(19) **RU** (11) **2 151 641** (13) **C1**

(51) МПК[7] **B 01 J 37/20**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 95117052/04, 06.10.1995

(24) Дата начала действия патента: 06.10.1995

(30) Приоритет: 07.10.1994 FR 9412096

(46) Дата публикации: 27.06.2000

(56) Ссылки: FR 2633528 A1, 05.01.1990. SU 1595559 A1,30.09.1990. FR 2149429 A, 30.03.1973. EP 0130850 A1, 09.01.1985.

(98) Адрес для переписки:
129010, Москва, ул.Большая Спасская 25, стр.3, ООО "Городисский и Партнеры", Лебедевой Н.Г.

(71) Заявитель:
ЭРОПЕЕН ДЕ РЕТРЭТЕМАН ДЕ КАТАЛИЗЕР ЭРЕКАТ (FR)

(72) Изобретатель: Дюфресн Пьер (FR)

(73) Патентообладатель:
ЭРОПЕЕН ДЕ РЕТРЭТЕМАН ДЕ КАТАЛИЗЕР ЭРЕКАТ (FR)

(54) СПОСОБ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ КАТАЛИЗАТОРА ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДОВ ВНЕ РЕАКТОРА

(57) Реферат:

Описывается способ предварительной обработки катализатора переработки углеводородов путем сульфинирования, заключающийся в том, что вне каталитического реактора вводят в массу катализатора сульфирующий агент, обрабатывают катализатор водородом при температуре 150 - 700°C, пассивируют катализатор. Технический результат - упрощение процесса. 8 з.п. ф-лы, 1 табл.

RU 2151641 C1

RU 2151641 C1

(19) **RU** (11) **2 151 641** (13) **C1**

(51) Int. Cl.[7] **B 01 J 37/20**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 95117052/04, 06.10.1995

(24) Effective date for property rights: 06.10.1995

(30) Priority: 07.10.1994 FR 9412096

(46) Date of publication: 27.06.2000

(98) Mail address:
129010, Moskva, ul.Bol'shaja Spasskaja 25,
str.3, OOO "Gorodisskij i Partnery", Lebedevoj N.G.

(71) Applicant:
EhROPEEN DE RETREhTEMAN DE KATALIZER EhREKAT (FR)

(72) Inventor: Djufresn P'er (FR)

(73) Proprietor:
EhROPEEN DE RETREhTEMAN DE KATALIZER EhREKAT (FR)

(54) METHOD FOR PRELIMINARY OUT-OF-PILE TREATMENT OF HYDROCARBON- PROCESSING CATALYST

(57) Abstract:

FIELD: catalysts in organic synthesis. SUBSTANCE: preliminary out-of-pile treatment of hydrocarbon sulfurization catalyst consists in adding sulfurization agent to catalyst paste followed by treating catalyst with hydrogen at temperature from 150 to 700 C and subsequent passivation of catalyst. EFFECT: simplified procedure. 9 cl, 1 tbl, 6 ex

RU 2151641 C1

RU 2151641 C1

Настоящее изобретение относится к способу предварительной обработки или активирования катализатора гидроконверсии углеводородов, включающему первоначально предварительное сульфирование катализатора вне реактора. Катализатор, таким образом, активируют под действием водорода не непосредственно в реакторе конверсии углеводородов, а ex situ (вне реактора) в присутствии водорода, затем также ex situ (вне реактора) помещают на воздух перед последующей транспортировкой, после чего загружают в реактор конверсии углеводородов.

Обычно по уровню техники перед использованием новый или регенерированный катализатор подвергают сульфированию (предварительному сульфированию), осуществляемому в реакторе гидрообработки. Это сульфирование позволяет включить в катализатор, например, около 50-110% стехиометрических количеств серы в расчете на количества сульфидов формулы (в зависимости от присутствующих металлов) Co_9S_8, MoS_2, WS_2 и Ni_3S_2. В самом деле, активными фазами этих катализаторов являются смешанные сульфиды, тогда как новые или регенерированные катализаторы содержат оксиды.

