[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[7]
C10G 45/06

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94101577.7

[45]授权公告日 2000 年 1 月 5 日

[11]授权公告号 CN 1048036C

[22]申请日 1994.2.8 [24]颁证日 1999.10.2
[21]申请号 94101577.7
[30]优先权
[32]1993.2.8 [33]FR [31]9301442
[73]专利权人 法国石油公司
地址 法国吕埃
[72]发明人 C·卡梅伦 J·科辛斯 P·萨拉津
J·-P·博伊蒂欧 P·考尔蒂
[56]参考文献

CN1030440	1989. 1.18	C10G45/06
EP0332526	1989. 9.13	C10G67/06
EP0466568	1992. 1.15	B01J37/20
US4046674	1977. 9. 6	C10G23/02
US4069140	1977. 1.17	C10G29/04

审查员 张建国

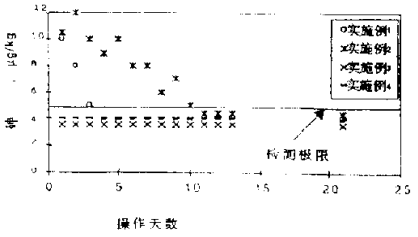
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 吴大建 罗才希

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 烃通过预硫化捕集体而除去砷的方法

[57]摘要

本发明涉及从烃中除去砷的方法,其中捕集体在与待提纯进料接触之前进行 预处理。该捕集体中包括至少一种选自铁、镍、钴、钼、钨、钯和铬的元素，并且其中至少 5wt%的元素呈硫化物态。预处理时用硫化合物浸渍,同时进 行还原。这种除去砷的方法是在 0—1000mg 硫/kg 进料存在下于 12 0—250℃下进行的。



ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 从含 0-1000mg 硫/kg 的烃进料中除去砷的方法，其特征在于该进料与氢气一起于 120-250℃温度、1-40 巴压力和 1-50h^{-1} 空速下与包括载体和至少一种金属的捕集体接触，所述金属选自铁、镍、钴、钼、钨、铬和钯，其中 5-50wt%结合成硫化物状态；并且用一方面包括至少一种还原剂，另一方面包括至少一种含硫制剂的水或有机溶液或水或有机悬浮液在反应器外浸渍包括金属和/或氧化物态的加载体金属的前体后被浸渍前体再热处理而得到捕集体；所述含硫制剂选自：

至少一种与元素硫混合的有机多硫化物，

至少一种任选与元素硫混合的有机二硫化物，

至少一种任选与元素硫混合的有机或无机硫化物，

元素硫。

2. 如权利要求 1 的方法，其特征在于其中至少一种金属选自镍、钴、钼、钨、铬或钯。

3. 如权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于氢气流量为 1-500 体积气体/体积捕集体/小时。

4. 如权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于进料包括 10^{-3}-5mg 砷/kg 进料。

5. 如权利要求 1 或 2 的方法，其征征在于金属为镍。

6. 如权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于金属为镍和钯。

7. 如权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于载体选自氧化铝、二氧化硅－氧化铝、二氧化硅、沸石、活性炭、粘土和渗铝水泥。

8. 如权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于在反应器外用选自

硫化铵，硫在水中的胶态悬浮液，硫的有机溶液和硫化合物的有机溶液的含硫液体浸渍捕集体前体达到硫化物状态。

9. 如权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于进料在 130-200℃下与捕集体接触。

10. 如权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于捕集体中金属含量(以金属氧化物计)至多 30%，所述金属是铁、镍、钴、钼、钨、铬。

11. 如权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于钯含量(以金属计)为至多 0.2wt%。

12. 如权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于前体在与进料接触之前于 120-600℃下在氢气中还原。

