

Даний винахід відноситься до видалення сірки з рідинних потоків крекінг-бензинів і дизельних палив. Інший аспект даного винаходу відноситься до композиції сорбенту, придатного для застосування при десульфурації рідинних потоків крекінг-бензину і дизельного палива. Ще один аспект даного винаходу відноситься до способу одержання сорбентів сірки, призначених для застосування при видаленні речовин, що містять сірку, з рідинних потоків крекінг-бензинів і дизельних палив.

#### Рівень техніки

Необхідність в очищувачах продуктів згоряння палива стала причиною численних тривалих спроб знизити вміст сірки в бензинах і дизельних паливах. Зниження вмісту сірки в бензинах і дизельному паливі, як вважають, буде сприяти поліпшенню якості повітряного середовища, оскільки наявність сірки в паливі негативно впливає на експлуатаційні якості автомобільних каталітичних конвертерів. Наявність оксидів сірки в автомобільних вихлопних газах інгібує і може безповоротно отруювати каталізatori на основі благородних металів в конвертері. Викиди - газоподібні відходи з неефективно працюючого конвертера або конвертера з отруєним каталізатором містять неспалені, неметанові вуглеводні і оксиди азоту, а також монооксид вуглецю. Такі вихлопні гази під каталітичною дією сонячного світла формують озоновий шар на рівні землі, який часто називають смогом.

Велика частина сірки попадає в бензин з бензином, одержаним при термічній обробці. Бензин, одержаний при термічній обробці, такий як бензин термічного крекінгу, бензин легкого крекінгу, бензин низькотемпературного крекінгу і бензин каталітичного крекінгу (тут і далі узагальнено називається «крекінг-бензином») містить деяку кількість сполук олефінового ряду, ароматичних сполук і сполук, що містять сірку.

Оскільки велика частина бензинів, наприклад, такі, як автомобільні бензини, бензини для гоночних автомобілів, бензини для суднових двигунів, включають суміш, щонайменше, частково крекінг-бензину, зниження вмісту сірки в крекінг-бензині по суті буде сприяти зниженню вмісту сірки в таких бензинах.

Публічне обговорення питання, що стосується наявності сірки в бензині, не залишило сумнівів в тому, треба чи ні знижувати вміст сірки. Був зроблений висновок про те, що зниження вмісту сірки в бензині знизить кількість вихлопних газів і приведе до поліпшення якості повітря. Таким чином, фактично обговорення сконцентрувалося на тому, який необхідний рівень зниження вмісту сірки, в яких географічних районах необхідний більш низький вміст сірки в бензині і який часовий інтервал для здійснення цього.

Оскільки стурбованість з приводу забруднення повітря автомобілями не слабшає, ясно, що будуть потрібні подальші зусилля для того, щоб знизити вміст сірки в автомобільному бензині. Хоча в наш час бензопродукти містять близько 330 частин на мільйон сірки, з урахуванням діяльності, що продовжується, Агентства із захисту навколишнього середовища по забезпеченню зниження вмісту сірки приблизно підраховано, що до 2010 року вміст сірки в бензині не повинен перевищувати 50 частин на мільйон [див. Rock K. L., Putman H. M., "Improvements in FCC Gasoline Desulfurization via Catalytic Distillation", представлене в 1998 році на симпозиумі National Petroleum Refiners Association Annual Meeting (AM-98-37)].

Беручи до уваги постійно зростаючу необхідність здійснення виробництва автомобільного бензину з низьким вмістом сірки, для досягнення відповідності бензинів технічним умовам Федеральних стандартів була запропонована множина різних способів.

Один з таких способів, який був запропонований для видалення сірки з бензину, називають гідродесульфурацією. Хоча гідродесульфурація бензину може дозволити здійснити видалення сполук, що містять сірку, цей спосіб може привести до насичення більшості, якщо не всіх, сполук олефінового ряду, що містяться в бензині. Таке насичення сполук олефінового ряду значно негативно впливає на октанове число (як на визначене дослідницьким методом, так і на визначене моторним методом), знижуючи це число. Такі сполуки олефінового ряду стають насиченими внаслідок, зокрема, того, що режим десульфурації вимагає видалення тіофенових сполук (наприклад, таких як тіофен, бензотіофен, алкілтіофени, алкілбензотіофени і алкілдибензотіофени), які відносяться до числа сполук, що містять сірку, які найбільш важко видаляються. В доповнення до цього, режим десульфурації, що вимагає видалення тіофенових сполук, також може привести до насичення ароматичних сполук.

В доповнення до необхідності видалення сірки з крекінг-бензинів, в нафтохімічній промисловості також є проблема зниження вмісту сірки в дизельних паливах. При видаленні сірки з дизельного палива гідродесульфурацією октанове число поліпшується, однак великі витрати на використання водню. Водень витрачається як на гідродесульфурацію, так і на реакції гідрування ароматичних сполук.

Таким чином, існує необхідність в способі, згідно з яким досягається десульфурація без гідрування ароматичних сполук, щоб таким чином надати більш економічний спосіб обробки дизельного палива.

