



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114433114 B

(45) 授权公告日 2023.09.01

(21) 申请号 202011196620.9

B01J 37/02 (2006.01)

(22) 申请日 2020.10.31

B01J 37/08 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B01J 37/20 (2006.01)

申请公布号 CN 114433114 A

C10G 45/08 (2006.01)

(43) 申请公布日 2022.05.06

(56) 对比文件

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

CN 102041043 A, 2011.05.04

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

JP 2011212553 A, 2011.10.27

专利权人 中国石油化工股份有限公司大连
石油化工研究院

CN 102899083 A, 2013.01.30

CN 107812526 A, 2018.03.20

CN 108855115 A, 2018.11.23

CN 1508221 A, 2004.06.30

(72) 发明人 杨成敏 刘丽 李扬 段为宇
郭蓉 周勇 姚运海 郑步梅
孙进

周妮妮; 鞠峰; 高帅; 沈本贤; 凌昊. 钙改性
NiO/ZnO-Al₂O₃-SiO₂吸附剂成型后的反应吸
附脱硫性能. 华东理工大学学报(自然科学版)
.2016, (05), 122-126.

(51) Int. Cl.

审查员 王臻

B01J 23/887 (2006.01)

B01J 23/888 (2006.01)

权利要求书2页 说明书7页

(54) 发明名称

一种液相加氢催化剂

(57) 摘要

一种液相加氢催化剂,包括催化剂载体、至少一种加氢脱硫活性组分和至少一种亲硫组分;亲硫组分分布在从催化剂表面到不大于催化剂1/3半径厚度的催化剂表层。本发明是将载体挤压成型,经干燥和焙烧后浸渍加氢脱硫活性组分的前驱体溶液,不必地经干燥和焙烧后浸渍亲硫组分的前驱体溶液,再经干燥和焙烧获得所述液相加氢催化剂。本发明的催化剂能在液相加氢过程中利用氢气的还原作用及液体物料的流动实现对硫化氢的可逆吸附和脱附,达到动态平衡,从而实现物料中硫化氢在催化剂表层的聚集,降低了同一催化剂颗粒内部加氢脱硫活性组分上的硫化氢浓度,从而降低了硫化氢对加氢反应的影响,提高了反应效率,能达到更好的加氢效果。

1. 一种液相加氢催化剂,其特征在于,其包括催化剂载体、至少一种加氢脱硫活性组分和至少一种亲硫组分;所述亲硫组分选自MgO、CaO、TiO₂、Fe₂O₃和ZnO中的至少一种,所述亲硫组分分布在从催化剂表面到不大于催化剂1/3半径厚度的催化剂表层;所述加氢脱硫活性组分在催化剂颗粒中均匀分布,或在催化剂中心均匀分布而在分布有亲硫组分的催化剂表层中从内向外呈浓度递减分布;具有亲硫组分分布是指用电子探针对催化剂中的元素进行测定,在催化剂颗粒径向上从外到内,当亲硫组分含量降低到该组分在催化剂颗粒最外层含量的30%以下时,认为从当前催化剂层到催化剂中心没有亲硫组分分布,而从该催化剂层到催化剂表面具有亲硫组分分布;

所述催化剂中亲硫组分以重量计,占催化剂总重量的百分比为10%以下,所述加氢脱硫活性组分以氧化物的重量计,占催化剂总重量的质量百分比为5%-40%,所述加氢脱硫活性组分至少包括第VIII族金属氧化物中的一种,其中第VIII族金属为Co和/或Ni;所述第VIII族金属氧化物在催化剂中的质量百分比为2%-10%,所述加氢脱硫活性组分还包括第VIB族金属氧化物中的至少一种,其中第VIB族金属为Mo和/或W;所述第VIB族金属氧化物在催化剂中的质量百分比为15%-30%。

