



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101024779 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 04

(21) 申请号 200610064287. X

(22) 申请日 2006. 12. 22

(30) 优先权数据

05/13174 2005. 12. 22 FR

(73) 专利权人 法国石油公司

地址 法国吕埃 - 马迈松

(72) 发明人 C · 鲍奇 F · 皮卡德 N · 马查尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理 (香港) 有限公司
72001

代理人 刘维升 林森

(51) Int. Cl.

C10G 45/32 (2006. 01)

C10G 45/36 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1575268 A, 2005. 02. 02,

审查员 张建国

权利要求书 1 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

使用硫化催化剂的选择性氢化方法

(57) 摘要

使用硫化催化剂的选择性氢化方法, 本发明涉及能共同将汽油中的多不饱和化合物选择性氢化成单不饱和化合物, 并通过与不饱和化合物反应, 将轻含硫化合物转化成较重化合物的方法, 所述方法使用含有沉积在载体上的含硫形式的至少一种第 VIB 族金属和至少一种第 VIII 族非贵金属, 并具有特定的组分。本发明的方法在于, 在压力 0. 5-5MPa 和温度 80-220℃ 下, 以 1-10h⁻¹ 的液体时空速, 使物料与催化剂接触。

1. 多不饱和化合物选择性氢化成单不饱和化合物的方法,该方法能够通过含汽油中含有的不饱和化合物反应,将饱和的轻含硫化合物共同转化成较重的化合物,所述方法采用含有沉积在载体上的至少一种第 VIB 族金属和至少一种第 VIII 族非贵金属的催化剂,其中:

- 第 VIB 族元素的氧化物含量严格高于 12 重量%,
- 第 VIII 族元素的氧化物含量低于 15 重量%,
- 所述催化剂的金属组分的硫化度至少等于 60%,
- 第 VIII 族非贵金属与第 VIB 族金属的摩尔比是 0.2-0.5 摩尔 / 摩尔,

其中在 0.5-5MPa 压力和 80-220℃ 温度下,以 1-10h⁻¹ 的液体时空速,将原料与催化剂接触。

2. 根据权利要求 1 方法,其中催化剂含有第 VIB 族金属,其选自钼和钨。
3. 根据权利要求 2 方法,其中第 VIB 族金属是钼。
4. 根据权利要求 1 方法,其中催化剂含有第 VIII 族非贵金属,其选自镍、钴和铁。
5. 根据权利要求 4 方法,其中第 VIII 族非贵金属是镍。
6. 根据上述权利要求之一的方法,其中催化剂含有 1-10 重量%的第 VIII 族元素的氧化物。
7. 根据权利要求 1 方法,其中所述催化剂的金属组分的硫化度高于 80%。
8. 根据权利要求 1 方法,其中第 VIII 族非贵金属与第 VIB 族金属的摩尔比是 0.25-0.45 摩尔 / 摩尔。
9. 根据权利要求 1-5 和 7-8 之一的方法,其中催化剂的总孔体积高于 0.4cm³/g。
10. 根据权利要求 9 的方法,其中催化剂的总孔体积是 0.7-1.4cm³/g。
11. 根据权利要求 1-5 和 7-8 之一的方法,其中直径大于 0.1 微米的催化剂的孔体积是总孔体积的至少 25%。
12. 根据权利要求 1-5 和 7-8 之一的方法,其中直径大于 0.1 微米的催化剂的孔体积是总孔体积的至少 30%。
13. 根据权利要求 1-5 和 7-8 之一的方法,其中催化剂的比表面积小于 250m²/g。
14. 根据权利要求 1-5 和 7-8 之一的方法,其中催化剂的比表面积为 30-150m²/g。
15. 根据权利要求 1 的方法,其中催化剂载体是多孔的金属氧化物,它选自氧化铝、二氧化硅、碳化硅或所述氧化物的混合物。
16. 根据权利要求 15 的方法,其中催化剂载体由纯氧化铝构成。
17. 根据权利要求 15 或 16 的方法,其中载体由立方晶 γ -氧化铝或 δ -氧化铝构成。
18. 根据权利要求 15-16 之一的方法,其中催化剂载体的孔体积是 0.8-1.4cm³/g。
19. 根据权利要求 18 的方法,其中催化剂载体的孔体积是 0.9-1.3cm³/g。
20. 根据权利要求 15-16 之一的方法,其中直径大于 0.1 微米的载体的孔体积是总孔体积的至少 20%。
21. 根据权利要求 20 的方法,其中直径大于 0.1 微米的载体的孔体积是总孔体积的至少 25%。

