



(51) МПК
C10G 45/08 (2006.01)
C10G 65/04 (2006.01)
B01J 23/28 (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01)
B01J 23/882 (2006.01)
B01J 23/883 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C10G 45/08 (2006.01); *C10G 65/04* (2006.01); *B01J 23/28* (2006.01); *B01J 23/75* (2006.01); *B01J 23/755* (2006.01); *B01J 23/882* (2006.01); *B01J 23/883* (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2014124387, 16.06.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
16.06.2014

Дата регистрации:
13.08.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
21.06.2013 FR 1355932

(43) Дата публикации заявки: 27.12.2015 Бюл. № 36

(45) Опубликовано: 13.08.2018 Бюл. № 23

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

**МАРЬОН Мари-Клер (FR),
ЛЕФЛЕВ Филибер (FR),
ПУЧЧИ Анник (FR)**

(73) Патентообладатель(и):

ИФП ЭНЕРЖИ НУВЕЛЛЬ (FR)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 6759364 B2, 06.07.2004. US
7993513 B2, 09.08.2011. RU 2444406 C2,
10.03.2012. FR 2673191 A1, 28.08.1992.

(54) СПОСОБ УДАЛЕНИЯ МЫШЬЯКА ИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу удаления мышьяка из углеводородного сырья, по меньшей мере частично жидкого при температуре окружающей среды и атмосферном давлении, содержащему по меньшей мере следующие этапы: а) приводят в контакт углеводородное сырье, водород и первую поглощающую массу, содержащую подложку и по меньшей мере один металл М1 группы VIB и по меньшей мере два металла М2 и М3 группы VIII, где металл М1 является молибденом, металл М2 является кобальтом и металл М3 является никелем; б) приводят в контакт углеводородное сырье, водород и вторую поглощающую массу в форме сульфида, содержащую подложку и никель, причем вторая поглощающая масса содержит количество никеля в диапазоне от 5 до 50% по массе NiO, в расчете на суммарную массу второй поглощающей массы в форме оксида перед

сульфированием. Причем контакт на этапе а) осуществляют при температуре в диапазоне от 30°C до 400°C, давлении в диапазоне от 0,2 до 5 МПа, часовой объемной скорости, отнесенной к объему первой поглощающей массы, в диапазоне от 4 до 50 ч⁻¹ и при расходе водорода в диапазоне от 2 до 800 литров на литр сырья; молярное соотношение металлов (М2+М3)/М1 находится в диапазоне от 1 до 6, количество металла М1 группы VIB в форме оксида находится в диапазоне от 3 до 14 масс. % в расчете на суммарную массу первой поглощающей массы, количество металла М2 группы VIII в форме оксида находится в диапазоне от 1 до 20 масс. % в расчете на суммарную массу первой поглощающей массы, и количество металла М3 группы VIII в форме оксида составляет от 5 до 28 масс. % в расчете на суммарную массу первой поглощающей массы. Причем контакт на этапе

б) осуществляют при температуре в диапазоне от 30°С до 400°С, давлении в диапазоне от 0,2 до 5 МПа, объемной часовой скорости, отнесенной к объему второй поглощающей массы, в диапазоне

от 4 до 50 ч⁻¹ и при расходе водорода в диапазоне от 2 до 800 литров на литр, и этап а) проводят или перед этапом б), или одновременно с этапом б). 10 з.п. ф-лы, 2 табл., 2 пр.

R U 2 6 6 3 8 9 4 C 2

R U 2 6 6 3 8 9 4 C 2



(51) Int. Cl.
C10G 45/08 (2006.01)
C10G 65/04 (2006.01)
B01J 23/28 (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01)
B01J 23/882 (2006.01)
B01J 23/883 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C10G 45/08 (2006.01); *C10G 65/04* (2006.01); *B01J 23/28* (2006.01); *B01J 23/75* (2006.01); *B01J 23/755* (2006.01); *B01J 23/882* (2006.01); *B01J 23/883* (2006.01)

(21)(22) Application: **2014124387, 16.06.2014**(24) Effective date for property rights:
16.06.2014Registration date:
13.08.2018

Priority:

(30) Convention priority:
21.06.2013 FR 1355932(43) Application published: **27.12.2015** Bull. № 36(45) Date of publication: **13.08.2018** Bull. № 23

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaya, 25, stroenie 3,
OOO "Yuridicheskaya firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**MARON Mari-Kler (FR),
LEFLEV Filiber (FR),
PUCHCHI Annik (FR)**

(73) Proprietor(s):

IFP ENERZHI NUVELL (FR)**(54) PROCESS FOR ELIMINATING ARSENIC FROM HYDROCARBON FEED**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method for removing arsenic from a hydrocarbon feedstock which is at least partially liquid at ambient temperature and atmospheric pressure, comprising at least the following steps: a) bringing the hydrocarbon feedstock and hydrogen into contact with a first capture mass comprising a support and at least one metal M1 from group VIB and at least two metals M2 and M3 from group VIII, where metal M1 is molybdenum, metal M2 is cobalt and metal M3 is nickel; b) bringing the hydrocarbon feedstock and hydrogen into contact with a second capture mass in sulphide form comprising a support and nickel, the second capture mass comprising an amount of nickel in the range of from 5 to 50% by weight of NiO, based on the total weight of the second capture mass in oxide form before sulphonation. Contact at step a) is carried out at a temperature in the range of 30°C to 400°C, pressure in the range of 0.2 to 5 MPa, hourly space velocity with respect to the volume of the

