



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101016479 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 23

(21) 申请号 200610064286. 5

(22) 申请日 2006. 12. 22

(30) 优先权数据

05/13172 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 45/38(2006. 01)

(56) 对比文件

US 20040007503 A1, 2004. 01. 15, 说明书摘要, 说明书 15-28, 30 段, 表 2.

US 20040007504 A1, 2004. 01. 15, 说明书 21

段.

US 20040007503 A1, 2004. 01. 15, 说明书摘要, 说明书 15-28, 30 段, 表 2.

审查员 任怡

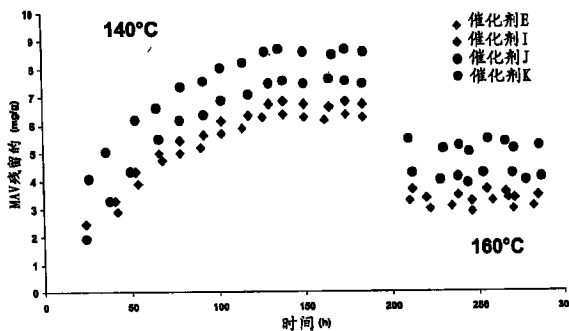
权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 1 页

(54) 发明名称

使用具有控制孔隙度的催化剂的选择性氢化方法

(57) 摘要

使用具有控制孔隙度的催化剂的选择性氢化方法本发明涉及一种方法, 该方法能够联合实施在汽油中多不饱和化合物选择性氢化成单不饱和化合物, 以及通过与不饱和化合物反应, 将轻含硫化合物转变成较重化合物, 所述的方法使用一种载体上的催化剂, 它含有以硫化形式使用的至少一种第 VIB 族金属和至少一种第 VIII 族非贵金属, 它们沉积在载体上, 具有控制的孔隙度。本发明的方法在于在压力 0. 5-5MPa、温度 80-220°C 与液体空间速度 1-10h⁻¹ 的条件下, 让该物料与该催化剂进行接触。



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的反应,将饱和的轻含硫化合物共同转化成较重的化合物,所述方法使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 族元素的氧化物的重量含量严格高于 12 重量%,
- 第 VIII 族元素的氧化物的重量含量低于 15 重量%,
- 所述催化剂的金属组分的硫化度至少等于 60%,
- 直径大于 0.05 微米的所述催化剂孔体积是总孔体积的 10-40%,

其中,第 VIB 族金属是钼,第 VIII 族非贵金属是镍,Ni/Mo 摩尔比是 0.2-0.5。

2. 根据上述权利要求 1 权利要求所述的方法,其中催化剂的第 VIII 族元素的氧化物的重量含量是 1-10 重量%。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述催化剂的金属组分的硫化度高于 80%。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中 Ni/Mo 摩尔比是 0.25-0.45。

5. 根据上述权利要求 1-3 中任一项权利要求所述的方法,其中催化剂的总孔体积高于 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ 。

6. 根据上述权利要求 1-3 中任一项权利要求所述的方法,其中催化剂的总孔体积是 $0.4-0.8\text{cm}^3/\text{g}$ 。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,其中催化剂的总孔体积是 $0.5-0.7\text{cm}^3/\text{g}$ 。

8. 根据上述权利要求 1-3 中任一项权利要求所述的方法,其中直径大于 0.1 微米的催化剂的孔体积占总孔体积的最多 20%。

9. 根据权利要求 8 所述的方法,其中直径大于 0.1 微米的催化剂的孔体积占总孔体积的最多 15%。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,其中直径大于 0.05 微米的催化剂的孔体积占总孔体积的 15-35%。

11. 根据权利要求 10 所述的方法,其中直径大于 0.05 微米的催化剂的孔体积占总孔体积的 18-35%。

12. 根据上述权利要求 1-3 之一的方法,其中催化剂的比表面积小于 $250\text{m}^2/\text{g}$ 。

13. 根据权利要求 1 所述的方法,其中催化剂载体由纯氧化铝构成。

14. 根据权利要求 1 或 13 的方法,其中催化剂载体由立方 γ -氧化铝或 δ -氧化铝构成。

15. 根据权利要求 14 所述的方法,其中催化剂载体由 δ -氧化铝构成。

16. 根据权利要求 1 或 13 的方法,其中催化剂载体的孔体积是 $0.4-0.9\text{cm}^3/\text{g}$ 。

17. 根据权利要求 16 所述的方法,其中催化剂载体的孔体积是 $0.5-0.8\text{cm}^3/\text{g}$ 。

18. 根据权利要求 1 或 13 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 0-30%。

19. 根据权利要求 18 所述的方法,其中直径大于 0.1 微米的载体的孔体积是总孔体积的 5-20%。

20. 根据权利要求 1 或 13 的方法,其中直径大于 0.05 微米的载体的孔体积是总孔体积的 10-50%。

21. 根据权利要求 20 所述的方法,其中直径大于 0.05 微米的载体的孔体积是总孔体积的 15-40%。

22. 根据上述权利要求 1-3 之一所述的方法,其中在压力 0.5-5MPa、温度 80-220°C 和液体空间速度 $1-10\text{h}^{-1}$ 的条件下,让物料与催化剂接触。

