



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК
C07C 7/12 (2006.01)
C10G 45/06 (2006.01)
B01J 20/06 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01)
B01J 37/20 (2006.01)
B01J 37/18 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006113598/04, 15.09.2004

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
15.09.2004

(30) Конвенционный приоритет:
23.09.2003 EP 03077830.2

(43) Дата публикации заявки: 27.10.2007

(45) Опубликовано: 20.10.2009 Бюл. № 29

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: GB 1144498 A, 05.03.1969. GB 1240134 A,
21.07.1971. US 3821123 A, 28.06.1974. GB
2162194 A, 29.01.1986. US 5223470 A,
29.06.1993. SU 1447274 A3, 23.12.1988.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 24.04.2006

(86) Заявка РСТ:
NL 2004/000639 (15.09.2004)

(87) Публикация РСТ:
WO 2005/028403 (31.03.2005)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городиский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

РЕСИНК Бернард Хендрик (NL),
ВАН ГАСТЕРЕН Нико (NL)

(73) Патентообладатель(и):

БАСФ КАТАЛИСТС ЭлЭлСи (US)

(54) СПОСОБ УДАЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ ИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу удаления загрязняющих соединений серы, в частности тиофеновых соединений серы, из углеводородного сырья, предусматривающему контактирование сырья в присутствии водорода с сульфидированным никелевым адсорбентом, причем часть никеля присутствует в металлической форме, для которого константа скорости при гидрировании тетралина при 150°C составляет меньше чем 0,01 л/сек-грамм катализатора, в котором

а) никелевый адсорбент дополнительно содержит оксид металла, который образует устойчивые сульфиды в используемых условиях в процессе удаления загрязняющих соединений серы из углеводородного сырья, или

в) в котором названное углеводородное сырье подвергают обработке оксидом металла, который образует устойчивые сульфиды в процессе удаления загрязняющих соединений серы из углеводородного сырья после указанного контактирования с сульфидированным никелевым адсорбентом. Применение данного способа удаления

загрязняющих соединений серы позволяет
увеличить емкость адсорбента до значения,

сопоставимого для сульфидов и меркаптанов. 1
н. и 10 з.п. ф-лы.

RU 2370481 C2

RU 2370481 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C07C 7/12 (2006.01)
C10G 45/06 (2006.01)
B01J 20/06 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01)
B01J 37/20 (2006.01)
B01J 37/18 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2006113598/04, 15.09.2004**

(24) Effective date for property rights:
15.09.2004

(30) Priority:
23.09.2003 EP 03077830.2

(43) Application published: **27.10.2007**

(45) Date of publication: **20.10.2009 Bull. 29**

(85) Commencement of national phase: **24.04.2006**

(86) PCT application:
NL 2004/000639 (15.09.2004)

(87) PCT publication:
WO 2005/028403 (31.03.2005)

Mail address:
**129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

**RESINK Bernard Khendrik (NL),
VAN GASTEREN Niko (NL)**

(73) Proprietor(s):

BASF KATALISTS EhIEh1Si (US)

(54) METHOD OF REMOVING SULPHUR COMPOUNDS FROM HYDROCARBON MATERIAL

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of removing contaminant sulphur compounds, particularly thiophene sulphur compounds, from hydrocarbon material, which involves bringing the material into contact with a sulphided nickel adsorbent in the presence of hydrogen, where part of the nickel is present in metallic form, for which the kinetic constant during hydrogenation of tetraline at 150°C is less than 0.01 l/s.g of catalyst, in which a) the nickel adsorbent

additionally contains a metal oxide, which forms stable sulphides in conditions used in the process of removing contaminant sulphur compounds from hydrocarbon material, or b) in which the said hydrocarbon material is treated by a metal oxide, which forms stable sulphides in the process of removing contaminant sulphur compounds from hydrocarbon material after bringing into contact with said sulphided nickel adsorbent.

EFFECT: increased capacity of adsorbent to a value, comparable for sulphides and mercaptans.

11 cl, 3 ex

Изобретение относится к способу удаления соединений серы из углеводородного сырья, в частности к удалению тиофеновых соединений из сырья, содержащего бензол и/или углеводородные смолы.

