

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 88112489.5

51 Int. Cl.4: **C10G 29/06 , A62D 3/00**

22 Anmeldetag: 01.08.88

30 Priorität: 13.08.87 DE 3726917

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
22.02.89 Patentblatt 89/08

64 Benannte Vertragsstaaten:  
AT DE FR GB NL

71 Anmelder: **BAYER AG**  
**Konzernverwaltung RP Patentabteilung**  
**D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)**

72 Erfinder: **Reichert, Günther, Dr.**  
**Dünnwalder Mauspfad 358**  
**D-5000 Köln 80(DE)**  
Erfinder: **Wegner, Christian, Dr.**  
**Roggendorffstrasse 67**  
**D-5000 Köln 80(DE)**

54 **Verfahren zur Entfernung von Schwefelwasserstoff mit Metallverbindungen.**

57 Schwefelwasserstoff wird mit Übergangsmetall-carboxylaten entfernt.

EP 0 303 882 A1

## Verfahren zur Entfernung von Schwefelwasserstoff mit Metallverbindungen

Die vorliegende Erfindung betrifft die Entfernung von Schwefelwasserstoff mit Übergangsmetallverbindungen.

Schwefelwasserstoff ist wegen seiner Toxizität, seiner korrosiven Eigenschaften und seines unangenehmen Geruchs häufig unerwünscht. So beträgt die an Arbeitsplätzen zulässige Höchstmenge nur 10 ppm (= MAK-Wert). Außerdem schreibt die Spezifikation für viele petrochemische Produkte vor, daß Schwefelwasserstoff höchstens zu einigen ppm in ihnen enthalten sein darf.

Es ist bekannt Schwefelwasserstoff mit speziellen Eisenoxiden zu entfernen (siehe z.B. US-PS 4 008 775 und 4 476 027). Dieses Verfahren erfordert relativ große Mengen an Eisenoxiden und relativ lange Kontaktzeiten. Außerdem fallen die Umsetzungsprodukte von Schwefelwasserstoff mit Eisenoxiden in Form fester Partikel an. Diese Art der Schwefelwasserstoffentfernung ist deshalb im wesentlichen nur dort von Interesse, wo diese Nachteile nicht stören, beispielsweise bei Bohrlöchern für die Erkundung und Gewinnung von Erdöl und/oder Erdgas.

Bei der Weiterverarbeitung von Erdöl und Erdölprodukten in Raffinerien und petrochemischen Anlagen muß häufig aus kondensierten Gasen und/oder flüssigen Produkten und Strömen Schwefelwasserstoff entfernt werden. Hierfür werden auch beim Vorliegen von Schwefelwasserstoff in großer Verdünnung der Einsatz von wenig Hilfsmitteln, kurze Reaktionszeiten und leichte Handhabbarkeit (z.B. gute Dosierbarkeit und Vermeidung von Sedimentationen) bei praktisch vollständiger Schwefelwasserstoffentfernung gefordert. Diese Aufgabestellung ist bisher noch nicht befriedigend gelöst worden.

Es ist zwar bekannt, für diesen Zweck Chlordioxid oder Acrolein zu verwenden (siehe ASTM STP 641), jedoch handelt es sich dabei um sehr toxische Substanzen, deren Handhabung spezielle Ausrüstungen erfordert. Außerdem ist Chlordioxid sehr korrosiv und bei niedrigen Schwefelwasserstoffgehalten und/oder hohen Öl-, insbesondere Paraffingehalten in dem zu behandelnden Substrat wenig effektiv. Auch Amine sind für diesen Zweck vorgeschlagen worden (siehe Oil and Gas Journal, Sept. 29 (1986), S. 61-65). Diese müssen jedoch mit starken Alkalien, die ihrerseits korrosiv sind, präformiert werden und sind in Substraten mit hohen Ölgehalten auch wenig effektiv. Gleiches gilt beim Einsatz von wäßrigen Mangan(II)-Sulfatlösungen und von Acrylamiden (siehe DE-OS 27 10 529). Bei letzteren ist außerdem die Gegenwart alkalischer Katalysatoren erforderlich. Schließlich ist auch die Verwendung von Maleinimiden (siehe US-

PS 4 569 766) und N-Halogen-Sulfonamiden (siehe US-PS 4 374 732) unbefriedigend, insbesondere weil die Reaktionsprodukte davon schwierig zu entfernen sind.

5 Es wurde nun ein Verfahren zur Entfernung von Schwefelwasserstoff gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man den zu entfernenden Schwefelwasserstoff mit einem Übergangsmetallcarboxylat in Kontakt bringt.