23. 根据上述权利要求 12 所述的方法,其中催化剂的比表面积是 $30-150\text{m}^2/\text{g}$ 。

24. 根据权利要求 1 所述的方法,其中催化剂的载体选自氧化铝、二氧化硅、碳化硅或所述氧化物的混合物。

使用具有控制孔隙度的催化剂的选择性氢化方法

技术领域

[0001] 符合新环保规范的汽油的生产需要将其硫含量大大地降低到一般不超过 50ppm, 优选地低于 10ppm 的值。

[0002] 另外人们知道, 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] 这些汽油中存在的硫接近 90% 属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] 来自裂化的这些汽油一般是富含单烯烃和硫的, 但也是富含二烯烃的, 来自催化裂化的这些汽油的二烯烃含量可以是 1-5 重量%。这些二烯烃是不稳定的化合物, 它们可能很容易聚合, 在对这些汽油进行任何处理之前一般都应该除去, 所述的处理例如是用于满足这些汽油硫含量规格的加氢脱硫处理。然而, 这种氢化作用应该选择性地应用于二烯烃, 以便限制单烯烃氢化与限制氢气的消耗以及汽油辛烷的损失。另外, 正如专利申请 EP-A1-11077247 所描述的, 有利的是在脱硫步骤之前, 采用加重转化饱和的轻含硫化合物, 它们是其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汽油馏分, 而没有辛烷损失。在选择性氢化和轻含硫化合物转化为较重化合物后在物料中存在的硫量没有改变, 仅仅硫的性质因轻含硫化合物转化为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。这种树胶形成造成选择性氢化催化剂逐渐减活或反应器逐渐堵塞。因此对于工业应用, 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其孔隙度得到优化的催化剂, 以便有利于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, 该方法能够联合实现多不饱和化合物, 更特别地二烯烃的氢化, 并将轻含硫化合物, 更特别地硫醇转化成较重的化合物。

[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, 并在最后加氢脱硫步骤中除去。

[0009] 本发明的另一个优点是得到高辛烷值的汽油。

[0010] 本发明的另一个优点是除去二烯烃化合物, 从而在其送入加氢脱硫设备之前使原料稳定。

[0011] 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形成有更好的稳定性、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

[0012] 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。

[0013] 使用含有至少一种贵金属的催化剂是公知的。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,它广泛地用于这些选择性氢化方法中。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主要在于,本发明的催化剂不含有钯,更广义地不含有贵金属。

[0014] 欧洲专利申请 EP 0685552 A1 提出基于含有 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。

[0015] 欧洲专利申请 EP 0623387 A1 提出含有至少一种优选地选自铂、钯和镍的 VIII 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 VIII 族金属是在加入金属 M 之前在反应器中通过还原进行活化的。本发明的催化剂与这个专利不同,它在制备阶段没有进行还原。

[0016] 下面这些专利与专利申请提出了选择性氢化二烯烃的解决办法,没有提到可能影响含硫化合物的反应(如果存在这些反应)。

[0017] 美国专利 US-A-6469223 涉及使用氧化铝基载体承载的含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呈氧化物形式的镍和钼金属。本发明与这个现有技术不同在于使用呈金属硫化物而非氧化物形式的金属。

[0018] US-A-3472763 提出一种选择性氢化方法,该方法包括氧化铝上承载的镍基催化剂。该催化剂还优选地含有 1-10%钼。这种催化剂的特征还在于孔分布,使总孔体积大于 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$,其中这个体积的 40-80%相应于直径大于 0.05 微米的孔,而直径 0.05-1 微米的孔占该孔体积的 20%以上。这个专利还教导,在金属部分硫化之前将其还原是优选的。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金属进行的硫化步骤。

[0019] 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。

[0020] US-A-5807477 提出一种方法,该方法的第一步是使用含有氧化物形式的 VIII 族金属,优选镍的催化剂,通过与二烯烃加合,将硫醇转化成硫化物,然后第二步是在氢存在下,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合物的转化成较重化合物的步骤在以硫化形式使用的同一催化剂上联合进行。

[0021] 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,它包括能够分开回收轻化合物和硫醚的两个分馏段。描述的催化剂是基于 VIII 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区别在于,氢化金属是第 VIB 族金属,且镍的含量低于 15 重量%。

[0022] 考虑到文献描述的解决办法,本发明提出一种方法,该方法能够联合进行多不饱和化合物,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,并且该方法使用具有控制孔隙度的催化剂。所述的催化剂比现有技术的催化剂有改进的稳定性和活性。