Внаслідок відсутності успіху в розробках ефективних і економічно придатних способів зниження вмісту сірки як в крекінг-бензинах, так і в дизельних паливах, очевидно, що досі існує необхідність в розробці способу десульфурації як крекінг-бензинів, так і дизельних палив, використання якого не впливало б негативно на октанове число, але дозволяло досягнути значного зниження вмісту сірки.

Даний винахід забезпечує нову сорбційну систему для видалення сірки з рідинних потоків крекінг-бензинів і дизельних палив.

Винахід також надає спосіб одержання нових сорбентів, які можуть використовуватися для десульфурації вказаних рідинних потоків.

Крім того, винахід надає спосіб видалення сполук, що містять сірку, з крекінг-бензинів і дизельних палив, який робить мінімальним насичення сполук олефінового ряду, що містяться в них, і ароматичних сполук.

Крім того, винахід дозволяє одержати ще і десульфуровані крекінг-бензини, які містять менше, ніж 100 частин на мільйон сірки з розрахунку на масу десульфурованого крекінг-бензину і які містять, в основному, ту ж саму кількість сполук олефінового ряду і ароматичних сполук, що і крекінг-бензини, з яких вони одержані.

#### Суть винаходу

Даний винахід базується на відкритті авторами винаходу того факту, що при використанні кобальту, що знаходиться в стані із зниженою валентністю, переважно в стані з нульовою валентністю, в складі сорбенту, одержують нову композицію сорбенту, яка дозволяє швидко видалити сірку з рідинних потоків крекінг-бензинів

або дизельних палив при мінімальному впливі на октанову характеристику потоку, що обробляється.

Згідно з одним з аспектів даного винаходу, пропонується новий сорбент, придатний для десульфурації крекінг-бензинів або дизельних палив, який включає оксид цинку, діоксид кремнію, оксид алюмінію і кобальт, причому валентність кобальту значно знижена, і кобальт з такою зниженою валентністю присутній в кількості, що дозволяє видалити сірку з крекінг-бензинів або дизельних палив.

Відповідно до іншого аспекту даного винаходу, пропонується спосіб одержання нової композиції сорбенту, який включає змішування оксиду цинку, діоксиду кремнію, оксиду алюмінію таким чином, щоб утворилася суміш підвищеної вологості, тістоподібна маса, паста або суспензія, одержання частинок з суміші підвищеної вологості, тістоподібної маси, паста або суспензій, для того, щоб сформувати гранули, екструдат, таблетки, сферичні частинки, кульки або мікросфери; сушіння одержаного продукту у вигляді частинок; пропікання висушеного продукту у вигляді частинок; імпрегнування одержаного продукту у вигляді твердих частинок кобальтом або сполукою, що містить кобальт; висушування одержаної композиції твердих імпрегнованих частинок; пропікання висушеної композиції у вигляді частинок і відновлення продукту пропікання відповідним відновлюючим агентом, наприклад, таким як водень, таким чином, щоб одержати композицію сорбенту, що містить кобальт в основному в стані з нульовою валентністю в кількості, яка при використанні композиції достатня для видалення з нею сірки з потоку крекінг-бензину або дизельного палива.

Відповідно до ще одного аспекту даного винаходу, пропонується спосіб десульфурації потоку крекінг-бензину або дизельного палива, який включає десульфурацію крекінг-бензину або дизельного палива в зоні десульфурації з використанням сорбенту, що містить відновлений металевий кобальт в твердому стані, відділення десульфурованого крекінг-бензину або дизельного палива від сульфурованого сорбенту, регенерацію, щонайменше, частини сульфурованого металвміщуючого сорбенту, що містить відновлений металевий кобальт в твердому стані, з одержанням регенованого десульфурованого металвміщуючого сорбенту, що містить відновлений металевий кобальт в твердому стані; активацію, щонайменше, частини регенованого десульфурованого твердого сорбенту, що містить відновлений металевий кобальт в твердому стані; і повернення після цього, щонайменше, частини одержаного металвміщуючого сорбенту, що містить відновлений металевий кобальт, в зону десульфурації.

#### Докладний опис винаходу

Термін «бензин» при використанні в описі даного винаходу призначається для позначення суміші вуглеводнів, що володіють температурою кипіння від приблизно 100°F до близько 400°F, або якої-небудь з її фракцій. Такі вуглеводні будуть включати, наприклад, такі рідкотекучі продукти нафтопереробки як бензин-розчинник, бензин-розчинник прямої перегонки, бензин коксування, бензин каталітичного крекінгу, бензин легкого крекінгу, продукт алкілування, продукт ізомеризації і продукт реформінгу.