Это сульфирование (предварительное сульфирование) по уровню техники осуществляют при температуре, близкой или более высокой (выше 180°C и более предпочтительно выше 250°C) по отношению к реакционной температуре, выбираемой для реакции гидрообессеривания, гидрокрекинга или гидрирования, в течение нескольких часов, с применением смеси серусодержащих соединений, обычно разбавленной водородом.

В настоящее время регенерацию катализаторов все чаще осуществляет специалист по регенерации катализаторов, иногда далеко от промышленной установки. Правда, специалисту по нефтепереработке кажется разумным получать готовый к употреблению продукт, что позволяют делать эффективные способы европейских патентов EP-B-130850 и EP-B-181254 того же заявителя, где серусодержащее соединение вводят в каталитическую массу, причем вышеуказанное соединение вызывает сульфирование или предварительное сульфирование катализатора, и затем в реакционной зоне (зоне обработки исходной смеси) или в непосредственной близости от реакционной зоны катализатор вступает в контакт с водородом. Само собой разумеется, введение вышеуказанного серусодержащего соединения, при необходимости, можно осуществлять вблизи промышленной установки или даже по месту обработки катализатора; способ введения вышеуказанного серусодержащего соединения может быть осуществлен вне реактора применительно к новому или регенерированному катализатору, перед его использованием в промышленной установке.

На установке рафинирования или на любой установке, использующей катализатор, этот катализатор затем активируют в реакторе конверсии углеводородов в присутствии водорода при температуре, например, 250-350°C (в случае, например, катализатора обессеривания, это делают для того, чтобы ввести во взаимодействие серу с содержащимися металлами и тотчас начать реакцию переработки или конверсии углеводородов путем инжекции обрабатываемой загрузки).

Настоящий способ согласно изобретению позволяет улучшать активирование катализатора и характеризуется обработкой катализатора в присутствии водорода вне реактора с последующим контактированием катализатора с воздухом для того, чтобы реализовать окисляющую пассивацию катализатора. После этой стадии катализатор направляют на процесс нефтепереработки. Этой сульфирующей обработке может быть подвергнут как свежий, так и регенерируемый катализатор.

Таким образом, согласно изобретению осуществляют предварительную обработку катализатора согласно способу вне реактора, включающему:

-введение сульфирующего агента в каталитическую массу,

- обработку водородом катализатора при температуре 150-700°C,

- пассивация катализатора.

Катализаторы, согласно изобретению, например, могут содержать носитель типа оксида алюминия или модифицированного оксида алюминия (фтором, хлором, бором, кремнием) или другой носитель на основе, по крайней мере, одного оксида металла или металлоида (оксид магния, диоксид кремния, диоксид кремния - оксид алюминия, диоксид кремния - оксид магния, глина, уголь или смеси этих компонентов), причем эти носители, по крайней мере, частично могут находиться в аморфной форме или в кристаллической форме (цеолиты), и катализатор включает, кроме того, 0,2-40%, по крайней мере, одного активного металла VI, VIII или других групп, выбираемого, например, в группе, состоящей из кобальта, молибдена, никеля и вольфрама. Обычно используют пару двух из этих металлов, например одну из пар: кобальт-молибден, никель-молибден, никель-вольфрам. В случае необходимости также можно использовать благородный металл VIII-й группы семейства платины: Pt, Pd.

