



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104959157 A

(43) 申请公布日 2015. 10. 07

(21) 申请号 201510046903. 8

C10G 45/04(2006. 01)

(22) 申请日 2007. 07. 30

(30) 优先权数据

06/07057 2006. 07. 28 FR

(62) 分案原申请数据

200710137126. 3 2007. 07. 30

(71) 申请人 IFP 公司

地址 法国吕埃-马迈松

(72) 发明人 E. 德弗斯 C. 鲍奇

N. 马查尔-乔治 F. 皮卡德

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 王伦伟 石克虎

(51) Int. Cl.

B01J 27/16(2006. 01)

B01J 27/19(2006. 01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

含硫和烯烃的汽油馏分在催化剂存在下的加氢脱硫方法

(57) 摘要

本发明涉及含硫和烯烃的汽油馏分在催化剂存在下的加氢脱硫方法,该催化剂含至少一种载体、至少一种族VIII元素、至少一种族VIB元素和磷,其中族VIB元素的单位载体表面积密度为(包括极限值) $2 \times 10^{-4} \sim 18 \times 10^{-4} \text{ g}$ 的族VIB元素氧化物每平方米载体,其中磷与族VIB元素的摩尔比为0.27~2.00,且其中族VIB元素的含量为(包括极限值)1%~20wt%的族VIB元素氧化物且其中载体的比表面积小于 $135 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

1. 含至少一种载体、至少一种族 VIII 元素、至少一种族 VIB 元素和磷的催化剂, 其中族 VIB 元素的单位载体表面积密度为 (包括极限值)  $2 \times 10^{-4} \sim 18 \times 10^{-4} \text{ g}$  族 VIB 元素氧化物每平方米载体, 其中磷与族 VIB 元素的摩尔比为  $0.35 \sim 1.40$ , 且其中族 VIB 元素的含量为 (包括极限值)  $1\% \sim 20\text{wt}\%$  的族 VIB 元素氧化物且其中载体的比表面积小于  $135\text{m}^2/\text{g}$ , 且其中磷含量优选为 (包括极限值)  $0.1 \sim 10\text{wt}\% \text{ P}_2\text{O}_5$ 。

2. 权利要求 1 的催化剂, 其中族 VIII 元素在催化剂中的含量为 (包括极限值)  $0.1 \sim 20\text{wt}\%$  的族 VIII 元素氧化物。

3. 权利要求 1 ~ 2 之一的催化剂, 其中一种或多种族 VIB 元素选自钼和 / 或钨。

4. 权利要求 1 ~ 3 之一的催化剂, 其中一种或多种族 VIII 元素选自镍和 / 或钴。

5. 权利要求 1 ~ 4 之一的催化剂, 其中载体是多孔固体, 选自氧化铝、氧化硅、氧化硅氧化铝, 或选自镁或钛的氧化物, 单独或者作为与氧化铝或氧化硅氧化铝的混合物使用。

6. 权利要求 1 ~ 5 之一的催化剂, 其中催化剂载体包含至少  $51\text{wt}\%$  过渡氧化铝。

7. 权利要求 1 ~ 6 之一的催化剂, 其中族 VIB 元素是钼, 族 VIII 元素是钴, 钼的单位载体表面积密度为 (包括极限值)  $3 \times 10^{-4} \sim 14 \times 10^{-4} \text{ g}$  氧化钼每平方米载体, 磷与钼的摩尔比为 (包括极限值)  $0.27 \sim 2.00$ , 钼的含量为 (包括极限值)  $1\% \sim 20\text{wt}\%$  钼的氧化物, 钴含量为 (包括极限值)  $0.3\% \sim 5\text{wt}\%$  氧化钴, 磷含量为 (包括极限值)  $0.2\% \sim 5\text{wt}\% \text{ P}_2\text{O}_5$ , 催化剂载体包含至少  $90\text{wt}\%$  过渡氧化铝并且载体的比表面积小于  $135\text{m}^2/\text{g}$ 。

