

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 422 480 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **90118844.1**

(51) Int. Cl.⁵: **C10G 25/00**

(22) Anmeldetag: **02.10.90**

(30) Priorität: **12.10.89 DE 3934101**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.04.91 Patentblatt 91/16

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR GB IT NL

(71) Anmelder: **EC ERDÖLCHEMIE GMBH**
Alte Strasse 201
W-5000 Köln 71(DE)

(72) Erfinder: **Stüwe, Arnd, Dr.**
Berta-von-Suttner-Strasse 34
W-5090 Leverkusen(DE)
Erfinder: **Gabel, Christian, Dr.**
Konrad-Adenauer-Strasse 17
W-4047 Dormagen(DE)
Erfinder: **Breitkopf, Christoph, Dr.**
Nidegger Strasse 17
W-5000 Köln 41(DE)
Erfinder: **Scheef, Hans-Volker**
Goethestrasse 69
W-4047 Dormagen(DE)

(74) Vertreter: **Müller, Gerhard, Dr. et al**
BAYER AG Konzernverwaltung RP
Patentabteilung
W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(54) Verfahren zur mindestens teilweisen Entfernung von Spurenelementen aus Kohlenwasserstoffgemischen.

(57) Kohlenwasserstoffgemische können durch eine Behandlung mit einem synthetischen Polymer, das Thioharnstoffgruppen enthält, mindestens teilweise von Spurenelementen befreit werden. Dies ist insbesondere wichtig für die gleichzeitige weitgehende Entfernung von Quecksilber und beträchtliche Absenkung des Gehalts an Arsen.

EP 0 422 480 A1

VERFAHREN ZUR MINDESTENS TEILWEISEN ENTFERNUNG VON SPURENELEMENTEN AUS KOHLENWASSERSTOFFGEMISCHEN

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur mindestens teilweisen Entfernung von Spurenelementen aus Kohlenwasserstoffgemischen durch eine Behandlung dieser Gemische mit einem synthetischen Polymer, das Thioharnstoffgruppen enthält. Das Verfahren ist insbesondere wichtig für die gleichzeitige weitgehende Entfernung von Quecksilber und beträchtliche Erniedrigung des Gehalts an Arsen und Blei. Solche Polymere mit Thioureidogruppen können mit Natriumsulfid regeneriert werden.

Alle kohlenstoffhaltigen fossilen Stoffe sind durch einen Gehalt an zahlreichen Spurenelementen gekennzeichnet. Diese Spurenelemente stören bei der Weiterverarbeitung solcher fossiler Stoffe, insbesondere in deren flüssiger Form. Einige Spurenelemente in elementarer oder gebundener Form sind stärker flüchtig und reichern sich daher bei der Aufarbeitung kohlenstoffhaltiger fossiler Stoffe in Destillationsschnitten an. Sollen andererseits gasförmige fossile Stoffe, wie Erdgas, durch Teilkondensation fraktioniert werden, gelangen Spurenelemente in überwiegendem Maß in ein solches Teilkondensat. Kohlenwasserstoffgemische mit einem unerwünschten Gehalt an Spurenelementen sind demzufolge beispielsweise: ein aus Rohöl gewonnenes Leichtbenzin (sogenanntes Naphtha oder LDF = Light Distilled Fraction oder Light Distilled Feedstock) oder Endgaskondensat sowie vergleichbare Kohlenwasserstoffgemische. Solche Gemische bestehen im wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen, wenngleich geringe Anteile sauerstoffhaltiger, schwefelhaltiger oder stickstoffhaltiger Verbindungen anwesend sein können. Die Zusammensetzung solcher Gemische ist dem Fachmann bekannt. Die vorliegende Erfindung richtet sich in bevorzugter Weise auf die Behandlung von Erdgaskondensaten.

