



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110997144 A

(43)申请公布日 2020.04.10

(21)申请号 201880049578.2

(22)申请日 2018.07.18

(30)优先权数据

62/540,654 2017.08.03 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.01.22

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2018/042692 2018.07.18

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/027678 EN 2019.02.07

(71)申请人 埃克森美孚研究工程公司

地址 美国新泽西州

(72)发明人 斯蒂芬·J·麦卡锡

保罗·波德夏洛

加里·P·施莱歇

蒂莫西·L·希尔伯特

泰克-慕·胡 艾瑞克·D·乔思科

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 王潜 郭国清

(51)Int.Cl.

B01J 38/06(2006.01)

B01J 38/02(2006.01)

B01J 29/04(2006.01)

B01J 29/068(2006.01)

B01J 29/74(2006.01)

B01J 35/00(2006.01)

B01J 37/10(2006.01)

B01J 37/18(2006.01)

B01J 37/00(2006.01)

B01J 29/90(2006.01)

B01J 38/10(2006.01)

C10G 45/00(2006.01)

B01J 8/04(2006.01)

B01J 8/02(2006.01)

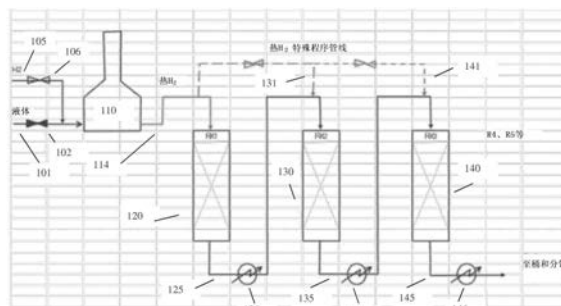
权利要求书2页 说明书15页 附图10页

(54)发明名称

利用含水气流活化硅质载体上的贵金属催化剂

(57)摘要

提供了用于活化负载在硅质载体上的贵金属催化剂的系统和方法。所述活化方法可以包括在50°C或更低的温度下加热所述催化剂期间限制水蒸气压力的量和/或接触所述水蒸气压力的时间。这可以通过将加热的气体同时引入多反应器系统的多个反应器中来实现。用于将加热的气体引入多个反应器的合适的系统可以对应于具有多个加热的氢气管线的系统,所述氢气管线用于将加热的氢气输送到多反应器系统内的多个反应器。



1. 一种用于活化贵金属催化剂的方法,所述方法包括:在包含至少0.7kPa-a的水的气流的存在下加热催化剂,所述催化剂包含0.05wt%至5.0wt%的在包含金属氧化物的载体上的贵金属,所述加热使所述催化剂的温度从40°C或更低的温度升高到50°C或更高的温度,所述金属氧化物中约20mol%或更多(或50mol%或更多)的金属原子包含硅,所述催化剂在所述加热之前包含0.60或更高的分散,加热的所述催化剂包含0.60或更高的分散,所述气流任选地包含氢气、氮气或其组合物。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述载体包含结晶金属氧化物,所述结晶金属氧化物中约50mol%或更多的金属原子包含硅,所述结晶金属氧化物任选地包含沸石、介孔载体材料或其组合物。

3. 根据权利要求中的任一项所述的方法,其中所述载体还包含粘结剂,所述粘结剂任选地包含氧化铝。

4. 根据权利要求中的任一项所述的方法,其中所述载体包含ZSM-48、MCM-41或其组合物。

5. 根据权利要求中的任一项所述的方法,其中所述加热使所述催化剂的温度从30°C或更低的温度升高到50°C或更高的温度。

6. 根据权利要求中的任一项所述的方法,其中接触时间包括从所述加热开始到所述催化剂的温度为50°C的时间,所述接触时间的 $\text{时间} \times \text{水乘积}$ 为40或更小,所述 $\text{时间} \times \text{水乘积}$ 定义为以kPa为单位的 水分压 与以小时为单位的所述接触时间的平方根的乘积。

7. 根据权利要求中的任一项所述的方法,其中所述催化剂包含Pt、Pd或其组合物,或其中所述催化剂包含0.1wt%至1.5wt%的贵金属,或它们的组合。

8. 根据权利要求中的任一项所述的方法,其中所述气流包含3.5kPa-a或更高、或者5.0kPa-a或更高、或者10kPa-a或更高的水;或

其中所述气流包含40kPa-a或更少、或者30kPa-a或更少、或者25kPa-a或更少的水;或它们的组合。

9. 根据权利要求中的任一项所述的方法,其中所述加热包括以每小时15°C或更低、或每小时10°C或更低、或每小时5°C或更低的速率加热所述催化剂。

10. 根据权利要求中的任一项所述的方法,其中所述催化剂在所述加热之前包含1.0wt%或更多的水;或

其中所述催化剂包含在加氢操作反应器的催化剂床中的催化剂;或它们的组合。

11. 根据权利要求中的任一项所述的方法,所述方法还包括:

在包含10.5kPa-a或更少(或者4.0kPa-a或更少)的水的气流的存在下,将所述催化剂从50°C或更高的温度加热到200°C或更低(或者150°C或更低)的温度;和

在包含至少5vol% H_2 和2.0kPa-a或更少(或者1.4kPa-a或更少)的水的还原气流的存在下,将所述催化剂从200°C或更低(或者150°C或更低)的温度加热到200°C至250°C的温度。

12. 一种多反应器反应系统,所述系统包含:

一个或多个加热器,所述一个或多个加热器包含一个或多个加热器入口和一个或多个加热器出口,所述一个或多个加热器入口与含氢气流源流体连通;

多个反应器,所述多个反应器中的至少两个反应器通过所述一个或多个加热器出口中

的至少一个加热器出口与所述含氢气流源间接流体连通,所述至少两个反应器包含一个或多个包含加氢操作催化剂的催化剂床,所述加氢操作催化剂任选地包含贵金属加氢操作催化剂。

13. 根据权利要求12所述的多反应器系统,其中所述加氢操作催化剂包括包含金属氧化物的载体,并且其中

i) 所述金属氧化物中约20mol%或更多的金属原子包含硅,

ii) 所述金属氧化物包含结晶金属氧化物,所述结晶金属氧化物中约50mol%或更多的金属原子包含硅,或

iii) i) 和ii) 的组合。

14. 根据权利要求12或13所述的多反应器系统,其中所述一个或多个加热器中的至少一个加热器还包含加热器进料入口和加热器进料出口,所述多个反应器中的第一反应器与所述加热器进料出口流体连通。

利用含水气流活化硅质载体上的贵金属催化剂

技术领域

[0001] 提供了用于还原和/或硫化包括在硅质载体如沸石载体上的一种或多种贵金属的催化剂的系统和方法。

背景技术

[0002] 贵金属催化剂通常在加氢操作环境中用于多种目的。使用贵金属催化剂的加氢操作的实例包括但不限于加氢裂化工艺、脱蜡工艺和芳烃饱和/加氢精制工艺。用于负载贵金属的催化剂载体材料可以根据工艺的性质而变化。

[0003] 使用贵金属催化剂的困难之一是在催化剂制造时间与加氢操作开始之间维持催化剂的活性。具体来说,在制造贵金属催化剂之后,通常需要将这种催化剂装载到反应器中,然后活化使用。通常的活化程序可包括用于将金属氧化物转化为具有较低氧化数的金属态的还原步骤和/或用于制备金属硫化物的硫化步骤,所述金属硫化物通常被视为加氢操作催化剂的活性形式。

[0004] 美国专利7,407,909描述了贵金属催化剂的异位还原和干法钝化的方法。

发明内容

[0005] 在多个方面,提供了一种用于活化贵金属催化剂的方法。所述方法包括在包含至少0.7kPa-a的水的气流的存在下加热催化剂,所述催化剂包含0.05wt%至5.0wt%的在包含金属氧化物的载体上的贵金属。所述加热可以使所述催化剂的温度从40°C或更低,如30°C或更低的温度升高到50°C或更高的温度。在所述载体中,所述金属氧化物中约20mol%或更多的金属原子可对应于硅。任选地,如果所述载体包括结晶金属氧化物,那么所述结晶金属氧化物中约50mol%或更多的金属原子可对应于硅。结晶金属氧化物的实例包括沸石,如ZSM-48,和介孔结晶氧化物,如MCM-41。所述催化剂在所述加热之前可以具有0.60或更高的分散,并且所述加热的催化剂也可以具有0.60或更高的分散。所述气流任选地可以任选地包括氢气、氮气或其组合物。

[0006] 在一些方面,接触时间可以对应于从所述加热开始到所述催化剂温度为50°C的时间,所述接触时间的时间-水乘积为40或更小,所述时间-水乘积定义为以kPa为单位的水分压与以小时为单位的所述接触时间的平方根的乘积。

[0007] 在一些方面,所述催化剂可以包括Pt、Pd或其组合物。在一些方面,所述催化剂可以包括0.1wt%至1.5wt%的贵金属。

[0008] 在一些方面,所述气流可以包括至多40kPa-a,如3.5kPa-a至40kPa-a的水。在一些方面,例如在所述催化剂(如催化剂床中的加氢操作催化剂)在所述加热之前包括1.0wt%或更多的水的方面,所述气流中的所述水可以对应于从所述催化剂解吸的水。在一些方面,所述加热可以包括以每小时15°C或更低的速率加热所述催化剂。

[0009] 在一些方面,所述方法可以进一步包括在包含10.5kPa-a或更少(或者4.0kPa-a或更少)的水的气流的存在下,将所述催化剂从50°C或更高的温度加热到200°C或更低的温

度。在一些方面,所述方法可以进一步包括在包含至少5vol% H_2 和2.0kPa-a或更少(或者1.4kPa-a或更少)的水的还原气流的存在下,将所述催化剂从200℃或更低的温度加热到200℃至250℃的温度。

[0010] 在多个方面,提供了一种多反应器反应系统。所述系统可以包括一个或多个加热器,所述一个或多个加热器包含一个或多个加热器入口和一个或多个加热器出口。所述一个或多个加热器入口可与含氢气流源流体连通。所述系统可以进一步包括多个反应器。所述多个反应器中的至少两个反应器可以经由所述一个或多个加热器出口中的至少一个加热器出口与所述含氢气流源间接流体连通。任选地,所述至少两个反应器可包括一个或多个包含加氢操作催化剂的催化剂床。所述加氢操作催化剂任选地包含贵金属加氢操作催化剂。

[0011] 在一些方面,所述加氢操作催化剂可包括包含金属氧化物的载体。任选地,所述金属氧化物中约20mol%或更多的金属原子可对应于硅。任选地,所述金属氧化物可以对应于结晶金属氧化物,并且所述结晶金属氧化物中约50mol%或更多的金属原子可以对应于硅。

[0012] 在一些方面,所述一个或多个加热器中的至少一个加热器可以进一步包括加热器进料入口和加热器进料出口,所述多个反应器中的第一反应器与所述加热器进料出口流体连通。

附图说明

[0013] 图1示意性地示出了包括多个反应器和多个加热的氢气管线的反应系统的一个实例。

[0014] 图2示出了包括在硅质载体上的贵金属的多种催化剂的金属分散值,所述催化剂在接触含有多种水分压的气流的同时被加热。

[0015] 图3示出了包括在硅质载体上的贵金属的催化剂的金属分散值,所述催化剂在含有水分压的气流的存在下被还原。

[0016] 图4示出了包括在硅质载体上的贵金属的催化剂的金属分散值,所述催化剂在含有水分压的气流的存在下被还原。

[0017] 图5示出了包括在硅质载体上的贵金属的催化剂的金属分散值,所述催化剂在含有多种水分压的气流的存在下被还原。

[0018] 图6示出了包括在硅质载体上的贵金属的多种催化剂的金属分散值,所述催化剂在接触含有多种水分压的气流的同时以多种加热速率被加热。

[0019] 图7示出了包括在硅质载体上的贵金属的催化剂的金属分散值,所述催化剂在含有水分压的气流的存在下被还原。

[0020] 图8示出了接触含有多种水分压的气流的催化剂的水吸收和解吸的热重分析。

[0021] 图9示出了接触含有多种水分压的气流的催化剂的水吸收和解吸的热重分析。

[0022] 图10示出了包括在硅质载体上的贵金属的催化剂的金属分散值,所述催化剂在含有水分压的气流的存在下被还原。

具体实施方式

[0023] 综述

[0024] 在多个方面,提供了用于活化负载在硅质载体上的贵金属催化剂的系统和方法。已经发现贵金属催化剂对于接触水的耐受性可以根据催化剂的状态而变化。在硅质载体上形成贵金属催化剂后,通常可以在引入反应器之前将催化剂储存。在此储存期间和/或在引入反应器之后的期间,减少或最小化接触水可能是有益的。在此期间,硅质载体上的贵金属催化剂易于在催化剂上吸附大量的水,这可能导致金属在催化剂上的分散减小。通常,在催化剂活化之前,可以通过在催化剂上维持惰性气体(如氮气)的覆盖来保护引入反应器中的催化剂,其中惰性气体覆盖基本上不含水,如小于0.001wt%水。

