

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-504143

(P2004-504143A)

(43) 公表日 平成16年2月12日(2004.2.12)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
B O 1 J 20/34	B O 1 J 20/34	4 G O 6 6
B O 1 J 20/02	B O 1 J 20/02	4 H O 2 9
C 1 O G 25/12	B O 1 J 20/02	B
C 1 O G 29/04	C 1 O G 25/12	
C 1 O G 29/16	C 1 O G 29/04	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 37 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-514070 (P2002-514070)	(71) 出願人	502212589
(86) (22) 出願日	平成13年7月19日 (2001.7.19)		エクソンモービル リサーチ アンド エ
(85) 翻訳文提出日	平成15年1月16日 (2003.1.16)		ンジニアリング カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/022733		アメリカ合衆国, ニュージャージー州 O
(87) 国際公開番号	W02002/008160		8801-0900, アナンデイル, ルー
(87) 国際公開日	平成14年1月31日 (2002.1.31)		ト 22 イースト, 1545, ピー. オ
(31) 優先権主張番号	09/620, 865		ー. ボックス 900
(32) 優先日	平成12年7月21日 (2000.7.21)	(74) 代理人	100106596
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 河備 健二
		(72) 発明者	チェン, ジングアン, ジー.
			アメリカ合衆国, デラウェア州 1970
			7, ホッケシン, デッチェン ドライブ
			321
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 硫化水素収着剤の再生

(57) 【要約】

酸化性及び還元性雰囲気を用いて金属酸化物の脱硫収着剤を再生させる方法。収着剤は、事実上、一元または多元金属でもよく、好ましくはCu、Ni及び/またはCoを含む。必要であれば、二次金属を混入させて再生効率及び/または容量を増大させてもよい。他の添加剤を用いて炭化水素の分解を抑制してもよい。Zn含有収着剤に、Fe、Co、Ni、Mo、またはW触媒もしくは貴金属触媒及びそれらの組合せを配合してもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硫化水素収着剤の再生方法であって、
収着剤金属または金属酸化物の有効量を含有する使用済み硫化水素収着剤を与え、前記金属が Fe、Ni、Cu、Co、及び Zn の少なくとも一種であり、前記硫化水素収着剤が第 1 サイクルの硫化水素吸収容量を規定する硫黄レベルを有するものである工程と、
前記使用済み硫化水素収着剤を酸化させるために有効な条件下で前記使用済み硫化水素収着剤を酸化性雰囲気暴露する工程と、
ガスにとって前記使用済み硫化水素収着剤を再生させるのに有効な条件下、酸化された硫化水素収着剤を再生時間、還元性雰囲気暴露する工程とを含むことを特徴とする方法。 10

【請求項 2】

前記還元性雰囲気が、水素含有ガスによって提供されることを特徴とする、請求項 1 に記載の硫化水素収着剤の再生方法。

【請求項 3】

前記酸化条件の温度が約 200 ～ 約 850 であり、前記還元条件の温度が約 100 ～ 約 700 であることを特徴とする、請求項 1 に記載の硫化水素収着剤の再生方法。

【請求項 4】

前記酸化条件の温度が約 300 ～ 約 600 であり、前記還元条件の温度が約 250 ～ 約 600 であることを特徴とする、請求項 1 に記載の硫化水素収着剤の再生方法。

【請求項 5】

前記使用済み硫化水素収着剤が、元素周期表の第 V I I I 族から選択された貴金属の再生速度増加量を含み、前記再生速度増加量が再生時間を少なくとも約 30 % 低減させることを特徴とする、請求項 1 に記載の硫化水素収着剤の再生方法。 20

【請求項 6】

前記再生速度増加量が、前記硫化水素収着剤の重量に対して約 0.01 重量% ～ 約 10 重量% の範囲であることを特徴とする、請求項 5 に記載の硫化水素収着剤の再生方法。

【請求項 7】

前記再生速度増加量が、前記再生時間を少なくとも約 50 % 低減させることを特徴とする、請求項 5 に記載の硫化水素収着剤の再生方法。

【請求項 8】

前記収着剤金属が水素化分解活性レベルを示し、周期表の第 I B 族、第 I V A 族、又は第 V I A 族の一種以上から選択された少なくとも一種の水素化分解抑制剤の水素化分解抑制量を前記硫化水素収着剤中に混入する工程を更に含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の硫化水素収着剤の再生方法。 30

【請求項 9】

前記水素化分解抑制剤が、
(i) Cu、Ag、Au、Sn、及び Pb の少なくとも一種であり、前記抑制量が、約 1 重量% ～ 約 10 重量% の範囲であるか、

(i i) 少なくとも一種の第 V I A 族の元素であり、前記抑制量が約 0.01 重量% ～ 約 2 重量% の範囲であることを特徴とする、請求項 8 に記載の硫化水素収着剤の再生方法。 40

【請求項 10】

前記金属が亜鉛であり、前記亜鉛の少なくとも一部分が酸化亜鉛として存在していることを特徴とする、請求項 9 に記載の硫化水素収着剤の再生方法。

【請求項 11】

前記収着剤が耐火性無機酸化物上に担持されていることを特徴とする、請求項 1 に記載の硫化水素収着剤の再生方法。

【請求項 12】

前記硫化水素収着剤を、前記酸化性雰囲気暴露した後及び前記還元性雰囲気に暴露する前に不活性または非反応性パージにかける工程を更に含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の硫化水素収着剤の再生方法。 50

【請求項 13】

脱硫方法であって、

(a) 硫黄含有炭化水素ストリームを接触水素化脱硫条件下で触媒系の触媒有効量と接触させ、前記触媒系が、

(i) Mo、W、Fe、Co、Ni、Pt、Pd、Ir、及びRhの少なくとも一種を含有する水素化脱硫触媒、及び

(ii) Fe、Ni、Co、又はCuから選択された少なくとも一種の金属または前記金属の酸化物を含有し、第1サイクルの硫化水素吸収容量を規定する硫黄レベルを有する硫化水素収着剤からなり、前記接触が脱硫生成物及び使用済み硫化水素収着剤を生成する工程と、次いで、

(b) 前記使用済みの硫化水素収着剤を酸化させるために有効な条件下で前記使用済み硫化水素収着剤を酸化性雰囲気に暴露する工程と、

(c) ガスにとって前記使用済み硫化水素収着剤を再生させるのに有効な条件下で、酸化された硫化水素収着剤を還元性雰囲気に暴露する工程とを含むことを特徴とする脱硫方法

10

【請求項 14】

前記還元性雰囲気が、水素含有ガスによって提供されることを特徴とする、請求項 13 に記載の脱硫方法。

【請求項 15】

前記酸化条件の温度が約 200 ～ 約 850 であり、前記還元条件の温度が約 100 ～ 約 700 であることを特徴とする、請求項 13 に記載の脱硫方法。 20

【請求項 16】

前記酸化条件の温度が約 300 ～ 約 600 であり、前記還元条件の温度が約 250 ～ 約 600 であることを特徴とする、請求項 13 に記載の脱硫方法。

【請求項 17】

前記使用済み硫化水素収着剤が、元素の周期表の第 V I I I 族から選択された貴金属の再生速度増加量を含み、前記再生速度増加量が再生時間を少なくとも約 30 % 短縮させることを特徴とする、請求項 13 に記載の脱硫方法。

【請求項 18】

前記再生速度増加量が、前記再生時間を少なくとも約 50 % 短縮させることを特徴とする、請求項 17 に記載の脱硫方法。 30

【請求項 19】

前記再生速度増加量が、前記硫化水素収着剤の重量に対して約 0.01 重量% ～ 約 10 重量% の範囲であることを特徴とする、請求項 17 に記載の脱硫方法。

【請求項 20】

前記収着剤が、水素化分解を抑制するために十分な抑制量で周期表の第 I B 族、第 I V A 族、又は第 V I A 族から選択された少なくとも一種の水素化分解抑制剤を更に含むことを特徴とする、請求項 13 に記載の脱硫方法。

【請求項 21】

前記水素化分解抑制剤が、

(i) Cu、Ag、Au、Sn、及びPbの少なくとも一種であり、前記抑制量が、約 1 重量% ～ 約 10 重量% の範囲であり、または

(ii) 少なくとも一種の第 V I A 族の元素であり、前記抑制量が約 0.01 重量% ～ 約 2 重量% の範囲であることを特徴とする、請求項 20 に記載の脱硫方法。

40

【請求項 22】

前記硫化水素収着剤が、再生された収着剤であることを特徴とする、請求項 13 に記載の脱硫方法。

【請求項 23】

工程 (a)、(b)、及び (c) が連続的に行われることを特徴とする、請求項 22 に記載の脱硫方法。

50

【請求項 24】

前記水素化脱硫触媒及び前記硫化水素収着剤の少なくとも一種が、無機耐火性担体上に担持されることを特徴とする、請求項 13 に記載の脱硫方法。

【請求項 25】

前記硫化水素収着剤の、前記水素化脱硫触媒に対する重量比が、約 0.01 ~ 約 1000 の範囲であることを特徴とする、請求項 13 に記載の脱硫方法。

【請求項 26】

前記水素化脱硫触媒及び前記硫化水素収着剤が分離した粒子の形態であることを特徴とする、請求項 25 に記載の脱硫方法。

【請求項 27】

前記水素化脱硫触媒及び前記硫化水素収着剤が複合粒子の形態であることを特徴とする、請求項 25 に記載の脱硫方法。

【請求項 28】

触媒系が触媒粒子の形態であり、前記硫化水素収着剤が前記水素化脱硫触媒を含浸されることを特徴とする、請求項 25 に記載の脱硫方法。

【請求項 29】

前記硫化水素収着剤が ZnO を含有し、前記水素化脱硫触媒が Fe、Co、Ni、Mo、及び W の少なくとも一種を含有することを特徴とする、請求項 13 に記載の脱硫方法。

