



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 89108358.8

[51]Int.Cl<sup>5</sup>

C10G 45/06

[45]授权公告日 1994年4月6日

[24]颁证日 94.1.9

[21]申请号 89108358.8

[22]申请日 89.10.4

[73]专利权人 切夫尔昂研究公司

地址 美国加利福尼亚州

[72]发明人 大卫·R·约翰逊

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商

B01J 23/28

标事务所

代理人 孙令华

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 使用大孔隙催化剂加氢脱金属和加氢脱硫的方法

## [57]摘要

用于重的碳氢化合物物料,使用的催化剂的大孔占其孔隙容量的5-11%,表面积大于75m<sup>2</sup>/g,可以获得特别好的加氢脱金属和加氢脱硫效果。较好的是由水银孔率计测定的催化剂的最大中孔直径大于165A,并且平均中孔直径大于160A。

## 权利要求书

1.一种用于高沸点碳氢化合物物料加氢脱金属和加氢脱硫的方法，它包括：

在温度在 600° F 和 100° F 之间和压力在 100 和 10000 磅/英寸<sup>2</sup>表压之间的条件下，在有氢气存在的情况下，使物料与催化剂接触，该催化剂包括 VIB 族和 VIII 族金属的有氢化作用的组分和难溶的无机氧化载体，并且该催化剂具有

- a.大孔占催化剂孔隙容量的 5—11%，
- b.催化剂的表面积大于 75m<sup>2</sup>/g，
- c.催化剂的平均中孔直径大于 160Å。

2.按照权利要求 1 所说的方法，其中用水银孔率计测定的催化剂的最大中孔直径大于 165Å。

3.按照权利要求 1 所说的方法，其中大孔孔隙容量在 6.5—10%的范围内。

4.按照权利要求 3 所说的方法，其中用水银孔率计测定的最大孔直径大于 185Å，并且平均中孔大于 180Å。

5.按照权利要求 1 所说的方法，其中大孔孔隙容量在 7.5—10%之间。

6.按照权利要求 1 所说的方法，其中大孔孔隙容量约为 8—9%。

7.按照权利要求 1 所说的方法，其中所述的载体是氧化铝、氧化硅—氧化铝或氧化硅。

8.按照权利要求 1 所说的方法，其中所述的载体是氧化铝。

9.按照权利要求 1 所说的方法，其中所述的 VIB 族金属是钼或钨，VIII 族金属镍或钴。

10.按照权利要求 1 所说的方法，其中所述的物料是钒残油或是来自钒残油。

11.按照权利要求 1 所说的方法，其中所述的物料含有机金属钒、镍和 / 或铁，其量大于 10ppm，并含有以有机硫化物形式存在的硫，其量为原料的 0.1 (重量) %。

---

进行加氢脱金属和加氢脱硫的方法。

本发明涉及加氢脱金属和加氢脱硫，并且还涉及用于同时发生重油原料的加氢脱金属和加氢脱硫作用的催化剂。本发明所涉及的催化剂具有一定的孔隙，特别是大孔隙的。现已发现，大孔隙催化剂

对于重油同时发生加氢脱金属和加氢脱硫作用具有意想不到的效果。

美国专利 3898155 公开了一种至少含有 50ppm 金属的重油，在加氢和使用催化剂的条件下，从而同时发生脱金属和脱硫的方法。所用的催化剂含有 VI 族的金属和至少含有一个 VIII 族的金属，并混有难溶的氧化物。催化剂大孔的孔隙容量为 10—40%，微孔的孔隙容量为 60—90%，其中至少有 80%的微孔的孔径至少为 100Å。此外，所说的催化剂的总的孔隙容量至少为 0.5ml/g，其平均的孔径大于 100Å，表面积至少为 100m<sup>2</sup>/g。