[0025] 催化剂活化可以指在将催化剂装载到反应器中之后以及在使催化剂接触烃或含烃流之前进行的多种程序。催化剂活化通常可以包括加热阶段,以将催化剂温度升高至适合于下一活化阶段的温度,取决于活化之前催化剂的状态,所述下一活化阶段可以对应于还原催化剂或可以对应于硫化催化剂。任选地,可以认为催化剂的硫化是活化过程的最后阶段,或者可以通过将催化剂接触含硫的烃流而发生硫化。

[0026] 在催化剂加热到足够高的温度,如加热到至少35°C或至少50°C之前,一直需要减少或最小化与水接触。在达到35°C或更高或50°C或更高的温度后,催化剂与水接触会导致减少或最小化在催化剂上的水的吸附量。这种对水蒸气的敏感性降低会一直持续到催化剂被充分加热以达到大约150°C的温度为止,此时催化剂上的金属开始还原。开始加热之前的温度可以是任何方便的温度,如40°C或更低,或者30°C或更低,或者25°C或更低,或者20°C或更低。

[0027] 还发现,在低温下使水接触贵金属催化剂是可以接受的。在低温下可容许的水接触量可取决于催化剂载体的性质、水分压和接触水分压期间的温度升高速率。因此,如果充分地使催化剂在低于35°C和/或低于50°C的温度下接触水的时间量最小化,那么可以接受使得催化剂接触通常在某些类型的精炼流中发现的水分压水平,所述精炼流如可能需要在催化剂接触还原条件期间用作还原剂的再循环含氢流。

[0028] 贵金属催化剂的原位氮干燥和氢还原有时在商业工厂中难以实现。通常,催化剂必须首先在惰性气体(N₂)下完全干燥,然后在氢还原期间必须将水分压保持在极低的水平,以防止损坏高度分散的贵金属。按照惯例,这可以对应于在活化程序期间维持小于约0.1psi-a的水分压。对于多反应器系统的第二或以后的反应器中的催化剂,当开始加热过程时,可能难以将水分压维持在低水平下。随着将加热的空气引入第一反应器中,第一反应器中的温度会升高,从而导致水从第一反应器中的催化剂中解吸。然而,当加热的空气到达第二反应器时,加热的空气的温度可能大大降低,导致第二(或以后的)反应器的初始加热很少或没有。然而,第二反应器中的催化剂也接触来自第一反应器的解吸水。这可导致第二反应器中的至少局部区域具有增加的水分压。在一些情况下,为了将反应器中水分压维持在最小水平,如0.1psi-a(0.7kPa-a)或更小,可以在加热和/或活化期间使用相对低的总气压。当这样的低压用于大量催化剂时,常规的原位活化可持续数周。

[0029] 已经发现,在催化剂活化期间可以容许大于0.1psi-a(0.7kPa-a)或大于0.5psi-a(3.4kPa-a)的水分压,只要充分限制在低于50°C或低于35°C的温度下接触的时间即可。这可以多种方式辅助催化剂活化。例如,在初始加热期间,可将气流引入催化剂床以辅助热传递。另外,当原位还原催化剂时,可以将包括水分压的含氢处理气体用作传热气体和还原气体。这可以潜在地实现现有的精炼流用作传热气体和/或还原气体。

[0030] 不受任何特定理论的束缚,认为在低温下使催化剂长时间接触升高的水分压水平,会导致金属在负载的贵金属催化剂表面上的分散损失。这种金属分散损失可导致催化剂活性的相应损失。通过限制催化剂在低温下接触水的时间,已发现可以发生一些水接触,同时保持催化剂所需的金属分散水平。

[0031] 除了将催化剂加热至大于35°C和/或大于50°C的温度的初始时间段外,还可以在还原贵金属催化剂期间控制水分压。此附加控制可与限制还原过程期间水的产生有关,因此“局部”水分压不会导致金属分散的损失。随着催化剂继续加热以准备还原金属氧化物,可以从催化剂中解吸额外的水。在还原过程期间,随着金属氧化物转化为金属和/或金属氢化物,水可从催化剂表面放出。在多个方面,可以将催化剂从50°C加热到200°C期间的水分压维持在1.5psia或更小(约10.5kPa-a或更小),或者0.6psia或更小(约4.0kPa-a或更小)。另外地或替代地,可以将200°C至250°C的温度下加热和/或还原催化剂期间的水分压维持在0.3psia(约2.0kPa-a)或更小,或者0.2psia(约1.4kPa-a)或更小。

[0032] 在此讨论中,术语“催化剂”用于指硫化的贵金属催化剂以及在硫化之前/之外的处于组成状态的贵金属催化剂,如氧化物态、还原态或其组合的贵金属催化剂。

[0033] 活化条件-催化剂的初始加热

[0034] 在多个方面,可以在低于50°C的温度下在有限的时间段内使催化剂接触精炼气流中通常存在的水分压的同时,进行催化剂的加热和/或还原。这与常规的活化程序相反,常规的活化程序试图在整个活化过程期间限制加热和/或还原环境中的水分压。在此讨论中,将催化剂床中的催化剂温度定义为催化剂床的平均温度。可以基于催化剂床底部的温度和催化剂床顶部的温度的平均值确定平均温度。

[0035] 作为原位活化的初始起点,加载到反应器中的催化剂通常将在惰性气体如氮气的覆盖下存在于反应器内。催化剂加载后的温度通常可以是精炼厂内的环境温度,取决于多种因素,该温度可对应于5°C与25°C之间的温度。

[0036] 在催化剂活化期间,惰性气流可以对应于含有0.1vol%或更少的已知还原剂(如H₂)和0.1vol%或更少的氧化剂(如氧气)的气流。通常,惰性气流可以包括至少50vol%N₂或至少70vol%N₂。惰性气流的水含量在下面进一步详细讨论。还原气流(即适合于还原催化剂的气体)可以对应于H₂含量为5vol%或更大、或者10vol%或更大、或者20vol%或更大的气流。例如,合适的还原气流可以对应于N₂中5vol%或更多的H₂。任选地,适合于还原催化剂的气体可以含有1.0vol%或更少的氧化剂。应注意,氮气和/或其它惰性气体仍可以代表还原气流的很大一部分。

[0037] 用于催化剂活化的一种选择可以是首先使用主要用作另外的传热剂的惰性气体来加热催化剂。此初始加热时间可用于例如将催化剂的温度从环境温度(如20°C)升高至任何其它方便的温度,如升高至用于使催化剂接触还原剂的所需温度。另一选择可以是使用适合于还原催化剂的气体作为加热催化剂的气体。应注意,贵金属催化剂在氢气存在下的还原通常直到催化剂床层的温度达到约150°C才开始。在较低的温度下,如在将催化剂加热到开始还原的温度时,使用含氢气体是类似于使用惰性气体或其它可用作加热气体的方便气流。应注意,从实践的角度来看,大规模商用反应器的加热通常需要将加热的气体引入反应器容积中。

[0038] 当试图在反应器中原位活化贵金属催化剂时,通常在惰性气体存在下将催化剂从

环境温度(如20℃)加热至适合于还原催化剂的温度(如150℃或更高)。然后可以在硫化之前使催化剂接触含氢流以还原贵金属催化剂上的金属。任选地,如果催化剂已经被预还原,那么在硫化催化剂之前可能仅需要催化剂加热步骤。通常认为,在整个这样的活化过程中,水分压需要维持在极低水平下,以避免对贵金属催化剂的催化剂活性的损失。然而,在常规的多反应器配置中,这可能是困难的,其中用于反应系统的所有加热的气体和/或氢气都进入多反应器系统的第一反应器(或替代地,单个反应器)中。由于在哪里可以引入气体的限制,多反应器系统中的第一反应器可以在第二或以后的反应器中开始加热/还原之前加热和/或还原。这会导致以后的反应器中的催化剂接触第一反应器中解吸或放出的水的情况。当使用循环回路时,如当将催化剂系统接触氢气时,这种情况会进一步加剧。

[0039] 由于反应系统中反应器内水的解吸和产生,用于加热和/或还原催化剂的气流中的水含量在反应器内可能比基于输入气流的纯度的预期水含量更高。常规上,已经通过试图限制解吸和/或产生的水量来克服由于反应系统中的气流中水含量增加而引起的问题,从而总水含量保持在极低水平下。

[0040] 在多个方面,不是将用于加热的气流限制为在反应器内部具有极低水含量(如小于0.7kPa-a)的气流,而是在多个方面,在催化剂初始加热期间用于传热的气流的水分压可以为40kPa-a或更小,或者30kPa-a或更小、或者25kPa-a或更小、或者20kPa-a或更小、或者15kPa-a或更小。另外地或替代地,在初始加热过程期间用于传热的气流可以对应于含有0.7kPa-a或更大、或者3.5kPa-a或更大、或者5.0kPa-a或更大、或者10kPa-a或更大的水分压的气流。在一些方面,所述流可含有0.7kPa-a至40kPa-a、或0.7kPa-a至30kPa-a、或3.5kPa-a至40kPa-a的水分压。通过限制这些较高水含量的流在低于50℃或低于35℃的温度下接触催化剂的时间量,可以在催化剂活化期间使用这些流。在其它方面,将水分压限制为25kPa-a或更小可以是有益的,这样含氢流可以含有0.7kPa-a至25kPa-a或0.7kPa-a至20kPa-a、或3.5kPa-a至25kPa-a的水分压。

[0041] 催化剂在低于阈值温度(如50℃)的温度下接触水并同时避免活化期间金属分散的严重减小的时间长度可与水分压有关。由于这种关系,定义一个既取决于水分压、又取决于催化剂在低于阈值温度下接触水的时间长度的值可以是方便的。在一些方面,可以确定水分压与在低于阈值温度下接触水分压的时间的平方根的乘积。此乘积可称为时间-水乘积。如果时间-水乘积小于规定值,那么对水的接触应足够小,以避免金属在催化剂上的分散发生严重变化。规定值是指取决于催化剂的性质和阈值温度的常数。等式(1)中提供了时间-水乘积的数学表示。

[0042] (1) 时间-水乘积 = $(P_{H_2O}) * (t_{接触})^{0.5}$

[0043] 在等式(1)中, P_{H_2O} 可以是以kPa-a为单位的水分压,并且 $t_{接触}$ 可以是以小时为单位的在低于规定温度下接触 P_{H_2O} 的时间。在 P_{H_2O} 在接触时间内发生变化的情况下,可以使用积分(或积分的近似值)来确定时间-水乘积。应注意,时间-水乘积的量纲是<压力>* <时间>^{0.5},但在此讨论中,时间-水乘积的量纲是在假设压力为kPa和时间为小时的情况下报告的。因此,提供了时间-水乘积的值,而在此讨论中未明确叙述相应的量纲。

[0044] 在多个方面,可以将催化剂在低于阈值温度下接触水分压的时间量维持在足够低的水平,以使得等式(1)中的时间-水乘积小于规定值。在一些方面,在35℃的阈值温度下,规定值可以是30(单位为kPa*小时^{0.5})。在一些方面,在50℃的阈值温度下,规定值可以是

40。例如,如果催化剂在低于50°C的温度下接触约14kPaa的水分压达6小时的时间,那么时间-水乘积是 $(14) * (6)^{0.5} = 29.7$ 。它小于40,因此应减少或最小化金属分散的损失。如果在接触6小时后水分压增加至21kPa,那么时间-水乘积将为51.4,大于在低于50°C下接触水的为40的规定值。然而,将催化剂接触21kPa的水持续较短的时间(如2小时),将导致时间-水乘积为29.7,小于规定的值40。从时间-水乘积值与规定值的关系可以看出,当催化剂温度低于50°C(或低于35°C)时,贵金属催化剂的有限接触较高水分压是可以接受的,只要接触时间长度受到限制即可。

