



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01J 20/08 (2018.08); B01J 20/04 (2018.08); B01J 20/32 (2018.08); B01D 53/04 (2018.08)

(21)(22) Заявка: 2017104647, 22.06.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.06.2015

Дата регистрации:
19.03.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
31.07.2014 FR 1457406

(43) Дата публикации заявки: 28.08.2018 Бюл. № 25

(45) Опубликовано: 19.03.2019 Бюл. № 8

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 28.02.2017

(86) Заявка РСТ:
EP 2015/063994 (22.06.2015)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2016/015923 (04.02.2016)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр. 3, ООО
"Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

БАРТЕЛЕ Карэн (FR),
БОДО Арно (FR),
ЛЕЛИА Марк-Антуан (FR),
ДЮКРЕ Оливье (FR)

(73) Патентообладатель(и):

ИФП ЭНЕРЖИ НУВЕЛЛЬ (FR)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: EP 0922482 A1, 16.06.1999. FR
2690855 A1, 12.11.1993. FR 2264855 C2,
27.11.1005. US 7759288 B2, 20.07.2010. RU
2171710 C1, 10.08.2001.

(54) АДсорбент на основе оксида алюминия, содержащий натрий и
легированный щелочным элементом для улавливания кислых молекул

(57) Реферат:

Группа изобретений относится к адсорбенту, содержащему алюмооксидную подложку и по меньшей мере один щелочной элемент, его получению и использованию. Адсорбент предназначен для адсорбции кислых молекул из углеводородного потока, содержащего по меньшей мере один вид кислых молекул. Указанный адсорбент получен путем введения щелочного элемента, натрия или другого, на

алюмооксидную подложку, содержание натрия в которой, выраженное в эквиваленте Na₂O, перед введением указанного щелочного элемента или элементов составляет от 1500 до 3500 в.ч./млн от полного веса подложки. Изобретение обеспечивает получение адсорбента, имеющего повышенную стабильность в циклах сорбции/регенерации. 5 н. и 8 з.п. ф-лы, 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B01J 20/08 (2006.01)*B01J 20/04* (2006.01)*B01J 20/32* (2006.01)*B01D 53/04* (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

B01J 20/08 (2018.08); B01J 20/04 (2018.08); B01J 20/32 (2018.08); B01D 53/04 (2018.08)

(21)(22) Application: 2017104647, 22.06.2015

(24) Effective date for property rights:
22.06.2015Registration date:
19.03.2019

Priority:

(30) Convention priority:
31.07.2014 FR 1457406

(43) Application published: 28.08.2018 Bull. № 25

(45) Date of publication: 19.03.2019 Bull. № 8

(85) Commencement of national phase: 28.02.2017

(86) PCT application:
EP 2015/063994 (22.06.2015)(87) PCT publication:
WO 2016/015923 (04.02.2016)Mail address:
129090, Moskva, ul. B. Spasskaya, 25, str. 3, OOO
"Yuridicheskaya firma Gorodisskij i Partnery"

(72) Inventor(s):

BARTHELET, Karin (FR),
BAUDOT, Arnaud (FR),
LELIAS, Marc-Antoine (FR),
DUCREUX, Olivier (FR)

(73) Proprietor(s):

IFP Energies nouvelles (FR)

(54) ALUMINUM OXIDE-BASED ADSORBENT CONTAINING SODIUM AND ALLOYED WITH ALKALINE ELEMENT FOR TRAPPING OF ACIDIC MOLECULES

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: group of inventions relates to an adsorbent comprising an alumina support and at least one alkaline cell, its production and use. Adsorbent is intended for adsorption of acidic molecules from hydrocarbon flow containing at least one type of acid molecules. Said adsorbent is obtained by adding an alkaline element, sodium or other, onto an alumina

support, sodium content in which, expressed in Na₂O equivalent, before introduction of said alkaline element or elements is from 1,500 to 3,500 pts./million from total weight of substrate.

EFFECT: invention enables to obtain an adsorbent having improved stability in sorption / regeneration cycles.

13 cl, 2 tbl

Настоящее изобретение относится к адсорбенту на основе оксида алюминия для удаления кислых молекул, таких, как COS и/или CO₂, содержащихся в потоке жидких или газообразных углеводородов. Изобретение относится также к способам получения этого адсорбента, а также к его применению в процессе удаления кислых молекул из

Область техники, к которой относится изобретение

Кислые молекулы, такие, как сернистый карбонил (COS), диоксид углерода (CO₂), сероводород (H₂S) или же сероуглерод (CS₂), являются загрязняющими примесями, присутствующими в природном газе, различных видах синтез-газа, газообразных

продуктов горения и жидких углеводородных фракций, полученных из нефти или при переработке биомассы. Однако эти кислые молекулы являются вредными с многих точек зрения. С точки зрения экологии, хорошо известно, например, что газ CO₂ является одним из газов, ответственных за парниковый эффект. В свою очередь, COS, если он выделяется в атмосферу с газообразными отходами процессов нефтепереработки и нефтехимии, может переноситься в стратосферу, где он будет изменять концентрацию озона из-за его способности промотировать фотохимические реакции и приведет к образованию SO₂. Таким образом, он одновременно будет способствовать глобальному потеплению и усилит выпадение кислотных дождей. С промышленной точки зрения кислые молекулы ускоряют процессы коррозии реакторов нефтепереработки и нефтехимии. Кроме того, они вносят вклад в количество серы, присутствующей в продуктах нефтегазовой промышленности и, следовательно, могут сделать их не соответствующими техническим условиям. Наконец, они являются ядами для многих катализаторов, в частности, для катализаторов полимеризации олефинов.

Поэтому кислые молекулы, в частности, COS и CO₂, содержащиеся в различных углеводородных потоках, стремятся удалить.

COS, присутствующий в жидких углеводородах и, в частности, в олефинах, можно удалить разными способами.

Первый способ состоит в обработке выходящего потока, в котором присутствует COS, физическими растворителями (например, гидроксидом натрия) или химическими растворителями (такими, как амины), то есть перенести методы абсорбции CO₂ на абсорбцию COS, так как оба типа молекул обладают близкими свойствами, в том числе кислотностью. Использование гидроксида натрия позволяет, как ожидается, абсорбировать COS, но со скоростями в 1000 раз медленнее, чем в случае CO₂ (Scott Elliott, Eric Lu, Sherwood Rowland, Rates of mechanisms for the hydrolysis of COS in natural waters, Environ. Sci. Technol., 1989, 23 (4), 458-461). Эта же проблема намного более медленной реакции с COS, чем с CO₂, возникает, если хотят привести в реакцию COS с первичными или вторичными аминами (Sharma M.M. *Kinetics of Reactions of Carbonyl Sulphide and Carbon Dioxide with Amines and Catalysis by Brönsted Bases of the Hydrolysis of COS*, Trans. Faraday Soc., 1965, 61, 681). Кроме того, COS имеет тенденцию реагировать с аминами необратимо, приводя к их разложению (Bacon T.R., Pearce R.L., Foster W.R., *H₂S selectivity with carbonyl sulfide removal to less than ppm levels*, 1986, Presented at the National Petroleum Refiners Association, 23-25 Mars, Los Angeles). Наконец, в случае третичных аминов реакционная способность COS очень низкая (Littel R.J., Versteeg G.F., Swaaij W.P.M. *Kinetic study of COS with tertiary alkanolamine solutions - Experiments in an intensively Stirred Batch reactor*, Ind. Eng. Chem. Res., 1992, 31, 1262-1269). Таким образом,

этот путь удаления COS не очень эффективен и будет дорогим в осуществлении.

