



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) **NO**

(11) **177421**

(13) **B**

(51) **Int Cl⁶ C 07 C 7/148**

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	884051	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	13.09.88	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	13.09.88	(30) Prioritet	24.09.87, EP, 87870137
(41) Alm. tilgj.	28.03.89		
(44) Utlegningsdato	06.06.95		

(71) Patentsøker	Labofina SA, 52, rue de l'Industrie, B-1040 Brussel, BE
(72) Oppfinner	Guy Debras, Les Bons Villers, BE
(74) Fullmektig	Curo AS, Lundamo

(54) **Benevnelse** **Framgangsmåte for fjerning av arsin fra olefin-inneholdende lette hydrokarbon-råstoffer**

(56) **Anførte publikasjoner** DE A 2149997, GB A 2162194, US 3833498, US 4593148

(57) **Sammendrag**

Den foreliggende oppfinnelsen angår en framgangsmåte for fjerning av arsin fra et lett olefin-inneholdende hydrokarbon råstoff, hvor framgangsmåten omfatter følgende trinn: (a) å la nevnte råstoff passere over et absorberende materiale bestående av nikkellavsatt på et bæremateriale hvor nikkell er tilstede både som nikkelloksid og metallisk nikkell; og (b) gjennvinning av en strøm med et vesentlig redusert arsin-innehold.

Oppfinnelsen angår en framgangsmåte for fjerning av arsen fra et hydrokarbon-råstoff inneholdende lette (C_2 - C_6) olefiner.

Bakgrunn

5 Industrielle anvendelser av lette olefin-holdige hydrokarboner, og særlig flytende propen, er blitt stadig mer spesialisert, teknologien utviklet fram til i dag bruker svært effektive katalysatorer til å konvertere disse hydrokarbon-råstoffene til ferdige produkter slik som polymerer. Imidlertid er disse svært effektive katalysatorene svært sensitive for forurensninger, særlig arsen-forurensninger, som finnes i disse
10 hydrokarbon-råstoffene.

I tillegg til de velkjente forurensningene slik som hydrogensulfid og merkaptaner, inneholder vanligvis de lette olefin-holdige hydrokarbon-råstoffene små mengder arsin. Vanligvis er arsin tilstede opptil bare noen hundre ppm på vektbasis.

Imidlertid er vanligvis selv denne vesle mengden utenom de grenser som tolereres
15 for et akseptabelt produkt.

Tilstedeværelse av arsin, selv ved svært lave konsentrasjoner, gjør olefiner verdiløse for mange formål. For eksempel kreves det olefiner med høy renhet for tilfredsstillende tilvirking av mange polymerprodukter, særlig plast, innbefattet polymerer av etylen, propen, og lignende. Imidlertid er arsin et kraftig
20 reduksjonsmiddel som viser seg å være i stand til å redusere katalysatorene for polymerisering av olefiner og således deaktivere disse. Som et resultat har det vært et reelt behov for å forbedre teknikkene for å fjerne arsin fra lette olefin-holdige hydrokarboner, særlig de som brukes for tilvirking av polymerer.

Noen av de kjente framgangsmåtene for fjerning av arsin fra lette olefin-
25 inneholdende hydrokarbonstrømmer omfatter følgende.

US patentskrift 3.782.076 beskriver en framgangsmåte for reduksjon av arsen, antatt å være til stede som arsin, fra gassformige hydrokarbonstrømmer, hvorved strømmene bringes i kontakt med blyoksid på et bæremateriale; imidlertid hevdes det at tilstedeværelse av svovelforbindelser forstyrrer fjerningen av arsin, og dessuten
30 kan ikke blyoksid på bæremateriale regenereres når svovelforbindelser er tilstede i råstoffet.

US patentskrift 3.833.498 beskriver en framgangsmåte for å redusere arsen, antatt

å være tilstede som arsin, fra gassformige hydrokarbonstrømmer ved å bringe strømmene i kontakt med aktivt kull framstilt fra et bituminøst kull og med innhold av kobolt, nikkel, molybden og vanadium. Imidlertid må råstoffet være praktisk talt tørt og uten svovelforbindelser.