[0045] 为了限制催化剂接触升高的水分压的时间量,可以根据温度曲线来加热催化剂以相对快速地加热催化剂。在催化剂活化期间,反应器中催化剂的温度曲线可以基于平均温度升高速率,如每小时的温度升高速率来表征。温度升高速率可以定义为催化剂平均温度的升高,如通过平均催化剂床顶部和催化剂床底部的温度确定的平均温度。在多个方面,在催化剂接触大于0.1psi-a的水分压期间,催化剂的温度升高速率可以为约1°C/小时或更高、或约3°C/小时或更高、或约5°C/小时或更高、或约8°C/小时或更高、或约10°C/小时或更高,如达到25°C/小时或可能更高。应注意,温度升高速率的上限与给定加热方法的实际限制以及避免损坏催化剂和/或反应器的实际考虑有关。

[0046] 活化条件-催化剂经还原条件处理

[0047] 对于在装载到反应器之前被还原的催化剂,在加热至至少50°C的温度期间维持对水分压的控制可以足以维持催化剂上贵金属的所需分散水平。对于未被预还原的催化剂,还原过程期间的时间段也可以对应于由于水的存在而可以减小金属分散的时间段。

[0048] 对于没有被预还原的贵金属催化剂,在活化之前,催化剂通常可以是氧化物形式。最初将催化剂加热至约150°C通常不会改变此氧化物形式。在150°C或更高的温度下,如果存在氢气,那么可以开始还原催化剂上金属的过程。在还原过程期间,催化剂上的贵金属氧化物可以转化为金属和/或金属氢化物。在此过程中,原先存在于贵金属氧化物中的氧可以转化为水。如果还原过程发生得太快,那么在还原过程期间产生的水足以引起催化剂上的金属分散损失。

[0049] 为了避免分散损失,在催化剂的额外加热期间(从50°C至150°C,或50°C至200°C)和/或催化剂还原期间(150°C至250°C,或200°C至250°C)的温度曲线的加热速率足够慢,以避免在给定的时间内产生过多的水。在还原步骤期间,将催化剂温度从150°C升高至250°C的温度曲线可以对应于每小时0.5°C至每小时10°C、或每小时1.0°C至每小时10°C、或每小时1.0°C至每小时5.0°C的平均加热速率。应注意,此平均加热速率可以包括温度保持在大致恒定的温度的一个或多个时间段,如保持在150°C的温度下的最初几小时。在还原过程的初始阶段维持缓慢加热速率可以为还原过程期间生成的水从催化剂的局部环境运走提供时间,从而不会随着还原过程继续而在局部环境中积聚过量的水。另外地或替代地,在额外加热期间(50°C至150°C,或50°C至200°C),反应器中气流的分压可以是1.5psia或更小(约10.5kPa-a或更小),或者0.6psia或更小(约4.0kPa-a或更小)。另外地或替代地,加热和/或还原催化剂期间(150°C至250°C,或200°C至250°C)的水分压可以维持在0.3psia(约2.0kPa-a)或更小,或者0.2psia(约1.4kPa-a)或更小。

[0050] 贵金属催化剂

[0051] 在此讨论中,贵金属催化剂是指包括负载在载体材料上的一种或多种贵金属的负

载体型催化剂。在一些方面,载体材料可以对应于硅质载体,如无定形二氧化硅载体、沸石载体、粘结的沸石载体或另一类型的(任选粘结的)结晶金属氧化物载体,其中硅对应于载体的结晶部分中的约50mol%或更多的金属原子。应注意,粘结的结晶金属氧化物载体可以对应于粘结的载体,如使用氧化铝粘结剂或另一类型的粘结剂粘结的载体。在这样的方面,硅可以对应于载体的结晶部分中金属原子的约50mol%或更多和/或硅可以对应于载体中全部金属原子的20mol%或更多(或50mol%或更多)。

[0052] 贵金属催化剂上金属的浓度通常较低,如具有0.05wt%至5.0wt%、或0.1wt%至2.0wt%贵金属浓度。贵金属可以对应于Pt、Pd、另一VIII族贵金属或其组合物。当存在两种或更多种贵金属时,贵金属的重量比可以对应于任何方便的比率,如第一贵金属与第二贵金属的重量比为至少9:1、或至少5:1、或至少3:1、或至少2:1、或至少1:1。

[0053] 在此讨论和所附的权利要求书中,沸石被定义为指具有由通过桥连氧原子而连接的四面体原子构建的多孔骨架结构的结晶材料。已知沸石骨架的实例给出于代表国际沸石协会结构委员会(the Structure Commission of the International Zeolite Association)出版的“沸石骨架图集(Atlas of Zeolite Frameworks)”,第6修订版,Ch.Baerlocher,L.B.McCusker,D.H.Olson编,Elsevier,New York(2007)以及相应网站<http://www.iza-structure.org/databases>中。在此定义下,沸石可以指具有沸石骨架类型的硅铝酸盐以及含有不同于硅和铝的杂原子的氧化物的结晶结构。此类杂原子可包括通常已知适合包括在沸石骨架中的任何杂原子,如镓、硼、锆、磷、锌、铋、锡和/或其它可替代沸石骨架中的硅和/或铝的过渡金属。

[0054] 催化剂可以是自粘结的和/或在使用前可以任选地与单独的粘结剂或基质材料粘结。粘结剂可以耐所需的使用温度并且耐磨损。粘结剂可以是催化活性的或惰性的,并且包括其它沸石、其它无机材料,如粘土,和金属氧化物,如氧化铝、二氧化硅和二氧化硅-氧化铝。粘土可以是高岭土、膨润土和蒙脱土,并且可以商购获得。它们可以与其它材料如硅酸盐共混。除二氧化硅-氧化铝之外,其它二元多孔基质材料包括如二氧化硅-氧化镁、二氧化硅-氧化钪、二氧化硅-氧化锆、二氧化硅-氧化铍和二氧化硅-二氧化钛的材料。三元材料,如二氧化硅-氧化铝-氧化镁、二氧化硅-氧化铝-氧化钪和二氧化硅-氧化铝-氧化锆,也可以用作粘结剂。基质可以是共凝胶的形式。在一些方面,贱金属脱蜡催化剂可以使用低表面积粘结剂来配制,低表面积粘结剂表示表面积为约150m²/g或更小、或约130m²/g或更小、或约100m²/g或更小、或约80m²/g或更小、或约70m²/g或更小的粘结剂。

[0055] 相对于粘结剂和沸石的总重量,包括粘结剂的载体中沸石的量可以是约20wt%沸石至约100wt%沸石。例如,沸石的量可以是约30wt%至约100wt%、或约30wt%至约90wt%、或约30wt%至约80wt%、或约30wt%至约70wt%、或约50wt%至约100wt%、或约50wt%至约90wt%、或约50wt%至约80wt%、或约50wt%至约70wt%、或约60wt%至约90wt%、或约60wt%至约80wt%、或约60wt%至约70wt%。

[0056] 将沸石与任何任选的粘结剂组合后,可将沸石挤出以形成载体颗粒。替代地,可以通过任何其它方便的方法形成载体颗粒。在形成载体颗粒之后,可以使用还包括分散剂的浸渍溶液用贱金属盐浸渍载体颗粒。

[0057] 浸渍,如溶液中通过初期润湿或离子交换的浸渍,是将金属引入包括载体的催化剂中的常用技术。在浸渍期间,使载体接触含有金属盐的溶液以进行浸渍。有很多变量会影

响浸渍期间金属盐的分散,包括盐的浓度、盐溶液的pH、载体材料的零电荷点,但不排除其它可能在初期润湿或离子交换浸渍期间也很重要的重要的变量。可以任选地执行多个接触步骤,以实现催化剂上所需的金属装载。在用金属盐浸渍载体后,可以干燥载体以去除过量的水。干燥可以在约80℃至约200℃的温度下在任何方便的气氛如空气下进行。任选地,在硫化之前不对催化剂进行煅烧。

[0058] 包括负载在(任选地粘结的)沸石载体上的一种或多种贵金属的贵金属催化剂的一个实例可以是脱蜡催化剂。合适的脱蜡催化剂可以包括分子筛,如结晶硅铝酸盐(沸石)和/或具有沸石骨架结构的其它分子筛。在一方面,分子筛可以包含以下物质、基本上由以下物质组成或为以下物质:ZSM-5、ZSM-11、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-48、沸石 β 、TON(0-1)或其组合物,例如ZSM-23和/或ZSM-48,或ZSM-48和/或沸石 β 。任选地,可以使用选择性地通过异构化而不是裂化来脱蜡的分子筛,如ZSM-48、沸石 β 、ZSM-23或其组合物。另外地或替代地,分子筛可以包含以下物质、基本上由以下物质组成或为以下物质:10元环的1-D分子筛。实例包括EU-1、ZSM-35(或镁碱沸石)、ZSM-11、ZSM-57、NU-87、SAPO-11、ZSM-48、ZSM-23和ZSM-22;例如EU-2、EU-11、ZBM-30、ZSM-48或ZSM-23;如ZSM-48。注意,具有ZSM-23结构且二氧化硅与氧化铝之比为20:1至40:1的沸石有时可称为SSZ-32。与上述材料同构的其它分子筛包括NU-10、EU-13、KZ-1和NU-23。

[0059] 在多个方面,脱蜡催化剂还可以包括用于分子筛的粘结剂,如介孔粘结剂。合适的粘结剂的实例包括但不限于二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、二氧化钛、二氧化硅-二氧化钛、氧化铝-二氧化钛、氧化锆、二氧化硅-氧化锆、二氧化钛-氧化锆、二氧化铈、氧化钨和其组合物,例如氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化硅-氧化铝和其组合物。

[0060] 在一些方面,在根据本发明的方法中使用的另外的脱蜡催化剂可以是在骨架结构中二氧化硅与氧化铝的比率低的催化剂。例如,对于ZSM-48,沸石中二氧化硅与氧化铝的比率可以是小于200:1,如小于110:1、或小于100:1、或小于90:1、或小于75:1。在多个实施方式中,二氧化硅与氧化铝的比率可以是50:1至200:1,如60:1至160:1、或70:1至100:1。

[0061] 在其它方面,ZSM-48中二氧化硅与氧化铝的比率可以是低比率以实现增强的芳烃饱和。在这样的方面,ZSM-48中二氧化硅与氧化铝的比率可以是60:1至90:1、或60:1至80:1、或60:1至70:1。

[0062] 在其它方面,基于骨架结构的性质,二氧化硅与氧化铝的多种比率可适合于增强的芳烃饱和。用于分子筛的较低的二氧化硅与氧化铝的比率可以提供较高的酸度,认为这可以提高芳烃饱和活性。任选地,具有较低的二氧化硅与氧化铝的比率的分子筛可以对应于具有对应于10元环的最大孔道的分子筛,如具有MRE(ZSM-48)、MTT、EUO、AEL、AFO、SFF、STF或TON的骨架结构的分子筛。在这样的方面,较低的二氧化硅与氧化铝的比率可以对应于30:1至40:1、或40:1至50:1、或50:1至60:1、或60:1至70:1的二氧化硅与氧化铝的比率。

[0063] 在多个方面,脱蜡催化剂可以进一步包括金属氢化组分。金属氢化组分通常可以是VI族和/或VIII族金属,如VIII族贵金属。例如,金属氢化组分可以是Pt、Pd或其混合物。

[0064] 可以以任何方便的方式将金属氢化组分添加到催化剂中。添加金属氢化组分的一种技术是通过初期润湿。例如,在将沸石(和/或其它分子筛)和粘结剂组合之后,可以将组合的沸石和粘结剂挤出成催化剂颗粒。然后可以使这些催化剂颗粒接触含有合适的金属前体的溶液。替代地,可以通过离子交换将金属添加到催化剂中,其中在挤出之前将金属前体

添加到分子筛(或分子筛和粘结剂)的混合物中。

[0065] 脱蜡催化剂中金属的量可以是以催化剂计至少0.1wt%、或至少0.15wt%、或至少0.2wt%、或至少0.25wt%、或至少0.3wt%、或以催化剂计至少0.5wt%。催化剂中金属的量可以是以催化剂计20wt%或更少、或者10wt%或更少、或者5wt%或更少、或者2.5wt%或更少、或者1wt%或更少。对于金属为Pt、Pd、其它VIII族贵金属或其组合物的方面,金属的量可以是0.1至5wt%,优选0.1至2wt%、或0.25至1.8wt%、或0.4至1.5wt%。

[0066] 在脱蜡催化剂包括粘结剂的方面,脱蜡催化剂可以任选地使用低表面积粘结剂来配制,低表面积粘结剂表示表面积为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 或更小、或者 $80\text{m}^2/\text{g}$ 或更小、或者 $70\text{m}^2/\text{g}$ 或更小的粘结剂。相对于粘结剂和沸石的总重量,在使用粘结剂配制的催化剂中沸石(和/或其它分子筛)的量可以是30wt%沸石至90wt%沸石或甚至达到约100wt%沸石。

