

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RÉTTSVÉRN**

Utlegningsskrift nr. 115485

Int. Cl. C 10 g 23/02

Kl. 23 b-1/05

Patentsøknad nr. 149 794 Inngitt 20. august 1963

Søknaden alment tilgjengelig fra 1. juli 1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 14. okt. 1968

Prioritet begjært fra: 21/8-62 Storbritannia, nr. 32 113/62

The Gas Council, 1 Grosvenor Place, London, S.W.1., England.

Oppfinner: Robert George Cockerham, Midland Research Station, Wharf Lane, Solihull, Warwickshire, England.

Fullmektig: Dr. ing. Harald Aarflot.

Fremgangsmåte for rensning av hydrocarbonoljer.

Denne oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for rensning av lette destillater av hydrocarbonoljer ved å fjerne svovel derfra ned til et innhold på ikke mer enn 0,3 d.p.m.

Lette destillater som er rensset slik, kan derefter forgasses katalytisk og tilveiebringe en brennbar gass som kan innføres i lysgass-nett.

Kommersielt tilgjengelige hydroavsvovelingskatalysatorer inneholder vanligvis en molybdenkatalysator på en bærer av aluminiumoxyd og aktivert med kobolt.

Det er funnet at tilstedeværelsen av carbonmonoxyd i den hydrogenerende gass som anvendes ved hydroavsvovelingsprosessen, har en skadelig virkning på fjerningen av svovel.

Det er nå overraskende funnet at når hydroavsvovelingskatalysatoren er aktivert med nikkel istedenfor med kobolt, kan avsvovelingen av lette destillater i nærvær av carbonmonoxyd

eller andre oxyder av carbon utføres med reduksjon av svovelinnholdet til meget små mengder.

I henhold til foreliggende oppfinnelse tilveiebringes en fremgangsmåte for rensing av lette destillater av hydrocarbonoljer ved å fjerne svovel derfra ned til et innhold på ikke mer enn 0,3 d.p.m.; som omfatter at en blanding av det lette destillat i dampform og en hydrogenerende gass bestående hovedsakelig av rent hydrogen føres over en hydroavsvovelingskatalysator omfattende molybden på en bærer av aluminiumoxyd med en katalysatoraktivator; idet nevnte trinn eventuelt utføres ved en temperatur fra 250—450° C, og et trykk fra 5—50 atmosfærer. Oppfinnelsen karakteriseres ved at katalysatoren inneholder 1 til 12 volumdel hydrocarboner pr. volumdel hydrogen, men inneholder allikevel et vesentlig overskudd av hydrogen i forhold til hva som er nødvendig for reaksjon med umettet hydrocarbon, carbonmonoxyd

og carbondioxyd i blandingen, og at den hydrogenerende gass i det vesentlige kun inneholder hydrogen, oxyder av carbon, metan og nitrogen, idet det dannede hydrogensulfid derefter fjernes fra det behandlede destillat.

Hydrogensulfidet kan fjernes fra det behandlede destillat ved å bringe dampen i kontakt med et absorpsjonsmiddel som kan absorbere hydrogensulfidet, f. eks. det aktive jernoxyd som selges under handelsbetegnelsen «Luxmasse», eller ved hjelp av andre egnede måter.

Oppfinnelsen kan anvendes på en rekke forskjellige lette destillater innbefattet de som inneholder umettede hydrocarboner som ved fremgangsmåten hydrogeneres til parafiner. Det skal forstås at for å oppnå optimale resultater er det nødvendig at det er tilstede et vesentlig overskudd av hydrogen i tillegg til det hydrogen som er nødvendig til å reagere med de umettede hydrocarboner som kan være tilstede i destillatet, og med oxyder av carbon i den hydrogenerende gass. Den mengde hydrogen som må være tilstede for mulig reaksjon med carbonmonoxyder, bør ikke være mindre enn fire ganger mengden av carbondioxyd og ikke mindre enn tre ganger mengden av carbonmonoxyd på volumbasis.

Den hydrogenerende gass som anvendes ved hydroavsvovelingsprosessen, kan være av enhver normal, kommersiell type, f. eks. hydrogenholdige gasser som er fremstilt ved forgasing og som bare inneholder 20 volumprosent hydrogen eller mindre, idet resten, som består av carbonmonoxyd, carbondioxyd, metan og nitrogen, er gjenstand for den ovennevnte begrensning av mengdeforhold. En hydrogenerende gass kan fremstilles ved å reformere petroleum-forråd, deretter omdanne carbonmonoxyd til carbondioxyd, og til slutt fjerne carbondioxyd fra gassen; en slik gass kan inneholde 90 % H_2 og noen få prosent av hver av CO , CO_2 og CH_4 .

Ved utførelse av fremgangsmåten kan det fordampede, lette destillat føres gjennom et lag av katalysatormateriale med en hastighet på fra 50 til 600 volumdeler damp eller mer pr. time pr. volumdel katalysator, idet det anvendes 50 volumdeler hydrogen pr. time pr. volumdel katalysator. Volumhastighetene angitt ovenfor og de følgende eksempler betegner gassvolumer uttrykt ved mettede betingelser, $15,5^\circ C$ og 760 mm Hg.