【請求項 30】

移動床、気泡床、非流動化移動床、流動層、連続攪拌タンク形反応器、及びスラリー気泡塔の少なくとも一種において運転されることを特徴とする、請求項 13 に記載の脱硫方法。

【請求項 31】

(i) 並流

及び (ii) 向流方式の 1 つで運転される固定床法であって、前記接触水素化脱硫条件が、約 40 ~ 約 500 の温度と、約 100 psig ~ 約 3,000 psig の圧力と、約 50 ~ 約 10,000 SCF/B の処理ガス速度と、約 0.1 ~ 約 100 V/V/Hr の空間速度とを含むことを特徴とする、請求項 30 に記載の脱硫方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

関連出願への相互参照

本出願は、1999年6月7日に提出された米国特許出願第09/326,827号の一部継続出願であり、それは、仮出願第60/024,737号の利益を主張する米国特許第5,925,239号として1999年7月20日に発行され1997年8月22日に提出された米国特許第08/918,641号の一部継続出願である。

【0002】

発明の分野

本発明は、使用済み収着剤を酸化性雰囲気中で処理した後に、還元性雰囲気によって処理することによって金属及び金属硫化物硫化水素収着剤を再生させる方法に関する。収着剤は事実上、一元または多元金属であってもよい。

【0003】

発明の背景

硫黄を原料から除去することは、精製及び石油化学産業の基本的な方法である。硫黄を原料から除去するための 1 つの方法が、水素化脱硫である。水素化脱硫は、Pt、Pd などの貴金属または非貴金属の硫化物、特に Co/Mo 及び Ni/Mo 触媒で、かなり過酷な温度及び圧力で原料中の硫黄を水素と反応させ、硫化水素を形成することを必要とする。水素化脱硫触媒の性能は、硫化水素の存在によって抑制されることがある。反応で生じた硫化水素を除去するために収着剤を使用することにより、水素化脱硫方法全体の有効性が改善される。

【0004】

10

20

30

40

50

硫化水素収着剤の性能は、いろいろな性質に依存する。硫化の熱力学及び速度論が重要なものは明らかであり、その理由は、それらが H_2S の特定の予定レベルで突破(break through)する前に全硫黄容量を決定するからである。他の重要な収着剤の性質には、広範囲の使用における安定性及び再生可能性、再生に必要とされる運転条件の他、下流硫黄回収方法の選択を主に決定する、再生オフガスの組成などがある。

【0005】

何れかの硫化水素収着剤を実際に使用する時の制限条件は、収着剤を再生させる能力である。このような収着剤の範囲及び適用可能性は、処理される硫黄レベル、必要とされる反応器の体積率、使用済み収着剤の除去及び処分に関わる問題への経済的制約条件によって制限される。これらの制約条件は、硫黄収着剤が収着剤材料を再生させる手段で多サイクル運転が可能であれば緩和される。

10

【0006】

発明の概要

本発明は、Fe、Ni、Cu、Co、及びZnの少なくとも一種である金属または金属酸化物を含有する使用済み硫化水素収着剤を与える工程を含む硫化水素収着剤の再生方法を提供する。新鮮な硫化水素収着剤の特性を、第1サイクルの硫化水素吸収容量を規定する硫黄レベルによって決定することができる。使用済み硫化水素収着剤を再生させるために、先ず、前記使用済み硫化水素収着剤が酸化されるのに有効な条件下で再生濃度の酸化性ガスを含むガスに暴露される。次に、酸化された硫化水素収着剤は、使用済み硫化水素収着剤を再生するのに有効な条件下で再生濃度の還元性ガスを含むガスに暴露され、それによって硫黄の有効な再生容量を有する再生収着剤が得られる。

20

【0007】

発明の詳細な説明

本発明は、固体収着剤を再生させるために酸化性雰囲気及び還元性雰囲気の組合せを用いる。酸化性雰囲気は、酸素及び酸素ブレンドを含むが必ずしもそれらに制限されない、使用済み収着剤を酸化できる何れかのガスを含んでもよい。酸化性雰囲気は、例えば、スチーム、二酸化炭素の他、軽質炭化水素、窒素、及びヘリウムなどの不活性希釈剤を含有してもよい。酸素含有ガスは、最も好ましい酸化性ガスである。還元性雰囲気は、水素、一酸化炭素、及びそれらのブレンドを含むが必ずしもそれらに制限されず、収着剤を還元できる何れかのガスを含んでもよいが、水素が好ましい。還元性ガスは、スチーム及び窒素、ヘリウム、及び軽質炭化水素などの不活性ガスを含有することができる。

30

【0008】

1つの実施態様において、使用済み収着剤をその相応する亜硫酸塩または硫酸塩に酸化させるのに有効な条件下で再生濃度の酸化性ガスを含むガスに暴露する。このとき SO_x 種への更なる分解をも生じることがある。好ましい実施態様において、酸化生成物は不活性パージにかけられる。任意のパージの後に、次いで、酸化生成物は、酸化生成物を相応する金属または還元酸化物に転換するために、酸化された使用済み硫化水素収着剤を再生させるのに有効な条件下で再生濃度の還元性ガスを含むガスに暴露され、それにより収着剤を活性状態に再生させ、有効な再生容量を有する再生収着剤を生成する。

【0009】

本発明において再生可能な収着剤は、Fe、Ni、Co、Ag、Sn、Re、Mo、Cu、Pt、Pd又はZnから選択された少なくとも一種の金属または前記金属の酸化物を含む。好ましい実施態様において、金属はFe、Ni、Co、Cu、及びZnの少なくとも一種である。収着剤は、例えば、表面積、細孔容積、及び細孔直径を増大させるために、無機担体材料上に担持してもよい。適した担体材料は、アルミナ、シリカ、ジルコニア、炭素、炭化ケイ素、キーゼルグラー、非晶質及び結晶性シリカアルミナ、シリカ-マグネシア、アルミノホスフェート、ポリア、チタニア、及び酸化亜鉛などを含むが、必ずしもそれらに制限されず、少なくとも一種の無機耐火性担体材料を含有する。好ましい担体材料には、アルミナ、ジルコニア、及びシリカなどが挙げられる。金属または金属酸化物が、本技術分野で既知な従来の技術によって、これらの担体上に充填されてもよい。適した

40

50

担持金属及び金属酸化物ベースの再生可能な硫黄吸着剤の非制限的な例には、 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 Co/SiO_2 、 Co/TiO_2 、 Co/ZrO_2 、 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 Ni/SiO_2 、 Ni/ZrO_2 、 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 Cu/SiO_2 、 Cu/ZrO_2 、 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 Fe/SiO_2 、 Fe/ZrO_2 、 $\text{Co}/\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}/\text{Cu}/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Ni}/\text{Cu}/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Ni}/\text{Cu}/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Co}/\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}/\text{Pd}/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Co}/\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ni}/\text{Sn}/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 ZnO/SiO_2 、 Co/ZnO 、 Mo/ZnO 、 Ni/ZnO 、 $\text{Co}/\text{Mo}/\text{ZnO}$ 、 $\text{Ni}/\text{Mo}/\text{ZnO}$ 、 Pt/ZnO 、 Pd/ZnO 、 $\text{Pt}/\text{Pd}/\text{ZnO}$ などがあるが、必ずしもそれらに制限されない。吸着剤は、ラネー金属、重質塊状金属 (ponderous metals)、リッケ金属、又は金属スポンジなど、微細スケルトン金属 (finely divided skeleton metal) を含むが、必ずしもそれらに制限されず、バルク金属酸化物またはバルク金属として使用してもよい。

10

20

30

40

50

【0010】

このような技術には、初期湿潤による含浸、過剰な含浸媒体からの吸収、及びイオン交換などがある。好ましい実施態様において、再生可能な吸着剤は、金属ハロゲン化物、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、カルボキシル酸塩等の水溶液を用いた従来の含浸技術によって調製される。金属または金属酸化物の充填量は、1 サイクル当たりに吸収される硫黄の量、サイクル回数、及び再生方法条件と機器 (ハードウェア) によって変化することがある。約 2 重量% ~ 約 80 重量% の金属充填量が好ましく、3 重量% ~ 約 60 重量% がより好ましく、約 5 重量% ~ 約 50 重量% が最も好ましい。

【0011】

担体上に含浸した後、吸着剤は一般に、乾燥、焼成、及び還元される。後者は、好みにより、*ex situ* または *in situ* のどちらで行われてもよい。再生可能な硫化水素吸着剤は、単一金属または 2 種以上の金属を含んでもよい。特定の金属の組合せが、単独の金属の使用よりも改善された容量、再生可能性、及び操作性を提供する。二元及び多元金属吸着剤については、同様な範囲が各成分に適用されるが、一金属の充填量が他の金属の充填量より多いか少ない充填でバランスがとれているか、または片寄っていてもよい。

【0012】

いくつかの吸着剤、特に Fe 、 Co 、又は Ni を含有する吸着剤は、水素化分解に対して活性なことがある。必要ならば、水素化分解活性が、周期表の第 I B 族、第 I V A 族、又は第 I V A 族の元素の一種以上から選択された少なくとも 1 つの水素化分解抑制剤を混入して抑制してもよい。本明細書中で用いた元素の周期表は、「メルク インデックス、第 12 版」、メルク社、1996 年、の内側表紙にある。水素化分解抑制剤を第 I B 族又は第 I V A 族の元素から選択すれば、好ましくは、 Cu 、 Ag 、 Au 、 Sn 、及び Pb の少なくとも一種であり、吸着剤の重量に対して、約 1 重量% ~ 約 10 重量%、好ましくは 2 重量% ~ 約 6 重量% の量で存在してもよい。最も好ましい元素は Cu である。水素化分解抑制剤が少なくとも一種の第 V I A 族の元素であれば、それは吸着剤の重量に対して約 0.01 重量% ~ 約 2 重量% の範囲であつてもよい。硫黄は、最も好ましい第 V I A 族の元素である。必要であれば、水素化分解抑制剤を含浸など従来の技術を用いて、吸着剤金属と同時にまたは順次混入する。