10 Für das erfindungsgemäße Verfahren sind beispielsweise Carboxylate des Titans, Vanadins, Chroms, Eisens, Kobalts, Nickels, Kupfers, Zinks und/oder Mangans geeignet, wobei die Übergangsmetalle in allen gängigen Oxidationsstufen vorliegen können. Bevorzugt sind Carboxylate des 2- oder 3-wertigen Eisens und des 2-wertigen Mangans.

20 Bei den Carboxylaten kann es sich um solche handeln, die sich von Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren ableiten. Die Carboxylatreste können beispielsweise 2 bis 20 C-Atome und 1 bis 3 Carboxylatgruppen enthalten. Das Kohlenstoffgerüst der Carboxylatreste kann z.B. geradkettig, verzweigt-kettig oder cyclisch sein. Bevorzugt leitet sich der Carboxylatrest von Carbonsäuren ab, deren Übergangsmetallsalze sich in unpolaren Lösungsmitteln, beispielsweise aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, gut lösen. Beispielsweise seien genannt: Ölsäure, Tallölfettsäure, Linolsäure, Linolensäure und Ricinolsäure. Besonders bevorzugt sind geradkettige oder verzweigte C<sub>4</sub>-C<sub>14</sub>-Säuren wie beispielsweise Kokosfettsäure oder versatic Säuren. Speziell bevorzugt sind Octanoatreste wie das 2-Ethylhexanoat.

35 Selbstverständlich können auch Gemische von verschiedenen Übergangsmetallcarboxylaten eingesetzt werden, die sich hinsichtlich des Übergangsmetalls und/oder des Carboxylatrestes unterscheiden können.

40 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann man Schwefelwasserstoff aus den verschiedensten (unerwünschten) Vorkommen entfernen. Besonders geeignet ist es zur Entfernung von Schwefelwasserstoff aus mineralöhlhaltigen Flüssigkeiten oder in Raffinerien oder petrochemischen Anlagen zu behandelnden oder dort hergestellten Flüssigkeiten. Auch zur Entfernung von Schwefelwasserstoff aus kondensierten Gasen, z.B. kondensierten, leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen und Kohlenwasserstoffgemischen, ist es gut geeignet. Besonders vorteilhaft kann man mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Schwefelwasserstoff aus Flüssigkeiten entfernen, die hohe Gehalte an aromatischen und/oder paraffinischen Bestandteilen aufweisen. Beispielsweise können diese Gehalte über 60 Gew.-% be-

tragen, vorzugsweise liegen diese bei 70 bis 100 Gew.-%.

Die Übergangsmetallcarboxylate können im Rahmen der vorliegenden Erfindung so eingesetzt werden, wie sie vorliegen oder bei ihrer Herstellung anfallen. Im allgemeinen handelt es sich dabei um viskose Flüssigkeiten. Vorzugsweise werden die Übergangsmetallcarboxylate als Lösung oder Dispersion in einem Kohlenwasserstoff (z.B. Benzol oder Xylol) oder Kohlenwasserstoffgemisch (z.B. Fahrbenzin oder Petroleum) eingesetzt. Sie sind dann niedriger viskos, noch leichter in den Flüssigkeiten verteilbar, die vorzugsweise von Schwefelwasserstoff befreit werden, und noch besser dosierbar.

Die Konzentration der Übergangsmetallcarboxylate in Kohlenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffgemischen kann beliebig sein. Geeignet sind beispielsweise Konzentrationen von 0,1 bis 10 Gew.-%.

Soweit die für das erfindungsgemäße Verfahren einzusetzenden Übergangsmetallcarboxylate nicht im Handel erhältlich sind können sie auf einfache Weise hergestellt werden. Beispielsweise kann man dabei so verfahren, daß man ein Gemisch von Alkalien (z.B. NaOH) und Wasser durch Zugabe einer äquivalenten Menge der gewünschten Carbonsäure neutralisiert und dann ein, vorzugsweise wasserlösliches Mineralsäuresalz des gewünschten Übergangsmetalls hinzufügt. Das gebildete Übergangsmetallcarboxylat scheidet sich dabei als ölige Phase ab und kann so abgetrennt werden. Man kann den letzten Schritt auch in Gegenwart eines Kohlenwasserstoffs oder Kohlenwasserstoffgemischs durchführen. Man erhält dann eine Lösung oder Dispersion des Übergangsmetallcarboxylats in dem Kohlenwasserstoff bzw. Kohlenwasserstoffgemisch, die direkt in dieser Form zur erfindungsgemäßen Schwefelwasserstoffentfernung eingesetzt werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat eine Reihe von überraschenden Vorteilen. Schwefelwasserstoff wird auch aus niedrigen Konzentrationen heraus schnell und vollständig entfernt, insbesondere aus aromaten- und/oder paraffinreichen Kohlenwasserstoffgemischen, bei denen bisher die Schwefelwasserstoffentfernung problematisch war. Die Übergangsmetallcarboxylate sind wenig korrosiv, verursachen keine toxikologischen Probleme bei ihrer Herstellung, Lagerung und Handhabung und benötigen keine speziellen Ausrüstungen. Die Umsetzungsprodukte von Übergangsmetallcarboxylaten mit Schwefelwasserstoff fallen sehr feindispers an, so daß sie enthaltende Flüssigkeiten gut handhabbar (z.B. pumpbar) bleiben. Die Umsetzungsprodukte von Übergangsmetallcarboxylaten und Schwefelwasserstoff müssen deshalb nicht sofort nach ihrer Bildung abgetrennt werden, diese kann