8. 一种在权利要求 1 ~ 7 之一的催化剂存在下使汽油馏分加氢脱硫的方法。

9. 权利要求 8 的方法, 其中待加氢脱硫的进料是汽油馏分, 它含有来自于焦化单元、减粘单元、水蒸气裂解单元或催化裂化单元的硫。

10. 权利要求 8 或权利要求 9 的方法, 其中加氢脱硫的进料是来自于催化裂化单元的汽油馏分, 并且其沸点范围从含 5 个碳原子的烃的沸点延伸到约  $250^\circ\text{C}$ 。

11. 权利要求 8 ~ 10 之一的方法, 其中加氢脱硫操作条件是: 温度为  $200^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ ; 总压为  $1\text{MPa} \sim 3\text{MPa}$ ; 以及氢气体积与烃进料体积的比值为  $100 \sim$  约  $6001/1$ 。

## 含硫和烯烃的汽油馏分在催化剂存在下的加氢脱硫方法

[0001] 本申请是申请号为 200710137126.3, 申请日为 2007 年 7 月 30 日, 发明名称为“含硫和烯烃的汽油馏分在催化剂存在下的加氢脱硫方法”的中国专利申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及含至少一种载体、至少一种族 VIII 元素、至少一种族 VIB 元素和磷的催化剂, 其中族 VIB 元素的单位载体表面积密度为 (包括极限值)  $2 \times 10^{-4} \sim 18 \times 10^{-4} \text{ g}$  族 VIB 元素的氧化物每平方米载体, 其中磷与族 VIB 元素的摩尔比等于或大于 0.25, 且其中族 VIB 元素的含量为 (包括极限值) 1% ~ 20wt% 族 VIB 元素的氧化物。本发明还涉及烃进料, 优选催化裂化汽油型的, 加氢脱硫方法。

### 背景技术

[0003] 汽油馏分, 特别是来自 FCC 的汽油, 含有约 20% ~ 40% 烯烃化合物、30% ~ 60% 芳烃和 20% ~ 50% 饱和石蜡烃或环烷型化合物。在烯烃化合物当中, 与线型和环状烯烃相比, 支化烯烃占大多数。此类汽油还含有痕量高度不饱和二烯型化合物, 它能够通过形成胶质使催化剂失活。因此, 欧洲专利 EP - B1 - 0 685 552 建议在加氢处理以去除硫之前, 选择性地氢化二烯类, 即, 不转化烯烃。在所述汽油中含硫化化合物的量可随着汽油类型 (水蒸气裂解、催化裂化、焦化等) 或者, 在催化裂化的情况下, 随过程的烈度而变化很大。随着进料的质量的不同, 它可在 200 ~ 5000ppm 的 S 之间, 优选在 500 ~ 2000ppm 之间波动。噻吩和苯并噻吩化合物占大多数, 硫醇仅以非常低的含量存在, 通常介于 10 ~ 100ppm。FCC 汽油还含有含氮化合物, 其比例一般不超过 100ppm。

[0004] 重整 (reformulated) 汽油的生产为满足新环境法规而要求, 烯烃的含量尽可能地少下降以便保持高辛烷值, 但其含硫量则必须大大降低。当前和未来的环境法规要求汽油中的含硫量到 2005 年必须达到最高 50ppm 的数值, 并在 2010 以后达到 10ppm。这些法规既涉及硫的总量, 也涉及含硫化合物 (例如, 硫醇) 的性质。催化裂化汽油, 其数量可占到汽油总量的 30% ~ 50%, 具有高烯烃和硫含量。重整汽油中存在的硫可能几乎完全归因于 FCC 汽油。汽油 (主要是 FCC 汽油) 的脱硫 (加氢脱硫) 因而对于满足规范具有明显的重要性。催化裂化汽油的加氢处理 (加氢脱硫), 当在本领域技术人员所知的传统条件下实施时, 能降低馏分的硫含量。然而, 该方法存在着导致馏分辛烷值非常大的下降的缺点, 因为在加氢处理期间所有烯烃全部变为饱和的。于是, 提出一些允许在保持高辛烷值的条件下使 FCC 汽油脱硫的方法。