【0013】

必要であれば、液相または気相条件下で未使用吸着剤を硫黄源に暴露することによって予備硫化を行ってもよい。予備硫化生成物中の硫黄レベルは、約 0.01 ~ 約 1.0 重量%、好ましくは約 0.02 ~ 約 0.7 重量%、最も好ましくは約 0.02 ~ 約 0.5 重量% である。代わりに、吸着剤好ましくは未使用の吸着剤を含浸条件下で約 1 ~ 約 10 % の硫酸の稀釈水溶液に暴露して、硫黄が混入される。

【0014】

硫黄吸着剤をその初期の活性状態に回復させるのに必要な酸化または還元反応を触媒する

薬剤を含有することで、金属収着剤の再生が促進される。この再生の時間を少なくとも約 30%、より好ましくは少なくとも約 50% 低減させることができる。このような薬剤には、周期表の第 V I I I 族の貴金属、好ましくは I r、P t、P d、及び R h の少なくとも一種が挙げられるが、必ずしもこれらに制限されない。これら金属の少なくとも一種を約 0.01 重量% ~ 約 10 重量% 添加することにより、例えば、再生時間を減少させ、再生温度を低下させて収着剤を再生可能とする利益がある。もちろん、収着剤の金属が貴金属だけであれば、付加的な貴金属を添加する必要はない。C o - N i の二元金属収着剤は一般に、相応する N i だけの収着剤よりも完全な再生をもたらす。

【0015】

最初に収着剤を酸化性雰囲気中で処理して再生するには、可燃性有機化合物の初期置換が必要となることがある。これらの可燃性有機化合物は、窒素、二酸化炭素、一酸化炭素、及びヘリウムを含むが、必ずしもそれらに制限されず、適切な不活性ガスによって置換される。その後、使用済み収着剤は、収着剤に結合した金属硫化物を金属亜硫酸塩または硫酸塩に、そして最後に金属酸化物に酸化するために有効な条件下で酸化性雰囲気中に暴露される。代表的な酸化温度は、約 200 ~ 約 850、好ましくは約 300 ~ 約 600、最も好ましくは約 325 ~ 約 500 の範囲である。その酸化方法は、生成物の品質改善に関して所期の目的に見合っており、本発明を一般的または連続反応器アッセンブリ内で組み合わせる何れかの下流方法に適切な広範の温度及び圧力にわたって実施可能である。収着剤の毎時 1 ポンド当たり約 10 ~ 約 2,000 標準立方フィート (S C F / h r / l b)、好ましくは収着剤の 20 ~ 約 1500 S C F / h r / l b、より好ましくは収着剤の約 100 ~ 約 1000 S C F / h r / l b の気流速度で、運転圧力は、約 0 ~ 約 3,000 p s i g、好ましくは約 50 ~ 約 1000 p s i g であってもよい。

10

20

【0016】

適した酸化性ガスは、酸素の他、スチーム、二酸化炭素などの 1 種以上の希釈剤、窒素及びヘリウムなどの不活性ガスを含有しうる酸素ブレンドである。酸化性ガスが硫黄を含まないか、または実質的に硫黄を含まないことが好ましく、後者は、現在使用されている従来の技術によって達成可能である。酸化性ガスは概して、約 1% ~ 約 50% の酸素、好ましくは約 5% ~ 約 30% の酸素、より好ましくは約 10% ~ 約 20% の酸素を含有し、何れの場合も残部は不活性物である。

【0017】

使用済み収着剤を、最初に酸化性雰囲気及び任意の不活性パージに暴露した後、次いで還元性雰囲気中に暴露する。還元性雰囲気条件は、収着剤を硫化水素の吸収に対して活性状態まで還元するのに有効である。代表的な還元性雰囲気中の温度は、約 100 ~ 約 700 であり、好ましくは約 250 ~ 約 600、最も好ましくは約 275 ~ 約 550 である。還元方法は、一般的または連続反応器装置のどちらかで再利用するために、収着剤の H₂S 吸収容量の少なくとも一部分を回復させる所期の目的に見合った広範囲の温度及び圧力で実施可能である。収着剤の約 10 ~ 約 2,000 S C F / h r / l b、好ましくは収着剤の約 20 ~ 約 1500 S C F / h r / l b、より好ましくは収着剤の約 100 ~ 約 1000 S C F / h r / l b の H₂ ガス速度で、運転圧力は、約 0 ~ 約 3000 p s i g、好ましくは約 50 ~ 約 1000 p s i g であってもよい。

30

40

【0018】

水素が還元性雰囲気中に存在してもよいが（好ましくは存在する）、高純度で供給されるか、精製または化学処理環境で行われるように他の受動的または不活性ガスと混合してもよい。水素ストリームは、本質的に硫黄を含まないことが好ましいが、後者は、従来の技術によって達成可能である。再生ストリームは、約 50% ~ 約 100% の水素、好ましくは約 70 ~ 約 100% の水素、より好ましくは約 80 ~ 約 100% の水素を含有し、何れも残部は不活性であるか軽質炭化水素ガスで飽和している。

【0019】

再生可能な硫化水素収着剤にとって望ましい性質には、例えば、多サイクル吸収再生シーケンスで硫化水素を吸収する容量、再生可能性、及び両方の品質の保持などがある。所与

50

の収着剤の容量、及び再生可能性の両方が約 100% に近づくことが好ましいが、このレベルは、有効で再生可能な収着剤の必要条件ではないと理解される。全ての方法の目的に適正且つ両立できる再生の周期数を可能にする容量及び再生可能性が許容範囲内で適当である。この条件を念頭に置くと、「有効な再生容量」は、約 5% ~ 約 100%、好ましくは第 1 サイクルの容量の約 10% ~ 約 100%、最も好ましくは第 1 サイクルの容量の約 20% ~ 約 100% である。「第 1 サイクルの容量」は、新鮮または「未使用」収着剤材料の収着容量を指す。

【0020】

好ましい実施態様において、収着剤は、蒸留物及びナフサの水素化脱硫 (HDS) 方法に用いられ、好ましくは米国特許第 5,925,239 号、第 5,928,498 号、及び第 5,935,420 号 (全てその内容を本願明細書に引用したものとする) に記載された方法の 1 つに用いられる。代表的な水素化脱硫条件の温度は、約 40 ~ 約 500 (104 ~ 930 °F)、好ましくは約 200 ~ 約 450 (390 ~ 840 °F)、より好ましくは約 225 ~ 約 400 (437 ~ 750 °F) である。運転圧力は、約 50 ~ 約 3000 psig、好ましくは 50 ~ 約 1200 psig、より好ましくは 100 ~ 約 800 psig であり、ガス速度は、約 50 ~ 約 10,000 SCF/B、好ましくは約 100 ~ 約 7500 SCF/B、より好ましくは 500 ~ 約 5000 SCF/B である。液体毎時空間速度は、約 0.1 ~ 約 100 V/V/Hr、好ましくは約 0.3 ~ 約 40 V/V/Hr、より好ましくは約 0.5 ~ 約 30 V/V/Hr の範囲で変化させることができる。液体毎時空間速度は、1 時間につき、触媒容積当たりの供給原料の容積に基づいている。

【0021】

本発明を実施するのに、いろいろな収着剤の床構成を用いてもよい。適切な床構成の例には、泡状層、並流または向流方式で運転される固定層、非流動化移動層、流動床、または連続攪拌タンク形反応器 (「CSTR」) 内の HDS 触媒及び収着剤のスラリー、またはスラリー気泡塔などがあるが、必ずしもこれらに制限されない。流動床は、収着剤の連続再生が必要とされる方法と関連させると有利なことがある。更に、触媒及び収着剤の分離領域を有するフロー-スルー、流動床技術は、収着剤粒子を再生させるのに有用なことがある。前記方法は、液相、気相または混合相条件下で運転できる。HDS 触媒及び収着剤は、分離した粒子、HDS 触媒及び収着剤の複合体、収着剤上に含浸された HDS 触媒でもよい。しかしながら、HDS 触媒が収着剤を還元する間に存在するように収着剤及び HDS 触媒を配列すると、HDS 触媒の望ましくない脱硫が生じることがある。このような場合、収着剤の還元条件を調節して HDS 触媒脱硫の影響を減ずるか、または再利用の前に HDS 触媒を再硫化工程にかけるか、貴金属 HDS 触媒など硫化を必要としない HDS 触媒の使用が望ましいことがある。代わりに HDS 触媒は、硫黄含有炭化水素供給原料に暴露するときに再硫化してもよい。

【0022】

固定床構成は、並流及び向流方式のどちらかで運転でき、すなわち、水素含有処理ガスを、硫黄含有供給原料と同じ方向または反対方向に HDS 触媒上に流動させる。別の実施態様において、水素含有処理ガスが「単流 (once through)」配列で使用され、従って再循環させられない。硫黄含有供給原料、処理ガス、及び HDS 触媒との接触を増大させることが望ましいか、 H_2S ストリッピングの増大が有益であれば、向流 HDS 配列が好ましい。

【0023】

当業界において、HDS 触媒及び硫化水素収着剤の床構成の選択が、特に前記方法を 1 つ以上の後続の方法と統合するとき、または生成物の品質の選択性において、別の態様に対して有利にはたらくとき、全方法の目的に依存することが知られている。しかしながら、収着剤は HDS 触媒よりも上流に置かれることが好ましい。