first capture mass, in the range of 4 to 50 h⁻¹ and with hydrogen consumption in the range of 2 to 800 litres per litre of feedstock; the molar ratio of metals (M2 + M3)/M1 is in the range of 1 to 6, the amount of metal M1 of group VIB in oxide form is in the range of 3 to 14 wt%, based on the total weight of the first capture mass, the amount of metal M2 of group VIII in oxide form is in the range of 1 to 20 wt%, based on the total weight of the first capture mass, and the amount of metal M3 of group VIII in oxide form ranges from 5 to 28 wt%, based on the total weight of the first capture mass. Contact at step b) is carried out at a temperature in the range of 30°C to 400°C, pressure in the range of 0.2 to 5 MPa, hourly space velocity with respect to the volume of the second capture mass in the range of 4 to 50 h⁻¹ and with hydrogen consumption in the range of 2 to 800 litres per litre, and step a) is carried out either before step b) or simultaneously with step b).

EFFECT: removal of arsenic from hydrocarbon

feedstock.

11 cl, 2 tbl, 2 ex

R U 2 6 6 3 8 9 4 C 2 4 6 8 3 8 9 4

R U 2 6 6 3 8 9 4 C 2

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к способу удаления мышьяка, присутствующего в углеводородном сырье, путем его улавливания.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

5 Неочищенная нефть, в зависимости от ее происхождения, может содержать большое число металлических соединений в малых количествах, обычно присутствующих в форме металлоорганических комплексов.

Эти металлоорганические соединения являются ядами для катализаторов, использующихся в процессах превращения нефти. В частности, они отравляют 10 катализаторы гидрообработки и гидрирования и постепенно осаждаются на активной поверхности этих катализаторов. Металлические соединения присутствуют, главным образом, в тяжелых фракциях, образующихся при перегонке сырой нефти (никель, ванадий, мышьяк, ртуть), или в конденсатах природного газа (ртуть, мышьяк).

Обработка углеводородных фракций посредством термического или каталитического 15 крекинга, например, их крекинга водяным паром с образованием более легких углеводородных фракций, олефиновых или ароматических, может позволить удалить некоторые металлы (например, никель, ванадий и др.). Но зато некоторые другие металлы, в частности мышьяк, способные образовывать летучие соединения, встречаются, по меньшей мере частично, в более легких фракциях, и могут в результате 20 этого отравлять катализаторы процессов превращения этих фракций, такие, как катализаторы селективного гидрирования или гидродесульфирования.

В уровне техники известны способы удаления мышьяка из углеводородов в жидкой фазе; при этом способы проводят, в частности, в присутствии твердых масс, которые можно называть по-разному: адсорбционная масса, поглощающая, улавливающая, 25 экстрагирующая масса, масса для переноса металлов. Например, патент US 4,046,674 описывает способ удаления мышьяка из сланцевого масла, в котором используется поглощающая масса, содержащая никель и молибден в форме сульфидов, осажденных на подложку, например, из оксида алюминия.

Патентная заявка FR 2617497 советует для удаления мышьяка из углеводородного 30 сырья применять способ, в котором сырье вместе с водородом приводят в контакт с поглощающей массой, содержащей никель, по меньшей мере 50 масс.% которого находится в виде металла, при температуре от 110 до 280°C и давлении от 1 до 100 бар (0,1-10 МПа).

Патентная заявка FR 2617497 раскрывает способ удаления мышьяка из жидкого 35 углеводородного сырья при температуре от 0 до 100°C, при низком давлении и при полном отсутствии водорода, но в присутствии поглощающей массы, содержащей по меньшей мере один сульфид или оксид меди, осажденный на подложку.

Тем не менее, у специалистов по нефтепереработке все еще существует потребность в способах удаления мышьяка, которые были бы эффективными и в которых 40 использовались бы как можно меньшие количества поглощающих масс. Одной задачей изобретения является предложить альтернативный эффективный способ удаления мышьяка, который можно было бы осуществлять, в частности, с максимально возможным расходом обрабатываемого сырья.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

45 Изобретение относится к способу удаления мышьяка из углеводородного сырья, по меньшей мере частично жидкого при температуре окружающей среды и атмосферном давлении, включающему по меньшей мере следующие этапы:

а) привести в контакт углеводородное сырье, водород и первую поглощающую

массу, содержащую подложку и по меньшей мере один металл М1 группы VIB и по меньшей мере два металла М2 и М3 группы VIII, причем молярное соотношение металлов (М2+М3)/М1 составляет от 1 до 6, количество металла М1 группы VIB в форме оксида составляет от 3 до 14 масс.% в расчете на суммарную массу первой поглощающей массы, количество металла М2 группы VIII в форме оксида составляет от 1 до 20 масс.% в расчете на суммарную массу первой поглощающей массы, и количество металла М3 группы VIII в форме оксида составляет от 5 до 28 масс.% в расчете на суммарную массу первой поглощающей массы,

причем контакт на этапе а) осуществляется при температуре от 30 до 400°C, давлении от 0,2 до 5 МПа, при объемной часовой скорости, отнесенной к объему первой поглощающей массы, от 4 до 50 ч⁻¹ и при расходе водорода от 2 до 800 литров на литр сырья;

б) привести в контакт углеводородное сырье, водород и вторую поглощающую массу в форме сульфида, содержащую подложку и никель, причем количество никеля составляет по меньшей мере 5 % по массе NiO в расчете на суммарную массу второй поглощающей массы, находящейся в форме оксида перед сульфированием,

причем контакт на этапе б) реализуется при температуре 30°C до 400°C, давлении от 0,2 до 5 МПа, при объемной часовой скорости, отнесенной к объему второй поглощающей массы, от 4 до 50 ч⁻¹ и при расходе водорода от 2 до 800 литров на литр, и

причем этап а) осуществляют или перед этапом б), или одновременно с этапом б).