Kohlenwasserstoffgemische der genannten Art werden in petrochemischen Anlagen und Raffinerien weiteren Umsetzungen und katalytischen Verfahren unterworfen, wie dem Steamcracken oder dem katalytischen Cracken (FCC); die beim Cracken erhaltenen Wertprodukte werden ihrerseits weiteren katalytischen Umsetzungen unterworfen.

Von den sich in der beschriebenen Weise anreichernden Spurenelementen seien beispielsweise Quecksilber, Arsen, Blei und Phosphor genannt, von denen dem Quecksilber und dem Arsen besondere Bedeutung zukommen. So ist zunächst die toxische Wirkung von Quecksilber und Arsen bekannt. Darüber hinaus ist bekannt, daß das Quecksilber ein stark korrosives Metall ist, so daß in technischen Apparaten, beispielsweise durch Amal-

gambildung, erhebliche Korrosionsschäden auftreten können. Auch in katalytischen Prozessen, wie der Hydrierung, der Polymerisation u.a., kann durch Amalgambildung oder durch Bildung intermetallischer Phasen eine Katalysatordesaktivierung oder eine unerwünschte Verschiebung der katalytischen Effekte durch das Quecksilber bewirkt werden. Auch das Arsen kann durch Bildung intermetallischer Phasen eine Katalysatorschädigung hervorrufen. Das dreiwertige Arsen besitzt darüber hinaus eine starke Reduktionskraft, wodurch beispielsweise Katalysatoren für die Olefinpolymerisation ihre Aktivität verlieren.

Es ist daher wünschenswert, Spurenelemente, insbesondere Quecksilber und Arsen, vor dem Einsatz der oben beschriebenen Kohlenwasserstoffgemische zu entfernen bzw. deren Gehalte auf eine wirtschaftlich vertretbare Größe zu minimieren.

Zur Entfernung von Quecksilber aus wäßrigen Medien, beispielsweise für die Reinigung von Abwässern aus der Chloralkali-Elektrolyse nach dem Amalgamverfahren, ist aus J. Chromatogr. 102 (1974), 443-51 ein Verfahren bekannt, worin ein für Quecksilber selektiv wirkendes Polymerharz mit SH-Gruppen eingesetzt wird. Dieses selektiv wirkende Harz spricht jedoch nur auf Quecksilber in ionischer Form an, so daß in solchen Abwässern vorliegendes elementares Quecksilber vor der Behandlung mit einem solchen Harz in einem zusätzlichen Verfahrensschritt erst durch Oxidation in die ionische Form übergeführt werden muß.

Es ist weiterhin bekannt, Quecksilber aus Gasströmen an chemisch aktivierten Aktivkohlen zu binden und damit aus solchen Gasströmen zu entfernen (US 3 194 629, JP Kokai 74/53 593, 75/27 789, 74/53 590, 74/53 391, 74/53 595). Die zur Imprägnierung und Aktivierung der Aktivkohlen verwendeten Substanzen, wie Schwefel, Schwefelverbindungen, Metallhalogenide u.a., werden jedoch herausgewaschen, wenn man statt der Gasströme flüssige Kohlenwasserstoffe damit in Kontakt bringt (Hydrocarbon Proc. 1980/11, 237).

Der Einsatz von SiO_2 in Form von Kieselgel, Kieselgur, Glas o.ä. erfordert ebenfalls eine chemische Aktivierung, die umständlich und wenig wirkungsvoll ist, einen solchen Einsatz also nachteilig werden läßt. Mit Sulfiden oder Metalliodiden behandelte Zeolithe zeigen erst bei Verfahrenstemperaturen von etwa 250°C ein nennenswertes Bindungsvermögen für Quecksilber aus Gasen (Z. Chem. 1977, 85).

Zur Entfernung von Quecksilber aus flüssigen organischen Medien mit Hilfe eines festen Absorbers, der aktive SH-Gruppierungen enthält, ist in

EP 319 615 ein Verfahren beschrieben, in welchem bereits mehr als 97 % des im Startmedium vorhandenen Quecksilbers entfernt werden kann.