发明内容

[0023] 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,该方法能将饱和的轻含硫化合物,更特别地硫醇共同转化成较重化合物,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,并且其中:

[0024] • 第 VIB 族元素氧化物含量严格大于 12 重量%,

[0025] • 第 VIII 族元素氧化物含量小于 15 重量%,

[0026] • 构成所述催化剂的金属硫化程度至少 60%,

[0027] • 直径大于 0.05 微米的孔的体积是总孔体积的 10-40%。

[0028] 该方法包括让由待处理汽油与氢气组成的混合物通过该催化剂。

[0029] 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(每摩尔二烯烃一摩尔氢气)计每摩尔二烯烃 5 摩尔氢。

[0030] 在压力 0.5-5MPa、温度 80-220°C 液体空间速度 (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,液体空间速度以每小时每升催化剂的物料升数 (1/l/h) 表示。

[0031] 本发明的详细描述

[0032] 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,以及硫醇和轻硫化物形式的含硫化合物。本发明特别应用于转化汽油的变换,尤其是来自于催化裂化、流化床催化裂化 (FCC)、成焦 (cokefaction) 法、减粘裂化法或热解法的汽油的变换。本发明使用物料的沸点是 0-280°C,更确切地 30-250°C。这些物料还可以含有具有 3 或 4 个碳原子的烃。

[0033] 例如,来自催化裂化设备 (FCC) 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,硫醇含量一般低于 300ppm。一般将硫醇浓缩在轻汽油馏分,更确切地沸点低于 120°C 的馏分中。

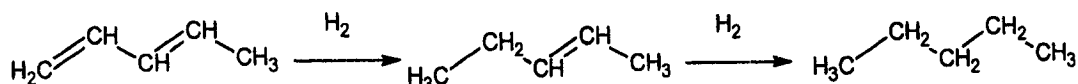
[0034] 在本方法中描述的汽油的处理主要包括:

[0035] - 选择性地将二烯烃氢化成单烯烃,

[0036] - 通过与单烯烃的反应,将轻的饱和含硫化合物,主要是硫醇和轻的硫化物转化成较重的硫化物或硫醇。

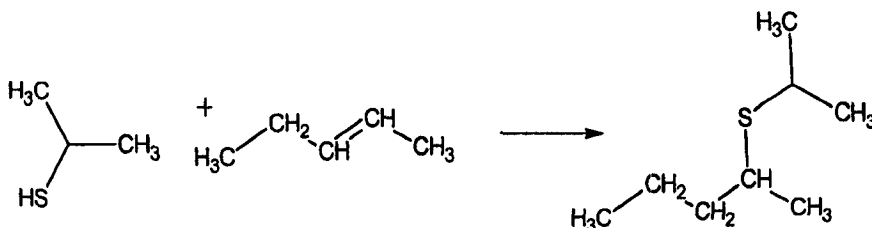
[0037] 下面通过加氢将 1,3-戊二烯转化成戊-2-烯说明将二烯烃氢化成单烯烃的反应,1,3-戊二烯是一种不稳定的化合物,很容易聚合。然而,必须限制次级单烯烃氢化反应,因为如以下实例所示,它们会导致正戊烷的形成。

[0038]



[0039] 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-烯加成形成丙基戊基硫醚说明该反应。

[0040]



[0041] 在氢气存在下,也可以通过中间形成 H_2S ,然后加入原料中存在的饱和化合物中进行含硫化合物的变换。不过,这种途径在优选反应条件下为数不多。

[0042] 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 、四氢噻吩和甲基四氢噻吩。

[0043] 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。

[0044] 本发明中描述的方法包括让待处理物料与氢气流混合,并与催化剂接触,该催化剂含有至少一种第VIB族金属(根据元素周期分类新表示法第6组:Handbook of Chemistry and Physics,第76版,1995-1996)和至少一种第VIII族非贵金属,它们沉积在多孔的载体上。

[0045] 特别地,已发现该催化剂具有下述特征时,这些催化剂性能得到改善:

[0046] 呈氧化物形式的第VIB族元素的氧化物重量含量严格地高于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。

[0047] 该催化剂还含有第VIII族的非贵金属,它优选地选自镍、钴和铁。更优选地,第VIII族的非贵金属是镍。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1-10重量%。

[0048] 第VIII族非贵金属与第VIB族金属的摩尔比优选地是0.2-0.5摩尔/摩尔,更优选地0.25-0.45摩尔/摩尔。

[0049] 优选地,使用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 $0.4-0.8\text{cm}^3/\text{g}$,非常优选地 $0.5-0.7\text{cm}^3/\text{g}$ 的催化剂。采用Micromeritics的AutoporeIII型仪器,根据标准ASTM D4284-92,以润湿角 140° 进行汞孔隙度计测量。

[0050] 该催化剂的比表面积优选地小于 $250\text{m}^2/\text{g}$,更优选地 $30-150\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0051] 此外,用汞孔隙率计测量的催化剂中直径大于0.05微米的孔的孔体积为总孔体积的10-40%,优选总孔体积的15-35%,更优选总孔体积的18-35%。