Авторы заявки неожиданно обнаружили, что особая последовательность поглощающих масс или использование вышеупомянутой смеси поглощающих масс позволяет особенно эффективно удалять мышьяк при повышенных объемных часовых скоростях, отнесенных к объемам поглощающих масс, а именно выше 4 ч⁻¹,

предпочтительно выше 6 ч⁻¹ и даже выше 10 ч⁻¹. Таким образом, способ согласно изобретению позволяет получать эффуенты с низким содержанием мышьяка, используя меньшее количество катализаторов при том же расходе обрабатываемого сырья, из чего следует довольно значительная экономическая выгода для эксплуатации нефтеперерабатывающих предприятий.

Согласно одному варианту осуществления, этап а) осуществляют перед этапом б), и указанные этапы проводят в первой и второй реакционных зонах, соответственно, находящихся в первом и втором реакторах. В настоящем случае реакторы могут эксплуатироваться с неподвижным слоем, с движущимся слоем или с кипящим слоем.

Альтернативно, когда этап а) осуществляют перед этапом б), указанные этапы проводятся соответственно в первой и второй реакционных зонах, находящихся в одном и том же реакторе с неподвижным слоем.

Согласно другому варианту осуществления, этап а) осуществляют одновременно с этапом б), и указанные этапы проводятся в реакторе, включающем реакционную зону, содержащую смесь первой и второй поглощающих масс.

Предпочтительно, количество металла М1 составляет от 3 до 12 масс.%, количество металла М2 составляет от 1 до 15 масс.%, и количество металла М3 составляет от 5 до 18 масс.% в расчете на суммарную массу первой поглощающей массы.

Предпочтительно, первая поглощающая масса имеет молярное соотношение металлов М2/М3 в интервале от 0,05 до 2.

Согласно одному частному варианту осуществления, металл М1 является молибденом, металл М2 является кобальтом, а металл М3 является никелем.

Предпочтительно, вторая поглощающая масса содержит количество никеля от 5 до 50 % по массе NiO в расчете на суммарную массу второй поглощающей массы в форме оксида перед сульфированием.

Предпочтительно, металлы M1, M2 и M3 первой поглощающей массы являются, кроме того, сульфированными.

Предпочтительно, молярное соотношение серы (S), присутствующей в первой поглощающей массе, к сумме металлов M1, M2 и M3 составляет меньшей мере 60% от теоретического молярного соотношения, соответствующего полному сульфированию каждого элемента до сульфида, пропорционально относительным молярным долям каждого металла.

Предпочтительно, молярное соотношение серы (S), присутствующей во второй поглощающей массе, к никелю составляет меньшей мере 60% от теоретического молярного соотношения, соответствующего полному сульфированию никеля.

Соотношение объема первой поглощающей массы к объему второй поглощающей массы составляет от 0,2 до 5, предпочтительно от 0,2 до 2.

Изобретение относится также к способу обработки углеводородного сырья, включающему в себя способ удаления мышьяка согласно изобретению, в котором поток с пониженным содержанием мышьяка обрабатывают на этапе каталитической гидроочистки. Например, этап гидроочистки является этапом гидродесульфирования.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В настоящем описании термин "поглощающая масса" может быть равнозначно заменен эквивалентными терминами, такими, как: адсорбционная масса, улавливающая, экстрагирующая масса или масса переноса металлов.

УГЛЕВОДОРОДНОЕ СЫРЬЕ

Углеводородное сырье, подходящее для обработки способом по изобретению, является по меньшей мере частично жидким при температуре окружающей среды и атмосферном давлении. Например, углеводородное сырье, подлежащее обработке, является бензином каталитического крекинга, поступающим с установок каталитического крекинга, термического крекинга или крекинга водяным паром.

Способ применим также для обработки смесей бензинов прямой перегонки, которые могут содержать тяжелые металлы, вносимые с сырой нефтью, с бензинами крекинга, содержащими моноолефины и диолефины. Углеводородное сырье может содержать до 2 массовых частей на миллион (ppm) мышьяка.

Например, углеводородное сырье, подлежащее обработке, является бензином каталитического крекинга, содержащим от 5% до 60 масс.% моноолефинов, от 50 ppm до 6000 ppm сернистых соединений и от 10 до 1000 частей на миллиард (ppb) мышьяка.

В контексте изобретения присутствующий мышьяк может находиться в виде арсинов общей формулы AsR_3 , где R означает атом водорода или углеводородный радикал, такой как метил, этил, пропил или фенил.

ЭТАП А) СПОСОБА СОГЛАСНО ИЗОБРЕТЕНИЮ

Итак, способ согласно изобретению включает этап а), который состоит в том, что углеводородное сырье и водород приводят в контакт с первой поглощающей массой.

Этот контакт осуществляется при рабочей температуре в интервале от 30°C до 400°C, при рабочем давлении от 0,2 до 5 МПа, при отношении расхода водорода к расходу углеводородного сырья от 2 до 800 Нл/л и при объемной часовой скорости, отнесенной к объему первой поглощающей массы, от 4 до 50 ч⁻¹. Предпочтительно, рабочая температура составляет от 200°C до 400°C, отношение расхода водорода к расходу углеводородного сырья составляет от 50 до 800 Нл/л, и объемная часовая скорость,

отнесенная к объему первой поглощающей массы, составляет от 6 до 40 ч⁻¹.