Вторым способом, часто упоминаемым в литературе, является гидролиз COS по реакции: $\text{COS} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$. Эта реакция является термодинамически выгодной, тем более когда она происходит при низкой температуре и когда концентрация COS является значительной. Однако, кинетика этой реакции медленная, и степень превращения не может достичь 100%, в частности, при низкой температуре. Согласно патенту US 4491516, эту проблему можно решить добавлением воды на оксид алюминия. Помимо того, что при низкой температуре вода становится конкурентом COS, основным недостатком этого способа остается то, что он всего лишь превращает COS в другое

соединение серы, которое также нужно удалять из потока. Наконец, третьим способом является адсорбция COS на твердом щелочном адсорбенте. Речь чаще всего идет о пористых подложках, пропитанных одной или несколькими фазами, называемыми активными, однако подложки могут использоваться и сами по себе. В качестве подложки назывались все классические твердые пористые материалы: оксиды, главным образом оксид алюминия, активированный уголь, алюмосиликаты, глины, основные смолы, цеолиты (Y, X, A, BEA), как есть или подвергнутые ионообмену с такими катионами, как Ag, Cu, Zn, Fe, Co, Ni. В качестве активной фазы можно найти почти все элементы: щелочные, щелочноземельные металлы (в виде оксидов или сульфатов), переходные металлы (в основном первого ряда, но можно назвать также Pt в форме сульфида, Co, Mo) и редкоземельные элементы. Однако ни один из них не имеет свойств, требуемых для очистки жидких углеводородов, содержащих COS, таких как высокая адсорбционная емкость и хорошая регенерируемость. Для основных анионообменных смол (BE 685521 и US 3282831) проблемой является остаточное содержание COS порядка ppm, что еще считается очень высоким (EP 0169828). В случае цеолитов и очистки олефинов основной проблемой является деградация адсорбента из-за образования кокса (S. Watson, R. Kummitt, R.B. Rhinesmith, *Oil & Gas Journal*, 2003, 101, pp 66-73).

Наиболее подходящими твердыми адсорбентами являются оксиды, в частности, оксид алюминия, главным образом для адсорбции при низкой температуре. Документ US 4835338 предлагает активированный оксид алюминия, пропитанный одним или несколькими щелочными и/или щелочноземельными металлами, с количеством металла от 0,01 до 10 вес.%, для удаления COS из жидкого пропиленового сырья. После насыщения адсорбент регенерируют, пропуская через него горячий газ (100-300°C). Однако, характеристики твердого адсорбента ухудшаются с увеличением числа циклов регенерации (потеря 70% от начальной емкости на четвертом цикле для наиболее эффективного твердого адсорбента, приводимого в примерах). Для устранения этой проблемы при сохранении классической температуры регенерации, то есть от 100°C до 350°C, документ US 6843907 предлагает регенерацию в две ступени: пропускание горячего газа (углеводороды, азот или инертный газ), содержащего гидролизующий агент, такой как вода, в количестве от 20 до 6000 ppm, а затем пропускание горячего газа без этого агента. Стабильность исходных характеристик исследованных оксидов алюминия сохраняется в течение 12 циклов. Однако, применение такой процедуры регенерации усложняет реализацию метода. Поэтому представляло бы интерес найти адсорбент с такой же хорошей адсорбционной емкостью, которая к тому является стабильной в ходе циклов адсорбции/десорбции, без добавления агента в регенерирующий газ.

Что касается CO_2 , он является ядом для катализаторов полимеризации и поэтому должен быть удален из олефиновых фракций, в частности, из фракций этилена или

пропилена, независимо от их происхождения. Они могут поступать, в частности, с термического или каталитического крекинга, а также с конверсии спиртов в олефины. Удаление CO₂ можно реализовать путем i) абсорбции физическими или химическими растворителями, ii) использованием мембран или iii) адсорбции на адсорбентах. Два
 5 первых решения не подходят для рассматриваемого сырья, которое содержит очень мало CO₂ (менее 1000 об.ч./млн), и/или являются слишком дорогими в осуществлении, чтобы достичь желаемых спецификаций (менее 1 об.ч./млн). Таким образом, остающимся решением часто является использование твердого адсорбента.

Некоторые патенты заявляют притязания на применение цеолитов, таких, как цеолит А (GB 898321), 13X (EP 0173501) или же клиноптилолит (US 4935580). Хотя все эти
 10 цеолиты имеют селективность адсорбции в пользу CO₂, их способность адсорбировать CO₂ при содержании ниже 1000 об.ч./млн в олефиновой фракции очень низкая. Кроме того, их недостатком является необходимость предварительного заполнения, чтобы
 15 предотвратить разогревание и деградацию. Наконец, они часто быстро дезактивируются в ходе циклов из-за образования, а затем осаждения кокса на их поверхность.

Кроме того, другие патенты предлагают использовать карбонаты щелочных металлов, самостоятельно (US 1831731) или в смеси с оксидом алюминия (US 3511595, US 3865924, US 2007/0037702). Однако для их оптимальной реакционной способности
 20 требуется присутствие воды, чтобы могла протекать следующая реакция:



где М означает щелочной катион. Патентовались также оксиды алюминия, промотированные щелочными и/или щелочноземельными металлами (US 4433981, US 6125655). Действительно, документ US 4433981 предлагает оксид алюминия,
 25 пропитанный одним или несколькими щелочными и/или щелочноземельными металлами, для удаления CO₂ из сырьевого жидкого пропилена. Пишут, что примеси, содержащиеся в оксиде алюминия, не влияют на характеристики адсорбента. Этот документ описывает, в частности, оксид алюминия, имеющий содержание натрия 4700 в.ч./млн (что эквивалентно содержанию 6300 в.ч./млн, выраженному на Na₂O), пропитанный одним
 30 или несколькими щелочными и/или щелочноземельными металлами. Адсорбенты, описанные в этом документе, получены обжигом при довольно высокой температуре, ведущей к образованию алюминатов щелочных металлов или алюминатов щелочноземельных металлов.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение относится к адсорбенту на основе оксида алюминия, легированного щелочным элементом, для удаления кислых молекул, таких, как COS
 35 и/или CO₂, содержащихся в потоках жидких или газообразных углеводородов.

Более конкретно, настоящее изобретение относится к адсорбенту, содержащему
 40 алюмооксидную подложку и по меньшей мере один щелочной элемент, причем указанный адсорбент получен путем введения по меньшей мере одного щелочного элемента, натрия или другого, на алюмооксидную подложку, содержание натрия в которой, выраженное в эквиваленте Na₂O, перед введением указанного щелочного элемента или элементов составляет от 1000 до 5000 в.ч./млн от полного веса подложки.

Авторы заявки неожиданно обнаружили, что присутствие некоторого малого
 45 содержания натрия в оксиде алюминия перед позднейшей добавкой по меньшей мере одного щелочного элемента позволило получить адсорбент, обладающий высокой способностью адсорбировать кислые молекулы, в частности, COS и/или CO₂, и, что

главное, имеющий стабильные характеристики в ходе циклов адсорбции/регенерации без применения особых условий для регенерации. Не связывая себя какой-либо теорией, можно полагать, что присутствие некоторого количества натрия в оксиде алюминия перед введением указанного щелочного элемента или элементов позволит заполнить
 5 дефекты поверхности оксида алюминия и предотвратить образование элементарной серы в случае адсорбции COS которое ведет к дезактивации адсорбента со временем и которое наблюдается на твердых адсорбентах, полученных на алюмооксидных подложках, не стабилизированных натрием. Однако слишком большое количество натрия на поверхности подложки может ослабить взаимодействие между подложкой
 10 и вводимой фазой (щелочной элемент): предшественник, чаще всего основной, будет хуже притягиваться поверхностью, если ее предварительно сделать слишком основной. Это может привести к менее хорошему распределению активной фазы и, таким образом, снизить эффективность адсорбента при его позднейшем применении. Конечный адсорбент, имеющий активную фазу на основе щелочного металла, хуже сцепляющегося
 15 с поверхностью его подложки, способен также привести к выделению наружу части своей активной фазы, в частности, при его использовании в жидкой фазе. Присутствие оптимального количества натрия в оксиде алюминия в комбинации с введением одного или нескольких щелочных элементов создает синергический эффект, который выражается в высокой адсорбционной емкости и в более стабильных характеристиках
 20 во времени в ходе циклов адсорбции/регенерации.

