



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101970614 A

(43) 申请公布日 2011.02.09

(21) 申请号 200980108438.9 *C10G 45/16* (2006.01)
(22) 申请日 2009.03.09 *B01D 53/64* (2006.01)
(30) 优先权数据 *B01D 53/02* (2006.01)
08152517.2 2008.03.10 EP *B01J 20/04* (2006.01)
(85) PCT申请进入国家阶段日 *B01J 20/06* (2006.01)
2010.09.10 *B01J 20/08* (2006.01)

(86) PCT申请的申请数据
PCT/EP2009/052693 2009.03.09

(87) PCT申请的公布数据
W02009/112440 DE 2009.09.17

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国路德维希港

(72) 发明人 P·鲁道夫 M·本德尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.
C10G 45/02 (2006.01)
C10G 45/04 (2006.01)
C10G 45/14 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

从烃料流中脱除汞的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种从含汞烃料流中脱除汞的方法, 其中将烃料流与位于载体材料上的含铜吸收剂接触。本发明方法的特征在于在氢气存在下将烃料流与吸收剂接触。

1. 一种从含汞烃料流中脱除汞的方法, 其中将烃料流与位于载体材料上的含铜吸收剂接触, 其中在氢气存在下将烃料流与吸收剂接触。
2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中铜存在于多孔氧化物载体材料上。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中吸收剂包含 10-60 重量%的铜。
4. 根据权利要求 1-3 任一项所述的方法, 其中吸收剂包含 10-60 重量%的氧化铜、0-40 重量%的氧化锌、0-20 重量%的氧化铝、5-25 重量%的氧化镁、10-40 重量%的二氧化硅、0-5 重量%的氧化铬 (III) 以及 0-10 重量%的氧化钡。
5. 根据权利要求 1-4 任一项所述的方法, 其中烃料流以液态形式存在。
6. 根据权利要求 1-5 任一项所述的方法, 其中吸收剂作为固定床存在。
7. 根据权利要求 6 所述的方法, 其中将烃料流以上流模式或下流模式与吸收剂接触。
8. 根据权利要求 5 所述的方法, 其中吸收剂以悬浮形式存在于烃料流中。

从烃料流中脱除汞的方法

[0001] 本发明涉及一种从含汞烃料流中脱除汞和 / 或砷的方法。

[0002] 汞作为杂质存在于化学工业或石油化学工业中获得或加工的众多物料流中。这些通常是在化石原料如石油、天然气或煤的加工或热利用中以及在废料利用中获得的料流,因为这些原料或废料包含元素形式或化学结合形式的痕量汞。含有作为杂质的汞的料流也在将汞或含汞物质用作试剂或催化剂的方法中获得。可提及的实例是在通过汞齐法制备氯的过程中获得的电解氢气。由于汞的高毒性,在大多数情况下必须将该金属或含该金属的化合物从在相关方法中获得的料流中分离出去。此外,汞具有通过形成汞齐破坏铝表面的氧化层而腐蚀含铝设备的性质,因此通过由铝制成的设备或容器的料流必须几乎不含汞。另外,痕量汞会使用于例如石油化学方法中的含贵金属的催化剂中毒。

[0003] 在 Fuel Processing Technology 82(2003),第 89-165 页中, J. H. Pavlish 等概述了从燃煤发电厂获得的废气流中脱除汞的方法。在 Hydrocarbon Processing, 1999, 第 61 页及以下中, S. M. Wilhelm 概述了从液态烃料流中脱除汞的方法。Steve Coleman 等在 Feedstock Contaminants in Ethylene Plants, 2005 Spring National Meeting Atlanta, GA, April 10-14, 2005 中概述了烯烃工厂中的汞脱除。

[0004] 如果金属汞以液态形式存在于物料流中,常利用汞的高表面张力或高比重,通过倾析、借助聚结过滤器、活性炭涂覆的过滤器等的机械方法脱除汞。EP-A 0761830 公开了简单且纯机械的方法,其中细碎的汞通过聚结形成易分离的更大的汞液滴而加以收集。WO 2004/048624 描述了通过人工石墨过滤脱除汞的方法。

