

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B01J 37/20



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98801896.9

[43] 授权公告日 2003 年 6 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1110368C

[22] 申请日 1998.1.19 [21] 申请号 98801896.9
[30] 优先权
[32] 1997.1.21 [33] FR [31] 97/00568
[86] 国际申请 PCT/FR98/00092 1998.1.19
[87] 国际公布 WO98/31464 法 1998.7.23
[85] 进入国家阶段日期 1999.7.19
[71] 专利权人 法国埃勒夫阿基坦勘探生产公司
地址 法国库伯瓦
[72] 发明人 E·阿雷茨
[56] 参考文献
CN1013361B 1991.07.31 C07C5/333
EP0289211A 1988.11.02 B01J3102
审查员 刘 东

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 邵 红 罗才希

权利要求书 2 页 说明书 25 页

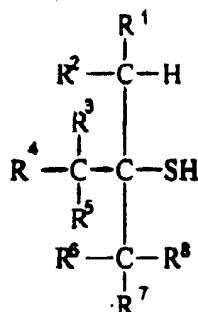
[54] 发明名称 催化剂的预硫化方法

[57] 摘要

本发明涉及一种基于金属氧化物的催化剂的预硫化方法，在于使用至少一种叔硫醇(例如叔十二烷基硫醇)作为硫化剂，该催化剂用于加氢处理烃类原料。该叔硫醇可以单独使用，也可以与其它硫化化合物联合使用。预硫化可以以就地或场外的方式进行。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种基于金属氧化物的催化剂预硫化方法, 其特征在于硫化剂至少由一种叔硫醇组成或者至少包含一种叔硫醇, 叔硫醇通式如下:



5

其中每一个符号 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 , 可以相同或不同, 代表氢原子, 直链或支链烷基, 或芳基、烷芳基或芳烷基, 这些基团任选包含至少一个杂原子。

2. 根据权利要求1的方法, 其中叔硫醇包含4-16个碳原子, 相应的实验式为 $C_nH_{2n+1} - SH$ 。

3. 根据权利要求2的方法, 其中叔硫醇为叔丁基硫醇、叔壬基硫醇或叔十二烷基硫醇。

4. 根据权利要求1-3项中之一的方法, 其中叔硫醇至少与一个其它硫给予体化合物联合使用。

5. 根据权利要求4的方法, 其中除叔硫醇外的硫给予体化合物选自: 硫化氢、二硫化碳、伯或仲硫醇、有机硫化物和多硫化物、噻吩及其衍生物、亚砷、砷和环丁砷。

6. 根据权利要求4的方法, 其中叔硫醇的比例至少占催化剂预硫化所需硫总重量的1%。

7. 根据权利要求6的方法, 其中叔硫醇的比例至少占催化剂预硫化所需硫总重量的10%。

8. 根据权利要求1的方法, 其中预硫化是以就地进行。

9. 根据权利要求8的方法, 其中叔硫醇至少与一个其它硫给予体化合物联合使用, 所述硫给予体化合物选自: 二硫化碳、轻硫醇、甲硫醚、二甲基二硫化物、二叔壬基多硫化物、二叔丁基多硫化物以及来自

于硫和烯烃的多硫化物。

10. 根据权利要求1的方法，其中预硫化是以场外的方式进行。

11. 根据权利要求10的方法，其中叔硫醇以及任选的其它硫给予体化合物的沸点高于150℃。

5 12. 根据权利要求11的方法，其中叔硫醇以及任选的其它硫给予体化合物的沸点高于180℃。

13. 根据权利要求10的方法，其中叔硫醇是叔壬基硫醇或叔十二烷基硫醇，单独或者与一个有机多硫化物联合使用，有机多硫化物通过硫与至少一种硫醇或与至少一种烯烃反应制得。

10 14. 根据权利要求13的方法，其中叔硫醇与一个通式为 $R-S_n-R$ 的多硫化物或与一种硫化烯烃联合使用，其中 $n \geq 2$ ，R 代表包含1-20个碳原子的烃基。

15. 根据权利要求1的方法，其中催化剂是基于元素周期表的VIB和第VIII族中至少一种金属的催化剂。

15 16. 根据权利要求15的方法，其中所述金属是钼、钨、镍和/或钴。

17. 根据权利要求15或16的方法，其中催化剂为沉积于多孔无机载体上的Co-Mo、Ni-Mo或Ni-W组合。

18. 根据权利要求17的方法，其中催化剂为Co-Mo/氧化铝催化剂。

20 19. 根据权利要求1的预硫化的催化剂在加氢处理烃类原料中的用途。

催化剂的预硫化方法

技术领域

本发明涉及主要用于处理烃类以及石油炼制中的催化剂的预硫化。

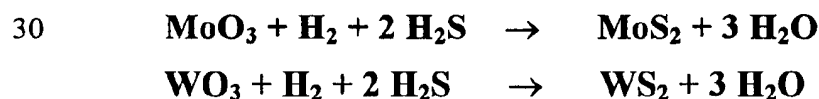
5 背景技术

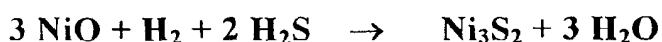
使用本发明所涉及催化剂的工业性作业尤其包括于高温下和较高的氢气压力下，在合适催化剂的存在下对烃类原料进行加氢处理，进而通过加氢脱硫过程（HDS）操作将有机含硫化合物转化，同时生成硫化氢，并通过加氢脱氮过程（HDN）操作将有机氮化合物转化，同时生成氨。

10 这些催化剂通常基于元素周期表的 VI B 和第 VIII 族金属，例如钼、钨、镍和钴。最常使用的加氢处理催化剂的配方来自于诸如氧化铝、二氧化硅和硅矾土等的多孔无机载体上的钴-钼（Co - Mo）、镍-钼（Ni - Mo）和镍-钨（Ni - W）体系。这些工业上已数以吨计生产的催化剂通常以它们氧化物的形式提供（例如氧化铝上的氧化钴-氧化钼催
15 化剂，以 Co - Mo/氧化铝表示）。然而，这些催化剂只有以金属硫化物的形式才能在加氢处理操作中显示活性；因此在使用以前必须预硫化。

加氢处理催化剂的预硫化是活化这些催化剂以在 HDS 和 HDN 中获得最佳效果的最重要一步。正如《氢化催化》（《催化》，vol. 11, 1996, 第 25 页，由 J. R. Anderson 和 M. Boudart 编辑）的作者所说，实际经
20 验已经显示硫化工序对催化剂的活性和稳定性影响重大，而且为改进硫化工序进行了许多努力。

传统的硫化工序在于，一指定的温度下，在氢气的存在下用含硫化合物处理氧化物形式的催化剂。在所用的操作条件和氢气的存在下，含硫化合物生成硫化氢，从而确保金属氧化物向金属硫化物的转化。当金属是 VI B 和第 VIII 族的元素时，在氢气存在下的转化反映在金属还原至还原态；于是，例如对于钼来说，在氧化物中处于 Mo^{6+} 态，还原成硫化物时处于 Mo^{4+} 态。在包含诸如钼、钨、镍和钴等金属的加氢处理催化剂的情况下，涉及硫化氢以及用来将金属氧化物还原转化为硫化物的氢气的化学反应可以下式表示：
25





用已与氢气混合的硫化氢对催化剂进行预硫化是最直接的方法并且已经成为许多专利的主题：US 3 016 347、US 3 140 994、GB 1 309 457、US 3 732 155、US 4 098 682、US 4 132 632、US 4 172 027、US 4 176 087、US 4 334 982 和 FR 2 476 118。该方法一般在实验室阶段实施，但是硫化氢的使用带来的主要问题使其无法在任一工业应用场合中使用。

