏点(°C)	270	376	635	376	270	376	635	376
	硫成分(质量)%	0.25	1.18	2.16	1.18	0.25	1.18	2.16	1.18
	氢分压(MPa)	3	6	6	6	3	6	6	6
	LHSV(h ⁻¹)	2	1	1	1	2	1	1	1
	氢/油比(SCF/BBL)	700	1000	3000	1000	700	1000	3000	1000
反应温度(°C)	300	380	380	380	300	380	380	380	
比活性 (将未使用的催化剂设为1时的相对值)	0.966	0.978	0.960	0.935	0.898	0.880	0.873	0.853	

[0204] 表1的结果中,针对本发明的再生催化剂、针对再生催化剂的活性,残留碳量、XRD分析和XAFS分析均在适用范围内,从而判定以相对于未使用的催化剂计发挥了相对值为约93%以上的活性(实施例1~4)。另一方面,比较例5~8中,上述分析中一个项目在适用范围外时,任意情况下以相对于未使用的催化剂的相对值计,活性均为约90%以下,活性降低幅度大。

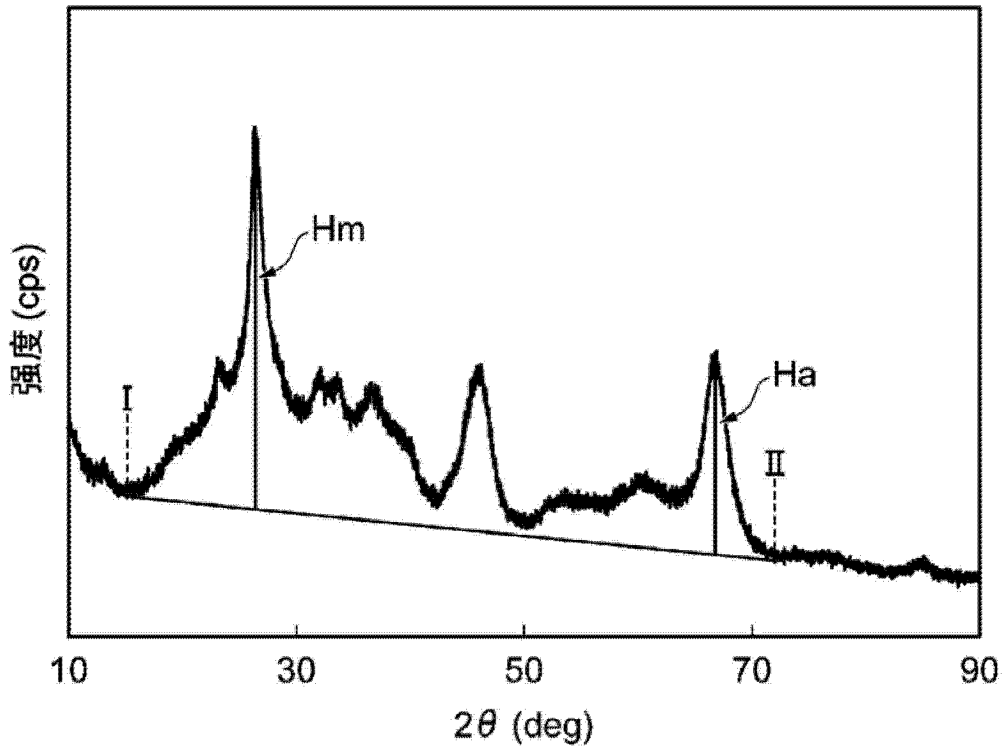


图 1

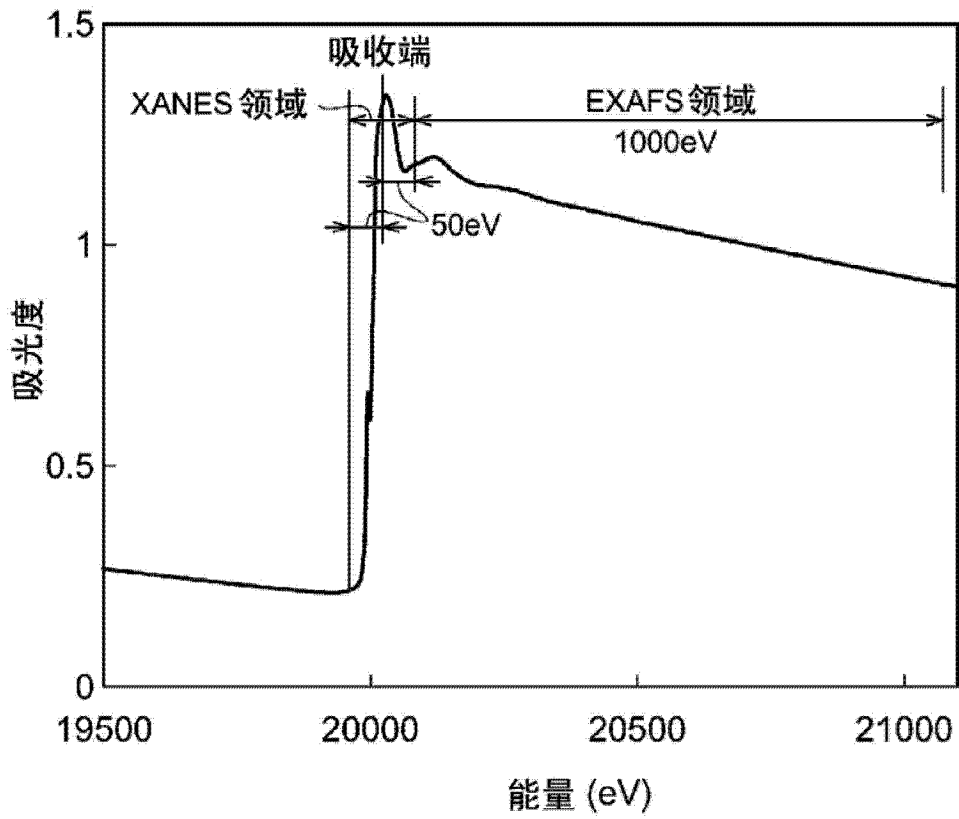


图 2

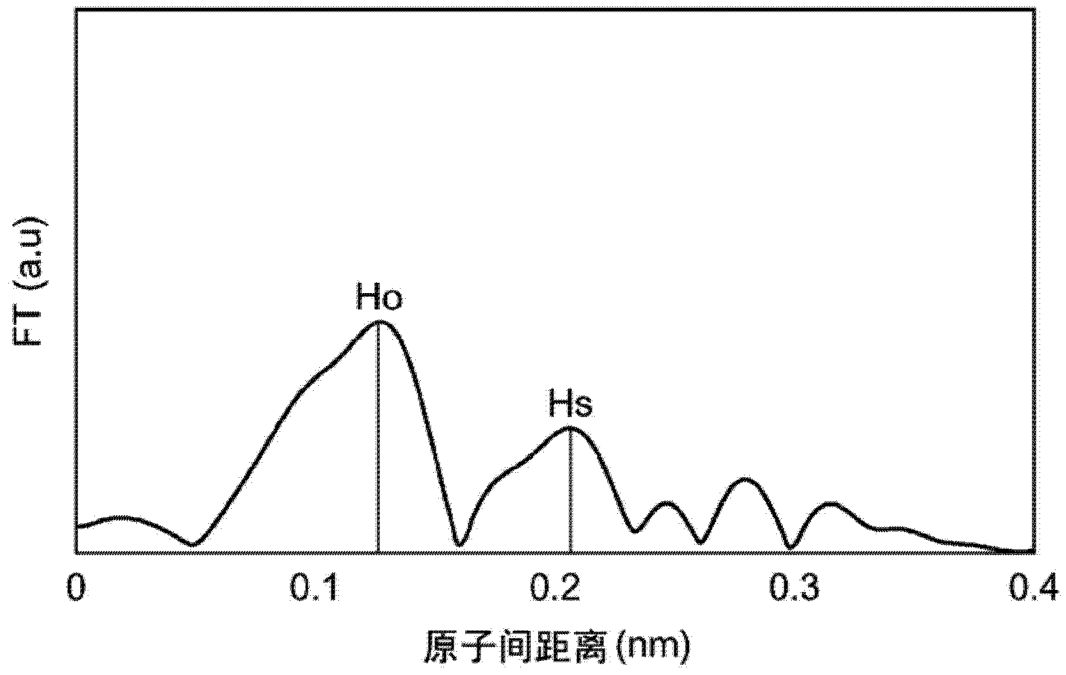


图 3

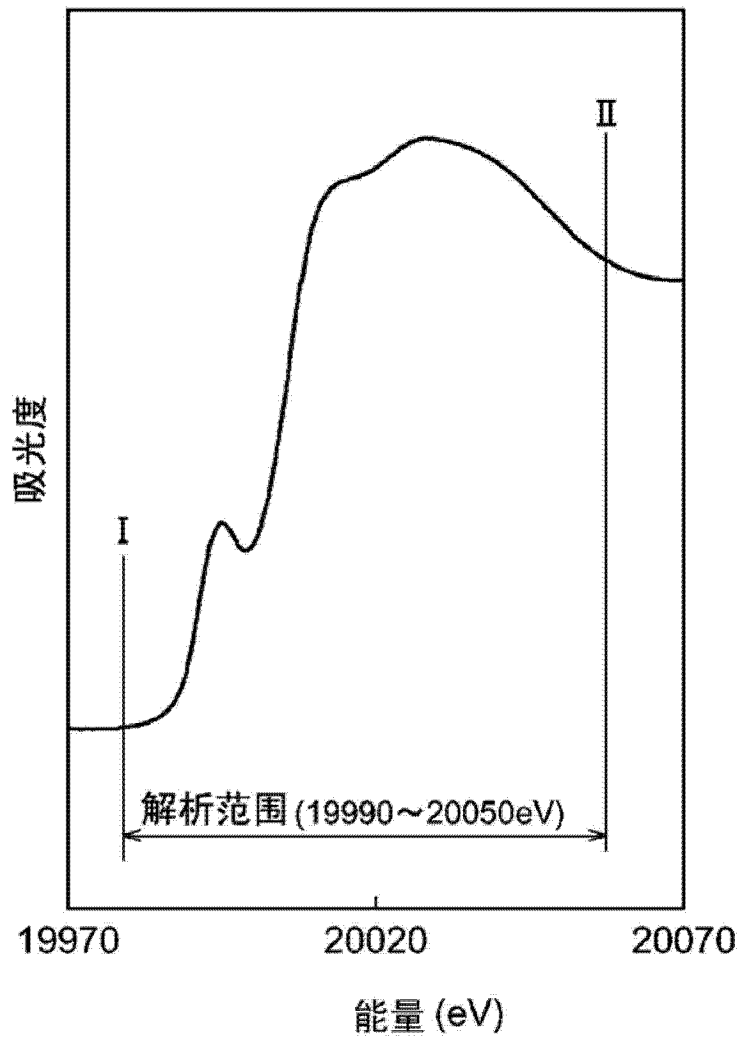


图 4