使用硫化催化剂的选择性氢化方法

技术领域

[0001] 满足新的环境规范的汽油的生产要求将其硫含量降低到一般不超过 50ppm, 优选地低于 10ppm 的值。

[0002] 人们还知道, 这些转化汽油, 更特别地来自催化裂化的转化汽油具有高的单烯烃和硫含量, 这些汽油可能占汽油库的 30-50%。

[0003] 因此汽油中存在的几乎 90% 的硫可归因于来自催化裂化法的汽油, 下文称之为 FCC (流化床催化裂化) 汽油。因此, FCC 汽油成为本发明方法的优选物料。

[0004] 更一般地, 本发明的方法可应用于含有一定比例二烯烃的任何汽油馏分, 它们还可以含有属于 C3 和 C4 馏分的某些更轻的化合物。

[0005] 来自裂化装置的汽油一般富含单烯烃和硫, 但也富含二烯烃, 来自催化裂化的汽油的二烯烃含量可以是 1-5% (重量)。二烯烃是不稳定的化合物, 它们很容易聚合, 在对这些汽油进行处理之前一般都必须除去, 例如加氢脱硫处理以满足汽油含硫量规格。然而, 这种氢化应该选择性地应用于二烯烃, 以便限制单烯烃的氢化并限制氢气的消耗以及汽油辛烷的损失。另外, 正如 EP-A1-1077247 所描述的, 有利的是在脱硫步骤之前, 将饱和的轻含硫化合物转化成较重化合物, 它们是沸点低于噻吩沸点的含硫化合物, 例如甲硫醇、乙硫醇或甲硫醚, 因为这样通过简单蒸馏能够产生大部分由具有 5 个碳原子的单烯烃组成的脱硫的汽油馏分, 而没有辛烷损失。选择性氢化和轻含硫化合物转化成较重化合物后, 原料中的含硫量没有改变, 仅仅硫的性质由于轻含硫化合物转化成较重化合物而有改变。

[0006] 此外, 在待处理物料中存在的二烯化合物是不稳定的, 易于通过聚合作用而形成树胶。这种树胶形成含造成选择性氢化催化剂逐渐减活或反应器逐渐堵塞。对于工业应用, 因此重要的是使用能限制聚合物生成的催化剂, 即具有低酸度的催化剂或孔隙度得到优化的催化剂, 以使用物料的烃连续提取聚合物或树胶前体, 从而保证该催化剂的最大生命周期。

[0007] 本发明涉及新颖催化剂在一种方法中的用途, 该方法能联合进行多不饱和化合物, 更特别地二烯烃的氢化, 以及将轻含硫化合物, 更特别地硫醇转化成较重化合物。

[0008] 本发明的一个优点是有利于通过将硫醇转化成较重化合物而除去硫, 从而更容易分离, 并在随后加氢脱硫步骤中除去。

[0009] 本发明的另一个优点是制备高辛烷值的汽油。

[0010] 本发明的第三个优点是对催化剂配方进行调节, 从而保证该催化剂对聚合物生成有更好的稳定性、对二烯烃的氢化有良好的选择性, 以及对于硫醇和其它轻含硫化合物的转化有良好的活性。

背景技术

[0011] 已有文献描述了一些催化剂配方或方法, 它们或者能够选择性地将二烯烃氢化成单烯烃, 或者通过将硫醇转化成较重化合物而转化硫醇, 或者在一个或两个步骤中实现这两类反应。

[0012] 人们知道使用含有至少一种贵金属的催化剂。许多专利提出了含有钯的选择性氢化催化剂。钯的氢化活性是公知的,它广泛地用于选择性氢化方法中。然而,钯易于中毒,硫存在时尤其如此。本发明与这些催化剂的不同在于,本发明的催化剂不含有钯,更广义地说不含有贵金属。

[0013] 欧洲专利申请 EP-A1-0685552 提出了基于含有 0.1-1% (重量) 钯的催化剂的氢化二烯烃和降低催化裂化汽油中硫醇含量的方法。

[0014] 欧洲专利申请 EP-A1-0623387 提出了含有至少一种优选地选自铂、钯和镍的第八族金属和至少一种优选地选自锆、锡、铅、钛、铁、钼、钨和铼的附加金属 M 的催化剂。这种催化剂的特征在于第八族金属通过在加入金属 M 之前在反应器中还原活化。本发明的催化剂与该专利的不同在于在制备阶段不进行还原。