Кроме того, регенерацию адсорбента согласно изобретению можно провести, не прибегая к добавлению гидролизующего агента в регенерирующий газ.

Согласно одному варианту, щелочной элемент выбран из натрия и калия.

Согласно одному варианту, содержание щелочного элемента составляет от 1 до 60
 25 вес.% указанного элемента от полного веса адсорбента.

Согласно одному варианту, содержание натрия, выраженное в эквиваленте Na_2O , в алюмооксидной подложке перед введением указанного щелочного элемента или элементов составляет от 1500 до 3500 в.ч./млн от полного веса подложки.

Согласно одному варианту, алюмооксидная подложка перед введением указанного
 30 щелочного элемента или элементов имеет полный объем пор от 0,3 до 1 $\text{см}^3/\text{г}$ и удельную поверхность от 50 до 450 $\text{м}^2/\text{г}$.

Согласно одному варианту, адсорбент по изобретению состоит из калия и алюмооксидной подложки, имеющей перед введением калия содержание натрия,
 35 выраженное в эквиваленте Na_2O , от 1500 до 3500 в.ч./млн от полного веса подложки.

Изобретение относится также к способу получения адсорбента по изобретению, включающему следующие этапы:

а) приготовление водного раствора, содержащего по меньшей мере один щелочной предшественник,

40 б) пропитка алюмооксидной подложки, имеющей содержание натрия, выраженное в эквиваленте Na_2O , от 1000 до 5000 в.ч./млн от полного веса подложки, водным раствором, полученным на этапе а),

с) выдерживание пропитанной подложки, полученной на этапе б), в закрытой камере, насыщенной водой,

45 д) сушка твердого адсорбента, полученного на этапе с).

Согласно другому варианту, способ получения адсорбента включает следующие этапы:

а') смешение алюмооксидной подложки, имеющей содержание натрия, выраженное

в эквиваленте Na_2O , от 1000 до 5000 в.ч./млн от полного веса подложки, с порошком по меньшей мере одного щелочного предшественника,

b') факультативное дробление смеси, полученной на этапе a'), до гранулометрического размера в диапазоне от 2 до 100 мкм,

c') формование смеси, полученной на этапе b'), в присутствии воды, чтобы получить материал,

d') сушка формованного материала, полученного на этапе c').

Согласно другому варианту, способ получения адсорбента включает следующие этапы:

a") размешивание алюмооксидной подложки, имеющей содержание натрия, выраженное в эквиваленте Na_2O , от 1000 до 5000 в.ч./млн от полного веса подложки, с раствором, содержащим по меньшей мере один щелочной предшественник, чтобы получить пасту,

b") формование пасты, полученной на этапе a"),

c") сушка формованной пасты, полученной на этапе b").

Согласно одному варианту, после этапа сушки в трех способах получения осуществляют этап обжига на воздухе, сухом или влажном.

Изобретение относится также к способу удаления кислых молекул из углеводородного потока, содержащего по меньшей мере один вид кислых молекул, согласно которому углеводородный поток приводят в контакт на этапе адсорбции с адсорбентом согласно изобретению или адсорбентом, полученным одним из способов получения согласно изобретению.

Согласно одному предпочтительному варианту, подлежащими удалению кислыми молекулами являются COS и/или CO_2 .

Согласно одному варианту, этап адсорбции осуществляют при температуре от -50°C до 100°C , абсолютном давлении от 0,01 МПа до 5 МПа и объемной часовой скорости от 50 до 50000 ч^{-1} .

Согласно одному варианту, этап регенерации адсорбента осуществляют, когда адсорбент будет по меньшей мере частично насыщен кислыми молекулами.

Согласно одному варианту, этап регенерации осуществляют, приводя в контакт адсорбент, по меньшей мере частично насыщенный кислыми молекулами, с газом или жидкостью при температуре от 20°C до 500°C , абсолютном давлении от 0,01 МПа до 5 МПа и объемной часовой скорости от 50 до 50000 ч^{-1} .

Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение относится к адсорбенту, содержащему алюмооксидную подложку и по меньшей мере один щелочной элемент, причем указанный адсорбент получен путем введения по меньшей мере одного щелочного элемента, натрия или другого, на алюмооксидную подложку, имеющую перед введением указанного щелочного элемента или элементов содержание натрия, выраженное в эквиваленте Na_2O , от 1000 до 5000 в.ч./млн от полного веса подложки.

Адсорбент согласно изобретению содержит по меньшей мере один щелочной элемент, идентичный или отличный от натрия, введенный на оксид алюминия, который сам имеет некоторое содержание натрия. Вводимый щелочной элемент выбран из элементов группы IA за их способность придавать алюмооксидной подложке свойства оснований. Предпочтительно, щелочной элемент выбран из натрия (Na) и калия (K). Особенно предпочтительным щелочным элементом является калий. Действительно, авторы заявки заметили, что характеристики адсорбента еще больше улучшаются, когда в качестве

щелочного элемента используется калий.

Предпочтительно, содержание щелочного элемента составляет от 1 до 60 вес.% указанного элемента от полного веса адсорбента, предпочтительно от 2 до 40 вес.%, и очень предпочтительно от 2 до 20 вес.%, даже от 2 до 15 вес.% или от 4 до 15 вес.%.

5 Содержание щелочного элемента измеряют методом атомно-адсорбционной спектроскопии, описанным в руководстве "Analyse Physico-chimique des catalyseur industriels - Manuel pratique de caractérisation", написанном в координации с John Lynch, Editions Technip 2001, pages 31-46.

Адсорбент согласно изобретению содержит также алюмооксидную подложку, 10 имеющую перед введением указанного щелочного элемента или элементов содержание натрия, выраженное в эквиваленте Na_2O , от 1000 до 5000 в.ч./млн от полного веса подложки. Характеристики алюмооксидной подложки, содержащей натрий, упоминающиеся в настоящем описании, соответствуют характеристикам подложки до введения на нее щелочного элемента или элементов.

15 Содержание натрия, выраженное в эквиваленте Na_2O , в указанной алюмооксидной подложке перед введением щелочного элемента или элементов составляет от 1000 до 5000 в.ч./млн от полного веса подложки. Предпочтительно, содержание натрия, выраженное в эквиваленте Na_2O , в указанной алюмооксидной подложке перед введением 20 указанного щелочного элемента или элементов составляет от 1250 до 4000 ppm, и особенно предпочтительно от 1500 до 3500 ppm. Содержание щелочного элемента измеряют методом атомно-адсорбционной спектроскопии, описанным в цитированной выше работе.