在 1986 年 4 月 16 日公布的台湾专利 NI23976 公开了一种用于含有碳氢化合物的沥青的脱金属和脱硫的方法，即在加氢的条件下，使用的催化剂含有钼，至少还含有一个 VIII 族金属和铝，所说的催化剂用水银渗透测定其总孔隙容量至少为 0.4cc/g，大孔占催化剂孔隙容量的 5—50%，每毫升催化剂孔隙容量中，中孔的孔隙容量至少为 0.12 毫升。

美国专利 4008149 公开了一种用于加氢脱硫、加氢脱金属和加氢脱氮的催化剂。该催化剂具有的表面积为 250~300m<sup>2</sup>/g，在 0—150Å 范围内；至少 80%的孔隙容量由 60—150Å 的孔形成；并且小于 0.01cc/g 的孔隙容量是由 150 至 2000Å 的孔形成；而在 0—600Å 范围内的孔隙容量大约为每克催化剂 0.45~0.60 毫升之间。

美国专利 4301037 公开了一种双峰铝催化剂载体，其大部分表面积在微孔区，孔小于 500Å，而且也具有大孔区，孔径为 1000Å 至 10000Å。

美国专利 4225421 公开了一种用于含有沥青和金属的碳氢化合物的加氢脱金属和加氢脱硫的双峰催化剂。该催化剂含有一个活性的、起氢化作用的金属，它选自 VI 族 B，并附着在一种包括铝的载体上。该催化剂的表面积约在 140—300m<sup>2</sup>/g 范围内。用水银渗透测定的总孔隙容量为大约 0.4—1.0cc/g 范围内。它的微孔孔隙容量大约为 60—95%的其微孔孔径在大约 50Å 至 200Å 范围内；它的微孔孔隙容量为 0%至大约 15%的，其微孔孔径在大约 200Å 至 600Å 范围内；用水银渗透测定所说的总孔隙容量的 3—30%为大孔，其孔径为 600Å 或更大。

美国专利 4454026 公开一种加氢处理催化剂，它包括氢化的组分和载体，该载体至少包括一种多孔、难溶的无机氧化物，该催化剂的用布鲁瑞厄—埃梅特—泰勒法则 (BET) 测定的催化剂表面积为 150 至大约  $190\text{m}^2/\text{g}$ ，堆积密度至少大约为  $0.2\text{g}/\text{cc}$ ，用水银渗透法测定总的孔隙容量至少大约为  $0.9\text{cc}/\text{g}$ ，并且孔隙容量至少为大约  $0.1\text{cc}/\text{g}$  的大孔其孔径为 600 至  $25000\text{Å}$ 。上述的表面积、孔径大小分布和总的孔隙容量可有效地得到至少为  $230\text{Å}$  的平均孔径，按四倍的孔隙容量与表面积之比计算。

本发明提供一种用于高沸点碳氢化合物原料的加氢脱金属和加氢脱硫方法。该方法包括在温度在  $600^\circ\text{F}$  和  $1000^\circ\text{F}$  之间，压力在 100 和 10000 磅/英寸<sup>2</sup> 表压之间的条件下，并在有氢气存在的条件下，使物料与催化剂接触，该催化剂包括选自 VI 族和 VII 族的金属的有氢化作用组分，并含有难溶无机氧化物载体，其中该催化剂具有：

a、催化剂的大孔的孔隙容量为 5—11%，并且

b、催化剂的表面积大于  $75\text{m}^2/\text{g}$ 。

较好的是，催化剂的平均中孔直径要大于  $160\text{Å}$ ，更好的是当用水银孔度计测定时，催化剂具有的最大中孔直径大于  $165\text{Å}$ 。

在其它因素中，本发明是基于找到用一种催化剂使重油原料可获得意想不到的加氢脱金属 (HDM) 和加氢脱硫 (HDS) 效果。其中催化剂的大孔的孔隙容量在比较的的范围内，即为催化剂的总孔隙容量的 5—11%，最好为催化剂的孔隙容量的 6.5—10%，并且催化剂具有相当大的表面积，即大于  $75\text{m}^2/\text{g}$ ，较好的是大于  $100\text{m}^2/\text{g}$ ，最好的是大于  $115\text{m}^2/\text{g}$ 。同样，我们已发现，如果催化剂的最大孔径大于  $165\text{Å}$ ，可获得特别好的 HDM 和 HDS 效果。更为可取的是，当用水银孔度计测定时最大孔径大于  $185\text{Å}$ ，而平均中孔孔径大于  $160\text{Å}$ ，最好大于  $180\text{Å}$ 。

