

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 697 454 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
21.02.1996 Patentblatt 1996/08

(51) Int. Cl.⁶: **C10G 25/00**, C10G 25/05

(21) Anmeldenummer: 95112751.3

(22) Anmeldetag: 12.08.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT

(30) Priorität: 20.08.1994 DE 4429643

(71) Anmelder: **SÜD-CHEMIE AG**
D-80333 München (DE)

(72) Erfinder:
• **Hähn, Reinhard, Dr.**
D-84186 Vilsheim (DE)

- **Weyda, Hartmut, Dr.**
D-21337 Lüneburg (DE)
- **Burgfels, Götz, Dr.**
D-83043 Bad Aibling (DE)
- **Schmidt, Friedrich Wilhelm, Prof. Dr.**
D-83024 Rosenheim (DE)

(74) Vertreter: **Reitzner, Bruno, Dr. et al**
D-80331 München (DE)

(54) **Säurebehandelte anorganische Formkörper und deren Verwendung**

(57) Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von porösen, anorganischen Formkörpern, die mit Säure behandelt und/oder beladen sind, zur Entfernung von basischen Stickstoff-Verbindungen, insbesondere Ammoniak oder basischen Stickstoff-Kohlenwasserstoff-Verbindungen, aus ammoniak- und/oder kohlenwasserstoffhaltigen Gemischen.

EP 0 697 454 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von porösen anorganischen Formkörpern, die mit Säure behandelt und/oder beladen sind, zur Entfernung von basischen Stickstoff-Verbindungen, insbesondere Ammoniak oder basischen Stickstoff-Kohlenwasserstoff-Verbindungen aus ammoniak- und/oder kohlenwasserstoffhaltigen Gemischen.

Die adsorptive Entfernung von basischen stickstoffhaltigen Verbindungen ist industriell bedeutsam, da diese die katalytisch aktiven Zentren von nachgeschalteten Katalysatoren blockieren und sich somit als Katalysatorgift auswirken. Zur Zeit werden zu diesem Zweck, wenn überhaupt, Adsorbentien mit nur äußerst geringer Kapazität eingesetzt. Dieses bedingt entweder einen häufigen Tausch des vorgeschalteten Adsorberbettes oder geringere Zykluszeiten des nachgeschalteten Katalysatorbettes.

Derzeit werden in den Raffinerien u.a. ionenausgetauschte Harze in der H-Form als Adsorbentien zur Entfernung stickstoffhaltiger basischer Verbindungen, wie Pyridin, aus Xylol, Schmierölen oder Petroleumdestillaten eingesetzt, die ein weit höheres Adsorptionsvermögen als Tone haben sollen. Allerdings müssen diese Harze periodisch mit Salzsäure regeneriert werden, was aber vielfach ein Vergiftungsproblem für nachgeschaltete Katalysatoren oder auch ein anlagenspezifisches Korrosionsproblem mit sich bringt. (Yan, T.Y.; Shu, P., Ind. Eng. Chem. Res., 1987, 26, S. 753-755).

Für mit Eisen(III)-chlorid belegte und calcinierte Tone und Kaolin ist bereits eine Adsorptionsfähigkeit für Carbazol gefunden worden. Diese wird aber eindeutig auf die Imprägnierung mit Eisen(III)-chlorid zurückgeführt. (Oelert, H.H.; Holguin-Uttermann, A.: Dtsch Ges. Mineralölwiss. Kohlechemie, 76-77(2) 968-977; 1976).

Eine andere in der Raffinerie angesiedelte Verfahrensform der Entfernung von Stickstoff-Kohlenwasserstoff-Verbindungen ist deren katalytische Umsetzung durch Hydrierung (engl. 'Hydrodenitrogenation' oder kurz 'HDN' genannt). Als Katalysatoren werden hierfür Kobaltmolybdat, Kieselsäure oder modifizierte Tone verwendet (Sakata, Y; Hamrin, C.-E., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 22(2), 250-255 (1983)). Nach dieser Druckschrift findet keine adsorptive Entfernung der Stickstoff-Kohlenwasserstoff-Verbindungen statt.

Aus der DE-A-41 40 455 sind abriebfeste und poröse Komposit-Formlinge bekannt, die ein anorganisches hochporöses Füllmaterial (z. B. Y-Zeolith in der H-Form) und ein im wesentlichen aus Kohlenstoff bestehendes Matrixmaterial enthalten. Die Formlinge werden als Adsorbentien für Benzoldämpfe verwendet.

Aus der AT-A-24 61 06 ist ein Verfahren zur Herstellung eines dreidimensionalen kristallinen Materials bekannt, das durch Behandlung von Mordenit mit einer Mineralsäure erhalten wird. Dieses Material kann als Adsorbens, u. a. für Tributylamin, verwendet werden. Es ist jedoch nicht angegeben, daß letzteres Bestandteil eines kohlenwasserstoffhaltigen Gemischs ist.

Aus den US-A-4 419 219 und 4 422 926 ist es bekannt, basische Asphaltene aus Kohlenwasserstoffgemischen zu entfernen, indem diese mit sauren Crackkatalysatoren in Berührung gebracht werden. Die an den Katalysatoren adsorbierten Asphaltene werden durch Abbrennen entfernt.