[0052] 孔直径大于0.1微米的催化剂的孔体积优选占总孔体积的最多20%,更优选总孔体积的最多15%。本发明人观察到,这种孔分布限制了催化剂中树胶的形成。

[0053] 孔直径是0.004-0.009微米的催化剂的孔体积优选地是总孔体积的1-5%,更优选地是总孔体积的2-4%。

[0054] 优选地,本发明的催化剂既不含有碱金属,也不含有碱土金属。

[0055] 优选地,本发明的催化剂不含任何卤素,尤其不含任何氟。

[0056] 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。

[0057] 该催化剂载体优选地是多孔的金属氧化物,它选自氧化铝、二氧化硅、碳化硅或这些氧化物的混合物。更优选地使用氧化铝,还更优选地使用纯氧化铝。

[0058] 非常优选地,使用正方形的 γ -氧化铝或 δ -氧化铝,还更优选地使用 δ -氧化铝。

[0059] 优选地,使用用汞孔隙度计测量的总孔体积为 0.4-0.9cm³/g,优选地 0.5-0.8cm³/g 的载体。

[0060] 此外,采用汞孔隙度计测量的孔直径大于 0.1 微米的载体的孔体积,优选地是总孔体积的 0-30%,更优选地是总孔体积的 5-20%。

[0061] 孔直径大于 0.05 微米的载体孔体积是总孔体积的 10-50%,优选地是总孔体积的 15-40%。

[0062] 载体比表面积优选地是低于 250m²/g,更优选地 30-150m²/g。

[0063] 本发明的一种优选实施方式相应于使用一种催化剂,它呈 NiO 形式的氧化镍重量含量是 1-10%,呈 MoO₃ 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%,且孔直径大于 0.05 微米的所述催化剂的孔体积占 18-35%。

[0064] 采用本技术领域的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。例如根据本技术领域的技术人员已知的技术如干式浸渍可以进行这种浸渍,其中往选择的溶剂(例如软化水)中加入恰好量的呈可溶盐形式的需要元素,以便尽可能完全地填充该载体的孔隙。用这种溶液如此填充的载体优选地进行干燥。优选的载体是氧化铝,它可用本技术领域的技术人员已知的任何类型前体和成型工具制备。

[0065] 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。处理目的一般是将这些元素的分子前体转变成氧化物相。在这种情况下涉及氧化处理,但也可以进行简单的催化剂干燥。在氧化处理(也称之为煅烧)的情况下,一般在空气下或在稀释氧气下进行处理,并且处理温度一般是 200-550℃,优选地 300-500℃。在催化剂制备方法中可使用的第 VIII 和 VIB 族金属盐是例如硝酸钴、硝酸镍、七钼酸铵和偏钨酸铵。也可以使用本技术领域的技术人员公知的、具有足够溶解度的、活化处理时可分解的任何其它的盐。

[0066] 煅烧后,沉积在该载体上的这些金属呈氧化物形式。在镍和钼的情况下,这些金属主要呈 MoO₃ 和 NiO 形式。在与待处理物料接触前,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 H₂S 和氢气存在下进行硫化,从而将这些金属氧化物转化成硫化物,例如像 MoS₂ 和 Ni₃S₂。向催化剂喷射含有 H₂S 和氢气的气流,或在催化剂和氢气存在下能分解成 H₂S 的含硫化合物,进行硫化反应。多硫化物(例如二甲基二硫化物)是硫化这些催化剂时常用的 H₂S 前体。调节温度,使 H₂S 与金属氧化物反应,生成金属硫化物。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℃下可以进行硫化反应。

[0067] 为了获得活性,必须将金属大致硫化。当催化剂上存在的硫(S)与所述元素的摩尔比至少等于理论摩尔比的 60%时,该理论摩尔比相应于所考虑元素完全硫化,认为该元素是已“大致上”硫化:

[0068] $(S/\text{元素})_{\text{催化剂}} \geq 0.6 \times (S/\text{元素})_{\text{理论}}$

[0069] 式中:

[0070] $(S/\text{元素})_{\text{催化剂}}$:该催化剂上存在的硫(S)与该元素的摩尔比;

[0071] $(S/\text{元素})_{\text{理论}}$:硫与相应于该元素完全硫化成硫化物的元素的摩尔比。

[0072] 这个理论摩尔比随所考虑的元素而改变：

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

$$[0074] \quad (S/Co)_{\text{理论}} = 8/9$$

$$[0075] \quad (S/Ni)_{\text{理论}} = 2/3$$

$$[0076] \quad -(S/Mo)_{\text{理论}} = 2/1$$

$$[0077] \quad -(S/W)_{\text{理论}} = 2/1$$

[0078] 如果该催化剂含有多种金属，该催化剂上存在的 S 与全部元素的摩尔比也应该是至少等于理论摩尔比的 60%，该理论摩尔比相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。