[0005] US - A - 5 318 690 建议一种方法, 包括: 汽油的分馏、在传统催化剂上使轻质馏分脱硫和对重质馏分实施加氢处理, 随后将其在 ZSM - 5 沸石上处理以大致恢复其原来的辛烷值。

[0006] 国际专利申请 WO - A - 01/40409 公开一种 FCC 汽油在高温、低压和高氢 / 进料比条件下的处理方法。在这些特殊条件下, 复合反应利用脱硫反应生成的  $\text{H}_2\text{S}$  导致生成硫醇, 并且烯烃大大减少。

[0007] 最后,US - A - 5 968 346 建议一种采用如下多步过程可达到非常低残余硫含量的方案:在第一催化剂上加氢脱硫,液与气相馏分的分离,以及在第二催化剂上的第二加氢处理。液/气分离能去除在第一反应器中生成的 $H_2S$ ,结果在加氢脱硫与辛烷值损失之间达到某种较好妥协。

[0008] 于是,获得要求的反应选择性(加氢脱硫与烯烃氢化之间的比值)可部分地归因于方法的选择,但在任何情况下,固有选择性催化剂体系的应用通常是关键因素。

[0009] 一般地,此类型用途使用的催化剂是含族VIB元素(Cr、Mo、W)和族VIII元素(Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Pd、Ni、Pt)的硫化物型催化剂。譬如,在US - A - 5985136中,要求保护一种催化剂,它具有 $0.5 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-4} \text{ g MoO}_3/\text{m}^2$ 之间的表面浓度,可达到高加氢脱硫选择性(93%的加氢脱硫(HDS),相比之下,烯烃加氢(HDO)仅为33%)。再者,在专利US - A - 4 140 626和US - A - 4 774 220中,可能有利的是在传统硫化物相(CoMoS)中加入掺杂剂(碱金属、碱土金属)以限制烯烃的加氢。

[0010] 能改进催化剂的固有选择性的另一条途径是从含碳沉积物在催化剂表面的存在获得益处。US - A - 4 149 965 建议预处理传统石脑油加氢处理催化剂以便使它部分地失活,然后再将它用于汽油加氢处理中。类似地,EP - A - 0 745 660 指出,沉积3%~10wt%焦炭的催化剂预处理能改进催化剂的性能。在此种情况下,据说,C/H比不得大于0.7。

[0011] 为改进选择性,也可优化每平方米载体的族VIB氧化物的密度。因此,US - A - 2004/0007504 建议表面密度介于 $4 \times 10^{-4} \sim 36 \times 10^{-4} \text{ g}$ 族VIB元素氧化物每平方米载体。

[0012] 另外,另一种能改进催化剂固有选择性的途径是在载体中加入磷。US - A1 - 2005/0261124 建议按照1%~23wt%  $P_2O_5$ ,相对于催化剂重量而言的比例加入磷,而在US - B1 - 6 746 598 中则按照0.1%~10%的比例。磷也被用作烃进料加氢脱硫活性的掺杂剂,正如在US - A - 4 880 525 或US - A - 5 246 569 中所述。

## 发明内容

[0013] 本发明涉及一种可用于汽油加氢脱硫方法的催化剂,它能降低烃馏分(优选FCC汽油馏分)中的总硫和硫醇含量,而不大量损失汽油,还能最小化辛烷值的下降。

[0014] 本发明涉及一种含至少一种载体、至少一种族VIII元素、至少一种族VIB元素和磷的催化剂,其中族VIB元素的单位载体表面积密度为(包括极限值) $2 \times 10^{-4} \sim 18 \times 10^{-4} \text{ g}$ 族VIB元素的氧化物每平方米载体,其中磷与族VIB元素的摩尔比等于或大于0.25,且其中族VIB元素的含量为(包括极限值)1%~20wt%族VIB元素的氧化物。本发明还涉及烃进料(优选流化催化裂化汽油型)的加氢脱硫方法。