经广泛的研究后，我们已发现，具有较低的大孔隙容量的催化剂，可具有引人注目的加氢脱硫活性，但是，其加氢脱金属活性和金属通过率较低。另外，我们还发现，如果大孔隙高于本发明所用的催化剂的大孔隙范围，高的加氢脱金属活性和金属通过率可以保持，但是，其脱硫活性降低比较迅

速。同样，如果大孔隙大于本发明所用的催化剂范围，催化剂的残碳[焦炭的变化趋势的计量单位，可表达为微量碳残渣 (MCR)] 的衰减能力随时间迅速地下降。

虽然，本发明不被任何生产理论所限制，鉴于我们的发现，一种合理的解释如下：在大孔隙低的情况（例如低于 6.5%，特别是低于 5%），有机金属分子不能容易地渗入催化剂粒子中和发生反应。因此，大孔隙低的催化剂，其活性及金属通过率低。在大孔隙高的情况，有机金属分子能较容易地渗入到催化剂粒子中。然而，原料中的“毒物”也渗入到催化剂粒子中，并降低脱硫和除 MCR 的活性区。我们已经发现，大孔隙在 5% 至 11% 之间，特别是在 6.5% 至 10% 的范围内，加氢脱金属活性、加氢脱硫活性和去除 MCR 活性得到合乎需要的平衡。有机金属分子可以较容易地渗入到粒子中，但是“毒物”却不会容易地渗入到催化剂中。因此，催化剂具有高的加氢脱金属活性和金属通过率以及高的硫和 MCR 去除活性。这里所说的“毒物”没有作很好的解释，但是认为是高分子量的分子，可能含有许多金属。

使用台湾专利 NI23976 所述的催化剂具有高的加氢脱硫和加氢脱金属的活性。然而，已经发现，使用本发明的催化剂，通常可得到优等的加氢脱硫和加氢脱金属相结合的活性。上述的台湾专利所述的催化剂具有比较大的大孔孔隙容量以获得高的加氢脱金属活性和金属通过率。该催化剂具有的大孔孔隙容量为 25%。为了获得很高的加氢脱硫活性，也许需要从催化剂粒子内部排除毒物，台湾专利所述的催化剂，其中孔较小，即大约  $110\text{Å}$ 。现已得到这样的推理，与本发明所用的催化剂所达到的加氢脱金属活性相比，较小的中孔是其较低的加氢脱金属活性的主要原因。这点下文将通过实施例 8 作更进一步的说明。

可使用各种方法制备用于本发明方法的催化剂，使制得的催化剂具有上述各种特性。

制备本发明的催化剂一种较好的方法是，当制备的催化剂时使所需要的金属与合适的载体材料如硅、铝等共凝。

另一种较好的方法是，单独地制备催化剂载体或载体材料，然后浸渍金属。可以使用酸或载体分散的各种方法。

利用现有技术中的各种方法可以调节催化剂中的大孔百分比。大孔孔隙容量的百分比主要地取决于两个因素；混合度和所用的原料（如铝）的特性。

混合度取决于所用的专用设备、混合时间以及混合机输入的能量。通常，混合度提高可降低大孔的百分比。反之，混合度降低会导致大孔百分比的提高。在催化剂成型时（如挤出），输入的能量也会影响大孔孔隙容量的百分比。