【0024】

好ましい実施態様は、新鮮な収着剤が設置されている間に、使用済み収着剤の再生が可能

に設計されたスイング反応器を有する積層床構成を用いる。積層床構成において、HDS触媒を収着剤の上方及び上流に積層する。積層床は一般的な反応器を占有するか、HDS触媒が、収着剤を保有する反応器の上流にある別個の反応器を占有してもよい。HDS触媒及び収着剤が異なる反応器温度を必要とするときには、この専用の反応器シーケンスが好ましい。

【0025】

別の実施態様では、収着剤及びHDS触媒は混合床構成で用いられる。この構成において、HDS触媒の粒子は、収着剤の粒子と十分に混合される。積層床及び混合床構成の両方において、2成分すなわちHDS触媒と収着剤は、類似または同一の形状及び大きさを共有してもよく、または1つの成分の粒子が、例えば、形状、密度、及び/または大きさに

10

【0026】

更に別の実施態様では、2成分と一緒にブレンドし、HDS触媒及び収着剤の両方を一体化して複合粒子を形成する。例えば、アルミナHDS触媒上の微細粉末Ptを再生可能な収着剤と均一にブレンドし、その混合物を一般的な触媒粒子に形成する。または、再生可能な収着剤を担体中に一体化してもよく、Ptを例えばアルミナなどの収着剤含有担体上に含浸してもよい。

【0027】

別の2成分構成では、アルミナ担体は、HDS金属及び一般的なベースの収着剤とともに含浸する。両方の金属を触媒粒子の全体に均一に分散させてもよく、高収着剤またはHDSがリム状または卵殻状にリッチな領域を形成するために、収着剤及び/またはHDS成分を粒子の外側に優先的に堆積させてもよい。

20

【0028】

好ましい実施態様では、ZnO収着剤は、Fe、Co、Ni、Mo、またはW触媒、貴金属触媒、或いはそれらの結合と組み合わされる。触媒及び収着剤と一緒にブレンドして複合粒子を形成するか、触媒をZnO収着剤上に担持してもよい。ZnO収着剤は、例えば、表面積、細孔容積、細孔直径、強度及び/または耐摩耗性を増大させるために無機担体材料に担持してもよい。

【0029】

3成分床構成もまた用いることができる。混合/積層で示される1つの実施態様において、混合HDS触媒/収着剤床は、単一HDS/水素化触媒の上流に配置される。積層/積層/積層構成として周知の別の実施態様において、3成分は、HDS触媒/収着剤/HDS触媒のように上部から下部まで積層し、堆積される。1つの実施態様において、3成分系が一般的な反応器を占有してもよい。別の実施態様において、HDS触媒/収着剤が混合または積層構成で主反応器を占有し、HDS触媒が末端反応器を占有する2反応器システムで3成分系を用いてもよい。この配列は、異なったプロセス条件、特に温度で2つの反応器区域の運転を可能にし、選択性及び生成物の品質などのプロセスパラメータの制御の柔軟性を与える。

30

【0030】

床の組成は、構成に依存せず、本発明が適用される特定または統合化プロセスによって変化してもよい。収着剤の容量が制限されれば、床の組成は、前記プロセスで予想される寿命、またはサイクルと合致していなければならない。そして次に、これらのパラメータは、加工される供給原料の収着剤含有量及び望ましい脱硫度に敏感である。これらの理由により、床の組成は柔軟性があり、可変的であり、ある適用に最適な床組成物が別の適用に十分には役立たないことがある。概して、収着剤の水素化脱硫触媒に対する重量比は、約0.01~約1000、好ましくは、約0.5~約40、より好ましくは、約0.7~約30の範囲であってもよい。3成分構成については、説明した範囲が混合/積層配列の混合領域に適用され、積層/積層/積層設計における最初の2つの領域に適用される。これらの2つのアレイで最終領域にある水素化脱硫触媒は、概して、上流領域の結合ウエイト

40

50

組成物と同じかそれ以下の重量比で存在している。

【0031】

前記方法は、例えば、いろいろな燃料、潤滑油、及び化学物質を適用するための独立型 (stand-alone) プロセスとして用いてもよい。代わりに、前記方法は、組み合わせない単独プロセスに対して生成物及び方法の利点と改善をもたらすように、他のプロセスと組合せて統合してもよい。以下の実施態様は、本発明の方法の使用を説明するものであり、それらを制限するものではない。

【0032】

燃料プロセスに関する方法には、ガソリン範囲の供給原料及び生成物ストリームの脱硫、留出物ストリームの脱硫、第2段プロセスへの再循環に先行する FCC ストリームの脱硫、水素化分解供給原料の脱硫、選択的な開環による多環芳香族の転換、芳香族の飽和、水素異性化、天然、合成及び再循環ガスストリームから及びフィールド凝縮物ストリームから硫黄の除去などがある。潤滑剤の製造に関する方法には、水素化分解、中程度の仕上処理による生成物の品質改善、触媒コストを減少させ、及び/またはサービス因子を拡大するホワイト油方法の最適化などがある。化学的処理に関する方法には、環境によくないニッケルをベースとする水素処理の代用、各種分解方法によるオレフィン製造用及びオキシ官能化 (oxyfunctionalization) 方法による酸素化物を製造するための高品質原料の調製、溶剤及びポリマーグレードオレフィン及び芳香族化合物の製造などがある。

10

【0033】

この発明は、特に指示しない限り、以下の実験条件を用いる実施例によって示されるが、それらに制限されない。

20

【0034】

一般的な条件

Cahn TG 121 熱比重アナライザ (Thermogravimetric Analyzer) を用いて、名目上等価な各々の収着剤を投入して硫化水素収着剤の容量及び再生可能性を評価した。候補の収着剤を、前記アナライザ内に設置する前に3時間、400 の空气中で初めに焼成した。収着剤を水素中で500 で1時間加熱し、次に、325 に冷却し、 H_2 中に1000 ppm の H_2S を含有するガスブレンドに2時間暴露し、その間、 H_2S の吸収に対応した重量増加を記録した。使用済み収着剤を引き続いて様々な温度に加熱し、流通する空気に暴露して硫化物を硫酸塩に酸化した。次に、酸化された収着剤を500 以下で1時間、 H_2 に暴露し、その間に H_2S が脱着し収着剤が再生するのを観測した。多サイクル試験では、反復的な吸収再生サイクルをシミュレートするために、このシーケンスを記載したように繰り返した。

30

【0035】

収着剤は、金属硝酸塩の水溶液でいろいろな担体材料を初期湿潤、含浸することによって調製した。押出物を24時間、120 の真空下で空気乾燥させた。流通空気中での力焼を、小型の触媒予備処理装置内またはこの機能専用の熱比重装置内で行った。両方のケースで、力焼は3時間400で行った。実施例のすべての収着剤組成物は、担体上の公称重量%の金属である。

40

【0036】

実施例 1

水素中での金属硫酸塩の分解温度を、TGA 装置内で測定した。結果を以下の表に示す。

【0037】

【表 1】

<u>金属硫酸塩</u>	<u>分解温度、℃</u>
CuSO_4	185
NiSO_4	335
CoSO_4	420
FeSO_4	440
MnSO_4	>500

10

【0038】

これらの温度は、金属硫化物を相応する硫酸塩に酸化した後に還元することにより、硫化水素との反応によって金属硫化物に再転換するために、金属の活性形態が回復することを示す。Mnを例外として、上記の金属ベースの収着剤は、500以下の温度を用いる酸化還元シーケンスで再生可能である。

【0039】

実施例 I I

20%の Cu/ZrO_2 収着剤を、実施例 I に記載したように H_2 中の H_2S に暴露した。収着剤には4.01%の重量増加があった。使用済み収着剤を約1時間、325で100ml/分の流通空気中で加熱し、その後に、325で100のml/分の流通水素中で還元した。再生された Cu/ZrO_2 を第2サイクルの設備内で試験すると、3.62重量%の重量増加があり、約90%の収着剤の再生効率であった。

20

【0040】

実施例 I I I

実施例 I I の手順を、10%の Co/SiO_2 収着剤を用いて繰り返した。実施例 I I の再生条件では収着剤を再活性化できなかった。

【0041】

実施例 I V

実施例 I I I の収着剤を、500で100ml/分の流通空気に約1時間暴露し、その後に、500で100ml/分の流通水素中で還元した。収着剤は、約100%の容量まで再生された。

30

【0042】

実施例 V

実施例 I V の手順を、 Fe/ZrO_2 収着剤を用いて繰り返した。初期サイクルの重量増加は5.6重量%であった。使用済み収着剤を450で実施例 I V と同様に再生させた。第2サイクルの重量増加は4.2重量%であり、74%の再生効率をもたらした。

【0043】

当業者は、本発明の精神及び範囲から外れることなく多くの改良を行えることが理解されるであろう。本明細書に記載した実施態様は、説明だけを意図するものであり、本発明が制限されるべきではなく、本発明は特許請求の範囲によって規定される。

40

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
31 January 2002 (31.01.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/08160 A1(51) International Patent Classification: C07C 7/12.
B01J 20/34, 38/04, 38/10, 38/12, C10G 45/04, 45/06,
45A08, 45/10Billerica City, MA 01842-1682 (US); VAUGHAN, David,
Evan, William, 528 Billcrest Avenue, State College, PA
16803 (US).

(21) International Application Number: PCT/US01/22734

(74) Agents: HUGHES, Gerard, J. et al., ExxonMobil Re-
search and Engineering Company, P.O. Box 900, Annan-
dale, NJ 08801 (US).