2. 根据权利要求1所述的液相加氢催化剂,其特征在于,所述亲硫组分分布在从催化剂表面到不大于催化剂1/6半径厚度的催化剂表层。

3. 根据权利要求2所述的液相加氢催化剂,其特征在于,所述亲硫组分分布在从催化剂表面到不大于催化剂1/10半径厚度的催化剂表层。

4. 根据权利要求1所述的液相加氢催化剂,其特征在于,所述催化剂为球形催化剂,或横截面为圆形、椭圆形、三叶草形或四叶草形等的条状催化剂,条状催化剂的半径是指其横截面的外接圆的半径。

5. 根据权利要求1所述的液相加氢催化剂,其特征在于,所述催化剂中亲硫组分以重量计,占催化剂总重量的百分比为1%-8%。

6. 根据权利要求1所述的液相加氢催化剂,其特征在于,所述催化剂载体选自氧化硅、氧化铝和分子筛中的至少一种。

7. 权利要求1-6任意一项所述的液相加氢催化剂的制备方法,其特征在于,是将载体挤压成型,经干燥和焙烧后浸渍加氢脱硫活性组分的前驱体溶液,不必须地经干燥和焙烧后浸渍亲硫组分的前驱体溶液,再经干燥和焙烧获得所述液相加氢催化剂。

8. 根据权利要求7所述的的制备方法,其特征在于,所述浸渍加氢脱硫活性组分的前驱体溶液为等体积浸渍法。

9. 根据权利要求7所述的的制备方法,其特征在于,所述浸渍亲硫组分的前驱体溶液为喷雾浸渍。

10. 根据权利要求7所述的的制备方法,其特征在于,所述浸渍亲硫组分的前驱体溶液体积为载体饱和吸水量的70%以下。

11. 根据权利要求10所述的的制备方法,其特征在于,所述浸渍亲硫组分的前驱体溶液体积为载体饱和吸水量的5%-50%。

12. 权利要求1-6任意一项所述的液相加氢催化剂在油品液相加氢反应中的应用。

13. 根据权利要求12所述的应用,其特征在于,所述催化剂在进行油品液相加氢前需进行硫化处理。

14. 根据权利要求12所述的应用,其特征在于,所述催化剂的硫化时间为10-62h。

一种液相加氢催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及油品液相加氢技术领域,具体涉及到一种适用于油品尤其是高硫含量油品液相加氢的催化剂。

背景技术

[0002] 传统柴油加氢脱硫采用滴流床技术,在气液固三相共存的状态下对柴油原料中的含硫、含氮等化合物进行加氢以生产符合国家要求的清洁燃料。液相柴油加氢是近年来兴起的新型技术,在液固两相的状态下对含有硫、氮等杂质的柴油原料进行加氢。与滴流床技术相比,液相柴油加氢的原料与催化剂连续接触,其中溶解的氢和待反应的含硫、含氮等化合物在传质方面更具有优势。

[0003] 对于液相柴油加氢过程中使用的催化剂,目前通常使用为滴流床柴油加氢过程开发的加氢催化剂,例如大连石油化工研究院柴油液相循环加氢装置仍然使用FHUDES-5、FHUDES-6、FHUDES-7、FHUDES-8等催化剂。

[0004] 液相加氢在传质方面具有优势,但是对于高硫原料柴油生产国VI的工况,从原料中加氢脱除下来的硫以硫化氢的形式溶解在反应的液相中,导致反应体系中硫化氢含量高,抑制加氢脱硫反应平衡向脱硫方向移动。这种硫化氢对加氢脱硫反应的抑制效应为业内技术人员所共知,当原料柴油中硫含量较高时,则产生明显可观察到的抑制效应,产物柴油硫含量难以达标。

[0005] 传统滴流床技术在应对高硫柴油原料方面可以找到解决办法。可以通过增加进入反应器的氢气流量,即增大氢油比,让生成的硫化氢从液相中扩散到气相中,被大量的氢气带出反应体系。而液相加氢技术为了维持反应体系呈液、固两相,不能增大氢气流量,缺乏应对高硫柴油原料的有效办法,这削弱了因传质性能提高带来的优势。