an geeigneter Stelle, auch entfernt vom Entstehungsort, beispielsweise durch Feinfiltration erfolgen. Gute Ergebnisse, d.h. vollständige Schwefelwasserstoffentfernung innerhalb kurzer Zeit, werden bereits erhalten, wenn man bezogen auf die abzutrennende Schwefelwasserstoffmenge eine äquivalente Menge Übergangsmetallcarboxylat einsetzt. Im allgemeinen setzt man sicherheitshalber jedoch einen Überschuß an Übergangsmetallcarboxylat ein, beispielsweise das 1,1 bis 5-fache der Gewichtsmenge, die rechnerisch erforderlich ist, um den vorhandenen Schwefelwasserstoff vollständig zu entfernen.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung der zuvor beschriebenen Übergangsmetallcarboxylate zur Entfernung von Schwefelwasserstoff, insbesondere aus mineralöhlhaltigen Flüssigkeiten oder in Raffinerien oder petrochemischen Anlagen zu bearbeitenden oder dort hergestellten Flüssigkeiten.

### Beispiele

A. Beispiele zur Herstellung von Übergangsmetallcarboxylaten (nicht erfindungsgemäß)

#### Beispiel 1

In einem Becherglas wurden 200 ml Wasser vorgelegt, 0,6 Mol NaOH zugegeben und 0,6 Mol 2-Ethylhexancarbonsäure zudosiert. Unter leichtem Rühren wurden dann 100 ml Xylol zugegeben. Zuletzt wurde 0,1 Mol  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , gelöst in 100 ml Wasser, eingerührt. Innerhalb weniger Minuten erfolgte eine quantitative Umsetzung zu Eisen-(III)-2-ethylhexanoat, das in die Xylol-Phase übergang und zusammen mit Xylol aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt wurde.

#### Beispiel 2

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurde anstelle von Xylol 100 ml eines aromatenarmen paraffinischen Öls (Handelsbezeichnung: Shellisol® D 70) zugegeben.

#### Beispiel 3

0,1 Mol 2-Ethylhexancarbonsäure wurden mit 100 ml Wasser vermischt und mit 0,1 Mol NaOH versetzt. Dann wurden 100 ml Xylol zugegeben

und schließlich 0,05 Mol  $\text{MnSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , gelöst in 100 ml Wasser. Die Xylophase, welche das gebildete Mangan-(II)-2-ethylhexanoat enthielt wurde abgetrennt.

#### B. Beispiele zur Entfernung von Schwefelwasserstoff (gemäß der Erfindung)

Die folgenden Beispiele wurden im Labor durchgeführt und simulieren möglichst wirklickeitsnah die Verhältnisse in einer petrochemischen Anlage.

##### Beispiel 4

In einem Kolben wurden 500 ml Xylol bei Raumtemperatur vorgelegt und Schwefelwasserstoff eingeleitet bis es in einer Konzentration von 2640 ppm im Xylol vorhanden war. Danach wurden mittels einer Spritze 23 ml (25,8 mMol) der xylolischen Dispersion von Eisen(III)-2-ethylhexanoat zugefügt, wie sie gemäß Beispiel 1 erhalten worden war. Es bildete sich sofort ein Niederschlag von Eisensulfid. Anschließend wurde das Gemisch filtriert, das Filtrat auf Schwefelwasserstoff hin untersucht und kein Schwefelwasserstoff mehr gefunden.

##### Beispiel 5

In einem 12 l-Autoklaven wurden 229 g einer 60 %igen Dispersion von Eisen(III)-2-ethylhexanoat in Xylol mit 600 ml Xylol bei Raumtemperatur vermischt. Danach wurden 10 ml flüssiger Schwefelwasserstoff zudosiert. Anschließend wurde so viel Stickstoff aufgedrückt, daß sich ein Druck von 5 bar einstellte. Nach 15 Minuten wurde eine Probe aus dem Autoklaven entnommen. In ihr konnte kein Schwefelwasserstoff mehr nachgewiesen werden.