(22) International Filing Date: 19 July 2001 (19.07.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(36) Priority Data: 09/620,865 21 July 2000 (21.07.2000) US

(81) Designated States (national): AE, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, GB, GR, HU, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LS, LR, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, NZ, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, SM, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.(71) Applicant: EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGI-
NEERING COMPANY (US/US), P.O. Box 900, 1543
Route 22 East, Annandale, NJ 08801 (US).(84) Designated States (regional): AR(IPC) patent (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian
patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European
patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE,
IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).Published:
— with international search reportFor two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.(72) Inventors: CHEN, Jinguang, G., 321 Dejen Drive,
Hockessin, DE 19707 (US); BROWN, Leo, Dale, 3931
Wildflower Road, Baton Rouge, LA 70817 (US); BAIRD,
William, Chalmers, Jr., 13343 Highland Road, Baton
Rouge, LA 70810 (US); MCVICKER, Gary, Bruce,
65 Main Street, P.O. Box 427, Calton, NJ 07830 (US);
ELLIS, Edward, Stanley, 9295 Lower Side Drive #224,
Fairfax, VA 22031 (US); FOUVILLE, Michele, Sue,
7222 Wickham Drive, Baton Rouge, LA 70808 (US);
KLEIN, Darryl, Patrick, 10252 Wetherburn Road,

(54) Title: REGENERATION OF HYDROGEN SULFIDE SORBENTS

(57) Abstract: A process to regenerate metal oxide desulfurization sorbents using an oxidizing and reducing atmosphere. The sorbents may be mono- or multi-metallic in nature, and preferably comprise Cu, Ni and/or Co. If desired, secondary metals may be incorporated to increase regeneration efficiency and/or capacity. Other additives may be used to suppress hydrocarbon cracking. A sorbent containing Zn may be combined with an Fe, Co, Ni, Mo, or W catalyst or a noble metal catalyst and combinations thereof.

WO 02/08160 A1

WO 02/08160

PCT/US01/22733

REGENERATION OF HYDROGEN SULFIDE SORBENTS**CROSS REFERENCE TO RELATED APPLICATIONS**

- 5 The present application is a continuation-in-part of USSN 09/326,827, filed June 7, 1999, which is a continuation-in-part of USSN 08/918,641, filed August 22, 1997, issued July 20, 1999 as U.S. Patent No. 5,925,239, which claims the benefit of Provisional Application SN 60/024,737.

10 **FIELD OF THE INVENTION**

- [0001] The invention relates to methods for regenerating metal and metal oxide hydrogen sulfide sorbents by treating the spent sorbents with an oxidizing atmosphere following by a reducing atmosphere. The sorbents may be mono- or
15 multi-metallic in nature.

BACKGROUND OF THE INVENTION

- [0002] The removal of sulfur from feedstocks is a fundamental process of the refining and petrochemical industries. One process for removing sulfur from a feedstock is hydrodesulfurization. Hydrodesulfurization involves the reaction of sulfur in the feedstock with hydrogen over noble metals, such as Pt, Pd, or non-noble metal sulfides, especially Co/Mo and Ni/Mo catalysts, at fairly severe temperatures and pressures to form hydrogen sulfide. The
20 performance of the hydrodesulfurization catalysts can be inhibited by the presence of hydrogen sulfide. The use of sorbents to remove the hydrogen sulfide produced during the reaction improves the effectiveness of the overall hydrodesulfurization process.

[0003] The performance of a hydrogen sulfide sorbent depends on a variety of properties. Thermodynamics and kinetics of sulfidation clearly are important, because they determine the overall sulfur capacity before breakthrough at some predetermined level of H_2S . Other important sorbent properties include stability and regenerability in extended use, the operating conditions required for regeneration, and the composition of the regeneration off-gas, which largely determines the choice of a downstream sulfur recovery process.

10 [0004] A practical limitation on the use of any hydrogen sulfide sorbent is the ability to regenerate the sorbent. The scope and applicability of such sorbents is limited by economic constraints relating to the level of sulfur being processed, the reactor volumetrics required, and issues pertaining to removal and disposal of the spent sorbent. These limitations are relieved if the sulfur
15 sorbent is capable of multicycle operation made possible by a means for regenerating the sorbent material.

SUMMARY OF THE INVENTION

20 [0005] The present invention provides a process for regenerating a hydrogen sulfide sorbent comprising providing a spent hydrogen sulfide sorbent containing metal or metal oxide wherein the metal is at least one of Fe, Ni, Cu, Co, and Zn. Fresh hydrogen sulfide sorbent may be characterized by a level of sulfur defining a first cycle capacity for absorbing hydrogen sulfide. The spent hydrogen sulfide
25 sorbent may be regenerated by first exposing it to a gas comprising a regenerating concentration of an oxidizing gas under conditions effective to oxidize said spent hydrogen sulfide sorbent. The oxidized hydrogen sulfide sorbent is then exposed to a gas comprising a regenerating concentration of a reducing gas under conditions effective for the gas to regenerate the spent hydrogen sulfide sorbent, thereby

producing a regenerated sorbent having an effective regenerated capacity for sulfur.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

5 [0006] The present invention uses a combination of an oxidizing atmosphere and a reducing atmosphere to regenerate solid sorbents. The oxidizing atmosphere may comprise any gas capable of oxidizing the spent sorbent, including but not necessarily limited to oxygen and oxygen blends. The oxidizing atmosphere may also contain, for example, steam, carbon dioxide, and inert diluents such as light
10 hydrocarbons, nitrogen, and helium. An oxygen-containing gas is the most preferred oxidizing gas. The reducing atmosphere may comprise any gas capable of reducing the sorbent, including but not necessarily limited to hydrogen, carbon monoxide, and blends thereof. Hydrogen is preferred. The reducing gas may also contain steam and inert gases such as nitrogen, helium, and light hydrocarbons.

15 [0007] In one embodiment, a spent sorbent is exposed to a gas comprising a regenerating concentration of an oxidizing gas under conditions effective to oxidize the spent sorbent to its corresponding sulfite or sulfate. Further decomposition to SO_x species may also occur. In a preferred embodiment, the oxidized products are
20 exposed to an inert purge. Following the optional purge, the oxidized products are then exposed to a gas comprising a regenerating concentration of a reducing gas under conditions effective to regenerate the oxidized spent hydrogen sulfide sorbent in order to convert the oxidized products to the corresponding metal or reduced oxide, which regenerates the sorbent to an active state, producing a regenerated
25 sorbent having an effective regenerated capacity.

[0008] The regenerable sorbents of the present invention comprise at least one metal or oxide of the metal, the metal(s) being selected from Fe, Ni, Co, Ag, Sn, Re, Mo, Cu, Pt, Pd and Zn. In a preferred embodiment, the metal is at least one of Fe,

- Ni, Co, Cu, and Zn. The sorbent may be supported on an inorganic support material in order to, for example, increase surface area, pore volume, and pore diameter. Suitable support materials contain at least one inorganic refractory support materials including, but not necessarily limited to, alumina, silica, zirconia, carbon, silicon carbide, kieselguhr, amorphous and crystalline silica-aluminas, silica-magnesias, aluminophosphates, boria, titania, and zinc oxide. Preferred support materials include alumina, zirconia, and silica. The metal(s) or metal oxide(s) may be loaded onto these supports by conventional techniques known in the art. Non-limiting examples of suitable supported metal and metal oxide based regenerable sulfur sorbents include, but are not necessarily limited to: Co/Al₂O₃; Co/SiO₂; Co/TiO₂; Co/ZrO₂; Ni/Al₂O₃; Ni/SiO₂; Ni/ZrO₂; Cu/Al₂O₃; Cu/SiO₂; Cu/ZrO₂; Fe/Al₂O₃; Fe/SiO₂; Fe/ZrO₂; Co/Cu/Al₂O₃; Co/Cu/SiO₂; Ni/Cu/SiO₂; Ni/Cu/ZrO₂; Co/Pt/Al₂O₃; Co/Pd/SiO₂; Co/Sn/Al₂O₃; Ni/Sn/SiO₂; Zn/Al₂O₃; ZnO/SiO₂; Co/ZnO; Mo/ZnO; Ni/ZnO; Co/Mo/ZnO; Ni/Mo/ZnO; Pt/ZnO; Pd/ZnO; Pt/Pd/ZnO. The sorbent may also be employed as a bulk metal oxide or as a bulk metal, including but not necessarily limited to, a finely divided skeleton metal, including Raney metals, ponderous metals, Rieke metals, and metal sponges.
- [0009] Such techniques include impregnation by incipient wetness, adsorption from excess impregnating medium, and ion exchange. In a preferred embodiment, the regenerable sorbents are prepared by conventional impregnation techniques using aqueous solutions of metal halides, oxides, hydroxides, carbonates, nitrates, nitrites, sulfates, sulfites, carboxylates and the like. The metal or metal oxide loadings may vary with the quantity of sulfur to be adsorbed per cycle, the cycle frequency, and the regeneration process conditions and hardware. Metal loadings of from about 2 wt.% to about 80 wt.% are preferred, from about 3 wt.% to about 60 wt.% are more preferred, and from about 5 wt.% to about 50 wt.% are most preferred.

[0010] After impregnation onto a support, the sorbent typically is dried, calcined, and reduced; the latter either may be conducted *ex situ* or *in situ*, as preferred. The regenerable hydrogen sulfur sorbent may comprise a single metal or two or more metals. Certain metal combinations offer improved capacity, regenerability, and operability over the use of the individual metals. For bi- and polymetallic sorbents, similar ranges apply to each component; however, the loading may be either balanced or unbalanced, with the loading of one metal being greater than or less than the other.