催化剂硫化的工业过程一般在氢气压力下使用含作为硫化剂的含硫化合物的液体原料来实现。

过去主要使用的精炼机方法在于用含硫油料对催化剂进行预硫化。由于很难将含硫化合物转化为硫化氢，该技术具有明显的缺点。为避免催化剂被氢气还原，低温开始的预硫化必须缓慢进行，以使催化剂在高温下硫化完全。

人们已经提议使用含硫添加剂来改进催化剂的预硫化。该方法在于在原料和特殊馏分中引入含硫化合物（活性剂），原料例如石脑油，特殊馏分例如 VGO（减压瓦斯油）或 LGO（轻瓦斯油）。美国第 3 140 994 号专利首先对室温下为液体的各种化合物的使用提出了权利要求：二硫化碳、噻吩、硫醇、二烷基二硫化物和二芳基二硫化物。有机硫化物，特别是甲硫醚，也已经是权利要求的主题。二甲基二硫化物（DMDS）尤其被推荐用来预硫化催化剂，专利 EP 64429 就对用二甲基二硫化物硫化的有效方法提出了权利要求。

H. Hallie（Oil and Gas Journal, Dec. 20, 1982, 69 - 74 页）已经回顾了这些在氢气存在下的硫化过程，所述过程直接在加氢处理反应器中进行。对各种催化剂预硫化技术进行了比较，结果显示使用预先加入了硫化剂的液体原料（活化原料）的预硫化是最佳硫化技术，所述硫化剂具有在低温下分解的性质，这些催化剂预硫化技术也即所谓的“就地”。而不含附加硫化剂的技术（未活化原料）给出活性较低的含硫催化剂。加入到原料中优选硫化剂是二甲基二硫化物。

另外有人也对将有机多硫化物用作催化剂预硫化中的硫化剂提出权利要求。美国第 4 725 569 号专利描述了一种使用 RSxR' 型（R 和 R' 可

能相同,也可能不同, x 等于或大于 3) 有机多硫化物的方法,它在于室温下用包含多硫化物的溶液浸渍催化剂,然后除去惰性溶剂,最后在氢气中对已装入加氢处理反应器中的催化剂进行硫化。专利 EP 298 111 中,在氢气的存在下,在已稀释于液体原料中的催化剂预硫化期间注入

5 RS_nR' 型多硫化物。在专利 EP 289 211 中还描述了用于催化剂预硫化的官能化硫醇,例如巯基羧酸或酯、双硫醇、氨基硫醇和羟基硫醇,以及硫代羧酸或酯。

最近已经开发出新型催化剂预硫化技术。这些方法分为两个阶段。在第一阶段,也就是通常所说的“场外”,已用硫化剂浸渍的催化剂首先在没有氢气的条件下于精炼机外预活化。催化剂的完全硫化是在氢气

10 存在的条件下于加氢处理反应器中进行的。该场外预硫化使得在催化剂于氢气中硫化期间不再向精炼机注入硫化剂。目前研制的此类场外技术使用有机多硫化物或硫作为含硫原料。

Eurecat 是第一家工业化催化剂场外预硫化技术的公司,它基于

15 RS_nR' 型多硫化物的使用 (R 和 R' 可能相同,也可能不同, $n \geq 3$),并且已构成专利 EP 130 850 的内容。该方法包括用由有机多硫化物组成的溶液浸渍氧化物形式的催化剂,有机多硫化物例如 Elf Atochem 公司所售的 TPS 37 或 TNPS (叔壬基多硫化物),并稀释于石油溶剂型烃类中。紧接着将该特殊含硫化合物引入催化剂的预备步骤,在不存在氢气

20 的条件下加热处理催化剂,温度不超过 150°C 。该操作产生移走有机溶剂并确保利用有机多硫化物将硫键合到催化剂的效果。在该步骤中催化剂的预硫化在空气中稳定并且可以在不需要任何特别预防措施的条件下处理。可以这种状态直接提供给用户,用户在装入加氢处理反应器后即可在氢气的存在下完成催化剂的硫化,将金属完全转化为金属硫化物。

25 对各种结构的有机多硫化物化合物用于催化剂场外预硫化也已提出了权利要求。专利 FR 2 627 104 和 EP 329 499 中的产品相应于通式: $R'(S_y - R - S_x - R - S_y)R'$, 并从烯烃和氯化硫经过一系列连续步骤获得,这些步骤包含一个与有机一卤化物的反应,紧跟一个与碱金属多硫化物的反应。专利 EP 338 897 中提出权利要求的产品从烯烃和氯化硫与碱金属硫醇盐或碱金属多硫化物硫醇酯 (mercaptate) 进行的附加反应合成

30 而得。

也开始有人研制一种在油中使用悬浮态硫的催化剂场外预硫化技术 (US 4 943 547)。由于该技术在工业应用上存在的问题, 所以必须开发一种用硫硫化的新型方法 (专利申请 WO 93/02793), 它在于将催化剂与硫以及一种高沸点烯烃接触。然后被浸渍的催化剂接下来在高于 150℃ 的温度下加热处理; 催化剂的硫化在氢气中于 200℃ 以上的温度下完成。

发明内容

本发明涉及催化剂的预硫化。其目的在于改进催化剂的预硫化并且提高催化剂活性, 尤其是用于烃类原料的加氢处理。

该目的是通过在催化剂预硫化中使用叔硫醇来实现的, 这种硫醇可以单独使用, 也可与通常在催化剂硫化中使用的多种含硫化合物混合使用。

因此本发明的主要主题是一种基于金属氧化物的催化剂预硫化方法, 其特征在于硫化剂至少由一种叔硫醇组成或者至少包含一种叔硫醇。

本发明适用于就地和场外用催化剂预硫化的各种技术。

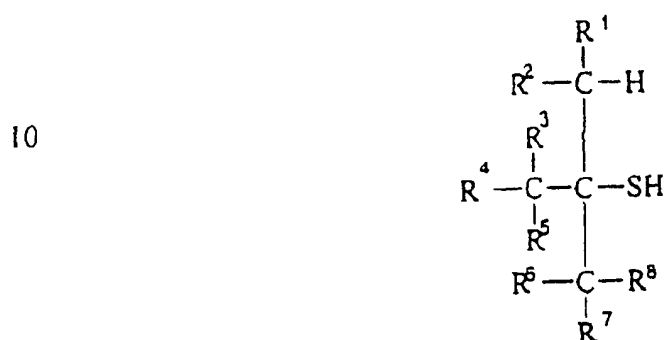
在就地预硫化中, 含硫化合物是在氢气的存在下处理催化剂期间加入的, 目的是将金属氧化物转化为金属硫化物。根据本发明, 叔硫醇可以于氢气的存在下用含硫化合物处理催化剂之前加入到催化剂中, 或者在加入含硫化合物的同时加入, 该含硫化合物通常用来在氢气的存在下生成能确保将金属氧化物转化为金属硫化物的硫化氢。根据本发明的叔硫醇的使用会产生提高催化剂活性的效果。另外, 它可使就地预硫化的持续时间缩短。实际上在本发明中已经发现与就地预硫化中所使用的其它含硫化合物相比, 叔硫醇可在相当低的温度和吸热条件下即可释放出硫化氢, 其中吸热条件可使得催化剂硫化步骤通过较快的升温 and 较短的温度平台而加速。例如, 当用叔十二烷基硫醇时, 对于常用的加氢处理催化剂 (Co - Mo, Ni - Mo, 和 Ni - W, 氧化铝为载体) 100℃ 时开始有硫化氢生成。当载体是沸石时, 硫化氢的生成可以在低于 100℃ 的温度下进行。