[0067] 在一些方面,可以选择催化剂中分子筛与粘结剂的比率以提供提高的芳烃饱和和活性。在这样的方面,分子筛与粘结剂的重量比可以是至少75:25或至少80:20。任选但优选地,分子筛与粘结剂的重量比可以是75:25至85:15、或80:20至85:15。任选地,增加的分子筛与粘结剂的比率还可以为催化剂提供较低的密度。在多个方面,分子筛与粘结剂的重量比为至少75:25的催化剂可具有 $0.52\text{g}/\text{cc}$ 或更小、或者 $0.50\text{g}/\text{cc}$ 或更小、或者 $0.48\text{g}/\text{cc}$ 或更小的密度。

[0068] 沸石(和/或其它分子筛)可以以任何方便的方式与粘结剂组合。例如,可以通过从沸石和粘结剂的粉末开始,将粉末与添加的水混合并研磨以形成混合物,然后挤出混合物以产生所需尺寸的结合催化剂,来产生粘结催化剂。挤出助剂也可用于改变沸石和粘结剂混合物的挤出流特性。

[0069] 贵金属催化剂的另一实例可以是加氢精制或芳烃饱和催化剂。加氢精制催化剂的一种选择是在载体如氧化铝、二氧化硅或二氧化钛上包括Pt、Pd或其组合物的催化剂。这包括具有负载在氧化铝上的Pt或Pd的常规加氢处理催化剂。相对于载体的重量,催化剂可包括0.1wt%至5.0wt%的氢化金属。

[0070] 另一合适类型的加氢精制催化剂可以是基于M41S家族催化剂载体,如MCM-41、MCM-48或MCM-50的催化剂。在一些方面,芳烃饱和(加氢精制)催化剂可以包含以下物质、基本上由以下物质组成或为以下物质:在载体材料,例如无定形载体,如来自M41S家族的粘结载体,例如粘结MCM-41上的VIII族和/或VIB族金属。M41S家族催化剂可以被描述为具有相对高二氧化硅含量的介孔材料,例如其制备进一步描述于《美国化学学会杂志(J. Amer. Chem. Soc.)》,1992,114,10834中。M41S材料的实例可以包括但不限于MCM-41、MCM-48、MCM-50和其组合物。介孔应理解为指孔隙大小为15埃至100埃的催化剂。此类的优选成员是MCM-41,其制备描述于例如美国专利第5,098,684号中。MCM-41是具有均匀大小的孔隙的六边形排列的无机多孔非分层相。MCM-41的物理结构类似于一捆稻草,其中稻草的开口(孔隙的单元直径)范围为15-100埃。MCM-48具有立方对称性,并且描述于例如美国专利第5,198,203号中。MCM-50具有层状结构。

[0071] MCM-41可以被制成具有在介孔范围内的不同大小的孔隙开口。优选地,MCM-41催化剂的平均孔隙大小可以是40埃或更小,如25埃或更小。MCM-41催化剂中骨架分子的含量也可以变化。MCM-41的骨架可以包括二氧化硅,以及氧化铝、二氧化钛或氧化锆。骨架中二氧化硅与氧化铝、二氧化钛或氧化锆的比率可以从高达800:1至最小25:1不等。

[0072] 如果期望使用粘结剂,那么适用于M41S家族并且特别是适用于MCM-41的粘结剂可以包括氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化硅-氧化铝或其组合物。使用一些类型的粘结剂,MCM-41型催化剂可以有相对高的比表面积,如至少 $600\text{m}^2/\text{g}$ 、或至少 $750\text{m}^2/\text{g}$ 、或至少 $850\text{m}^2/\text{g}$ 、或至少 $950\text{m}^2/\text{g}$ 的催化剂表面积。优选地,可以选择提供较低表面积的粘结剂,如提供 $650\text{m}^2/\text{g}$ 或更小或者 $550\text{m}^2/\text{g}$ 或更小的催化剂表面积的粘结剂。低表面积氧化铝或二氧化钛粘结剂是产生表面积减小的MCM-41型催化剂的选择。

[0073] 合适的芳烃饱和催化剂的一个实例是其上/其中具有负载的氢化金属,例如Pt、Pd、其它VIII族金属、VIB族金属或其混合物的氧化铝粘结的介孔MCM-41。个别氢化金属实施方式可包括但不限于仅Pt或仅Pd,而混合氢化金属实施方式可包括但不限于Pt和Pd的组合。当存在时,以催化剂的总重量计,VIII族氢化金属的量可以是至少0.1wt%,例如至少0.5wt%或至少0.6wt%。另外地或替代地,以催化剂的总重量计,VIII族氢化金属的量可以是5.0wt%或更少,例如3.5wt%或更少、或者2.5wt%或更少、或者1.5wt%或更少、或者1.0wt%或更少、或者0.9wt%或更少、或者0.75wt%或更少、或者0.6wt%或更少。进一步另外地或替代地,以催化剂的总重量计,氢化金属的总量可以是至少0.1wt%,例如至少0.25wt%、或至少0.5wt%、或至少0.6wt%、或至少0.75wt%、或至少1wt%。又进一步另外地或替代地,以催化剂的总重量计,氢化金属的总量可以是35wt%或更少,例如30wt%或更少、或者25wt%或更少、或者20wt%或更少、或者15wt%或更少、或者10wt%或更少、或者5wt%或更少。

[0074] 用于贵金属催化剂活化的反应系统的实例

[0075] 在本文的讨论中,一个段可以对应于单个反应器或多个反应器。任选地,多个并联反应器可以用于执行一个或多个过程,或者多个并联反应器可以用于一个段中的所有过程。每个段和/或反应器可包括一个或多个含有加氢操作催化剂的催化剂床。注意,在下面的讨论中,催化剂的“床”可以指部分物理催化剂床。例如,反应器内的催化剂床可以部分地用加氢裂化催化剂填充,并且部分地用脱蜡催化剂填充。为了便于描述,即使两种催化剂可以在单个催化剂床上堆叠在一起,加氢裂化催化剂和脱蜡催化剂在概念上也可以各自称为单独的催化剂床。

[0076] 在本文的讨论中,将参考加氢操作反应系统。加氢操作反应系统对应于一个或多个段,如两个段和/或反应器和任选的中间分离器,其用于在加氢操作条件下使进料与多种催化剂接触。可以以任何方便的方式,用一些本文所述的布置催化剂的优选方法,将多种催化剂分配在各段和/或反应器之间。

[0077] 图1示意性地示出了用于贵金属催化剂的催化剂活化的反应系统的一个实例。图1中的配置提供了可以独立加热反应系统内的多个反应器的反应系统的一个实例。这与常规反应系统相反,常规反应系统在加热反应系统时通常使用单个氢气入口和/或惰性气体入口。如果仅使用一个入口来加热多反应器系统,那么第一反应器的温度会在加热期间最初升高,但在初始反应器中开始加热与下游反应器中开始加热之间会出现延迟。在初始反应器升温的这段延迟时间期间,加热气体中存在的任何水蒸气仍将通过系统。这会在常规反应系统中造成一种情况,其中下游贵金属催化剂在温度低于 50°C 或低于 35°C 的情况下会接触不希望的水分压水平。相反,在图1所示的配置中,每个反应器可以同时独立加热。这样可以减少或最小化每个反应器在启动过程期间在低于 50°C (或低于 35°C)的温度下花费的时

间。

[0078] 在图1中,来自氢气源105的氢气输入流通过阀106进入加热器110。在图1所示的配置中,氢气输入流105和进料101被示出在进入加热器之前被组合以形成单个加热的输出流114。在其它方面,可以使用多个加热的输出流114,如含有加热的氢气的第一加热的输出流和含有加热的进料的第二加热的输出流。更一般地,应理解,可以将任何方便数量的输入和/或输出流与一个或多个加热器110结合使用以形成加热的进料流和加热的氢气流。应注意,阀106和102可用于分别控制何时将氢气105和进料101通过加热器110以形成加热的输出流114。例如,如图1所示,如果阀106打开并且阀102关闭,那么加热的输出流114可以对应于加热的氢气流。

[0079] 加热的输出流114中的加热的氢气可以用于多种目的。当需要时,可以将来自加热的输出流114的加热的氢气通入第一反应器120。另外,可以将第二加热的氢气流131和第三加热的氢气流141分别任选地引入第二反应器130和第三反应器140。这些任选的氢气流可以在任何方便的时间引入。因此,可以在进料处理之前,如在催化剂活化期间;在进料处理期间,如促进对反应系统中的反应器中温度的独立控制;或在进料处理之后,如用于催化剂的再生,使用任选的氢气管线。在图1中,反应器120、130和140可以代表适用于在氢气和催化剂存在下处理进料的任何方便类型的反应器。反应器120、130和140中的催化剂可以相同或不同。任选地,反应器120、130和140中的至少一个可以含有具有高硅质载体的贵金属催化剂。更一般地,可以存在任何方便数量的反应器,如多个反应器。

[0080] 在反应器用于处理进料的期间,可将来自加热的输出114的进料101和氢气105引入反应器120。反应器120中的加氢操作可产生加氢操作的流出物125。任选地,可以使加氢操作的流出物125的至少一部分通过热交换器126和/或另一加热或冷却装置,以调节加氢操作的流出物125的温度。在任选的温度调节之后,加氢操作的流出物125然后可以进入反应器130。反应器130中的加氢操作可以产生第二加氢操作的流出物135。任选地,第二加氢操作的流出物135的至少一部分可以通过热交换器136和/或另一加热或冷却装置,以调节第二加氢操作的流出物135的温度。在任选的温度调节之后,第二加氢操作的流出物135然后可以进入反应器140以进行处理以形成第三加氢操作的流出物145。在任选的温度调节146之后,第三加氢操作的流出物145可以被进一步处理、分馏、储存在桶中或以任何方便的方式处置/使用。

[0081] 应注意,除了催化剂活化之外,由图1中的加热的氢气管线131和141表示的另外的加热的氢气管线还可以在反应系统内进行其它类型的处理。作为一个实例,假设的系统可以在反应器130和反应器140两者中包括贵金属催化剂,如在反应器130中的贵金属脱蜡催化剂和在反应器140中的贵金属加氢精制催化剂。对于这样的反应系统,工艺“失常”可能会不时地发生,其中不希望的进料和/或处理不足的进料可能能够进入下游反应器,如反应器130和140。当发生这种工艺失常时,不希望的进料会污染反应器中的催化剂床,并且这可能会导致催化剂失活和/或中毒。为了恢复催化剂活性,可能需要使反应系统中的催化剂在高温下接触清洁进料。然而,如果唯一可用的热源是用于进入初始阶段的进料的加热器,那么当清洁进料通过反应器时,进料将失去温度,并且在进料到达反应系统中的最终反应器时会明显更冷。一种选择可以是升高进入初始反应器的清洁进料温度,但高于大约385°C的温度可能会在催化剂存在下导致热裂化和焦化,从而对最终反应器的温度施加有效限制。具

有独立的加热氢气管线可以帮助在再生或清洁循环中达到较高的温度,而不必冒险在较早的反应器中的催化剂焦化。

[0082] 图1中的流动路径可以表示组件之间的流体连通。流体连通可以指直接流体连通或间接流体连通。间接流体连通是指如下流体连通,其中在间接连通元件之间连通的流体(和/或固体)会通过一个或多个中间过程元件。例如,真空蒸馏塔130经由加热器110与氢源105间接流体连通。

[0083] 实施例

[0084] 在以下实施例中,使多种催化剂在500psi-a(约3.5MPa-a)的压力下接触含氢处理气体(100vol% H_2)。样品的初始起始温度大约为20°C。在接触含氢气体期间,以多种速率加热样品。通常的加热速率是每小时5°C或每小时15°C。研究了从2psi-a(13.8kPa-a)至8psi-a(55.2kPa-a)的水分压。

[0085] 作为代表性实例,研究了两种类型的在硅质载体上的贵金属催化剂。第一类型的催化剂对应于脱蜡催化剂,包括在氧化铝粘结的ZSM-48上的Pt。沸石与粘结剂的(重量)比率是65比35。催化剂具有负载在催化剂上的0.6wt%Pt或0.3wt%Pt。ZSM-48的二氧化硅与氧化铝之比从70:1至90:1变化。第二类型的催化剂对应于加氢精制催化剂,包括负载在氧化铝粘结的MCM-41上的Pt和Pd。尽管MCM-41严格来说不是沸石,但它是硅质载体的一个实例,因为它具有主要由二氧化硅组成的结晶结构。MCM-41与粘结剂的(重量)比率为65比35。催化剂具有负载在载体上的a)0.3wt%Pt和0.9wt%Pd或者b)0.15wt%Pt和0.45wt%Pd。