## 具体实施方式

[0015] 本发明涉及制取一种用于加氢处理方法中具有给定活性和给定选择性的催化剂。该活性和选择性数值通过以实施例(见下表)中的催化剂1作为参照做了规格化处理。

[0016] 下面的方法被用于评估催化剂活性和选择性:一种包括含硫化合物和烯烃的汽油的流化催化裂化(FCC)的代表性模型进料被用于评估各种不同预先另外在气相中进行了硫化的催化剂。反应在密闭的Grignard式反应器中进行。在多个不同时间取样并通过气相色谱法进行分析以观察各种反应物的消失。

[0017] 活性被表示为针对氧化物形式催化剂的体积规格化的加氢脱硫反应 (HDS) 的速率常数  $k_{\text{HDS}}$ , 其中假定反应是关于含硫化合物的一级反应。选择性被表示为规格化的速率常数  $k_{\text{HDS}}/k_{\text{HDO}}$  的比值,  $k_{\text{HDO}}$  是针对氧化物形式催化剂的体积规格化的烯烃氢化反应 (HDO) 的速率常数, 其中假定反应是关于烯烃的一级反应。

[0018] 所有活性和选择性数值皆通过取具有下面提到的特征的催化剂 1 作为参照并取  $k_{\text{HDS}}/k_{\text{HDO}} = 100$  以及  $k_{\text{HDS}} = 100$  予以规格化。

[0019]

催化剂	密度 g MoO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup>	Wt% CoO	Wt% MoO <sub>3</sub>	Wt% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P/Mo	S BET m <sup>2</sup> /g	$k_{\text{HDS}}/k_{\text{HDO}}$	$k_{\text{HDS}}$
1(参照)	$7.6 \times 10^{-4}$	2.9	10.3	0	0	135	100	100

[0020] 本发明催化剂具有等于或大于 110, 优选等于或大于 119, 更优选等于或大于 122, 进一步优选等于或大于 127 的选择性 ( $k_{\text{HDS}}/k_{\text{HDO}}$ , 取规格化值)。

[0021] 本发明催化剂具有等于或大于 71, 优选等于或大于 73, 更优选等于或大于 74, 进一步优选等于或大于 82 的活性 ( $k_{\text{HDS}}$ , 规格化值)。

[0022] 本发明催化剂是一种含至少一种载体、至少一种族 VIII 元素、至少一种族 VIB 元素和磷的催化剂, 其中族 VIB 元素的单位载体表面积密度为 (包括极限值)  $2x \cdot 10^{-4} \sim 18x \cdot 10^{-4}$  g 族 VIB 元素氧化物每平方米载体, 优选为 (包括极限值)  $3x \cdot 10^{-4} \sim 16x \cdot 10^{-4}$  g 族 VIB 元素氧化物每平方米载体, 更优选为 (包括极限值)  $3x \cdot 10^{-4} \sim 14x \cdot 10^{-4}$  g 族 VIB 元素氧化物每平方米载体, 更优选为 (包括极限值)  $4x \cdot 10^{-4} \sim 13x \cdot 10^{-4}$  g 族 VIB 元素的氧化物每平方米载体。

[0023] 族 VIB 元素的含量优选为 (包括极限值) 1% ~ 20wt% 的族 VIB 元素氧化物, 更优选为 (包括极限值) 1.5% ~ 18wt% 的族 VIB 元素氧化物, 更优选为 (包括极限值) 2% ~ 15wt% 的族 VIB 元素氧化物, 进一步更优选为 (包括极限值) 2.5% ~ 12wt% 的族 VIB 元素氧化物。优选的是, 族 VIB 元素是钼或钨或者所述 2 种元素的混合物; 更优选的是, 族 VIB 元素仅由钼或钨组成。高度优选的是, 族 VIB 元素是钼。