- 5 Fra GB 2.162.194 er det kjent et sorbentmateriale som likner det som anvendes i den foreliggende framgangsmåten, men sorbentmaterialet brukes der til fjerning av karbonylsulfid fra propenholdige hydrokarbonstrømmer.

DE 21 49 997 beskriver anvendelse av Pd avsatt på en bærer for fjerning av arsin fra hydrokarboner, særlig umettede hydrokarboner. En vil imidlertid forvente en
10 relativt lav renseseffekt med et slikt sorbentmateriale.

Problemene med å rense propen o.l. olefiner er kompliserte på grunn av den lille forskjellen mellom kokepunktene til propen og arsin, som gjør fjerning av arsin ved fraksjonering vanskelig. Resultatet er ofte at nivået av arsin-forurensinger i propen-råstoffer er utolererbart høyt.

15

Formål

Hovedformålet med oppfinnelsen er å anviser en framgangsmåte for fjerning av arsin i en hydrokarbonstrøm med innhold av lette olefiner.

20 Oppfinnelsen

Dette formål oppnås med en framgangsmåte ifølge den karakteriserende del av patentkrav 1. Ytterligere fordelaktige trekk framgår av de tilhørende uselvstendige kravene.

Den foreliggende oppfinnelsen er rettet mot en framgangsmåte for fjerning av
25 arsin fra hydrokarbonråstoff inneholdende lette (C_2 - C_6) olefiner, og særlig fra hydrokarbonråstoffer inneholdende propen, fra 0.06 til 150 ppm arsin på vektbasis. Ifølge den foreliggende oppfinnelsen fjernes arsin ved å la hydrokarbon-råstoffet strømme over et adsorberende materiale omfattende nikkel avsatt på et bæremateriale, hvorved nikkel er tilstede i form av metallisk nikkel og nikkeloksid
30 og hvor totalvekten av nikkel og nikkeloksid utgjør opptil 80 vekt% av adsorpsjonsmidlet, med den forutsetning at metallisk nikkel utgjør minst 10 vekt% og maksimalt 50 vekt% av adsorpsjonsmaterialet.

Den foreliggende oppfinnelsen angår fjerning av arsinhydrid, ofte benevnt som arsin, fra lette olefin-holdige hydrokarbonstrømmer. Betegnelsen lette olefiner brukes her for C₂- C₆-olefiner. Av særlig interesse er behandlingen av hydrokarbonstrømmer inneholdende lette olefiner som etterpå skal polymeriseres ved bruk av 5 polymeriseringskatalysatorer. Som tidligere nevnt utgjør hydrokarbonstrømmer inneholdende propen et spesielt problem på grunn av de nære kokepunktene for propen og arsin. Mens den etterfølgende diskusjonen vil beskrive oppfinnelsen i form av behandling av propen-holdige råstoffer, er det underforstått at den foreliggende oppfinnelsen er anvendbar for behandling av lette olefin-inneholdende hydrokarbon- 10 strømmer generelt, det vil si hydrokarbonstrømmer inneholdende etylen, propen, butener, pentener, heksener, eller enhver kombinasjon derav.

Framgangsmåten for fjerning av arsin ifølge den foreliggende oppfinnelsen reduserer arsin-konsentrasjonen i det behandlede hydrokarbonråstoffet til 50 ppb (vekt) eller lavere. Utgangskonsentrasjonen av arsin kan være så høy som 1000 ppm 15 (vekt) eller høyere avhengig av framgangsmåten for tilvirkningen og opprinnelsen for hydrokarbonråstoffet. På grunn av kostnadene og spesialiseringen for den foreliggende oppfinnelsen, foretrekkes det å bruke andre mindre kostbare og mindre komplekse framgangsmåter for å redusere arsin-konsentrasjonen til 70 ppm eller mindre før behandling med adsorpsjonsmidlet ifølge den foreliggende 20 framgangsmåten.