Термін «крекінг-бензин» при використанні в описі даного винаходу призначається для позначення суміші вуглеводнів або якої-небудь з її фракцій, що володіють температурою кипіння від приблизно 100°F до приблизно 400°F, які є продуктами або каталітичного, або термічного способів, при здійсненні яких відбувається розщеплення (крекінг) великих молекул вуглеводнів з утворенням менших молекул. Приклади термічних способів включають коксування, термічний крекінг і легкий крекінг (понижувальний в'язкість нафтопродукту). Крекінг з псевдозрідженим каталізатором і крекінг важкої нафти є прикладами каталітичного крекінгу. У деяких випадках здійснення даного винаходу при використанні як початкової сировини крекінг-бензин до десульфурації може бути підданий фракціонуванню і/або гідрообробці.

Термін «дизельне паливо» при використанні в описі даного винаходу призначається для позначення рідини, що складається з суміші вуглеводнів, що володіють температурою кипіння від приблизно 300°F до приблизно 750°F, або якої-небудь з її фракцій. Такі рідкотекучі вуглеводні включають легкі рециклові нафтопродукти, газ, паливо для реактивних двигунів, дизельне паливо прямої перегонки, дизельне паливо гідроформінгу.

Термін «сірка» при використанні в описі даного винаходу призначається для позначення таких сіркарганічних сполук, наприклад, меркаптанів або таких тіофенових сполук, звичайно присутніх в крекінг-бензинах, які включають нарівні з іншими сполуками тіофен, бензотіофен, алкілтіофени, алкілбензотіофени і алкілдибензотіофени, а також утворені з цих же сполук продукти більшої молекулярної маси, які звичайно присутні в дизельному паливі, призначеному для переробки відповідно до даного винаходу.

Термін «газоподібний» при використанні в описі даного винаходу призначається для позначення такого стану, знаходячись в якому вихідна сировина - крекінг-бензин або дизельне паливо - знаходиться, в основному, в газоподібній фазі.

Термін «в основному знижена валентність кобальту» при використанні в описі даного винаходу призначається для позначення того, що значна частина кобальту - компонента композиції - знаходиться в стані з валентністю, зниженою до величини менше, ніж 3, переважно, до нуля.

Даний винахід базується на відкритті авторами винаходу того факту, що компонент - кобальт в стані з в основному зниженою валентністю, що знаходиться в композиції з частинок, що містить оксид цинку, діоксид кремнію, оксид алюмінію і кобальт, призводить до одержання сорбенту, який дозволяє видалити тіофенові сполуки сірки з рідинних потоків крекінг-бензинів або дизельних палив, не впливаючи значно негативно на вміст неграничних вуглеводнів, уникаючи, таким чином, значного зниження октанового числа текучих продуктів, що обробляються. Крім того, застосування таких нових сорбентів призводить до значного зниження вмісту сірки в оброблених рідинних потоках, що одержуються.

Згідно з переважним втіленням винаходу, композиція сорбенту має вміст кобальту в інтервалі від приблизно 5 до приблизно 50 масових процентів.

Оксид цинку, що використовується для одержання композиції сорбенту, може знаходитися або у вигляді оксиду цинку, або у вигляді однієї або більше сполук цинку, які можуть перетворюватися в оксид цинку в умовах одержання, приведених в даному описі. Приклади таких сполук цинку включають, але не обмежуються цим, сульфід цинку, сульфат цинку, гідроксид цинку, карбонат цинку, ацетат цинку і нітрат цинку. Переважно, оксид цинку знаходиться у вигляді порошкоподібного оксиду цинку.

Діоксид кремнію, що використовується для одержання композиції сорбенту, може знаходитися або у вигляді діоксиду кремнію, або у вигляді одного або більше сполук, що містять кремній. У композиції сорбенту, що є предметом даного винаходу, може бути використаний будь-який вид діоксиду кремнію. Приклади відповідних видів діоксиду кремнію включають діатоміт, силікаліт, колоїдний діоксид кремнію, гідролізований в полум'ї діоксид кремнію, гідролізований діоксид кремнію, силікагель і осаджений діоксид кремнію, причому переважним є діатоміт. У доповнення також можуть бути використані сполуки кремнію, які можуть перетворюватися в діоксид кремнію, наприклад, такі як кремнева кислота, силікат натрію і силікат амонію. Переважно, діоксид кремнію знаходиться у вигляді діатоміту.

Вихідний компонент композиції - оксид алюмінію може являти собою будь-який комерційно доступний вид оксиду алюмінію, включаючи колоїдні розчини оксиду алюмінію, і, як правило, такі похідні оксиду алюмінію, які одержують при дегідратації гідратів оксиду алюмінію.

Як правило, оксид цинку присутній в композиції сорбенту в кількості, що знаходиться в інтервалі від приблизно 10 масових процентів до приблизно 90 масових процентів, переважно, в кількості, що знаходиться в інтервалі від приблизно 15 масових процентів до приблизно 60 масових процентів, і більш переважно, в кількості, що знаходиться в інтервалі від приблизно 45 масових процентів до приблизно 60 масових процентів, в тому випадку, коли вказані масові проценти виражають відношення кількості оксиду цинку до сумарної маси композиції сорбенту.