Selv om rensning av det lette destillat finner sted innenfor de ovenfor angitte grenser, er det funnet at den ønskede svovelkonsentrasjon på 0,2 eller 0,3 deler eller mindre pr. million i det rensede destillat ikke kan oppnåes hvis den hydrogenerende gass inneholder mer enn en liten mengde carbonoxyder. Når man ønsker å oppnå lette destillater med ikke mer enn 0,2 deler svovel pr. million, foretrekkes det derfor at den hydrogenerende gass inneholder ikke mer enn 5 % carbonoxyder basert på volumet av tilstedeværende hydrogen.

I de følgende eksempler er det beskrevet metoder for utførelse av oppfinnelsen, og for sammenligningsformål er det beskrevet en metode hvor kobolt anvendes som aktivator for molybdenkatalysatoren.

Eksempel 1

En «straight run» naftha med egenvekt 0,672 og kokeintervall $31-140^\circ C$ inneholdende 220 deler svovel pr. million ble ført gjennom et lag av katalysatormateriale bestående av nikkel- og molybdenoxyder på en bærer av aluminiumoxyd (den omtrentlige sammensetning av katalysatormaterialet var: NiO 3 %, MoO_3 11,6 %, Al_2O_3 85,4 %) ved $350^\circ C$ og 25 atmosfærers trykk med en volumhastighet på 500 volumdeler pr. time pr. volumdel katalysator med 52,5 volumdeler hydrogenerende gass. Nafthaen inneholdt 3,6 volumprosent aromatiske hydrocarboner og 0,4 volumprosent olefiner. Det resulterende hydrogensulfid ble fjernet ved å føre de varme damper umiddelbart over jernoxyd ved $300^\circ C$ og 25 atmosfærers trykk med en volumhastighet på 0,5 volumdeler pr. time pr. volumdel jernoxyd. Det gjenværende svovelinnhold i den behandlede naftha var under 0,2 d.p.m., dvs. at den var fri for svovel over den grense for svovelinnhold man kan bestemme ved tilgjengelige metoder.

Den hydrogenerende gass som ble anvendt i dette eksempel, var en blanding av hydrogen og carbonmonoxyd, og inneholdt 5 % carbonmonoxyd, idet man holdt mol-forholdet mellom naftha og hydrogen på 10 : 1.

Et sammenlignende eksempel hvor det istedenfor den nikkelaktiverte katalysator ble anvendt et katalysatormateriale med den omtrentlige sammensetning CoO 3 %, MoO_3 15 % og Al_2O_3 82 %, resulterte i et naftha-produkt med et gjenværende svovelinnhold på fra 1 til 2 d.p.m. som ble oppnådd da reaksjonsblandingen ikke inneholdt noe carbonmonoxyd.

Eksempel 2

En «straight run» naftha med egenvekt 0,65 og kokeintervall $30-60^\circ C$ inneholdende 200 d.p.m. svovel som isopropylmercaptan, ble ført gjennom et lag av katalysatormateriale inneholdende kobolt og molybdenoxyder på en bærer av aluminiumoxyd (den omtrentlige sammensetning av katalysatoren var: koboltoxyd CoO 4,1 %, molybdenoxyd MoO_3 13 % og resten aluminiumoxyd) ved $350^\circ C$ og 25 atmosfærers trykk. Den rensende gass var rent hydrogen inneholdende 0,4 molprosent carbonmonoxyd, og volumhastighetene, uttrykt i volumdeler damp pr. volumdel katalysator pr. time, var 450 for oljen og 80 for den hydrogenerende gass. De resulterende damper som inneholdt hydrogensulfidet som var dannet over katalysatoren, ble umiddelbart ført over varmt jernoxyd ved $300^\circ C$, og produktdestillatet inneholdt etter avkjøling 1,5 d.p.m. organisk svovel etter 4 timers drift og 2,2 d.p.m. etter 100 timers drift.

Ved et sammenlignende eksempel ble det anvendt istedenfor den koboltaktiverte katalysator en nikkelaktivert katalysator med en sammensetning på 1,7 % nikkeloxyd, 6,5 % Molybdenoxyd og resten aluminiumoxyd, det samme destillat inneholdende 300 d.p.m. som isopropylmercaptan, og en hydrogenerende gass inneholdende 5,0 % carbonmonoxyd i hydrogen. Umiddelbart

delbart etter at destillatet var behandlet over omdannelseskatalysatoren, ble det ført over varmt jernoxyd ved 300° C. Volumhastighetene, igjen uttrykt som volumdel damp og volumdel hydrogenenerende gass pr. volumdel katalysator, var 480 for oljen og 90 for den hydrogenenerende gass. Etter en total tid på 380 drifttimer inneholdt det avkjølte destillat under 0,2 d.p.m. organisk svovel.