Adsorpsjonsmaterialet ved den foreliggende oppfinnelsen omfatter nikkell avsett på et bæremateriale, hvor nikkell er tilstede både som metallisk nikkell og som nikkelloksid. Silisiumoksid, silisium-aluminiumoksider, aluminiumoksid, kiselgur, zeolitter og andre lignende materialer, enten de er amorfe eller krystallinske, kan 25 brukes som bæremateriale. Den totale vekten av nikkell og nikkelloksid kan utgjøre opptil 80 vekt% av adsorpsjonsmaterialet, med den forutsetning at metallisk nikkell ikke skal utgjøre mindre enn 10 vekt% eller mer enn 50 vekt% av adsorpsjonsmaterialet. Fortrinnsvis er vektforholdet mellom metallisk nikkell og nikkelloksid 0.4 til 2.0, og adsorpsjonsmidlet omfatter fra 30 til 60 vekt% av 30 bærematerialet. Når framgangsmåten ifølge oppfinnelsen utføres med et adsorpsjonsmateriale med et totalt nikkellinnhold utenfor dette området, er de oppnådde resultater ikke lenger tilfredsstillende, selv om noe arsin fremdeles kan

fjernes. Uten å ønske å være bundet til noen teori, tror foreliggende innehaver at større krystallitter dannes dersom Ni/NiO-forholdet er høyere, og således fører til mindre effektivitet; tilsvarende ser det ut til at et for høyt totalt nikkelinhold reduserer den spesifikke overflate og følgelig effektiviteten, mens et for lavt totalt nikkelinhold vil føre til utilstrekkelig kapasitet for adsorpsjon av arsin.

Nikkel kan avsettes på bærematerialet med enhver av de mange framgangsmåter som er velkjente for fagmannen. For eksempel kan nikkel avsettes på bærematerialet ved å løse opp nikkelnitrat i vann, blande oppløsningen med bærematerialet og felle ut nikkel, for eksempel i form av nikkeldioksid, etterfulgt av vasking, tørking og kalsinering av bunnfallet. Nikkel avsatt på denne måten reduseres så delvis ved hjelp av hydrogen for å danne metallisk nikkel, hvor det gjenværende er i form av nikkeldioksid.

Vanligvis er størrelsen på nikkeldioksidkrystallittene etter reduksjon fra 1 til 2 mm. Størrelsen av nikkeldioksidkrystallittene avhenger av omfanget av reduksjonene som utføres. Faktum er at dersom reduksjonsgraden økes, økes størrelsen på krystallittene, mens adsorpsjonsmaterialet framstilt ikke har de ønskede egenskapene. På den annen side, dersom reduksjonsgraden er for lav, vil krystallittene fortsatt ha passende dimensjoner, men mengden tilgjengelig nikkel i dette tilfelle er for liten for å sikre vellykket rensing av råstoffer.

Det spesifikke overflatearealet til adsorpsjonsmaterialet oppnådd etter reduksjon er vanligvis mellom 100 og 200 m²/g.

Partikkelstørrelsen for adsorpsjonsmaterialet avhenger særlig av trykkfallet som kan aksepteres i reaktoren; det er imidlertid registrert at det er fordelaktig å bruke adsorpsjonsmaterialet i finfordelt form. Fortrinnsvis er partikkeldiameteren til dette materialet 3.5 mm, helst fra 1 til 2.5 mm; når sylindriske partikler brukes har disse fortrinnsvis en diameter fra 1 til 2 mm og en lengde fra 3 til 8 mm.

Uten å ønske om å være bundet av noen teori tror søkeren at arsin kan reagere med det metalliske nikkel og/eller med nikkeldioksid, for å danne arsenmetall, som enten danner en NiAs-legering eller avsettes på bærematerialet.

Adsorpsjonsmaterialet framstilles vanligvis *ex situ* og lagres enten under et passende mettet flytende hydrokarbon, slik som sykloheksan eller dodekan, eller under en ikke-oksiderende atmosfære, slik som CO₂ eller N₂.

Det er funnet at propen adsorberes på adsorpsjonsmaterialet når det bringes i kontakt med råstoffene som inneholder propen under fjerningen av arsinet fra råstoffet, og at propen-adsorpsjonsreaksjonen er eksoterm, og opptrer i størst grad ved oppstarting. Under visse betingelser, og særlig når adsorpsjonsmaterialet som brukes har vært lagret under en ikke-oksiderende atmosfære, kan temperaturøkningen 5 være betydelig, særlig på overflaten av materialet på hvilken temperaturen kan være mye høyere enn den målt med et termoelement, og kan således skade adsorpsjonsmaterialet. I tillegg forårsaker den høye temperaturen uønskede bireaksjoner, særlig propen-dimerisering og -trimerisering. Dimerene er heksener som kopolymeriserer med propen og bryter regelmessigheten til den lineære kjeden av isostaktisk 10 polypropen. Som et resultat har kopolymeren en lavere krystallinitet enn polypropen, og således et lavere smeltepunkt; dets mekaniske motstand er også lavere.