Діоксид кремнію, як правило, присутній в композиції сорбенту в кількості, що знаходиться в інтервалі від приблизно 5 масових процентів до приблизно 85 масових процентів, переважно, в кількості, що знаходиться в інтервалі від приблизно 20 масових процентів до приблизно 60 масових процентів, в тому випадку, коли вказані масові проценти виражають відношення кількості діоксиду кремнію до сумарної маси композиції сорбенту.

Оксид алюмінію, як правило, присутній в композиції сорбенту в кількості, що знаходиться в інтервалі від приблизно 5,0 масових процентів до приблизно 30 масових процентів, переважно, в кількості, що знаходиться в інтервалі від приблизно 5,0 масових процентів до приблизно 15 масових процентів, в тому випадку, коли вказані масові проценти виражають співвідношення кількості оксиду алюмінію до сумарної маси сорбуючої системи.

При виготовленні композиції сорбенту первинні компоненти - оксид цинку, діоксид кремнію і оксид алюмінію об'єднують разом у відповідному співвідношенні будь-яким відповідним чином, який забезпечує тісне змішування компонентів з одержанням при цьому в основному гомогенної суміші.

Для одержання необхідної дисперсності речовин можуть бути використані будь-які відповідні засоби. Такі засоби включають, нарівні з іншими засобами, реверсивний механізм, стаціонарні барабани або грохоти, змішувачі Мюллера (Muller), які можуть бути циклічної або безперервної дії, ударні млини і тому подібні засоби. В наш час для змішування компонентів - оксиду цинку, діоксиду кремнію і оксиду алюмінію переважно використати змішувач Мюллера.

Після того, як компоненти сорбенту один раз відповідним чином змішані з утворенням суміші, здатної приймати форму, одержана суміш може знаходитися у вигляді суміші підвищеної вологості, тістоподібної маси, пасти або суспензії. Якщо одержана суміш знаходиться у вигляді суміші підвищеної вологості, така суміш підвищеної вологості може бути ущільнена, і після цього з неї можуть бути одержані частинки шляхом гранулювання такої ущільненої суміші підвищеної вологості з подальшою сушкою і пропіканням. У тому випадку, коли суміш оксиду цинку, діоксиду кремнію і оксиду алюмінію знаходиться або у вигляді тістоподібної маси, або стані пасти, суміші може бути надана форма з одержанням при цьому частинок у вигляді гранул, екструдату, таблеток, сферичних частинок, кульок або мікросфер. У наш час переважними є циліндричні продукти екструзії, що мають діаметр від 1/32 дюйма до 1/2 дюйма і будь-яку відповідну довжину. Одержаний продукт у вигляді частинок після цього висушують і потім гранують. У тому випадку, коли суміш знаходиться у вигляді суспензії, одержання з неї частинок досягається шляхом розпилювального сушіння суспензії з одержанням при цьому мікросфер, що мають розмір від приблизно 20 до приблизно 500 мікрон. Такі мікросфери піддають потім сушінню і пропіканню. Після сушіння і пропікання суміші, що знаходиться у вигляді частинок, одержані частинки можуть бути імпрегновані оксидом кобальту або попередником оксиду кобальту.

Після імпрегнування композиції у вигляді частинок відповідною сполукою кобальту одержаний продукт у вигляді частинок піддають потім сушінню і пропіканню перед тим, як піддати пропечений продукт у вигляді частинок відновленню з використанням відновлюючого агента, переважно, водню.

Елементарний кобальт, оксид кобальту або сполука, що містить кобальт, можуть бути додані до суміші, що знаходиться у вигляді частинок шляхом імпрегнування суміші розчином або водним, або органічним, який містить елементарний кобальт, оксид кобальту або сполуку, що містить кобальт. Як правило, імпрегнування кобальтом проводять таким чином, щоб при цьому утворилася композиція у вигляді частинок, що містить оксид цинку, діоксид кремнію, оксид алюмінію, а також металевий кобальт, оксид кобальту або попередник оксиду кобальту, до проведення сушіння і пропікання одержаної імпрегнованої композиції.

Імпрегнуючий розчин являє собою будь-який водний розчин, що використовується в такій кількості, яка відповідним чином забезпечує імпрегнування суміші оксиду цинку, діоксиду кремнію і оксиду алюмінію з одержанням при цьому такої кількості оксиду кобальту в кінцевій композиції на основі оксиду цинку, яка забезпечує після відновлення вміст відновленого металевого кобальту, достатній для того, щоб зробити можливим видалення сірки з потоків крекінг-бензинів або дизельних палив, оброблених з використанням композиції відповідно до способу, що є предметом даного винаходу.

Після того, як кобальт, оксид кобальту або попередник оксиду кобальту введені в пропечену суміш оксиду цинку, діоксиду кремнію і оксиду алюмінію, що знаходиться у вигляді частинок, одержують необхідний сорбент, що містить металевий кобальт із зниженою валентністю, шляхом сушіння одержаної композиції з подальшим пропіканням і потім відновлення одержаної пропеченої композиції з використанням відновлюючого агента, переважно, водню, таким чином, щоб одержати композицію, що містить кобальт в стані в основному з нульовою валентністю, причому вказаний кобальт в стані в основному з нульовою валентністю

присутній в кількості, достатній для того, щоб зробити можливим при її використанні видалення сірки з рідинних потоків крекінг-бензинів або дизельних палив.