[0015] 下面这些专利与专利申请提出了选择性氢化二烯烃的方案,但没有提到会影响含硫化合物的反应 (如果存在)。

[0016] 美国专利 US-A-6469223 涉及使用氧化铝基载体上载有镍和钼的催化剂选择性氢化二烯烃的方法。该方法的特征在于使用氧化物形式的镍和钼金属。本发明与该现有技术不同在于使用金属硫化物而非氧化物形式的金属。

[0017] US-A-3472763 提出了一种选择性氢化方法,该方法涉及氧化铝上承载的镍基催化剂。该催化剂还可优选地含有 1-10% 钼。这种催化剂的特征还在于孔分布,使总孔体积大于 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$,其中总孔体积的 40-80% 相应于直径大于 0.05 微米的孔,而直径 0.05-1 微米的孔是该孔体积的 20% 以上。这个专利还记载了,在它们部分硫化之前还原这些金属是优选的。本发明的催化剂与这个现有技术的差别主要在于高于 10% (重量) 的钼含量,以及对这些氧化物形态的金属进行的硫化步骤。

[0018] 下面这些专利与专利申请提出了通过硫醚化反应将硫醇转化成较重化合物,以及任选地选择性氢化二烯烃的方案。

[0019] US-A-5807477 提出一种方法,该方法的第一步是使用含有呈氧化物形式的第八族金属,优选地镍的催化剂,通过与二烯烃加成,将硫醇转化成硫化物,然后第二步是在氢气存在下在反应性蒸馏柱中选择性地氢化二烯烃。本发明与该专利的不同在于将选择性氢化和含硫化物转化成较重化合物的步骤在以含硫化物形式使用的同一催化剂上联合进行。

[0020] US-A-5851383 描述了 C3-C5 馏分的选择性氢化和硫醚化方法,其特征在于一种蒸馏设备,它包括能够分别回收轻化合物和硫醚的两个分馏区。描述的催化剂是基于第八族金属的催化剂,或者含有金属的树脂。含有 15-35% 镍的催化剂是优选的。本发明催化剂与该专利中的催化剂的不同在于氢化金属是第 VI B 族金属,且镍的含量低于 15% (重量)。

[0021] 鉴于文献中描述的方案,本发明提出一种使用具有特定组成的催化剂的方法,该方法能够同时实施多不饱和化合物,更特别地二烯烃的氢化,以及轻含硫化合物,更特别地硫醇向较重化合物的转化。

发明内容

[0022] 本发明描述了多不饱和化合物,更特别地二烯烃的选择性氢化方法,该方法能够同时实施饱和的轻含硫化合物,更特别地硫醇向较重化合物的转化,所述的方法使用含有

至少一种第 VIB 族金属和至少一种第 VIII 族非贵金属的催化剂,这些金属沉积在多孔的载体上,其中:

- [0023] • 第 VIB 族元素氧化物含量严格大于 12% (重量),
- [0024] • 第 VIII 族元素氧化物含量小于 15% (重量),
- [0025] • 所述催化剂的组分金属的硫化度至少 60%,
- [0026] • 第 VIII 族非贵金属与第 VIB 族金属的摩尔比是 0.2-0.5 摩尔 / 摩尔。

[0027] 该方法在于让由待处理汽油与氢气组成的混合物通过该催化剂。

[0028] 加入的氢气一般稍微过量,直到以使二烯烃氢化所需要的化学当量 (每摩尔二烯烃为一摩尔氢气) 计 5 摩尔 / 摩尔。

[0029] 在压力 0.5-5MPa、温度 80-220℃ 与液体时空速 (LHSV) 1-10h⁻¹ 的条件下,让由汽油和氢气组成的混合物与该催化剂进行接触,液体时空速是以每小时每升催化剂的物料升 (1/1. h) 表示的。

[0030] 本发明的详细描述

[0031] 本发明涉及汽油的处理方法,该汽油含有任何类的化学族,特别是二烯烃、单烯烃和呈硫醇和轻硫化物形式的含硫化合物。本发明特别应用于转换汽油的转化,尤其是来自于催化裂化、流化床催化裂化 (FCC)、成焦裂化法、减粘裂化法或热解法的汽油。本发明可用物料的沸点是 0-280℃,更确切地 30-250℃。这些物料还可以含有具有 3 或 4 个碳原子的烃。