##### Beispiel 6

Es wurde verfahren wie in Beispiel 5, jedoch wurde eine entsprechende Menge Mangan-(II)-2-ethylhexanoat eingesetzt. Auch hier war nach 15 Minuten kein Schwefelwasserstoff mehr nachweisbar.

##### Beispiel 7

In einem 12 l-Autoklaven wurden 229 g einer 60 %igen xylolischen Lösung von Eisen-(III)-2-ethylhexanoat zusammen mit 6 l eines Gemischs aus

10 Volumen-% Xylol und 90 Volumen-% Petroleum p.a. (Hersteller Merck, Darmstadt, max. 0,2 % Aromatenanteil) vorgelegt. Danach wurden 10 ml flüssiger Schwefelwasserstoff zugegeben. Anschließend wurde Stickstoff bis zu einem Druck von 5 bar aufgedrückt. Nach 60 Minuten wurde eine Probe entnommen. In ihr konnte kein Schwefelwasserstoff mehr nachgewiesen werden.

##### Beispiel 8

Mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 l/h wurde 18 Minuten lang Schwefelwasserstoff aus einer Stahlbombe durch eine Kaskade aus 4 Reaktorelementen geleitet, in denen sich jeweils 100 ml Petroleum (Qualität wie in Beispiel 7) und 10,7 g einer 60 %igen xylolischen Lösung von Eisen-(III)-2-ethylhexanoat befanden. Ein dieser Kaskade nachgeschalteter Reaktor wurde mit wäßriger Zinkacetatlösung beschickt um festzustellen, wann Schwefelwasserstoff in der Reaktorkaskade nicht mehr aufgefangen wird. In dem nachgeschalteten, mit wäßriger Zinkacetatlösung beschickten Reaktor wurde erst ein Niederschlag von Zinksulfid beobachtet, nachdem alles in den vier Kaskadenelementen vorhandene Eisen-(III)-2-ethylhexanoat mit Schwefelwasserstoff zu Eisensulfid abreagiert war.

#### **Ansprüche**

1. Verfahren zur Entfernung von Schwefelwasserstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man den zu entfernenden Schwefelwasserstoff mit einem Übergangsmetallcarboxylat in Kontakt bringt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Schwefelwasserstoff mit Carboxylaten des Titans, Vanadins, Chroms, Eisens, Kobalts, Nickels, Kupfers, Zinks und/oder Mangans in Kontakt bringt.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den Schwefelwasserstoff mit Übergangsmetallcarboxylaten in Kontakt bringt, deren Carboxylatreste sich von Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren ableiten, die 2 bis 20 C-Atome enthalten.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Schwefelwasserstoff aus mineralöhlhaltigen Flüssigkeiten oder in Raffinerien oder petrochemischen Anlagen zu behandelnden oder dort hergestellten Flüssigkeiten entfernt.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Übergangsmetallcarboxylate als Lösung oder Dispersion in einem Kohlenwasserstoff oder Kohlenwasserstoffgemisch einsetzt.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das Übergangsmetallcarboxylat in der 1,1 bis 5-fachen Gewichtsmenge einsetzt, die rechnerisch erforderlich ist, um den vorhandenen Schwefelwasserstoff vollständig zu entfernen. 5

7. Verwendung von Übergangsmetallcarboxylaten zur Entfernung von Schwefelwasserstoff.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	GB-A- 191 037 (W. DEDERICH) * Insgesamt * ---	1-7	C 10 G 29/06 A 62 D 3/00
X	US-A-2 641 571 (K.E. LEUTZ) * Spalte 2, Zeilen 9-39; Spalte 2, Zeile 55 - Spalte 3, Zeile 14; Ansprüche * ---	1-7	
X	US-A-1 740 584 (R.H. GARDNER et al.) * Seite 1, Zeilen 62-92; Seite 2, Zeilen 15-74; Seite 3, Zeilen 34-41; Ansprüche * ---	1-7	
X	US-A-2 080 087 (M. MIZUTA et al.) * Insgesamt * ---	1-7	
X	US-A-2 467 429 (C.O. HOOVER) * Spalte 1, Zeile 36 - Spalte 2, Zeile 10; Ansprüche * ---	1-7	
X	US-A-2 496 536 (C.O. HOOVER) * Spalte 1, Zeile 6 - Spalte 3, Zeile 13; Ansprüche * ---	1-7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
D,A	US-A-4 569 766 (E.T. KOOL et al.) * Insgesamt * -----	1-7	A 62 D C 10 G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 22-11-1988	Prüfer FLETCHER A. S.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			