[0005] 还常采用将汞与吸附剂结合的方法进行汞脱除。因此,DE-A 2643478 描述了通过在具有至少 $250\text{m}^2/\text{g}$ 比表面积的活性炭上进行吸附将汞从液体中分离。如 US 3, 755, 989 所述,将碳基吸附剂用于,尤其是从物料流中脱除汞。US 4, 500, 327 描述了用于从气态料流中脱除汞的硫浸渍的活性炭,而 JP 52-53793 描述了采用含碘化物的活性炭从液态料流中脱除汞。US4, 909, 926 和 US 4, 094, 777 描述了采用位于载体材料如氧化铝上的含 CuS 或 CuO 或 Ag_2S 的活性组合物从物料流中脱除汞。EP-A 0385742 描述了通过将料流与存在于载体上的金属铜或铜化合物接触从包含具有至多 8 个碳原子的烃的液态烃料流中脱除汞的方法。

[0006] 还常利用固体汞齐的形成脱除汞。用于该目的的最合适的金属是周期表中第 XI 族金属 (Cu、Ag、Au),其通常以吸收组合物的形式加以使用,其中所述金属均匀分布在载体上。因此,DE-A 2102039 公开了从气体中脱除汞的方法,其中将含汞气体与位于多孔氧化铝载体上的含铜组合物接触。US 4, 230, 486 公开了将液体通过位于多孔载体如活性炭或陶瓷载体上的含金属银的吸收剂之上而从液体中脱除汞的方法。DE-A 4221207 教导了将溶液通过银涂覆的纤维之上而从碱金属氢氧化物溶液或碱金属醇盐溶液中脱除汞的方法。DE-A 4116890 公开了用于脱除汞的吸收剂,特别地,其包含位于具有 $300-1000\text{m}^2/\text{g}$ BET 表面积的活性炭载体上的 Cu、Ag、Fe 和 Bi,或 Au、Sn、Zn 和 Pd 以及金属态或氧化物或硫化物形式的所述金属的混合物。

[0007] US 4, 911, 825 描述了从烃料流中脱除汞和砷的方法,包括:在第一步中,在氢气存在下将这些烃料流与位于氧化铝上的含镍和钨的催化剂接触,在第二步中将其与位于载

体上的含硫或金属硫化物,优选为硫化铜或硫化铜和硫化银的组合的吸收剂接触。该方法也可在一个步骤中在所述催化剂和吸收剂的混合物上进行。FR-A 2310795 描述了采用位于由二氧化硅、氧化铝或硅铝酸盐组成的具有 40-250m²/g BET 面积的载体上的含金属金、银、铜或镍的吸收剂从气态天然气料流中脱除汞。WO 91/15559 公开了通过将液态烃料流与吸收剂接触从液态烃料流中脱除汞的方法,所述吸收剂是通过将粉状氧化物(优选为选自氧化镍、氧化铜和氧化钴的氧化物)与多孔载体材料如氧化铝、二氧化硅、沸石或粘土混合,随后进行还原而制备的。

[0008] 本发明的目标是提供一种从含汞烃料流中脱除汞的改进方法。

[0009] 该目标通过一种从含汞烃料流中脱除汞的方法实现,其中将烃料流与位于多孔氧化物载体材料上的含铜吸收剂接触,其中在氢气存在下将烃料流与吸收剂接触。

[0010] 已经发现在氢气存在下使用含铜吸收剂比无氢气时能更好地从烃料流中脱除汞,所述吸收剂包含位于载体上的铜并且也可有效地作为氢化催化剂。

[0011] 本发明所用的吸收剂包含位于多孔载体材料上的铜,优选为还原态。本发明所用的吸收剂也可有效地作为氢化催化剂。合适的多孔载体材料是无定形和晶态的硅铝酸盐、氧化铝、二氧化硅、粘土和金属氧化物。合适的粘土如硅镁土、高岭土、膨润土、漂白土。合适的金属氧化物如氧化铝和二氧化硅以及氧化镁、二氧化锆、二氧化钛、氧化锌、氧化铬(III)、氧化钡及其混合物。优选的氧化铝是 γ -氧化铝。