原料的类型也影响形成的大孔的百分比。这可由铝（普通的催化剂原料）的分散特性变化来说明，铝具有各种分散性指数（DI），DI 试验步骤可以从 Kaiser 化学制品技术部门的公报 NO22 期中了解到。DI 试验测定铝的百分比，即在标准酸的试验条件下，铝被分散成小于 1 微米。结晶铝如假勃姆石具有很宽的 DI 值范围（10—100）。这些 DI 值通常高于 V—铝或煅烧氧化铝（DI < 10）。为了提高催化剂或催化剂载体的大孔百分比，可以加入 DI 值较低的铝；为了降低催化剂或催化剂载体的大孔百分比，可以加入 DI 值较高的铝。

特别推荐用于本发明方法的催化剂的大孔的孔隙容量是在催化剂总孔隙容量的 7.5—10% 的范围内。最好的大孔孔隙容量为总孔隙容量的大约 8—9%。推荐用于本发明的催化剂的难溶无机氧化物载体包括：铝、硅—钨和硅。特别推荐的是铝载体。

用于本发明方法的催化剂要求含有氢化作用的组分，最好是 V1 族金属或 V111 族金属。特别推荐的 V1 族金属的钨和钨，而钨是最可取的。推荐的 V1 族和 V111 族金属的含量范围概括如下：

	V1 族	V111 族
推荐的	0~30 重%	0~15 重%
较好的	1~20 重%	0.5~10 重%
最好的	2~20 重%	1~4 重%

特别推荐的 V111 族的金属是镍和钴，而镍是最可取的。

可用各种方式将金属结合到催化剂中，一种较好的方式是将金属浸透到载体中。

催化剂可以用于不同结构的反应器，但是最好是用于固定催化床反应器。

选择催化剂的形状和大小是为了使扩散限制和

反应器压力降是最小的。虽然，催化剂的形状可以是各种形状，包括圆柱形颗粒或球体或其它形状，但最好是，催化剂的直径大小为 1/8—1/100 英寸，更为可取的是直径为 1/18—1/40 英寸。催化剂最好是非柱体，四方体，如美国专利 4394303 所述的。

本发明的方法的物料，最好是高沸点碳氢化合物，标准沸点几乎全部高于 600 °F。

因此，本发明的方法主要用于残油物料，它与汽油物料不同。通常残油物料的金属含量大于 10ppm，而汽油的金属含量几乎总是小于 10ppm，例如，通常金属含量仅为 1—4PPm，甚至对于高真空的汽油。因此，本发明常用的物料是原油常压蒸馏塔底馏分残油或常压塔残油，真空蒸馏塔底馏分（真空残油）以及溶剂脱硫残油。非常重的汽油的金属含量是可大于 10PPm，在此情况下，本发明的方法便可用于油物的料。然而，本发明的方法应用于具有金属含量大于 20PPm 的物料，可获得较大的效益。因此，已经发现本发明的方法应用于含有非常高的分子量并且也含有大于 20PPm 金属的物料，效益是最好的。这里所涉及的金属是指按重量计为纯金属等，即金属元素。而所说的金属被认为是以有机金属化合物的形式存在，而且，这里涉及的金属的浓度用百万分之几的纯金属来计算。

在原料中的杂质金属，通常包括镍，钨和铁。

对于本发明，推荐的物料最好是含大于 0.1% 硫（按重量计），硫是以有机硫化化合物的形式存在，而计算硫的重%是基于元素硫。

实施本发明的方法是在 600~1000 °F，更为可取的是 680~800 °F；推荐的压力为 100~10000 磅/平方英寸表压，更为可取的是 1000~3000 磅/平方英寸表压。氢与碳氢化合物物料的比率，推荐为 500~20000，更为可取的是 2000~8000。流体加入推荐的催化剂固定床的流体小时空间速度（LHSV）最好为 0.01~10/时，更为可取的是 0.1~2/时。

按照本发明的其它实施例，提供的催化剂和催化剂载体符合上面所述的要求和具有规定值的大孔隙，规定的最大孔直径以及规定的中孔特性。催化剂的载体具有与上述的催化剂基本上相同的大孔隙，最大孔径和中孔隙。但是不具有 V1 族或 V