[0011] Some sorbents, particularly those containing Fe, Co, and Ni, may be active for hydrocracking. If desired, the hydrocracking activity may be suppressed by incorporating at least one hydrocracking suppressor selected from one or more of the Group IB, Group IVA, and Group VIA elements of the Periodic Table. The Periodic Table of the Elements used herein appears on the inside front cover of the Merck Index, Twelfth Edition, Merck & Co., 1996. When the hydrocracking suppressor is selected from Group IB and Group IVA elements, it is preferably at least one of Cu, Ag, Au, Sn, and Pb, and may be present in an amount ranging from about 1 wt.% to about 10 wt.%, preferably from about 2 wt.% to about 6 wt.%, based on the weight of the sorbent. The most preferred element is Cu. When the hydrocracking suppressor is at least one Group VIA element, then it may be in a range of about 0.01 wt.% to about 2 wt.%, based on the weight of the sorbent. Sulfur is the most preferred Group VIA element. Where desired, the hydrocracking suppressor is incorporated either at the same time as the sorbent metal or sequentially, also using conventional techniques, such as impregnation.

[0012] If desired, presulfiding may be accomplished by exposing the virgin sorbent to a sulfur source under liquid or gas phase conditions. Sulfur levels in the presulfided product are from about 0.01 to about 1.0 wt.%, preferably from about

WO 02/08160

6

PCT/US01/22733

0.02 to about 0.7 wt %, most preferably from about 0.02 to about 0.5 wt %.

Alternately, sulfur is incorporated by exposing the sorbent, preferably a virgin sorbent, to a dilute aqueous solution of from about 1 to about 10% sulfuric acid under impregnation conditions.

5

[0013] Regeneration of the metal sorbent is facilitated by including an agent that catalyzes the oxidation or reduction reaction required to restore the sulfur sorbent to its initial, active condition. This period of regeneration can be reduced by at least about 30%, more preferably at least about 50%. Such agents include, but are not necessarily limited to the noble metals of Group VIII of the Periodic Table of the Elements, preferably at least one of Ir, Pt, Pd, and Rh. The addition of from about 0.01 wt % to about 10 wt % of at least one of these metals benefits regenerability of the sorbent by decreasing, for example, the regeneration period and decreasing the regeneration temperature. Of course, if the metal(s) of the sorbent are only noble metal(s) then no additional noble metal needs to be added. Co-Ni bimetallic sorbents typically experience more complete regeneration than the corresponding Ni only sorbent.

[0014] Regeneration of the sorbent by first treating it with an oxidizing atmosphere may require the initial displacement of combustible organics. These combustible organics are displaced by suitable inert gases including but not necessarily limited to nitrogen, carbon dioxide, carbon monoxide, and helium. Thereafter, the spent sorbent is exposed to an oxidizing atmosphere under conditions effective to oxidize the metal sulfide bound to the sorbent to a metal sulfite or sulfate and ultimately to a metal oxide. Typical oxidation temperatures range from about 200°C to about 850°C, preferably from about 300°C to about 600°C, most preferably from about 325°C to about 500°C. The oxidation process is operable over a range of temperatures and pressures consistent with the intended objectives in terms of product quality improvement and consistent with any

20
25

WO 02/08160

7

PCT/US01/22733

downstream process with which this invention is combined in either a common or sequential reactor assembly. Operating pressure may be from about 0 to about 3,000 psig, preferably about 50 to about 1000 psig, at air flow rates of from about 10 to about 2,000 standard cubic feet per hour per pound (SCF/hr/lb) of sorbent, preferably about 20 to about 1500 SCF/hr/lb of sorbent, and more preferably about 100 to about 1000 SCF/hr/lb of sorbent.

[0015] Suitable oxidizing gases are oxygen, and oxygen blends which may also include one or more diluents such as steam, carbon dioxide, and inerts such as nitrogen and helium. It is preferred that the oxidizing gas be sulfur free, or substantially sulfur free, the latter being achievable by conventional technologies currently in use. The oxidizing gas generally contains from about 1% to about 50% oxygen, preferably from about 5% to about 30% oxygen, and more preferably from about 10% to about 20% oxygen, with any remainder being inerts.

[0016] The spent sorbent, after first being exposed to an oxidizing atmosphere and optional inert purge, is then exposed to a reducing atmosphere. The reducing atmosphere conditions are effective to reduce the sorbent to a state that is active for the absorption of hydrogen sulfide. Typical reducing atmosphere temperatures range from about 100°C to about 700°C, preferably from about 250°C to about 600°C, and most preferably from about 275°C to about 550°C. The reduction process is operable over a range of temperatures and pressures consistent with the intended objective of restoring at least a portion of the sorbent's H₂S absorption capacity for re-use in either a common or sequential reactor assembly. Operating pressure may be from about 0 to about 3000 psig, preferably about 50 to about 1000 psig, at H₂ gas rates of from about 10 to about 2,000 SCF/hr/lb of sorbent, preferably about 20 to about 1500 SCF/hr/lb of sorbent, and more preferably about 100 to about 1000 SCF/hr/lb of sorbent.

- [0017] Hydrogen may be, and preferably is, present in the reducing atmosphere and may be supplied pure or admixed with other passive or inert gases as is frequently the case in a refining or chemical processing environment. It is preferred that the hydrogen stream be sulfur free, or essentially sulfur free, the latter being achievable by conventional technologies. The regeneration stream contains from about 50% to about 100% hydrogen, preferably from about 70 to about 100% hydrogen, and more preferably from about 80 to about 100% hydrogen, with any remainder being inerts or saturated light hydrocarbon gases.
- [0018] Properties desired in a regenerable hydrogen sulfide sorbent include, for example, capacity to absorb hydrogen sulfide, regenerability, and the retention of both qualities over multicycle adsorption-regeneration sequences. Although it is preferred that both capacity and regenerability for a given sorbent approach about 100%, it is understood that this level is not a requirement for an effective regenerable sorbent. A capacity and regenerability that allow a frequency of regeneration that is reasonable and compatible with the overall process objective are acceptable and adequate. With this qualification in mind, an "effective regenerated capacity" is from about 5% to about 100% of a first cycle capacity, preferably from about 10% to about 100% of a first cycle capacity, most preferably from about 20% to about 100% of a first cycle capacity. A "first cycle capacity" refers to the sorbent capacity of a fresh or "virgin" sorbent material.

- [0019] In a preferred embodiment, the sorbent is used in conjunction with distillate and naphtha hydrodesulfurization (HDS) processes, preferably one of the processes described in U.S. Patent No. 5,925,239, 5,928,498, and 5,935,420, all incorporated herein by reference. Typical hydrodesulfurization conditions include temperatures from about 40°C to about 500°C (104 - 930°F), preferably about 200°C to about 450°C (390 - 840°F), and more preferably about 225°C to about 400°C (437 - 750°F). Operating pressures include about 50 to about 3000 psig.

preferably 50 to about 1200 psig, and more preferably about 100 to about 800 psig at gas rates of about 50 to about 10,000 SCF/B, preferably about 100 to about 7500 SCF/B, and more preferably about 500 to about 5000 SCF/B. The liquid hourly space velocity may be varied over the range of about 0.1 to about 100 V/V/Hr, preferably about 0.3 to about 40 V/V/Hr, and more preferably about 0.5 to about 30 V/V/Hr. The liquid hourly space velocity is based on the volume of feed per volume of catalyst per hour, i.e., V/V/Hr.

[0020] Various sorbent bed configurations may be used in the practice of the present invention. Examples of suitable bed configurations include, but are not necessarily limited to bubbling beds, fixed beds operated in a cocurrent or countercurrent mode, non-fluidized moving beds, fluidized beds, or a slurry of HDS catalyst and sorbent in a continuously stirred tank reactor ("CSTR"), or slurry bubble column. Fluidized beds may be advantageous in conjunction with processes where continuous regeneration of the sorbent is needed. In addition, flow-through, fluidized bed technology which includes a disengaging zone for catalyst and sorbent may be useful to regenerate sorbent particles. The process can operate under liquid phase, vapor phase or mixed phase conditions. It should be noted that the HDS catalyst and the sorbent may be separate particles, a composite of HDS catalyst and sorbent, and an HDS catalyst impregnated onto a sorbent. However, when the sorbent and HDS catalyst are arranged so that the HDS catalyst is present during sorbent reduction, undesirable desulfiding of the HDS catalyst may result. In such cases, it may be desirable to adjust the sorbent reduction conditions to abate the affects of HDS catalyst desulfurization, or to subject the HDS catalyst to a re-sulfiding step prior to re-use, or to employ an HDS catalyst that does not require sulfiding, such as a noble metal HDS catalyst. Alternately, the HDS catalyst may be re-sulfided when it is exposed to the sulfur-containing hydrocarbon feed.

[0021] Fixed bed configurations may be operated in either of cocurrent and

countercurrent modes, i.e., with hydrogen-containing treat gas flowing over the HDS catalyst in the same or opposite direction as the sulfur-containing feed. In another embodiment, the hydrogen-containing treat gas is employed in a "once-through" arrangement and is therefore not recycled. Countercurrent HDS

5 arrangements may be preferred in cases where increased contacting between the sulfur-containing feed, the treat gas, and the HDS catalyst would be desired and in cases where increased H_2S stripping would be beneficial.

[0022] Those skilled in the art are aware that the choice of bed configuration for an HDS catalyst and a hydrogen sulfide sorbent depends upon the objective of the overall process, particularly when the process is integrated with one or more subsequent processes, or when the objective of the overall process is to favor the selectivity of one aspect of product quality relative to another. However, it should be noted that preferably the sorbent is not placed upstream of the HDS catalyst.

15 [0023] A preferred embodiment uses a stacked bed configuration with a swing reactor designed to permit regeneration of spent sorbent while a fresh sorbent is placed in service. In a stacked bed configuration, the HDS catalyst is stacked, or layered, above and upstream of the sorbent. The stacked beds either may occupy a common reactor, or the HDS catalyst may occupy a separate reactor upstream of the reactor containing the sorbent. This dedicated reactor sequence is preferred

20 when the HDS catalyst and the sorbent require different reactor temperatures.