Твердий сорбент, що містить відновлений металевий кобальт, згідно з даним винаходом, являє собою композицію, яка володіє здатністю взаємодіяти з сіркаорганічними сполуками і/або хемосорбувати сіркаорганічні сполуки, наприклад, такі як тіофенові сполуки. Також є переважним, щоб сорбент видаляв з крекінг-бензину діолефіни та інші смолоутворюючі сполуки.

Твердий сорбент, що містить металевий кобальт, згідно з даним винаходом, включає кобальт, який знаходиться в стані в основному із зниженою валентністю, переважно, в стані з нульовою валентністю. В наш час відновлений метал являє собою кобальт. Кількість відновленого кобальту в твердому сорбенті, що містить відновлений металевий кобальт, згідно з даним винаходом, є такою, яка дозволить видалити сірку з рідинного потоку крекінг-бензину або дизельного палива. Такі кількості, як правило, знаходяться в інтервалі від приблизно 5 до приблизно 50 масових процентів від сумарної маси кобальту в композиції сорбенту. В наш час переважно, щоб відновлений металевий кобальт був присутнім в кількості, що знаходиться в інтервалі від приблизно 15 до приблизно 40 масових процентів від сумарної маси кобальту в композиції сорбенту.

У одному з переважних втілень даного винаходу відновлений кобальт присутній в кількості, що знаходиться в інтервалі від приблизно 15 до приблизно 30 масових процентів, і кобальт, що входить до складу композиції, в основному відновлений до нульової валентності.

У іншому з переважних втілень даного винаходу оксид цинку присутній в кількості приблизно 38 масових процентів, діоксид кремнію присутній в кількості приблизно 31 масовий процент, оксид алюмінію присутній в кількості приблизно 8 масових процентів, і кобальт присутній перед відновленням до стану з нульовою валентністю в кількості приблизно 33 масових процентів оксиду кобальту.

З наведеного вище може бути зроблений висновок про те, що композиція сорбенту, яка придатна для проведення процесу десульфурації згідно з даним винаходом, може бути одержана способом, який включає:

(а) змішування оксиду цинку, діоксиду кремнію і оксиду алюмінію таким чином, щоб сформувати суміш вказаних компонентів, що знаходиться у вигляді суміші підвищеної вологості, тістоподібної маси, пасти або суспензій;

(b) одержання з одержаної суміші продукту у вигляді частинок з формуванням частинок з цієї суміші у формі гранул, екструдату, таблеток, сферичних частинок,

кульок або мікросфер;

(c) сушіння одержаного продукту у вигляді частинок;

(d) пропікання висушеного продукту у вигляді частинок;

(e) імпрегнування одержаного пропеченого продукту у вигляді частинок кобальтом, оксидом кобальту або попередником кобальту;

(f) висушування імпрегнованого продукту у вигляді частинок;

(g) пропікання висушеного продукту у вигляді частинок;

(h) відновлення пропеченого продукту, одержаного на стадії (g) відповідним відновлюючим агентом таким чином, щоб одержати композицію у вигляді частинок, що містить кобальт в основному в стані із зниженою валентністю, присутній в кількості, достатній для того, щоб зробити можливим видалення з композицією сірки з рідинних потоків крекінг-бензину або дизельного палива у разі контактування з одержаним сорбентом у вигляді частинок, що містить кобальт в основному із зниженою валентністю.

Спосіб застосування нових сорбентів для десульфурації крекінг-бензину або дизельних палив з одержанням при цьому десульфурованого крекінг-бензину або дизельного палива включає:

(а) десульфурацію в зоні десульфурації крекінг-бензину або дизельних палив з використанням твердого металвміщуючого сорбенту, що містить відновлений кобальт;

(b) відділення десульфурованого крекінг-бензину або дизельного палива від одержаного сульфурованого твердого сорбенту, що містить відновлений кобальт;

(c) регенерацію, щонайменше, частини сульфурованого твердого сорбенту, що містить відновлений кобальт, з одержанням регенованого десульфурованого твердого сорбенту, що містить відновлений кобальт;

(d) відновлення, щонайменше, частини регенованого десульфурованого твердого сорбенту, що містить кобальт, з одержанням після цього твердого сорбенту, що містить відновлений кобальт; і

(e) повернення, щонайменше, частини регенованого твердого сорбенту, що містить відновлений кобальт, в зону десульфурації.

Стадію десульфурації (а) згідно з даним винаходом проводять в умовах, які включають сумарний тиск, температуру, середнього динну швидкість подачі сировини, і витрати водню. Ці умови є такими, щоб твердий сорбент, що містить відновлений кобальт, міг десульфурувати крекінг-бензин або дизельні палива з одержанням при цьому десульфурованого крекінг-бензину або десульфурованого дизельного палива і сульфурованого сорбенту.