## 111 族氢化作用的金属。

在实施例中表示出孔大小的分布和孔隙容量。实施例 6 提供水银孔率计的说明以及由其获得的数据。

这里所用的“大孔”术语是指用水银孔率计测定的 (ASTMD4284) 孔径大于  $1000\text{\AA}$  的孔。

这里所用的“中孔”术语是指用水银孔率计测定的孔径在  $35\sim 1000\text{\AA}$  范围的孔，中孔孔隙容量也是用水银孔率计测定的。

本发明按下式计算平均中孔直径。

$$\text{平均中孔直径} = \frac{\text{中孔孔隙容量 (cc/g)}}{\text{表面积 (m}^2/\text{g)}} \times 40000$$

最大中孔直径 = 最大  $dV/dD$ ，在  $35\sim 1000\text{\AA}$  直径范围。

当用水银孔度计计算时最大中孔直径取决于假定的水银接触角。在所有的计算中，无论是催化剂载体还是加工好的催化剂（填充了金属）都用  $140^\circ$  接触角。

催化剂载体组分如铝、硅和硅/铝，其接触角近似于  $140^\circ$ 。在催化剂载体中添加各种金属后会改变接触角。然而，对于加工好的催化剂，在计算中，假定接触角为  $140^\circ$ 。因此，我们发现，本发明推荐的催化剂载体，最大中孔的直径为大于  $145\text{\AA}$ ；我们发现，本发明推荐的催化剂，最大中孔直径大于  $165\text{\AA}$ ，同时，甚至可能中孔直径会变些。因此，大于  $165\text{\AA}$  直径算为“视在”直径。

这里所用的术语“表面积”，是指用 BET 法通过吸收氮气而测定的表面积，即使用公知的 BET 方法，使用测微仪器公司 ASAP2800 的数据资料，并使用氮气即可测定表面积。

这里所用的 MCR，其意思就是微碳残渣，用 ASTM D4530~85 试验方法测定。根据 ASTM D4530-85，MCR 就是等于残碳。

这里所用的钒分布指数是指在催化剂粒子的边界处平均金属浓度与最大浓度之比，因为用电子探针分析在实验完成后所取出的催化剂样品，可测得分布指数，所以它代表这批催化剂平均的金属分布。由于单纯的初等动力学的原因分布系数等于这批催化剂的平均效率指数。由于其它级动力学的原因，如果最大浓度发生在催化剂粒子的边界，分布系数与这批催化剂的平均效率指数成比例关系。

对于大多数的实际应用，最大的浓度发生在或接近于粒子的边界。因此，高的分布指数（近似于 1）意味着所含的金属更为深入地渗透到催化剂并在各孔沉积的更为均匀。低的分布系数（接近 0）意味着金属优先沉积在催化剂颗粒的边界附近。

## 实施例 1

用酸分散铝以制得大孔的催化剂载体

将酸分散度 (DI 值) 在 20—28 之间的 865gkaiser versal250 铝装入 Baker-perkins 搅拌器，并加热到  $130\sim 140^\circ\text{F}$ ，同时进行均匀的搅拌。5 分钟后，把 873ml 蒸馏水用 15 分钟以上的时间慢慢加入到搅拌器内。然后加入 13.9g 浓  $\text{HNO}_3$  (70%) 和 42ml 蒸馏水。在 8 分钟后，用 3 分钟以上的时间加入 9.9g 的浓  $\text{NH}_4\text{OH}$  (58%) 和 30ml 蒸馏水，使温度保持在  $140^\circ\text{F}$ 。25 分钟后，在搅拌器内加入 PI 值在 10—20 之间的 859gkaiser versal150 铝。然后，加入 704ml 蒸馏水。大约 20 分钟后，将混合物冷却到大约室内温度。贮存一个晚上后，用 2 英寸 Bonnett 挤出机，其模头为 0.039 英寸，筒体内有冷却水，挤出催化剂，并立即在  $250^\circ\text{F}$  下干燥 2 小时，并在  $400^\circ\text{F}$  下干燥 2 个多小时。最后催化剂载体使用 1 立方英尺/时 (CFH) 的干燥空气在  $1700^\circ\text{F}$  下焙烧 1 小时。