Согласно одному очень предпочтительному варианту осуществления, этап а) проводится при рабочей температуре от 200 до 400°C, рабочем давлении от 0,2 до 5 МПа, отношении расхода водорода к расходу углеводородного сырья от 50 до 800 Нл/л и при объемной часовой скорости, отнесенной к объему первой поглощающей массы, от 10 до 25 ч⁻¹.

Предпочтительно, процесс осуществляют путем введения углеводородного сырья, подлежащего обработке, и водорода в реактор, содержащий указанную поглощающую массу, причем реактор является реактором с неподвижным слоем, с движущимся слоем или с кипящим слоем, предпочтительно реактором с неподвижным слоем.

Первая поглощающая масса содержит по меньшей мере один металл М1 группы VIB и по меньшей мере два металла М2 и М3 группы VIII, осажденных на пористую подложку. Молярное соотношение металлов (М2+М3)/М1 составляет от 1 до 6, количество металла М1 группы VIB в форме оксида составляет от 3 до 14 масс.% в расчете на суммарную массу первой поглощающей массы, количество металла М2 группы VIII в форме оксида составляет от 1 до 20 масс.% в расчете на суммарную массу первой поглощающей массы, и количество металла М3 группы VIII в форме оксида составляет от 5 до 28 масс.% в расчете на суммарную массу первой поглощающей массы.

Поглощающая масса на этапе а) согласно изобретению предпочтительно имеет молярное соотношение металлов М2/М3 в интервале от 0,05 до 2, предпочтительно от 0,08 до 1,5, еще более предпочтительно от 0,08 до 1,25.

Предпочтительно, молярное соотношение металлов (М2+М3)/М1 в первой поглощающей массе составляет от 1 до 5, предпочтительно от 1 до 4,5, более предпочтительно от 1,5 до 4.

Предпочтительно, количество металла М1 группы VIB в форме оксида составляет от 3 до 12 масс.% в расчете на суммарную массу поглощающей массы, более предпочтительно от 4 до 10 масс.% и еще более предпочтительно от 4 до 9 масс.%.

Предпочтительно, количество металла М2 группы VIII в форме оксида составляет от 1 до 15 масс.% в расчете на суммарную массу поглощающей массы, предпочтительно от 1 до 10 масс.%, более предпочтительно от 1 до 9 масс.% и еще более предпочтительно от 2 до 5 масс.%.

Предпочтительно, количество металла М3 группы VIII в форме оксида составляет от 5 до 18 масс.% в расчете на суммарную массу поглощающей массы, предпочтительно от 5 до 15 масс.%, более предпочтительно от 7 до 15 масс.%, еще более предпочтительно от 9 до 15 масс.%.

Предпочтительно, металл М1 является молибденом, металл М2 является кобальтом, и металл М3 является никелем.

Первая поглощающая масса может содержать активную добавку, такую как фосфор. Количество фосфора в форме оксида составляет от 0,2 до 6 масс.% в расчете на суммарную массу первой поглощающей массы, предпочтительно от 0,3 до 5 масс.%, более предпочтительно от 0,4 до 4 масс.%.

Металлы первой поглощающей массы осаждают на аморфную минеральную подложку, выбранную из группы, состоящей из оксидов алюминия, оксида кремния, алюмосиликатов, карбида кремния, оксидов титана, использующихся самостоятельно или в смеси с оксидом алюминия или алюмосиликатом, оксидов магния, использующихся самостоятельно или в смеси с оксидом алюминия или алюмосиликатом.

Предпочтительно, подложка выбрана из группы, состоящей из оксидов алюминия,

оксида кремния и алюмосиликатов. Очень предпочтительно, подложка состоит в основном из по меньшей мере одного оксида алюминия, то есть она содержит по меньшей мере 51 масс.%, предпочтительно по меньшей мере 60 масс.%, очень предпочтительно по меньшей мере 80 масс.%, даже по меньшей мере 90 масс.% оксида алюминия.

Оксид алюминия может находиться в разных кристаллических формах, как, например, оксид алюминия альфа, оксид алюминия бета, оксид алюминия гамма, оксид алюминия дельта, оксид алюминия эта, оксид алюминия тета, бемит или их смеси. Удельная поверхность подложки составляет от 70 до 350 м²/г, предпочтительно от 100 до 300 м²/г, очень предпочтительно от 130 до 250 м²/г. Удельная поверхность измеряется по методу БЭТ (стандарт ASTM D3663), хорошо известному специалисту.

Пористость подложки такова, что она имеет объем пор от 0,4 до 1,4 см³/г, предпочтительно от 0,5 до 1,3 см³/г. Объем пор измеряют методом ртутной порозиметрии согласно стандарту ASTM D4284-92 при угле смачивания 140°.

Металлы осаждают на подложку методами, хорошо известными специалисту, например, путем пропитки раствором предшественников металлов, предпочтительно путем пропитки водными растворами предшественников металлов. Пропитку можно осуществить, например, способом, известным как сухая пропитка, при котором вводят желаемое количество элементов в виде солей, растворенных в выбранном растворителе, например, деминерализованной воде, чтобы заполнить как можно точнее все поры подложки. Подложку, заполненную таким образом раствором, предпочтительно сушат.

