



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103025850 A

(43) 申请公布日 2013.04.03

(21) 申请号 201180036333.4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011.07.21

C10G 19/00 (2006.01)

(30) 优先权数据

C10G 29/28 (2006.01)

102010032263.6 2010.07.26 DE

C10G 17/06 (2006.01)

102011013470.0 2011.03.09 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013.01.24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2011/062587 2011.07.21

(87) PCT申请的公布数据

W02012/013581 EN 2012.02.02

(71) 申请人 乔治洛德方法研究和开发液化空气

有限公司

地址 法国巴黎

(72) 发明人 I·鲍尔 R·本施

U·拉布-布里尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 徐国栋 林柏楠

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

用于从高沸点烃馏分中除去金属的方法和试剂

(57) 摘要

本发明的目的是从烃馏分，例如作为产物由涉及使用悬浮催化剂的费托合成得到的那些中除去金属的方法和试剂。根据本发明，将进料烃馏分在无水条件下用包含至少一种硫来源和至少一种碱性化合物的脱金属剂处理。待脱除的金属以沉淀物的形式得到，其可容易地通过机械分离方法如过滤分离。

1. 制备具有低金属含量的烃馏分的方法,其中烃馏分中所含金属以胶态或细分散形式化学键合或分散于烃馏分中,其特征在于将包含如下组分的脱金属剂加入液体烃馏分中:

- (a) 至少一种至少部分可溶于烃馏分中的硫来源,
- (b) 至少一种至少部分可溶于烃馏分中的碱性化合物,

以及在于在加入脱金属剂以后,金属以几乎不溶性沉淀物的形式沉淀并通过机械分离方法分离。

2. 用于烃馏分,特别是用于根据权利要求1的方法中的脱金属剂,其包含:

- (a) 至少一种至少部分可溶于烃馏分中的硫来源,
- (b) 至少一种至少部分可溶于烃馏分中的碱性化合物。

3. 根据权利要求2的脱金属剂,其特征在于选择至少一种以下化合物作为硫来源:

硫脲、硫代碳酸酯、二硫代碳酸酯、硫代氨基甲酸酯、二硫代氨基甲酸酯、硫醇、有机二硫化物、有机多硫化物、硫代酰胺、硫化氢、硫化铵、无机一硫化物、无机二硫化物、无机多硫化物或元素硫。

4. 根据权利要求2或3的脱金属剂,其特征在于选择至少一种以下化合物作为碱性化合物:

氨,胺,链烷醇胺、优选三乙醇胺,吡啶,铵化合物,𬭸化合物,锍化合物。

5. 根据权利要求2、3或4的脱金属剂,其特征在于元素硫或硫化氢用作硫来源。

6. 根据权利要求2或4的脱金属剂,其特征在于硫浸渍的活性炭用作硫来源。

7. 根据权利要求1的方法,其特征在于过滤、沉降、倾析或离心或其组合用作机械分离方法。

8. 根据权利要求1或7的方法,其特征在于使用根据权利要求6的脱金属剂,且在加入碱以后,将待处理烃馏分加入固定床反应器中的脱金属剂床中,由此将贫金属烃馏分作为产物从固定床反应器中取出。

9. 在根据权利要求1、7或8的方法中脱金属的烃馏分作为硫给体将硫活化催化剂活化的用途。

10. 根据权利要求2或4的脱金属剂,其特征在于硫醇,优选三巯基-s-三嗪用作硫来源。

用于从高沸点烃馏分中除去金属的方法和试剂

发明领域

[0001] 本发明涉及一种从高沸点烃馏分中除去金属的方法，以及用于其脱除的试剂。特别是，本发明涉及分离源自催化剂和烃合成，例如根据费托法的初级产物中所含镍、钴和铝污染物的方法和试剂。

[0002] 现有技术描述

[0003] 烃可作为合成产物由化学催化方法如费托法产生，该方法的要素更详细地描述于专题文献如 Ullmann 的 Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 6 版, 1998 Electronic Release, 关键词“Coal Liquefaction”，第 2.2 章“Fischer-Tropsch Synthesis”中。现代方法变化方案是在固体细粒催化剂在液体产物烃的悬浮液中转化合成气（所谓的淤浆方法）。在该方法中，使用高活性催化剂，其活性组分含有金属如钴和载体材料如氧化铝，如美国专利 US4801573 所述。除大量其它出版物外，国际专利申请 WO98/27181A1 提出一种将催化剂悬浮液与烃产物分离的方法。该方法中所得产物烃常常含有显著量的重金属。这种不理想的重金属污染的可能原因是合成方法中所用催化剂和 / 或罐材料上发生的磨损和腐蚀过程。然而，基于机械分离方法的这些方法仅适于分离颗粒金属污染物而不适于分离烃相中化学键合或细分散和 / 或胶态金属。