最终所得到的催化剂载体具有以下特性：

粒子密度	0.94g/cc
堆密度	3.4g/cc
BET 表面积	146.8m <sup>2</sup> /g
水银孔率计测定：	
总的孔隙容量	0.802cc/g
大孔孔隙容量	0.0612cc/g
大孔	7.6%
最大中孔直径	192 $\text{\AA}$
计算的平均中孔直径	202 $\text{\AA}$

## 实施例 2

浸渍大孔的催化剂载体

由实施例 1 制备的催化剂载体放在空气中再水化一个晚上。150g 再水化载体的总孔隙容量为 129cc。搅拌含有 15.6% 钼和 2.0% 磷的 88.9g 磷钼酸溶液，并把其加热到  $40^\circ\text{C}$ ，以制备浸渍溶液。然后，加入 30% 的过氧化氢，一滴一次直到溶液变清晰，并为草黄色。加入蒸馏水，把总孔隙容量

提高到 97cc。加入 7.44g 的  $\text{NiCO}_3$  (科学工程手册, 48.4%Ni) 同时在 40℃ 下搅拌。泡沫消失后, 将溶液冷却到 30℃, 并用蒸馏水稀释到 129cc。催化剂载体用上述溶液喷射填孔。湿的催化剂保持一个晚上, 得到的催化剂在 250 ° F 下干燥 1 小时。干燥的催化剂在马弗炉中用 20CFH 干燥空气在 200 ° F 下焙烧 6 小时, 在 450 ° F 下焙烧 4 小时, 在 750 ° F 下焙烧 4 小时, 并在 950 ° F 下焙烧 5 小时。

所得到的催化剂具有以下特性:

粒子密度	1.11g / cc
堆密度	3.6g / cc
BET 表面积	130.7m <sup>2</sup> / g
水银总孔隙度	0.6167
水银大孔孔隙度	0.0479
水银孔率计测定:	
总孔隙容量	0.802cc / g
大孔孔隙容量	0.0612cc / g
大孔	7.8%
最大中孔直径	219Å
计算平均中孔直径	174Å

该催化剂见表 II 的 NO.3 催化剂。

#### 实施例 3

用  $\text{NH}_4\text{OH}$  分散铝以制得大孔载体。

将 785g 的 Davison sra 铝装入一大型 Baker-Perkins 混合器内。1800ml 蒸馏水与 146cc  $\text{NH}_4\text{OH}$  (58%) 混合, 所得到的溶液的 PH 值为 10.5。将 1500g 该溶液以 200ml / 分钟加入搅拌器内, 同时进行搅拌。所有溶液加入后, 搅拌混合物 10 多分钟。然后, 将 785g 的 kaiser versal250 铝加入到混合物中并且再搅拌 50 分钟。用 2 英寸 Bonnett 挤出机, 其模头为 0.039 英寸并带有冷却, 挤出一半混合物。将挤出物干燥并破碎成 L/D 为 2—3 的碎粒, 然后放入 Freas 炉在 250 ° 下预热 2 小时再将温度提高到 400 ° F, 并保持 2 小时。最后催化剂载体用 1CFH 干燥空气在 1700 ° F 下焙烧 1 小时。所得到的催化剂载体的特性如下:

粒子密度	0.87g / cc
堆密度	3.4g / cc
BET 表面积	142m <sup>2</sup> / g
水银孔率计测定:	

总孔隙容量	0.855cc / g
大孔孔隙容量	0.077cc / g
大孔	9%
最大中孔直径	184Å
计算平均中孔直径	219Å

#### 实施例 4

浸渍大孔的催化剂载体

以类似实施例 2 的方式浸渍实施例 3 所制备的催化剂载体。所得到的催化剂如下:

粒子密度	1.053g / cc
堆密度	3.706g / cc
BET 表面积	130m <sup>2</sup> / g
水银孔率计测定:	
总的孔隙容量	0.680cc / g
大孔孔隙容量	0.0621cc / g
大孔	9.1%
最大中孔直径	215Å
计算平均中孔直径	190Å

该催化剂见表 II 的 No.4 的催化剂。

#### 实施例 5

催化剂载体的制备

将 865 磅的 versal250 铝 (DI=24) 和 96 磅的微小的焙烧的铝细粒, 与 650 磅水和 17.5 磅硝酸的溶液在 L: ttleford 搅拌器中搅拌大约 20 多分钟。在所有的液体加入后连续搅拌 15 分钟。然后加入 6 磅含水氨和 174 磅水并搅拌 5 分钟。用 6 英寸 Bonnett 挤出机挤出上述混合物, 挤出需要大约 1 小时。挤出物在 Procfor-Schwari 传送带干燥机中干燥, 在 200℃ 下干燥大约 15 分钟, 然后在静止的空气中在 900℃ 下焙烧 1 小时。

所得到的催化剂载体具有以下特性:

粒子密度	0.89g / cc
堆密度	3.44g / cc
BET 表面积	137m <sup>2</sup> / g
水银孔率计测定:	
总孔隙容量	0.788cc / g
大孔孔隙容量	0.0544cc / g
大孔	6.9%
最大中孔直径	184Å
计算的平均中孔直径	214Å

#### 实施例 6

用水银孔率计测定孔大小分布。

用水银孔率计测定催化剂的孔大小分布，催化剂孔大小在 35A—20000A 的范围内都可测得。

方法概述如下。该方法涉及 ASTM D4284“用水银侵入式孔率计测定催化剂孔隙容量的分布”。在真空条件下，将催化剂在 450℃ 下加热 30 分钟，以便除去水蒸汽和其它挥发性成分。一定重量的试样 (0.3—0.5g, 依照预定的总孔隙容量而定) 放在容积一校正取样管内，管内充以水银，并将管插入定量铬自动扫描 (Quantachrome Auto-Scan) 孔率计的压力室内。室内压力从 0 提高到 60000 磅/平方英寸表压。随着压力提高，取样管内的水银体积减少，因为水银被压入试样的孔内。表观水银容积随着施加的压力而变，表观水银容积和施加压力分别地与孔隙容量 (V) 和孔直径 (D) 相关。试验结果表明，孔隙容量 (CC) 和累积的孔隙容量 (CC) 与直径 (Å) 存在着曲线关系。同样，试验还记录了孔大小分布情况。从分析获得的数据包括：

总孔隙容量

中孔孔隙容量 (孔径 35~1000Å 的孔隙容量)；

大孔孔隙容量 (孔径大于 1000Å 的孔隙容量)；

大孔孔隙容量

$$\text{大孔孔隙容量}\% = \frac{\text{大孔孔隙容量}}{\text{总孔隙容量}} \times 100\%$$

最大中孔直径 = 最大的  $dv/dD$  (孔径在 35—1000Å 范围)；微分的孔隙容量是直径的函数 ( $dv/dD$  是 D 的函数)

对于所有的计算，假定接触角为 140°。如果试样与水银具有其它的接触角，那么曲线的 X 坐标值 (直径) 将偏离真实的值。对于铝、硅或硅/铝材料，接触角 140° 是合适的。然而，如果添加金属 (如用渗透法并焙烧)，表观中孔最大直径提高大约 20Å，因为实际的接触角已偏高 140°。

实施例 7

催化剂筛选试验。

试验时，用 120cc 催化剂在加氢处理试验装置的内径为 1 英寸上流填充床反应器中进行。

试验条件是：

总压力 2000 (磅/平方英寸表压)

液体小时空间速度 (LHSV) 0.75

一次通过的气体氢 5000 标准立方英尺/桶  
催化剂温度 713° F (0—250 小时内)  
755° F (250—700 小时内)