Aus der EP-A-0 278 694 ist ein Verfahren zur Entfernung von basischen Stickstoffverbindungen aus extrahierten Ölen unter Verwendung von sauren polaren Adsorbentien und zur Regenerierung der Adsorbentien bekannt. Als Adsorbentien werden beispielsweise H-Y-Zeolithe verwendet, über deren Säurebeladungsgrad nichts gesagt ist.

Aus der JP-A-60 219-294 (Derwent-Abstracts, Ref. 85-314139/50) ist es bekannt, Stickstoffverbindungen aus Kohlenwasserstoffölen durch selektive Adsorption an einem mit Schwefelsäure behandelten SiO₂-TiO₂-Adsorbens zu entfernen. Es ist nicht angegeben, um welche Stickstoffverbindungen es sich handelt.

Aus der JP-A-59 206486 (Derwent-Abstracts, Ref. 85-008969/02) ist die Entfernung von stickstoffhaltigen Verunreinigungen aus Kohlenwasserstoffen bekannt, wobei das die Verunreinigungen enthaltende Öl hydriert und die Verunreinigungen anschließend mit Säure extrahiert werden. Alternativ kann das Öl auch mit einem sauren Adsorbens behandelt werden, über dessen Beschaffenheit jedoch nichts gesagt ist.

Aus der SU-A-652202 (Derwent-Abstracts, Ref. 79-88839B/49) ist die Entfernung von stickstoffhaltigen Verbindungen aus Petroleumprodukten durch Adsorption an einem Sulfonsäure-Kationit in der H-Form und in der Sn-Form bekannt. Über die Beschaffenheit der stickstoffhaltigen Verbindungen ist nichts gesagt.

Adsorbentien werden industriell in der Regel als Formkörper eingesetzt, da diese z.B. in Festbettreaktoren bei kontinuierlichen Prozessen gegenüber Pulvern den Vorteil haben, daß sie den zu behandelnden Strömen einen geringeren Strömungswiderstand entgegensetzen. Dies spiegelt sich technisch einschneidend in einem geringeren Druckabfall wider. Außerdem ist auf einen möglichst geringen Abriebwert der Formkörper zu achten.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Substanzen zur Entfernung von Ammoniak oder basischen Stickstoff-Kohlenwasserstoff-Verbindungen aus ammoniak- und/oder kohlenwasserstoffhaltigen Gemischen bereitzustellen, die einerseits eine große Adsorptionskapazität aufweisen und andererseits eine hohe Abriebfestigkeit unter Reaktionsbedingungen zeigen.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von porösen, anorganischen Formkörpern, die mit Säure behandelt und/oder beladen sind, zur Entfernung von basischen Stickstoffverbindungen, insbesondere von Ammoniak oder basischen Stickstoff-Kohlenwasserstoffverbindungen, aus ammoniak- und/oder kohlenwasserstoffhaltigen Gemischen.

Vorzugsweise enthalten die basischen Stickstoff-Kohlenwasserstoffverbindungen etwa 1 bis 20, insbesondere 1 bis 12 Kohlenstoffatome.

Die verwendeten Formkörper können ganz allgemein als "feste Säuren" bezeichnet werden und umfassen z. B. auch Formkörper aus nichtporösen Trägerteilchen, in deren Zwischenkornvolumen Säure enthalten ist. Auch Gemische von anorganischen Trägern mit festen Säuren, wie Heteropolysäuren, Borsäure oder organischen Sulfonsäuren, sind brauchbar. Der Kohlenstoffgehalt der Formkörper ist im allgemeinen kleiner als 2 Gew.%, insbesondere kleiner als 1 Gew.%.
5

Vorzugsweise sind die Formkörper aus porösen Substanzen, wie Kieselsäuren, Schichtsilicaten, Tonerden, Zeolithen, Titandioxid, Zirkondioxid und deren Gemischen gebildet, die mit flüssigen oder festen Säuren beladen sind. Bei den Zeolithen kann die Beladung mit Säure auch durch einen Austausch der Alkaliionen durch Protonen erfolgen.

Als Ausgangsmaterialien für die säurebeladenen porösen Formkörper werden vorzugsweise Zweischicht- oder Dreischichtsilicate verwendet, die vorzugsweise säureaktiviert sind. Von den Zweischichtsilicaten ist insbesondere der Kaolin zu nennen. Dreischichtsilicate sind beispielsweise Montmorillonit, Hectorit, Beidellit, Saponit, Antigorit, Vermiculit, usw.. Andere brauchbare Silicate sind beispielsweise Sepiolith und Attapulgit. Unter den montmorillonithaltigen Schichtsilicaten sind insbesondere der Bentonit und die sogenannte "Fuller's Earth" zu nennen. Da diese Mineralien natürlichen Ursprungs sind, können sie in der jeweiligen Zusammensetzung unterschiedlich sein.
10

Ausgangsmaterialien für die erfindungsgemäß verwendeten Kieselsäuren sind amorphe ketten-, ring- und verzweigungsbildende Polykieselsäuren. Ein Spezialfall für die amorphen Kieselsäuren sind die Kieselsäuren, die aus natürlichen Sedimentablagerungen von Kieselalgen entstandene, wasserhaltige Siliciumdioxidverbindungen darstellen. Sie bestehen aus sehr mannigfaltig geformten, mikroskopisch kleinen Kieselsäuregerüsten mit vielen kleinen Rillen und Kanälen, die somit schon an sich gute Adsorptionseigenschaften mitbringen.
15

Falls die pulverförmigen Ausgangsmaterialien nicht leicht zu Formkörpern verpreßt werden können, kann man organische oder anorganische Bindemittel, wie Stärke, Cellulosederivate, Tone, hydraulische Zemente usw. zusetzen.
20