[0032] 例如,来自催化裂化 (FCC) 设备的汽油平均含有 0.5-5% (重量) 二烯烃、20-50% (重量) 单烯烃、10ppm 至 0.5% (重量) 硫,硫醇一般是 300ppm 以下。一般在轻汽油馏分中,更确切地在沸点低于 120℃ 的馏分中浓缩硫醇。

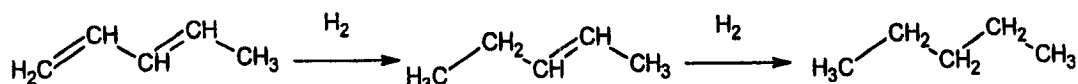
[0033] 在本发明方法中描述的汽油处理主要包括:

[0034] - 选择性地将这些二烯烃氢化成单烯烃,

[0035] - 通过与单烯烃反应,将轻的饱和含硫化合物,主要是硫醇转化成更重的硫化物或硫醇。

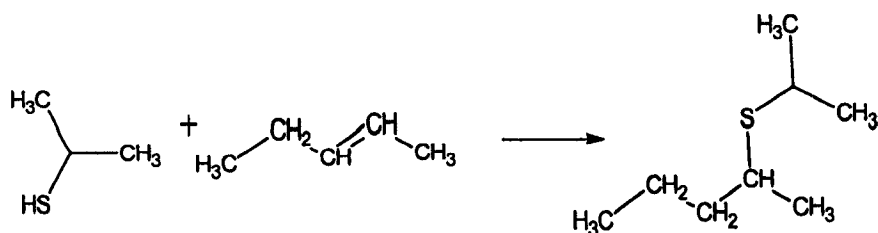
[0036] 下面通过加氢而将容易聚合的不稳定化合物 1,3-戊二烯转化成戊-2-烯,说明二烯烃向单烯烃的氢化。然而,必须限制次级单烯烃氢化反应,因为如下例所示,它们会导致生成正戊烷。

[0037]



[0038] 要转化的含硫化合物主要是硫醇。主要的硫醇转化反应包括用硫醇使单烯烃硫醚化。下面通过丙烷-2-硫醇与戊-2-烯的加成反应,形成丙基戊基硫醚说明这种反应。

[0039]



[0040] 在氢气存在下,也可以通过中间生成 H_2S ,然后与物料中存在的饱和化合物中加成进行含硫化合物转化。不过,这种途径在优选反应条件下是为数不多的。

[0041] 除硫醇外,可转化成较重化合物的化合物是硫化物,主要是甲硫醚、甲基乙基硫醚和乙硫醚、 CS_2 、 COS 、四氢噻吩、甲基四氢噻吩。

[0042] 在某些情况下,还可以观察到轻含氮化合物,主要是腈、吡咯及其衍生物转化成较重化合物的反应。

[0043] 本发明中描述的方法包括使与氢气流混合的待处理物料与催化剂接触,该催化剂含有沉积在多孔载体上的至少一种第 VIB 族金属(新周期表符号中的第 6 组:Handbook of Chemistry and Physics,第 76 版,1995-1996)和至少一种第 VIII 族非贵金属。

[0044] 特别地,已发现催化剂具有下述特征时,催化性能得到改善:

[0045] 氧化物形式的第 VIB 族元素的氧化物的含量严格地高于 12% (重量),优选地严格高于 14%。第 VIB 族金属优选地选自钼和钨。更优选地,第 VIB 族金属是钼。

[0046] 该催化剂还含有第 VIII 族的非贵金属,优选地选自镍、钴和铁。更优选地,第 VIII 族的非贵金属由镍构成。以氧化物形式表示的第 VIII 族非贵金属的含量低于 15% (重量),优选地 1-10% (重量)。

[0047] 第 VIII 族非贵金属与第 VIB 族金属的摩尔比是 0.2-0.5 摩尔/摩尔,优选地 0.25-0.45 摩尔/摩尔。

[0048] 优选地,使用汞孔隙度计测量的总孔体积高于 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ 的催化剂,优选地高于 $0.7\text{cm}^3/\text{g}$ 并低于 $1.4\text{cm}^3/\text{g}$ 的催化剂。采用 Micromeritics 的 Autopore III 型仪器,根据标准 ASTM D4284-92,在润湿角 140° 下用汞孔隙度计测量。