5 Для химических процессов, таких как гидрирование и/или дегидрирование, часто характерна сама по себе проблема негативного влияния серы и/или серосодержащего компонента в сырье на срок службы применяемого в процессах катализатора, особенно в случае никелевых катализаторов. Для решения этой проблемы большое внимание уделяют удалению соединений серы из газообразного или жидкого сырья до
10 непосредственного проведения процессов гидрирования и/или дегидрирования. Кроме того, присутствие серы часто совершенно нежелательно с точки зрения предполагаемого применения подвергнутого гидрированию материала.

Основная система удаления соединений серы из углеводородного сырья основана на адсорбции соединений серы абсорбентом. Хорошо известными адсорбентами
15 являются, например, никелевые адсорбенты. Эти никелевые адсорбенты обычно представляют собой кристаллиты металлического никеля на носителях.

Другие известные системы основаны на адсорбции соединения серы оксидом металла в результате реакции между оксидом металла и соединением серы с
20 образованием сульфида металла.

В патенте США 5482616 раскрыт способ удаления серы, в котором соединения серы удаляют в результате контактирования с комбинированным адсорбентом на основе оксида металла, который в условиях реакции образует устойчивые сульфиды металла, и гидрирующего компонента, такого как никель или благородный металл.

25 В патенте США 5223470 описан катализатор на основе никеля на оксиде алюминия, который промотировали серой для селективного гидрирования пищевых масел.

Обычно примеси серы присутствуют в сырье в виде сульфидов, меркаптанов или тиофенов. Однако в некоторых видах сырья, таких как бензольное сырье, средние
30 дистилляты, бензин, керосин, МТБЭ и углеводородные смолы, примеси серы, например, присутствуют в виде высших тиофенов или других соединений серы с низкой реакционной способностью (таких как диметилтиосульфат). Примерами сырья, которое содержит такие соединения серы, является сырье, используемое в производстве различных углеводородов и относящихся к ним соединений, таких как
35 бензол, толуол, МТБЭ, фурфурол и родственные соединения, углеводородные смолы и другие подобные.

Довольно часто бывает необходимо, чтобы эта обработка не вызывала гидрирование углеводородного сырья. Например, в случае соединений серы, которые
40 должны быть удалены из бензола, гидрирование бензола привело бы к снижению выхода процесса.

Патент США 6503388 посвящен способу гидрирования сырья, содержащего примеси тиофенов, содержащему контактирование сырья с комбинацией катализатора на основе металла платиновой группы с никелевым катализатором, в котором
45 значительно повышено количество удаляемой серы из сырья.

Емкость никелевого адсорбента по соединениям серы обычно составляет величину порядка 14 вес.%. Эта величина соответствует действительности в случае примесей серы в форме сульфидов и/или меркаптанов. Однако в случае серы в форме высших S-соединений, таких как тиофеновые соединения, емкость снижается почти до 2 вес.%.
50 В результате при присутствии этих соединений серы в сырье резко возрастает необходимое количество адсорбента.

Поэтому задачей изобретения является разработка способа удаления соединений

серы из углеводородного сырья, более конкретно, для удаления соединений тиофена из сырья, содержащего бензол и/или углеводородные смолы, в котором емкость адсорбента увеличена предпочтительно до значения, сопоставимого со значением для сульфидов и меркаптанов.

5 Настоящее изобретение основано на предположении, что для этой цели подходит никелевый адсорбент, в котором поверхность никеля дезактивирована при условии, что десульфирование проводят в присутствии водорода. В частности, более важно, чтобы никелевый адсорбент имел остаточную адсорбционную емкость по сере. Это
10 означает, с одной стороны, что адсорбент должен быть сульфидированным в достаточном количестве для предотвращения гидрирования углеводорода, но, в то же самое время, должен обладать способностью адсорбировать соединения серы с большими молекулярными весами, такие как тиофеновые соединения серы.