Более детально изобретение относится к способу, заключающемуся:

а) во введении, вне реактора, в каталитическую массу, в ее поры, по крайней мере, одного сульфирующего агента, причем этот агент представляет собой серусодержащее соединение, выбираемое в группе, состоящей из элементарной серы, органических полусульфидов (описанных в европейском патенте EP-B-130850 и в европейском патенте EP-B-181254), сероводорода (H_2S), меркаптанов, сероуглерода CS_2, сульфидов, дисульфидов, тиофеновых соединений или любого другого соединения, молекулы которого содержат серу, которая способна разлагаться под действием водорода с выделением особенно сероводорода (предпочтительно выбирают серу, органические полисульфиды, диметилсульфид (ДМС) и диметилдисульфид (ДМДС). Можно использовать, по крайней мере, один растворитель, например, уайт-спирит или дезароматизированный или нет бензин (как описанные в европейских

RU 2151641 C1

RU 2151641 C1

патентах EP-B-130850 и EP-B-181254) и/или, по крайней мере, любой другой адекватный растворитель, и в особенности, по крайней мере, одну компоненту, содержащую углеродные связи олефинового типа, например, такую компоненту, как описанная в европейском патенте EP-A-564317; в качестве примера можно использовать смесь, включающую 0,1-99,9 мас. % уайт-спирита или эквивалентного растворителя и 99,9-0,1 мас. % соединения или компоненты олефинового типа и предпочтительно 2-98 мас. % уайт-спирита или эквивалентного растворителя и 2-98 мас. % по крайней мере одного вышеуказанного соединения или компоненты олеинового типа. Обычно вышеуказанной компонентой, используемой индивидуально или в смеси, может быть углеводород иди любая углеводородная фракция, способная содержать двойные связи. Это могут быть олефины (моноолефины, диолефины или полиолефины) или нефтяные фракции, способные содержать олефины, как фракции, происходящие из некоторых способов рафинирования нефти, как особенно visco - восстановление, коксование, паровой крекинг. Эта компонента предпочтительно может быть типа триглицерида ненасыщенных жирных кислот, как растительные масла.

Когда вышеуказанное соединение или компоненту выбирают среди составляющих растительных масел, то оно (она) особенно принадлежит к семейству триглицеридов жирных кислот. Из масел особенно можно назвать таковые, производимые от ненасыщенных жирных кислот, таких как этиленовые кислоты, например миристолеиновая, пальмминолеиновая, олеиновая, элаидиновая (геометрический изомер олеиновой кислоты), гадолеиновая, эруковая кислоты; полиэтиленовые кислоты (полиэтиленовые кислоты масел, например линолеиновая кислота, линоленовая кислота), причем эти масла также могут содержать насыщенные жирные кислоты, как, например, н-масляная (бутановая). Капроновая, каприловая, каприновая, лауриновая, миристиновая, пальмитиновая, стеариновая, арахиновая кислоты. Также компонента, входящая в состав смеси (комбинация растворителей) может быть соединением сложного эфира жирной кислоты, причем кислотная часть эфира содержит 6-24 С-атома и одну, две или три связи олефинового типа; или на основе рапсового, арахисового, соевого, кукурузного, подсолнечного, сафлорового, пальмового, льняного масел, или животных жиров - сала или топленого свиного сала. Как указано выше, предпочтительными маслами являются рапсовое, арахисовое, соевое, кукурузное, подсолнечное, сафлоровое, пальмовое, льняное масла.

Введение сульфирующего агента осуществляют в интервалах температур, включающих, например, температуры от 0 до 200°С (даже 30-200°С).

Сульфирующий агент, следовательно, вводят в каталитическую массу в зависимости от выбираемых вышеуказанных температур, либо путем плавления и/или сублимации, либо путем растворения, либо еще в форме суспензии, либо путем пропускания сульфирующего агента в виде газовой фазы, или частично согласно одному из способов и частично согласно другому из способов, указанных выше. Его можно вводить в отсутствии растворителя или другой добавки:

б) в осуществлении, в случае необходимости, термообработки катализатора в отсутствии водорода ex situ (вне реактора) при температуре обычно выше 100°С и предпочтительно выше 120°С. Эта обработка рекомендуется в некоторых случаях и особенно, когда катализатор вводится в контакт с сульфирующим агентом и жидкостью, содержащей в случае необходимости растворитель типа уайт-спирита или подобный растворитель и соединение олефинового типа; таким образом подученную смесь подвергают термообработке, имеющей целью, с одной стороны, удаление растворителя, с другой стороны, особенно вызвать реакцию присоединения серы к двойным связям олефинового соединения. Термообработку осуществляют при температуре выше 100 °С и предпочтительно выше 120°С. Если сульфирующим агентом является элементная сера, то таким образом частично или полностью она присоединяется в виде полисульфида. Эта реакция аналогична реакции, которая известна в любой другой области техники, например в области промышленности по изготовлению авторезины, называемой операцией вулканизации. Эту операцию, применяемую для улучшения механических свойств натурального каучука, осуществляют путем добавления элементной серы к натуральному каучуку с последующей термообработкой. Сера реагирует с двойными связями каучука, который представляет собой полиизопрен с образованием моно- или полисульфидных мостиков между углеродными цепями;

в) в осуществлении ex situ (вне реактора) под действием водорода, чистого или разбавленного (разбавление: 1-50% даже 2-20% содержания водорода), обработки катализатора при температуре 150-700°С и предпочтительно 250-600°С (работают обычно при атмосферном давлении, в течение нескольких часов, например 1-10 ч). Для этой стадии существует большая гибкость в отношении выбора условий работы: выбора температуры, газа, его разбавления, выбора вида каталитического слоя (неподвижный слой, вращающийся слой, движущийся слой, расширяющийся слой, кипящий одой, жидкий слой), позволяющих здесь осуществлять наилучшую однородность при распределении сульфирующего агента в каталитическом слое, кроме того, со строго постоянной температурой для всех зерен (гранул) слоя. Стадию в) можно осуществлять после стадий а) и б). Ее также можно осуществлять одновременно со стадией а), а именно так, что введение сульфирующего агента и обработку водородом проводят одновременно. Тогда отсутствует стадия б);

г) в случае необходимости, в осуществлении вне реактора (ex situ) охлаждения катализатора (обычно до комнатной температуры), например, под действием потока инертного газа или выдерживал затем катализатор в атмосфере инертного газа (например, азота);

д) в осуществлении ex situ (вне реактора) пассивации. В частности, эта пассивация

RU 2151641 C1

RU 2151641 C1

представляет собой окисляющее пассивирование, состоящее в продувке катализатора кислородом, предпочтительно разбавленным (объемная концентрация менее 30%, даже ниже 10%, или ниже 5%) и/или в продувке воздухом (в контактировании с атмосферным воздухом), причем эта стадия (стадии), в процессе которой или которых происходит частичное повторное окисление сульфидов металлов, содержащихся в каталитической массе (окисляющая пассивация). В процессе этой стадии происходит поглощение кислорода катализатором. Эта стадия обуславливает для катализатора активность выше таковой, наблюдаемой в случае других катализаторов, в которых сульфирующий агент вводится по известным способам уровня техники. Контакт катализатора с разбавленным кислородом (или любым газом, содержащим кислород, например, молекулярный кислород) может осуществляться в два или несколько периодов с прогрессирующим увеличением концентрации кислорода, например, в качестве иллюстрации, около 1%, затем 5%.

Изобретение особенно хорошо пригодно для в ведения сульфирующего агента в катализаторы гидрообработки, которые затем загружают в реакторы в зоне гидрообработки, затем снова подвергают воздействию водорода в этой же зоне гидрообработки.

Другими преимуществами способа являются особенно следующие: катализатор, прошедший обработку, готов к употреблению. Его используют для рафинирования или переработки нефти после простой процедуры запуска, которая состоит в инжектировании обрабатываемой загрузки непосредственно при низкой температуре, даже при комнатной температуре, без всякой перколяции серы. Наблюдается существенное химически распознаваемое различие в результатах анализа катализатора: в конце обработки водородом существует сульфидная (сульфидные) фаза (фазы), т.е., если, например, активными элементами катализатора являются молибден или вольфрам или кобальт или никель, то существует сульфид или сульфиды типа: MoS_2 (здесь, следовательно, Mo^{4+} соответствует сульфиду), Co_9S_8, WS_2, Ni_3S_2.