Не желая связывать себя какой-либо теорией, можно полагать, что присутствие 25 некоторого количества натрия в оксиде алюминия перед введением указанного щелочного элемента или элементов позволит заполнить дефекты поверхности оксида алюминия и предотвратить образование элементарной серы в случае адсорбции кислых молекул, содержащих серу, которая является источником дезактивации центров адсорбции кислых газов на поверхности адсорбента.

30 Недостаточное содержание натрия в оксиде алюминия перед введением указанного щелочного элемента или элементов, то есть содержание ниже 1000 ppm от полного веса подложки, не позволит наблюдать повышения адсорбционной емкости и более стабильных характеристик во времени в ходе циклов адсорбции/регенерации. Таким образом, недостаточное содержание, по-видимому, не позволяет заполнить дефекты 35 на поверхности оксида алюминия.

Аналогично, слишком высокое содержание натрия в оксиде алюминия перед введением указанного щелочного элемента или элементов, то есть содержание, выраженное в эквиваленте Na_2O , более 5000 в.ч./млн от полного веса подложки, не 40 позволит достичь повышения адсорбционной емкости и более стабильных характеристик во времени в ходе циклов адсорбции/регенерации.

Алюмооксидная подложка благоприятно имеет полный объем пор в интервале от 0,3 до 1 $\text{см}^3/\text{г}$, предпочтительно от 0,4 до 0,7 $\text{см}^3/\text{г}$. Полный объем пор измеряют методом ртутной порозиметрии согласно стандарту ASTM D4284, при угле смачивания 140° , как описано в работе Rouquerol F.; Rouquerol J.; Singh K. "Adsorption by Powders & Porous 45 Solids: Principle, methodology and applications", Academic Press, 1999, например, на приборе модель Autopore IIITM марки MicromeriticsTM.

Удельная поверхность алюмооксидной подложки благоприятно составляет от 50 до 450 $\text{м}^2/\text{г}$, предпочтительно от 100 до 400 $\text{м}^2/\text{г}$, более предпочтительно от 150 до 370

м²/г, еще более предпочтительно от 200 до 350 м²/г. Удельная поверхность в настоящем изобретении определена по методу БЭТ согласно стандарту ASTM D3663, указанный метод описан в цитированной выше работе.

Предпочтительно, указанная алюмооксидная подложка имеет кристаллографическую структуру типа переходного оксида алюминия, такого как оксид алюминия в модификации хи, гамма, дельта, тета, ро или эта, используемые самостоятельно или в смеси. Более предпочтительно, оксид алюминия является переходным оксидом алюминия модификации хи, гамма или дельта, используемым самостоятельно или в смеси. Кристаллографические фазы обычно определяют, исходя из рентгенограмм, полученных методом рентгеновской дифракции.

Предпочтительно, адсорбент согласно изобретению состоит из по меньшей мере одного щелочного элемента и алюмооксидной подложки, имеющей перед введением указанного щелочного элемента или элементов содержание натрия, выраженное в эквиваленте Na₂O, от 1000 до 5000 в.ч./млн от полного веса подложки. Особенно предпочтительно, адсорбент согласно изобретению состоит из калия и алюмооксидной подложки, имеющей перед введением указанного щелочного элемента или элементов содержание натрия, выраженное в эквиваленте Na₂O, от 1000 до 5000 в.ч./млн от полного веса подложки. Еще более предпочтительно, адсорбент согласно изобретению состоит из калия и алюмооксидной подложки, имеющей перед введением указанного щелочного элемента или элементов содержание натрия, выраженное в эквиваленте Na₂O, от 1500 до 3500 в.ч./млн от полного веса подложки.

Алюмооксидная подложка, имеющая перед введением указанного щелочного элемента или элементов содержание натрия, выраженное в эквиваленте Na₂O, от 1000 до 5000 в.ч./млн от полного веса подложки, может быть синтезирована различными способами, известными специалисту, например, способами, описываемыми ниже.

В соответствии с первым способом синтеза подложки, осуществляют быструю дегидратацию предшественника типа тригидроксида алюминия (Al(OH)₃) (иначе называемого гидраргиллитом или гиббситом), например, поступающего с процесса, обычно называемого процессом "Bayer". Затем проводят формование, например, грануляцией, затем гидротермическую обработку и, наконец, обжиг, который приводит к получению оксида алюминия. Этот способ подробно описан, в частности, P. Euzen, P. Raybaud, X. Krokidis, H. Toulhoat, J.L. Le Loarer, J.P. Jolivet, C. Froidefond в *Alumina, in Handbook of Porous Solids*, Eds F. Schüth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2002, pp. 1591-1677. Этот способ позволяет получить оксид алюминия, обычно называемый оксидом алюминия "флэш".

Согласно второму способу синтеза, осуществляют процесс получения геля, состоящего из предшественника типа гамма-оксигидроксида алюминия (AlO(OH), иначе называемый бемит), имеющего высокие удельные поверхности, от 150 до 600 м²/г. Затем гель формируют, например, путем размешивания-экструзии. Затем проводят ряд термических или гидротермических обработок продукта, что приводит к получению оксида алюминия. Гель бемита можно получить, например, осаждением щелочных и/или кислотных растворов солей алюминия, вызванным изменением pH, или любым другим известным специалисту способом. Этот способ описан, в частности, в той же цитированной выше работе. Этот способ позволяет получить оксид алюминия, обычно называемый "алюмогелем".

Натрий, присутствующий в алюмооксидной подложке, обычно вводят во время или

после синтеза оксида алюминия, но всегда до введения указанного щелочного элемента или элементов. Более конкретно, натрий, присутствующий в подложке, может иметься уже в алюминиевых предшественниках в обоих описанных выше способах получения оксида алюминия, то есть в предшественнике типа тригидроксида алюминия ($\text{Al}(\text{OH})_3$)

или в предшественнике типа гамма-оксигидроксида алюминия ($\text{AlO}(\text{OH})$). Натрий, присутствующий в алюмооксидной подложке, можно также ввести в желаемом количестве в подложку либо во время формования подложки, например, на стадии грануляции в синтезе оксида алюминия "флэш" или на стадии размешивания-экструзии при синтезе алюмогеля, либо путем пропитки алюминиевого предшественника.

Предпочтительно применять первый способ синтеза алюмооксидной подложки адсорбента согласно изобретению. Действительно, известно, что оксид алюминия, полученный путем быстрой дегидратации предшественника типа тригидроксида (оксид алюминия "флэш") имеет, как общее правило, более высокое содержание натрия, чем оксид алюминия, полученный из алюмогеля.

Алюмооксидная подложка и, тем самым, адсорбент согласно изобретению, может находиться в виде самых разных элементов, причем каждый элемент имеет форму шарика, цилиндра, многодольчатого экструдата (например, трехдольчатого или четырехдольчатого), колесиков, полого цилиндра или любую другую геометрическую форму, используемую специалистом. Характеристики каждого из составляющих элементов адсорбента соответствуют характеристикам адсорбента согласно изобретению. Более предпочтительно, алюмооксидная подложка и, тем самым, адсорбент согласно изобретению находятся в виде множества шариков диаметром от 0,4 до 100 мм, предпочтительно от 0,5 до 50 мм, более предпочтительно от 0,5 до 10 мм.

Способ получения адсорбента

Изобретение относится также к способам получения адсорбента согласно изобретению. Адсорбент согласно изобретению может быть получен путем осаждения щелочного элемента на вышеописанную пористую подложку способами синтеза, известными специалисту, например, сухой или мокрой пропиткой, совместной грануляцией или взаимным перемешиванием.