Металлы можно осаждать совместной пропиткой или путем последовательного добавления. Предпочтительно, сначала осаждают M1 и M2, а затем M3, или сначала M3, а затем M1+M2. В пропиточные растворы можно добавлять фосфор. Когда металл группы VIII является кобальтом, в качестве предшественника предпочтительно использовать нитрат кобальта, гидроксид кобальта или карбонат кобальта. Когда металл группы VIII является никелем, в качестве предшественника предпочтительно использовать нитрат никеля, гидроксид никеля или карбонат никеля. Когда указанный металл группы VIВ является молибденом, в качестве предшественника предпочтительно использовать гептамолибдат аммония или оксид молибдена. Когда в активной фазе первой поглощающей массы присутствует фосфор, предпочтительно использовать в качестве предшественника фосфорную кислоту. Можно также использовать любую другую соль, известную специалисту как имеющую достаточную растворимость в водном растворе и способную разлагаться на этапе сушки или при окислительной обработке любого типа.

После введения металлов групп VIII и VIВ и, возможно, фосфора, поглощающую массу предпочтительно подвергают термообработке. Целью этой обработки является превратить молекулярные предшественники металлов в оксидную фазу. Речь в данном случае идет об окислительной обработке, но можно также проводить просто сушку каталитического адсорбента. Предпочтительно, первую поглощающую массу подвергают обжигу перед ее применением в способе гидродесульфирования согласно изобретению. Указанный обжиг выгодно проводить на воздухе или в атмосфере разбавленного кислорода, при температуре от 200°С до 550°С, предпочтительно от 300°С до 500°С.

После обжига металлы, осажженные на подложке, находятся в форме оксида. Преимущественно, обожженную поглощающую массу дополнительно подвергают сульфированию перед ее применением в способе согласно изобретению. Сульфирование

проводят в сульфидо-восстановительной среде, то есть в присутствии H_2S и водорода, для превращения оксидов металлов в сульфиды переходных металлов, такие, как MoS_2 , Ni_3S_2 и Co_9S_8 . Сульфирование осуществляют путем подачи на поглощающую массу потока, содержащего H_2S и водород, или же соединение серы, способное разлагаться на H_2S в присутствии поглощающей массы и водорода. Предшественниками H_2S , обычно используемыми для сульфирования, являются полисульфиды, такие как диметилдисульфид. Температуру устанавливают таким образом, чтобы H_2S реагировал с оксидами металлов с образованием сульфидов металлов. Это сульфирование можно реализовать *in situ* или *ex situ* (внутри или вне реактора, в котором осуществляют улавливание) при температурах в интервале от 200 до 600°C, более предпочтительно от 300 до 500°C. Предпочтительно, металлы являются по существу сульфированными. Металл считается по существу сульфированным, когда молярное соотношение серы (S), присутствующей в поглощающей массе, к указанному металлу составляет меньшей мере 60% от теоретического молярного соотношения, соответствующего полному сульфированию рассматриваемого металла:

$$(S/\text{металл})_{\text{поглощающая масса}} \geq 0,6 \times (S/\text{металл})_{\text{теор}},$$

где:

$(S/\text{металл})_{\text{поглощающая масса}}$ означает молярное соотношение серы (S) к металлу, присутствующему на поглощающей массе,

$(S/\text{металл})_{\text{теор}}$ означает молярное соотношение серы к металлу, соответствующее полному сульфированию металла в сульфид.

Это теоретическое молярное соотношение меняется в зависимости от рассматриваемого металла:

$$- (S/Co)_{\text{теор}} = 8/9$$

$$- (S/Ni)_{\text{теор}} = 2/3$$

$$- (S/Mo)_{\text{теор}} = 2/1$$

Так как первая поглощающая масса содержит несколько металлов, молярное соотношение между S, присутствующей на поглощающей массе, и всеми металлами M1, M2 и M3 составляет меньшей мере 60%, более предпочтительно по меньшей мере 80%, от теоретического молярного соотношения, соответствующего полному сульфированию каждого металла до сульфида, причем расчет проводится пропорционально относительным молярным долям каждого металла.

ЭТАП В) СПОСОБА СОГЛАСНО ИЗОБРЕТЕНИЮ

Этап b) способа удаления мышьяка согласно изобретению состоит в том, что углеводородное сырье и водород приводят в контакт со второй поглощающей массой, содержащей подложку, на которой осажден никель и для которой массовое количество никеля, выраженное как оксид NiO, в расчете на суммарную массу поглощающей массы в форме оксида перед сульфированием, составляет по меньшей мере 5 масс.%, предпочтительно от 5 до 50 масс.%, очень предпочтительно от 10 до 30 масс.%.

Вторая поглощающая масса используется в сульфированной форме, то есть молярное соотношение серы (S), присутствующей во второй поглощающей массе, к элементарному никелю составляет по меньшей мере 60% от теоретического молярного соотношения, соответствующего полному сульфированию никеля:

$$(S/Ni)_{\text{поглощающая масса}} \geq 0,6 \times (S/Ni)_{\text{теор}},$$

Где:

- $(S/Ni)_{\text{поглощающая масса}}$ означает молярное соотношение серы (S) к элементарному никелю, присутствующему на каталитическом адсорбенте,

- $(S/Ni)_{\text{теор}}$ означает молярное соотношение серы к элементарному никелю, соответствующее полному сульфированию никеля до сульфида, равное 2/3.

Предпочтительно, молярное соотношение серы (S), присутствующей во второй поглощающей массе, к элементарному никелю равно по меньшей мере 80% от теоретического молярного соотношения, соответствующего полному сульфированию никеля.

Подложка является пористой подложкой, которая может быть выбрана из угля, активированного угля, кокса, оксида кремния, оксидов алюминия, алюмосиликатов, силикатов, алюминатов и силико-алюминатов (например, цеолитных). Предпочтительно, подложка является оксидом алюминия α или γ , или смесью обоих.