Eksempel 3

En «straight run» nafta med egenvekt 0,69 og kokeintervall 40—165° C inneholdende 250 d.p.m. svovel, ble ført gjennom en kobolt/molybden/aluminiumoxyd-katalysator som inneholdt 2,5 % koboltoxyd og 14,0 % molybdenoxyd, ved 350° C og 25 atmosfærers trykk. Den hydrogenenerende gass var rent hydrogen inneholdende 6,5 % carbonmonoxyd. Produktdampene ble kondensert, og det resulterende hydrogensulfid ble fjernet fra væsken ved å riste denne med basisk blycarbonat ved atmosfærisk trykk og temperatur. Etter 23 timers behandling inneholdt produktet 4,0 d.p.m. organisk svovel og, etter 76 timers behandling, 5,0 d.p.m. organisk svovel. Damp-volumhastighetene for oljen og den hydrogenenerende gass over katalysatoren var henholdsvis 350 og 90.

Ved et tilsvarende eksperiment hvor det ble anvendt det samme destillat og den samme hydrogenenerende gass ved samme temperatur og trykk, ble det anvendt en katalysator inneholdende 1,7 % nikkeloxyd og 6,5 % molybdenoxyd. Produktdestillatet ble behandlet ved risting, etter kondensering, med basisk blycarbonat ved atmosfærisk temperatur og trykk, og etter 70 timers behandling inneholdt produktet 0,3 p.d.m. organisk svovel. Damp-volumhastighetene for olje og hydrogenenerende gass var henholdsvis 480 og 100.

Det kan vises at fremgangsmåten for å fjerne hydrogensulfid ved å riste destillatet med fast, basisk blycarbonat, bare fjerner hydrogensulfid og fjerner ikke organiske svovelforbindelser. Tilnærmet 100 % gjenvinning av tilsatte, organiske svovelforbindelser er funnet etter behandling av et lett destillat med dette reagens.

Det følgende eksempel viser fjerning av organisk svovel fra en hydrogenenerende gass i fravær av lette destillater.

Eksempel 4

Kobolt/molybden-katalysatorer inneholdt 4,1 % koboltoxyd og 13,0 % molybdenoxyd og ble anvendt ved 25 atmosfærers trykk og en temperatur på 350° C. Det ble anvendt en hydrogenenerende gass som hadde en sammensetning på 0,5 % carbonmonoxyd, 7,8 % hydrogen, 4,8 %

nitrogen og 86,9 methan. Gassen med denne sammensetning ble mettet med en bestemt mengde n-butylmercaptan ved 27° C og ført over katalysatoren. Produktgassene ble redusert til atmosfærisk trykk, ført over kaldt jernoxyd for å fjerne hydrogensulfid, og det gjenværende mercaptan ble målt ved analyse. Det uomdannede mercaptan utgjorde 0,30 % av den mengde mercaptan som ble ført over den oppvarmede katalysator.

Ved et tilsvarende eksperiment, hvor det ble anvendt den samme hydrogenenerende gass ved den samme temperatur og trykk, ble det benyttet en katalysator som inneholdt 6,5 % nikkeloxyd og 15,3 % molybdenoxyd. Gassen ble igjen mettet med n-butylmercaptan og ført over katalysatoren. Trykket ble deretter lettet, og det resulterende hydrogensulfid ble fjernet ved å føre gassen ved atmosfærisk trykk og temperatur over jernoxyd. Det gjenværende organiske svovel ble bestemt ved analyse og utgjorde 0,18 % av den mengde som var ført over katalysatoren.

Forskjellige fremgangsmåter for å fjerne hydrogensulfid har vært anvendt i hvert eksempel for å vise at det ikke er dette trinn ved fremgangsmåten som fjerner de organiske svovelforbindelser.

Patentkrav:

Fremgangsmåte for rensing av lette destillater av hydrokarbonoljer ved å fjerne svovel fra ned til et innhold på ikke mer enn 0,3 d.p.m., som omfatter at en blanding av det lette destillat i dampform og en hydrogenenerende gass bestående hovedsakelig av rent hydrogen føres over en hydroavsvovelingskatalysator omfattende molybden på en bærer av aluminiumoksyd med en katalysatoraktivator, idet nevnte trinn eventuelt utføres ved en temperatur fra 250—450° C, og et trykk fra 5—50 atmosfærer, karakterisert ved at katalysatoraktivatoren er nikkel, blandingen som skal føres over katalysatoren inneholder 1 til 12 volumdel hydrokarboner pr. volumdel hydrogen, men inneholder allikevel et vesentlig overskudd av hydrogen i forhold til hva som er nødvendig for reaksjon med umettet hydrokarbon, karbonmonoksyd og karbondioksyd i blandingen, og at den hydrogenenerende gass i det vesentlige kun inneholder hydrogen, oksyden av karbon, metan og nitrogen, idet det dannede hydrogensulfid derefter fjernes fra det behandlede destillat.

Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 103 899.
 Britisk patent nr. 769 510, 796 393.
 Tysk utl. skrift nr. 1 099 680, 1 121 757.
 U. S. patent nr. 2 654 696, 2 867 581, 2 883 337.