在场外预硫化中含硫化合物是在处理催化剂之前加入到催化剂中的, 目的是将金属氧化物转化为金属硫化物。根据本发明, 叔硫醇通常单独加入至催化剂中, 或者以与各种含硫化合物的混合物形式加入, 但

是它们也可以在引入含硫化合物之前或之后加入。根据本发明的叔硫醇的使用会产生提高催化剂活性的效果。另外，它可通过在低温和吸热条件下释放硫化氢来改进催化剂的场外预硫化，从而不经放热即可进行预硫化。因此，对于常用的加氢处理催化剂（Co - Mo, Ni - Mo, 和 Ni - W，氧化铝为载体）100 °C 时开始有硫化氢生成，同时金属氧化物开始转化。

5 当载体是沸石时，硫化氢的生成可以在低于 100 °C 的温度下进行。

本发明中叔硫醇相应于下列通式：



15 其中每一个符号 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 ，可以相同或不同，代表氢原子或直链或支链烷基、芳基、烷芳基或芳烷基，这些基团可以包含一个或多个杂原子，例如氧和/或硫。

本发明优选的硫醇是包含 4 - 16 个碳原子实验式为 $C_nH_{2n+1} - SH$ 的叔硫醇。这些硫醇在工业上通过催化方法从硫化氢和烯烃制造，例如那些特别在专利 US 4 102 931、EP 101 356 和 EP 329 521 中所述的硫醇。

20 因此叔丁基硫醇（TBM）即来源于异丁烯，叔壬基硫醇（TNM）来源于三聚丙烯，而叔十二烷基硫醇（TDM）来源于四聚丙烯或三聚异丁烯。

与不同类型的含硫化合物混合使用时，叔硫醇的比例是占催化剂预硫化所需硫的总重量的 1 % - 99 %。当以叔硫醇的形式引入的硫占催化剂预硫化所需硫的总重量的 10 % 时，它即开始发挥特别明显的作用。

25

1. 就地预硫化

在就地预硫化中硫化剂是在催化剂硫化期间连续逐步加入的，该过程是在氢气流的条件下进行的。用作硫化剂的含硫化合物可有多种类型：

30 二硫化碳、轻硫醇（乙硫醇、正丁基硫醇）、甲硫醚、二甲基二硫化物，以及任选的多硫化物，例如二叔壬基多硫化物或二叔丁基多硫化物。

物；也可以使用来源于硫和烯烃的多硫化物。

用于预硫化催化剂的本发明的叔硫醇可以在加入通常所使用的硫化剂之前或其期间加入。

在叔硫醇先于常用的硫化剂之前加入时，该操作可以在将催化剂加入5 到预硫化反应器之前进行，或者直接加入到预硫化反应器中。

在叔硫醇是在加入常用的硫化剂期间加入时，叔硫醇的注入可以连续进行或在催化剂硫化操作的第一步进行，或者按照确定的注入循环加入。

2. 场外预硫化

10 场外预硫化使用的硫化剂必须是非挥发性的，并且具有足够高的沸点，以在浸渍期间保持与催化剂的气孔结合，并能耐受加入到加氢处理反应器之前进行加热活化。

有机多硫化物型的含硫化合物由于它们的物理化学特性而尤其适合。场外预硫化中也可使用一些诸如二甲亚砷、甲基乙基亚砷和二乙亚15 砷之类的亚砷，相应的砷和环丁砷。在硫是直接加入到催化剂中的含硫化合物时，与硫一起使用的烯烃为高沸点烯烃。

与多种含硫化合物一起引入到催化剂中的叔硫醇必须具有足够高的沸点以致在各种催化剂必须经受的操作期间不会被带走，其中温度可以达到并有可能超过 150 °C，叔硫醇任选以混合物的形式加入；因此叔硫20 醇的沸点必须高于 150 °C，优选高于 180 °C。

优选的叔硫醇尤其是叔壬基硫醇（ $b_{760} = 189 - 210\text{ °C}$ ）和叔十二烷基硫醇（ $b_{760} = 228 - 246\text{ °C}$ ）。

本发明所涉及的多硫化物通常为至少含 2 个硫原子的化合物，并且可以通过合成此类化合物的已知及已有描述的途径获得。

25 多硫化物可以通过硫醇（RSH）和硫在碱性催化剂的存在下反应制得。这些多硫化物的通式为 $R-S_n-R$ （其中 $n \geq 2$ ）。合成反应可以概括如下：



30 硫醇 RSH 由诸如甲基或乙基之类的烃基组成，或者由包含 3 - 20 个碳原子的直链或支链烃基组成，或者由包含一个或多个以烃基、醚、羧酸或酯官能团形式存在的氧原子或者一个或多个以硫化物官能团形式

存在的硫原子的烃基组成。

当使用两种不同的硫醇 (RSH 和 R'SH) 时, 有可能获得 $\text{R-S}_n\text{-R'}$ 型不对称多硫化物。然而, 最终的产品由对称和不对称多硫化物的混合物组成。

- 5 结构式为 $\text{R-S}_n\text{-R}$, 其中烃基 R 中直接与硫键合的碳原子是三级碳原子的多硫化物可以从象异丁烯和二异丁烯一样的烯烃通过与硫化氢和硫直接反应得到。

- 多种组成和结构的多硫化物可以在有催化剂或不加催化剂的条件下通过硫与烯烃反应获得。在高于 150°C 的温度下, 支链或直链烃类烯烃
10 (例如 α -烯烃) 和不饱和羧酸和来源于植物的酯与硫反应可以得出比 $\text{R-S}_n\text{-R}$ 型仅将几个烯烃分子与硫缔合形成的多硫化物更为复杂的多硫化物。许多专利描述了制备这些硫化烯烃的方法以及各种可以使用的催化剂。

- 其他从烯烃制备多硫化物的方法是从使用氯化硫作为初级反应物开
15 始的。所获得的氯磺化产品接着用碱金属硫化物或多硫化物或碱金属硫醇盐或多硫化物硫醇盐 (mercaptate) 处理以提高硫的含量并将氯除去。这类多硫化物的缺点在于会存在残余量的氯。

- 下面将借助旨在说明的实验部分更好地说明本发明。这些所列实施例旨在显示在噻吩的加氢处理和加氢脱硫过程 (HDS) 的测试反应中获
20 得的工业 Co-Mo /氧化铝催化剂的催化活性, 该催化剂在适合于本发明的条件下已经经受了各种就地和场外预硫化。

实验部分

Co-Mo /氧化铝催化剂的特性

- 该催化剂代号为 Ketjenfine 742 - 1.3 Q, 由 Akzo Nobel 公司制造,
25 是负载在氧化铝载体上的氧化钴和氧化钼。它具有如下特性:

MoO_3 : 重量百分比为 15.0 %

CoO : 重量百分比为 4.4 %

比表面 : $264 \text{ m}^2/\text{g}$

孔体积 : 0.55 ml/g

- 30 I. 用硫化氢预硫化的 Co-Mo /氧化铝催化剂的参考试验

在一个实验室实验中, 通常测量噻吩到 C_4 烃的转化速度可以确定催

化剂的活性，所述催化剂经硫化氢预硫化用于噻吩的加氢脱硫过程（HDS）。

HDS 反应是在大气压力下进行的，该压力等同于用氢气稀释的硫化氢在前述就地预硫化步骤的压力。

5 I.1 装置

玻璃管反应器包括直径为 10 mm 反应室，在反应室的下部焊接有玻璃烧结物，研磨并过筛后成 0.2 - 0.5 mm 粒径的催化剂就沉积在上面。玻璃温度计护套使得催化剂的温度可以被热电偶控制。