"Сульфидные" фазы в катализаторе, обработанном согласно изобретению, а именно, после обработки H_2, четко идентифицируется с помощью фотоэлектронной спектроскопии X (SPX), которая, например, может показать, что молибден или вольфрам имеют главным образом (обычно более 70%) степень окисления 4 (тип MoS_2, WS_2), тогда как они имеют полную степень окисления 6 (MoO_3, WO_3) в свежем или регенерированном катализаторе, и также большей частью (50%) степень окисления 6 в катализаторе, подвергнутом предварительному сульфированию согласно способам уровня техники, причем этот последний катализатор содержит фазы оксисульфидного типа.

Концептуальное, очень существенное различие между способом по изобретению и способами уровня техники следующее: прежде потребитель загружал в свой реактор катализатор гидрообработки, содержащий металлы, которые химически находились в виде оксидов или в виде оксисульфидов. Они еще не являлись каталитически активными и только в реакторе образовывались сульфиды. Эта лимитирующая стадия образования активной фазы может осуществляться с трудом и, в частности, может быть неконтролируемой и нехарактеризуемой. Преимуществом настоящего изобретения является прямая поставка потребителю уже активного катализатора, каталитическая активность которого высока перед загрузкой в реактор. Настоящее изобретение исключает любую опасность достижения неоптимальной каталитической активности в реакторе.

Количество серы, включаемое в каталитическую массу в процессе стадии (а), обычно соответствует 50-150% от количества, стехиометрически необходимого для предварительного сульфирования активных центров катализатора, предпочтительно 80-110% и преимущественно 90-105% этого стехиометрического количества.

С другой стороны, пассивирование, например, окисляющее, также позволяет ликвидировать пирофорную тенденцию этих сульфированных фаз и, следовательно, облегчает транспортировку твердого вещества в металлических бочках или других типах контейнеров. С другой стороны, окисляющее пассивирование оказывает дополнительное воздействие на каталитическую активность.

Следующие примеры иллюстрируют изобретение: сравнительные примеры иллюстрируют различные способы предварительного сульфирования по уровню техники с последующей активацией под действием водорода катализатора in situ в реакторе конверсии углеводородов. Примеры согласно изобретению иллюстрируют те же способы предварительного сульфирования катализатора под действием водорода по уровню техники, но затем, согласно изобретению, с активацией ex situ (вне реактора), а затем точно также ex situ (вне реактора), с продувкой катализатора разбавленным кислородом, затем воздухом, перед его загрузкой в реактор конверсии углеводородов.

Пример 1 (сравнительный)

Используют катализатор гидрообессеривания типа CoMo в зернах (гранулах) диаметром 1,2 мм, содержащий 19,0 мас. % MoO_3 и 4,3 мас. % CoO. В нижеследующих примерах он называется как катализатор A; его подвергают предварительному сульфированию или сульфированию с содержанием серы, соответствующим теоретической стехиометрической величине для сульфидов MoS_2 и Co_9S_8. Стехиометрия 100% соответствует 10,25 мас. % серы, в расчете на значение в сухом состоянии с поправкой на потерю в пламени.

Катализатор A (1000 г) смешивают с трет.-нонилполисульфидом, содержащим 37 мас. % серы, и с растворителем типа уайт-спирита, так чтобы заполнить объем пор (550 мл). Пропитанную массу катализатора выдерживают в течение часа во вращающейся колбе на холоду, затем 2 ч при 150°C с испарением углеводородов и фиксацией серы органического полисульфида. Таким образом, получают

RU 2151641 C1

RU 2151641 C1

катализатор B, характеристики которого представлены в таблице.

Пример 2 (сравнительный)

Катализатор A (1000 г) пропитывают суспензией из 105 г элементарной серы, 22 г рапсового масла и 330 мл уайт-спирита, затем оставляют на 1 ч на холоду и нагревают 2 ч при 180°C. Таким образом получают катализатор C.