[0086] 为了表征接触水的影响,在接触之前和之后测定金属在催化剂表面上的分散。对于ZSM-48催化剂(仅在载体上负载Pt),使用氢化学吸附测定分散。对于在载体上还包括Pd的MCM-41催化剂,使用氧化学吸附。观察到具有用于预期目的(如脱蜡或加氢精制)的良好活性的催化剂对应于金属分散为0.6或更高的催化剂。氢化学吸附和氧化学吸附测试是根据以下程序进行的:使用Micromeritic ASAPTM 2020对样品进行表征。具体的度量是吸附气体的量/潜在可用的金属表面的量,也可以表示为分散%或金属表面积。使样品接触加热和/或还原曲线(包括多种量的水)后,将样品在惰性气体(氢气)存在下以每分钟10°C的升温速率加热至250°C,然后在惰性气体存在下维持在250°C的温度下60分钟。然后使催化剂在250°C下接触 H_2 60分钟。然后将测试设备抽空以去除氢气,同时冷却至35°C。然后使样品在35°C下接触 H_2 或 O_2 以确定吸附等温线。

[0087] 在实验运行期间,通常发现ZSM-48催化剂对在低于50°C的温度下接触水具有较高的耐受性,同时仍维持0.6或更高的分散。通常还观察到,预还原的催化剂对在低于50°C的温度下接触水具有较高的耐受性,同时维持0.6或更高的分散。

[0088] 图2示出了通过测试两种类型的在表面上负载有Pt和Pd的MCM-41催化剂获得的分散结果的一个实例。正方形数据点对应于具有0.3wt%Pt和0.9wt%Pd的MCM-41的分散量,而菱形数据点对应于负载在MCM-41上的0.15wt%Pt和0.45wt%Pd。在上述接触条件下(3.5MPa-a,初始温度为20°C,温度升温速率为每小时15°C),使催化剂接触水平轴指示的水分压。如图1所示,两种类型的催化剂在3psi(20.7kPa)和更低的水分压下都保持大于0.60的金属分散值。在高于20.7kPa下,具有0.3wt%Pt和0.9wt%Pd的MCM-41的分散小于0.60。

[0089] 图3和图4示出了ZSM-48催化剂和MCM-41催化剂的其它结果,这些催化剂在15°C/小时的温度上升期间接触20.7kPa的水分压,起始温度为20°C。应注意,研究了包括0.6wt%

Pt的两个单独的ZSM-48样品。类似地,研究了包括0.15wt%Pt和0.45wt%Pd的两个单独的MCM-41样品。如图3和图4所示,在接触水分压之前和之后,所有样品的分散都大于0.60。基于15°C/小时的温度上升速率,图3和图4中的催化剂可以在50°C或更低下接触20.7kPa的水分压大约2小时的时间段。这对应于约29的时间-水乘积。基于图3和图4中的结果,当接触20.7kPa的水2小时或更短时,贵金属催化剂看上去可以维持0.60或更大的期望分散。

[0090] 基于图3和图4的比较,看上去MCM-41催化剂对接触水具有更大的敏感性,因此在水分压和温度上升速率的其它组合下进行了另外的测试。图5示出了在5°C/小时的温度上升速率下对具有0.3wt%Pt和0.9wt%Pd的MCM-41进行的另外测试的结果。利用此温度曲线,在达到50°C的温度之前,使催化剂接触图中所示的水分压大约6小时。在这种更长的接触时间下,使催化剂接触20.7kPa的水分压会使催化剂上的金属分散减小至小于0.60。对于在6.9和13.8kPa的水分压下的接触,分散都保持高于0.60。这表明接触长度和接触期间的压力都是确定催化剂在接触水分压后是否可以保持大于0.60的分散的因素。这也可以在图6中看到,图6比较了在接触指定水分压2小时(15°C/小时的升温速率)或6小时(5°C/小时的升温速率)后具有0.3wt%Pt和0.9wt%Pd的MCM-41催化剂的金属分散值。图7显示,当在5°C/小时的升温速率下接触13.8kPa的水时,图4中所示的所有类型的MCM-41催化剂都维持大于0.60的分散。

[0091] 为了进一步研究在MCM-41催化剂上的吸水的性质,使用在催化剂上负载0.3wt%Pt和0.9wt%Pd的MCM-41催化剂进行了一系列测试。在不含水、含13.8kPa水、27.6kPa水或41.4kPa水的氮气流存在下,将催化剂以15°C/小时的升温速率加热。初始加热期间催化剂接触多种水分压的结果示出于图8中。图中最低的线对应于干燥的氮气。对于干燥的氮气,随着温度的升高,催化剂的加热导致少量的重量损失。认为这对应于在开始测试之前吸附在催化剂上的水的损失。图中的其余的线具有类似的形状。对于形状类似的其余线,具有最低增重的线对应于接触13.8kPa水的催化剂,而具有最高增重的线对应于接触41.4kPa水的催化剂。这显示,即使在相对快的温度上升速率下,MCM-41催化剂也可以增加大约10wt%的水重量。不受任何特定理论的束缚,认为这种额外的吸附水如果被允许保留在催化剂上,那么可以促进金属在催化剂表面上的团聚和/或其它方式导致分散减小。

[0092] 为了进一步研究这种水吸附,使具有0.3wt%Pt和0.9wt%Pd的MCM-41催化剂接触不同的加热曲线。在开始加热时,使两个催化剂样品接触含有5.6kPa或41.4kPa的氮气流,同时接触加热曲线901。根据加热曲线902,将第三样品最初加热至55°C,而没有接触氮气流,这意味着环境中不存在水。达到55°C后,继续加热,同时使催化剂接触包括13.8kPa水的氮气流。接触含水氮气流期间的加热升温速率与水吸附一起示于图9中。如图9所示,一旦引入了含水氮气流,所涉及的加热升温速率就在一温度下保持1或2小时的时段,然后将温度升高大约15度。对于在大约25°C的起始温度下接触水的样品,在低于50°C的温度下的保持时间期间,样品会吸附大量的水。相比之下,在接触水分压之前加热至55°C的样品显示出很少或没有由于水吸附造成的增重。这有助于进一步证明,如果在加热期间可以快速达到大约50°C的温度,那么可以减少或最小化水吸附对催化剂的影响。

[0093] 图10进一步说明了减少在低于50°C的温度下发生的水接触量的重要性。使用具有负载的Pt和Pd的MCM-41样品,将一个样品以15°C/小时加热,而将第二样品加热至35°C,然后在35°C下保持4小时,然后以15°C/小时继续加热升温。在测试期间,两个样品都接触

20.7kPa的水。如图10所示,没有保持时段的样品维持与水接触之前的催化剂的分散值类似的分散值,而具有保持时段的催化剂的分散值小于0.60。

[0094] 其它实施方式

[0095] 实施方式1.一种用于活化贵金属催化剂的方法,其包括:在包含至少0.7kPa-a的水的气流的存在下加热催化剂,所述催化剂包含0.05wt%至5.0wt%的在包含金属氧化物的载体上的贵金属,所述加热使所述催化剂的温度从40°C或更低的温度升高到50°C或更高的温度,所述金属氧化物中约20mol%或更多(或50mol%或更多)的金属原子包含硅,所述催化剂在所述加热之前包含0.60或更高的分散,所述加热的催化剂包含0.60或更高的分散,所述气流任选地包含氢气、氮气或其组合物。

[0096] 实施方式2.根据实施方式1所述的方法,其中所述载体包含结晶金属氧化物,所述结晶金属氧化物中约50mol%或更多的金属原子包含硅,所述结晶金属氧化物任选地包含沸石、介孔载体材料或其组合物。

[0097] 实施方式3.根据以上实施方式中的任一项所述的方法,其中所述载体还包含粘结剂,所述粘结剂任选地包含氧化铝。

[0098] 实施方式4.根据以上实施方式中的任一项所述的方法,其中所述载体包含ZSM-48、MCM-41或其组合物。

[0099] 实施方式5.根据以上实施方式中的任一项所述的方法,其中所述加热使所述催化剂的温度从30°C或更低的温度升高到50°C或更高的温度。

[0100] 实施方式6.根据以上实施方式中的任一项所述的方法,其中接触时间包括从所述加热开始到所述催化剂温度为50°C的时间,所述接触时间的时间-水乘积为40或更小,所述时间-水乘积定义为以kPa为单位的水分压与以小时为单位的所述接触时间的平方根的乘积。

[0101] 实施方式7.根据以上实施方式中的任一项所述的方法,其中所述催化剂包含Pt、Pd或其组合物,或其中所述催化剂包含0.1wt%至1.5wt%的贵金属,或其组合。

[0102] 实施方式8.根据以上实施方式中的任一项所述的方法,其中所述气流包含3.5kPa-a或更高、或者5.0kPa-a或更高、或者10kPa-a或更高的水;或其中所述气流包含40kPa-a或更少、或者30kPa-a或更少、或者25kPa-a或更少的水;或其组合。

[0103] 实施方式9.根据以上实施方式中的任一项所述的方法,其中所述加热包括以每小时15°C或更低、或每小时10°C或更低、或每小时5°C或更低的速率加热所述催化剂。

[0104] 实施方式10.根据以上实施方式中的任一项所述的方法,其中所述催化剂在所述加热之前包含1.0wt%或更多的水;或其中所述催化剂包含在加氢操作反应器的催化剂床上的催化剂;或其组合。

[0105] 实施方式11.根据以上实施方式中的任一项所述的方法,其还包括:在包含10.5kPa-a或更少(或4.0kPa-a或更少)的水的气流的存在下,将所述催化剂从50°C或更高的温度加热到200°C或更低(或150°C或更低)的温度;和在包含至少5vol%H₂和2.0kPa-a或更少(或1.4kPa-a或更少)的水的还原气流的存在下,将所述催化剂从200°C或更低(或150°C或更低)的温度加热到200°C至250°C的温度。

[0106] 实施方式12.一种多反应器反应系统,其包含:一个或多个加热器,所述一个或多个加热器包含一个或多个加热器入口和一个或多个加热器出口,所述一个或多个加热器入

口与含氢气的气流源流体连通;多个反应器,所述多个反应器中的至少两个反应器通过所述一个或多个加热器出口中的至少一个加热器出口与所述含氢气的气流源间接流体连通,所述至少两个反应器包含一个或多个包含加氢操作催化剂的催化剂床,所述加氢操作催化剂任选地包含贵金属加氢操作催化剂。

[0107] 实施方式13.根据实施方式12所述的多反应器系统,其中所述加氢操作催化剂包括包含金属氧化物的载体,并且其中i)所述金属氧化物中约20mol%或更多的金属原子包含硅,ii)所述金属氧化物包含结晶金属氧化物,所述结晶金属氧化物中约50mol%或更多的金属原子包含硅,或iii) i)和ii)的组合。

[0108] 实施方式14.根据实施方式12或13所述的多反应器系统,其中所述一个或多个加热器中的至少一个加热器还包含加热器进料入口和加热器进料出口,所述多个反应器中的第一反应器与所述加热器进料出口流体连通。

[0109] 尽管已经根据特定实施方式描述了本发明,但是本发明不限于此。对于在特定条件下操作的合适的改变/修改对于本领域技术人员应该是清楚的。因此,旨在将权利要求书解释为涵盖落入本发明的真实主旨/范围内的所有这样的改变/修改。