[0006] 针对脱除液相加氢反应中产生的硫化氢问题,中国专利CN103789029A提供一种两相加氢组合方法,较难脱除杂质的中间馏分油采用气相循环加氢工艺加工,生成物料分离为气液两相,液相(含有硫化氢)与气体逆流接触并溶氢,溶氢后的液相再进入两相加氢反应器进行加氢反应。该方案减少了硫化氢的影响,但组合工艺导致生产工艺复杂,投资增加。

[0007] 中国专利CN102876368A公开了一种柴油液相加氢方法,其反应流出物进入高温低压闪蒸罐进行闪蒸,所得液相的一部分循环并与新鲜进料混合后溶氢,再进入反应器反应;另一部分液相流出得到柴油产品。该方案通过其加氢流出物闪蒸来避免硫化氢的循环富集,但物料的循环导致总处理量下降。

[0008] 中国专利CN108855115A公开了一种涂层催化剂,包括加氢脱硫活性组分、硫吸附剂和载体三部分。其硫吸附剂质量分数为30.0-80.0wt%,与载体材料混捏均匀后挤条成型。其加氢脱硫活性组分浸渍到成型的载体上以获得成品催化剂。在同一催化剂颗粒上,该方法催化剂硫吸附剂与加氢组分混合在其中难以发挥分离含硫化合物以促进加氢反应的效果。其也是利用S-zorb原理,旨在提高催化剂的硫容,但其仍需要定期再生。

发明内容

[0009] 针对现有技术的不足,本发明提供一种液相加氢催化剂,催化剂含有亲硫组分和加氢活性组分,能在液相加氢过程中在催化剂表层对硫化氢进行吸附和脱附,实现硫化氢的聚集,降低在催化剂内层的加氢反应活性位上的硫化氢浓度,从而降低硫化氢对加氢反应的影响。本发明催化剂中的亲硫组分与加氢活性组分具有各自的浓度分布特点,避免了反应体系中硫化氢对催化剂活性的不利影响。

[0010] 为了实现以上技术目的,本发明的技术方案如下:

[0011] 本发明第一方面的技术目的是提供一种液相加氢催化剂,包括催化剂载体、至少一种加氢脱硫活性组分和至少一种亲硫组分;所述亲硫组分选自MgO、CaO、TiO₂、Fe₂O₃和ZnO中的至少一种,所述亲硫组分分布在从催化剂表面到不大于催化剂1/3半径厚度的催化剂表层;所述加氢脱硫活性组分在催化剂颗粒中均匀分布,或在催化剂中心均匀分布而在分布有亲硫组分的催化剂表层中从内向外呈浓度递减分布。

[0012] 进一步的,所述亲硫组分分布在从催化剂表面到不大于催化剂1/6半径厚度的催化剂表层,更优选为不大于催化剂1/10半径厚度的催化剂表层。

[0013] 进一步的,亲硫组分和活性金属组分在催化剂径向上的浓度分布可以用电子探针进行测定。在本发明的技术方案中,具有亲硫组分分布是指在催化剂颗粒径向上从外到内,当亲硫组分含量降低到该组分在催化剂颗粒最外层含量的30%以下时,认为从当前催化剂层到催化剂中心没有亲硫组分分布,而从该催化剂层到催化剂表面具有亲硫组分分布。某催化剂层中亲硫组分含量的测定是在催化剂相同半径的催化剂层中随机取10个点,采用电子探针进行元素含量测定,将测定值进行算术平均。

[0014] 进一步的,所述催化剂的形状可选择的类型很多,最常见的如球形催化剂,其他如横截面为圆形、椭圆形、三叶草形或四叶草形等的条状催化剂。本发明的技术方案中,球形催化剂的半径容易确定,而对于条状催化剂,本发明所指的催化剂半径是指其横截面的外接圆的半径。

[0015] 进一步的,所述催化剂中亲硫组分以重量计,占催化剂总重量的百分比为10%以下,优选1%-8%,更优选2%-6%;所述加氢活性组分以氧化物的重量计,占催化剂总重量的质量百分比为5%-40%,优选为10%-38%,更优选为20%-35%;余量为载体。