[0004] 除重金属污染外，还观察到被催化剂载体基质（例如铝）污染。所述金属污染对产物烃的进一步化学催化转化而言可能是破坏性的，因为它可充当催化剂毒物。此外，不管包含它的物质，重金属污染显示出潜在的环境和健康危害。特别是，此处必须提到归类为致癌物的镍和钴。另一方面，两种重金属代表应再循环以防止损失的有价值催化剂元素。

[0005] 现有技术已知用于将金属污染物与烃分离的各种方法。出版物 AT205229、DD26308、EP0009935B1、GB1001190、US3449243、US3617530 和 WO2009113095A2 描述了用于从烃相中除去金属污染物的洗涤方法。在这些方法中，将烃相用某些试剂的水溶液或通过将试剂加入有机相中，随后水洗以溶解金属污染物并将它们转移至水相中处理。这些方法的缺点是处理和随后分离烃相和水相的两相混合物以及在其处理或再使用以前处理所需水相的工作。

[0006] 德国专利申请 DE1212662 描述了一种处理烃油以除去对用于其转化的催化剂而言有害的金属污染物的方法。此处建议用氟化氢在有机溶剂中的溶液处理被污染的烃油，由此将金属转化成几乎不溶性沉淀物，该沉淀物可在下游步骤中通过机械分离方法分离。这样，避免了烃相与水相的两相混合物处理期间的上述问题。然而，高反应性气体氟化氢在制备处理溶液中的使用由于职业安全和处理原因，显示出缺点。

[0007] DE 专利申请 2346058 显示出一种从烃材料中除去含金属杂质的方法，该方法通过使该材料与催化剂在氢化条件下接触，由此将含金属污染物还原成元素金属，所述元素金属作为沉淀物与烃相分离。该方法的缺点是复杂的工艺控制以确保金属污染物非常完全的氢化，同时避免烃的加氢裂化。

[0008] 美国专利 US4518484 描述了一种处理含金属烃进料流的方法，该方法涉及以下步骤：(a) 在萃取区中使烃进料流与至少一种每分子含有 2-10 个碳原子的烃溶剂在超临界条

件下在基于有机磷化学品的脱金属剂的存在下接触，(b) 从萃取区中回收含有污染金属含量实质性降低的烃的底部料流，和含有载金属溶剂的底部产物。一个缺点是复杂的工艺控制，尤其是超临界条件的产生。

[0009] 发明描述

[0010] 因此下面的本发明任务是提出一种从高沸点烃馏分中除去金属污染物的简单技术和用于进行通过可不使用涉及高潜在风险的物质而应用的简单方法—特别是不使用含水介质—表征的这种脱除的合适工具。

[0011] 根据本发明的解决方法主要产生于表征部分权利要求 1 的特征连同该权利要求的表征部分的特征，其在于——在得到具有低金属含量的烃馏分的方法中，其中烃馏分中的金属以胶态或细分散形式化学键合或分散于烃馏分中，将包含如下组分的脱金属剂加入液体烃馏分中：

[0012] (a) 至少一种至少部分可溶于烃馏分中的硫来源，

[0013] (b) 至少一种至少部分可溶于烃馏分中的碱性化合物，

[0014] 以及在于在加入脱金属剂以后，金属以几乎不溶性沉淀物的形式沉淀并通过机械分离方法分离。

[0015] 本发明的其它有利实施方案产生于从属权利要求。本发明还涉及根据权利要求 2–6 和 10 的脱金属剂。

[0016] 就根据本发明目的的方法的处理而言，待处理的进料烃馏分必须为液体。如果需要的话，必须将蜡状烃，例如作为费托法的产物得到的那些在处理以前熔融。

[0017] 已知金属如镍或钴以其不溶性硫化物的形式从水溶液中沉淀，因此可定量地与无机多金属混合物分离。这需要硫离子 (S^{2-}) 和指定的碱性条件，或更精确地讲 ≥ 8 的 pH (Jander ; Blasius, "Lehrbuch der analytischen und **präparativen** anorganischen Chemie", 第 14 版, Hirzel Verlag, Stuttgart 1995)。令人惊讶的是，显示出镍和钴与金属污染的烃通过作为硫化物沉淀而分离的这一原理可转移至盛行的无水条件。此处对比试验显示出碱性化合物的存在对反应而言是重要的。这容许推断出反应最可能借助形成的中间硫化物和 / 或硫化氢进行。硫来源与游离或结合金属的直接碱催化反应也是可能的。

[0018] 尤其有利的是这一事实：随着镍和钴的脱除，还实现源自载体材料的铝污染物的完全脱除。因此，发现可实现镍和钴与其它金属如铝一起以简单的单步骤方法贫化。所得金属硫化物作为致密沉淀物从反应混合物中沉淀，其可非常容易地通过合适的机械分离方法分离，并可以以该高度浓缩形式送入金属再循环。