[0012] 在本发明方法中可使用所有常规的活化(还原)形式的含铜氢化催化剂。

[0013] 本发明所用的含铜氢化活性吸收剂可通过将氧化铜与载体材料混合并随后优选在氢气流中通过还原将铜转化为金属态而获得。本发明所用的吸收剂也可通过将载体材料用铜盐的水溶液浸渍,干燥,如果合适的话进行煅烧以及通过还原将铜转化为金属态而制备,所述还原优选采用含氢气的气流,尽管也可采用还原剂如肼。

[0014] 在本发明所用的吸收剂中,铜通常以细分散在载体材料上的还原态即金属(元素)态存在。通常本发明所用的吸收剂包含位于氧化物载体材料上的 10-50 重量%的铜。在其基础上获得本发明所用的吸收剂的合适的组合物的实例是含氧化铜、氧化锌和氧化铝的组合物或含氧化铜、氧化镁、氧化钡、氧化铬(III)、氧化锌和二氧化硅的组合物。尤其优选 10-60 重量%的氧化铜、0-40 重量%的氧化锌、0-20 重量%的氧化铝、5-25 重量%的氧化镁、10-40 重量%的二氧化硅、0-5 重量%的氧化铬(III)以及 0-10 重量%的氧化钡的混合物。

[0015] 根据本发明,可从其中脱除汞的烃料流是任何可能被汞污染的烃料流。这些通常包括具有 1-14 个碳原子的脂族烃、芳烃、脂环烃和 / 或杂环烃。根据本发明,可被脱除汞的烃混合物的实例是 LNG(液化天然气)、LPG(液化石油气)、石脑油以及煤油。可根据本发明的方法净化的纯净烃的实例是乙烯和丙烯以及脂族烃。

[0016] 在实施本发明的方法之前,烃或烃混合物中的汞含量可至多为 100ppm,但通常至多为 1ppm 的 Hg。汞通常以有机汞化合物的形式存在。

[0017] 本发明的方法可以以悬浮模式或固定床模式进行。如果以固定床模式进行,其可以以上流模式或下流模式进行。可使用气态或液态的含汞或砷的烃或烃混合物。优选使用液态的烃或烃混合物。将氢气与气态或液态的烃或烃混合物一起引入到合适的反应容器中,并使其通过(通常并流通过)存在于固定床中的颗粒状吸收剂之上。这可以以上流模

式或下流模式进行。然而,也可将氢气与烃或烃混合物对流通通过吸收剂床之上。吸收剂也可以以悬浮形式存在于烃或烃混合物中。通常该方法在 30-250°C,优选 60-180°C 的温度和 1-20bar 的氢气压下进行。所述压力优选以使得烃或烃混合物作为液态存在的方式加以选择。引入的氢气量通常对应于 10-650 标准 l/kg 吸收剂 / 小时的空速。

[0018] 在吸收剂耗尽后,其可通过在惰性气流或含氢气的气流中加热,通常温度为 180-400°C,如 200-220°C,并使气化的汞冷凝出去而热再生。

[0019] 通过下文的实施例对本发明进行说明。

实施例

[0020] 对比实施例 1

[0021] 将对应于 350ppm Hg 的处于 500ml 辛烷中的二苯汞 (Ph_2Hg) 溶液在玻璃烧瓶中加热到 60°C。在搅拌下,将 1.5 标准 l/h 的氢气通入该溶液。将 5g 未还原的含 40 重量%的 CuO 、40 重量%的 ZnO 和 20 重量%的 Al_2O_3 的氢化催化剂以 $3 \times 5\text{mm}$ 的片剂 (吸收剂 A) 形式加入到该溶液中。在 2h 和 24h 后从溶液中提取试样并测定试样中的汞含量。结果见表 1。

[0022] 对比实施例 2

[0023] 将对应于 350ppm 汞的处于 500ml 辛烷中的二苯汞溶液在玻璃烧瓶中加热到 60°C。将事先在 180°C 下经 H_2 还原和活化的 5g 含 40 重量%的 CuO 、40 重量%的 ZnO 和 20 重量%的 Al_2O_3 的催化剂以 $3 \times 5\text{mm}$ 的片剂 (吸收剂 B) 形式加入到该溶液中。不通入氢气。搅拌该溶液。在 2h 和 24h 后提取试样并测定其汞含量。结果见表 1。