Согласно первому варианту, способ получения адсорбента по изобретению включает следующие этапы:

а) приготовление водного раствора, содержащего по меньшей мере один щелочной предшественник,

б) пропитка алюмооксидной подложки, имеющей содержание натрия, выраженное в эквиваленте Na_2O , от 1000 до 5000 в.ч./млн от полного веса подложки, водным раствором, полученным на этапе а),

с) выдерживание пропитанной подложки, полученной на этапе б), в закрытой камере, насыщенной водой,

д) сушка твердого адсорбента, полученного на этапе с).

Согласно одному варианту способа, за сушкой можно провести этап е) обжига на сухом или влажном воздухе.

В соответствии с этапом а) первого варианта способа получения, готовят водный раствор, содержащий по меньшей мере один щелочной предшественник.

Предшественник щелочного элемента или элементов может представлять собой любую соль щелочного металла, растворимую в воде; предпочтительно выбирать предшественник щелочного элемента из гидроксида, нитрата и карбоната щелочного элемента. Очень предпочтительно, предшественник щелочного элемента или элементов

является соответствующим гидроксидом. Когда щелочной элемент является натрием, в качестве предшественника предпочтительно использовать гидроксид натрия (NaOH); когда щелочной элемент является калием, в качестве предшественника предпочтительно использовать оксид калия (KOH).

5 Количества щелочного элемента или элементов, вводимых в раствор, выбирают так, чтобы полное содержание щелочного элемента составляло от 1 до 60 вес.% указанного элемента от полного веса адсорбента, предпочтительно от 2 до 40 вес.% и очень предпочтительно от 2 до 20 вес.%, даже от 2 до 15 вес.% или от 5 до 15 вес.%.

В соответствии с этапом b) первого варианта способа получения, алюмооксидную
10 подложку, имеющую содержание натрия, выраженное в эквиваленте Na_2O , от 1000 до 5000 в.ч./млн от полного веса подложки, пропитывают водным раствором, полученным на этапе а).

Пропитку щелочным элементом или элементами можно произвести любыми методами, известными специалисту, в частности, сухой пропиткой, то есть пропиткой,
15 когда объем пропиточного раствора точно соответствует объему воды, поглощаемой подложкой, то есть доступному объему пор твердого адсорбента. Предпочтительно, щелочной элемент или элементы осаждают сухой пропиткой их соответствующими предшественниками алюмооксидной подложки, имеющей перед пропиткой содержание натрия, выраженное в эквиваленте Na_2O , от 1000 до 5000 в.ч./млн от полного веса
20 подложки.

Пропитку можно осуществить в один этап. Пропитку можно также с успехом провести путем по меньшей мере двух циклов пропитки. В этом случае после каждой пропитки благоприятно провести выдерживание, сушку и, факультативно, обжиг в
25 рабочих условиях, описываемых ниже для этапов c), d) и e).

В соответствии с этапом c) первого варианта способа получения, пропитанную подложку, полученную на этапе b), выдерживают в закрытой камере, насыщенной водой.

Этап c) выдерживания пропитанной подложки проводят в закрытой камере, насыщенной водой, предпочтительно при температуре от 20°C до 60°C и в течение
30 периода предпочтительно от получаса до 8 часов. Этап c) выдерживания обычно проводят при температуре окружающей среды.

В соответствии с этапом d) первого варианта способа получения, твердый материал, полученный на этапе c), сушат.

Этап d) сушки может быть реализован на воздухе, при температуре, которая может
35 составлять от 70°C до 250°C, предпочтительно от 80°C до 200°C, обычно в течение периода предпочтительно от 1 до 24 часов.

В одной модификации первого варианта способа согласно изобретению, получение адсорбента включает после этапа d) дополнительный этап e), состоящий в обжиге на
40 сухом или влажном воздухе. Обжиг обычно проводят на воздухе при температуре обычно от 280°C до 550°C в сухой или влажной атмосфере, предпочтительно при температуре от 300°C до 500°C и особенно предпочтительно при температуре от 350°C до 450°C. Обжиг осуществляют при такой температуре, чтобы не происходило образования алюминатов щелочных металлов (то есть при относительно низкой
45 температуре). Предпочтительно, на этапе e) твердый материал, полученный на этапе d), обжигают на воздухе, имеющем относительную влажность при 25°C в интервале от 10% до 80%, предпочтительно от 15% до 50%.

Согласно второму варианту, способ получения адсорбента по изобретению можно осуществить совместной грануляцией. Совместная грануляция заключается в

формовании смеси порошков. В соответствии с этим вариантом, способ получения адсорбента по изобретению включает следующие этапы:

а') смешение алюмооксидной подложки, имеющей содержание натрия, выраженное в эквиваленте Na_2O , от 1000 до 5000 в.ч./млн от полного веса подложки, с порошком

по меньшей мере одного щелочного предшественника,

б') факультативное дробление смеси, полученной на этапе а'), до гранулометрического размера в диапазоне от 2 до 100 мкм,

с') формование смеси, полученной на этапе б'), в присутствии воды, чтобы получить материал,

д') сушка формованного материала, полученного на этапе с').

Щелочной предшественник, используемый в качестве порошка на этапе а'), может быть одним из щелочных предшественников, описанных в связи с этапом а) способа получения путем пропитки. Его вводят в количествах, указанных для этапа а).

Этап с') формования осуществляют любым методом, известным специалисту, например, методами формования экструзией, таблетированием, методом масляной капли (капельная коагуляция) или грануляцией на вращающемся барабане. Предпочтительно, формование реализуют путем грануляции на вращающемся барабане.

Этап д') сушки осуществляют в рабочих условиях, описанных в связи с этапом d) способа получения пропиткой.

Согласно одной модификации второго варианта способа получения (совместная грануляция), после сушки можно провести этап е') обжига на сухом или влажном воздухе в условиях, какие описаны для этапа е) способа получения пропиткой.

В соответствии с третьим вариантом, способ получения адсорбента по изобретению можно осуществить путем взаимного перемешивания. Согласно этому варианту, способ получения адсорбента по изобретению включает следующие этапы:

а'') размешивание алюмооксидной подложки, имеющей содержание натрия, выраженное в эквиваленте Na_2O , от 1000 до 5000 в.ч./млн от полного веса подложки, с раствором, содержащим по меньшей мере один щелочной предшественник, чтобы получить пасту,

б'') формование пасты, полученной на этапе а''),

с'') сушка формованной пасты, полученной на этапе б'').

Щелочной предшественник, используемый в растворе на этапе а''), может быть одним из щелочных предшественников, описанных для этапа а) способа получения путем пропитки. Его вводят в количествах, указанных для этапа а).

Этап б'') формования осуществляют любым методом, известным специалисту, например, методами формования экструзией, таблетированием, методом масляной капли (капельная коагуляция) или грануляцией на вращающемся барабане. Предпочтительно, формование реализуют путем экструзии.

Этап с'') сушки осуществляют в рабочих условиях, описанных в связи с этапом d) способа получения путем пропитки.

Согласно одной модификации третьего варианта способа получения (взаимное перемешивание), после сушки можно провести этап d'') обжига на сухом или влажном воздухе в условиях, какие описаны для этапа е) способа получения пропиткой.

Способ удаления кислых молекул

Изобретение относится также к способу удаления кислых молекул из углеводородного потока, содержащего по меньшей мере один тип кислых молекул, согласно которому углеводородный поток приводят в контакт на этапе адсорбции с адсорбентом согласно изобретению или полученным одним из способов получения согласно изобретению.

Адсорбент согласно изобретению особенно хорошо подходит для улавливания COS и/или CO₂, содержащихся в жидком или газообразном потоке, в частности, при низкой температуре.