13. 如权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于第二步于 100-200℃下热处理前体。

说　明　书

烃通过预硫化捕集体而除去砷的方法

本发明涉及除去烃中砷的方法。本发明特别涉及可在该方法开始阶段极其有效地捕集砷的砷捕集体预处理方法。

已知冷凝液（生产气体的副产物）和某些原油可能容有各种微量金属化合物并且为有机金属配合物。这些金属化合物常常为这些馏分转化为商品的过程中所用催化剂的毒物。

因此，可有利地将待送入冷凝液或原油转化工艺的进料量提纯以避免夹带砷。在这些处理方法上游对进料进行提纯可保护整套设备。

本申请人的某些方法可对作为各种处理方法进料的液态烃进行良好的除汞和脱砷。本申请人的ＵＳ４，９１１，８２５清楚地表明了在两步工艺中捕集汞及必要时的砷的优越性，其中第一步是在氢气存在下将进料与包括至少一种选自镍、钴、铁和钯的金属的催化剂接触。这时催化剂并不（或极少）捕集汞，而是在第二步用包括硫和硫化合物的捕集体捕集汞。

本申请人的专利申请ＷＯ９０／１０，６８４说明了除去液态烃中汞及必要时的砷的方法。该发明涉及具有抗硫毒化的性能（耐硫性）的催化剂。这些新催化剂可在对本技术领域所用催化剂而言是极其苛刻的条件下捕集汞和砷。

该方法尤其是适用于提纯难于处理的进料如硫含量常为０．４－１．０ｗｔ％（重量％）的原油分馏得到的汽油。相比之下，在ＵＳ

4，911，825中所述方法则更适合于硫含量不那么高如低于0．15wt%的进料。

但是，已发现在用某些低硫含量如低于0．07wt%的情况下，在脱砷工艺初期的砷捕集效率在最初操作的几百小时内比后续操作中更低。而且还发现，砷捕集效率对于极其贫硫如硫量低于0．02wt%的进料并不太好。在这后一种情况下，需将反应器操作温度升高数十度和／或提高氢气流量以便能够捕集足量砷。

US 4，046，674说明了用捕集体除去砷（含量大于2ppm）的方法，所说捕集体含有至少一种镍化合物（至少一种为硫化物），其量为30－70wt% NiO，以及至少一种钼化合物（至少一种为硫化物），其量为2－20wt% MoO_3。这种混合硫化物吸收剂要求在进料中存在大量硫（大于0．1%）和高运行温度（例中所述为288和343℃左右），以避免脱硫。

本发明即可克服这些缺陷。

已发现在还原剂存在下用含硫制剂预处理砷捕集体时即使用极其贫硫的进料也可大大缩短工艺操作时间并达到良好的砷捕集效率，而且操作温度低（低于或等于250℃）。

本发明目的是提出除去砷的方法，其中捕集体在与待处理进料接触之前进行预处理。根据该法，进料与氢气的混合物与预硫化捕集体接触，该捕集体中包括至少一种选自铁、镍、钴、钼、钨、铬和钯的金属，其中至少5%，一般最多50%的金属为硫化物状态。

进入本发明组合物中的捕集体由至少一种选自铁、镍、钴、钼、钨和钯的金属M和载体构成。金属M总量至少5%，一般最多50%应为硫化物状态。优选用镍或镍与钯并用。

无机固态分散剂（载体）可选自氧化铝、二氧化硅－氧化铝、二氧化硅、沸石、活性炭、粘土和渗铝水泥。该分散剂优选具有大表面积，足够的孔体积和适当的孔平均直径。BET表面应大于50m^2／g，优选为约100－350m^2／g。该载体经氮气解吸测定的孔体积为至少0.5cm^3／g，优选为0.6－1.2cm^3／g，而孔平均直径应至少等于70nm，优选大于80nm（1nm＝10^{-9}m）。

含至少一种金属态或加载体金属氧化物态的金属M的固体（或捕集体前体）的制备方法对本专业人员而言是众所周知的，因此在本发明范围内就不再说明。在捕集体中的金属含量（以氧化物形态计）优选为至少5wt%，最多60wt%，特别是最多30wt%。在用钯的特定情况下，钯含量（以金属计）可为最多0.2wt%。