10 反应器垂直放入电烤箱中，烤箱被具有 IDP（积分和微分编程）功能的程序升温调节器控制。

在其下部（反应物入口）反应器与一气体供应系统相连，以从硫化氢瓶和氢气瓶中进气；该系统由分配阀和包括氢气进料管线的 Brook 流量调节器组成，其目的是将设备置于惰性气氛中。该装置可以用来产生用于预硫化催化剂的 $H_2S - H_2$ 混合物。另外，包含液体噻吩并绕过氢气供料装置安装的恒温调节器是用来通过氢气的夹带而将噻吩注入系统。噻吩的分压可以通过改变恒温调节器的温度而改变。借助于绝热胶布将恒温调节器的下游管线加热到 60 °C，以避免噻吩的冷凝。离开恒温调节器的 $H_2 -$ 噻吩流在引入到催化剂反应器之前与 H_2S 混合。

20 反应器在其上部（流出口）通过六通恒温气体注入阀与一串联的气相色谱仪相连，其出口与体积流量计相连，用来测量离开反应器并连续通过注入阀的气流流率。气相色谱仪配有 3 米长的色谱柱（充满用 20 质量%的 OV1 固定相饱和的载体，固定相即 100 % 甲基化树脂）和装有热敏电阻（Gow - Mac）的热导计，来自热导计的信号通过积分仪积分。

I.2 用 $H_2S - H_2$ 对催化剂预硫化

25 参考试验中的催化剂用量为 25 mg。通过筛选（0.2 - 0.5 mm）获得 Co - Mo/氧化铝催化剂 KF 742 - 1.3 Q 样品，干燥并研磨。氧化物催化剂的硫化在 H_2S （体积百分比为 15 %）- 氢气混合物的气体流量为 1.8 l/h 的条件下进行，以 3 °C/min 的速度程序升温，从室温加热到 400 °C。在同样的气体流量下在 400 °C 温度下维持 2 小时。

30 I.3 噻吩加氢脱硫过程试验

催化剂预硫化之后，噻吩加氢脱硫过程也在大气压力下进行，具体

见下文。

反应器的温度维持在 400 °C，同时调整 H₂S - H₂ 混合物的比例以至 H₂S 的含量降低至 2 % 体积比，H₂S + H₂ 的气体流量控制在 5.4 l/h。在与 H₂S 混合之前，氢气被输送到包含液体噻吩的恒温调节器，噻吩要恒温在某一温度以使噻吩在进入反应器的气体中的分压为 60 托（8 千帕）。

这些条件适合于噻吩在微分条件（differential conditions）中的动态状况（dynamic regime）下获得低度噻吩转化时的转化率。

离开反应器的气流通过色谱法分析以确定未转化的噻吩和生成 C₄ 烃的量。

反应继续 3 小时，同时对气流进行周期性分析。

1.4 对噻吩 HDS 中催化活性的评价

通过色谱分析反应气流计算出噻吩的转化度。

对噻吩加氢脱硫过程试验反应中催化活性的评价是通过在这些条件下噻吩的消失速率来确定的。

对于用硫化氢（稀释于氢气中）预硫化的 Co - Mo/氧化铝 KF 742 - 1.3 Q 催化剂，获得该参考试验中噻吩的消失速率，实验中用每小时每克噻吩消失的毫摩尔数计量，对催化剂的称重是在实验完成后进行的。实际上，该速率可以以每小时每千克催化剂转化了噻吩的千克数来表示。

对于 Co - Mo/氧化铝 KF 742 - 1.3 Q 催化剂得到的数值，以转化率表示，为每小时每千克催化剂转化 4.48 kg 噻吩。

为比较各种已经进行的试验中以噻吩转化率的形式获得的催化活性结果，在该参考试验中给一个相对活性值，表示为 RWA（相对重量活性）：

$$RWA = 100$$

II. 测试用硫醇预处理并用硫化氢预硫化的 Co - Mo/氧化铝催化剂

这一系列试验是为了确定 Ketjefine 742 - 1.3 Q Co - Mo/氧化铝催化剂在噻吩 HDS 中的活性，所述催化剂经叔硫醇 - 叔十二烷基硫醇（TDM）预处理并用 H₂S 预硫化。根据上述的方法在对噻吩加氢脱硫试验评价之前（第 I 部分），在氢气的存在下，使用硫化氢对用不同含量 TDM 预处理的催化剂样品进行了完全预硫化。

使用伯硫醇 - 正辛基硫醇 (NOM) 进行了同样的试验。

这些对比试验显示具有一级结构的硫醇, 象正辛基硫醇 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SH}$ 并不具有诸如叔十二烷基硫醇等叔硫醇所具有的显著促进作用。为确认该结果, 在相同的反应条件下, 使用正十二烷基硫醇 (NDM) 进行了补充试验。

所使用的叔十二烷基硫醇从丙烯低聚物 - 四聚丙烯制备。

II. 1 测试用叔十二烷基硫醇预处理并用硫化氢预硫化的 Co - Mo/氧化铝催化剂

II. 1. 1 用 TDM 对催化剂预处理

10 室温下, TDM 以浸渍于催化剂空隙中的方式被引入到催化剂中。考虑到催化剂的孔体积, TDM 要溶解到易于移去的溶剂中。浸渍步骤结束后, 该溶剂即被减压蒸馏除去。然后在氮气流下, 将 TDM 浸渍过的催化剂加热到 135 °C。该预处理旨在通过 TDM 把一部分在预硫化时需要的硫结合到催化剂上。

15 II. 1. 1. 1 用 TDM 浸渍催化剂

所采用的溶剂是异辛烷 ($b_{760} = 99\text{ °C}$)。

TDM, 平均分子量为 202 g/mol, 硫的重量含量为 15.8 %。

为了研究以 TDM 形式引入至催化剂中的硫含量的作用, 在下列条件下浸渍三种 KF 742 - 1.3 Q 催化剂样品;

20 - 30 g 的第一催化剂样品用 18 ml 包含 19 % (重量) TDM, 以异辛烷为溶剂的溶液 (溶液包含的硫的重量百分含量为 3 %) 浸渍。接触 2 小时后, 50 °C、20 托 (2.67 千帕) 的减压下, 于旋转蒸发仪中将异辛烷从催化剂中减压蒸馏除去。TDM - 浸渍的催化剂在氮气氛中保存。

25 - 30 g 的第二催化剂样品用 18 ml 包含 57 % (重量) TDM, 以异辛烷为溶剂的溶液 (溶液包含的硫的重量百分含量为 9 %) 浸渍。接触 2 小时后, 50 °C、20 托 (2.67 千帕) 的减压下, 于旋转蒸发仪中将异辛烷从催化剂中减压蒸馏除去。TDM - 浸渍过的催化剂在氮气氛中保存。

30 - 30 g 的第三催化剂样品用 18 ml TDM 浸渍 (包含重量百分含量为 15.8 % 的硫), 然后在氮气氛中保存。

II. 1. 1. 2 加热激活用 TDM 浸渍的催化剂

装置由加套的玻璃管反应器组成，反应器在其下部焊接有玻璃烧结物（经处理的催化剂样品就沉积在上面），其上中央玻璃护套中装配的热电偶用来测量催化剂的温度。该反应器在其上部与一氮气供料装置相连，在其下部与一冷却接收器相连用来回收加热激活期间形成的化合物，并被氮气流带走，在反应器的加套中有来自恒温器依靠外循环而循环的油经过。