Die Säureaktivierung der Silicate ist nicht unbedingt erforderlich, wenn das Ausgangsmaterial bereits einer Säurebehandlung unterzogen wurde oder wenn es bereits ein hohes Porenvolumen und eine saure Oberfläche hat. So können die Zeolithe beispielsweise in der H⁺-Form ohne vorherige Säureaktivierung verwendet werden, da sie bereits eine verhältnismäßig weite Porenstruktur haben. Beispielsweise beträgt der mittlere Porendurchmesser von Zeolithen vom Typ ZSM5 etwa 0,5 nm, bei Faujasit etwa 1 nm. Weiterhin sind Gemische von nicht säurebehandelten Ausgangsmaterialien und festen oder flüssigen Säuren möglich.
25

Als bereits säureaktivierte und geformte Ausgangsmaterialien können auch handelsübliche Katalysatorträger auf der Basis von säureaktivierten Dreischichtsilikaten verwendet werden, z.B. die sogenannten KA-Träger (Handelsprodukte der Firma Süd-Chemie AG). Bei der Herstellung dieser Katalysatorträger werden Dreischichtsilicate durch Behandlung mit Säuren, insbesondere mit Mineralsäuren, wie Salzsäure und Schwefelsäure aktiviert, filtriert und üblicherweise salz- und säurefrei gewaschen. Der Filterkuchen wird durch Extrudieren, Granulieren oder Pelletieren zu Formkörpern geformt. Die Formkörper werden dann thermisch behandelt, wie es nachstehend beschrieben ist.
30

Wenn eine Säureaktivierung durchgeführt wird, wird die jeweilige Ausgangssubstanz mit einer beliebigen anorganischen und/oder organischen Säure, vorzugsweise einer Mineralsäure, wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure, umgesetzt. Die Säureaktivierung kann auch bei erhöhter Temperatur und bei erniedrigtem bzw. erhöhtem Druck durchgeführt werden. Hierbei erfolgt im allgemeinen eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche, die in aller Regel auch eine Erhöhung der Adsorptionskapazität mit sich bringt. Außerdem findet eine Ausweitung des Gitters statt, die sich in einer Erhöhung des Porenvolumens und des mittleren Porendurchmessers äußert. Neben der Säureaktivierung kann auch eine zusätzliche chemische Behandlung, z.B. eine Silanisierung der Oberfläche, erfolgen.
35

Die Formkörper können vor der Beladung mit Säure einer thermischen Behandlung unterzogen werden.
40

Die thermische Behandlung schließt eine Trocknung, gegebenenfalls eine Vakuumtrocknung oder Sprühtrocknung und/oder eine Calcinierung ein, die vorzugsweise bei Temperaturen von etwa 200 bis 600°C durchgeführt wird. Die thermische Behandlung führt zu einer Verfestigung der aufgeweiteten Gitterstruktur und damit zu einer Erhöhung der Abriebfestigkeit. Die thermische Behandlung kann unter oxidierenden, reduzierenden oder inerten Bedingungen sowie in Anwesenheit von Wasserdampf durchgeführt werden. Eine thermische Behandlung kann auch vor der Säureaktivierung durchgeführt werden.
45

Das Porenvolumen der Formkörper beträgt vorzugsweise etwa 0,1 bis 2, insbesondere etwa 0,3 bis 1 ml/g, der mittlere Porenradius etwa 0,2 bis 6000 nm, insbesondere etwa 0,2 bis 5500 nm.

Das Porenvolumen und die Porenradien werden nach der Methode der Quecksilberintrusion (vergl. DIN-Entwurf 66133 vom November 1991 (= ASTM D4284-83)) bestimmt. Hierbei wird Quecksilber unter einem Druck von 1 bis 4000 bar auf die noch nicht mit Säure beladenen Formkörper aufgepreßt. Das eingepreßte Quecksilbervolumen, bezogen auf die Porenmasse (ml/g) als Ordinate in Abhängigkeit vom Porenradius als Abszisse (in logarithmischer Darstellung) ergibt die graphische Darstellung der Porengrößenverteilung. Die Zwischenräume zwischen den Partikeln werden als Poren mitgerechnet, sofern sie bei einem Druck von 1 bar mit Quecksilber gefüllt sind. Mit dieser Methode werden nur Poren bis herab zu einem Radius von etwa 2 nm (Makro- und Mesoporen) erfaßt.
50

Bei den Zeolithen sind auch die durch die Kanäle des Zeolithgitters gebildeten Mikroporen mit Porenradien von etwa 0,2 bis 2, vorzugsweise 0,25 bis 0,7 nm (intrakristalline Porenradien) wirksam. Die Radien dieser Poren werden im allgemeinen durch Auswertung der Röntgenbeugungsspektren bestimmt. Daneben sind bei den Zeolithen die Meso-
55

und Makroporen, die durch die interkristallinen Zwischenräume mit Porenradien von etwa 4 bis 500, vorzugsweise etwa 5 bis 300 nm, gebildet werden, wirksam. Diese werden nach der Methode der Quecksilberintrusion bestimmt.

Bei den nicht-zeolithischen Formkörpern ist die adsorptive Wirkung der Mikroporen zu vernachlässigen. Diese Formkörper haben vorzugsweise einen mittleren Porenradius von etwa 4 bis 6000, insbesondere von etwa 5 bis 5500 nm, der ebenfalls nach der Methode der Quecksilberintrusion bestimmt wird.