Адсорбент, например, в виде неподвижного слоя, находящегося в реакторе, приводят в контакт с жидким или газообразным потоком, подлежащим обработке.

В промышленности удаление кислых молекул из газообразных или жидких углеводородных потоков реализуют путем циркуляции обрабатываемого потока через неподвижные слои, заполненные адсорбентом. В таком случае удаляемые примеси, в данном случае, в частности, COS и/или CO₂, удерживаются внутри или на поверхности адсорбента, и в результате поток очищается.

Предпочтительно, кислыми молекулами, подлежащими удалению, являются COS и/или CO₂.

Углеводородный поток, содержащий COS, может быть жидким или газообразным потоком, предпочтительно жидким потоком. Углеводородный поток, обрабатываемый способом согласно изобретению, может быть потоком, содержащим жидкие или газообразные углеводороды, насыщенные или ненасыщенные, содержащие от 1 до 6 атомов углерода. Жидкий или газообразный поток может представлять собой, например, олефиновую фракцию, поступающую с каталитического крекинга, например, фракцию пропилена. Предпочтительно, углеводородный поток является потоком жидкого пропилена.

Подлежащий обработке углеводородный поток согласно изобретению содержит COS в различных пропорциях. Например, обрабатываемый углеводородный поток, в частности, поток жидкого пропилена, содержит от 10 до 200 в.ч./млн COS.

Углеводородный поток, содержащий CO₂, может быть жидким или газообразным потоком, предпочтительно газообразным потоком. Углеводородный поток, обрабатываемый способом согласно изобретению, может быть потоком, содержащим жидкие или газообразные углеводороды, насыщенные или ненасыщенные, содержащие от 1 до 6 атомов углерода. Жидкий или газообразный поток может представлять собой, например, олефиновую фракцию, поступающую с каталитического крекинга, например, фракцию этилена. Он может также происходить с процесса дегидратации спирта, в частности, дегидратации этанола или бутанола. Предпочтительно, углеводородный поток является потоком газообразного этилена или жидкого бутена.

Содержание CO₂ в углеводородном потоке обычно составляет от 10 до 500 мольных ppm CO₂.

Если присутствует H₂S, он будет по меньшей мере частично адсорбирован адсорбентом согласно изобретению.

Контактирование углеводородного потока с адсорбентом согласно изобретению может быть реализовано при температуре, обычно составляющей от -50°C до 100°C, предпочтительно от 0°C до 70°C и очень предпочтительно от 20°C до 50°C, и при абсолютном давлении, составляющем, например, от 0,01 МПа до 20 МПа (0,1-200 бар), предпочтительно от 0,05 МПа до 10 МПа (0,5-100 бар) и очень предпочтительно от 0,1 МПа до 5 МПа (1-50 бар).

Предпочтительно, при контактировании углеводородного потока с адсорбентом, объемная часовая скорость (VVH, то есть объем потока на объем адсорбента в час), используемая в способе удаления согласно изобретению, составляет от 50 до 50000 ч⁻¹.

Углеводородный поток факультативно может содержать воду. Если углеводородный

поток содержит воду, его предпочтительно предварительно высушить любым известным специалисту способом. Предпочтительно, углеводородный поток сушат, пропуская через слой цеолита, например, типа LTA, подвергнутого ионообмену на натрий или калий.

5 Контакт с адсорбентом с успехом позволяет уловить COS и/или CO₂ из обрабатываемого потока и получить поток со сниженным содержанием COS и/или CO₂ по сравнению с содержанием в исходном потоке, и даже позволяет полностью удалить COS и/или CO₂.

10 Предпочтительно, уменьшение полного содержания COS и/или CO₂ в углеводородном потоке, полученном после обработки адсорбентом согласно изобретению, по сравнению с углеводородным потоком перед обработкой может составлять по меньшей мере 90%, предпочтительно по меньшей мере 95% и более предпочтительно по меньшей мере 99%.

15 Согласно одному варианту, этап регенерации адсорбента осуществляют, когда адсорбент будет по меньшей мере частично насыщен кислыми молекулами, в частности COS и/или CO₂.

Адсорбент, по меньшей мере частично насыщенный кислыми молекулами, в частности, COS и/или CO₂, регенерируют, пропуская через него газ или жидкость. Газ 20 может быть воздухом, азотом, сухими или влажными газообразными углеводородами. Жидкость может быть углеводородом.

Контактирование регенерирующего газа или жидкости с адсорбентом согласно изобретению может быть реализовано при температуре, обычно составляющей от 20°C до 500°C, предпочтительно от 50°C до 350°C и очень предпочтительно от 100°C до 300°C, и абсолютном давлении, составляющем, например, от 0,01 МПа до 20 МПа (0,1- 25 200 бар), предпочтительно от 0,05 МПа до 10 МПа (0,5-100 бар) и очень предпочтительно от 0,1 МПа до 5 МПа (1-50 бар).

Предпочтительно, при контактировании регенерирующего газа или жидкости с адсорбентом объемная часовая скорость (VVH), то есть объем потока на объем адсорбента в час, используемая на стадии регенерации согласно изобретению, составляет 30 от 50 до 50000 ч⁻¹. Этап регенерации предпочтительно проводят в противотоке циркуляции углеводородного потока на этапе адсорбции.

Этап регенерации можно осуществить, когда адсорбент будет полностью или 35 частично насыщен кислыми молекулами. Предпочтительно, стадию регенерации осуществляют, когда кислые молекулы детектируются в выходящем потоке.

Этап регенерации можно проводить после или параллельно этапу адсорбции, если способ предусматривает два размещенных параллельно слоя адсорбента. Предпочтительно, адсорбент располагают в два параллельных слоя, чтобы регенерацию 40 одного адсорбента проводить во время стадии адсорбции на другом адсорбенте.

Представленные ниже примеры позволяют проиллюстрировать принцип действия и преимущества настоящего изобретения.

Пример А . Получение адсорбента А₁ согласно изобретению

Адсорбент А₁ получали сухой пропиткой раствором NaOH подложки типа оксида алюминия "флэш", полученного грануляцией. Сухая пропитка состоит в 45 контактировании подложки с пропиточным раствором, объем которого точно соответствует доступному объему пор.

Выбранная подложка имеет объем пор 0,5 мл/г, удельную поверхность 341 м²/г и

содержание натрия перед пропиткой, выраженное в эквиваленте Na_2O , 2610 в.ч./млн.

Удельная поверхность определяется в настоящем изобретении согласно стандарту ASTM D3663 по методу БЭТ, описанному в работе Rouquerol F.; Rouquerol J.; Singh K. Singh K. "Adsorption by Powders & Porous Solids: Principle, methodology and applications", Academic Press, 1999. Полный объем пор измеряют методом ртутной порозиметрии согласно стандарту ASTM D4284 при угле смачивания 140° , как описано в цитированной выше работе, например, на приборе модели Autopore IIITM марки MicromeriticsTM. Содержание Na_2O перед и после пропитки измеряют методом атомно-абсорбционной спектрометрии, описанном в работе J. Linch "Analyse Physico-chimique des catalyseur industriels - Manuel pratique de caractérisation", Editions Technip, 2001.

Чтобы получить после пропитки адсорбент A_1 с 6,5 вес.% натрия, выраженного в эквиваленте Na_2O , исходя из 10 г раствора, действуют следующим образом:

- а) готовят 50 мл раствора путем растворения 8,84 г NaOH в 50 г воды;
- б) вводят путем капельной пропитки 5 мл раствора гидроксида натрия, приготовленного на этапе а), который выливают с помощью бюретки на алюмооксидную подложку, помещенную во вращающийся гранулятор,
- с) выдерживают пропитанную подложку в закрытой камере, насыщенной водой, при 20°C в течение 3 ч,
- д) сушат твердый материал при 90°C в течение 3 ч,
- е) обжигают твердый материал на воздухе при 350°C в течение 1 ч.

