



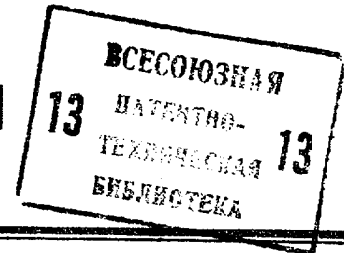
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1209707 A

(5) 4 С 10 G 25/03

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТНРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



- (21) 3798248/23-04
 (22) 03.10.84
 (46) 07.02.86. Бюл. № 5
 (71) Ордена Трудового Красного Знамени институт катализа СО АН СССР
 (72) К.Г. Ионе, Г.П. Снытникова, В.Г. Степанов, В.И. Латюк, В.М. Назерько, В.Д. Шугорев и В.А. Швец
 (53) 665.75(088.8)
 (56) Патент США № 3730878, кл. С 10 G 23/02, 1973.
 Патент США № 4383916, кл. С 10 G 45/12, 1983.
 (54)(57) СПОСОБ ОЧИСТКИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ ОТ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

путем адсорбции на кристаллических алюмосиликатах при температуре 250-480°C и давлении 1-40 атм, отличающийся тем, что, с целью повышения степени очистки и упрощения процесса, в качестве алюмосиликата используют алюмосиликат эмпирической формулы $(0,02-1,2) Na_2O (0,03-1,1) Э_2O_3 Al_2O_3 (39-206) SiO_2$, где Э - Ga или Fe и при этом $Э_2O_3$ введен в каркас алюмосиликата в процессе его гидротермального синтеза, или 30-70 мас.% алюмосиликата указанной формулы, нанесенного на окисный носитель.

(19) SU (11) 1209707 A

Изобретение относится к способам сероочистки углеводородных смесей с одновременным получением из них обессеренных бензиновых фракций и может быть использовано в нефте- и газоперерабатывающей промышленности.

Целью изобретения является повышение степени очистки и упрощение процесса.

Примеры 1 и 2 иллюстрируют известный способ, примеры 3-17 - предлагаемый. Примеры 3-9 описывают безводородную сероочистку без существенного изменения группового состава сырья, примеры 10-17 - обессеривание с одновременной переработкой серосодержащих углеводородных смесей бензиновых фракций.

Пример 1. Реактивное топливо с т. кип. 187°C (5 об.%) - 259°C (95 об.%) и общим содержанием серы 0,1% подвергают обессериванию при 260°C , атмосферном давлении и объемной скорости 5 ч. Перед этим к сырью добавляют 0,4% метанола. В качестве катализатора используется цеолит У, заключенный в матрицу из $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Степень обессеривания составляет 64,7%.

Пример 2. Условия проведения опыта и сырье аналогичны описанным в примере 1, в качестве катализатора берется цеолит типа ZSM-5 в матрице из $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Степень обессеривания 62%.

Пример 3. Углеводородную фракцию (сырье 1, см. таблицу), с температурой начала кипения (НК) 134°C , состоящую из 32,1 мас.% н-парафинов, 51,9% изомеров с нафте-

нами 16% ароматических углеводородов и содержащую 1,15% общей серы, контактируют при температуре реакции $T_p = 300^{\circ}\text{C}$, давлении P 10 атм и объемной скорости подачи жидкого сырья W $2,0 \text{ ч}^{-1}$ с кристаллическим силикатом состава $0,02 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0,6 \text{ Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 39\text{SiO}_2$. При этом образуются сероводород, углеводородные газы в количестве 12,1% и жидкая фаза (бензиновая фракция - БФ) в количестве 87,9 мас.%. БФ состоит из 29,2% н-парафинов, 51,3% изопарафинов с нафтенами и 19,5% ароматических углеводородов. Степень обессеривания достигает 95%.

Катализатор готовят следующим образом.

К 20 мл кремнезоля (30,9% SiO_2 , 0,4% Na_2O и 68,7% H_2O) последовательно при перемешивании добавляют 1,92 г NaOH в составе 10 н. раствора, 2,5 г бутанола, 0,7 г $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в составе 0,1 М раствора, 0,25 г $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ в составе 0,1 М раствора. Полученный гель нагревают в автоклаве при 170°C в течение 5 сут. Окристаллизованный продукт промывают водой, отфильтровывают, сушат на воздухе, после чего прокаливают при 550°C в токе воздуха в течение 4 ч. Остывший цеолит деактивируют 0,1 н. раствором $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ в течение 1 ч, промывают водой и сушат при 100°C .

Примеры 4-17. Условия аналогичны примеру 3. Сырье, его состав, составы катализаторов, условия проведения процесса, составы продуктов реакции и степень обессеривания приведены в таблице.