При проведенні стадії десульфурації способом, що є предметом даного винаходу, переважно, щоб вихідна сировина - крекінг-бензин або дизельне паливо знаходилися в газоподібній фазі. Однак в практиці здійснення винаходу не є істотним, незважаючи на перевагу, щоб вихідна сировина повністю знаходилася в газоподібній фазі.

Сумарний тиск може знаходитися в інтервалі від приблизно 15фунт/кв. дюйм абсолютного тиску до приблизно 1500фунт/кв. дюйм абсолютного тиску. Однак переважно, щоб сумарний тиск знаходився в інтервалі від приблизно 50фунт/кв. дюйм абсолютного тиску до приблизно 500фунт/кв. дюйм абсолютного тиску.

У загальних рисах, температура повинна бути достатньою для того, щоб крекінг-бензин або дизельне паливо знаходилися в основному в газоподібній фазі. Хоча така температура може знаходитися в інтервалі від приблизно 100°F до приблизно 1000°F, однак в наш час переважно, щоб температура знаходилась в інтервалі від приблизно 400°F до приблизно 800°F в тому випадку, коли проводять обробку крекінг-бензину, і в

інтервалі від приблизно 500°F до приблизно 900°F в тому випадку, коли вихідна сировина являє собою дизельне паливо.

Середньогодинна швидкість подачі сировини (WHSV) визначається як відношення кількості вуглеводневої сировини в фунтах до кількості сорбенту в фунтах в зоні десульфурації на годину. У практиці здійснення даного винаходу таке значення WHSV повинно знаходитися в інтервалі від приблизно 0,5 до приблизно 50, переважно, від приблизно 1 до приблизно 20 год.<sup>-1</sup>.

При проведенні стадії десульфурації в наш час переважно, щоб використовувався такий агент, який перешкоджає якій-небудь можливій хемосорбції або взаємодії неграничних і ароматичних сполук в текучому середовищі, яке обробляють твердим сорбентом, що містить відновлений кобальт. Такий агент в наш час, переважно, являє собою водень.

Швидкість протікання водню в зону десульфурації загалом є такою, щоб мольне співвідношення водню до вуглеводневої вихідної сировини знаходилося в

інтервалі від приблизно 0,1 до приблизно 10, переважно, від приблизно 0,2 до приблизно 3,0.

Зоною десульфурації може бути будь-яка зона, в якій має місце десульфурація вихідної сировини крекінг-бензину або дизельного палива. Приклади відповідних зон являють собою реактор зі стаціонарним шаром каталізатора, реактор з рухомим шаром каталізатора, реактор з псевдозрідженим шаром каталізатора і реактори, що транспортуються. В наш час переважним є реактор з псевдозрідженим шаром каталізатора і реактор зі стаціонарним шаром каталізатора.

Якщо в цьому є необхідність, під час десульфурації підданого випаровуванню текучого середовища можуть бути використані розріджувачі, наприклад, такі як метан, діоксид вуглецю, топковий (димовий) газ і азот. Таким чином, при практичному здійсненні способу, що є предметом даного винаходу, не є суттєвим, щоб для досягнення необхідної десульфурації крекінг-бензину або дизельного палива використовувався водень високої чистоти.

В наш час переважно використати такі системи з псевдозрідженим шаром каталізатора, в яких використовується твердий сорбент, що містить відновлений кобальт, розмір частинок якого знаходиться в інтервалі від приблизно 20 до приблизно 1000 мікрометрів. Переважно, такі сорбенти повинні мати розмір частинок від приблизно 40 до приблизно 500 мікрометрів. У тому випадку, коли при практичному здійсненні способу десульфурації, що є предметом даного винаходу, використовується реактор зі стаціонарним шаром каталізатора, сорбент повинен мати розмір частинок від приблизно 1/32 до приблизно 1/2 дюйма в діаметрі.

Крім того, в наш час є переважним використати такі тверді сорбенти, що містять відновлений кобальт, площа поверхні яких складає від приблизно 1 квадратного метра на грам до приблизно 1000 квадратних метрів на грам твердого сорбенту.

Розділення газоподібного або випарованого десульфурованого текучого середовища і сульфурованого сорбенту може бути виконане з використанням будь-якого засобу, відомого з рівня техніки, який придатний для відділення твердої речовини від газоподібної. Прикладами таких засобів є пристрої циклонного типу, осаджувальні камери або інші пристрої для високошвидкісних потоків, призначені для відділення твердих речовин від газоподібних. Десульфурований газоподібний крекінг-бензин або десульфуроване дизельне паливо можуть потім бути виділені і переважно перетворені в рідину.

Газоподібний крекінг-бензин або газоподібне дизельне паливо являють собою композицію, яка містить, зокрема, сполуки олефінового ряду, ароматичні сполуки і сполуки, що містять сірку, а також вуглеводні парафінового ряду і нафтени.

Кількість сполук олефінового ряду в газоподібному крекінг-бензині знаходиться, загалом, в інтервалі від приблизно 10 до приблизно 35 масових процентів з розрахунку на масу газоподібного крекінг-бензину. У разі дизельного палива сполуки олефінового ряду в основному відсутні.