[0019] 由二价金属 (Ni、Co) 形成金属硫化物的反应可描述如下：



[0021] 金属离子 硫离子 = 金属 (II) 硫化物

[0022] 根据本发明，为得到沉淀所需的硫化物浓度，必须满足两个要求：

[0023] (a) 存在至少部分地可溶于烃中的碱。实例可以为氨、胺、链烷醇胺、吡啶、铵、𬭸 和锍化合物；原则上至少部分地可溶于待处理的烃相中的其它碱性化合物也是可能的。

[0024] (b) 存在硫来源。硫来源的实例为：有机硫化合物如脲、硫代碳酸酯、二硫代碳酸酯、硫代氨基甲酸酯、二硫代氨基甲酸酯、硫醇、有机二硫化物、有机多硫化物、硫代酰胺；无机硫化合物如气体硫化氢、硫化铵、无机一硫化物、无机二硫化物、无机多硫化物或元素硫。

原则上,在工艺条件下能够产生或提供用于沉淀反应的硫离子和 / 或活性硫原子的任何含硫化合物可用于本发明中。

[0025] 本发明其它优选实施方案

[0026] 在本发明优选实施方案中,元素硫用作硫来源。可将它作为粉末加入待处理烃馏分中,同时搅拌,由此它均匀地溶于烃中。

[0027] 在另一优选实施方案中,本发明方法使用包含硫浸渍的活性炭作为其硫来源的脱金属剂进行。此处有利的是,在所需处理温度下,避免了熔融硫的形成,所述熔融硫可在处理装置的较冷区域中固化并导致这类区域中的结垢或阻塞。作为粉末或作为成型体,例如以压出物的形式加入的硫浸渍的活性炭保留其结构和特性并可容易地借助机械分离方法分离。

[0028] 在本发明方法的另一实施方案中,计划将气体硫化氢作为硫来源加入烃馏分中。

[0029] 根据本发明的含金属的几乎不溶性沉淀物的分离通过机械分离方法,优选通过过滤、沉降、倾析或离心或其组合进行。

[0030] 在本发明方法的另一实施方案中,硫浸渍的活性炭用作脱金属剂,并在加入碱以后,将待处理的烃馏分供入含有该脱金属剂床的固定床反应器,由此将贵金属烃馏分作为产物从固定床反应器中取出。这样,分离含金属的几乎不溶性沉淀物所需的努力降至最小。

[0031] 通过加入含硫脱金属剂,作为产物得到的烃馏分的硫含量与进料烃馏分相比显著提高。取决于意欲用途类型或对产物烃馏分的加工而言,这可能是有利的。其中选择性地生产长链蜡状烃产物的根据费托法的烃合成之后通常是用于产生短链烃如柴油馏分或 0t to 燃料馏分的加氢裂化步骤。就加氢裂化而言,通常使用通过预先的硫处理达到其最终活性的钴 - 钼基催化剂。因此,本发明方法的其它实施方案提供在本发明方法中得到的脱金属烃馏分由于其较高的硫含量而在硫活化催化剂的活化中作为硫给体的用途。

[0032] 根据本发明处理的烃馏分中的较高硫含量不总是可接受的。因此,本发明的另一有利实施方案提供有机硫化合物,优选硫醇,更尤其是三巯基-s-三嗪作为含硫脱金属剂的用途。令人惊讶的是,该组分的使用仅产生与使用基于元素硫的脱金属剂相比,根据本发明处理的烃馏分中硫含量的少量提高。

[0033] 实施方案和数字实施例

[0034] 本发明的其它实施方案、优点和应用选择还产生于实施方案和数字实施例的以下非详尽描述。所有特征单独或以任何组合形成本发明而不管它们被汇总于权利要求或有关权利要求中。

[0035] 实施例 1

[0036] 在 100 °C 下将 1kg 烃混合物(来自费托合成的蜡馏分,其具有约 325ppm(镍 100ppm、钴 25ppm、铝 200ppm;通过 x 射线荧光分析(XRF) 测定,通过 Uniquant2 方法评估) 的总金属含量) 熔融。将 200mg 元素硫粉末以及 1.2g 三乙醇胺加入熔体中。由于强力的搅拌,同时加热至 180 °C,两种物质均匀地分布于液体 HC 相中。然后将混合物加热至 180 °C,同时强力搅拌,并保持该温度 5 分钟。早已从 160 °C 的温度开始,观察到明显的黑棕色,这是由形成的 NiS 和 / 或 CoS 导致的。在停止搅拌方法以后,黑棕色沉淀物非常快地沉降在反应容器的底部。该沉淀物借助折叠过滤器非常容易地与反应混合物分离。滤液的分析显示没有可检测浓度的镍、钴和铝(检测极限 5ppm)。滤液中的硫含量总计约 150ppm。