Søkeren har funnet at en overdreven økning i temperaturen på adsorpsjonsmaterialet kan unngås ved på forhånd å kondisjonere materialet ved å sende over materialet en inertgass-strøm inneholdende en mindre mengde av minst en lett olefin, 15 fortrinnsvis propen i en konsentrasjon fra 0.1 til 5 vol%. Den inerte gassen, som bør inneholde minst mulig oksygen, er vanligvis nitrogen. Det er foretrukket at kondisjoneringsprosedyren igangsettes ved å sende hovedsakelig ren inertgass. Kondisjoneringstrinnet utføres fortrinnsvis ved omtrent atmosfærisk trykk, ved eller 20 under romtemperatur. Den fortsettes inntil propenkonsentrasjonen ved utløpet er lik den ved innløpet. Det er også mulig å overvåke forløpet til en eksoterm, vist av termoelementer plassert inne i adsorpsjonsmaterialet.

Det er kjent at, når adsorpsjonsmaterialet tilvirkes *ex situ* og lagres under en ikke-oksiderende atmosfære (vanligvis stabilisert under CO₂), har sporene av oksygen som vanligvis er tilstede i materialet en negativ effekt på egenskapene til adsorpsjonsmaterialet. Denne negative effekt kan forhindres dersom adsorpsjonsmaterialet for- 25 behandles før kondisjonering ved å sende dergjennom, ved en temperatur på fra 150 til 250°C og fortrinnsvis ved atmosfærisk trykk, først en gasstrøm bestående av en inertgass (inneholdende minst mulig oksygen) og deretter en blanding av inertgass og hydrogen inneholdende en økende konsentrasjon av hydrogen, før det renses fritt for 30 hydrogen med en inert gasstrøm.

Ved bruk av siste generasjon katalysatorer av Ziegler type i framstillingen av

polypropenen, er det vesentlig at propenen-råstoffet inneholder mindre enn 50 ppb og fortrinnsvis mindre enn 30 ppb med arsin. Det er uventet funnet at ved å føre propenen-råstoffet over et adsorpsjonsmateriale som beskrevet ovenfor, har råstoffet oppnådd et arsin-innhold som ikke overstiger 50 ppb. Dette resultatet er uventet på grunn av graden av renhet oppnådd og på grunn av det faktum at denne framgangsmåten kan utføres med eller uten nærvær av vann.

Ved framstilling av polypropenen inneholder hydrokarbonråstoffet vanligvis mer enn 75 vekt% propenen, særlig fra 85 til 99 vekt% propenen, og opp til 10 ppm arsin. I en utførelsesform av den foreliggende oppfinnelsen føres propenen-råstoffet over adsorpsjonsmaterialet ved en temperatur fra -10°C til 80°C , fortrinnsvis fra 10°C til 40°C , og det er tilstrekkelig trykk til å beholde mediet i flytende form. Vektromhastigheten som benyttes er fra 0.1 til 25 kg/kg·h og fortrinnsvis fra 1 til 10 kg/kg·h.

Ved framstilling av polyetylen inneholder hydrokarbonråstoffet vanligvis mer enn 80 vekt% etylen, særlig fra 90 til 99 vekt%, og opptil 10 ppm arsin. I en annen utførelsesform av den foreliggende oppfinnelsen føres etylenråstoffet over adsorpsjonsmaterialet ved en temperatur fra -10°C til 80°C , fortrinnsvis fra 10°C til 40°C , ved et trykk på minst 1 MPa, og med en vektromhastighet fra 0.1 til 25 kg/kg·h, fortrinnsvis fra 1 til 10 kg/kg·h.

Eksemplene som følger er gjengitt for å illustrere framgangsmåten ifølge oppfinnelsen nærmere.

Eksempel 1.