Пример В . Получение адсорбента A_2 согласно изобретению

Адсорбент A_2 готовили сухой пропиткой той же подложки, что и в примере А, раствором КОН.

Чтобы получить после пропитки адсорбент A_2 с 6,5 вес.% калия, выраженного в эквиваленте K_2O , исходя из 10 г раствора, действуют следующим образом:

- а) готовят 50 мл раствора путем растворения 11,75 г КОН в 50 г воды;
- б) вводят путем капельной пропитки 5 мл раствора гидроксида калия, приготовленного на этапе а), который выливают с помощью бюретки на алюмооксидную подложку, помещенную во вращающийся гранулятор,
- с) выдерживают пропитанную подложку в закрытой камере, насыщенной водой, при 20°C в течение 3 ч,
- д) сушат твердый материал при 90°C в течение 3 ч,
- е) обжигают твердый материал на воздухе при 350°C в течение 1 ч.

Пример С. Получение адсорбента A_3 согласно изобретению

Адсорбент A_3 готовили путем совместной грануляции той же подложки, что и в примере А, с карбонатом калия.

Чтобы получить после пропитки адсорбент A_3 с 6,5 вес.% калия, выраженного в эквиваленте K_2O , исходя из порошков оксида алюминия и карбоната калия, действуют следующим образом:

- а) тщательно перемешивают 9,44 г подложки и 4,68 г K_2CO_3 ,
- б) измельчают смесь до размера 50-100 мкм,
- с) проводят грануляцию на вращающемся барабане в присутствии распыляемой воды,
- д) сушат продукт совместной грануляции при 90°C в течение 3 ч,
- е) обжиг продукта совместной грануляции на воздухе при 350°C в течение 1 ч.

Пример D. Получение адсорбента A₄ (сравнительный)

Адсорбент A₄ получали сухой пропиткой раствором NaOH подложки типа оксида алюминия "флэш", полученной грануляцией.

5 Выбранная подложка имеет объем пор 0,6 мл/г, удельную поверхность 313 м²/г и содержание натрия перед пропиткой, выраженное в эквиваленте Na₂O, 760 в.ч./млн.

Чтобы получить после пропитки адсорбент A₄ с 6,5 вес.% натрия, выраженного в эквиваленте Na₂O, исходя из 10 г раствора, действуют следующим образом:

- а) готовят 50 мл раствора путем растворения 7,52 г NaOH в 50 г воды;
- 10 б) вводят путем капельной пропитки 6 мл раствора гидроксида натрия, приготовленного на этапе а), который выливают с помощью бюретки на алюмооксидную подложку, помещенную во вращающийся гранулятор,
- с) выдерживают пропитанную подложку в закрытой камере, насыщенной водой, при 20°C в течение 3 ч,
- 15 д) сушат твердый материал при 90°C в течение 3 ч,
- е) обжигают твердый материал на воздухе при 350°C в течение 1 ч.

Пример E. Получение адсорбента A₅ (сравнительный)

Адсорбент A₅ готовили сухой пропиткой раствором NaOH подложки типа алюмогеля, 20 полученной методом размешивания-экструзии.

Выбранная подложка имеет объем пор 0,7 мл/г, удельную поверхность 282 м²/г и содержание натрия перед пропиткой, выраженное в эквиваленте Na₂O, 570 в.ч./млн.

Чтобы получить после пропитки адсорбент A₅ с 6,5 вес.% натрия, выраженного в эквиваленте Na₂O, исходя из 10 г раствора, действуют следующим образом:

- а) готовят 50 мл раствора путем растворения 6,44 г NaOH в 50 г воды;
- б) вводят путем капельной пропитки 7 мл раствора гидроксида натрия, 25 приготовленного на этапе а), который выливают с помощью бюретки на алюмооксидную подложку, помещенную во вращающийся гранулятор,
- 30 с) выдерживают пропитанную подложку в закрытой камере, насыщенной водой, при 20°C в течение 3 ч,
- д) сушат твердый материал при 90°C в течение 3 ч,
- е) обжигают твердый материал на воздухе при 350°C в течение 1 ч.

Пример F. Получение адсорбента A₆ (сравнительный)

35 Адсорбент A₆ получали сухой пропиткой раствором NaOH подложки типа оксида алюминия "флэш", полученной грануляцией.

Выбранная подложка имеет объем пор 0,35 мл/г, удельную поверхность 267 м²/г и содержание натрия перед пропиткой, выраженное в эквиваленте Na₂O, 6340 в.ч./млн.

40 Чтобы получить после пропитки адсорбент A₆ с 6,5 вес.% натрия, выраженного в эквиваленте Na₂O, исходя из 10 г раствора, действуют следующим образом:

- а) готовят 50 мл раствора путем растворения 12,79 г NaOH в 50 г воды;
- б) вводят путем капельной пропитки 3,5 мл раствора гидроксида натрия, 45 приготовленного на этапе а), который выливают с помощью бюретки на алюмооксидную подложку, помещенную во вращающийся гранулятор,
- с) выдерживают пропитанную подложку в закрытой камере, насыщенной водой, при 20°C в течение 3 ч,
- д) сушат твердый материал при 90°C в течение 3 ч,

е) обжигают твердый материал на воздухе при 350°C в течение 1 ч.

Пример G. Испытания способности адсорбировать COS различными адсорбентами A₁, A₂, A₃, A₄, A₅ и A₆

Эффективность адсорбции COS полученными адсорбентами испытывали в реакторе с неподвижным слоем объемом 1,5 см³.

Сначала твердые адсорбенты активировали в течение 12ч при 290°C в потоке азота расходом 10 Нл/ч. Затем через слой адсорбентов пропускали жидкой поток пропилена, содержащий 50 в.ч./млн COS, с расходом 50 г/ч, при температуре 50°C и давлении 2 МПа. Концентрацию COS измеряли на выходе реактора с помощью хроматографа, оборудованного особым датчиком серы (PFPD). Эти рабочие условия применялись для каждого образца адсорбента вплоть до его насыщения. Адсорбент считается насыщенным, когда концентрация COS на выходе реактора становится равной концентрации в сырье. Тогда адсорбент греют при 290°C в потоке азота (5 Нл/ч), чтобы десорбировать COS, адсорбированный на предыдущем этапе, в течение примерно 10 ч. После регенерации через адсорбент снова пропускают поток жидкого пропилена, содержащий 50 в.ч./млн COS, в тех же условиях, какие описаны выше. Для каждого адсорбента проводили последовательно четыре цикла адсорбции/десорбции.