[0024] 族 VIII 元素在本发明催化剂中的含量优选为 (包括极限值) 0.1% ~ 20wt% 族 VIII 元素氧化物, 优选为 (包括极限值) 0.2% ~ 10wt% 族 VIII 元素氧化物, 更优选地为 (包括极限值) 0.3% ~ 5wt% 族 VIII 元素氧化物。优选的是, 族 VIII 元素是钴或镍或者这两种元素的混合物, 且更优选地族 VIII 元素仅仅由钴和 / 或镍构成。高度优选地, 族 VIII 元素是钴。

[0025] 族 VIII 元素与族 VIB 元素的摩尔比可为 (包括极限值) 0.1 ~ 0.8, 优选为 (包括极限值) 0.2 ~ 0.6, 更优选为 (包括极限值) 0.3 ~ 0.5。

[0026] 磷含量优选为 (包括极限值) 0.1% ~ 10wt% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 更优选为 (包括极限值) 0.2% ~ 5wt% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 进一步优选为 (包括极限值) 0.3% ~ 4wt% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 更进一步优选为 (包括极限值) 0.35% ~ 3wt% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。

[0027] 磷对族 VIB 元素的摩尔比等于或大于 0.25, 优选等于或大于 0.27, 更优选为 (包括极限值) 0.27 ~ 2.00, 更优选为 (包括极限值) 0.35 ~ 1.40, 进一步优选为 (包括极限值) 0.45 ~ 1.10, 进一步优选为 (包括极限值) 0.45 ~ 1.00, 或者甚至为 (包括极限

值) 0.50 ~ 0.95。

[0028] 催化剂载体可以是多孔固体,选自氧化铝、二氧化硅、氧化硅氧化铝或者钛或镁的氧化物,单独或者作为与氧化铝或氧化硅氧化铝的混合物使用。它优选地选自:二氧化硅、过渡氧化铝和氧化硅氧化铝的一类;高度优选的是,载体基本上由至少一种过渡氧化铝组成,即,它包含至少 51wt%,优选至少 60wt%,更优选至少 80wt%或甚至至少 90wt%过渡氧化铝。它可任选地唯一地由过渡氧化铝组成。

[0029] 本发明载体的比表面积可任选地小于 200m<sup>2</sup>/g,更优选小于 170m<sup>2</sup>/g,进一步优选小于 150m<sup>2</sup>/g,更进一步优选小于 135m<sup>2</sup>/g,或甚至小于 100m<sup>2</sup>/g,甚至小于 85m<sup>2</sup>/g。载体可采用本领域技术人员公知的任何前体、任何制备方法和任何成形工具制备。

[0030] 本发明催化剂可采用任何本领域技术人员公知的技术制备,尤其是通过将族 VIII 和 VIB 的元素浸渍到选择的载体上去。所述浸渍可以,例如,采用本领域技术人员公知的模式作为干浸渍过程实施,其中恰好等于要求数量的元素以可溶性盐的形式被引入到选择的溶剂如去离子水中,以便尽可能精确地填充载体的孔隙。填充了溶液的载体随后优选地进行干燥。

[0031] 磷可与金属盐同时在干浸渍到载体上去期间加入。

[0032] 在引入族 VIII 和 VIB 元素并任选地成形催化剂以后,它将接受活化处理。该处理一般地旨在将元素的分子前体转变为氧化物相。在此种情况中,它是一种氧化处理,但也可实施直接还原。在氧化处理的情况中,其也成为煅烧,这通常是在空气或稀释的氧中实施的,处理温度一般为 200°C ~ 550°C,优选为 300°C ~ 500°C。在还原处理的情况下,这通常是在纯氢或,优选地,在稀释的氢气中实施,并且处理温度一般为 200°C ~ 600°C,优选为 300°C ~ 500°C。