Подложка имеет общий объем пор, измеренный ртутной порозиметрией согласно стандарту ASTM D4284-92, для угла смачивания 140° , обычно в интервале от 0,2 до 1,2 мл/г, предпочтительно от 0,5 до 1,2 мл/г.

Кроме того, используемая подложка обычно имеет удельную поверхность, определяемую по методу ASTM D3663, от 10 до 300 м²/г, предпочтительно от 50 до 200 м²/г.

Альтернативно, поглощающая масса может дополнительно содержать элементы, называемые "проторами", которые выбраны из группы, состоящей из P, Mg, Ca, Sr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn и Mo. Проторные элементы предпочтительно присутствуют в количестве, составляющем от 0,1 до 2 масс.% в расчете на суммарную массу поглощающей массы.

Вторая поглощающая масса может быть приготовлена способом, который включает:

- i) введение по меньшей мере одного соединения никеля на подложку, определенную выше;

- ii) сушка и необязательный обжиг продукта, полученного на этапе (i) для превращения по меньшей мере части соединения или соединений никеля, которые в нем содержатся, в оксид никеля;

- iii) приведение в контакт продукта, полученного на этапе (ii) или на этапе (i), если этап (ii) отсутствует, с серой или соединением, содержащим серу для сульфирования осажденного на подложке никеля.

Введение никеля на подложку можно осуществить любыми способами, известными специалисту, например, пропиткой водным раствором, содержащим соль никеля, растворенную в воде, как, например, нитрат, формиат, ацетат, ацетилацетат никеля. Обычно предпочтительно использовать нитрат ввиду его очень высокой растворимости. Введение соли никеля можно осуществить, например, путем "сухой" пропитки (заполнение пор подложки объемом жидкости, равным объему пор подложки) раствором нитрата никеля.

Сушка, которая позволяет удалить всю или часть воды, введенной во время пропитки, предпочтительно проводится при температуре от 50 до 250°C, более предпочтительно от 70°C до 200°C. Сушка может проводиться на воздухе или в инертной атмосфере (например, азота).

Подложку, пропитанную никелем и высушенную, затем предпочтительно обжигают в потоке газа, предпочтительно на воздухе. Температура обжига обычно составляет от 150°C до 450°C, предпочтительно от примерно 200°C до примерно 400°C.

Продолжительность обжига обычно составляет от 0,5 часа до 24 часов, предпочтительно

от 1 часа до 12 часов. Этап обжига может проводиться со ступенчатым повышением температуры до заданной максимальной температуры.

Этап сульфирования (iii) проводится в сульфо-восстанавливающей среде, чтобы превратить оксид никеля в сульфиды никеля. Сульфирование осуществляют, вводя на 5 поглощающую массу поток, содержащий H_2S и водород или же соединение серы (например, полисульфиды), способное разлагаться на H_2S в присутствии поглощающей массы и водорода. Температуру сульфирования устанавливают так, чтобы H_2S реагировал с оксидом никеля, образуя сульфиды никеля. Это сульфирование можно 10 реализовать *in situ* или *ex situ* (внутри или вне реактора, в котором имеет место второй этап поглощения) при температурах в интервале от 200 до 600°C, более предпочтительно от 300 до 500°C.

Согласно изобретению, контакт на этапе b) осуществляется в следующих условиях:

- температура от 30 до 400°C, предпочтительно от 200 до 400°C;
- давление от 0,2 до 5 МПа;
- часовая объемная скорость, отнесенная к объему второй поглощающей массы, в 15 интервале от 4 до 50 ч⁻¹, предпочтительно в интервале от 6 до 40 ч⁻¹, более предпочтительно в интервале от 10 до 25 ч⁻¹,

- отношение H_2 /сырье от 2 до 800 Нл/л, предпочтительно от 50 до 800 Нл/л.

Согласно первому варианту осуществления способа по изобретению, этап a) 20 проводится перед этапом b), и указанные этапы проводят или в двух реакторах, соединенных последовательно, или в единственном реакторе, содержащем по меньшей мере два неподвижных слоя, содержащих соответственно первую и вторую поглощающие массы.

Когда этапы a) и b) проводятся в двух разных реакторах, эти реакторы могут быть 25 реакторами с неподвижным слоем, с подвижным слоем или с кипящим слоем, предпочтительно с неподвижным слоем.

Когда этапы a) и b) проводятся в единственном реакторе, содержащем два 30 неподвижных слоя поглощающих масс, реактор выполнен так, чтобы углеводородное сырье, подлежащее очистке, сначала встречало первый неподвижный слой, содержащий первую поглощающую массу, а затем второй неподвижный слой, содержащий вторую поглощающую массу. Следует отметить, что эти два неподвижных слоя могут располагаться последовательно таким образом, чтобы между ними имелся или не 35 имелся промежуток.

Альтернативно, согласно второму варианту осуществления, этапы a) и b) осуществляют одновременно в одном и том же реакторе, например, с неподвижным 40 слоем, подвижным слоем или с кипящим слоем, который содержит реакционную зону, включающую смесь первой и второй поглощающих масс.

Согласно изобретению, отношение объема первой поглощающей массы к объему 40 второй поглощающей массы обычно составляет от 0,2 до 5, предпочтительно от 0,2 до 2.

Способы согласно изобретению особенно хорошо подходят для применения в 45 предварительной обработке сырья, содержащего мышьяк, перед подачей на этап каталитической гидроочистки, предпочтительно этап гидродесульфирования, чтобы не снизить срок службы катализатора гидроочистки, который обычно деактивируется мышьяком.