Для каждого цикла можно оценить количество COS, которое было хемисорбировано на каждом адсорбенте, исходя из материального баланса COS между входом и выходом реактора на всем продолжении испытания. Относительные емкости насыщения COS (q_{sat} в г COS на 100 г адсорбента) для разных образцов адсорбентов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Адсорбент	Содержание Na (в.ч./млн Na ₂ O) в подложке перед введением щелочного элемента	q _{sat} (г на 100 г адсорбента)			
		цикл 1	цикл 2	цикл 3	цикл 4
A ₁	2610	2,05	1,72	1,70	1,71
A ₂	2610	2,58	2,15	2,18	2,17
A ₃	2610	2,27	1,78	1,86	1,81
A ₄	760	2,30	1,46	1,15	0,97
A ₅	570	2,62	1,39	0,94	0,78
A ₆	6340	1,34	0,77	0,73	0,76

Эти примеры показывают, что на втором цикле все полученные адсорбенты немного теряют способность адсорбировать COS по сравнению с первым циклом, что объясняется необратимой адсорбцией части COS на наиболее сильных центрах адсорбции. Затем эффективности адсорбции COS стабилизируются только для адсорбентов, полученных согласно изобретению. Для двух сравнительных адсорбентов, полученных, исходя из подложек, недостаточно стабилизированных натрием, адсорбционные емкости продолжают снижаться в ходе циклов адсорбции/регенерации и после второго цикла. Для сравнительного адсорбента со слишком высоким содержанием натрия (выше 5000 в.ч./млн), характеристики остаются стабильными после второго цикла, но оказываются заметно худшими. Это объясняется худшим распределением активной фазы у поверхности твердого адсорбента, что снижает доступность центров адсорбции.

Пример H. Испытание способности адсорбировать CO₂ различными адсорбентами A₁, A₂, A₃, A₄, A₅ и A₆

Эффективность адсорбции CO_2 полученными адсорбентами испытывали в реакторе с неподвижным слоем объемом $1,5 \text{ см}^3$.

Сначала твердые адсорбенты активировали при 290°C в потоке азота расходом 10 Нл/ч в течение 12ч. Затем через слой адсорбентов пропускали газообразный поток этилена, содержащий 200 молярных ppm CO_2 с расходом 5 Нл/ч, при температуре 50°C и давлении 0,1 МПа. Концентрацию CO_2 измеряли на выходе реактора с помощью хроматографа, оборудованного катетометром. Эти рабочие условия применялись для каждого образца адсорбента вплоть до его насыщения. Адсорбент считается насыщенным, когда концентрация CO_2 на выходе реактора становится равной концентрации в сырье. Тогда адсорбент греют в течение примерно 10 ч при 290°C в потоке азота (5 Нл/ч), чтобы десорбировать CO_2 , адсорбированный на предыдущем этапе. После регенерации через адсорбент снова пропускают поток газообразного этилена, содержащий 200 молярных ppm CO_2 , в тех же условиях, какие описаны выше. Для каждого адсорбента проводили последовательно четыре цикла адсорбции/десорбции.

Оценить для каждого цикла количество CO_2 , хемосорбированного на каждом адсорбенте, можно, исходя из материального баланса для CO_2 между входом и выходом реактора на всем продолжении испытания. Относительные емкости насыщения CO_2 (q_{sat} в г CO_2 на 100 г адсорбента) для разных образцов адсорбентов представлены в таблице 2.

Таблица 2

Адсорбент	Содержание Na (в.ч./млн Na_2O) в подложке перед введением щелочного элемента	q_{sat}			
		цикл 1	цикл 2	цикл 3	цикл 4
A_1	2610	1,88	1,85	1,82	1,87
A_2	2610	2,44	2,37	2,42	2,40
A_3	2610	2,21	2,09	2,18	2,13
A_4	760	2,26	1,97	1,86	1,74
A_5	570	2,46	2,35	1,97	1,80
A_6	6340	1,60	1,51	1,45	1,49

Эти примеры показывают, что адсорбенты согласно изобретению имеют наиболее высокие стабилизированные характеристики. Адсорбенты A_4 и A_5 , которые на содержат достаточно натрия перед пропиткой, теряют свою адсорбционную емкость в ходе циклов. Адсорбент A_6 , имеющий слишком высокое содержание натрия (выше 5000 в.ч./млн), имеет стабильные характеристики, но заметно худшие. Это объясняется худшим распределением активной фазы у поверхности твердого адсорбента, что снижает доступность центров адсорбции.

(57) Формула изобретения

1. Адсорбент для адсорбции кислых молекул из углеводородного потока, содержащего по меньшей мере один вид кислых молекул, содержащий алюмооксидную подложку и по меньшей мере один щелочной элемент, причем указанный адсорбент получен путем введения по меньшей мере одного щелочного элемента, натрия или другого, на алюмооксидную подложку, содержание натрия в которой, выраженное в эквиваленте Na_2O , перед введением указанного щелочного элемента или элементов

составляет от 1500 до 3500 в.ч./млн от полного веса подложки.

2. Адсорбент по п. 1, в котором щелочной элемент выбран из натрия и калия.

3. Адсорбент по п. 1 или 2, в котором содержание щелочного элемента составляет от 1 до 60 вес.% от полного веса адсорбента.

5 4. Адсорбент по одному из пп. 1-3, в котором алюмооксидная подложка перед введением указанного щелочного элемента или элементов имеет полный объем пор от 0,3 до 1 см³/г и удельную поверхность от 50 до 450 м²/г.

5. Способ получения адсорбента по одному из пп. 1-4, включающий следующие этапы:

10 а) приготовление водного раствора, содержащего по меньшей мере один щелочной предшественник,

б) пропитка алюмооксидной подложки, имеющей содержание натрия, выраженное в эквиваленте Na₂O, от 1500 до 3500 в.ч./млн от полного веса подложки, водным

15 раствором, полученным на этапе а),

с) выдерживание пропитанной подложки, полученной на этапе б), в закрытой камере, насыщенной водой,

д) сушка твердого адсорбента, полученного на этапе с).

6. Способ получения адсорбента по одному из пп. 1-4, включающий следующие этапы:

20 а') смешение алюмооксидной подложки, имеющей содержание натрия, выраженное в эквиваленте Na₂O, от 1500 до 3500 в.ч./млн от полного веса подложки, с порошком по меньшей мере одного щелочного предшественника,

б') факультативно, дробление смеси, полученной на этапе а'), до гранулометрического 25 размера в диапазоне от 2 до 100 мкм,

с') формование смеси, полученной на этапе б'), в присутствии воды, чтобы получить материал,

д') сушка формованного материала, полученного на этапе с').

7. Способ получения адсорбента по одному из пп. 1-4, содержащий следующие этапы:

30 а") размешивание алюмооксидной подложки, имеющей содержание натрия, выраженное в эквиваленте Na₂O, от 1500 до 3500 в.ч./млн от полного веса подложки, с раствором, содержащим по меньшей мере один щелочной предшественник, чтобы получить пасту,

б") формование пасты, полученной на этапе а"),

35 с") сушка формованной пасты, полученной на этапе б").

8. Способ по пп. 5-7, в котором после этапа сушки осуществляют этап обжига на сухом или влажном воздухе.

9. Способ удаления кислых молекул из углеводородного потока, содержащего по меньшей мере один вид кислых молекул, в котором углеводородный поток приводят 40 в контакт на этапе адсорбции с адсорбентом по пп. 1-4 или полученным одним из способов по пп. 5-8.

10. Способ удаления по п. 9, в котором кислые молекулы представляют собой COS и/или CO₂.

11. Способ удаления по п. 9 или 10, в котором этап адсорбции осуществляют при 45 температуре от -50 до 100°C, абсолютном давлении от 0,01 до 5 МПа и объемной часовой скорости от 50 до 50000 ч⁻¹.

12. Способ удаления по пп. 9-11, в котором этап регенерации адсорбента осуществляют, когда адсорбент будет по меньшей мере частично насыщен кислыми

молекулами.

13. Способ удаления по п. 12, в котором этап регенерации осуществляют, приводя в контакт адсорбент, по меньшей мере частично насыщенный кислыми молекулами, с газом или жидкостью при температуре от 20 до 500°C, абсолютном давлении от 0,01 до 5 МПа и объемной часовой скорости от 50 до 50000 ч⁻¹.

10

15

20

25

30

35

40

45