[0024] In another embodiment, the sorbent and the HDS catalyst are used in a mixed bed configuration. In this configuration, particles of the HDS catalyst are intimately intermixed with those of the sorbent. In both the stacked bed and the mixed bed configurations, the two components--that is, the HDS catalyst and the sorbent--may share similar or identical shapes and sizes, or the particles of one component may differ, for example, in shape, density, and/or size from the particles

25

of the second component. The use of particles having different sizes may be employed when, for example, a simple physical separation of the bed components is desired upon discharge or reworking.

5 [0025] In yet another embodiment, the two components are blended together to form a composite particle incorporating both the HDS catalyst and the sorbent. For example, a finely divided, powdered Pt on alumina HDS catalyst is uniformly blended with a regenerable sorbent and the mixture is formed into a common catalyst particle. Or, the regenerable sorbent may be incorporated into the support, and Pt, for example, may be impregnated onto the sorbent containing support, such as alumina.

[0026] In another two component configuration, an alumina support is impregnated with an HDS metal or metals and a sorbent on a common base. Both 15 metals may be distributed uniformly throughout the catalyst particle, or the sorbent and/or HDS components may be deposited preferentially on the outside of the particle to produce a rim, or eggshell, sorbent or HDS rich zone.

[0027] In a preferred embodiment, a ZnO sorbent is combined with an Fe, Co, 20 Ni, Mo, or W catalyst, a noble metal catalyst, or combinations thereof. The catalyst and sorbent can be blended together to form a composite particle or the catalyst may be supported on the ZnO sorbent. The ZnO sorbent may be supported on an inorganic support material in order to increase, for example, surface area, pore volume, pore diameter, strength and/or attrition resistance.

25 [0028] A three component bed configuration also may be used. In one embodiment, denoted as mixed/stacked, a mixed HDS catalyst/sorbent bed is configured upstream of a single HDS/hydrogenation catalyst. In another embodiment, known as a stacked/stacked/stacked configuration, the three

components are layered from top to bottom as follows: HDS catalyst/sorbent/HDS catalyst. In one embodiment, three component systems may occupy a common reactor. In another embodiment, a three component system may be used in a two-reactor train in which the HDS catalyst/sorbent occupy a lead reactor in a mixed or stacked configuration and the HDS catalyst occupies the tail reactor. This arrangement allows for the operation of two reactor sections at different process conditions, especially temperature, and imparts flexibility in controlling process parameters such as selectivity and product quality.

- 10 [0029] The composition of the bed is independent of configuration and may be varied in accordance with the specific or integrated process to which the invention is applied. If the capacity of the sorbent is limiting, the composition of the bed must be consistent with the expected lifetime, or cycle, of the process. These parameters are in turn sensitive to the sorbent content of the feed being processed
- 15 and to the degree of desulfurization desired. For these reasons, the composition of the bed is flexible and variable, and the optimal bed composition for one application may not serve an alternative application equally well. In general, the weight ratio of the sorbent to the hydrodesulfurization catalyst may range from about 0.01 to about 1000, preferably from about 0.5 to about 40, and more
- 20 preferably from about 0.7 to about 30. For three component configurations, the ranges cited apply to the mixed zone of the mixed/stacked arrangement and to the first two zones of the stacked/stacked/stacked design. The hydrodesulfurization catalyst present in the final zone of these two arrays is generally present at a weight ratio that is equal to or less than the combined weight compositions of the upstream
- 25 zones.

[0030] The process may be used as a stand-alone process for, e.g., purposes of various fuels, lubes, and chemicals applications. Alternately, the process may be combined and integrated with other processes in a manner so that the net process

WO 02/08160

13

PCT/US01/22733

affords product and process advantages and improvements relative to the individual processes not combined. The following embodiments are included to illustrate, but not limit, uses for the process of this invention.

- 5 [0031] Processes relating to fuels processes include: desulfurization of gasoline range feed and product streams; desulfurization of distillate streams; desulfurization of FCC streams preceding recycle to 2nd stage process; desulfurization of hydrocracking feeds; multi-ring aromatic conversion through selective ring opening; aromatics saturation processes; hydroisomerization; sulfur
- 10 removal from natural, synthesis, and recycle gas streams and from field condensate streams. Processes relating to the manufacture of lubricants include: hydrocracking, product quality improvement through mild finishing treatment; optimization of white oil processes by decreasing catalyst investment and/or extending service factor. Processes relating to chemical processing include:
- 15 substitute for environmentally unfriendly nickel based hydroprocesses; preparation of high quality feedstocks for olefin manufacture through various cracking processes and for the production of oxygenates by oxyfunctionalization processes; production of solvent and polymer grade olefins and aromatics.
- 20 [0032] This invention is illustrated by, but not limited to, the following examples, in which the following experimental conditions were used unless otherwise indicated.

GENERAL CONDITIONS

25

[0033] The capacity and regenerability of the hydrogen sulfide sorbents were assessed using a Cahn TG 121 Thermogravimetric Analyzer using nominally equivalent weight charges of each sorbent. The candidate sorbents were initially calcined in air at 400°C for 3 hr prior to being placed in the analyzer. The sorbent

- was heated at 500°C for 1 hr in hydrogen and then cooled to 325°C and exposed to a gas blend containing 1000 ppm H₂S in H₂ for a period of 2 hr during which interval the weight gain associated with the adsorption of H₂S was recorded. The spent sorbent subsequently was heated to varying temperatures and exposed to flowing air to oxidize the sulfide to sulfate. The oxidized sorbent was then exposed to H₂ for one hour at or below 500°C during which interval the desorption of H₂S, or the regeneration of the sorbent, was noted. In multicycle testing this sequence was duplicated as noted to simulate repetitive adsorption-regeneration cycles.
- [0034] The sorbents were prepared by incipient wetness impregnation of the various support materials with aqueous solutions of the metal nitrates. The extrudates were air dried under vacuum at 120°C for 24 hr. Calcination in flowing air was carried out in a small catalyst pretreat unit or in a thermogravimetric unit dedicated to this function. In both cases the calcination was conducted at 400°C for 3 hr. All sorbent compositions in the examples are nominal wt.% metal on support.

EXAMPLE I

- [0035] The decomposition temperatures of several metal sulfates in hydrogen were measured in the TGA apparatus. The results appear in the following table:

<u>Metal Sulfate</u>	<u>Decomposition Temperature, °C</u>
CuSO ₄	185
NiSO ₄	335
CoSO ₄	420
FeSO ₄	440
MnSO ₄	>500

- [0036] These temperatures indicate that the oxidation of a metal sulfide to its corresponding sulfate followed by reduction will restore an active form of the metal for the reversion to the metal sulfide by reaction with hydrogen sulfide. With

WO 02/08160

15

PCT/US01/22733

the exception of Mn, hydrogen sulfide sorbents based on the metals listed above are regenerable by an oxidation-reduction sequence using temperatures at or below 500°C.

5 **EXAMPLE II**

[0037] A 20% Cu/ZrO₂ sorbent was exposed to H₂S in H₂ as described in Example I. The sorbent experienced a weight gain of 4.01%. The spent sorbent was heated in flowing air at 100 ml/min at 325°C for about 1 hour followed by
10 reduction in flowing hydrogen at 100 ml/min at 325°C. The regenerated Cu/ZrO₂ was tested in a second cycle service and experienced a weight gain of 3.62 wt.% indicating a regeneration efficiency of the sorbent of about 90%.

EXAMPLE III

15 [0038] The procedure in Example II was repeated using a 10% Co/SiO₂ sorbent. The regeneration conditions of Example II failed to reactivate the sorbent.

EXAMPLE IV

20 [0039] The sorbent in Example III was exposed to flowing air at 100 ml/min at 500°C for about 1 hour followed by reduction in flowing hydrogen at 100 ml/min at 500°C. The sorbent was regenerated to about 100% capacity.

25 **EXAMPLE V**

[0040] The procedure in Example IV was repeated using a Fe/ZrO₂ sorbent. The weight gain in the initial cycle was 5.6 wt.%. The spent sorbent was regenerated as in Example IV at 450°C. The weight gain in the second cycle was
30 4.2 wt.% yielding a regeneration efficiency of 74%.

WO 02/08160

16

PCT/US01/22733

[0041] Persons of ordinary skill in the art will recognize that many modifications may be made to the present invention without departing from the spirit and scope of the present invention. The embodiment described herein is
5 meant to be illustrative only and should not be taken as limiting the invention, which is defined in the following claims.