15 Изобретение относится, соответственно, к способу удаления загрязняющих соединений серы из углеводородного сырья, предусматривающему контактирование сырья в присутствии водорода с никелевым адсорбентом, в котором поверхность никеля была дезактивирована S или S-соединением. Изобретение, соответственно, можно рассматривать как способ удаления загрязняющих соединений серы, более
20 конкретно, тиофеновых соединений серы, из углеводородного сырья, предусматривающий контактирование сырья в присутствии водорода с сульфидированным никелевым адсорбентом, для которого константа скорости при гидрировании тетралина при 150°C составляет меньше чем 0,01 л/сек·грамм катализатора, и в котором часть никеля присутствует в металлической форме.

25 Константу скорости гидрирования тетралина, одну из основных характеристик катализатора, используемого в настоящем изобретении, определяют следующим образом. В микрореакторе проводят гидрирование тетралина в газовой фазе. Поток водорода 50 см³/мин (стандартные температура и давление, STP) с концентрацией
30 тетралина, соответствующей температуре насыщения 13,6°C, вводят в реактор при 150°C. Слой катализатора состоит из 200 мг (0,1-2,0 см³ с плотностью 0,2-2,0 г/см³) катализатора с размером частиц 30-60 меш, разбавленного инертным материалом с таким же размером частиц (при атмосферном давлении и часовой объемной скорости
35 газа, GHSV, 30-300 час⁻¹). Продукты реакции анализировали с помощью газовой хроматографии.

Из данных анализа вычисляют конверсию тетралина. (Конверсия тетралина=(тетралин введенный - тетралин выведенный)/тетралин введенный).

40 Вычисляют константу скорости k, выраженную как л/сек·грамм (катализатора).
k=- GHSV*(ln (л-конверсия))/вес катализатора.

Активность материала, используемого в способе изобретения, должна быть такой, чтобы константа скорости при 150°C была меньше чем 0,01 л/сек·грамм катализатора. Практически это означает, что тетралин почти не гидрируется.

45 Эта особенность изобретения соответствует обычно адсорбционной емкости по водороду меньше чем 10 микромоль/грамм катализатора, измеренной статической хемосорбцией водорода при 50°C (ASTM метод D 3908-82).

50 Другая важная особенность изобретения состоит в том, что часть никеля присутствует в форме металла. Предпочтительно, чтобы эта часть составляла, по меньшей мере, 10%, в расчете на атомный вес. Верхний предел количества металлического никеля определяется тем количеством, при котором не идет нежелательная реакция гидрирования сырья. Эта особенность определяется в первую очередь константой скорости тетралина и, в предпочтительном варианте,

требованиями, чтобы поверхность никеля имела атомное отношение S к Ni, по меньшей мере, 0,5.

Достаточно удивительно то, что способ изобретения обеспечивает хорошее удаление, так как десульфирование в отсутствие водорода только с никелевым адсорбентом не дает результата, а десульфирование с обычным никелевым адсорбентом в присутствии водорода приводит к выходу реакции из-под контроля, так как протекает реакция гидрирования сырья.

Важно отметить, что способ изобретения существенно отличается от хорошо известных способов гидродесульфирования (ГДС). В этих способах содержащее серу сырье обрабатывают с полностью сульфидированным катализатором. Содержащие серу соединения гидрируют на катализаторе и обычно разлагают до сероводорода, который далее удаляют. В пересчете на атомный вес количество серы в начале слоя катализатора и в конце обработки гидрированием остается одинаковым. Вопреки этому, способ настоящего изобретения использует адсорбент и позволяет снижать содержание серы в сырье.

Изобретение может быть применено для удаления загрязняющих соединений серы из углеводородного сырья, более конкретно из сырья, описанного выше.

Изобретение может быть даже применено для обработки сырья, которое содержит ненасыщенные соединения, которые не должны быть подвергнуты гидрированию. Было обнаружено, что способ изобретения позволяет эффективно удалять загрязняющие соединения серы без гидрирования сырья. Однако в некоторых случаях может быть подобрано условие для стабилизации сырья, при котором требуется гидрирование некоторых ненасыщенных компонентов, например, удаление предшественников смолы (соединений стирольного типа).