加热激活是在下列条件下进行的：在氮气氛中，借助恒温器加热沉积在反应器中的催化剂样品（10 g）至 120 °C，并在 1.5 l/h 的氮气流下，在该温度维持 90 min，然后加热到 135 °C，以同样的氮气流率通过反应器 2 小时。在氮气氛中冷却催化剂后，样品在氮气氛中保存。

II. 1. 2 用 H₂S - H₂ 预硫化经 TDM 预处理的催化剂

用 TDM 预处理的 Co - Mo/氧化铝 KF 742 - 1.3 Q 催化剂样品在与参考试验相同的条件下使用 H₂S - H₂ 混合物（H₂S：体积百分比为 15 %）进行彻底硫化，所述催化剂在氮气氛下经研磨并筛选至 0.2 - 0.5 mm，操作流程和装置如上所述（第 I 部分）。

调节预硫化中所使用催化剂的量，使得在 HDS 活性试验中获得与参考试验中相同程度的噻吩转化率（操作流程在参考试验中有描述）。

II. 1. 3 测试噻吩 HDS 中，经 TDM 预处理以及用 H₂S - H₂ 硫化的催化剂的活性

事先用 TDM 预处理的三个 KF 742 - 1.3 Q 样品经 H₂S - H₂ 硫化后，接受与参考试验中相同的噻吩 HDS 测试。

三个样品中每个样品所得的结果（No. 1， No. 2， No. 3）以噻吩转化速率的形式列于下表，以每千克催化剂每小时噻吩转化的千克数表示。

将这些值转化为相对重量活性（RWA），以参考试验中参考催化剂样品的 RWA = 100 为基准（第 I 部分）。

催化剂样品	预处理	硫化	噻吩的 HDS	
	TDM (溶液: % S)	H ₂ S	速率 kg/h · kg 催化剂	RWA
参考	无	是	4.48	100
No. 1	3	是	4.56	101.8
No. 2	9	是	5.59	124.7
No. 3	15	是	6.19	138.1

II. 2 测试用伯硫醇预处理并用硫化氢预硫化的 Co - Mo/氧化铝催化剂

对于正辛基硫醇 (NOM), 用该硫醇对 KF 742 - 1.3 Q 催化剂进行
5 三种不同方式的浸渍 (类似 TDM 的三种情况) 是在与 TDM 流程中相同的条件下, 从包含 3 % 硫、 9 % 硫和 15 % 硫的 NOM 异辛烷溶液开始的。

对于正十二烷基硫醇 (NDM), 用该硫醇对 KF 742 - 1.3 Q 催化剂的浸渍是从包含 9 % 硫的 NDM 异辛烷溶液开始的。

这些经不同浸渍的催化剂样品紧接着按照与前面 TDM 相同的流程
10 加热激活, 并用 H₂S - H₂ 预硫化。

这些测试噻吩 HDS 中活性的试验给出的结果列于下表, 以噻吩转化
速率的形式表示 (kg/h · kg 催化剂), 并将这些值转化为相对重量活性
(RWA), 以参考试验中指定参考催化剂样品的 RWA = 100 为基准
(第 I 部分), 测试是在起初用伯硫醇 NOM 和 NDM 预处理的催化剂样
15 品上进行的。

催化剂样品	预处理	硫化	噻吩的 HDS	
	伯硫醇 (溶液: % S)	H ₂ S	速率 kg/h · kg 催化剂	RWA
参考	无	是	4.48	100
No. 4	NOM (3%S)	是	4.18	93.3
No. 5	NOM (9%S)	是	4.80	107.2
No. 6	NOM (15%S)	是	4.76	106.4
No.7	NDM (9%S)	是	4.93	110.2

这些结果证实在用硫化氢（稀释于氢气中）对商业上的 Co - Mo/氧化铝催化剂进行预硫化中使用叔硫醇，例如叔十二烷基硫醇，对在噻吩 HDS 中的催化剂活性具有相当大的促进作用，催化剂在这里指 KF 742 - 1.3 Q。而对于伯硫醇，所获得的催化剂活性却很小。

5 III. 测试二甲基二硫化物预硫化的 Co - Mo/氧化铝催化剂

用二甲基二硫化物（DMDS）对 Ketjenfine 742 - 1.3 Q Co - Mo/氧化铝催化剂的预硫化是根据传统的就地方法用含有 DMDS 的液体原料在氢气压力下进行的。

在惰性气氛下回收后，硫化的催化剂在其孔隙中包含大量用于其硫化的液体原料，并且在这种状况下不能直接用于噻吩 HDS 测试，其中所述测试即为了测量催化剂的催化活性。该催化剂必须经过干燥处理，其过程由用一种轻溶剂萃取组成，紧接着通过在氨气流下加热来调节。

然后为了按照参考试验（第 I 部分）中所建立的方法进行测试，催化剂在氨气氛下研磨过筛至 0.2 - 0.5 mm，用来测量其在相同条件下的催化活性。

III.1 采用 DMDS - H₂ 对 Co - Mo/氧化铝催化剂进行预硫化

III.1.1 装置

预硫化装置由一个不锈钢管反应器组成，该反应器置于圆柱形电烤箱中，电烤箱配有 3 个独立的受控于温度调节器和程序升温器的加热区。反应器的上端与气体（氢气或氨气）输送管线以及液体原料的输送管线相连，其中气体输送管线中的气体流率受热量计的控制和调节，液体原料储存于大气压力下的贮存罐中，其注入是通过一个泵以受控的流率进行的。反应器的下端与一个气压阀相连，气压阀的出口与一接收器相连用来在大气压下回收液体流出物，其出口与一管线相连，用来释放气体排出物至火舌管。

长 72 厘米直径 24 毫米的管状反应器具有一个直径 6 毫米的中央温度计护套，装配有可移动的热电偶使其可以测量沿着催化剂床的温度。

III.1.2 催化剂预硫化条件

大气压下，装料后 40 ml（28 g）的催化剂在氨气流下于 150 °C 处理 8 小时。然后反应器用氢气加压至 15 巴，在 150 °C 的温度下以 150 ml/h 的流率注入由事先已加入二甲基二硫化物的正十六烷组成的液体原料

(每 100 g 十六烷 2 g DMDS)，以 30 l/h 的流率注入氢气，该值在大气压力下测得，与此同时催化剂经过由下列过程组成的程度升温：首先以 20 °C/h 的速度升温至 220 °C，在 220 °C 下在一平台维持 1 小时，然后以 30 °C/h 的速度第二次升温至 300 °C，接着为最后一个 300 °C 的平台 2 5 小时。整个预硫化操作在 15 巴的压力下进行。

在氢气流下冷却催化剂后，催化剂在氢气气氛中回收以备溶剂处理。

III. 1.3 硫化了催化剂的干燥

催化剂在离开反应器后，仍用十六烷浸渍。氢气气氛中，催化剂用回流状态的异辛烷在索氏提取器处理。萃取 5 小时后，分析检测显示催化剂样品不再含有十六烷。

在加套玻璃管反应器中，通过氢气气氛下将催化剂加热至 120 °C 处理 3 小时而将溶剂除去。然后干燥后的催化剂即可用于试验。

III. 2 测试噻吩 HDS 中用 DMDS 预硫化了的 Co - Mo/氧化铝催化剂的活性

对用 DMDS 预硫化的催化剂进行参考试验中的操作流程（第 I 部分），以测量 HDS 活性：

- 氢气气氛下研磨并过筛至 0.2 - 0.5 mm；
- 以合适的量将过筛的催化剂装入实验反应器中，以获得与参考试验（H₂S 硫化 KF 742 - 1.3 Q Co - Mo/氧化铝催化剂）中相同的噻吩转化率；
- 根据参考试验中的方法（第 I 部分），用包含 H₂S 15 % 的 H₂S - H₂ 混合物处理该催化剂；
- 根据参考试验中的方法（第 I 部分），进行噻吩 HDS 测试。