[0079] 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 (S/Mo+Ni) 最小摩尔比：

$$[0080] \quad (S/Mo+Ni)_{\text{催化剂}} = 0.6 \times \{ (0.7 \times 2) + (0.3 \times (2/3)) \}$$

[0081] 非常优选地，这些金属的硫化度高于 80%。

[0082] 这些呈氧化物形式的金属进行这种硫化反应，无须进行金属的预还原步骤。事实上人们知道，还原金属的硫化反应比呈氧化物形式的金属硫化反应困难。

[0083] 在本发明的选择性氢化方法中，待处理物料在与该催化剂进行接触之前先与氢气混合。注入氢气的量是这样的，以致氢气与待氢化二烯烃的摩尔比应大于 1（化学当量）而小于 10，优选地 1-5 摩尔 / 摩尔。氢气大大过量可能引起太强的单烯烃氢化反应，因此降低汽油的辛烷值。全部物料一般注入反应器进口。然而，在某些情况下，在放置在该反应器中的两个相连催化床之间注入一部分或全部物料可能是有利的。如果该反应器进口被物料中存在的聚合物、颗粒或树胶沉积物堵塞时，这种实施方式能够允许反应器继续运行。

[0084] 在温度 80-220°C，优选地 90-200°C 与液体空间速度 (LHSV) 1-10h⁻¹ 的条件下，让汽油和氢气的混合物与该催化剂进行接触。调节该压力使得在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。

[0085] 在前面列出的这些条件下处理的汽油具有降低的二烯烃和硫醇含量。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。沸点低于噻吩沸点 (84°C) 的轻含硫化合物的转化量一般在 50% 以上。因此可通过蒸馏从该汽油中分离出轻馏分，并且无须补充处理便直接把这种馏分送到汽油库。这种汽油轻馏分的终馏点一般低于 120°C，优选地低于 100°C，非常优选地低于 80°C。

[0086] 这种新颖的催化剂特别适合于欧洲专利 EP-A-1077247 中所描述方法。

具体实施方式

[0087] 实施例 1

[0088] 制备催化剂 A、B、C 和 D（非本发明的）、E 和 F（本发明的）。

[0089] 根据干式浸渍方法制备催化剂 A、B、C、D、E 和 F。合成方案是使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）。这些前体在这种溶液中的浓度进行调节，以便在该载体上沉积所期望的金属氧化物重量含量。然后，这种固体在室温进行熟化 12 小时，然后在 120°C 干燥 12 小时。最后，该固体在 500°C 与空气流 (11/h/g) 下煅烧两小时。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。这些制备催化剂的区别在于它们的活性相含量。

[0090] 表 1 : 呈氧化物形式的催化剂 A、B、C、D、E 和 F 的特征

[0091]

催化剂	A	B	C	D	E	F
以 MoO ₃ 计重量%	5.2	8.1	10.0	11.2	12.1	14.1
以 NiO 计重量%	1.1	1.6	2.2	2.3	2.5	2.7
Ni/Mo 比	0.4	0.38	0.43	0.40	0.40	0.37
SBET (m ² /g)	120	115	112	108	106	102
V _{总孔} cm ³ /g	0.68	0.65	0.62	0.60	0.58	0.55
V _{孔Hg} cm ³ /g (孔 > 0.05 微米)	0.19	0.18	0.18	0.17	0.16	0.15
占总孔体积的%	28%	28%	29%	28%	28%	27%
V _{孔Hg} cm ³ /g (0.004 微米 < 孔 < 0.009 微米)	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01
占总孔体积的%	3%	3%	3%	1.6%	1.7%	1.8%

[0092] 根据这些孔隙度、比表面积、MoO₃ 含量和 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。

[0093] 催化剂评价

[0094] 通过在 500ml 搅拌压力釜反应器中进行典型分子混合物的选择性氢化试验, 评价催化剂 A、B、C、D、E、F 的活性。典型地, 在大气压力下, 在 15 体积% H₂S 和氢气组成的 H₂S/H₂ 混合物中, 以 11/h/g 催化剂的速度, 在硫化装置中在 400°C 下对 2-6g 催化剂硫化两小时 (斜率 5°C / 分钟), 接着在纯氢气中、在 200°C 下通过恒温段硫化 2 小时。对于所有的本发明催化剂, 这种方案都能够达到高于 80% 的硫化度。如此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 模型物料进行接触。在该试验期间添加氢气使这个压力保持不变。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。