Пример 3 (сравнительный)

Катализатор A (1000 г) пропитывают суспензией из 105 г элементарной серы и 55 мл уайт-спирита, затем оставляют на 1 ч на холоду и нагревают 2 ч при 180°C. Таким образом получают катализатор D.

Пример 4

Катализаторы B, C, D, приготовленные согласно описаниям предыдущих примеров, активируют под воздействием водорода во вращающейся трубчатой печи при следующих условиях: температура 400 °C, время 6 ч, газ - смесь водорода с азотом в соотношении 5:95, давление - нормальное. По окончании периода активации систему охлаждают и продувают в течение 4 ч азотом и затем продувают смесью с 1% кислорода в азоте в течение 2 ч, после чего смесью с 5% кислорода в азоте в течение 2 ч, затем воздухом в течение 2 ч. Катализаторы E, F, G получают соответственно из катализаторов B, C, D.

Пример 5

Катализатор B обрабатывают, как в примере 4, только по окончании стадии активации осуществляют продувку азотом, но не осуществляют окисляющего пассивирования. Катализатор помещают в отсутствие воздуха непосредственно в колбу, заполненную уайт-спиритом. Таким образом получают твердое вещество H.

Пример 6

Сульфированные катализаторы A-H исследуются различными методами измерения содержания углерода, серы, потери в пламени при 500°C; термический дифференциальный анализ (или дифференциальная сканирующая калориметрия - ДСК) под давлением водорода 1 бар и при скорости подъема температуры 5°C в 1 мин, анализ путем фотоэлектронной спектроскопии X (ФЭСХ), каталитическое испытание для гидрообессеривания (ГОС) газойля.

Для этого испытания условия являются следующими: загрузка: газойль с начальной и конечной температурами соответственно 220-370°C, содержание серы 0,8 мас. %, содержание азота 120 мас. м.д. (миллионных долей по массе), давление 40 бар, количество катализатора 70 мл, скорость подачи исходного сырья 140 мл/ч, температура 340 °C. Процедура запуска включает повышение температуры до 320°C со скоростью 140 мл/ч, инжектирование жидкой исходной смеси с температурой 100°C, выдерживание в течение 2 ч при 320°C и повышение температуры до 340°C.

Результаты определений представлены в таблице.

Катализаторы B и C не по изобретению подвергаются процессам предварительного сульфирования, аналогичным описанным в патентах (США 4530917, 4719195 и в заявке на патент Франции 92/04051. Катализаторы "предсульфируют" таким образом, чтобы получить металлическую фазу оксисульфидного типа. В самом деле, окраска этих катализаторов переходит от синей к темно-серой. С другой стороны, ФЭСХ-спектры показывают, что степень окисления молибдена еще по существу + 6, даже если основная модификация оценивается по отношению к спектру недавно приготовленного (свежего) катализатора. Каталитические активности катализаторов B и C близки.

Катализатор D, сульфированный просто с помощью серы, остается серым, он дает значительную изотерму в ДСК под действием водорода и обладает слабой каталитической активностью.

Катализаторы E, F, G согласно изобретению черного цвета, не дают никакого сигнала экзотермии в ДСК под действием водорода (что логично, поскольку они уже активированы под действием водорода по способу изобретения). Они имеют спектры ФЭСХ, характерные для MoS_2 со степенью окисления 4+. Каталитические активности в заметной степени более высокие, чем те, которые измерены для катализаторов, приготовленных согласно способам по уровню техники,

Катализатор H, гомологичный катализатору E, который, однако, не подвергался окисляющему пассивированию, явно черного цвета и содержит Mo^{4+}. Тем не менее его каталитическая активность слегка слабее, чем таковая его гомолога H, что показывает пользу промежуточного процесса пассивирования.