25 该测试给出的噻吩消失速率为 5.88 kg/h · kg 催化剂，相应于相对重量活性值为：RWA = 131.3（以参考试验中指定 RWA = 100 为基准）。

IV. 测试用叔十二烷基硫醇预处理并用 DMDS 预硫化的 Co - Mo/氧化铝催化剂

30 这一系列试验是为了确定 KF 742 - 1.3 Q Co - Mo/氧化铝催化剂在噻吩 HDS 中的活性，催化剂经叔十二烷基硫醇（TDM）预处理并如前试验中所述用 DMDS 预硫化。

IV. 1 用 TDM 对 Co - Mo/氧化铝催化剂预处理

在与第 II 部分中所用的相同条件下, 用 TDM 对两个 KF 742 - 1.3 Q Co - Mo/氧化铝催化剂样品预处理。

5 第一个样品 (30 g) 用 18 ml 包含 3 % 硫的溶液浸渍 (溶液包含重量百分含量为 19 % 的 TDM , 以异辛烷为溶剂) 。第二个样品 (30 g) 用 18 ml 包含 9 % 硫的溶液浸渍 (溶液包含重量百分含量为 57 % 的 TDM , 以异辛烷为溶剂) 。浸渍后并移去异辛烷溶剂, 然后根据第 II 部分中所述的方法对两个样品进行加热处理, 并接着保存在氩气氛中。

IV. 2 对经 TDM 预处理的催化剂用 DMDS 进行预硫化

10 氩气压力下, 用 DMDS 对此两用 TDM 预处理的 KF 742 - 1.3 Q Co - Mo/氧化铝催化剂样品进行完全硫化, 装置如上所述, 十六烷的用量相同, 事先在其中加入了 DMDS 。

氩气氛下, 将催化剂样品 (40 ml) 装入反应器中, 然后迅速加热至 100 °C。在该温度下, 反应器用氩气加压至 15 巴。以 150 ml/h 的流率
15 注入液体原料 (每 100 g 正十六烷 2 g DMDS) , 以 30 l/h 的流率注入氩气, 该值在大气压力下测得。在 100 °C 的第一平台维持 1 小时后, 以 25 °C/h 的速度首先升温至 150 °C, 在 150 °C 的平台维持 1 小时, 然后以 20 °C/h 的速度第二次升温至 220 °C, 然后为一个 220 °C 的平台 2 小时, 最后以 30 °C/h 的速度升温至 300 °C, 紧跟最后的 300 °C 平台 2 小时。整
20 个用 DMDS 预硫化操作在 15 巴的压力下进行。

氩气氛下, 硫化后回收的此两样品用回流状态的异辛烷在索氏提取器中处理, 然后在氩气流下, 于 120 °C 干燥。

IV. 3 测试噻吩 HDS 中用 TDM 预处理并用 DMDS 预硫化了的催化剂的活性

25 先前用 TDM 预处理过的此两样品用 DMDS 硫化后, 进行参考试验中的操作流程 (第 I 部分) , 以测量 HDS 活性:

- 氩气氛下研磨并过筛至 0.2 - 0.5 mm ;
- 将一定量的催化剂装入实验反应器中, 以获得与参考试验 (H₂S 硫化 KF 742 - 1.3 Q Co - Mo/氧化铝催化剂) 中相同的噻吩转
30 化率;
- 根据参考试验中的方法 (第 I 部分) , 用包含 H₂S 15 % 的 H₂S

- H_2 混合物处理该催化剂;

- 根据参考试验中的方法 (第 I 部分), 进行噻吩 HDS 测试。

对于此两催化剂样品 (No. 8 和 No. 9) 中每个样品, HDS 活性试验中所得的结果以噻吩转化速率的形式列于下表, 以每千克催化剂每小时噻吩转化的千克数表示。将这些值转化为相对重量活性 (RWA), 以参考试验中指定的 $RWA = 100$ 为基准 (第 I 部分)。

在参考样品 (DMDS) 中, 该催化剂样品用 DMDS 预硫化 (第 III 部分)。

催化剂样品	预处理	硫化	噻吩的 HDS	
	TDM (溶液: % S)	DMDS	速率 kg/h · kg 催化剂	RWA
参考 (DMDS)	无	是	5.88	131.3
No. 8	3	是	6.36	142.1
No. 9	9	是	6.72	150.1

10

V. 测试用 DMDS 和叔十二烷基硫醇预硫化的 Co - Mo/氧化铝催化剂

这一系列试验是为了确定 KF 742 - 1.3 Q Co - Mo/氧化铝催化剂在噻吩 HDS 中的活性, 催化剂已被 DMDS 和叔十二烷基硫醇的混合物或者单独被叔十二烷基硫醇就地预硫化。

15

V. 1 Co - Mo/氧化铝催化剂的就地预硫化

- 催化剂量: 40 ml (28 g) KF 742 - 1.3 Q Co - Mo/氧化铝

- 预硫化填料: 这些测试中使用的各种预硫化填料的硫含量要与 DMDS - 十六烷参考填料相同, 即 1.33 % 重量百分比的硫。

20

试验 No. 10: 填料包含溶于十六烷中 DMDS (75 % 的硫) 和 TDM (25 % 的硫) 的混合物。

试验 No. 11: 填料包含溶于十六烷中 DMDS (50 % 的硫) 和 TDM (50 % 的硫) 的混合物。

试验 No. 12: 填料仅包含溶于十六烷中 TDM。

- 预硫化条件: 在装入上述就地预硫化反应器后, 大气压力下, 氮

5 气流中，催化剂在 130 ℃ 干燥 16 小时。反应器用氢气加压至 15 巴，并在 130 ℃ 的温度下，以 30 l/h 的流率注入氢气，该值在大气压力下测得，对于液体原料在第一个半小时内以 300 ml/h 的流率注入，然后控制流率为 150 ml/h。在 130 ℃ 的第一平台维持 1 小时后，以 45 ℃/h 的速度首先升温至 220 ℃，在 220 ℃ 的平台维持 1 小时，然后以 40 ℃/h 的速度升温至 300 ℃，最后在 300 ℃ 的平台维持 2 小时。这些硫化操作在 15 巴的压力下进行。

10 氩气氛下，分别硫化后回收的三个样品用回流状态的异辛烷在索氏提取器中处理，然后在氩气流下，于 120 ℃ 干燥。

V.2 测试噻吩 HDS 中预硫化了的催化剂的活性

就地硫化后，三个样品（No. 10, No. 11, No. 12）经历参考试验中的操作流程（第 I 部分），以测量 HDS 活性：

- 氩气氛下研磨并过筛至 0.2 - 0.5 mm；
- 15 — 将一定量的催化剂装入实验反应器中，以获得与参考试验(H₂S 硫化 KF 742 - 1.3 Q Co - Mo/氧化铝催化剂)中相同的噻吩转化率；
- 根据参考试验中的方法（第 I 部分），用包含 H₂S 15 % 的 H₂S - H₂ 混合物处理该催化剂；
- 20 — 根据参考试验中的方法（第 I 部分），进行噻吩 HDS 测试。