При- мер	Показатель	Сы- рье	Тр, °С	Р, атм	W г·ч ⁻¹	Выход		Состав БФ, %		Содер- жание в БФ серы, мас.%	Сте- пень обес- сери- вания, %	
						газов	БФ	-Па- рафины	Изо- наф- тены			Аро- мати- ка
Сырье												
1	фракция НК 134 °С	1						32,1	51,9	16,0	1,15	-
2	фракция НК 201 °С	2						30,6	59,8	9,6	1,67	-
3	фракция НК 214 °С	3						34,5	45,6	19,9	0,27	-
Состав катализатора												
3	0,02 Na ₂ O·0,6Ga ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃ ·39SiO ₂	1	300	10	2,0	12,1	87,9	29,2	51,3	19,5	0,052	95,5
4	0,04Na ₂ O·0,03Fe ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃ ·84SiO ₂	1	300	10	2,9	11,8	88,2	31,3	51,6	17,1	0,057	95,0
5	(0,04Na ₂ O·0,03Fe ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃ ·84SiO ₂) 70%+ +30% Al ₂ O ₃	1	250	10	2,1	8,3	91,7	31,8	53,5	14,7	0,360	68,9
6	(0,05Na ₂ O·1,1Fe ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃ ·50SiO ₂) 70%+ +30% Al ₂ O ₃	2	350	10	1,7	13,6	86,4	22,4	63,7	13,9	0,098	94,1
7	1,2Na ₂ O·0,3Fe ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃ ·20SiO ₂	2	400	40	2,2	37,2	62,8	20,9	64,4	14,7	0,140	91,6
8	(0,05Na ₂ O·1,1Fe ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃ ·50SiO ₂) 70%+ +30% Al ₂ O ₃	3	300	10	0,3	14,1	85,9	24,4	49,4	26,2	0,053	80,4
9	(0,04Na ₂ O·0,3Fe ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃ ·84SiO ₂) 70%+ +30% Al ₂ O ₃	1	460	10	20,0	17,3	82,7	20,3	58,4	21,3	0,210	81,7
10	0,05Na ₂ O·1,1Fe ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃ ·50SiO ₂	1	350	10	2,5	10,8	89,2	19,8	48,9	31,3	0,038	96,7
11	0,04Na ₂ O·0,03Fe ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃ ·84SiO ₂	2	450	5	6,0	33,2	66,8	18,6	52,6	28,8	0,071	95,7
12	(0,04Na ₂ O·0,03Fe ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃ ·84SiO ₂) 70%+ +30% Al ₂ O ₃	1	350	20	1,3	13,6	86,4	21,5	46,6	31,8	0,050	95,6
13	(0,02 Na ₂ O·0,6Ga ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃ ·39SiO ₂) 70%+ +30% Al ₂ O ₃	1	400	40	3,5	41,7	58,3	13,1	32,2	54,7	0,069	94,0

Продолжение таблицы

При- мер	Показатель	Сы- рье °C	P, атм	W г/г	Выход		Состав БФ, %		Содер- жание в БФ серы, мас.%	Сте- пень обес- сери- вания, %		
					газов	БФ	-Па- рафины	Изо- наф- тены			Аро- мати- ка	
14	$(0,04\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,03\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 84\text{SiO}_2)$ 30%+ +70% Al_2O_3	2	460	10	12,4	31,2	69,8	15,1	46,2	38,7	0,100	93,4
15	$(0,05\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,1\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{SiO}_2)$ 70%+ +30% Al_2O_3	1	480	10	1,7	56,7	43,3	6,6	13,0	80,4	0,047	95,9
16	$(0,02\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,6\text{Ca}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 39\text{SiO}_2)$ 30%+ +70% SiO_2	3	450	10	0,5	45,0	55,0	5,6	21,2	73,2	0,073	73,0
17	$(0,04\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,03\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 84\text{SiO}_2)$ 70%+ +30% SiO_2	3	450	1,0	2,4	50,6	49,4	4,8	20,6	74,5	0,062	77,0

Из описанных примеров и данных таблицы следует, что предлагаемые условия проведения процесса и составы используемых катализаторов являются оптимальными.

Понижение температуры реакции $< 250^{\circ}\text{C}$ нецелесообразно, так как уже при этой температуре содержание серы в БФ составляет 0,36%, степень обессеривания снижается до 68,9% (пример 5).

Увеличение температуры реакции $> 480^{\circ}\text{C}$ также нецелесообразно в связи с уменьшением выхода БФ - уже при температуре 480°C ее выход падает до 43,3% (пример 15). Уменьшение объемной скорости подачи сырья $< 0,3 \text{ ч}^{-1}$ нежелательно в связи с уменьшением производительности процесса, а увеличение первой $> 20,0 \text{ ч}^{-1}$ приводит к снижению содержания в БФ высокооктановых ароматических компонентов: уже при указанном значении скорости содержание ароматических углеводородов составляет всего 21,3%, а содержание (ароматических) серы -

0,21% (пример 5). Увеличение давления > 40 атм нежелательно в связи с ростом энергозатрат. Повышение содержания Na в катализаторе более 1,2 и силикатного модуля более 206 нецелесообразно, так как уже при этих значениях содержание высокооктановых ароматических компонентов в БФ падает до 14,7% (пример 7). Использование носителя в качестве связующего в количествах, превышающих 70% от веса катализатора, нежелательно в связи со значительным уменьшением при этом доли активного компонента.

15 Таким образом, из приведенных примеров и таблицы видно, что предлагаемый способ позволяет проводить безводородную сероочистку углеводородных серосодержащих фракций без

20 существенных изменений группового состава или с одновременной деструктивной переработкой их в высокооктановые бензиновые фракции, содержащие до 0,038 мас.% общей серы. Степень обессеривания при этом достигает

25 96,7%.

Редактор Н. Егорова

Составитель Р. Абдульманов
Техред О. Неце

Корректор С. Черни

Заказ 466/34

Тираж 483

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПИ "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4