[0024] 实施例 1

[0025] 重复对比实施例 2 的程序,但是通入 1.5 标准 l/h 的氢气。以固定的间隔提取试样并测定其汞含量。结果见表 1。

[0026] 实施例 2

[0027] 重复实施例 1 的程序,但将还原的催化剂以粉状形式 (吸收剂 C) 加入。以固定的间隔提取试样并测定其汞含量。结果见表 1。

[0028] 表 1

[0029]

时间 [h]	对比实施例 1 Hg[ppm]	对比实施例 2 Hg[ppm]	实施例 1 Hg[ppm]	实施例 2 Hg[ppm]
0	350	350	350	350
1	-	270	250	205
2	310	-	150	115
3	-	-	120	75
4	-	-	-	60
5	-	-	72	45
6	-	145	51	15
7	-	-	37	-
8	-	-	28	-
21				0.3
22				0.3
24	135	47	0.8	0.3

[0030] 实施例 3

[0031] 重复实施例 1 的程序, 但将溶液保持在 25°C。以固定的间隔提取试样并测定其汞含量。结果见表 2。

[0032] 实施例 4

[0033] 重复实施例 1 的程序。此时温度为 60°C。以固定的间隔提取试样并测定其汞含量。结果见表 2。

[0034] 实施例 5

[0035] 重复实施例 1 的程序, 但将溶液加热到 100°C。以固定的间隔提取试样并测定其汞含量。结果见表 2。

[0036] 表 2

[0037]

时间 [h]	实施例 3(25°C) Hg[ppm]	实施例 4(60°C) Hg[ppm]	实施例 5(100°C) Hg[ppm]
0	350	350	350
1	300	250	90
2	290	150	-
3	250	120	30
4	240	-	-
5	220	72	-
6	205	51	2.3
7	-	37	-
8	-	28	-
22	80	-	-
24	75	0.8	0.14
93	4.6	-	-

[0038] 实施例 6

[0039] 在内径为 6mm 且总长为 5m 的单线 (monoline) 反应器中进行实验。反应器包括通过毛细管相互连接的 4 段。反应器以下流模式运行。将反应器各段保持在 60℃。在反应器入口前将液态烃进料与氢气混合。借助于低温冷凝器将反应器输出物冷却并将气相与液相分离。所述液相用于测定汞含量, 气相经由汞防护床处理。

[0040] 80g 含 45 重量%的 CuO、16 重量%的 MgO、35 重量%的 SiO₂、0.9 重量%的 Cr₂O₃、1.1 重量%的 BaO 以及 0.6 重量%的 ZnO 的催化剂以 3×5mm 的片剂形式存在于反应器中。在各单独的片剂之间, 存在直径为 2mm 的玻璃球。首先将催化剂在 180-220℃下, 在氢气流中活化。随后在氢气流中将反应器冷却到 60℃。反应器在大气压下运行。

[0041] 将用有机汞化合物饱和的辛烷用作进料。在部分实验中将乙酸苯汞 PhHgOAc 用作有机汞化合物, 在另一部分试验中将乙酸汞 Hg(OAc)₂ 用作有机汞化合物。在每种情况下使用具有不同汞浓度的大量批料。计量加入 100 标准 l/h 的含汞辛烷和 2 标准 l/h 的氢气。实验结果见表 3。

[0042] 表 3

[0043]

实验号	加入的汞化合物	进料中汞的浓度 [ppm]	输出物中汞的浓度 [ppm]
1	PhHgOAc	80	0.004
2	PhHgOAc	90	0.002
3	PhHgOAc	80	0.004
4	PhHgOAc	60	0.001
5	Hg(OAc) ₂	6	0.001
6	Hg(OAc) ₂	1.4	0.001
7	Hg(OAc) ₂	0.6	0.001
8	Hg(OAc) ₂	2.8	0.001
9	Hg(OAc) ₂	1.2	0.001
10	PhHgOAc	90	0.001
11	PhHgOAc	120	0.003
12	PhHgOAc	75	0.004