对于该三个催化剂样品（No. 10, No. 11, No. 12）中每个样品，HDS 活性试验中所得的结果以噻吩转化速率的形式列于下表，以每千克催化剂每小时噻吩转化的千克数表示。将这些值转化为相对重量活性（RWA），以参考试验中指定的 RWA = 100 为基准（第 I 部分）。

25 在参考样品（DMDS）中，该催化剂样品用 DMDS 预硫化（第 III 部分）。

催化剂样品	就地预硫化		噻吩的 HDS	
	DMDS (S 的百分含量)	TDM (S 的百分含量)	速率 kg/h · kg 催化剂	RWA
参考 (DMDS)	100	0	5.88	131.3
No.10	75	25	6.32	141.0
No.11	50	50	6.20	138.3
No.12	0	100	6.52	145.6

VI. 测试用 RS_nR 多硫化物场外预硫化的 Co - Mo/氧化铝催化剂

这些试验是为了测试使用所谓的场外技术经 RS_nR 型多硫化物预硫化的 KF 742 - 1.3 Q Co - Mo/氧化铝催化剂，预硫化在于用这些多硫化物浸渍该催化剂和在惰性气氛中加热激活以及在氢气中结束其硫化。

该场外预硫化步骤是根据第 II 部分中所使用的方法进行的：用多硫化物溶液浸渍该催化剂，接着移去溶剂，并在氮气氛中于一管状反应器中加热激活。

最后在氢气中的硫化以及噻吩 HDS 测试如前所述按照参考试验中的操作流程使用该装置（第 I 部分有述）进行。

VI.1 用 RS_nR 多硫化物场外预硫化 Co - Mo/氧化铝催化剂

在这些试验中采用如下的多硫化物：

- 二叔十二烷基五硫化物，通式如下：

$C_{12}H_{25}-S_5-C_{12}H_{25}$ （Elf Atochem 公司以 TPS 32 为名销售）；

- 通式为 $C_9H_{19}-S_5-C_9H_{19}$ 的二叔壬基五硫化物（Elf Atochem 公司以 TPS 37 或 TNPS 为名销售）；

- 二正辛基多硫化物，实验室中采用专利 EP 337 837 中所述的方法从正辛基硫醇和硫合成制得；该多硫化物的通式为：

$n-C_8H_{17}-S_5-n-C_8H_{17}$ ，即所谓的 NOPS。

对这些多硫化物的分析给出：

产品	品名	硫含量 S (重量%)
二叔十二烷基五硫化物	TPS 32	31.3
二叔壬基五硫化物	TPS 37	36.7
二正辛基多硫化物	NOPS	39.4

VI. 1. 1 用 RS_nR 多硫化物浸渍催化剂

将一定量的硫化所需的硫引入到催化剂, 是通过多硫化物在一种溶剂形成的溶液浸渍来实现的, 其中硫最初是以多硫化物的形式存在的。

5 所采用的浸渍条件:

- 包含 20 % (重量) 硫, 由稀释于异辛烷中的合适量多硫化物组成的溶液。
- 考虑到 KF 742 - 1.3 Q 催化剂的孔体积, 估计为每克催化剂 0.55 ml, 浸渍溶液的体积为每 30 g 催化剂 18 ml。

10 例如, 在 NOPS 的情况下, 100 g 的溶液来自于 51 g 的多硫化物和 49 g 的异辛烷。

每一个置于平底细颈瓶中的 30 g 催化剂样品与 18 ml 相应的多硫化物溶液接触。在室温下接触 2 小时后, 50 °C、20 托 (2.67 千帕) 的减压下, 于旋转蒸发仪中将异辛烷从催化剂中减压蒸馏除去。催化剂在氮气

15 氮中保存。

VI. 1. 2 对多硫化物浸渍过的催化剂加热激活

操作在与 II. 1. 1. 2 部分相同的装置中相同的条件下进行。

氮气氛围下, 加热每个样品 (10 g) 至 120 °C, 并在 1.5 l/h 的氮气流下, 在该温度维持 90 min, 然后加热到 135 °C, 以同样的氮气流率通过

20 反应器 2 小时。

冷却催化剂后, 样品在氮气氛围中保存。

VI. 2 测试噻吩 HDS 中用多硫化物场外预硫化了的催化剂的活性

氮气氛围下对三个分别用 TPS 32、TPS 37 和 NOPS 场外预硫化了的催化剂加热激活后, 按照参考试验中的操作流程 (第 I 部分) 进行 HDS

25 测试, 其中在每一个催化剂活性测量中使用的条件相同:

- 氮气氛围下研磨并过筛至 0.2 - 0.5 mm;
- 装入一定量的催化剂, 以获得与参考试验中相同的噻吩转化

率;

- 根据参考试验中的方法(第 I 部分), 在混合了 15 % H_2S 的氢气中对该催化剂进行最终硫化;

- 根据参考试验中的方法(第 I 部分), 进行噻吩 HDS 测试。

5 对于该三个催化剂样品(No. 13, No. 14, No. 15)中每个样品, HDS 活性试验中所得的结果以噻吩转化速率的形式列于下表, 以每千克催化剂每小时噻吩转化的千克数表示。

将这些值转化为相对重量活性(RWA), 以参考试验中指定的 RWA = 100 为基准(第 I 部分)。

10

催化剂样品	场外预硫化	噻吩的 HDS	
	RS_nR 多硫化物 (包含 20% S 的溶液)	速率 kg/h · kg 催化剂	RWA
No.13	TPS 32	4.93	110.2
No.14	TPS 37	4.56	101.9
No.15	NOPS	4.85	108.3

VII . 测试用 RS_nR 多硫化物和叔十二烷基硫醇的混合物场外预硫化的 Co - Mo/氧化铝催化剂

15 采用多硫化物 - 叔十二烷基硫醇混合物使用场外预硫化技术进行了对比实验, 结果表明通过诸如 TDM 之类的叔硫醇与多硫化物 RS_nR 组合, 参考催化剂在噻吩 HDS 中的活性获得提高, 参考催化剂即 KF 742 - 1.3 Q Co - Mo/氧化铝。

使用与前述用多硫化物 $R - S_n - R$ (第 VI 部分) 场外预硫化的实验中相同的方法。

20 VII. 1 用多硫化物和叔十二烷基硫醇的混合物对 Co - Mo/氧化铝催化剂进行场外预硫化

使用二叔十二烷基五硫化物(TPS 32)和二正辛基多硫化物(NOPS)作为多硫化物。

VII. 1.1 用多硫化物 + 叔十二烷基硫醇混合物浸渍催化剂

25 从多硫化物和 TDM 的两种混合物制备包含 20 % (重量) 硫的溶液

用于浸渍流程:

第一混合物:

- 多硫化物: 溶液中总硫含量的 75 % (重量)
- TDM: 溶液中总硫含量的 25 % (重量)

5 其余到 100 由异辛烷补充。

第二混合物:

- 多硫化物: 溶液中总硫含量的 41 % (重量)
- TDM: 溶液中总硫含量的 59 % (重量)

10 例如, 对于多硫化物为 NOPS 时, 包含 20 % 硫的 100 g 溶液由下列成分组成, 其中 NOPS 提供 75 % 的硫, 而 TDM 提供 25 % 的硫:

NOPS	:	38.1 g
TDM	:	31.6 g
异辛烷	:	30.3 g
总计	:	100 g

15 按照相同的条件浸渍: 将 30 g KF 742 - 1.3 Q 催化剂与 18 ml 浸渍溶液接触, 然后在室温下接触 2 小时后, 50 °C、20 托 (2.67 千帕) 的减压下, 于旋转蒸发器中减压蒸馏除去溶剂 (异辛烷)。