[0049] 该催化剂的比表面积优选地小于 $250\text{m}^2/\text{g}$,更优选地 $30-150\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0050] 此外,用汞孔隙度计测量的催化剂孔直径大于 0.1 微米的孔体积占总孔体积的至少 25%,更优选地至少是总孔体积的 30%。本发明人观察到,这种孔分布限制了在该催化剂中树胶的形成。

[0051] 孔直径 0.004-0.009 微米的催化剂孔体积优选地是总孔体积的 0.5-3%,优选地是总孔体积的 1-2%。

[0052] 优选地,本发明的催化剂既不含碱金属,也不含碱土金属。

[0053] 优选地,本发明的催化剂不含任何卤素,尤其不含氟。

[0054] 优选地,本发明呈氧化物形式的催化剂在催化试验前不含任何碳。

[0055] 催化剂载体优选多孔金属氧化物,选自氧化铝、二氧化硅、碳化硅以及这些氧化物的混合物。更优选氧化铝,甚至更优选纯氧化铝。

[0056] 非常优选地,使用立方形的 γ -氧化铝或 δ -氧化铝,更优选地使用 δ -氧化铝。

[0057] 优选地,使用汞孔隙度计测量的总孔体积为 $0.8-1.4\text{cm}^3/\text{g}$,优选地 $0.9-1.3\text{cm}^3/\text{g}$ 的载体。

[0058] 此外,采用汞孔隙度计测量的孔直径大于 0.1 微米的载体孔体积优选地至少是总孔体积的 20%,更优选地至少是总孔体积的 25%。

[0059] 载体比表面积优选小于 $250\text{m}^2/\text{g}$,更优选地 $30-150\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0060] 本发明的优选实施方式相当于使用这样的催化剂,其中 NiO 形式的氧化镍重量含量是 1-10%, MoO_3 形式的氧化钼重量含量大于 12%,镍/钼摩尔比是 0.25-0.45,这些金属

沉积在纯氧化铝载体上,构成催化剂的金属的硫化度高于 80%。

[0061] 采用本技术领域技术人员已知的任何技术,特别地用选择的载体浸渍第 VIII 和 VIB 族元素可以制备本发明的催化剂。所过浸渍可用本技术领域技术人员称为干式浸渍的技术进行,其中将可溶于所选择的溶剂(例如软化水)中的盐的形式的预期确切数量的元素尽可能完全地渗入载体的孔隙中。用这种溶液浸渍的载体优选地进行干燥。优选的载体是氧化铝,它可以使用本技术领域技术人员已知的任何类型前体和成型工具进行制备。

[0062] 在加入第 VIII 和 VIB 族元素,以及任选地该催化剂成型后,进行活化处理。这种处理的目的一般是将这些元素的分子前体转变成氧化物相。在这种情况下是氧化处理,但也可以简单地干燥催化剂。在氧化处理(也称之为煅烧)的情况下,一般在空气或稀释氧气中进行处理,并且处理温度一般是 200-550℃,优选地 300-500℃。在该催化剂制备方法中可使用的第 VIII 和 VIB 族金属的盐的实例是硝酸钴、硝酸镍、七钼酸铵和偏钨酸铵。也可以使用本技术领域技术人员已知的、具有足够溶解度的、活化处理时可分解的任何其它的盐。

[0063] 煅烧后,沉积在该载体上的金属呈氧化物形式。在镍和钼的情况下,该金属主要呈 MoO_3 和 NiO 形式。在与待处理物料接触之前,这些催化剂经受硫化步骤处理。优选地在硫还原介质中,即在 H_2S 和氢气存在下进行硫化,从而将金属氧化物转化成硫化物,例如 MoS_2 和 Ni_3S_2 。向该催化剂喷射含有 H_2S 和氢气的气流,或在催化剂和氢气存在下能分解成 H_2S 的含硫化合物进行硫化。多硫化物(例如二甲基二硫化物)是硫化催化剂常用的 H_2S 前体。调节温度,使 H_2S 与金属氧化物反应,生成金属硫化物。可在加氢脱硫反应器内或反应器外,在温度 200-600℃,更优选地 300-500℃ 下进行所述硫化。