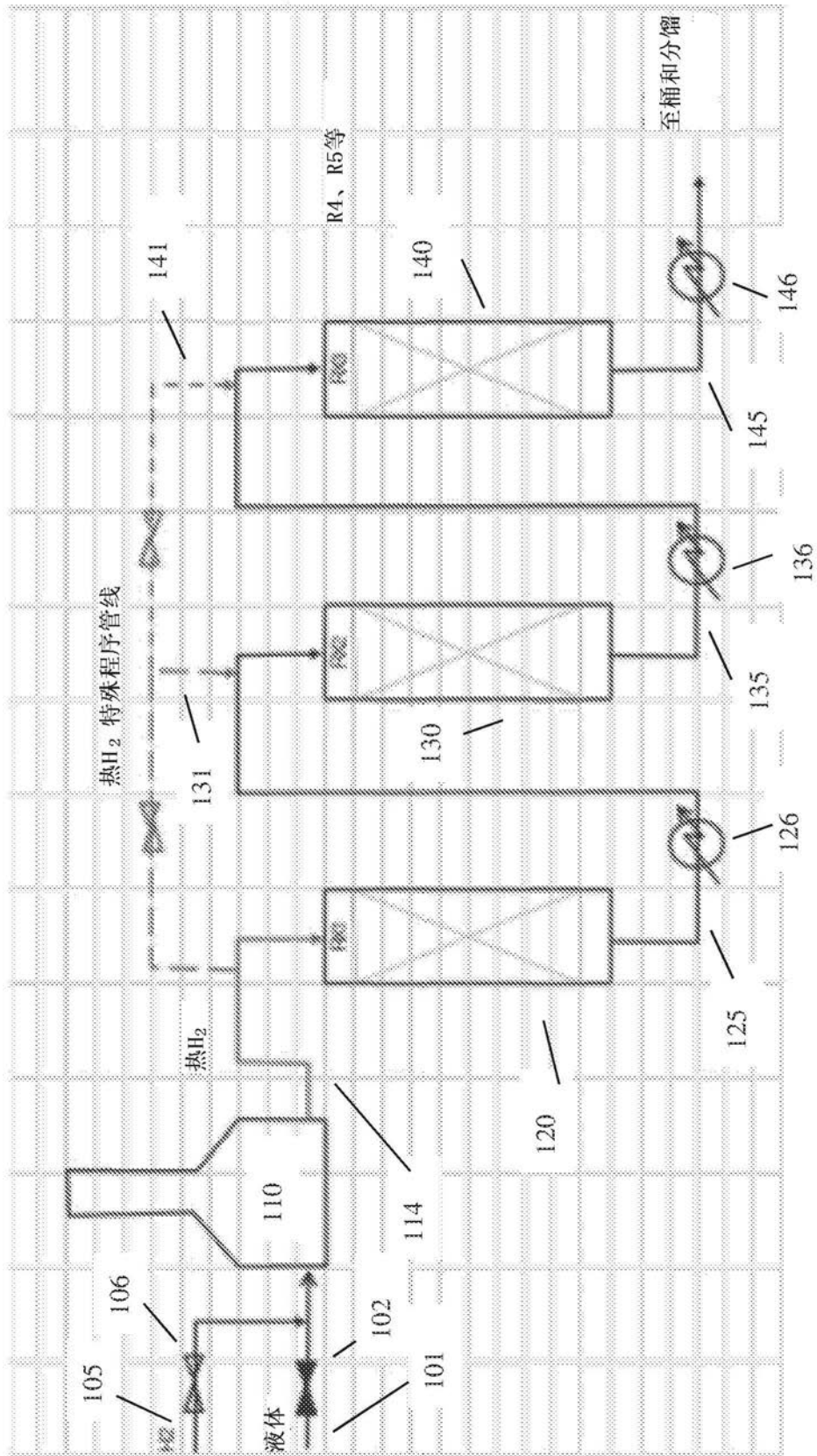


图1

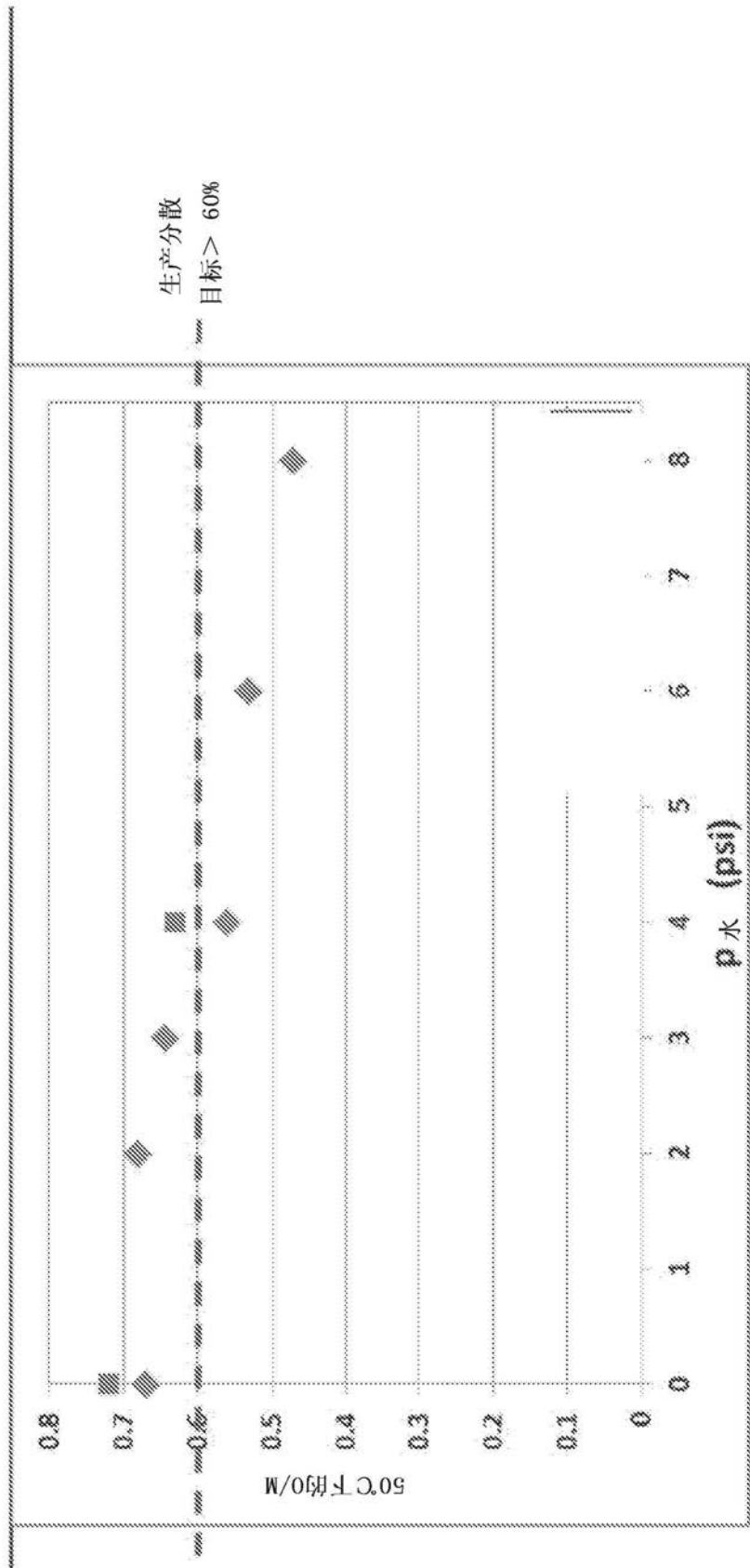


图2

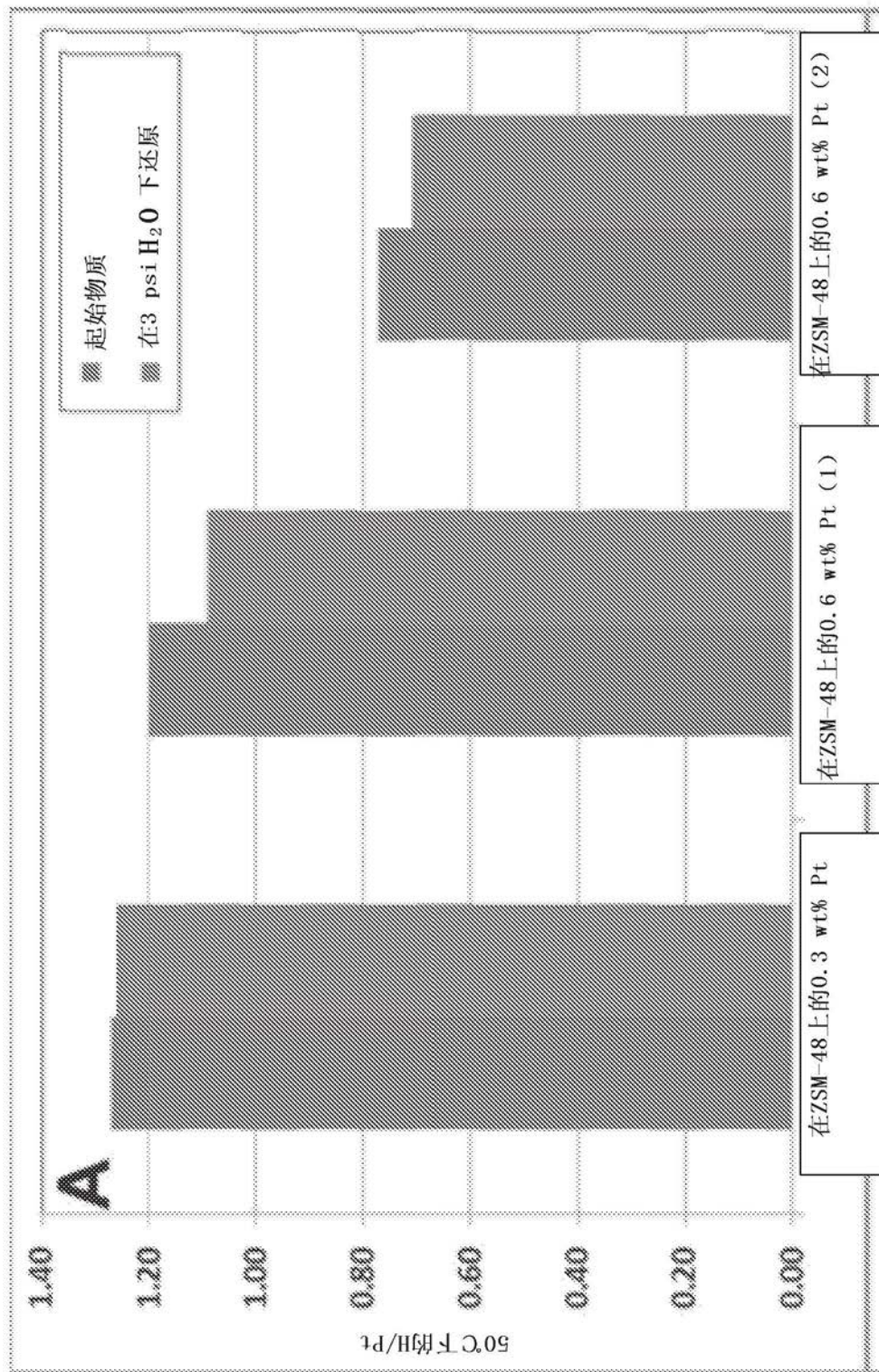


图3