[0016] 进一步的,所述亲硫组分优选自MgO、TiO₂、Fe₂O₃和ZnO中的至少一种,更优选为TiO₂、Fe₂O₃和ZnO中的至少一种。

[0017] 进一步的,所述加氢脱硫活性组分至少包括第VIII族金属氧化物中的一种,其中第VIII族金属优选为Co和/或Ni。所述第VIII族金属氧化物在催化剂中的质量百分比为2%-10%,优选为3%-7%。

[0018] 进一步的,所述加氢脱硫活性组分还包括第VIB族金属氧化物中的至少一种,其中第VIB族金属优选为Mo和/或W。所述第VIB族金属氧化物在催化剂中的质量百分比为15%-30%,优选为18%-27%。

[0019] 进一步的,所述催化剂载体为无机耐熔氧化物,具体的,选自元素周期表第II族、第III族、第IV族和第IVB族元素的氧化物中的至少一种,更为具体的,选自氧化硅、氧化铝和分子筛中的至少一种;更进一步的,所述载体还包括对上述无机耐熔氧化物进行改性处理后形成的材料,所述改性的目的包括并不限于增强催化剂强度、提高催化剂活性等,如以

B、P、F等改性元素进行改性，以改性后的载体重量为基准，改性元素重量百分含量为0.8wt%-8wt%。

[0020] 本领域技术人员应当理解的是，本发明的催化剂经硫化处理后应用于油品加氢脱硫，其中经硫化后的亲硫组分能实现对硫化氢的吸附和脱附，其会被液相油品中的氢气进行一定程度的还原而具有与硫化氢作用的能力，随液体物料流动和氢气的持续还原作用硫化氢被冲脱，还原态的亲硫组分持续具有吸附硫化氢的能力，以此实现对硫化氢的可逆吸附和脱附，使硫化氢达到动态平衡。而对于整个催化剂来说，液相油品首先接触分布于催化剂表层的被硫化的亲硫组分，硫化氢被吸附，吸附后的较低硫化氢含量的液相油品继续扩散到催化剂颗粒内部的加氢脱硫活性组分上进行脱硫、脱氮反应。较高浓度的硫化氢被外层的亲硫组分束缚，形成催化剂颗粒内部较低硫化氢浓度的加氢环境，达到更好的加氢效果。

[0021] 本发明第二方面的技术目的是提供上述液相加氢催化剂的制备方法，将载体挤压成型，经干燥和焙烧后浸渍加氢脱硫活性组分的前驱体溶液，不必须地经干燥和焙烧后浸渍亲硫组分的前驱体溶液，再经干燥和焙烧获得所述液相加氢催化剂。

[0022] 进一步的，所述挤压成型是用胶溶剂、助挤剂等调和无机耐熔氧化物，混合均匀，在挤条机上挤压成型，优选地，是圆形、椭圆形、三叶草形或四叶草形横截面的条状物，或以喷雾、滚球、油柱成型等方式获得的球状颗粒。

[0023] 进一步的，所述浸渍加氢脱硫活性组分的前驱体溶液优选为等体积浸渍法。

[0024] 进一步的，所述浸渍亲硫组分的前驱体溶液优选为喷雾浸渍。

[0025] 进一步的，所述浸渍亲硫组分的前驱体溶液体积为载体饱和吸水量的70%以下，优选5%-50%，进一步优选5%-30%，更优选5%-15%。

[0026] 进一步的，以上制备方法中所述干燥均为在70-150℃干燥1-24小时，所述焙烧均为在300-600℃焙烧1-10小时。

[0027] 作为具体的实施方式之一，所述液相加氢催化剂通过以下步骤制备：将无机耐熔氧化物挤压成型，干燥和焙烧后浸渍加氢脱硫活性组分的前驱体溶液，喷雾浸渍亲硫组分的前驱体溶液，再经干燥和焙烧获得所述液相加氢催化剂。