[0095] 试验的时间 t = 0 相应于该催化剂与该物料进行接触。试验的时间固定在 45 分钟, 得到的液体流出物的气相色谱分析能够评价不同催化剂对于异戊二烯氢化 (生成甲基丁烯)、1-己烯氢化 (生成正己烷) 和丙烷-2-硫醇转化成较重化合物 (丙烷-2-硫醇消失) 的活性。用归一化为 1 克催化剂的每个反应得到的速度常数, 定义每个反应的催化剂活性。考虑反应为第一级, 计算该速度常数:

$$[0096] \quad A(X) = k(X)/m$$

[0097] 式中: A(X) = 该催化剂对于反应 X 的活性, 以分钟⁻¹/克催化剂表示,

[0098] m = 试验中所用的催化剂的质量 (氧化物形式),

[0099] k = 所考虑反应的速度常数, 以分钟⁻¹表示, 根据下式计算得到:

$$[0100] \quad k(X) = (1/45) * \ln(100/(100 - \text{Conv}(X)))$$

[0101] 其中 45 = 以分钟表示的试验时间

[0102] Conv(X): 化合物的 X 转化率; X = 异戊二烯或丙烷-2-硫醇或 1-己烯

[0103] X: 所考虑的反应:

[0104] X = 异戊二烯: 异戊二烯的氢化

[0105] X = 1-己烯 :1-己烯的氢化

[0106] X = 丙烷 -2- 硫醇 :丙烷 -2- 硫醇的氢化

[0107] 该催化剂对异戊二烯氢化反应的选择性等于异戊二烯和 1-己烯氢化反应中该催化剂的活性比 :A(异戊二烯)/A(1-己烯)。

[0108] 下表 2 列出用不同催化剂得到的结果。

[0109] 表 2 :模型分子试验时催化剂的性能

[0110]

催化剂	A	B	C	D	E	F
A(异戊二烯) $\times 10^3$	24	34	3.6	45	4.7	4.9
A(1-己烯) $\times 10^3$	0.014	0.018	0.022	0.024	0.027	0.029
A(异戊二烯)/A(1-己烯)	171	189	163	187	174	169
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*

[0111] * 丙烷 -2- 硫醇总转化率

[0112] 可以看出,所有催化剂对二烯烃氢化反应都有高选择性。这些催化剂因此能够使异戊二烯基本氢化,而使 1-己烯氢化则不显著。

[0113] 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,但活性较少的催化剂 A 除外。

[0114] 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。

[0115] 相反,只有本发明的催化剂 E 和 F 具有最大的异戊二烯氢化活性。

[0116] 因此,显然是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。

[0117] 实施例 2 :硫化度的影响

[0118] 在实施例 1 描述的模型分子试验(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。因此该固体硫化度是零。在硫化实验台上的催化剂硫化方案中, H_2S/H_2 混合物的恒温段温度降低(从 400℃到通常 100-150℃),也能针对催化剂 E 得到中等硫化度。表 3 报告了所述催化剂上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。

[0119] 表 3 :催化剂 E 的性能与其硫化度的关系

[0120]

催化剂	未硫化的 E	硫化的 E		
		0	65	86
硫化度/%	0	45	65	86
A(异戊二烯) $\times 10^3$	0.3	2.4	3.3	4.7
A(1-己烯) $\times 10^3$	0.010	0.014	0.019	0.027
A(异戊二烯)/A(1-己烯)	18	71	173	174
A(丙烷-2-硫醇) $\times 10^3$	3	无穷大*	无穷大*	无穷大*

[0121] * 丙烷 -2- 硫醇的总转化率

[0122] 实施例 3 :Ni/Mo 摩尔比的影响

[0123] 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 主要不同之处只是它们的镍含量,因此只是 Ni/Mo 摩尔比不同(表 4)。因此它们不符合本发明。

[0124] 表 4:呈氧化物形式的催化剂 G 和 H 的特征

[0125]

催化剂	G	H
以 MoO ₃ 计重量%	12.1	12.4
以 NiO 计重量%	0.8	8.6
Ni/Mo 摩尔比	0.13	1.34
SBET(m ² /g)	106	100
V _{总孔} cm ³ /g	0.58	0.55
V _{孔Hg} cm ³ /g(孔 >0.05 微米)	0.17	0.16
以总孔体积的%表示	29%	29%

[0126] 根据实施例 1 描述的模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。这些催化剂与 Ni/Mo 摩尔比为 0.40 在优选范围内、并有相近的硫化度的催化剂 E 进行比较(表 5)。

[0127] 表 5:催化剂 E、G 和 H 在模型分子试验中的性能

[0128]

催化剂	E	G	H
硫化度	86%	85%	89%
A(异戊二烯) × 10 ³	4.7	1.3	5.0
A(1-己烯) × 10 ³	0.027	0.010	0.030
A(异戊二烯)/A(1-己烯)	174	130	167
A(丙烯-2-硫醇) × 10 ³	无穷大*	10.2	无穷大*

[0129] * 丙烷-2-硫醇的总转化率

[0130] 可看到,与本发明的催化剂 E 相比,催化剂 G(Ni/Mo 比为 0.13) 的异戊二烯氢化活性和丙烷-2-硫醇转化率都更低。还观察到,大大增加镍含量(催化剂 H, Ni/Mo 摩尔比为 1.34) 不能改进催化剂在活性和选择性方面的性能。