[0064] 为了使金属具有活性,必须将其大致上硫化。当催化剂上存在的硫(S)与所述元素的摩尔比是该元素完全硫化对应的理论摩尔比的至少 60% 时,就认为该元素已“大致上”硫化:

[0065] $(\text{S}/\text{元素})_{\text{催化剂}} \geq 0.6 \times (\text{S}/\text{元素})_{\text{理论}}$

[0066] 式中:

[0067] $(\text{S}/\text{元素})_{\text{催化剂}}$ 是催化剂上存在的硫(S)与该元素的摩尔比;

[0068] $(\text{S}/\text{元素})_{\text{理论}}$ 是该元素完全硫化成硫化物对应的硫与该元素的摩尔比。

[0069] 这个理论摩尔比随所考虑的元素而改变:

[0070] $(\text{S}/\text{Fe})_{\text{理论}} = 1$

[0071] $(\text{S}/\text{Co})_{\text{理论}} = 8/9$

[0072] $(\text{S}/\text{Ni})_{\text{理论}} = 2/3$

[0073] $(\text{S}/\text{Mo})_{\text{理论}} = 2/1$

[0074] $(\text{S}/\text{W})_{\text{理论}} = 2/1$

[0075] 如果催化剂含有多种金属,催化剂上存在的 S 与全部元素的摩尔比也必须是理论摩尔比的至少 60%,该理论摩尔比对应于每种元素全部硫化成硫化物,按比例计算每种元素的相对摩尔分数。

[0076] 例如,对于含有钼和镍的催化剂,其各自摩尔分数为 0.7 和 0.3,由下述关系式给出最小摩尔比 $(\text{S}/\text{Mo}+\text{Ni})$:

[0077] $(S/Mo+Ni)_{\text{催化剂}} = 0.6 \times \{ (0.7 \times 2) + (0.3 \times (2/3)) \}$

[0078] 非常优选地,这些金属的硫化度高于 80%。

[0079] 硫化在氧化物形式的金属上进行,无须进行金属的预还原步骤。人们知道,还原金属的硫化比氧化物形式的金属的硫化更困难。

[0080] 在本发明的选择性氢化方法中,待处理物料在与催化剂接触之前先与氢气混合。注入氢气的量应使氢气与待氢化的二烯烃的摩尔比大于 1(化学当量)而小于 10,优选地 1-5 摩尔/摩尔。氢气太多会造成单烯烃的氢化太多,结果降低了汽油的辛烷值。全部物料一般注入反应器进口。然而,在某些情况下,将部分或全部原料注入反应器中的两个连续催化床之间是有利的。如果反应器进口被物料中存在的聚合物、颗粒或树胶的沉积物堵塞时,该方案可允许反应器继续工作。

[0081] 在温度 80-220℃,优选地 90-200℃,液体时空速(LHSV)为 $1-10h^{-1}$ 的条件下,使由汽油和氢气组成的混合物与催化剂接触,液体时空速的单位是每升催化剂每小时 1 升物料(1/1. h)。调节压力该反应器中的反应混合物大部分呈液体形式。该压力是 0.5-5MPa,优选地 1-4MPa。

[0082] 在上述条件下处理后的汽油的二烯烃和硫醇含量降低。一般而言,生产的汽油含有 1%(重量)以下的二烯烃,优选地 0.5%(重量)以下的二烯烃。一般已转化的沸点低于噻吩沸点(84℃)的轻含硫化合物的量大于 50%。因此,可通过蒸馏分离汽油的轻馏分,并无须补充处理便直接把所述馏分送到汽油池。这种汽油轻馏分的终馏点一般低于 120℃,优选地低于 100℃,更优选地低于 80℃。

[0083] 这种新颖的催化剂特别适用于欧洲专利 EP-A-1077247 中所描述的方法。

具体实施方式

[0084] 实施例 1

[0085] 制备催化剂 A、B、C 和 D(非本发明的)、E 和 F(本发明的)。

[0086] 根据干式浸渍法制备催化剂 A、B、C、D、E 和 F。合成方案包括用七钼酸铵和硝酸镍溶液进行干式浸渍,含有这些金属前体的水溶液体积等于待浸渍载体的质量相应的吸水体积(可能渗透到孔隙中的水的总体积)。调节溶液中前体浓度,在载体上沉积预期重量的金属氧化物。将固体在室温下熟化 12 小时,在 120℃干燥 12 小时。最后,固体在 500℃下在空气中(11/g, h)煅烧两小时。使用的氧化铝载体是 Axens 提供的工业载体。如此制备的催化剂的特征列于下表 1 中。所制备催化剂的区别在于它们的活性相含量。