Et flytende hydrokarbonråstoff inneholdende 99.5% propenen, mindre enn 5 ppm vann, og med et gjenværende arsininnhold på 150000 ppb ble ført over et adsorpsjonsmateriale bestående av 43.4 vekt% silisium-aluminiumoksid som bæremateriale, hvorpå nikkel var avsatt, hvor nikkel var tilstede i form av NiO og metallisk Ni. Vektforholdet mellom metallisk nikkel og nikkeloksid var 0.668.

Før reduksjon inneholdt adsorpsjonsmaterialet omtrent 49 vekt% nikkel.

Adsorpsjonsmaterialet var findelt med en gjennomsnittlig partikkelstørrelse på omtrent 1 mm. Det spesifikke overflateareal for dette materialet var $145\text{ m}^2/\text{g}$, og dets densitet var 0.81 kg/liter. Det ble lagret under sykloheksan.

Råstoffet ble så ført i en oppadgående strøm gjennom adsorpsjonsmaterialet ved en

temperatur på 25°C og ved et trykk på 1.5 MPa (15 bar) tilstrekkelig til å holde råstoffet i flytende form og ved en vektromhastighet på 3.7 kg/kg·h.

Det rensede råstoffet hadde et arsininnhold som vist i tabell 1. Ved å anta at alt arsin ble adsorbent i løpet av de første 96 timer, kan kapasiteten til adsorpsjonsmidlet beregnes til å være minst 53 g arsin/kg adsorpsjonsmiddel.

Tabell 1

	<i>Timer</i>	<i>Arsininnhold (ppb)</i>
	24	< 50
	48	< 50
10	72	< 50
	96	100

Eksempel 2.

15 Et flytende hydrokarbonråstoff inneholdende 99 vekt% propen, 10 ppm vann og med et gjenværende arsininnhold på 305 ppb ble ført over det samme adsorpsjonsmaterialet som i eksempel 1, ved en temperatur på 20°C, ved et trykk på 1.5 MPa (15 bar) tilstrekkelig til å holde råstoffet i flytende form, og ved en vektromhastighet på 6 kg/kg·h. Etter 24 timer hadde det rensede råstoffet et arsininnhold under 3
20 ppb, selv om råstoffet inneholdt vann.

En polymeriseringsprøve ble utført ved bruk av en katalysator av Ziegler-type. Under identiske forhold var utbyttet, uttrykt som vektforholdet mellom polypropen og katalysator, 10 000 for det urensede råstoffet og 32 000 for det rensede råstoffet.

25 Eksempel 3.

Et flytende hydrokarbonråstoff inneholdende 95.6 vekt% propen, 3.8 vekt% propan og 0.6 vekt% C₄-hydrokarboner, med et vanninnhold på omtrent 30 ppm, og med et gjenværende arsininnhold på 60 ppb ble ført over samme adsorpsjonsmiddel som beskrevet i eksempel 1. Dette eksemplet er gjengitt for å illustrere aktiviteten til
30 adsorpsjonsmidlet over en lang tidsperiode. Råstoffet ble ført ved et trykk på 1.5

MPa (15 bar), ved en temperatur på 24°C og med en vektromhastighet på 6 kg/kg·h.

Arsinkonsentrasjonen i fludiumet er gjengitt i tabell 2.

Tabell 2

	<i>Dag</i>	<i>Arsininnhold (ppb)</i>
5	2	< 3
	5	3
	16	< 3

Dette eksemplet viser at selv etter 16 dager er aktiviteten til adsorpsjonsmaterialet
10 svært høy, selv om råstoffet inneholdt vann.

Eksempel 4.

Et adsorpsjonsmateriale slik som det beskrevet i eksempel 1 ble tilvirket og lagret
en måned under karbondioksid.

15 Adsorpsjonsmaterialet ble for-behandlet ved å sende en gasstrøm over det, ved en
temperatur på 180°C under atmosfærisk trykk. Gasstrømmen besto av nitrogen de 14
første timer, deretter en blanding av nitrogen og hydrogen de neste 24 timer, og
hydrogenkonsentrasjonen ble øket med omtrent 5 volumprosent pr. time opp til over
95 volumprosent. Adsorpsjonsmaterialet ble avkjølt i strømmen av nitrogen og
20 hydrogen, og deretter rensset for hydrogen med en nitrogenstrøm.