В предпочтительном варианте осуществления изобретения адсорбент применяют в сочетании с адсорбентом на основе оксида металла. Металл адсорбента является металлом, который образует устойчивые сульфиды при условиях, применяемых в процессе удаления загрязняющих соединений серы из углеводородного сырья. Этот оксид металла может также применяться в никелевом адсорбенте, так как описано в патенте США 5482616, хотя адсорбент не обязательно должен удовлетворять всем критериям названного изобретения. Например, можно использовать простую физическую смесь без удовлетворения требований к размерам частиц.

В другом варианте осуществления изобретения можно обрабатывать выходящий после обработки на никелевом адсорбенте поток названным оксидом металла, предпочтительно в слое из него.

В обоих вариантах осуществления изобретения результатом является дополнительное улучшение и более надежное удаление серы.

Удаление загрязняющих соединений серы предпочтительно осуществлять при парциальном давлении водорода от 0,1 до 200 бар и предпочтительно от 10 до 75 бар и более предпочтительно от 30 до 50 бар. Температура является предпочтительной от 50 до 300°C, предпочтительно от 100 до 200°C.

Способ предпочтительно проводить при LHSV (часовой объемной скорости жидкости) от 0,1 до 10 час⁻¹, тогда как предпочтительные значения GHSV составляют от 50 до 5000 час⁻¹.

Адсорбент может быть получен способом, в котором адсорбирующий материал на основе пассивированного никеля, содержащий окисленный никель, необязательно на носителе, или в присутствии структурного промотора, восстанавливают водородом при температуре от 100 до 200°C, с последующей обработкой поверхности

восстановленного материала серой или соединением серы, предпочтительно в инертном растворителе, с получением никелевого адсорбента, как определено выше. В случае, когда никелевый адсорбент получают непосредственно из предшественника оксида никеля без предварительного восстановления и пассивации, как описано выше, температура восстановления предпочтительна от 100 до 500°C.

Предпочтительно, чтобы применяемые соединения серы были ароматическими соединениями серы, такими как дибензотиофен, 2-метилтиофен, бензотиофен или диметилтиофен. Также возможно применение порошка серы, полисульфида и других подобных. Предпочтительно, чтобы обработка предусматривала осаждение S, полисульфида или S-соединения на никелевом адсорбенте, или пропитку никелевого адсорбента S, полисульфидом или S-соединением, соединением серы. Соосаждение катализатора, содержащего серу, как описано в патенте США 5223470, также возможно. Преимуществом этого последнего способа является повышенная активность получаемого никелевого адсорбента. Этот способ включает стадию соосаждения предшественника для адсорбента из раствора, содержащего никель, необязательно растворенный или твердый носитель или материал предшественника структурного промотора и соединение серы, и прокаливание и/или пассивирование осажденного материала.

Пример 1

Адсорбент, 60 мас.% никеля на силикагеле, получали соосаждением. Серу добавляли на стадии осаждения в виде сульфидной соли. Осадок промывали деионизированной водой и фильтровали. Отфильтрованный осадок сушили и прокаливали. Прокаленный материал экструдировали сквозь 1/16" отверстия треугольной формы. Экструдаты сушили, прокаливали и восстанавливали/стабилизировали.

Продуктом является адсорбент В, содержащий 60 мас.% Ni и 2,75 мас.% серы. Адсорбент В оценивали в испытании на активность по тетралину после восстановления в водороде при 425°C в течение 2 часов, и константа скорости для него составляла 0,0085 л/сек-грамм(катализатора) при 150°C. Количество металлического никеля в адсорбенте, вычисленное по отношению к суммарному количеству никеля, составляло 30%.

Пример 2

Экструдат, содержащий 60 мас.% никеля (восстановленного и пассивированного) применяли в качестве базового адсорбента. Этот материал загружали в реактор и обрабатывали растворителем парафинового ряда, содержащим 100 ч./млн серы в виде дибензотиофена. Адсорбент обрабатывали при 150°C и давлении водорода 30 бар. При значениях LHSV 10 час⁻¹ и GHSV 1500 час⁻¹ обработку контролировали измерением содержания ДБТ в отходящем потоке. Когда содержание серы в выходящем потоке и содержание серы во вводимом потоке становились постоянными, обработку считали законченной. Далее адсорбент сушили. Полученный адсорбент является адсорбентом А.