Der Grad der Säurebeladung hängt vom Porenvolumen ab. Die Poren sollen zu etwa 2% bis etwa 95%, insbesondere zu etwa 5% bis etwa 95% mit Säure beladen sein; vorzugsweise sind sie zu etwa 20 bis 80% mit Säure beladen.

Vorzugsweise wird für die Säurebeladung Schwefelsäure verwendet, da sie erst bei 338°C siedet. Es besteht also keine Gefahr, daß die Apparaturen korrodieren und die nachgeschalteten Katalysatoren inaktiviert werden. Ebenfalls gut geeignet ist Phosphorsäure, da sie noch weniger korrodierend wirkt als Schwefelsäure; allerdings ist die Adsorptionskapazität der Phosphorsäure für basische Stickstoff-Kohlenwasserstoffverbindungen etwas niedriger als die der Schwefelsäure. Die Adsorptionsmittel können auch mit organischen Sulfonsäuren oder anderen organischen Säuren mit höheren Siedepunkten beladen werden.

Salzsäure ist zur Beladung weniger gut geeignet, da sie leicht abdampft und Korrosionsprobleme verursacht. Außerdem können Salzsäuredämpfe bei der anschließenden katalytischen Behandlung der gereinigten Kohlenwasserstoffe (Cracken, Reformieren) die Edelmetallkatalysatoren inaktivieren.

Die Verfahrensschritte zur Herstellung der Formkörper können dahingehend modifiziert werden, daß nach der Säureaktivierung und Formgebung eine nochmalige Säureaktivierung durchgeführt wird. Auch nach der thermischen Behandlung kann nochmals eine Säureaktivierung durchgeführt werden, wenn eine weitere Erhöhung des Porenradius gewünscht wird. An die Beladung der thermisch behandelten Formkörper mit Säure kann sich eine weitere thermische Behandlung anschließen, die aber nicht so intensiv ist wie die erste thermische Behandlung, da eine Verdampfung der Säure möglichst vermieden werden soll.

Die Formgebung erfolgt im allgemeinen durch Agglomerieren, z.B. durch Granulieren, Strangpressen, Pelletieren oder Tablettieren. Der mittlere Agglomeratdurchmesser der Formkörper ist im allgemeinen $> 0,5$ mm.

Die Formkörper können Granulate, Kugeln, Extrudate, Ringe, Zylinder, Speichenräder, 'fancy shapes' oder auch Wabenkörper sein.

Die fertigen Formkörper haben im allgemeinen ein Adsorptionsvermögen von etwa 1 bis 10 Gew.-% (bezogen auf atomaren Stickstoff). Dies entspricht, bezogen auf die typisch zu entfernenden Stickstoff-Kohlenwasserstoffverbindungen, einem Adsorptionsvermögen von etwa 3 bis 50 Gew.-%. Diese Verbindungen haben im allgemeinen Siedepunkte (bei Atmosphärendruck) von $< 400^{\circ}\text{C}$.

Die Prozesse zur Entfernung der Stickstoff-Kohlenwasserstoff-Verbindungen aus Kohlenwasserstoffgemischen werden vorzugsweise kontinuierlich durchgeführt, können aber auch ansatzweise im Batchbetrieb, d.h. quasi-kontinuierlich, durchgeführt werden. Bei den kontinuierlichen Prozessen werden die Zusammensetzung und die Konzentration der adsorbierten Moleküle, der Druck, die Temperatur und die Raumgeschwindigkeit in geeigneter Weise variiert und eingestellt. Der Prozeß wird im allgemeinen unter folgenden kinetischen Parametern durchgeführt: Druck $p = 0,5$ bis 300 bar, vorzugsweise etwa 1 bis 50 bar, Temperatur $T = 0$ bis 300°C ; vorzugsweise etwa 20 bis 150°C ; Flüssigphasenadsorption: $\text{LHSV} = 0,05$ bis 50 h^{-1} , vorzugsweise etwa $0,5$ bis 20 h^{-1} ; Gasphasenadsorption: $\text{GHSV} = 10$ bis 100.000 h^{-1} , vorzugsweise 100 bis 10.000 h^{-1} .

Diese beiden Adsorptionsprozesse finden entweder in einem Festbett oder in einem Reaktor mit Rührwerk statt. Für den Trickelphasebetrieb kann die Adsorption im Gleichstrom oder auch im Gegenstrom betrieben werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Formkörper werden mit Vorteil zur Entfernung von basischen Stickstoff-Kohlenwasserstoff-Verbindungen aus Raffinerieströmen, vorzugsweise aus C_2 - bis C_{20} -Strömen, insbesondere aus C_3 - bis C_{12} -Strömen, z. B. aus LPG, Naphta, Benzin, Kerosin, Diesel, Heizöl und Gasölen, verwendet.

Weiterhin können die Produkt- und Eduktströme über die Adsorberschüttung rezykliert und mit unter Adsorptionsbedingungen gasförmigen und/oder flüssigen Stoffen verdünnt werden. Als Verdünnungsmedien werden in der Regel Paraffine, Olefine, Naphthene und/oder Aromaten, sowie auch Wasserstoff, Inertgase und/oder Dampf verwendet.