Es ist jedoch wünschenswert, die Quote des abgetrennten Quecksilbers weiter zu erhöhen. Es besteht insbesondere weiterhin das Bedürfnis, eine solche erhöhte Quote des abgetrennten Quecksilbers mit der gleichzeitigen Abtrennung beträchtlicher Mengen weiterer Spurenelemente zu verbinden.

Es wurde nun ein Verfahren zur mindestens teilweisen Entfernung von Spurenelementen aus Kohlenwasserstoffgemischen gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß diese Kohlenwasserstoffgemische bei einer Temperatur von -20°C bis $+70^{\circ}\text{C}$ mit einem synthetischen Polymer, das Thioharnstoffgruppen enthält, behandelt werden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren ist eine oxidative Vorbehandlung des einzusetzenden flüssigen Kohlenwasserstoffgemisches nicht erforderlich. Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt eine Absenkung auch größerer Quecksilbergehalte von 50 ppb und höher auf einen Quecksilbergehalt von unterhalb 1 ppb; gleichzeitig kann beispielsweise der Arsengehalt auf 50 %, vielfach auf 20 % oder weniger der Zulaufkonzentration reduziert werden. Weiterhin wird der Gehalt an Blei auf 60 % oder weniger der Zulaufkonzentration abgesenkt.

Das Thioureidogruppen enthaltende Polymer ist unlöslich in den zu behandelnden Kohlenwasserstoffgemischen und hat beispielsweise ein Gerüst aus Acrylmonomeren/Divinylbenzol-Vernetzer, Phenolen/Formaldehyd oder Styrol/Divinylbenzol, in bevorzugter Weise ein Gerüst aus Styrol und Divinylbenzol. Der Vernetzergehalt beträgt beispielsweise 2-85 %, bevorzugt 5-10 %, ausgedrückt in Mol-% Divinylbenzol-Vernetzer, bezogen auf die Summe der Molzahlen aller Monomere. Die Gerüste solcher Polymeren können in einer dem Fachmann geläufigen Weise mit gelartiger oder makroporöser Konsistenz hergestellt werden. Für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren ist eine makroporöse Konsistenz bevorzugt.

Ein solches Polymer ist mit Thioureidogruppen ausgerüstet. Die Einführung der funktionellen Gruppe wird beispielhaft in nachfolgenden Beispielen 1 und 2 dargestellt.

Die Polymeren haben eine nutzbare Kapazität an Thioureidogruppen von 1-2,2 Äg/l, bevorzugt von 1,3-2,0 Äg/l. Sie können für eine chargenweise Behandlung flüssiger Kohlenwasserstoffgemische in feinpulvriger Form eingesetzt werden. Für den Einsatz in Filtrationssäulen werden sie in einer durchschnittlichen Korngröße von 0,2-2 mm, bevorzugt 0,3-1,3 mm, eingesetzt. Der Einsatz in einer Filtrationssäule zur kontinuierlichen Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist bevorzugt.

Für die kontinuierliche Durchführung in Filtra-

tionssäulen können dem Fachmann bekannte Apparaturen eingesetzt werden. Bei einer solchen Filtration zur Behandlung der Kohlenwasserstoffgemische mit dem Thioharnstoffgruppen enthaltenden Polymer kann das in der Filtrationskolonne angeordnete Polymer von oben nach unten oder von unten nach oben durchströmt werden; die Verfahrensweise, bei der das Polymer von unten mit dem Kohlenwasserstoffgemisch angeströmt wird, ist bevorzugt.