[0033] 可用于本发明方法的族 VIB 和 VIII 金属的盐的例子是硝酸钴、硝酸镍、七钼酸铵或偏钨酸铵。任何其它本领域技术人员公知、可在活化处理期间分解的具有充足溶解度的盐也可使用。

[0034] 磷也可以以磷酸的形式加入。

[0035] 催化剂一般可以硫化的形式使用,它是在经过与能分解并产生 H<sub>2</sub>S 的有机含硫化物接触的热处理,或者与在 H<sub>2</sub>中稀释的 H<sub>2</sub>S 气流直接接触之后获得的。相对于加氢脱硫反应器,该步骤可而言就地或者另外(在反应器内或其外部),在 200°C ~ 600°C 的温度,更优选 300°C ~ 500°C 的温度进行。

[0036] 本发明的催化剂可用于任何本领域技术人员公知可以使馏分脱硫的方法中,例如,流化催化裂化汽油的脱硫方法中。它可在以固定或移动或者沸腾床模式操作的任何类型反应器中实施。然而,它优选地用于以固定床模式操作的反应器中。

[0037] 要采用本发明方法加氢处理(或加氢脱硫)的进料通常是含硫的汽油馏分,例如,来自焦化单元、减粘单元、水蒸气裂解单元或流化催化裂化单元的馏分。所述进料优选由来自流化催化裂化单元的汽油馏分组成,其沸点范围一般从含 5 个碳原子的烃类沸点到约 250°C。该汽油可任选地包含相当部分来自其它生产过程如常压蒸馏(来自直馏的汽油)或来自转化过程(焦化或水蒸气裂解)的汽油。

[0038] 作为说明的例子,流化催化裂化汽油的选择性加氢脱硫的操作条件是:温度为约 200°C ~ 约 400°C,优选 250°C ~ 350°C,总压为 1MPa ~ 3MPa,更优选 1MPa ~ 约 2.5MPa,氢气

与烃进料的体积比为 100 ~ 600l/1, 更优选 200 ~ 400l/1。最后, 时空速度 (HSV) 是以小时为单位的接触时间的倒数。它由液体烃进料的体积流率与反应器中装入的催化剂体积的比值定义。它一般为  $1\text{h}^{-1} \sim 10\text{h}^{-1}$ , 优选  $2\text{h}^{-1} \sim 8\text{h}^{-1}$ 。

[0039] 实施例

[0040] 催化剂的制备

[0041] 所有催化剂皆采用相同方法制备, 包括由氧化铝、氢氧化钴和磷酸制备的水溶液的干浸渍, 其中含金属和磷的前体的溶液体积严格等于载体物质的孔隙体积。所用载体是过渡氧化铝, 具有 ( $135\text{m}^2/\text{g}, 1.12\text{cm}^3/\text{g}$ ) 或 ( $81\text{m}^2/\text{g}, 1.08\text{cm}^3/\text{g}$ ) 的 (比表面积, 孔隙体积) 参数对。调节前体在水溶液中的浓度, 以便在载体上沉积要求的重量。随后, 催化剂在  $120^\circ\text{C}$  干燥 12h 并在  $500^\circ\text{C}$  在空气中煅烧 2h。

[0042] 催化剂性能的评估

[0043] 在第一系列实施例中, 代表性的流化催化裂化 (FCC) 汽油的模型进料, 包含 10wt% 2,3-二甲基丁-2-烯和 0.33wt% 3-甲基噻吩 (即, 1000ppm 硫, 相对于进料), 被用于评估各种不同催化剂。所用溶剂是庚烷。催化剂首先另外在  $500^\circ\text{C}$  气相中, 在  $\text{H}_2\text{S}$  在  $\text{H}_2$  (15%) 中的气流中, 硫化 2h。