[0028] 作为具体的实施方式之二，所述液相加氢催化剂通过以下步骤制备：将无机耐熔氧化物挤压成型，干燥和焙烧后浸渍加氢脱硫活性组分的前驱体溶液，再进行干燥和焙烧，喷雾浸渍亲硫组分的前驱体溶液，再经干燥和焙烧获得所述液相加氢催化剂。

[0029] 上述两种具体实施方式中，所述喷雾浸渍使用的亲硫组分的前驱体溶液体积为载体饱和吸水量的5%-50%，进一步优选5%-30%，更优选5%-15%。

[0030] 作为具体的实施方式之三，所述液相加氢催化剂通过以下步骤制备：将无机耐熔氧化物挤压成型，干燥和焙烧后浸渍加氢脱硫活性组分的前驱体溶液，再进行干燥和焙烧，然后同等体积浸渍的操作方法，浸渍载体饱和吸水量70%以下的亲硫组分的前驱体溶液，再次干燥和焙烧获得所述液相加氢催化剂。浸渍亲硫组分的前驱体溶液时，应采取相应的操作使催化剂表面尽量均匀地与浸渍溶液接触，如采用在旋转筒内浸渍的方法。进一步优选浸渍溶液体积为载体饱和吸水量5%-65%，进一步优选20%-60%，更优选30%-55%。

[0031] 本发明第三方面的技术目的是提供上述催化剂在油品液相加氢反应中的应用。

[0032] 在上述应用中，所述油品为馏分油、渣油等；所述催化剂在进行油品液相加氢前需

进行硫化处理。所述硫化处理为本领域技术人员熟知,通常采用干法硫化或湿法硫化,硫化剂为硫化氢、二硫化碳、二甲基二硫醚、甲基硫醚、正丁基硫醚中的至少一种;硫化压力为1.2-9.4MPa,硫化温度为280-400℃,硫化时间为4-62h。进一步的,因为外层亲硫组分的存在,导致加氢组分硫化困难,需要延长硫化时间,优选硫化时间为10-62h。

[0033] 以柴油为代表的油品在液相加氢过程中产生的硫化氢等杂质气体溶解在液相体系中,尤其当油品原料中硫含量较高时,产生的过多的溶解性硫化氢会抑制加氢脱硫反应。与现有技术相比,本发明提供了一种催化剂,在其催化剂表层具有较多的亲硫组分,能在液相加氢过程中利用氢气的还原作用及液体物料的流动实现对硫化氢的可逆吸附和脱附,达到动态平衡,从而实现物料中硫化氢在催化剂表层的聚集,降低了同一催化剂颗粒内部加氢脱硫活性组分上的硫化氢浓度,从而降低了硫化氢对加氢反应的影响,提高了反应效率,能达到更好的加氢效果。

[0034] 本发明的其它特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

具体实施方式

[0035] 下述非限制性实施例可以使本领域的普通技术人员更全面地理解本发明,但不以任何方式限制本发明。

[0036] 实施例1

[0037] 催化剂D1的制备:

[0038] (1)取1000克氢氧化铝,加入硝酸和水,获得 HNO_3 含量为2.3%,水含量为66%的膏状混合物,在挤条机上挤出上述混合物,获得直径1.5毫米的三叶草形条,100℃干燥1小时,然后在600℃焙烧2小时获得载体,测定载体吸水率为每100克载体吸附75mL水。

[0039] (2)取七钼酸铵、硝酸镍配制成水溶液70mL,用上述载体100克,浸渍上述水溶液30分钟,获得含有氧化钼、氧化镍前驱体的湿条D11。

[0040] (3)取硝酸镁和硝酸锌配制成5mL水溶液,均匀喷雾到D11外表层,获得含有氧化镁、氧化锌前驱体的湿条D12,喷雾均匀后迅速取出100℃干燥2小时,然后550℃焙烧3小时获得催化剂D1。

[0041] (4)催化剂成品中氧化钼含量23%、氧化镍含量3.5%、氧化镁含量0.5%、氧化锌含量1.5%。以电子探针进行元素测定,亲硫组分分布在催化剂表层,占催化剂径向半径的5%。

[0042] 实施例2

[0043] 催化剂D2的制备:

[0044] (1)取1000克含硼0.9%的氢氧化铝,加入硝酸和水,获得 HNO_3 含量为4.3%,水含量为56%的膏状混合物,在挤条机上挤出上述混合物,获得直径1.5毫米的三叶草形条,150℃干燥1小时,然后在500℃焙烧5小时获得载体,测定载体吸水率为每100克载体吸附78mL水。

[0045] (2)取七钼酸铵、硝酸钴配制成水溶液76mL,用上述载体100克,浸渍上述水溶液30分钟,获得含有氧化钼、氧化钴前驱体的湿条,120℃干燥2小时,然后300℃焙烧3小时获得D21。

[0046] (3)取硝酸锌配制52mL水溶液,浸渍到D21上,获得含有氧化锌前驱体的湿条D22,迅速取出120℃干燥1小时,然后570℃焙烧3小时获得催化剂D2。

[0047] (4)催化剂成品中氧化钼含量25%、氧化钴含量4.5%、氧化锌含量1%。以电子探针进

行元素测定,亲硫组分分布在催化剂表层,占催化剂径向半径的3%。

[0048] 实施例3

[0049] 催化剂D3的制备:

[0050] (1)取1000克氢氧化铝,加入硝酸和水,获得 HNO_3 含量为4.6%,水含量为59%的膏状混合物,在挤条机上挤出上述混合物,获得直径1.5毫米的圆柱形条,150℃干燥1小时,然后在490℃焙烧5小时获得载体,测定载体吸水率为每100克载体吸附81mL水。

[0051] (2)取七钼酸铵、硝酸钴配制成水溶液69mL,用上述载体100克,浸渍加氢组分溶液30分钟,获得含有氧化钼、氧化钴前驱体的湿条,120℃干燥2小时,然后450℃焙烧3小时获得D31。

[0052] (3)取硝酸锌、硝酸铁、硝酸镁、四氯化钛配制30mL水溶液,喷雾到D31外表层,获得含有氧化锌、氧化铁、氧化镁、氧化钛的湿条D32,喷雾均匀后迅速取出150℃干燥1小时,然后470℃焙烧3小时获得催化剂D3。

[0053] (4)催化剂成品中氧化钼含量29%、氧化钴含量6.5%、氧化锌含量1%、氧化铁含量1%、氧化镁含量0.5%、氧化钛含量2%。以电子探针进行元素测定,亲硫组分分布在催化剂颗粒外部,占催化剂径向半径的11%。

[0054] 实施例4

[0055] 催化剂D4的制备:

[0056] (1)取1000克氢氧化铝,加入硝酸和水,获得 HNO_3 含量为2%,水含量为59%的膏状混合物,在挤条机上挤出上述混合物,获得直径1.5毫米的三叶草形条,130℃干燥5小时,然后在500℃焙烧5小时获得载体,测定载体吸水率为每100克载体吸附79mL水。

[0057] (2)取偏钨酸铵、硝酸镍配制成水溶液79mL,用上述载体100克,浸渍加氢组分溶液30分钟,获得含有氧化钨、氧化镍前驱体的湿条,100℃干燥2小时,然后450℃焙烧3小时获得D41。

[0058] (3)取硝酸镁配制10mL水溶液,喷雾到D41外表层,获得含有氧化镁前驱体的湿条D42,喷雾均匀后迅速取出100℃干燥3小时,然后450℃焙烧3小时获得催化剂D4。

[0059] (4)催化剂成品氧化钨含量18%、氧化镍含量5%、氧化镁含量0.5%。以电子探针进行元素测定,亲硫组分分布在催化剂颗粒外部,占催化剂径向半径的7%。

[0060] 对比例1

[0061] 按实施例4步骤(1)和(2)相同的操作制备氧化钨含量18%、氧化镍含量5%的催化剂G1。

[0062] 对比例2

[0063] (1)按实施例4步骤(1)操作制备载体;