[0087] 表 1:氧化物形式的催化剂 A、B、C、D、E 和 F 的特征

[0088]

催化剂	A	B	C	D	E	F
MoO ₃ 的%(重量)	5.3	8.0	10	11.1	12.3	14.0
NiO 的%(重量)	1.1	1.7	2.1	2.3	2.5	2.8
Ni/Mo 摩尔比	0.4	0.41	0.41	0.4	0.39	0.39
S(BET), m ² /g	126	123	118	118	116	110
总孔体积(TPV), Hg, cm ³ /g	1.12	1.06	1.03	0.02	1.00	0.94
Hg 孔体积, cm ³ /g (孔 > 0.1 微米)	0.35	0.33	0.33	0.33	0.32	0.29

孔体积 (孔 > 0.1 微米), 以 TPV 的 % 表示	31%	31%	32%	32%	32%	31%
Hg 孔体积, cm ³ /g (0.004 微米 < 孔 < 0.009 微米) 以总孔体积的 % 表示	0.02 1.8%	0.01 0.9%	0.01 1%	0.01 1%	0.01 1%	0.01 1%

[0089] 根据孔隙度、比表面积、MoO₃ 的量和 Ni/Mo 摩尔比判据, 催化剂 E 和 F 因此属于本发明; 相反, 催化剂 A、B、C 和 D (钼含量更低) 则不属于本发明。

[0090] 催化剂评价

[0091] 通过在 500ml 搅拌压力釜反应器中进行模型分子混合物的选择性氢化试验, 评价催化剂 A、B、C、D、E 和 F 的活性。典型地, 在大气压力下, 在包含 15 体积% H₂S 的 H₂S/H₂ 混合物中, 以 11/g·h 的催化剂用量, 于 400°C 条件下在硫化装置中硫化 2-6 克催化剂两小时。对于本发明的所有催化剂, 这种方案都能够达到高于 80% 的硫化度。将硫化的催化剂转移到隔绝空气的反应器中, 然后在总压 1.5MPa 和温度 160°C 下与 250ml 典型物料接触。在试验期间通过添加氢气使压力保持不变。该活性试验使用的物料具有下述组成: 在正庚烷中 1000ppm 重量的 3-甲基噻吩形式的硫、100ppm 重量的丙烷-2-硫醇形式的硫、10% (重量) 1-己烯形式的烯烃。试验时间 t = 0 相应于催化剂与物料开始接触的时间。试验时间固定在 45 分钟, 通过所得液体流出物的气相色谱分析评价各种催化剂对异戊二烯的氢化 (生成甲基丁烯)、1-己烯的氢化 (生成正己烷), 以及轻硫醇转化成较重化合物 (丙烷-2-硫醇的转化) 的活性。相对于每个反应得到的速度常数, 归一化为 1g 催化剂, 定义每个反应的催化剂活性。认为该反应为 1 级反应, 计算速度常数:

[0092] $A(X) = k(X)/m$

[0093] 式中: A(X) = 反应 X 的催化剂活性, 以分钟⁻¹ 每克催化剂表示,

[0094] k 为所考虑反应的速度常数, 以分钟⁻¹ 表示, 根据下式计算得到:

[0095] $k(X) = (1/45) * \ln(100/(100 - \text{Conv}(X)))$

[0096] 其中 45 = 以分钟表示的试验时间

[0097] Conv(X) 为化合物 X 的转化率; X = 异戊二烯或丙烷-2-硫醇或 1-己烯

[0098] m = 试验中所用催化剂的质量,

[0099] X 为所考虑的反应:

[0100] X = 异戊二烯: 异戊二烯的氢化

[0101] X = 1-己烯: 1-己烯的氢化

[0102] X = 丙烷-2-硫醇: 丙烷-2-硫醇的氢化

[0103] 催化剂对异戊二烯氢化的选择性等于异戊二烯和 1-己烯的氢化中催化剂的活性之比: A(异戊二烯)/A(1-己烯)。

[0104] 下表 2 列出用不同催化剂得到的结果。

[0105] 表 2: 典型分子试验中催化剂的性能

[0106]