Когда способы удаления мышьяка согласно изобретению применяются в качестве предварительной обработки углеводородного сырья перед этапом

гидродесульфирования, на котором используется слой катализатора гидродесульфирования, отношение объема первой и второй поглощающих масс к объему катализатора гидродесульфирования обычно составляет от 0,04 до 0,5.

Кроме того, когда на этапах предварительной обработки и гидродесульфирования применяется реактор типа реактора с неподвижным слоем, эти два этапа можно проводить в одном и том же реакторе при условии, что слои, содержащие соответственно первую и вторую поглощающие массы, располагаются таким образом, чтобы обрабатываемое сырье проходило слои поглощающих масс перед подачей на слой катализатора гидродесульфирования.

Альтернативно, первая и вторая поглощающие массы находятся в смеси в одном слое, находящемся ранее слоя катализатора гидродесульфирования относительно направления введения обрабатываемого сырья.

Следующие примеры, не имеющие ограничительного характера, иллюстрируют изобретение.

ПРИМЕРЫ

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПОГЛОЩАЮЩЕЙ МАССЫ А С НИКЕЛЕМ

Поглощающую массу А готовят путем двойной сухой пропитки водным раствором, приготовленным из нитрата никеля, причем объем раствора, содержащего металл, равен объему пор подложки.

Подложка представляет собой переходный оксид алюминия, имеющий удельную поверхность $135 \text{ м}^2/\text{г}$ и объем пор $1,12 \text{ см}^3/\text{г}$. Удельная поверхность подложки измерена методом БЭТ (стандарт ASTM D3663), а объем пор определен ртутной порозиметрией, согласно стандарту ASTM D4284-92 при угле смачивания 140° .

Затем подложку, пропитанную никелем, сушат 12 часов при 120°C , затем обжигают на воздухе при 500°C в течение 2 часов.

Поглощающая масса А после обжига содержит количество никеля, выраженное в NiO, 18% в расчете на суммарную массу поглощающей массы.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПОГЛОЩАЮЩЕЙ МАССЫ В, СОДЕРЖАЩЕЙ НИКЕЛЬ, КОБАЛЬТ И МОЛИБДЕН

Как и в случае поглощающей массы А, подложка, используемая для поглощающей массы В, представляет собой переходный оксид алюминия, имеющий удельную поверхность $135 \text{ м}^2/\text{г}$ и объем пор $1,12 \text{ см}^3/\text{г}$. Поглощающая масса В содержит одновременно никель, кобальт и молибден и приготовлена сухой пропиткой в два этапа. Первый этап состоит в сухой пропитке водным раствором гептамолибдата аммония и нитрата кобальта, при этом объем раствора, содержащего металлы, строго равен объему пор массы подложки. Концентрации предшественников в водном растворе подбираются так, чтобы осадить на подложку желательные массовые количества. Твердый материал, пропитанный молибденом и кобальтом, сушат затем 12 часов при 120°C , после чего обжигают на воздухе при 500°C в течение 2 часов. Второй этап позволяет провести сухую пропитку водным раствором нитрата никеля, причем объем раствора, содержащего металл, строго равен объему пор подложки. Концентрацию предшественника в водном растворе подбирают так, чтобы осадить на подложку желательные массовые количества. Затем твердый материал сушат 12 часов при 120°C , после чего обжигают на воздухе при 500°C в течение 2 часов.

После обжига получают поглощающую массу В, содержащую (в масс.% в расчете на суммарную массу поглощающей массы: 3 масс.% CoO, 10 масс.% NiO и 15 масс.% MoO₃).

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ СПОСОБА ПОГЛОЩЕНИЯ МЫШЬЯКА СОГЛАСНО ИЗОБРЕТЕНИЮ

Затем проводят оценку эффективности предлагаемого изобретением способа удаления мышьяка из фракции бензина, полученной от процесса каталитического крекинга, имеющей температуру кипения от 50 до 245°C, содержащую 360 ppm серы по массе, в которую добавлено соединение мышьяка (трифениларсин), чтобы достичь концентрации мышьяка 3000 ppb по массе.

В примере 1 (сравнительном) бензин обрабатывают на пилотной установке, оборудованной трубчатым реактором, содержащим два неподвижных слоя поглощающих масс А объемом 10 мл, при температуре 250°C, полном давлении 2 МПа и при полной часовой объемной скорости (VVH) 10 ч⁻¹ (то есть VVH=20 ч⁻¹ для каждого слоя катализатора) и при отношении H₂/сырье, равном 300 Нл/л.

Перед проведением реакции поглощающую массу А сульфатируют при 350°C в газовой смеси (H₂/H₂S в отношении 85/15 по объему).

В примере 2 (согласно изобретению) бензин обрабатывают в тех же рабочих условиях, что и в примере 1, за исключением того, что трубчатый реактор снабжен двумя неподвижными слоями объемом 10 мл поглощающих масс А и В. Слои размещены в реакторе так, чтобы бензин сначала приходил в контакт с поглощающей массой В (1-ый слой), а затем с поглощающей массой А (2-ой слой). Перед проведением реакции поглощающие массы А и В также сульфатируют при 350°C в газовой смеси (H₂/H₂S в отношении 85/15 по объему).

В таблице 1 указаны рабочие условия для примеров 1 и 2.