[0044] 反应在密闭的 Grignard 式 (格氏) 反应器中在 3.5MPa 氢压下, 在  $250^\circ\text{C}$  实施。在多个不同时间间隔取样并通过气相色谱法分析以观察反应物的消失。

[0045] 活性被表示为, 针对氧化物形式的催化剂体积规格化的加氢脱硫反应 (HDS) 的速率常数  $k_{\text{HDS}}$ , 其中假定反应是关于含硫化合物的一级反应。选择性被表示为规格化的速率常数  $k_{\text{HDS}}/k_{\text{HDO}}$  的比值,  $k_{\text{HDO}}$  是针对氧化物形式的催化剂体积规格化的烯烃氢化反应 (HDO) 的速率常数, 其中假定反应是关于烯烃的一级反应。

[0046] 数值皆通过取催化剂 1 作为参照并取  $k_{\text{HDS}}/k_{\text{HDO}}$  的比值 = 100 以及  $k_{\text{HDS}} = 100$  予以规格化。

[0047] 在第二系列实施例中, 具有表 1 所述特征的流化催化裂化汽油 (FCC) 以各种不同催化剂进行处理。反应通过在往复 (traversed) 床式反应器中改变温度在以下条件下实施:

[0048] ●  $P = 1.5\text{MPa}$ ,  $\text{H}_2/\text{进料} = 400\text{l}/1$  烃进料,  $\text{HSV} = 4\text{h}^{-1}$ 。

[0049] ● 改变温度 ( $265^\circ\text{C} \sim 275^\circ\text{C}$ ), 以比较在加氢脱硫等转化率 (即, 对所有催化剂, 皆为约 94% 的加氢脱硫转化率) 的条件下获得的选择性 ( $k_{\text{HDS}}/k_{\text{HDO}}$  比值)。

[0050] 催化剂首先在  $350^\circ\text{C}$  以含 2wt% DMDS (二甲基二硫化物) 形式的硫进料进行处理, 以保证氧化物相的硫化。在所有情况下, 在除掉由分解衍生的  $\text{H}_2\text{S}$  后对残余有机含硫化合物进行分析。流出物通过气相色谱法进行分析以确定烃类的浓度, 并采用法国标准 NF M 07075 中描述的方法确定总硫。

[0051] 结果表示为速率常数  $k_{\text{HDS}}/k_{\text{HDO}}$  的比值, 假定加氢脱硫反应 (HDS) 是关于含硫化合物的一级反应, 并且烯烃氢化反应 (HDO) 是关于烯烃的一级反应。

[0052] 数值通过取催化剂 1 作为参照以及  $k_{\text{HDS}}/k_{\text{HDO}}$  的比值 = 100 以及  $k_{\text{HDS}} = 100$  予以规格化。

[0053] 表 1 :FCC 汽油馏分的特征

[0054]

S, ppm	635
芳族化合物, wt%	34.5
石蜡烃和环烷烃, wt%	39.5
烯烃, wt%	26.0
IP, °C	40
EP, °C	246

[0055] 实施例 1 (按照本发明)

[0056] 本发明催化剂采用上面描述的程序制备,其特征(每平方米载体氧化钼克数表示的密度,在煅烧催化剂中钴、钼和磷的氧化物数量, P/Mo 摩尔比,载体的 BET 表面积)表示在表 2 中。从密闭反应器模型进料获得的  $k_{\text{HDS}}/k_{\text{HDO}}$  选择性和加氢脱硫活性  $k_{\text{HDS}}$  也一并载于该表中。

[0057] 所有催化剂都符合本发明并且具有等于或大于 71 的活性 ( $k_{\text{HDS}}$ , 规格化值) 和等于或大于 110 的选择性 ( $k_{\text{HDS}}/k_{\text{HDO}}$ , 规格化值)。