[0131] 实施例 4:10-40% 总孔体积的大孔体积影响

[0132] 使用 Axens 提供的不同氧化铝载体 A1-1、A1-2 和 A1-3,其性能列于下表 6,根据实施例 1 描述的方案制备催化剂 I、J 和 K。

[0133] 表 7:载体 A1-1、A1-2 和 A1-3 的性能

[0134]

	A1-1	A1-2	A1-3
SBET(m ² /g)	145	137	293
总孔体积(Hg), cm ³ /g	0.73	1.10	0.75
孔体积(Hg), 孔 >0.1 微米, cm ³ /g	0.09	0.32	0.01
V(0.1 微米), 总孔体积的%	12%	29%	1%
孔体积(Hg), 孔 >0.05 微米, cm ³ /g	0.22	0.49	0.03
V(0.05 微米), 总孔体积的%	30%	45%	4%

[0135] 这些催化剂的特征与催化剂 E 的特征列于下表 7 中。催化剂 E 和 I 是本发明的。催化剂 J 不是本发明的,因为孔直径大于 0.05 微米的孔体积分数高于 40% (45%)。催化剂 K 也不是本发明的,因为孔直径大于 0.05 微米的孔体积分数低于 10% (3%)。

[0136] 表 8:催化剂 E、I、J 和 K 的特征

[0137]

催化剂	E	I	J	K
以 MoO ₃ 计重量%	12.1	12.0	12.3	12.1
以 NiO 计重量%	2.5	2.4	2.5	2.2
S(BET) m ² /g	106	120	116	278
V _{总孔} cm ³ /g	0.58	0.62	1.00	0.65
V _孔 (Hg) cm ³ /g (孔 >0.05 微米)	0.16	0.21	0.45	0.02
V _孔 (Hg) cm ³ /g (孔 >0.1 微米)	0.08	0.09	0.31	0.01
V(孔 >0.05 微米), 以总孔 V 的 % 表示	28%	34%	45%	3%
V(孔 >0.1 微米), 以总孔 V 的 % 表示	14%	15%	31%	2%
DRT(g/cm ³)*	0.69	0.65	0.48	0.59

[0138] * 沉降填充密度

[0139] 沉降填充密度 (SPD) 相当于在一定体积中催化剂的最大量, 归一化为每立方厘米的催化剂克数。使用 RETSCH AS200 控制振动器, 以及具有与产品粒度分析相适应的已知体积和直径的测量量筒 (该测量量筒直径必须是颗粒直径的 10 倍) 进行评价。校准后, 将试验产物装入振动器上体积 V 的测量量筒中。以振幅 0.03 英寸保持振动 3 分钟, 同时添加该产品保持料位不变。在沉降结束时, 刮平试样上部的产品表面, 称量整个测量量筒的质量。然后用经催化剂灼烧损失校正的质量除以测量量筒体积得到 SPD。一般而言, 催化剂孔隙度越小, 装填密度越大。

[0140] 用总的催化裂化汽油试验了这些催化剂, 汽油的特征列于下表 8 中。根据 Diels-Alder 反应, 基于共轭二烯与马来酸酐的反应测定该共轭二烯烃含量。MAV (马来酸酐值) 与存在的二烯烃含量成比例, 根据标准 IFP 方法: 方法 9407 确定。MAV 以每克试样反应的马来酸酐毫克数表示。IFP9407 方法与标准化的 326-82UOP 方法类似, 后者给出 DV (二烯值), 这两个值用关系式 $MAV = 3.86DV$ 联系起来。采用色谱法定量分析原料和流出物中芳族化合物和单烯烃的量。采用色谱法定量分析该物料与流出物中的轻硫醇。使用的装置是 HP5890II 系列 (Agilent Technologies) 色谱仪与 355 特定检测器 (Sievers Inc., Boulder, CO, USA) 联用。使用的柱是 PONA 非极性柱 (50m, 0.2mm, 0.20 微米)。这些操作条件来自 ASTM D5623 标准方法, 通过与参比含硫化合物停留时间的比较鉴定这些含硫化合物。

[0141] 表 8: 总催化裂化汽油的特征

[0142]

S 含量	3460ppm
轻硫醇, S 含量*	116ppm
MAV	17.5
芳族化合物含量	36.5 重量%
单烯烃含量	34.4 重量%
ASTM 蒸馏	5%点: 30°C 95%点: 233°C

[0143] * 甲硫醇、乙硫醇和丙硫醇

[0144] 用以下方案评价实际物料的催化剂。使用正庚烷 +4% DMDS (二甲基二硫化物) / H₂ 混合物硫化 50cm³ 催化剂, H₂ / 硫化物料的体积比是 500 标准升 / 物料升 (N1/1), 硫化物料的 HSV 是 2h⁻¹ (硫化物料体积 / 催化剂体积 / 小时)。升温速率是 1°C / 分钟直到 350°C