[0064] (2)按实施例3步骤(3)的方法配制硝酸锌、硝酸铁、硝酸镁、四氯化钛配制30mL水溶液,喷雾浸渍到所述载体上,得到氧化锌含量1%、氧化铁含量1%、氧化镁含量0.5%、氧化钛含量2%的催化剂G2。

[0065] 对比例3

[0066] 根据中国专利CN108855115A所述技术方案,制备与本发明技术方案中实施例4所述催化剂的组分相同但分布不同的催化剂G3:

[0067] (1)取1000克氢氧化铝,加入硝酸镁、硝酸和水,获得 HNO_3 含量为2%,水含量为59%,

以载体焙烧后干基计氧化镁含量0.8%的膏状混合物,在挤条机上挤出上述混合物,获得直径1.5毫米的三叶草形条,100℃干燥6小时,然后在400℃焙烧3小时获得载体。

[0068] (2)以偏钨酸铵水溶液浸渍上述载体,并经110℃干燥6小时,400℃焙烧3小时;继续以硝酸镍水溶液浸渍,并经100℃干燥6小时,400℃焙烧3小时获得氧化钨含量18%、氧化镍含量5%、氧化镁含量0.5%的催化剂G3。

[0069] 催化剂的性能测定实验:

[0070] 实施例5

[0071] 对上述催化剂D1-D4和G1-G3先分别进行硫化再进行活性评价。硫化均为湿法硫化,反应器中引入原料柴油和氢气,升压到4.0MPa。升温到160℃后引入硫化剂二硫化碳,用量为催化剂总重量的10%。继续升温到330℃恒温硫化10小时,降温到室温等待下一步实验。

[0072] 实施例6

[0073] 对催化剂D1进行延长时间的硫化,其他条件同实施例7所述,只是330℃恒温硫化40小时。

[0074] 实施例7

[0075] 对上述催化剂进行活性评价。评价条件:采用液相加氢装置,反应温度340℃、反应压力5.3MPa、液时空速 1.3h^{-1} ,氢气在5.3MPa条件下由原料油溶氢带入反应器。

[0076] 原料油为中国石化某炼厂常三线直馏柴油,硫含量1.53%,氮含量150ppm。

[0077] 对生成油进行硫含量分析以判明催化剂的脱硫促进效果。结果见表1。

[0078] 表1. 活性评价

[0079]

催化剂编号	硫化时长, h	亲硫组分	生成油硫含量, %
D1	10	催化剂表层	0.0008
D1	40	催化剂表层	0.0002
D2	10	催化剂表层	0.0003
D3	10	催化剂表层	0.0005
D4	10	催化剂表层	0.0013
G1	10	无	0.0027
G3	10	均匀分布	0.0049

[0080] 实施例8

[0081] 本发明催化剂的硫化氢吸附与脱附试验:

[0082] 对比本发明G1和G2两个催化剂的硫化氢吸附情况。

[0083] 将硫化后的催化剂各50mL分别装入反应器中,通入氢气,2小时升温到370℃恒温1小时进行硫化氢脱附。然后在同温下切换为硫化氢含量0.2%的氢气恒温2h,进行硫化氢吸附试验。在整个过程中每30分钟检测一次尾气中硫化氢含量。其他条件:系统压力2.0MPa、气体流量2000mL/h。

[0084] 实验结果如表2。

[0085] 表2. 吸附与脱附试验尾气硫化氢含量检测

采样时间, h	催化剂 G1	催化剂 G2
0.5	0.0010%	0.0005%
1.0	0.0050%	0.0070%
1.5	0.0120%	0.1310%
2.0	0.0135%	0.1910%
[0086] 2.5	0.0130%	0.1240%
3.0	0.0119%	0.0960%
3.5	0.1850%	0.0660%
4.0	0.1890%	0.0530%
4.5	0.1950%	0.0490%
5.0	0.1940%	0.1320%

[0087] 从表2可见,在0-3.0h内,硫化催化剂G1和G2上的硫被氢气置换,而含有亲硫组分的G2能更多释放硫化氢;在3.5-5.0h内,脱硫的G2催化剂能更多地吸附气体中的硫化氢。