Формула изобретения:

1. Способ предварительной обработки катализатора переработки углеводородов "ex situ" (вне реактора), заключающийся в том, что в каталитическую массу вводят сульфирующий агент, обрабатывают катализатор водородом при температуре от 150 до 700°C и осуществляют пассивацию катализатора.

2. Способ по п.1, заключающийся в том, что в каталитическую массу вводят по меньшей мере один сульфирующий агент в присутствии по меньшей мере одного растворителя и/или по меньшей мере одной компоненты, содержащей углеродные связи олефинового типа при температуре от 0 до 200°C, обработку сульфированного катализатора проводят чистым или разбавленным водородом, а пассивацию осуществляют путем продувки катализатора воздухом или кислородсодержащим газом.

3. Способ по одному из п. 1 или 2, заключающийся в том, что вводят сульфирующий агент при температуре от 30 до 200°C в присутствии по меньшей мере одного растворителя и/или по меньшей мере одной компоненты, содержащей углеродные связи олефинового типа, затем проводят термообработку "ex situ" катализатора в отсутствие водорода, обрабатывают катализатор чистым или разбавленным водородом, охлаждают катализатор до комнатной температуры с последующей выдержкой в потоке инертного газа, а продувку катализатора проводят сначала кислородом, разбавленным до концентрации примерно ниже 10 об.%, а затем воздухом.

4. Способ по п. 1, заключающийся в том,

RU 2151641 C1

RU 2151641 C1

что первые стадии обработки сульфирующим агентом и водородом проводят одновременно.

5. Способ по любому из пп. 1-4, заключающийся в том, что сульфирующий агент выбирают в группе, состоящей из элементарной серы, органических полисульфидов, сероводорода, меркаптанов, сероуглерода, сульфидов, дисульфидов, тиофеновых соединений.

6. Способ по п. 5, заключающийся в том, что сульфирующий агент выбирают в группе, состоящей из элементарной серы, органических полисульфидов, диметилсульфида и диметилдисульфида.

7. Способ по любому из пп. 2-6, заключающийся в том, что растворителем является уайт-спирит.

8. Способ по любому из пп. 2-6, заключающийся в том, что компонентой является олефиновый углеводород, в особенности, происходящее от жирных кислот масло.

9. Способ по любому из пп. 1-8, заключающийся в том, что обрабатывают вне реактора катализатор, в который включен сульфирующий агент, водородом, чистым или разбавленным, при температуре 250-600°C.

RU 2151641 C1

RU 2151641 C1

	A	B	C	D	E	F	G	H
сера (% масс.)	/	8,49	8,4I	9,3I	7,7	8,0	7,9	7,0
потери в пламени (% масс.)	/	I8,0	20,3	9,2	I7,8	I9,I	I2,6	27,I
стехиометиря (%)	/	IOI	I03	I00	92	96	88	94
углерод (% масс.)	/	8,2	I2,0	0,I	5,8	7,9	0,I	/
окраска	синий	темно-серый	серый	синий	черный	черный	черный	черный
ДСК*	-	+	+	+	-	-	-	/
ФЭСХ**	Mo^{6+}	Mo^{6+} >50%			Mo^{4+}	Mo^{4+}		Mo^{4+}
ГОС (%)***	/	I00	I05	7I	II5	II2	I07	I04

*ДСК : все (+) обозначают, что экзотермический пик отмечается при температурах 200-300°С,

все (-) обозначают, что никакой пик не обнаружен в этой зоне, ни, впрочем, во всей гамме температур от 50 до 350°С

**ФЭСХ : Mo^{6+} указывает на то, что молибден находится по существу в степени окисления 6 +,

Mo^{6+} > 50% указывает на то, что молибден в количестве, более 50% имеет степень окисления 6+,

Mo^{4+} указывает на то, что молибден по существу находится в степени окисления 4 +

***ГОС : активность по обессериванию на катализаторах С ÷ Н рассчитывается при принятии в качестве стандарта активности катализатора В (а = 3,66, ГОС 0= 95,4%).

RU 2151641 C1

RU 2151641 C1