Кількість ароматичних сполук в газоподібному крекінг-бензині знаходиться, як правило, в інтервалі від приблизно 20 до приблизно 40 масових процентів з розрахунку на масу газоподібного крекінг-бензину. Кількість ароматичних сполук в газоподібному дизельному паливі знаходиться, як правило, в інтервалі від приблизно 10 до приблизно 90 масових процентів.

Кількість сірки в крекінг-бензинах або в дизельних паливах до обробки таких рідин сорбційними системами, що є предметом даного винаходу, може знаходитися в інтервалі від приблизно 100 частин на мільйон сірки з розрахунку на масу газоподібного крекінг-бензину до приблизно 10000 частин на мільйон сірки з розрахунку на масу газоподібного крекінг-бензину, і від приблизно 100 частин на мільйон до приблизно 50000 частин на мільйон для дизельного палива.

Кількість сірки в крекінг-бензинах або в дизельних паливах після їх обробки відповідно до способу десульфурації, що є предметом даного винаходу, складає менше, ніж 100 частин на мільйон.

При здійсненні способу згідно з даним винаходом в тому випадку, коли це є необхідним, може бути встановлена десорбційна секція (стрипінг-колона) або перед регенераційним пристроєм, призначеним для регенерації сульфурованого сорбенту, яка буде служити для видалення частини, переважно, всієї кількості, яких-небудь вуглеводнів з сульфурованого сорбенту, або перед зоною відновлення воднем для того, щоб видалити з системи кисень і діоксид сірки до введення регенованого сорбенту в зону активації сорбенту. Десорбція (стрипінг) включає виконання набору умов, який включає сумарний тиск, температуру і парціальний тиск засобу, що використовується для десорбції.

Переважно, сумарний тиск в десорбційній секції (стрипінг-колоні) у разі її використання знаходиться в інтервалі від приблизно 25фунт/кв. дюйм абсолютного тиску до приблизно 500фунт/кв. дюйм абсолютного тиску.

Температура в такій десорбційній секції (стрипінг-колоні) може знаходитися в межах від приблизно 100°F до приблизно 1000°F.

Засіб для здійснення десорбції (стрипінгу) являє собою композицію, яка сприяє видаленню вуглеводнів з сульфурованого твердого сорбенту. В наш час переважний засіб для здійснення десорбції (стрипінгу) являє собою азот.

У зоні регенерації сорбенту використовується комплекс умов, необхідних для того, щоб, щонайменше, частина сульфурованого сорбенту була піддана десульфурації.

Сумарний тиск в зоні регенерації, як правило, знаходиться в інтервалі від приблизно 10 до приблизно 1500 фунт/кв. дюйм абсолютного тиску. В наш час переважним є сумарний тиск, що знаходиться в інтервалі від приблизно 25 фунт/кв. дюйм абсолютного тиску до приблизно 500 фунт/кв. дюйм абсолютного тиску.

Парціальний тиск видалюючого сірку агента, як правило, знаходиться в інтервалі від приблизно 1 процента до приблизно 25 процентів сумарного тиску.

Видаляючий сірку агент являє собою композицію, яка сприяє генеруванню газоподібної сполуки сірки, що містить кисень, наприклад, такої як діоксид сірки, також як і згорянню якого-небудь вуглеводневого нагару, якщо він є. В наш час як видалюючий сірку агент переважними є гази, що містять кисень, наприклад, такі як повітря.

Температура в зоні регенерації, як правило, складає від приблизно 100°F до приблизно 1500°F, причому особливо переважною в наш час є температура в інтервалі від приблизно 800°F до приблизно 1200°F.

Зоною регенерації може бути будь-який резервуар, в якому може відбуватися десульфурація або регенерація сульфурованого сорбенту.

Десульфурований сорбент потім відновлюють в зоні активації відновлюючим агентом для того, щоб, щонайменше, частина кобальту, що міститься в композиції сорбенту, була відновлена з одержанням при цьому твердого сорбенту, що містить відновлений металевий кобальт, що містить таку кількість відновленого металу, яка дозволяє видалити компоненти, які містять сірку, з потоку крекінг-бензину або дизельного палива.

У загальних рисах, при здійсненні способу, що є предметом даного винаходу, на практиці відновлення десульфурованого твердого сорбенту, що містить кобальт, проводять при температурі, що знаходиться в інтервалі від приблизно 100°F до приблизно 1500°F, і тиску, що знаходиться в інтервалі від приблизно 15 до приблизно 1500 фунт/кв. дюйм абсолютного тиску. Таке відновлення проводять протягом часу, достатнього для досягнення необхідного рівня відновлення кобальту, що міститься в системі сорбенту. Таке відновлення, як правило, може досягатися протягом періоду часу від приблизно 0,01 до приблизно 20 годин.

Після активації регенованого сорбенту у вигляді частинок, щонайменше, частина одержаного активованого (відновленого) сорбенту може бути повернена в секцію десульфурації.

