

①② **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
03.10.90

⑤① Int. Cl.⁶: **C10G 29/06, A62D 3/00**

②① Anmeldenummer: **88112489.5**

②② Anmeldetag: **01.08.88**

⑤④ **Verfahren zur Entfernung von Schwefelwasserstoff mit Uebergangsmetal-2-ethylhexanoat.**

③⑩ Priorität: **13.08.87 DE 3726917**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.02.89 Patentblatt 89/8

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
03.10.90 Patentblatt 90/40

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT DE FR GB NL

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
GB-A- 191 037
US-A- 1 740 584
US-A- 2 080 087
US-A- 2 467 429
US-A- 2 496 536
US-A- 2 641 571
US-A- 4 569 766

⑦③ Patentinhaber: **BAYER AG,**
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

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

EP 0 303 882 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

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 2 710 529). 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.

Es wurde nun ein Verfahren zur Entfernung von Schwefelwasserstoff gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man den zu entfernenden Schwefelwasserstoff mit einem Übergangsmetall-2-ethylhexanoat in Kontakt bringt.

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

Selbstverständlich können auch Gemische von verschiedenen Übergangsmetall-2-ethylhexanoaten eingesetzt werden, die sich hinsichtlich des Übergangsmetalls unterscheiden können.

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

Die Übergangsmetall-2-ethylhexanoate 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 Übergangsmetall-2-ethylhexanoate als Lösung oder Dispersion in einem Kohlenwasserstoffgemisch (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 Übergangsmetall-2-ethylhexanoate in Kohlenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffgemischen kann beliebig sein. Geeignet sind beispielsweise Konzentrationen von 0,1 bis 10 Gew.-%.

Soweit die für das erfindungsgemäße Verfahren einzusetzenden Übergangsmetall-2-ethylhexanoate 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 2-Ethylhexancarbonsäure neutralisiert und dann ein vorzugsweise wasserlösliches Mineralsäuresalz des gewünschten Übergangsmetalls hinzufügt. Das gebildete Übergangsmetall-2-ethylhexanoat 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 Übergangsmetall-2-ethylhexanoats in dem Kohlenwasserstoff bzw. Kohlen-

wasserstoffgemisch, 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 Übergangsmetall-2-ethylhexanoate sind wenig korrosiv, verursachen keine toxikologischen Probleme bei ihrer Herstellung, Lagerung und Handhabung und benötigen keine speziellen Ausrüstungen. Die Umsetzungsprodukte von Übergangsmetall-2-ethylhexanoaten mit Schwefelwasserstoff fallen sehr feindispers an, so daß sie enthaltende Flüssigkeiten gut handhabbar (z.B. pumpbar) bleiben. Die Umsetzungsprodukte von Übergangsmetall-2-ethylhexanoaten und Schwefelwasserstoff müssen deshalb nicht sofort nach ihrer Bildung abgetrennt werden, dies 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 Übergangsmetall-2-ethylhexanoat einsetzt. Im allgemeinen setzt man sicherheitshalber jedoch einen Überschuß an Übergangsmetall-2-ethylhexanoat 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 Übergangsmetall-2-ethylhexanoate 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 Übergangsmetall-2-ethylhexanoaten (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 überging 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: Shell-sol® 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 $\text{MnSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$, gelöst in 100 ml Wasser. Die Xylolphase, 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 wirklichkeitsnah 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 % Aroma-

tenanteil) 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.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von Schwefelwasserstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man den zu entfernenden Schwefelwasserstoff mit einem Übergangsmetall-2-ethylhexanoat in Kontakt bringt.

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

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Schwefelwasserstoff aus mineralöhlhaltigen Flüssigkeiten oder in Raffinerien oder petrochemischen Anlagen zu behandelnden oder dort hergestellten Flüssigkeiten entfernt.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Übergangsmetall-2-ethylhexanoate als Lösung oder Dispersion in einem Kohlenwasserstoff oder Kohlenwasserstoffgemisch einsetzt.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Übergangsmetall-2-ethylhexanoat in der 1,1- bis 5-fachen Gewichtsmenge einsetzt, die rechnerisch erforderlich ist, um den vorhandenen Schwefelwasserstoff vollständig zu entfernen.

6. Verwendung von Übergangsmetall-2-ethylhexanoaten zur Entfernung von Schwefelwasserstoff.

Claims

1. Process for removing hydrogen sulphide, characterized in that the hydrogen sulphide to be removed is brought into contact with a transition metal 2-ethylhexanoate.

2. Process according to Claim 1, characterized in

that the hydrogen sulphide is brought into contact with a 2-ethylhexanoate of titanium, vanadium, chromium, iron, cobalt, nickel, copper, zinc and/or manganese.

3. Process according to Claims 1 and 2, characterized in that hydrogen sulphide is removed from mineral oil-containing liquids or from liquids which are to be processed in refineries or petrochemical plants or have been produced there.

4. Process according to Claims 1 to 3, characterized in that the transition metal 2-ethylhexanoates are used as a solution or dispersion in a hydrocarbon or a mixture of hydrocarbons.

5. Process according to Claims 1 to 4, characterized in that 1.1 to 5 times the amount by weight of the transition metal 2-ethylhexanoate is used which is required by calculation to completely remove the hydrogen sulphide present.

6. Use of transition metal 2-ethylhexanoates for removing hydrogen sulphide.

Revendications

1. Procédé pour capter le sulfure d'hydrogène, caractérisé en ce que l'on met le sulfure d'hydrogène à éliminer en contact avec un 2-éthylhexanoate de métal de transition.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on met le sulfure d'hydrogène en contact avec un 2-éthylhexanoate du titane, du vanadium, du chrome, du fer, du cobalt, du nickel, du cuivre, du zinc et/ou du manganèse.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on élimine le sulfure d'hydrogène contenu dans des fluides pétroliers ou dans des fluides traités ou préparés dans des raffineries ou dans des usines pétrochimiques.

4. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on met en œuvre les 2-éthylhexanoates de métaux de transition à l'état de solutions ou dispersions dans un hydrocarbure ou mélange d'hydrocarbures.

5. Procédé selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on utilise le 2-éthylhexanoate de métal de transition en quantité de 1,1 à 5 fois le poids calculé pour l'élimination complète du sulfure d'hydrogène présent.

6. Utilisation des 2-éthylhexanoates de métaux de transition pour l'élimination du sulfure d'hydrogène.