预硫化方法已在欧洲专利EP－466，568（其公开内容引用于此供参考）中作了说明。

包括金属和／或氧化物态的加载体金属的捕集体前体：

a）第一步用一方面包括至少一种有机还原剂并且另一方面包括至少一种选自以下化合物或元素的含硫制剂的水或有机溶液或水或有机悬浮液浸渍：

至少一种与元素硫混合的有机多硫化物，

至少一种任选与元素硫混合的有机二硫化物，

至少一种任选与元素硫混合的有机或无机硫化物，

元素硫，

b）第二步热处理浸渍后的前体，其中温度为例如100－200℃，一般为130－170℃，更具体为150℃左右，而处理时间为30mn－3h。

加硫过程中可在反应器外用硫化铵和／或硫在水中的胶体悬浮液或用含硫制剂，即硫和／或一或多种硫化合物的有机溶液浸渍捕集体前体。还原剂例如为甲醛、乙醛、肼、甲酸甲醛、甲酸等。

在与待处理进料接触之前，必要时在120－600℃，优选在140－400℃下用氢气或包括氢气的气体还原捕集体。

这样制成并预硫化后还原的固体构成了本发明的活化态捕集体。

该捕集体可在120－250℃，特别是130－220℃，尤其是130－200℃，优选140－190℃，更优选140－180℃的温度范围内应用。操作压力优选为1－40巴，更优选为5－35巴。以捕集体计的空速为1－50 h^{-1}，特别是1－30 h^{-1}（液体体积／捕集体体积／小时）。

以捕集体计的氢气流量为1－500体积（在正常条件下的气体）／捕集体体积／小时。

特别适用于本发明的进料包括0－1000mg硫／kg进料和10^{-3}－5 mg砷／kg进料。

以下实施例详述本发明，但并不限制本发明范围。

捕集体A：15kg直径为1．5－3 mm的球粒状大孔氧化铝载体用20wt%硝酸盐水溶液形式的镍浸渍，该载体比表面积160 m^2／g，总孔体积1.05 cm^3／g，大孔体积（直径＞0．1μm）0.4 cm^3／g。120℃干燥5 h并450℃热活化2 h，其中吹空气清扫，得到含25．4wt%镍氧化物的球粒。

捕集体B：5kg捕集体A用包括175g DEODS二乙醇二硫化物（其中有74g硫）的无水溶液浸渍，该溶液是用5150 cm^3在石油溶剂中的15%甲酸甲酯溶液制成的。这样制成的催化剂在

150℃活化1h。

该捕集体（50cm³）180℃下用于以下各实施例，其中向上进料。捕集体试验进行21天。结果列在图1中。

实施例1（比较）

捕集体A在400℃下还原4小时，其中氢气流量为201／h，压力2巴。然后将反应器冷却到反应温度180℃，之后将液化气重质冷凝液与氢气一起通过捕集体。进料流量为400cm³／h，氢气流量为3.5l／h，试验在35巴压力下进行。

试验中所用冷凝液（冷凝液A）具有以下特性：

初沸点：21℃

终沸点：470℃

砷含量：65μg／kg

硫含量：237mg／kg

在最初72小时内收集到的流出物样品中检测到的砷量为5－10μg／kg。

实施例2（比较）

第二个砷捕集试验用具有以下特性的冷凝液（冷凝液B）进行：

初沸点：21℃

终沸点：491℃

砷含量：80μg／kg

硫含量：117mg／kg

预还原和操作条件同于实施例1，而且同于实施例1在最初240小时操作期间检测到流出物的砷含量为5－10μg／kg。

实施例 3（本发明）

反应器中送入 50 cm^3 如上述预硫化的捕集体 B。所有其它试验条件均同于实施例 1，包括进料（冷凝液 A），在整个试验中，砷含量均低于检测极限（< 5 μg/kg）。

实施例 4（本发明）

该实施例中，捕集体 B 在 300 ℃下还原 6 h，其中氢气流量为 20 l/h，压力为 2 巴，然后将其冷却到反应温度 180 ℃。在整个试验中，流出物砷含量低于检测极限（< 5 μg/kg）。

试验结果显示在图 1 中。

图中线以下的值表示浓度低于检测极限。各符号仅仅画来便于观察，并不表示实际的值。

说　明　书　附　图

图　1