	Пример 1 (сравнительный)	Пример 2 (согласно изобретению)
1-ый неподвижный слой	Поглощающая масса А (18% по массе NiO в расчете на суммарную массу поглощающей массы)	Поглощающая масса В (3 масс.% CoO, 10% по массе NiO и 14% по массе MoO ₃ в расчете на суммарную массу поглощающей массы соотношение(Ni + Co) / Мо, равно 1,67
2-ый неподвижный слой	Поглощающая масса А (18% по массе NiO в расчете на суммарную массу поглощающей массы)	Поглощающая масса А (18 масс.% NiO по массе в расчете на суммарную массу поглощающей массы)
Температура	250°C	250°C
общее давление	2 МПа	2 МПа
Суммарная VVH	10 ч ⁻¹	10 ч ⁻¹
Отношение H ₂ /сырье	300 Нл/л	300 Нл/л

Количество мышьяка в сырье и в потоках, отбираемых из реактора, измеряют методом атомно-абсорбционного анализа. Эти значения позволяют рассчитать эффективность поглощения мышьяка (HDAs).

В таблице 2 ниже указано время проскока, которое соответствует времени, по истечении которого количество мышьяка в выходящем потоке будет больше или равно 1% от количества мышьяка в сырье ($C/C_0 \geq 1$ масс.%).

	Пример 1 (сравнительный)	Пример 2 (согласно изобретению)
Время проскока (ч)	52	490

Результаты показывают, что способ согласно изобретению, в котором используется особое сочетание поглощающих масс, позволяет уловить больше мышьяка, чем способ, не соответствующий изобретению; это выражается в увеличении времени проскока

примерно в 9,4 раза.

(57) Формула изобретения

1. Способ удаления мышьяка из углеводородного сырья, являющегося по меньшей мере частично жидким при температуре окружающей среды и атмосферном давлении, включающий по меньшей мере следующие этапы, на которых:

а) приводят в контакт углеводородное сырье, водород и первую поглощающую массу, содержащую подложку и по меньшей мере один металл М1 группы VIB и по меньшей мере два металла М2 и М3 группы VIII, где металл М1 является молибденом, металл М2 является кобальтом и металл М3 является никелем,

причем молярное соотношение металлов (М2+М3)/М1 находится в диапазоне от 1 до 6, количество металла М1 группы VIB в форме оксида находится в диапазоне от 3 до 14 масс. % в расчете на суммарную массу первой поглощающей массы, количество металла М2 группы VIII в форме оксида находится в диапазоне от 1 до 20 масс. % в расчете на суммарную массу первой поглощающей массы, и количество металла М3 группы VIII в форме оксида составляет от 5 до 28 масс. % в расчете на суммарную массу первой поглощающей массы,

причем контакт на этапе а) осуществляют при температуре в диапазоне от 30°C до 400°C, давлении в диапазоне от 0,2 до 5 МПа, часовой объемной скорости, отнесенной к объему первой поглощающей массы, в диапазоне от 4 до 50 ч⁻¹ и при расходе водорода в диапазоне от 2 до 800 литров на литр сырья;

б) приводят в контакт углеводородное сырье, водород и вторую поглощающую массу в форме сульфида, содержащую подложку и никель, причем вторая поглощающая масса содержит количество никеля в диапазоне от 5 до 50% по массе NiO, в расчете на суммарную массу второй поглощающей массы в форме оксида перед сульфированием,

причем контакт на этапе б) осуществляют при температуре в диапазоне от 30°C до 400°C, давлении в диапазоне от 0,2 до 5 МПа, объемной часовой скорости, отнесенной к объему второй поглощающей массы, в диапазоне от 4 до 50 ч⁻¹ и при расходе водорода в диапазоне от 2 до 800 литров на литр, и

причем этап а) проводят или перед этапом б), или одновременно с этапом б).

2. Способ по п. 1, в котором этап а) проводят перед этапом б), причем указанные этапы проводят в первой и второй реакционных зонах, находящихся соответственно в первом и втором реакторах.

3. Способ по п. 1, в котором этап а) проводят перед этапом б), причем указанные этапы проводят соответственно в первой и второй реакционных зонах, находящихся в одном и том же реакторе с неподвижным слоем.

4. Способ по п. 1, в котором этап а) проводят одновременно с этапом б), причем указанные этапы проводятся в реакторе, имеющем реакционную зону, содержащую смесь первой и второй поглощающих масс.

5. Способ по п. 1, в котором количество металла М1 находится в диапазоне от 3 до 12 масс.%, количество металла М2 находится в диапазоне от 1 до 15 масс.% и количество металла М3 находится в диапазоне от 5 до 18 масс.% в расчете на суммарную массу первой поглощающей массы.

6. Способ по п. 1, в котором первая поглощающая масса имеет молярное соотношение металлов М2/М3 в диапазоне от 0,05 до 2.

7. Способ по п. 1, в котором металлы М1, М2 и М3 первой поглощающей массы являются сульфированными.

8. Способ по п. 7, в котором молярное соотношение серы (S), присутствующей в

первой поглощающей массе, к сумме металлов М1, М2 и М3 составляет по меньшей мере 60% от теоретического молярного соотношения, соответствующего полному сульфированию каждого элемента до сульфида, рассчитанного пропорционально относительным мольным долям каждого металла.

5 9. Способ по п. 1, в котором молярное соотношение серы (S), присутствующей во второй поглощающей массе, к никелю составляет по меньшей мере 60% от теоретического молярного соотношения, соответствующего полному сульфированию никеля.

10 10. Способ по п. 1, в котором соотношение объема первой поглощающей массы к объему второй поглощающей массы составляет от 0,2 до 5, предпочтительно от 0,2 до 2.

11. Способ по п. 1, в котором эффлюент со сниженным содержанием мышьяка, выходящий с этапов а) и б), обрабатывают на этапе каталитической гидроочистки.

15

20

25

30

35

40

45