Die erfindungsgemäß verwendeten Formkörper können nach Gebrauch regeneriert werden. Beispielsweise können die Säure und die darin adsorbierten basischen Stickstoff-Kohlenwasserstoff-Verbindungen durch Auswaschen entfernt werden. Anschließend werden die säurefreien Formkörper getrocknet und wiederum mit Säure beladen. Die Formkörper können ferner durch Oxidation der adsorbierten basischen Stickstoff-Kohlenwasserstoff-Verbindungen regeneriert werden. Falls die Oxidation bei erhöhten Temperaturen durchgeführt wird, bei denen bereits ein Teil der Säure verdampft, wird die verdampfte Säure durch Imprägnieren der Formkörper mit neuer Säure ergänzt.

Die folgenden Beispiele erläutern die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Formkörper und deren Anwendung zur Entfernung von Stickstoff-Kohlenwasserstoff-Verbindungen in Kohlenwasserstoffströmen oder in Batch-Systemen.

Beispiel 1

100 kg sauer aktivierter Montmorillonit (Tonsil® Optimum der Firma Süd-Chemie AG) werden im Dreis-Mischer mit 45 kg Wasser versetzt und 30 Min. lang homogenisiert. Die feuchte Mischung wird anschließend auf einer Kugelpresse zu 5-mm-Kugeln gepreßt, die dann auf einem Vibrationssieb mechanisch entgratet werden. Die entgrateten Kugeln werden 48 Stunden bei 80°C getrocknet und anschließend 5 Stunden bei 700°C calciniert.

Die calcinierten Kugeln werden anschließend mit 1000 Liter 20%iger Salzsäure versetzt und 24 Stunden bei 90°C ausgelaugt. Die ausgelaugten Kugeln werden dann mit destilliertem Wasser chloridfrei gewaschen und 10 Stunden bei 200°C getrocknet. Porenvolumen: 0,55 ml/g; mittlerer Porenradius: 4 nm.

Zur Imprägnierung mit Schwefelsäure werden die calcinierten Tonkugeln in ein geeignetes Gefäß gegeben, in dem sich eine 50%ige Schwefelsäurelösung befindet. Die Kugeln werden vollständig gesättigt, anschließend läßt man die überschüssige Schwefelsäure abtropfen; die säureimprägnierten Kugeln werden bei 110°C 5 Stunden getrocknet. Wegen des abgedampften Wassers beträgt der Porenfüllungsgrad etwa 40%.

Beispiel 2

70 kg sauer aktivierter Montmorillonit (Tonsil® Optimum) und 30 kg Kieselgel SD 1164 der Firma Crosfield werden im Dreis-Mischer mit 55 kg Wasser versetzt und 30 Minuten homogenisiert. Die weiteren Verfahrensschritte sind mit denen von Beispiel 1 identisch. Porenvolumen der nicht mit Säure beladenen Kugeln: 0,70 ml/g; mittlerer Porenradius: 7,5 nm; Porenfüllungsgrad: 40 %.

Beispiel 3

40 kg sauer aktivierter Montmorillonit (Tonsil® Optimum von Beispiel 1) werden in einen Eirich-Intensiv-Mischer (Typ 7) gegeben. Bei rotierendem Teller und Wirbler gibt man anschließend über einen Zeitraum von 3 Minuten 18 Liter Wasser zu und läßt bei eingeschaltetem Teller und Wirbler so lange weiter laufen, bis sich im Mischer ein Granulat gebildet hat. Dies ist nach etwa 10 bis 15 Minuten der Fall. Sollte die feuchte Mischung auch nach 20 Minuten noch pulverförmig sein, ist der Wassergehalt in 1 Liter-Schritten anzuheben.

Das feuchte Granulat wird anschließend bei 110°C 12 Stunden getrocknet, und die Fraktion zwischen 1 und 2 mm wird abgesiebt. Porenvolumen: 0,32 ml/g; mittlerer Porenradius: 12,5 nm.

Die Granulate werden anschließend auf einen Pelletierteller gebracht. Dann werden die Granulate mit konzentrierter Schwefelsäure besprüht. Bei einer Schwefelsäureaufnahme von 30 Gew.-% wird die Imprägnierung beendet. Porenfüllungsgrad: 73 %.

Beispiel 4

Kieselgur wird zusammen mit 100%iger Phosphorsäure zu Strangpreßlingen mit einem Durchmesser von 6 mm geformt. Die Strangpreßlinge werden 10 min bei 400°C erhitzt. Die nominale Zusammensetzung des so erhaltenen Adsorbens ist: SiO₂ 30 Gew.-%; H₃PO₄ 70 Gew.-%. Porenvolumen des beladenen Adsorbens: 0,22 ml/g; mittlerer Porenradius: 1300 nm.

Beispiel 5

500 g des Mischproduktes aus sauer aktiviertem Montmorillonit und Kieselgel von Beispiel 2 in Form von Kugeln (5 mm Durchmesser) werden 30 min bei Raumtemperatur in 1,5 Liter verdünnte Phosphorsäure der Konzentration 644 g/Liter getaucht. Man filtriert über eine Nutsche und trocknet die Kugeln anschließend bei 100°C. (Porenfüllungsgrad: 41 %).

Nominale Zusammensetzung des Adsorbens: SiO₂ 35 Gew.-%; H₃PO₄ 65 Gew.-%.

Beispiel 6

Das nach Beispiel 3 erhaltene Granulat aus sauer aktiviertem Montmorillonit wird wie nach Beispiel 3 mit (a) 9 bzw. (b) 35 Gew.-% H₃PO₄ beladen. Porenfüllungsgrad: 16,5% (a), 90% (b).