У тому випадку, коли спосіб, що є предметом даного винаходу, здійснюється в системі з нерухомим шаром, стадії десульфурації, регенерації, десорбції (стрипінгу) і активації виконуються в одній зоні або в одному резервуарі.

Десульфурований крекінг-бензин, одержаний в результаті здійсненні даного винаходу, може бути використаний для приготування сумішей бензинів для того, щоб одержати бензопродукти, придатні для комерційного використання.

Десульфуроване дизельне паливо, одержане в результаті здійсненні даного винаходу, може бути подібним чином використане для комерційного використання в тому випадку, коли є необхідність в паливі з низьким вмістом сірки.

#### Приклади

Наступні приклади пропонуються для ілюстрації даного винаходу і для того, щоб показати звичайному фахівцеві в даній області техніки, яким чином можна здійснити і використати даний винахід. Передбачається, що ці приклади ніяким чином не обмежують даний винахід.

#### Приклад I

Твердий сорбент, що містить відновлений металевий кобальт, одержують шляхом сухого змішування 20,02 фунтів діоксиду кремнію - діатоміту і 25,03 оксиду цинку в змішувачі Мюллера протягом 15 хвилин з одержанням при цьому першої суміші. Ще під час перемішування до суміші, що знаходиться в змішувачі Мюллера, додають розчин, що містить 6,38 фунти оксиду алюмінію (Dis-peral alumina, Condea), 22,5 фунти деіонізованої води і 316 грамів крижаної оцтової кислоти, одержуючи при цьому другу суміш. Після додавання вказаних компонентів змішування продовжують додатково протягом 30 хвилин. Цю другу суміш потім висушують при 300°F протягом 16 годин, після чого пропикають при 1175°F протягом однієї години, одержуючи при цьому третю суміш. З цієї третьої суміші одержують потім продукт у вигляді частинок шляхом гранулювання з використанням гранулятора (Stokes Pennwalt), забезпеченого ситом, 50 меш. 200 грамів одержаної гранульованої суміші потім імпрегнують 148 грамами гексагідрату нітрату кобальту, розчиненого в 43 грамах гарячої (200°F) деіонізованої води, одержуючи при цьому суміш у вигляді імпрегнованих частинок. Імпрегнований продукт у вигляді частинок висушують при 300°F протягом однієї години і потім пропикають при 1175°F протягом однієї години. 100 грамів пропеченого продукту у вигляді частинок імпрегнують розчином 74 грамів гексагідрату нітрату кобальту, розчиненого в 8 грамах гарячої деіонізованої води, одержуючи при цьому продукт у вигляді імпрегнованих частинок, який потім висушують при 300°F протягом однієї години і потім пропикають при 1175°F протягом однієї години з одержанням при цьому твердого сорбенту, що містить оксид кобальту.

Твердий сорбент, що містить оксид кобальту, потім відновлюють, піддаючи його впливу температури 700°F, сумарного тиску 15 фунт/кв. дюйм абсолютного тиску і парціального тиску водню, що дорівнює 15 фунт/кв. дюйм, протягом 30 хвилин, одержуючи при цьому твердий сорбент, що містить відновлений кобальт, причому кобальт в основному відновлений до стану з нульовою валентністю.

#### Приклад II

Твердий сорбент, що містить відновлений кобальт, одержаний відповідно до методики, описаної в прикладі I, тестують відносно його десульфуруючої здатності таким чином.

У однодйомову кварцову реакційну пробірку завантажують певну кількість сорбенту, одержаного відповідно до методики, описаної в прикладі I. Вказаний твердий сорбент, що містить відновлений кобальт, вміщують на фриті в середині реактора. Газоподібний крекінг-бензин, що містить приблизно 345 частин на мільйон сірки за масою сполук, що містять сірку, з розрахунку на масу газоподібного крекінг-бензину, і містить приблизно 95 масових процентів тіофенових сполук (наприклад, таких як тіофен, бензотіофен, алкілтіофени,

Умови реактора	Номер циклу роботи						
	1	2	3	4	5	6	7
Кількість (грами)	10	10	10	10	10	10	10
TP <sup>1</sup>	15	15	15	15	15	15	15
HPP <sup>2</sup>	6.6	6.6	6.6	2.25	0	13.2	6.6
°F	700	700	700	700	700	700	700
TOS <sup>3</sup>			Сірка <sup>4</sup>				
1	15	5	5	75	285	5	15
2	20	5	<5	105	385	<5	15
3	25	5	<5	110	320	<5	10
4	25		5	115		<5	5
5	24		10			<5	10
RON	91.4	91.4					

<sup>1</sup> Сумарний тиск, фунт/кв. дюйм  
<sup>2</sup> Парціальний тиск водню, фунт/кв. дюйм  
<sup>3</sup> Час роботи, години  
<sup>4</sup> Кількість сполук, що містять сірку, які залишилися в десульфурованому крекінг-бензині, частини на мільйон сірки, за масою в розрахунку на масу десульфурованого крекінг-бензину