恒温段。该恒温段持续 4 小时。然后温度降低到 120℃,用纯正庚烷置换硫化物料 4 小时,然后注入 FCC 汽油,并将操作条件调节到要求的值。试验操作条件如下:总压 = 2.5MPa、H₂/物料比 = 6Nl/l、HSV = 3h⁻¹。在 140℃和 160℃下评价催化剂,每个恒温段的时间根据催化剂的稳定期调节,通过正规分析流出物 MAV 评价。

[0145] 对于这 4 种催化剂,流出物的残留 MAV 随时间的变化列于图 1 中。

[0146] 图 1 表明,本发明的催化剂 E 和 I 在 140℃和 160℃下最有效地除去二烯烃,因为得到的残留 MAV 是最少的。孔体积太大的催化剂 J 的氢化活性显著不足。催化剂 K 在前 50 小时具有与催化剂 E 和 I 可比的活性,但容易破碎,因此更容易减活。用甲苯提取后在已用催化剂上进行的残碳分析表明,催化剂 K 的碳含量比催化剂 E 和 I 碳含量高约两倍。

[0147] 对于这组催化剂,在选择的操作条件下,单烯烃氢化依然勉强合格,并低于 2%。

[0148] 表 9:使用催化剂 E、I、J 和 K

[0149] 在 140℃和 160℃得到的轻硫醇转化率

[0150]

	在 140℃的转化率	在 160℃的转化率
催化剂 E	94%	100%
催化剂 I	93%	100%
催化剂 J	89%	95%
催化剂 K	90%	96%

[0151] 表 9 报告了这四个催化剂在催化剂稳定后(每级最后部分)的每个温度下轻硫醇转化率的变化。可以看出,在选择的操作条件下,所有的催化剂都较大程度地转化了物料中的轻硫醇,在 160℃下,催化剂 E 和 I 的所述转化率是 100%。相反地可以看出,本发明的催化剂 E 和 I 在除去轻硫醇方面比催化剂 J 和 K 更有效。

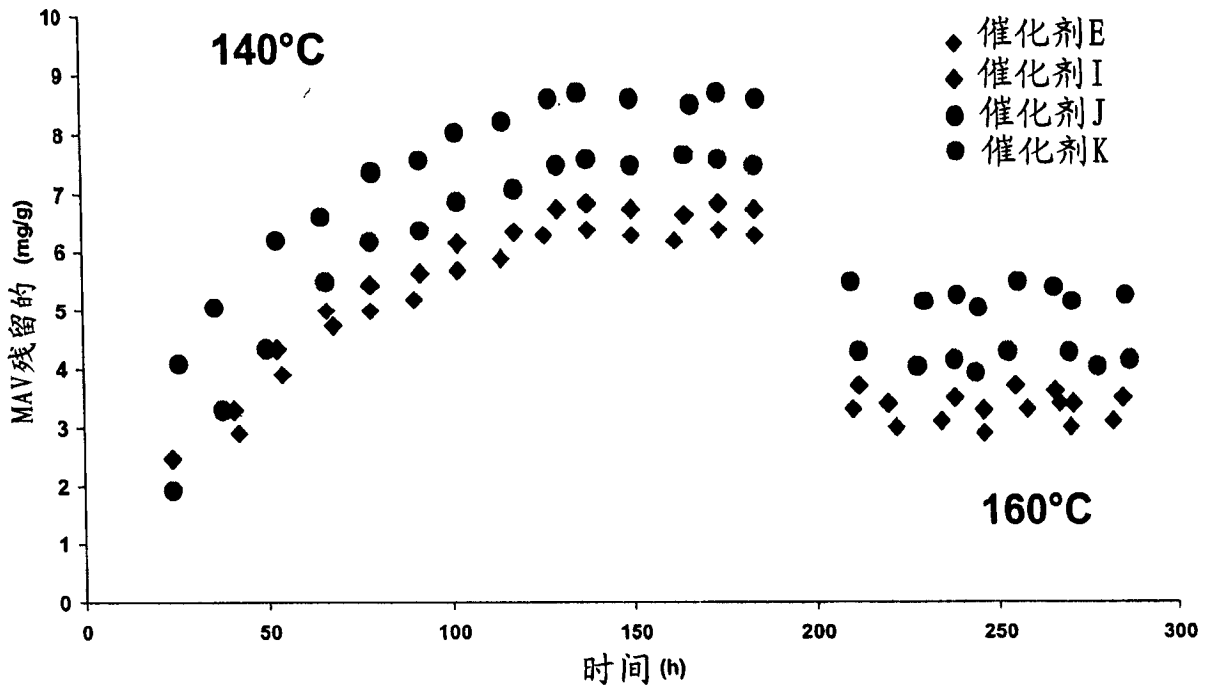


图 1