CLAIMS:

1. A process for regenerating a hydrogen sulfide sorbent comprising:
 - 5 providing a spent hydrogen sulfide sorbent containing an effective quantity of a sorbent metal or metal oxide wherein the metal is at least one of Fe, Ni, Cu, Co, and Zn, said hydrogen sulfide sorbent having a level of sulfur defining a first cycle capacity for absorbing hydrogen sulfide; and
 - 10 exposing said spent hydrogen sulfide sorbent to an oxidizing atmosphere under conditions effective to oxidize said spent hydrogen sulfide sorbent; and
 - 15 exposing said oxidized hydrogen sulfide sorbent to a reducing atmosphere for a regenerating time period under conditions effective for said gas to regenerate said spent hydrogen sulfide sorbent.
2. The process of claim 1 wherein said reducing atmosphere is provided by a hydrogen-containing gas.
- 20 3. The process of claim 1 wherein said oxidizing conditions include a temperature from about 200°C to about 850°C and said reducing conditions include a temperature from about 100°C to about 700°C.
4. The process of claim 3 wherein said oxidizing conditions include a temperature from about 300°C to about 600°C and said reducing conditions include a temperature from about 250°C to about 600°C.
- 25 5. The process of claim 1 wherein said spent hydrogen sulfide sorbent comprises a regeneration rate enhancing amount of a noble metal selected

WO 02/08160

18

PCT/US01/22733

- from Group VIII of the Period Table of the elements, and wherein said regeneration rate enhancing amount reduces the period of regeneration by at least about 30%.
- 5 6. The process of claim 5 wherein the regeneration rate enhancing amount ranges from about 0.01 wt.% to about 10 wt.%, based on the weight of the hydrogen sulfide sorbent.
7. The process of claim 5 wherein said regeneration rate enhancing amount reduces said regenerated period by at least about 50%.
- 10 8. The process of claim 1 wherein said sorbent metal exhibits a level of hydrocracking activity, and said process further comprises incorporating into said hydrogen sulfide sorbent a hydrocracking suppressing quantity of at least one hydrocracking suppressor selected from one or more of Group IB, Group IVA, and Group VIA of the Periodic Table.
- 15 9. The process of claim 8 wherein the hydrocracking suppressor is
- (i) at least one of Cu, Ag, Au, Sn, and Pb, and the suppressing quantity ranges from about 1 wt.% to about 10 wt.%,
- or
- 20 (ii) at least one Group VIA element, and the suppressing quantity ranges from about 0.01 wt.% to about 2 wt.%.
10. The process of claim 9 wherein the metal is zinc and at least a portion of the zinc is present as zinc oxide.
- 25 11. The process of claim 1 wherein the sorbent is supported on a refractory inorganic oxide.

12. The process of claim 1 further comprising exposing said hydrogen sulfide sorbent to an inert or non-reactive purge following the oxidizing atmosphere exposure and before the reducing atmosphere exposure.
- 5 13. A desulfurization process, comprising:
- (a) contacting hydrocarbon stream containing sulfur with a catalytically effective amount of a catalyst system under catalytic hydrodesulfurization conditions, the catalyst system being comprised of:
- 10 (i) a hydrodesulfurization catalyst containing at least one of Mo, W, Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Ir, and Rh; and,
- (ii) a hydrogen sulfide sorbent containing at least one metal or oxide of the metal, the metal(s) being selected from Fe, Ni, Co, and Cu, said hydrogen sulfide sorbent having a level of sulfur defining a first cycle capacity for absorbing hydrogen sulfide, said contacting producing a desulfurized product and a spent hydrogen sulfide sorbent; and then
- 15 20 (b) exposing said spent hydrogen sulfide sorbent to an oxidizing atmosphere under conditions effective to oxidize said spent hydrogen sulfide sorbent; and then
- 25 (c) exposing said oxidized hydrogen sulfide sorbent to a reducing atmosphere under conditions effective for said gas to regenerate said spent hydrogen sulfide sorbent, thereby producing a regenerated sorbent.
14. The process of claim 13 wherein said reducing atmosphere is provided by a

WO 02/08160

20

PCT/US01/22733

hydrogen-containing gas.

15. The process of claim 13 wherein said oxidizing conditions include a temperature from about 200°C to about 850°C and said reducing conditions
5 include a temperature from about 100°C to about 700°C.
16. The process of claim 15 wherein said oxidizing conditions include a temperature from about 300°C to about 600°C and said reducing conditions include a temperature from about 250°C to about 600°C.
17. The process of claim 13 wherein said spent hydrogen sulfide sorbent
10 comprises a regeneration rate enhancing amount of a noble metal selected from Group VIII of the Period Table of the elements, and wherein said regeneration reducing amount shortens said regenerating period by at least about 30%.
18. The process of claim 17 wherein said regeneration rate enhancing amount
15 reduces said regenerating period by at least about 50%.
19. The process of claim 17 wherein the regeneration rate enhancing amount ranges from about 0.01 wt.% to about 10 wt.%, based on the weight of the hydrogen sulfide sorbent.
20
20. The process of claim 13 wherein the sorbent further comprises at least one hydrocracking suppressor selected from Group IB, Group IVA, and Group VIA of the Periodic Table in a suppressing quantity sufficient to suppress hydrocracking.
25
21. The process of claim 20 wherein the hydrocracking suppressor is
(i) at least one of Cu, Ag, Au, Sn, and Pb, and the suppressing

WO 02/08160

21

PCT/US01/22733

quantity ranges from about 1 wt.% to about 10 wt.%,

or

(ii) at least one Group VIA element, and the suppressing quantity ranges from about 0.01 wt.% to about 2 wt.%.

5

22. The process of claim 13 wherein the hydrogen sulfide sorbent is the regenerated sorbent.

10

23. The process of claim 22 wherein steps (a), (b), and (c) are performed continuously.

24. The process of claim 13 wherein at least one of the hydrodesulfurization catalyst and the hydrogen sulfide sorbent is supported on an inorganic refractory support.

15

25. The process of claim 13 wherein the weight ratio of the hydrogen sulfide sorbent to the hydrodesulfurization catalyst ranges from about 0.01 to about 1000.

20

26. The process of claim 25 wherein the hydrodesulfurization catalyst and the hydrogen sulfide sorbent are in the form of separate particles.

27. The process of claim 25 wherein the hydrodesulfurization catalyst and the hydrogen sulfide sorbent are in the form of a composited particle.

25

28. The process of claim 25 wherein the catalyst system is in the form of catalyst particles, and wherein the hydrogen sulfide sorbent is impregnated with the hydrodesulfurization catalyst.

WO 02/08160

22

PCT/US01/22733

29. The process of claim 13 wherein the hydrogen sulfide sorbent contains ZnO
and wherein the hydrodesulfurization catalyst contains at least one of Fe,
Co, Ni, Mo, and W.
- 5 30. The process of claim 13 operated in at least one of a moving bed, a bubbling
bed, a non-fluidized moving bed, a fluidized bed, a continuously stirred tank
reactor, and a slurry bubble column.
31. The process of claim 30 wherein the process is a fixed bed process operated
10 in one of
(i) cocurrent
and
(ii) countercurrent mode,
and wherein the catalytic hydrodesulfurization conditions include a
15 temperature of about 40 °C to about 500 °C, a pressure ranging from about
100 psig to about 3,000 psig, a treat gas rate ranging from about 50 to about
10,000 SCF/B, and a space velocity ranging from about 0.1 to about 100
V/V/Hr.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int. application No. PCT/US01/00788
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7) : Please See Extra Sheet US CL. : 206/218, 217, 562/886, 562/84, 58, 58 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 206/218, 217, 562/886, 562/84, 58, 58 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WEST search terms: hydrocortisone, (hydrogen near) sulside, oxidis, rednes		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5,928,498 A (MCVICKER ET AL) 27 July 1999 (27/07/99). See abstract, column 5, lines 1-15, column 6, lines 1-15, column 7, lines 10-15, 25-50 and 66-67 and column 8, lines 1-4.	1-31
X	US 5,925,239 A (KLEIN ET AL) 20 July 1999 (20/07/99). See abstract, column 4, lines 1-20 and 63-67, column 5, lines 1-25 and column 6, lines 9-50.	1-31
X,Y	US 6,103,106 A (MCVICKER ET AL) 15 August 2000 (15/08/00). See abstract, column 5, lines 1-20, column 6, lines 1-15, column 7, lines 18-60 and column 8, lines 3-8.	1-31
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *B* earlier document published on or after the international filing date *C* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *D* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *E* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *F* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to ascertain the principle or theory underlying the invention *G* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *H* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other such documents, each evaluation being taken as a person skilled in the art *I* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 SEPTEMBER 2001		Date of mailing of the international search report 01 NOV 2001
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 806-3450		Authorized officer NADINE PREISCH Telephone No. (703) 808-0601

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)*

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US01/00783

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:
IPC (7)

C07C 7/12; B01J 20/54, 35/04, 38/10, 39/18; C10G 45/04, 46/00, 46/08, 46/10

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 1 0 G 45/06	C 1 0 G 29/16	
C 1 0 G 45/10	C 1 0 G 45/06	Z
C 1 0 G 65/04	C 1 0 G 45/10	Z
C 1 0 G 65/16	C 1 0 G 65/04	
	C 1 0 G 65/16	

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,CA,CH,CN,CU,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MD,MG,MK,MN,MW,MX,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

- (72)発明者 ブラウン, レオ, デイル
アメリカ合衆国, ルイジアナ州 7 0 8 1 7, バトン ルージュ, ワイルドフラワー ロード 5
9 3 1
- (72)発明者 ベアド, ウィリアム, チャルマー, ジュニア
アメリカ合衆国, ルイジアナ州 7 0 8 1 0, バトン ルージュ, ハイランド ロード 1 3 3 4
3
- (72)発明者 マックピッカー, ギャリー, ブライス
アメリカ合衆国, ニュージャージー州 0 7 8 3 0, キャリフォン, ピー・オー・ボックス 4 2
7, メイン ストリート 6 5
- (72)発明者 エリス, エドワード, スタンレー
アメリカ合衆国, バージニア州 2 2 0 3 1, フェアファックス, # 2 2 4 タワー サイド ド
ライブ 9 2 9 5
- (72)発明者 タウベレ, ミケレ, スー
アメリカ合衆国, ルイジアナ州 7 0 8 0 8, バトン ルージュ, ウィッカム ドライブ 7 2 2
2
- (72)発明者 クレイン, ダリル, パトリック
アメリカ合衆国, メリーランド州 2 1 0 4 2 - 1 6 8 2, エリコット シティ, ウェザーバー
ン ロード 1 0 2 5 2
- (72)発明者 ヴォーン, デビッド, エバン, ウィリアム
アメリカ合衆国, ペンシルバニア州 1 6 8 0 3, ステイト カレッジ, ヒルクレスト アベニュー
5 2 8

F ターム(参考) 4G066 AA02B AA22C AA23C AA27C BA09 CA24 DA04 GA01 GA06 GA32
GA37
4H029 CA00 DA00 DA06 DA09