Beispiel 7

Die nach Beispiel 1 erhaltenen Kugeln aus sauer aktiviertem Montmorillonit werden wie nach Beispiel 5 mit 30 Gew.-% H₃PO₄ beladen. Porenfüllungsgrad: 33%.

Beispiel 8

In einem 10-Liter-Mischknetzer werden 2500 g handelsüblicher Y-Zeolith und 700 g Böhmit (Hersteller CONDEA) trocken gemischt. Nach Zugabe von 200 g Essigsäure und 2500 g entsalztem Wasser entsteht eine extrudierbare Masse.

5 Die Mischung wird in einem Extruder zu Vollzylindern mit 1,5 mm Durchmesser verpreßt.

Die Extrudate werden mit einer Abschneidevorrichtung auf eine Länge von 3 mm geschnitten, bei 100°C getrocknet und anschließend 5 Stunden bei 600°C calciniert. Porenvolumen (nach der Quecksilberporosimetrie): 0,40 ml/g. Mittlerer Porenradius: 170 nm. Mikroporenvolumen des Zeolithanteils (röntgenometrisch): 0,53 ml/ml; Porenradius: 0,35 nm.

10 1000 g der erhaltenen Extrudate werden in 1300 ml einer Schwefelsäure mit einer Konzentration von 1346 g H₂SO₄/Liter 30 min bei Raumtemperatur getaucht.

Man filtriert die Extrudate über eine Nutsche und trocknet sie anschließend bei 100°C. Porenfüllungsgrad: 72 %.

Beispiel 9

15 100 kg feinvermahlener Kaolin werden im Dreis-Mischer mit 35 kg Wasser versetzt und 30 Minuten homogenisiert. Die weiteren Verfahrensschritte sind mit denen von Beispiel 1 identisch. Porenvolumen der nicht mit Säure beladenen Kugeln: 0,45 ml/g; mittlerer Porenradius: 18,5 nm; Porenfüllungsgrad: 40 %.

Beispiel 10

20 100 kg feinvermahlener Attapulgit werden im Dreis-Mischer mit 50 kg Wasser versetzt und 30 Minuten homogenisiert. Die weiteren Verfahrensschritte sind mit denen von Beispiel 1 identisch. Porenvolumen der nicht mit Säure behandelten Kugeln: 0,50 ml/g; mittlerer Porenradius: 7 nm; Porenfüllungsgrad: 40 %.

25 Beispiel 11

372 g alpha-Aluminiumoxid in Form von Tabletten mit den Abmessungen 4 x 4 mm (Porenvolumen: 0,27 ml/g; mittlerer Porenradius: 103 nm) werden in 200 ml einer Schwefelsäure mit einer Konzentration von 1708 g H₂SO₄/Liter 30 Minuten bei Raumtemperatur getaucht. Die Tabletten werden über eine Nutsche abfiltriert und anschließend bei

30 100°C getrocknet. Porenfüllungsgrad: 89,7 %.

Nominale Zusammensetzung des Adsorbens: alpha-Al₂O₃ 70 Gew.-%; H₂SO₄ 30 Gew.-%.

Beispiel 12

35 357 g Titandioxid in Form von Extrudaten mit einem Durchmesser von etwa 4,5 mm (Porenvolumen: 0,37 ml/g; mittlerer Porenradius: 20 nm) werden in 230 ml einer 85%igen Schwefelsäure 30 min bei Raumtemperatur getaucht. Das Extrudat wird über eine Nutsche abfiltriert und anschließend bei 100°C getrocknet. Porenfüllungsgrad: 83 %.

Nominale Zusammensetzung des Adsorbens: TiO₂ 65 Gew.-%; H₂SO₄ 35 Gew.-%.

40 Beispiel 13

140 g Siliciumdioxid in Form von Extrudaten mit einem Durchmesser von etwa 4,5 mm (Porenvolumen: 0,73 ml/g; mittlerer Porenradius: 3000 nm) werden in 350 ml einer Schwefelsäure mit einer Konzentration von 745 g H₂SO₄/Liter 30 min bei Raumtemperatur getaucht. Das Extrudat wird über eine Nutsche abfiltriert und anschließend bei 100°C

45 getrocknet.

Nominale Zusammensetzung des Adsorbens: SiO₂ 70 Gew.-%; H₂SO₄ 30 Gew.-%. Porenfüllungsgrad: 33,5 %.

Beispiel 14

50 635 g Zirkondioxid in Form von Extrudaten mit einem Durchmesser von 4,5 mm (Porenvolumen: 0,14 ml/g; mittlerer Porenradius: 5500 nm) werden in 275 ml einer 85%igen Schwefelsäure 30 min bei Raumtemperatur getaucht. Das Extrudat wird über eine Nutsche abfiltriert und anschließend bei 100°C getrocknet. Porenfüllungsgrad: 86 %.

Nominale Zusammensetzung des Adsorbens: ZrO₂ 80 Gew.-%; H₂SO₄ 20 Gew.-%.

55 Anwendungsbeispiel 1

Die Adsorbentien nach den vorstehend angegebenen Beispielen wurden auf ihre Aufnahmekapazität bezüglich stickstoffhaltiger Basen untersucht.