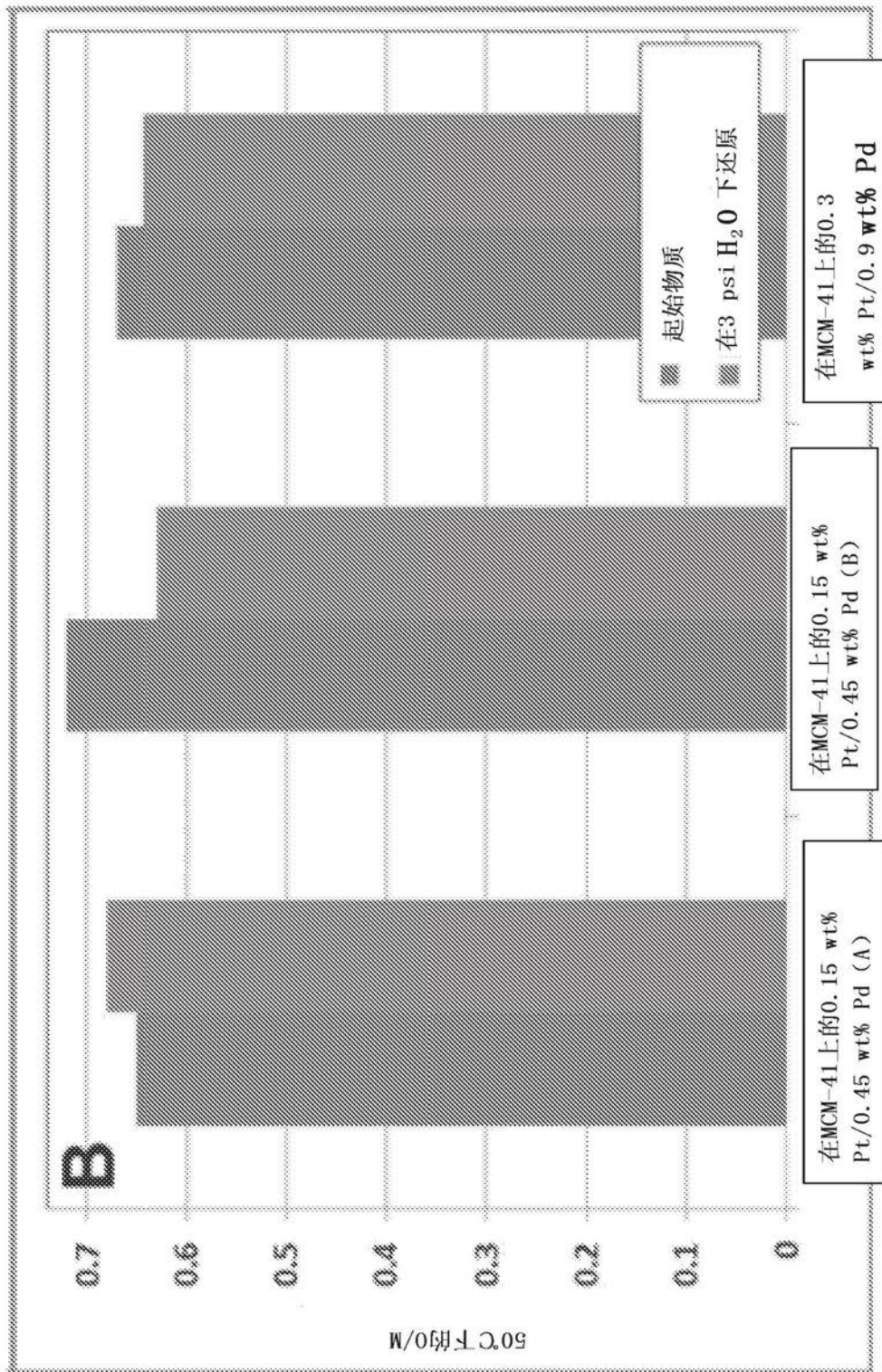


图4

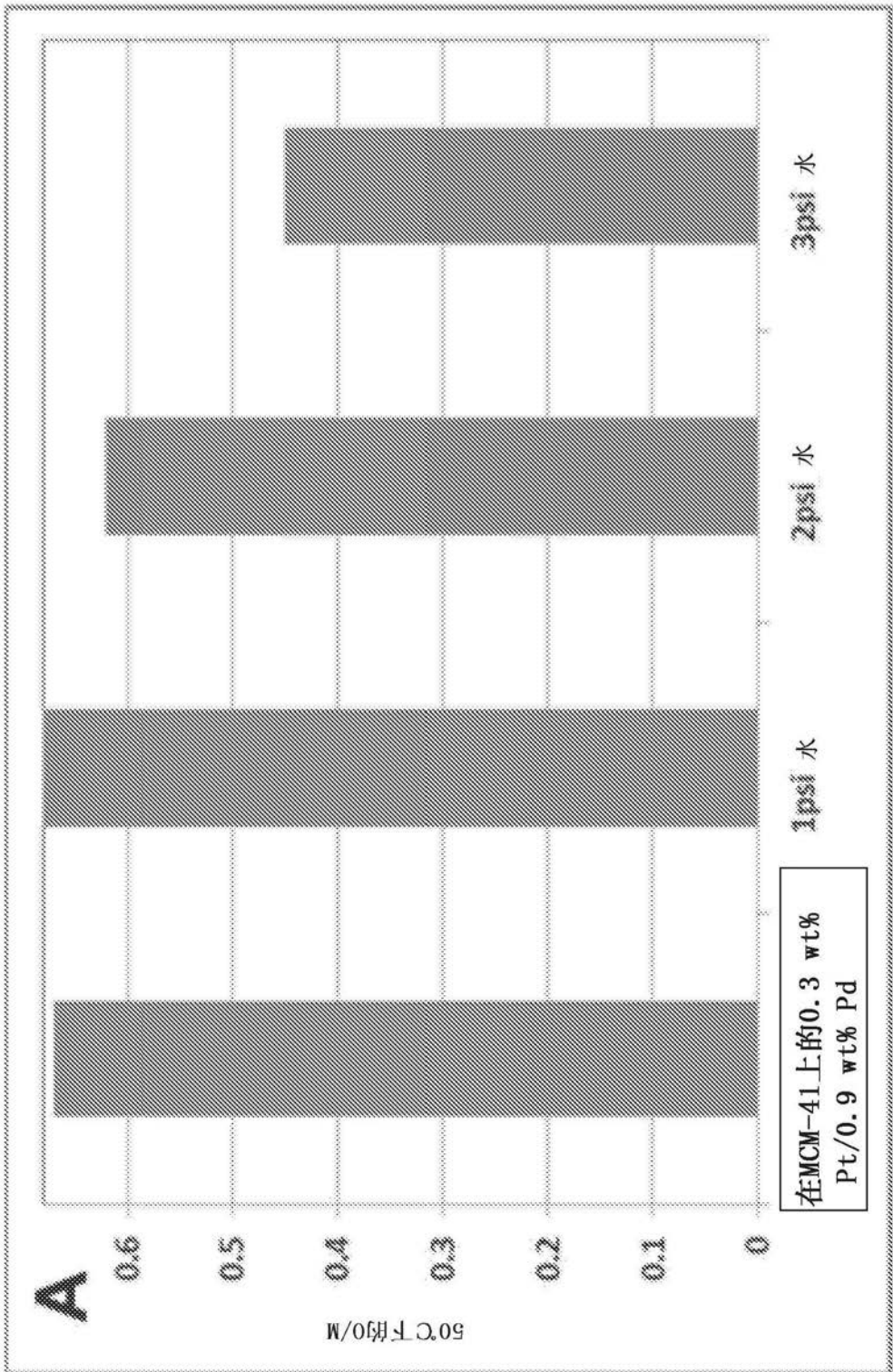


图5

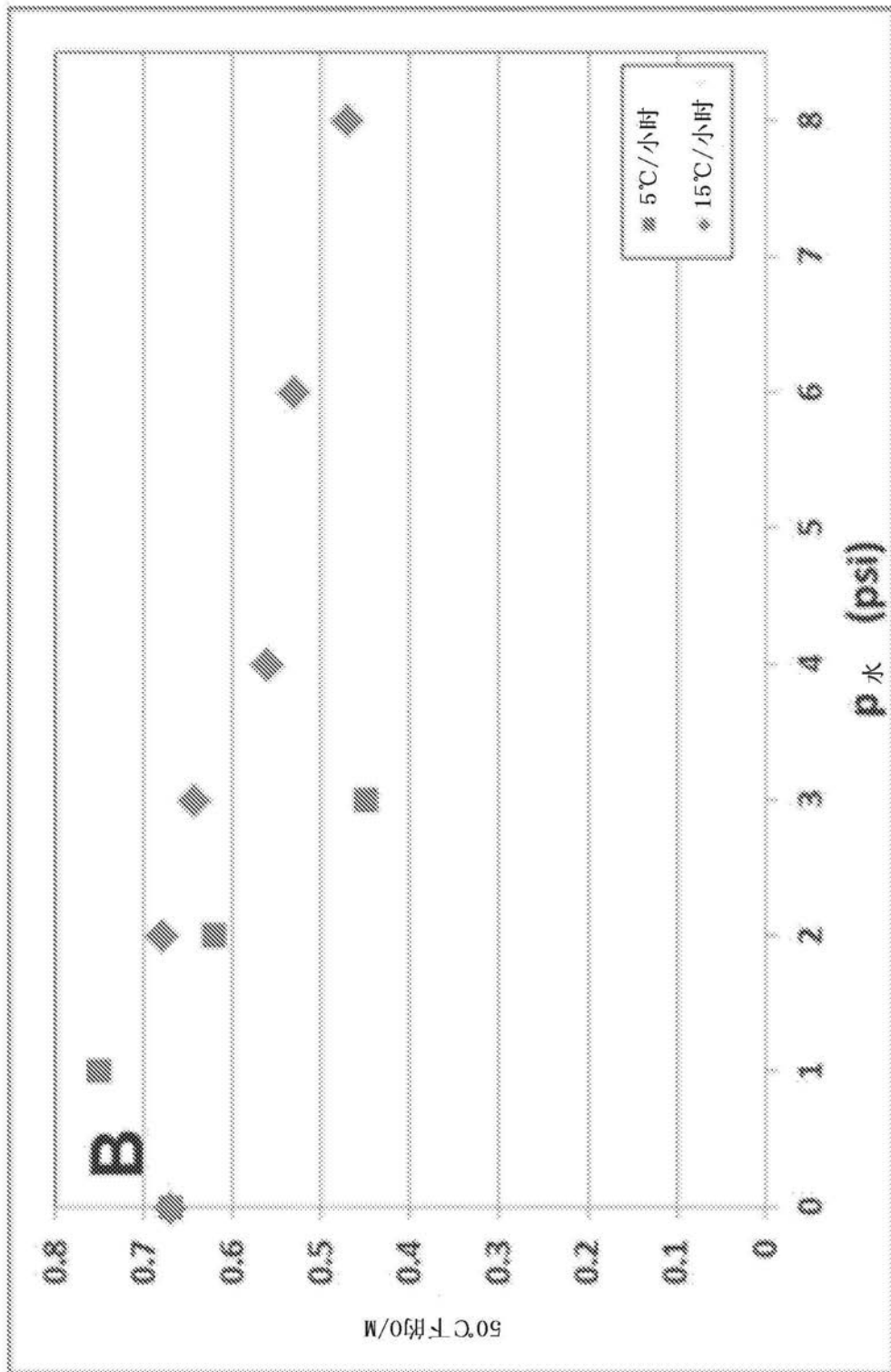


图6

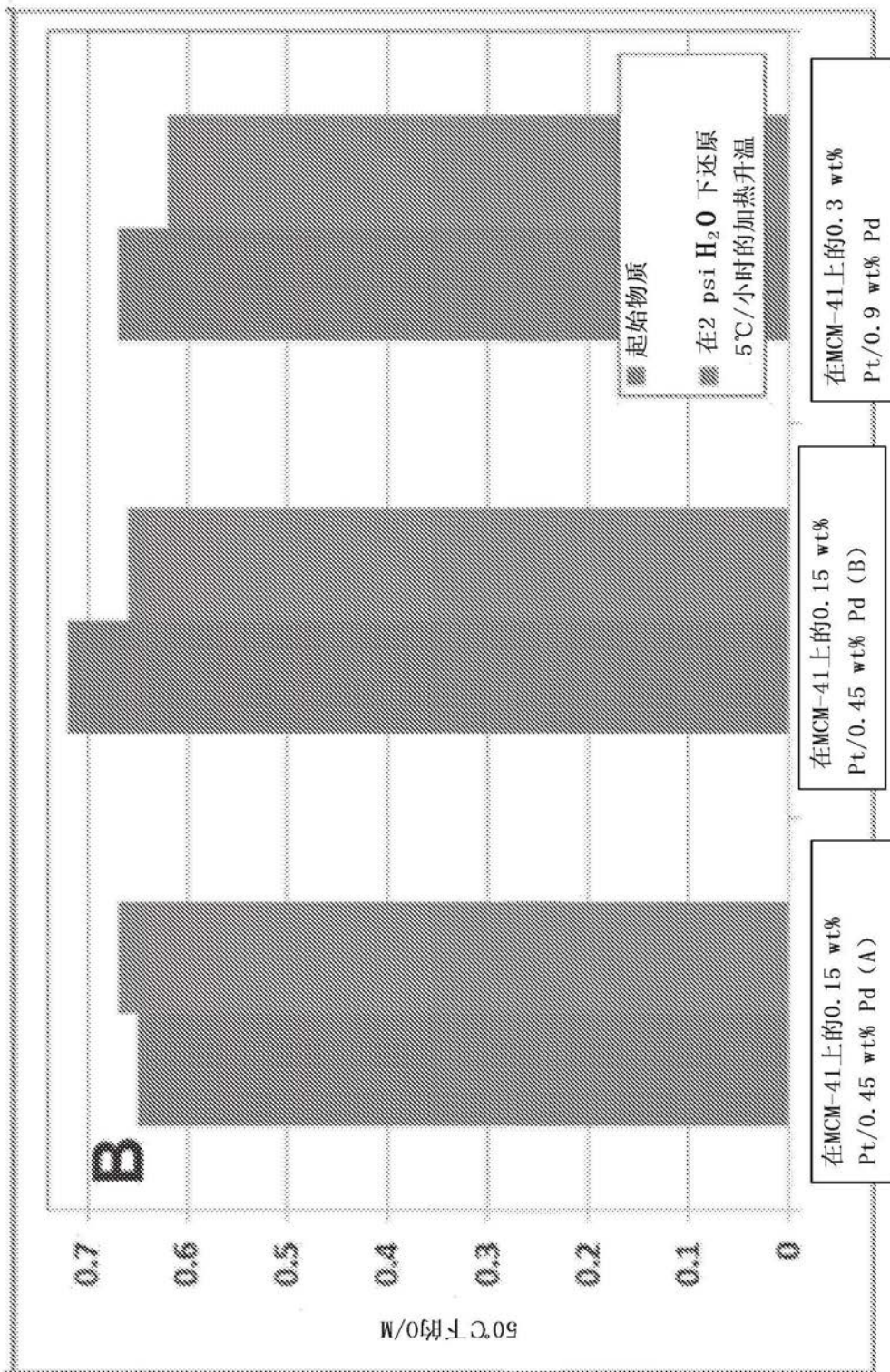