物料为残油，是 23% 阿拉伯重原油和 77% 玛雅原油的混合物。物料的性质 (650° F<sup>+</sup> 的残油) 如下：

美国石油学会 (API) 比重	9.8
硫, (重) %	4.4
氮, (重) %	0.5
镍, ppm	66
钒, ppm	350
MCR, (重) %	16.8
100℃ 时的粘度 cst	280
D1160 650F—,	22
650—850° F	23.9
850—1000° F	19.4
1000° F <sup>+</sup>	54.4
D1160 50LV%	1035° F
VTGA 1000° F <sup>+</sup> , (重) %	58.5

试验 700 小时，分析已脱金属和脱硫的产品，确定钒、硫、MCR 百分数的转换。分析催化剂以确定钒分布系数。

本发明的催化剂，在上述试验条件下，获得以下的结果：

钒分布系数	> 0.45
钒转换	> 75%
硫转换	> 65%
MCR 转换	> 38%

实施例 8

催化剂比较

本实施例用按照台湾专利 NI—23976 的催化剂与按照本发明的催化剂进行比较，催化剂用于加氢脱金属和加氢脱硫。经过 700 小时工作过程后，催化剂的主要特性和脱硫、去 MCR 和脱钒的结果见表。(表见文后)

按照本发明制备的催化剂与其它催化剂相比，具有高的脱钒百分比和高的钒分布系数，这表明该催化剂的脱金属性能得到了改进。

该催化剂是表 II 的 No.10 催化剂。

实施例 9

No. 1.2.5.6.7.8.9 催化剂的制备。

其它催化剂的制备类似于实施例 1 和 2 或 3 和

4 的方式。通过改变铝的类型，铝的 DI 值和反应条件可以调节大孔的百分数，正如上面所说的。以这样的方式可以制备本发明的 No.2 和 5 的催化剂，同样，以这样的方式可以制备对比催化剂 NO.1.6.7.8 和 9。

表 II 概括了催化剂的特性和试验结果。正如表中可以看到的本发明的催化剂，即催化剂 2—5 具有高的钒转换（700 小时后 > 74%）和高钒分布，这是催化剂也具有高的硫转换，700 小时后大于 65%。

通常，大孔是量少（催化剂）钒转换和钒分布系数就低，而具有比本发明催化剂大的大孔百分数（催化剂 6—10）的催化剂，具有较低有硫转换。



表 II

催化剂特性和实验结果 (1)

催化剂	孔隙容量 % 71000A	最大中孔 直径 Å	平均中孔 直径 Å	BET 表面积 m <sup>2</sup> /g	硫转换 % 700 小时	MCR 转换 % 700 小时	钒转换 % 700 小时	钒分布 系数
1,大孔少 的催化剂	3.6	221	209	118	72.1	41.0	69.3	0.36
2,本发明催化剂, 用 HNO <sub>3</sub> 分散	6.9	215	198	127	65.3	39.1	79.1	(2)
3,本发明催化剂, 用 HNO <sub>3</sub> 分散,实施例 2	7.8	219	174	130	69.3	41.0	75.6	0.47
4,本发明催化剂, 用 NHO <sub>3</sub> H 分散,实施例 4	9.1	215	190	130	68.4	39.6	76.3	0.55
5,本发明催化剂, 用 HNO <sub>2</sub> 分散	10.6	208	209	124	65.7	39.1	79.8	(2)
6,具有 13%的大 孔的催化剂	12.7	189	170	135	61.6	36.7	78.3	0.52
7,具有 14%的大 孔的催化剂	13.7	165	170	135	64.6	38.3	73.8	0.39
8,具有 14%的大 孔的催化剂	13.8	185	189	119	60.5	36.7	76.7	0.52
9,大孔多 的催化剂	25.4	161	148	158	55.2	32.9	76.6	0.53
10,台湾专利	25.3	107	110	186	73.7	41.3	66.9	0.39

NT23—977 实施例 8

(1) 催化剂 2~5 为本发明的催化剂。

(2) 非圆柱形催化剂，它的钒分布系数是不能测定的，非常高的钒转换表明族催化剂具有高的钒分布。