Das Thioureidogruppen enthaltende Polymer kann nach seiner mindestens teilweisen Erschöpfung mit Natriumsulfid regeneriert und danach erneut im Verfahren eingesetzt werden. Vorteilhafterweise werden hierzu mindestens 2 Kolonnen mit diesem Polymer eingesetzt, von denen mindestens eine für die erfindungsgemäße Behandlung von Kohlenwasserstoffgemischen in Betrieb ist, während mindestens eine andere regeneriert wird. Zur Regeneration wird beispielsweise wie folgt verfahren:

Das getrocknete Harz wird bei einer LHSV = 1-3, bevorzugt 1,5-2,5, mit einer etwa 2-molaren wäßrigen Natriumsulfidlösung behandelt. Es werden 2-5 Bettvolumina im Gleich- oder Gegenstrom, bevorzugt im Gegenstrom über die mit Polymer gefüllte Säule gefahren. Anschließend wird mit 3-8 Bettvolumina Wasser und 2-5 Bettvolumina Methanol gewaschen. In vorteilhafter Weise wird mit 3 Filtrationskolonnen gearbeitet, um die volle Kapazität des Thioharnstoffgruppen enthaltenden Harzes auszunutzen. Die 1. Kolonne wird hierbei bis zur vollständigen Erschöpfung gefahren und danach zur Regeneration umgeschaltet. Die 2. Kolonne dient als Schlupffilter und wird nach Erschöpfung der 1. Kolonne an deren Stelle geschaltet. Die 3. Kolonne befindet sich in der Regeneration, steht danach in Bereitschaft und wird beim beschriebenen Umschalten als Schlupffilter eingeschaltet.

Die Behandlung der Kohlenwasserstoffgemische wird bei einer Temperatur von -20°C bis $+70^{\circ}\text{C}$, bevorzugt bei 10 bis 40°C , vorgenommen. Der Druck ist für die erfindungsgemäße Behandlung nicht kritisch und dient lediglich dazu, das zu behandelnde Kohlenwasserstoffgemisch im wesentlichen in der flüssigen Phase zu halten. Hierzu wird beispielsweise bei einem Druck von 1-25 bar gearbeitet.

Bevorzugt wird im wesentlichen drucklos gearbeitet, also bei 1-2 bar; dies ist insbesondere im unteren und mittleren Teil des genannten Temperaturbereiches möglich und daher bevorzugt.

Das Thioureidogruppen enthaltende Polymer wird von dem zu behandelnden Kohlenwasserstoffgemisch bei einer LHSV (Liquid Hourly Space Velocity) von 1-10 l Kohlenwasserstoffgemisch pro Liter Thioureidogruppen enthaltendem Polymer pro Stunde angeströmt.

Beispiel 1

Ein schwach basischer, primäre Aminogruppen enthaltender, makroporöser Anionenaustauscher auf Styrol-Divinylbenzol-Basis mit einer 5 %igen Vernetzung und einem Säurebindungsvermögen von 1,62 eq/l diente als Ausgangspolymeres. 625 ml dieses Harzes, hergestellt nach DE-OS 24 18 976, wurden in einem Filterrohr mit Thiocyanssäure (1n) bis zum Gleichgewicht beladen. Die gewaschene Thiocyanatform des Harzes wurde bei 180 °C in 500 ml Wasser 7 Stunden gerührt. Nach Abkühlung wurde das Harz mit vollentsalztem Wasser gewaschen. Danach wurde mit 2 %iger Natronlauge gewaschen, bis der Ablauf frei von Thiocyanationen war. Die Natronlauge wurde mit vollentsalztem Wasser ausgewaschen. Das so hergestellte Harz (Ausbeute 645 ml) enthielt 1,0 Mol/l Thioureidogruppen. Schwefelgehalt in der Trockensubstanz 8,25 %.

Beispiel 2

290 ml eines makroporösen Poly-(aminomethylstyrols) mit einem Divinylbenzolgehalt von 5 % und einem Säurebindungsvermögen von 0,9 eq/l wurden in 500 ml vollentsalztem Wasser suspendiert und durch Zugabe von 0,9 eq Salzsäure in die HCl-Form übergeführt. Nach 40 Minuten wurden 137 g Ammoniumthiocyanat zugegeben und das Reaktionsgemisch 16 Stunden auf 140 °C gehalten. Das erkaltete Harz (Ausbeute 220 ml) enthielt 1,95 Mol/l Thioureidogruppen. Der Schwefelgehalt in der Trockensubstanz betrug 13,8 %.