图7

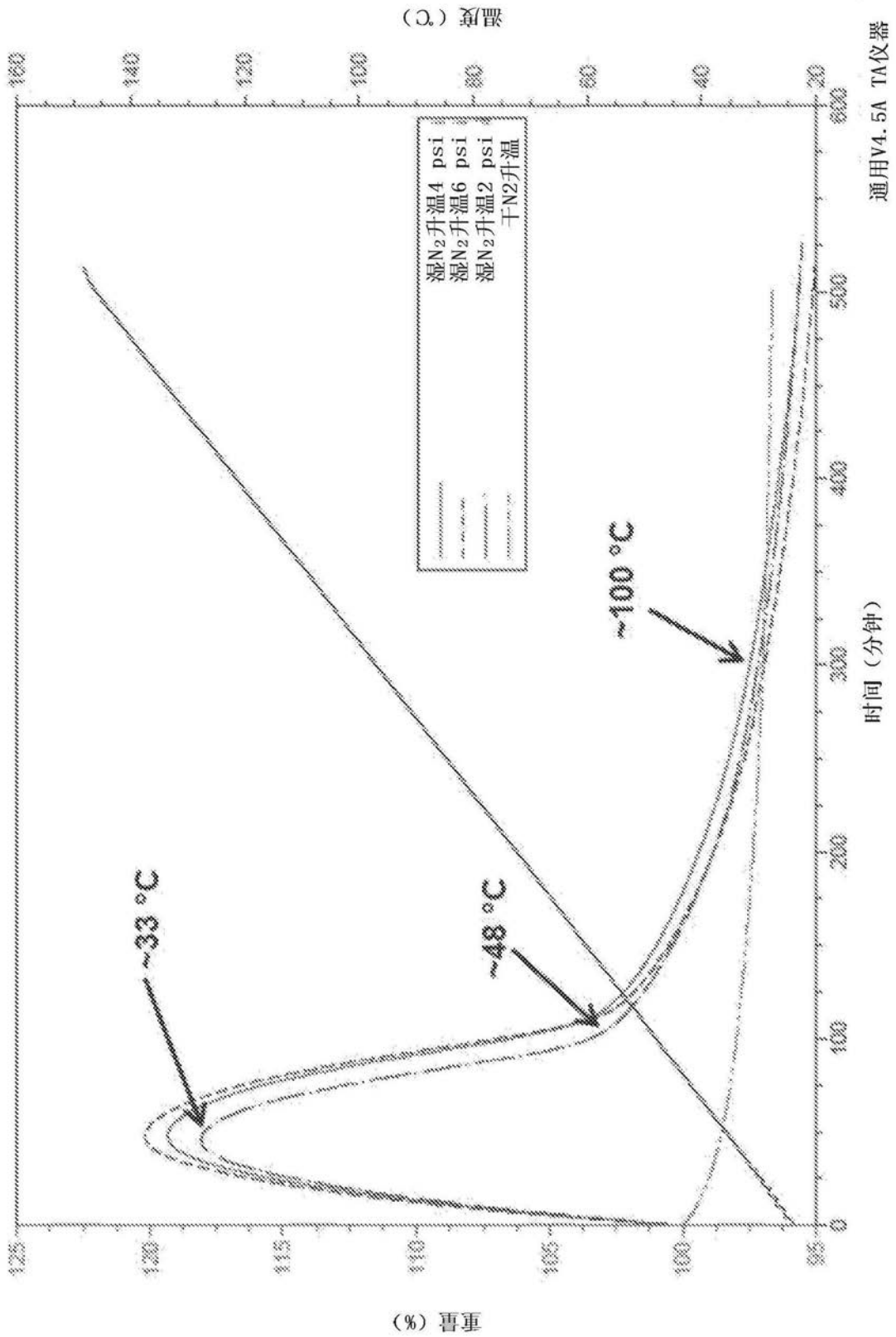


图8

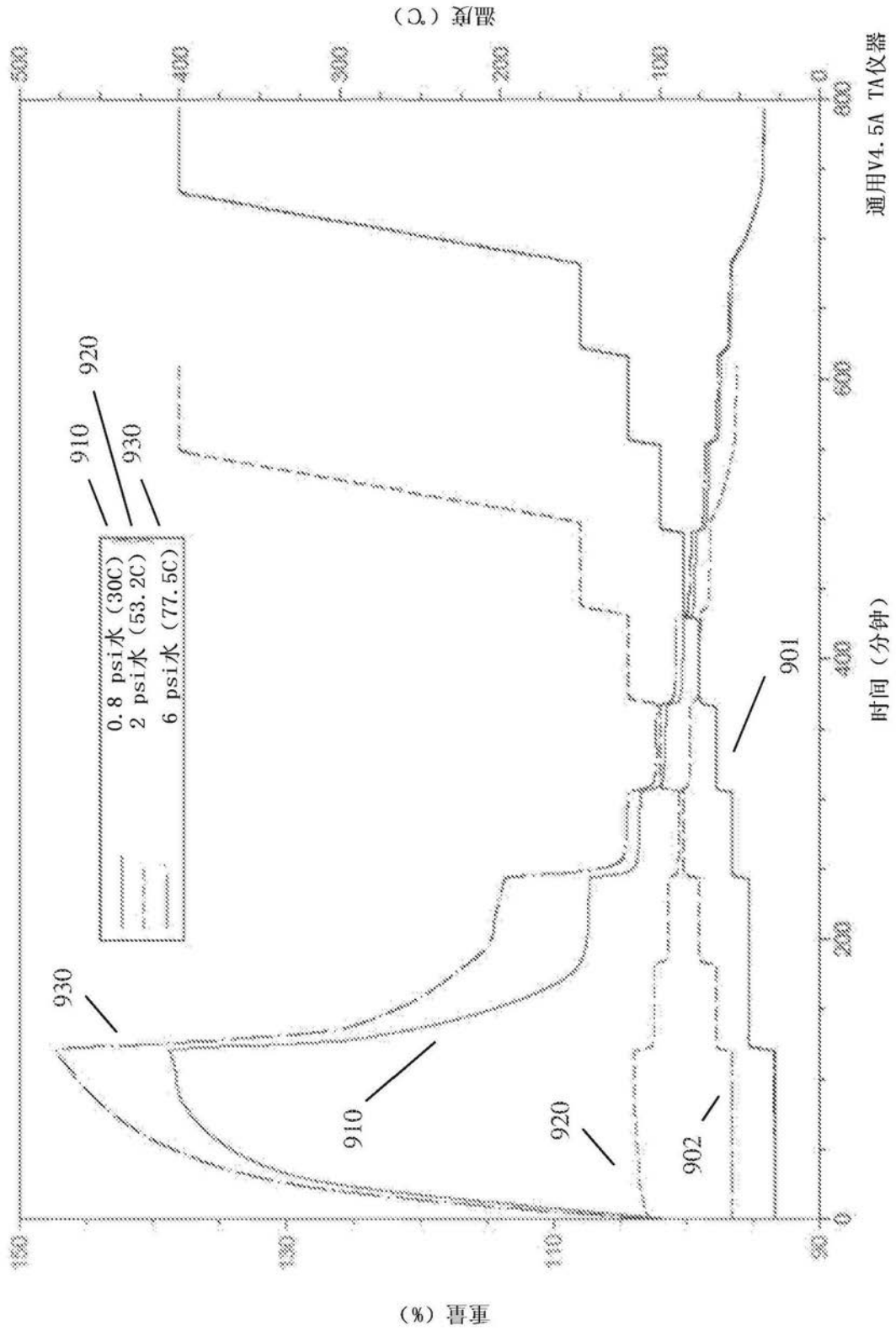


图9

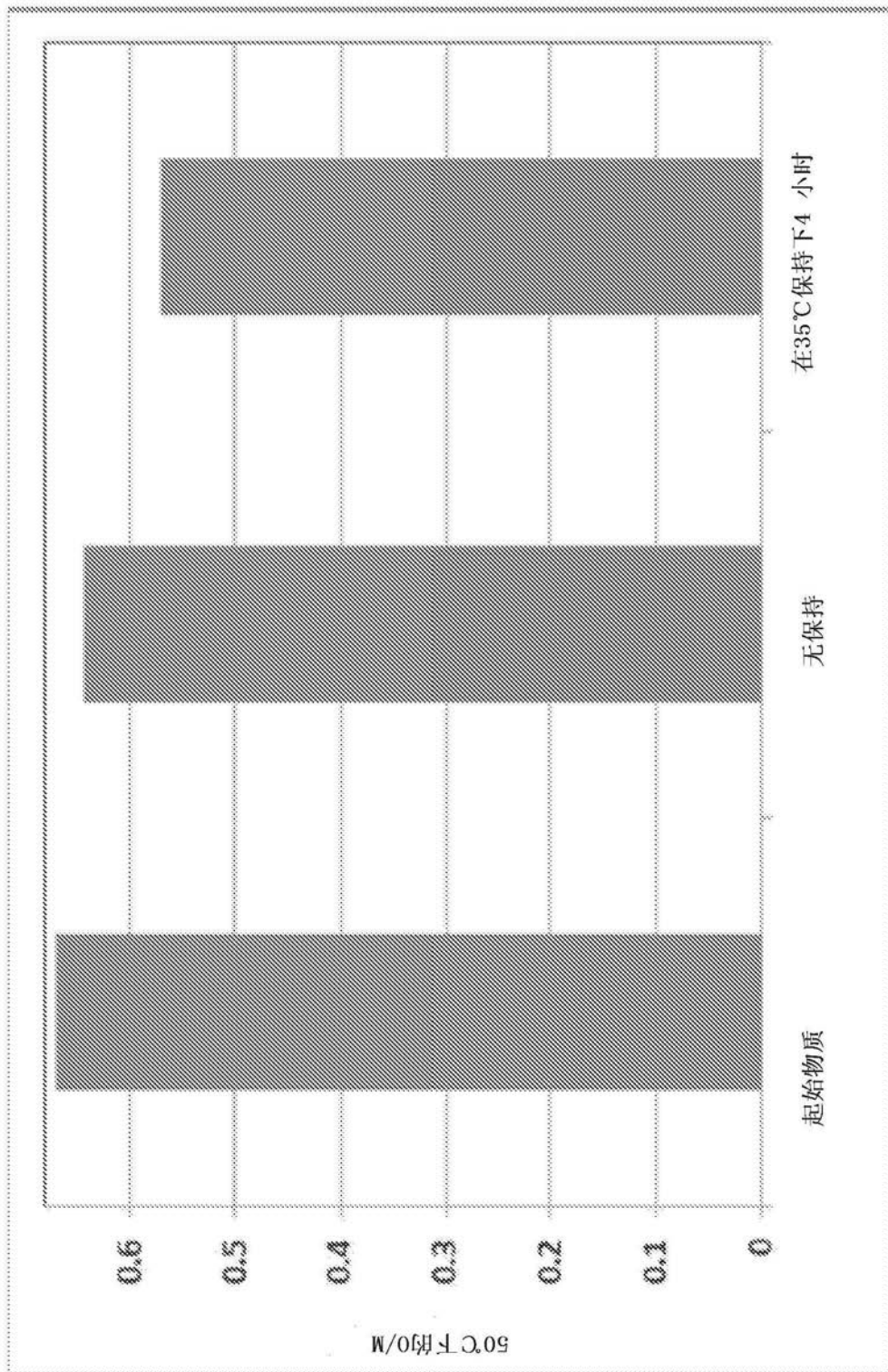


图10