Адсорбент А загружали в реактор с неподвижным слоем и применяли для десульфирования бензола. Сырье содержало 4,0 вес.ч./млн S в виде тиофена. Условия были следующими: LHSV 2 час⁻¹; GHSV 500 час⁻¹.

Результаты при 170°C были следующие:

Давление 10 бар

92,5% удаленной серы или 308 ч/млрд S в продукте

Давление 20 бар

98,5% удаленной серы или 59 ч/млрд S в продукте

Давление 40 бар

99,6% удаленной серы или 28 ч/млрд S в продукте.

5 При вышеприведенных условиях не было обнаружено никаких признаков протекания реакции гидрирования бензола.

Пример 3

10 Адсорбент А загружали в реактор с неподвижным слоем и применяли для десульфирования бензола, который дополнительно содержал 1000 вес.ч./млн стирола. Стирол является типичным компонентом в неочищенном бензоле и часто вызывает проблемы загрязнения из-за его полимеризации на поверхности катализатора. Сырье содержало 4,0 вес.ч./млн S в виде тиофена.

Условия были следующими: LHSV 2 час⁻¹; GHSV 500 час⁻¹.

15 Результаты при 150°C и давлении 40 бар являются следующими:

Конверсия бензола 0%

Конверсия стирола 100%

Конверсия тиофена 99,0%.

20 Формула изобретения

1. Способ удаления загрязняющих соединений серы, в частности тиофеновых соединений серы, из углеводородного сырья, предусматривающий контактирование сырья в присутствии водорода с сульфидированным никелевым адсорбентом, причем часть никеля присутствует в металлической форме, для которого константа скорости при гидрировании тетралина при 150°C составляет меньше, чем 0,01 л/с грамм катализатора, в котором

30 а) никелевый адсорбент дополнительно содержит оксид металла, который образует устойчивые сульфиды в используемых условиях в процессе удаления загрязняющих соединений серы из углеводородного сырья, или

в) в котором названное углеводородное сырье подвергают обработке оксидом металла, который образует устойчивые сульфиды в процессе удаления загрязняющих соединений серы из углеводородного сырья после указанного контактирования с сульфидированным никелевым адсорбентом.

35 2. Способ по п.1, в котором, по меньшей мере, 10% никеля находится в металлической форме в расчете на атомный вес.

3. Способ по п.1 или 2, в котором поверхность никеля имеет атомное отношение S к Ni, по меньшей мере, 0,5.

40 4. Способ по п.1, в котором названный никелевый адсорбент получают обработкой адсорбента на основе металлического никеля, необязательно на носителе, или содержащего структурный промотор, серой или соединением серы, или соосаждением предшественников никелевого адсорбента и соединения серы.

45 5. Способ по п.4, в котором названная обработка включает осаждение S, полисульфида или S-соединения на никелевом адсорбенте в результате соосаждения S, полисульфида или S-соединения с предшественниками никелевого адсорбента, или пропитку никелевого адсорбента S, полисульфидом или S-соединением, соединением серы.

50 6. Способ по п.5, в котором названное S-соединение выбирают из группы: дибензотиофен, 2-метилтиофен, бензотиофен или диметилтиофен.

7. Способ по п.1, в котором парциальное давление водорода составляет от 0,1 до 200 бар и предпочтительно от 10 до 75 бар и более предпочтительно от 30 до 50 бар.

8. Способ по п.1, в котором углеводородное сырье выбирают из бензола и углеводородных смол.

9. Способ по п.1, в котором никелевый адсорбент содержит никель, который присутствует на носителе.

5

10. Способ по п.1, в котором процесс проводят в неподвижном слое или суспензионной фазе.

11. Способ по п.1, в котором температура составляет от 50 до 300°C, предпочтительно от 100 до 200°C.

10

15

20

25

30

35

40

45

50