EP 0 697 454 A2

Testbedingungen:

- statisch - Raumtemperatur /24 Stunden
- Stammlösung: 2000 ppm Pyridin in n-Pentan
- 5 - 10 - 20 ml Stammlösung
- 40 - 50 mg Adsorbens als 1-2-mm-Granulat (die größeren Kugeln wurden zerkleinert).

Die Ergebnisse sind in der Tabelle I angegeben.

10

Tabelle I

15

20

25

30

35

Adsorbens Beispiel Nr.	MAXIMALE AUFNAHMEKAPAZITÄT *)	
	g Pyridin/100 g	g N/100 g
1	19,6	3,5
2	31,0	5,5
3	26,2	4,6
4	14,3	2,5
5	12,1	2,1
6 (a)	6,4	1,1
6 (b)	12,1	2,1
7	12,1	2,1
8	14,1	2,5
9	16,4	2,9
10	18,6	3,3
11	13,0	2,3
12	19,4	3,4
13	28,2	5,0
14	29,0	5,1

*) nach 24 Stunden

40 Anwendungsbeispiel 2

Das Adsorbens von Beispiel 2 wird auf seine Aufnahmekapazität bezüglich stickstoffhaltiger Basen bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

45 Testbedingungen:

- statisch
- T = 25°C / 55°C / 90°C / 120°C / 135°C / 150°C
- 100 g Hexadecan
- 50 - 5 g Pyridin
- 15 g Adsorbens nach Beispiel 2 in Kugelform

55

Die Ergebnisse sind in Tabelle II angegeben.

Tabelle II

Temperatur (°C)	UMSATZ PYRIDIN* (%)	MAX. AUFNAHMEKAPAZITÄT* (g N / 100 g)
25	100	5,9
55	100	5,9
90	98	5,8
120	97,5	5,8
135	97	5,7
150	97	5,7

*) nach 24 Stunden Laufzeit

Anwendungsbeispiel 3

Das Adsorbens von Beispiel 2 wird auf seine Aufnahmekapazität bezüglich stickstoffhaltiger Basen bei Anwendung verschiedener Feedströme untersucht.

Testbedingungen:

- statisch
- T = 100°C
- 15 g Adsorbens von Beispiel 2 in Kugelform

- Feed 1:	100 g Hexadecan 5 g Pyridin
- Feed 2:	100 g Hexadecan 5 g Pyridin 2 g Hexen-1
- Feed 3	100 g Hexadecan 5 g Pyridin 0,3 g H ₂ O
- Feed 4	100 g Hexadecan 5 g Pyridin 0,5 g n-Butylmercaptan

Die Ergebnisse sind in Tabelle III angegeben.

Tabelle III

Feed-Nr.	UMSATZ PYRIDIN* (%)	MAX. AUFNAHMEKAPAZITÄT* (g N/100g)
1	100	5,9
2	99,7	5,9
3	100	5,9
4	100	5,9

* nach 24 Stunden Laufzeit

Anwendungsbeispiel 4

Das Adsorbens von Beispiel 2 wird auf seine Aufnahmekapazität bezüglich stickstoffhaltiger Basen im Durchflußreaktor bei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlichen Feedströmen untersucht.

In einen Edelstahl-Durchflußreaktor von 1000 mm Länge und 28 mm Innendurchmesser und elektrischer Mantelheizung werden 20 g des Adsorbens von Beispiel 2 (im Test zerkleinert als 1-2 mm-Granulat) in die mittlere Heizzone gebracht.

Im Stickstoffstrom wird auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt (50°C bzw. 100°C).

Bei einer Belastung von 10 g/g x h wird das Feed über das Adsorberbett gepumpt. Am Reaktoraustritt wird gaschromatographisch auf Pyridindurchbruch analysiert und so die Laufzeit bzw. die Aufnahmekapazität bis zum Durchbruch bestimmt.

Testbedingungen:

- Feed :	250 ppm Pyridin in n-Heptan
- Temperatur:	50°C / 100°C
- Druck:	atmosphärisch
- WHSV:	10 h ⁻¹
- Adsorbens:	nach Beispiel 2, zerkleinert als 1-2 mm-Granulat

Die Ergebnisse sind in Tabelle IV angegeben.

Tabelle IV

Temperatur (°C)	Laufzeit bis zum Durchbruch (h)	Aufnahmekapazität (g N / 100 g)
50	82	3,8
100	68	3,2

Anwendungsbeispiel 5

Das Adsorbens von Beispiel 2 wird auf seine Aufnahmekapazität bezüglich stickstoffhaltiger Basen in Gegenwart von Thiophen im Durchflußreaktor bei unterschiedlichen Feedströmen untersucht.

EP 0 697 454 A2

In einen Edelstahl-Durchflußreaktor von 1000 mm Länge und 28 mm Innendurchmesser und elektrischer Mantelheizung werden 20 g Adsorbens von Beispiel 2 (im Test zerkleinert als 1-2 mm-Granulat) in die mittlere Heizzone gebracht.

Im Stickstoffstrom wird auf die gewünschte Temperatur von 50°C aufgeheizt.

Bei einer Belastung von 10 g/g x h wird das Feed über das Adsorberbett gepumpt. Am Reaktoraustritt wird so die Laufzeit bzw. die Aufnahmekapazität bis zum Durchbruch bestimmt.

Analog wird ein eventueller Umsatz an Thiophen untersucht.