[0058] 表 2: 本发明催化剂作用于模型进料的特征和表现

[0059]

催化剂	密度 g MoO <sub>3</sub> /m <sup>2</sup>	CoO wt%	MoO <sub>3</sub> wt%	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> wt%	P/Mo Mol/Mol	载体的 S BET m <sup>2</sup> /g	$k_{\text{HDS}}/k_{\text{HDO}}$	$k_{\text{HDS}}$
1(参照)	$7.6 \times 10^{-4}$	2.9	10.3	0	0	135	100	100
2	$12.4 \times 10^{-4}$	2.1	10.1	1.3	0.27	81	119	110
3	$13.4 \times 10^{-4}$	2.1	10.8	4.7	0.87	81	134	73
4	$9.5 \times 10^{-4}$	1.4	7.7	2.0	0.53	81	133	92
5	$3.9 \times 10^{-4}$	0.6	3.2	1.5	0.93	81	129	74
6	$3.6 \times 10^{-4}$	0.6	3.0	0.4	0.25	81	110	71

[0060] 实施例 2 (对比例):

[0061] 在该实施例中,摩尔比 P/Mo 不符合本发明。

[0062] 表 3 概括了催化剂的特征以及获得的选择性和活性。

[0063] 表 3: 对比催化剂作用于模型进料的特性和表现

[0064]

催化剂	密度 g MoO <sub>3</sub> /m <sup>2</sup>	CoO wt%	MoO <sub>3</sub> wt%	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> wt%	P/Mo Mol/Mol	载体的 S BET m <sup>2</sup> /g	k <sub>HDS</sub> /k <sub>HDO</sub>	k <sub>HDS</sub>
7	3.9 × 10 <sup>-4</sup>	1.1	3.1	0	0	81	99	71
8	3.7 × 10 <sup>-4</sup>	0.6	3.0	0.2	0.16	81	108	71

[0065] 实施例 3(对比例)

[0066] 催化剂 9 不符合本发明,因为钼密度过高。表 4 提供了其特征以及其活性和选择性。

[0067] 表 4:对比催化剂作用于模型进料的特性和表现

[0068]

催化剂	密度 g MoO <sub>3</sub> /m <sup>2</sup>	CoO wt%	MoO <sub>3</sub> wt%	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> wt%	P/Mo Mol/Mol	载体的 S BET m <sup>2</sup> /g	k <sub>HDS</sub> /k <sub>HDO</sub>	k <sub>HDS</sub>
9	19.5 × 10 <sup>-4</sup>	3.3	15.8	3.8	0.48	81	130	66

[0069] 实施例 4:用真实进料进行的试验

[0070] 表 5 显示的催化剂放在往复床中以实际进料进行试验。调节表 5 所示温度以获得接近 94%的加氢脱硫转化率。

[0071] 催化剂 1 和 8(它们含有很少或不含磷)不符合本发明。它们的选择性低,而催化剂 6 ~ 10 符合本发明,具有最佳选择性。

[0072] 表 5:对流化催化裂化汽油进行试验的特征和表现

[0073]

催化剂	密度 g MoO <sub>3</sub> /m <sup>2</sup>	CoO wt%	MoO <sub>3</sub> wt%	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> wt%	P/Mo Mol/Mol	载体的 S BET m <sup>2</sup> /g	根据 本发明	T, ℃	k <sub>HDS</sub> / k <sub>HDO</sub>
1(参照)	7.6 × 10 <sup>-4</sup>	2.9	10.3	0	0	135	否	265	100
10	12.6 × 10 <sup>-4</sup>	2.2	10.2	2.8	0.55	81	是	270	173
6	3.6 × 10 <sup>-4</sup>	0.6	3.0	0.4	0.25	81	是	275	128
8	3.7 × 10 <sup>-4</sup>	0.6	3.0	0.2	0.16	81	否	275	103