催化剂	A	B	C	D	E	F
A(异戊二烯) × 10 ³	2.5	3.2	3.7	4.3	4.8	5.0
A(1-己烯) × 10 ³	0.016	0.018	0.021	0.025	0.028	0.030

A(异戊二烯)/ A(1-己烯)	157	177	176	172	173	166
A(丙烷-2-硫醇) $\times 10^3$	11.7	无穷大*	无穷大*	无穷大*	无穷大*	无穷大*

[0107] * 丙烷-2-硫醇完全转化

[0108] 可以看出,所有催化剂对二烯烃氢化反应都有很高的选择性。这些催化剂因此能够使异戊二烯基本氢化,而 1-己烯氢化则不显著。

[0109] 还可以看出,在这些试验条件下,所有催化剂对轻硫醇转化是完全的,但活性相不多的催化剂 A 除外。

[0110] 在催化剂 B、C、D、E 和 F 的情况下,无穷大的活性表示丙烷-2-硫醇完全转化。

[0111] 相反地,只是本发明的催化剂 E 和 F 具有非常高的异戊二烯氢化活性。

[0112] 因此,显然本发明的催化剂能同时进行二烯烃的选择性氢化,并且轻硫醇同时转化。

[0113] 实施例 2:硫化度的影响

[0114] 在实施例 1 描述的典型分子试验(相同的物料与操作条件)而没有预硫化步骤的条件下评价上述催化剂 E。因此该固体的硫化度是零。表 3 报告了所述催化剂得到的催化结果随其硫化度的变化。可以看出催化剂的预硫化对催化剂在异戊二烯氢化和丙烷-2-硫醇转化中的活性,以及对其选择性都有较大的正面影响,在硫化度高于 80% 的情况下更是如此。在硫化催化剂的情况下,无穷大的活性意味着丙烷-2-硫醇完全转化。

[0115] 表 3:催化剂 E 的性能随其硫化百分率的变化

[0116]

	未硫化的E	硫化的E		
硫化度, %	0	45	65	86
A(异戊二烯) $\times 10^3$	0.2	2.5	3.6	4.8
A(1-己烯) $\times 10^3$	0.011	0.015	0.020	0.028
A(异戊二烯)/A(1-己烯)	18	167	180	173
A(丙烷-2-硫醇) $\times 10^3$	3	无穷大*	无穷大*	无穷大*

[0117] * 丙烷-2-硫醇的总转化率

[0118] 实施例 3: Ni/Mo 摩尔比的影响

[0119] 在这个实施例中,根据实施例 1 描述的操作方案制备催化剂 G 和 H。这些催化剂与催化剂 E 主要不同之处只是 Ni/Mo 摩尔比(表 4)。因此它们不符合本发明。

[0120] 表 4:氧化物形式的催化剂 G 和 H 的特征

[0121]

催化剂	G	H
MoO ₃ 的%(重量)	12.0	12.4
NiO 的%(重量)	0.9	8.3
Ni/Mo 摩尔比	0.14	1.28
S(BET), m ² /g	117	112
总孔体积, cm ³ /g	1.01	0.85
Hg 孔体积, cm ³ /g(孔 > 0.1 微米)	0.33	0.25
孔体积(孔 > 0.1 微米), 占 TPV 的%	33%	29%

[0122] 根据实施例 1 描述的典型分子试验评价催化剂 G 和 H。对于这些催化剂,采用的硫化方案能够达到高于 80% 的硫化度。将这些催化剂与在优选范围内的 Ni/Mo 摩尔比为 0.39 的催化剂 E 进行比较。

[0123] 表 5: 催化剂 E、G 和 H 在模型分子试验中的性能

[0124]

催化剂	E	G	H
硫化度	86%	87%	90%
A(异戊二烯) $\times 10^3$	4.8	1.6	4.6
A(1-己烯) $\times 10^3$	0.028	0.015	0.032
A(异戊二烯)/A(1-己烯)	173	107	144
A(丙烷-2-硫醇) $\times 10^3$	无穷大	10.5	无穷大

[0125] 可以看到,与本发明的催化剂 E 相比,催化剂 G(Ni/Mo 摩尔比为 0.14) 有更低的异戊二烯氢化活性和丙烷-2-硫醇转化率。还观察到,增加镍含量(催化剂 H, Ni/Mo 摩尔比为 1.28) 没有导致与催化剂 E 相比异戊二烯氢化活性的增加,还大致降低了 A(异戊二烯)/A(1-己烯) 选择性。