催化剂样品在氮气氛中保存。

20 VII. 1. 2 对多硫化物 + 叔十二烷基硫醇混合物浸渍过的催化剂加热激活

加热激活是按照与前述实验相同的方法进行的。

氮气氛下, 加热每个样品 (10 g) 至 120 °C, 并在 1.5 l/h 的氮气流下, 在该温度维持 90 min, 然后加热到 135 °C, 以同样的氮气流率通过反应器 2 小时。冷却催化剂后, 样品在氮气氛中保存。

25 VII. 2 测试噻吩 HDS 中用多硫化物和叔十二烷基硫醇场外预硫化了的催化剂的活性

按照参考试验中所建立的方法 (第 I 部分) 对加热激活了的催化剂样品进行 HDS 测试, 并应用于所有的催化剂, 测量它们的催化活性:

- 氮气氛下研磨并过筛至 0.2 - 0.5 mm ;
- 30 - 装入一定量的催化剂, 以获得与参考试验中相同的噻吩转化率;

根据参考试验中的方法（第 I 部分），在混合了 15 % H_2S 的氢气中对该催化剂进行最终硫化；

根据参考试验中的方法（第 I 部分），进行噻吩 HDS 测试。

对于各种催化剂样品，HDS 活性试验中所得的结果以噻吩转化速率的形式列于下表，以每千克催化剂每小时噻吩转化的千克数表示。

将这些值转化为相对重量活性（RWA），以参考试验中指定的 RWA = 100 为基准（第 I 部分）。

催化剂样品	场外预硫化		噻吩的 HDS	
	混合物 (包含 20 % S 的溶液)		速率 $\text{kg/h} \cdot \text{kg}$ 催化剂	RWA
	TPS 32	TDM		
参考 (No.13)	100 (硫的 百分含量)	—	4.93	110.2
No.16	75 (硫的 百分含量)	25 (硫的 百分含量)	5.08	113.4
No.17	41 (硫的 百分含量)	59 (硫的 百分含量)	5.96	133.0

催化剂样品	场外预硫化		噻吩的 HDS	
	混合物 (包含 20 % S 的溶液)		速率 $\text{kg/h} \cdot \text{kg}$ 催化剂	RWA
	NOPS	TDM		
参考 (No.15)	100 (硫的 百分含量)	—	4.85	108.3
No.18	75 (硫的 百分含量)	25 (硫的 百分含量)	5.16	115.2
No.19	41 (硫的 百分含量)	59 (硫的 百分含量)	5.77	128.9

VIII. 测试用含硫烯烃和叔十二烷基硫醇场外预硫化的 Co - Mo/氧化铝催化剂

这些试验显示从硫和烯属化合物制得的含硫烯烃可以在与 R - S_n - R 型多硫化物相同的条件下用作场外预硫化的试剂, 并且还表明在噻吩 HDS 中, 诸如 TDM 之类的叔硫醇与含硫烯烃组合对于 KF 742 - 1.3 Q Co - Mo/氧化铝参考催化剂的活性具有促进作用, 其中现有技术中已有人对多硫化物提出权利要求并在工业上用于场外预硫化。

在该说明性实施例中用作场外预硫化试剂的含硫烯烃是通过硫与四聚丙烯的热反应获得的。

10 采用含硫烯烃和叔十二烷基硫醇的混合物作为场外预硫化的试剂进行了对比实验。

使用与前述场外预硫化的试验中相同的方法, 而在前述试验使用了 R - S_n - R 型多硫化物 (第 VI 部分) 以及 R - S_n - R 型多硫化物与叔十二烷基硫醇的混合物 (第 VII 部分)。

15 VIII. 1 从硫和四聚丙烯制备含硫烯烃

氮气氛下将 60 g 精磨的固态硫和 300 g 四聚丙烯 (一种平均化学式为 C₁₂H₂₄ 的丙烯低聚物馏分) 加至一加套的玻璃反应器中, 用恒温器加热的油即循环通过其中的夹套, 另外还装有机械搅拌器、热量探测器和一冷凝器。搅拌下加热反应混合物至 170 °C, 并在该温度保持 4 小时。

20 冷却后, 在一用 100 - 105 °C 油浴加热的旋转蒸发仪中, 对均匀的反应产品进行减压蒸馏, 压强为 20 托 (2.67 千帕)。收集到 82.5 g 蒸馏物, 通过气相色谱分析, 该蒸馏物为四聚丙烯。

在蒸发器中得到的黑色粗产品即含硫烯烃, 它包含大约 23 % (重量) 的硫。

25 VIII. 2 用含硫烯烃以及含硫烯烃与叔十二烷基硫醇的混合物场外预硫化 Co - Mo/氧化铝催化剂

VIII. 2. 1 浸渍 Co - Mo/氧化铝催化剂

用含硫烯烃浸渍

浸渍溶液包含 20 % 重量百分数的硫, 异辛烷为溶剂。

30 用含硫烯烃 + 叔十二烷基硫醇混合物浸渍

第一混合物: 包含 20 % 重量百分数的硫的溶液

含硫烯烃：溶液中总硫含量的 75 %（重量）

TDM：溶液中总硫含量的 25 %（重量）

其余到 100 由异辛烷补充。

第二混合物：包含 19 % 重量百分数的硫的溶液

5 含硫烯烃：溶液中总硫含量的 52 %（重量）

TDM：溶液中总硫含量的 48 %（重量）

按照相同的条件浸渍：将 30 g KF 742 - 1.3 Q Co - Mo/氧化铝催化剂与 18 ml 浸渍溶液接触，然后在室温下接触 2 小时后，50 °C、20 托（2.67 千帕）的减压下，于旋转蒸发仪中减压蒸馏除去溶剂。催化剂
10 样品在氮气气氛中保存。

VIII. 2.2 对浸渍过的催化剂加热激活

加热激活是按照与前述实验相同的方法进行的。

氮气气氛下，加热每个样品（10 g）至 120 °C，并在 1.5 l/h 的氮气流下，在该温度维持 90 min，然后加热到 135 °C，以同样的氮气流率通过
15 反应器 2 小时。冷却催化剂后，样品在氮气气氛中保存。

VIII. 3 测试噻吩 HDS 中用含硫烯烃以及含硫烯烃与叔十二烷基硫醇的混合物场外预硫化了的催化剂的活性

按照参考试验中所建立的方法（第 I 部分）对加热激活了的催化剂样品进行 HDS 测试，并应用于所有的催化剂，测量它们的催化活性：

- 20 - 氮气气氛下研磨并过筛至 0.2 - 0.5 mm；
- 装入一定量的催化剂，以获得与参考试验中相同的噻吩转化率；
- 根据参考试验中的方法（第 I 部分），在混合了 15 % H₂S 的氢气中对该催化剂进行最终硫化；
- 25 - 根据参考试验中的方法（第 I 部分），进行噻吩 HDS 测试。

对于各种催化剂样品，HDS 活性试验中所得的结果以噻吩转化速率的形式列于下表，以每千克催化剂每小时噻吩转化的千克数表示。将这些值转化为相对重量活性（RWA），以参考试验中指定的 RWA = 100 为基准（第 I 部分）。

30

催化剂样品	就地预硫化		噻吩的 HDS	
	含硫烯烃	TDM	速率 kg/h : kg 催化剂	RWA
No.20	100	—	4.67	104.3
No.21	75 (硫的 百分含量)	25 (硫的 百分含量)	4.98	111.3
No.22	52 (硫的 百分含量)	48 (硫的 百分含量)	5.47	122.2