Adsorpsjonsmaterialet ble så kondisjonert. En nitrogenstrøm ble sendt over
adsorpsjonsmaterialet i 4 timer, under atmosfærisk trykk, ved en temperatur på
20°C, og med en romhastighet på 125 l/l·h. Kondisjoneringen ble fortsatt i
ytterligere 12 timer ved de samme betingelser med nitrogen inneholdende 1 vol%
25 propen. Renseprosedyren fra eksempel 1 ble gjentatt med det kondisjonerte
materialet. Det ble oppnådd tilsvarende resultater som i eksempel 1.

Patentkrav

1. Framgangsmåte for fjerning av arsin fra et hydrokarbonråstoff inneholdende lette (C_2 - C_6) olefiner,

k a r a k t e r i s e r t ved:

- a) føre råstoffet over et adsorbentmateriale omfattende nikkel avsatt på et
5 bæremateriale, hvorved nikkel er tilstede både som nikkeloksid og metallisk nikkel, idet totalvekten av nikkeloksid og metallisk nikkel utgjør opptil 80 vekt% av adsorbentmaterialet, med den forutsetning av det metalliske nikkel ikke utgjør mindre enn 10 vekt% eller mer enn 50 vekt% av adsorbenten, hvilket adsorpsjonsmateriale er for-behandlet ved en temperatur fra 150 til 250°C og fortrinnsvis ved
10 atmosfæretrykk ved å føre en gasstrøm omfattende først en inertgass og deretter en blanding av inertgass og hydrogen, som oppviser en økende hydrogenkonsentrasjon, og valgfritt føre en strøm av inertgass inneholdende en mindre mengde av i det minste ett lett olefin over adsorbentmaterialet, og

b) gjenvinne en hydrokarbonstrøm med et vesentlig redusert arsininnhold.

- 15 2. Framgangsmåte ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t ved at det anvendes en adsorbent som utgjør 30 til 60 vekt% av bærematerialet, idet vektforholdet mellom metallisk nikkel og nikkeloksid velges fra 0.4 til 2.0.

3. Framgangsmåte ifølge krav 1 eller 2,

- 20 **k a r a k t e r i s e r t** ved at det anvendes adsorbentmateriale med et spesifikt overflateareal fra 100 til 200 m²/g.

4. Framgangsmåte ifølge et av kravene 1 til 3,

k a r a k t e r i s e r t ved at det som råstoff anvendes en substans omfattende minst 75 vekt% propen, fortrinnsvis 85 - 99 vekt% propen.

- 25 5. Framgangsmåte ifølge krav 4,

k a r a k t e r i s e r t ved at adsorpsjonen utføres ved en temperatur fra -10°C til +80°C, ved et trykk tilstrekkelig til å holde råstoffet i væskefase, og med en vektromhastighet fra 0.1 til 25 kg/kg · h.

6. Framgangsmåte ifølge et av kravene fra 1 til 3,
k a r a k t e r i s e r t ved at det som råstoff anvendes et hydrokarbonråstoff omfattende minst 80 vekt% etylen, fortrinnsvis fra 90 til 99 vekt%.

7. Framgangsmåte ifølge krav 6,
5 **k a r a k t e r i s e r t** ved at adsorpsjonen utføres ved en temperatur fra -10°C til $+80^{\circ}\text{C}$, ved et trykk på minst 1 MPa, og med en vektromhastighet fra 0.1 til 25 kg/kg · h.

8. Framgangsmåte ifølge krav 5 eller 7,
k a r a k t e r i s e r t ved at adsorpsjonen utføres ved en temperatur fra 10°C til 10 40°C og med en vektromhastighet fra 1 til 10 kg/kg · h.

9. Framgangsmåte ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t ved at det som lett olefin i inertgassen anvendes propen i en konsentrasjon fra 0.1 til 5 vol%.

10. Framgangsmåte ifølge et av kravene fra 1 til 9,
15 **k a r a k t e r i s e r t** ved at det anvendes et råstoff med en utgangskonsentrasjonen av arsin på inntil 70 ppm (vekt).