[0037] 实施例 2

[0038] 将 1kg 具有约 325ppm(镍 100ppm、钴 25ppm、铝 200ppm) 的总金属含量的烃混合物(来自费托合成的蜡馏分)在 100℃下熔融。金属浓度如实施例 1 下所述测定。将 300mg 元素硫以及 3g 三乙醇胺加入熔体中，并由于强力的搅拌，同时加热至 180℃而均匀地分布于液体 HC 相中。其后将混合物加热至 180℃，同时强力搅拌，并保持该温度 5 分钟。也起始于 160℃的温度，观察到黑棕色的明显提高，这是由形成的 NiS 和 / 或 CoS 导致的。在停止搅拌后，黑棕色沉淀物非常快地沉降在反应容器的底部。该沉淀物借助折叠过滤器非常容易地与反应混合物分离。滤液的分析没有显示出任何可检测浓度的镍、钴和铝(检测极限 5ppm)。滤液中的硫含量总计约 250ppm，即它比实施例 1 中的显著更高。这表明可通过相应地加入高于完全金属分离所需的化学计量量的硫来源以使它最佳地适应下游工艺步骤如 Co-Mo 加氢裂化催化剂的硫活化而控制烃产物的硫含量。另一方面以及如果需要的话，烃产物的硫含量可通过相应的计量加入而降至最小值。

[0039] 实施例 3

[0040] 将 1kg 具有约 325ppm(镍 100ppm、钴 25ppm、铝 200ppm) 的总金属含量的烃混合物(来自费托合成的蜡馏分)在 100℃下熔融。将相当于 1000–1500ppm 的硫含量的 10g Desorex HGD2S(1/8 “压出物形式的含有约 10–15% 元素硫的 DONAU CARBON 活性炭产品)，以及 0.5g 三乙醇胺加入熔体中。其后在 30 分钟内将混合物加热至 185℃，同时强力搅拌，并保持该温度 5 分钟。早已从 160℃的温度开始，可观察到通过形成的 NiS 和 / 或 CoS 导致的明显黑棕色。当达到 185℃的温度时，观察到絮凝形式的沉淀物形成。当停止搅拌时，将热反应混合物倒在折叠过滤器上。沉淀物非常容易地通过过滤与反应混合物分离。作为压出物加入混合物中的硫浸渍的活性炭在其特征和结构方面保持完整并在停止搅拌以后沉降在反应容器的底部。滤液的分析显示没有可检测浓度的镍、钴和铝(检测极限 5ppm)。滤液中的硫含量总计约 1,100ppm。

[0041] 实施例 4

[0042] 将 1kg 具有约 325ppm(镍 100ppm、钴 25ppm、铝 200ppm) 的总金属含量的烃混合物(来自费托合成的蜡馏分)在 90℃下熔融。将 200mg 的**TAICROSS[®] TMT**(Evonik Degussa GmbH)，含有 98% 三巯基 -S- 三嗪)加入熔体中。在搅拌期间，粉末制剂起初不溶于熔融蜡中并仅悬浮于该混合物中。固体物质仅在将 2g 三乙醇胺加入反应混合物中以后溶解。这导致液相的明显混浊。其后，将混合物在 90–100℃下搅拌另外 10 分钟。混浊然后可使用折叠过滤器非常容易地与反应混合物分离。滤液的分析不产生可检测浓度的镍和铝(每种情况下的检测极限 :5ppm)。钴浓度总计 5ppm，滤液中的硫含量总计约 50ppm。将滤液在干燥箱中保留 1 小时产生轻微的混浊。重复过滤该试样显示滤液中不能检测到更多的钴。硫含量保持不变。在本文中，金属和硫含量的分析也通过 x 射线荧光分析(XRF) 使用 UNIQUANT2 方法进行。

[0043] 对比试验

[0044] 在相同条件下并以相同的进料烃混合物重复实施例 1 的试验，但不加入三乙醇胺或其它碱。即使加热至 180℃，也不能观察到烃相的颜色变化和沉淀。烃的随后 XRF 分析显示在分析准确度内对三种单独金属以及它们之和而言不变的金属含量。因此，脱金属剂中所含碱是根据本发明的方法的可行性的先决条件。

[0045] 商业适用性

[0046] 就本发明而言, 提供了一种从烃馏分中除去金属污染物的方法, 与现有技术已知的方法相比, 该方法的特征在于它的简单设备和不存在附加的萃取剂, 尤其是不涉及该方法的试剂如水溶液。此外, 有利的是仅使用具有低至中潜在危险的物质并避免使用具有高潜在危险的物质如氟化氢。