Testbedingungen:

- Feed :	250 ppm Pyridin in n-Heptan mit 1800 ppm Thiophen
- Temperatur:	50°C
- Druck:	atmosphärisch
- WHSV:	10 h ⁻¹
- Adsorbens:	aus Beispiel 2 als 1-2 mm-Granulat

Die Ergebnisse sind in Tabelle V angegeben.

Tabelle V

Temperatur (°C)	Laufzeit bis zum Durchbruch (h)	Aufnahmekapazität (gN / 100 g)
50	90	4,5

Der Thiophenumsatz liegt bei 0%.

Anwendungsbeispiel 6

Das Adsorbens von Beispiel 2 wird auf seine Aufnahmekapazität bezüglich stickstoffhaltiger Basen in Gegenwart von Thiophen im Durchflußreaktor im Langzeit-Test unter Druck untersucht.

In einen Edelstahl-Durchflußreaktor von 1000 mm Länge und 28 mm Innendurchmesser und elektrischer Mantelheizung werden 40 g Adsorbens von Beispiel 2 (im Test als 4-5 mm Kugeln) in die mittlere Heizzone gebracht.

Im Wasserstoffstrom wird auf die gewünschte Temperatur von 100°C aufgeheizt.

Bei einer Belastung von 5 g/g x h wird das Feed über das Adsorberbett gepumpt. Am Reaktoraustritt wird gaschromatographisch auf Pyridindurchbruch analysiert.

Analog wird ein eventueller Umsatz an Thiophen untersucht.

Testbedingungen:

5

- Feed:	65 ppm Pyridin in n-Heptan mit 1800 ppm Thiophen
- Temperatur:	100°C
- Druck:	16 bar abs.
- WHSV:	5 h ⁻¹
- GHSV:	0,08 NI H ₂ /g _{xh}
- Adsorbens:	von Beispiel 2 als 4-5 mm Kugeln

10

15

Über die Testdauer von 153 Stunden wird ein Umsatz an Pyridin von 100% erreicht.
Der Umsatz an Thiophen lag über die Testdauer von 153 Stunden bei 0%.

20 Patentansprüche

25

30

35

40

45

50

55

1. Verwendung von porösen, anorganischen Formkörpern, die mit Säure behandelt und/oder beladen sind, zur Entfernung von basischen Stickstoff-Verbindungen, insbesondere Ammoniak oder basischen Stickstoff-Kohlenwasserstoff-Verbindungen, aus ammoniak- und/oder kohlenwasserstoffhaltigen Gemischen.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die basischen Stickstoff-Kohlenwasserstoff-Verbindungen etwa 1 bis 20, vorzugsweise etwa 1 bis 12, Kohlenstoffatome enthalten.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper aus porösen Substanzen, wie Kieselsäuren, Schichtsilicaten, Tonerden, Zeolithen, Titandioxid, Zirkondioxid und deren Gemischen gebildet sind, die mit flüssigen oder festen Säuren beladen sind.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper und/oder deren Ausgangsmaterialien mit Säure aktiviert worden sind.
5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Säureaktivierung mit Mineralsäure durchgeführt worden ist.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper vor der Beladung mit Säure einer thermischen Behandlung bei Temperaturen von etwa 200 bis 600°C unterzogen worden sind.
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper ein Porenvolumen von etwa 0,1 bis 2, vorzugsweise von 0,3 bis 1 ml/g, und einen mittleren Porenradius von etwa 0,2 bis 6000 nm, vorzugsweise von etwa 0,2 bis 5500 nm haben.
8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Zeolith-Formkörper mit einem intrakristallinen Porenradius von etwa 0,2 bis 2 nm, vorzugsweise von 0,25 bis 0,7 nm, und einem interkristallinen Porenradius von etwa 4 bis 500, vorzugsweise von etwa 5 bis 300 nm, verwendet.
9. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man nicht-zeolithische Formkörper mit einem mittleren Porenradius von etwa 4 bis 6000 nm, vorzugsweise von etwa 4 bis 5500 nm, verwendet.
10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Poren zu etwa 2% bis 95%, vorzugsweise zu etwa 20 bis 80%, mit Säure beladen sind.
11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1, 2 und 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß ein Zeolith verwendet wird, der überwiegend in der H⁺-Form vorliegt.

EP 0 697 454 A2

12. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Agglomeratdurchmesser der geformten Adsorbentien $>0,5$ mm ist.
- 5 13. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper ein Adsorptionsvermögen von etwa 1 bis 10 Gew.-% (bezogen auf atomaren Stickstoff) haben.
- 10 14. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Adsorptionsprozeß unter folgenden kinetischen Parametern durchgeführt wird: Druck $p = 0,5$ bis 300 bar, vorzugsweise etwa 1 bis 50 bar, Temperatur $T = 0$ bis 300°C ; vorzugsweise etwa 20 bis 150°C ; Flüssigphasenadsorption: LHSV = 0,05 bis 50 h^{-1} , vorzugsweise etwa $0,5$ bis 20 h^{-1} ; Gasphasenadsorption: GHSV = 10 bis 100.000 h^{-1} , vorzugsweise 100 bis 10.000 h^{-1} .
- 15 15. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, zur Entfernung von basischen Stickstoff-Kohlenwasserstoffverbindungen aus Raffinerieströmen, vorzugsweise aus C_2 - bis C_{20} -Strömen, insbesondere aus C_3 - bis C_{12} -Strömen, vorzugsweise aus LPG, Naphtha, Benzin, Kerosin, Diesel, Heizöl und Gasölen.

20

25

30

35

40

45

50

55