Beispiel 3

Ein Erdgaskondensat mit einem Gehalt von 50 ppb Quecksilber und 12 ppb Arsen wurde mit einer LHSV = 2 in einer mit einem Polymer gefüllten Glassäule (1 cm Durchmesser, 20 g Polymer, Schütthöhe 28 cm) behandelt. Das Polymer war ein Thioureidogruppen enthaltendes Styrol-Divinyl-Harz mit einer nutzbaren Kapazität von 1,8 Äq/l (Handelsprodukt Lewatit TP 214 der Bayer AG). Im ablaufenden Kohlenwasserstoffgemisch wurden weniger als 1 ppb Quecksilber und 6 ppb Arsen festgestellt. Die Quecksilbergehalte des Einsatzgemisches und des Ablaufs wurden nach der AAS-Kaltdampftechnik festgestellt.

Die Wiederholung des Verfahrens mit einer LHSV = 5 ergab die gleichen Werte im Ablauf.

Beispiel 4

Der Versuch wurde analog zu Beispiel 3 mit einer LHSV von 5 durchgeführt, lediglich das Einsatzprodukt wurde variiert.

Eingesetzt wurde ein Erdgaskondensat mit einem Gehalt von:

50 ppb Quecksilber, 60 ppb Arsen und 22 ppb Blei.

Im ablaufenden Erdgaskondensat wurden folgende Werte ermittelt:

Quecksilber < 1 ppb; Arsen 10 ppb; Blei 12 ppb.

Ansprüche

1. Verfahren zur mindestens teilweisen Entfernung von Spurenelementen aus Kohlenwasserstoffgemischen, dadurch gekennzeichnet, daß diese Kohlenwasserstoffgemische bei einer Temperatur von -20 °C bis +70 °C mit einem synthetischen Polymer, das Thioureidogruppen enthält, behandelt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, das die gleichzeitige mindestens teilweise Entfernung von Quecksilber, Arsen und Blei durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, das das synthetische, Thioureidogruppen enthaltende Polymer ein Gerüst aus Styrol und Divinylbenzol hat.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer eine makroporöse Konsistenz hat.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, das ein Thioureidogruppen enthaltendes Polymer mit einer durchschnittlichen Korngröße von 0,2-2 mm, bevorzugt 0,3-1,3 mm, und einer nutzbaren Kapazität von 1-2,2 Äq/l, bevorzugt 1,3-2,0 Äq/l, eingesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, das das Thioureidogruppen enthaltende Polymer nach seiner mindestens teilweisen Erschöpfung mit Natriumsulfid regeneriert wird und danach erneut im Verfahren eingesetzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, das bei einem Druck von 1-25 bar gearbeitet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß bei 10-40 °C und 1-2,5 bar gearbeitet wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, das bei einer LHSV (Liquid Hourly Space Velocity) von 1-10 l Kohlenwasserstoffgemisch pro Liter Thioureidogruppen enthaltendem Polymer pro Stunde gearbeitet wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, das ein Filterbett aus dem Thioureidogruppen enthaltenden Polymer von unten mit dem Kohlenwasserstoffgemisch angeströmt wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 11 8844

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	JP-A-5 100 583 (NIPPON SODA LTD) * Zusammenfassung * - - -	1	C 10 G 25/00
A	JP-A-5 304 738 (DAINIPPON INK CHEM. K.K.) * Zusammenfassung * - - -	1,2	
A	JP-A-6 201 991 (MIYOSHI JUSHI K.K.) * Zusammenfassung * - - -	1,3	
A	WO-A-8 706 604 (TONEN SEKIY KAGAKU) * Zusammenfassung; Ansprüche 1,2,3 * - - - - -	1,3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 10 G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 13 Dezember 90	Prüfer DE HERDT O.C.E.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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 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 anderen Gründen angeführtes Dokument ----- &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			