



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 697 36 214 T2 2006.10.19

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 794 240 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 697 36 214.0

(96) Europäisches Aktenzeichen: 97 103 563.9

(96) Europäischer Anmeldetag: 04.03.1997

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 10.09.1997

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 12.10.2005

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 19.10.2006

(51) Int Cl.⁸: **C10G 25/00 (2006.01)**
C01B 31/10 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
7532596 04.03.1996 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:
Kuraray Chemical Co., Ltd., Bizen, Okayama, JP

(72) Erfinder:
Ohtsuka, Kiyoto, Bizen-City, Okayama-Prefecture, JP

(74) Vertreter:
Müller-Boré & Partner, Patentanwälte, European Patent Attorneys, 81671 München

(54) Bezeichnung: Quecksilberadsorptionsmittel

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

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft ein Adsorptionsmittel auf Aktivkohlebasis für Quecksilber oder Quecksilberverbindungen, das bzw. die in flüssigen Kohlenwasserstoffen enthalten ist bzw. sind, und ein Verfahren dafür, insbesondere Adsorptionsmittel auf Aktivkohlebasis und ein Verfahren zum Adsorbieren und Entfernen von Quecksilber oder Quecksilberverbindungen (nachstehend häufig einfach als „Quecksilber“ bezeichnet), das bzw. die in einer geringen Menge in flüssigen Kohlenwasserstoffen enthalten ist bzw. sind, wie z.B. in Naphtha und Intermediaten von Ölprodukten oder petrochemischen Produkten, durch Inkontaktbringen derselben, wobei Quecksilber und Quecksilberverbindungen aus den interessierenden flüssigen Kohlenwasserstoffen im Wesentlichen vollständig entfernt werden können.

[0002] Bisher wurden z.B. Palladium-tragende Katalysatoren auf Aluminiumoxidbasis für das Hydrierungsverfahren zum Reformieren flüssiger Kohlenwasserstoffe wie z.B. von Naphtha verwendet, wobei die Hydrierungsreaktion den Nachteil einer Schädigung des Katalysators aufweist, wenn Verunreinigungen aus Quecksilber oder Quecksilberverbindungen in den flüssigen Kohlenwasserstoffen vorliegen.

[0003] Ferner neigt Quecksilber mit vielen Arten von Metallen zur leichten Bildung von Amalgamen. Aus diesem Grund besteht dann, wenn eine Vorrichtung, die aus Legierungen auf Aluminiumbasis konstruiert sind, in solchen Verfahren beteiligt ist, ein gefährliches Korrosionsrisiko aufgrund einer Amalgambildung mit Quecksilber. Demgemäß bestand ein starker Bedarf für Fortschritte bei der Entfernung von Quecksilber aus solchen flüssigen Kohlenwasserstoffen.

[0004] Es wurde über ein Adsorptionsmittel für Quecksilber, das auf einem porösen, Schwefeltragenden Adsorptionsmittel basiert, zum Entfernen von Quecksilber durch eine chemische Reaktion zwischen Quecksilber und Schwefel, berichtet. Ferner ist eine physikalische Adsorption, die keine chemische Reaktion umfasst, unter Verwendung eines porösen Adsorptionsmittels wie z.B. Aktivkohle, Zeolith, Aluminiumoxid zum Entfernen von organischem Quecksilber in Kohlenwasserstoffen möglich, jedoch weist dieses Verfahren Probleme wie z.B. eine schlechte Leistung bei der Quecksilberentfernungs geschwindigkeit auf, wobei sich die Adsorptionsleistung sehr stark vermindert, wenn die Quecksilberkonzentration weniger als 10 ppb beträgt.

[0005] In dem vorstehend diskutierten Stand der Technik bezüglich des Schwefel-tragenden Adsorptionsmittels wird die Schwefel-tragende Aktivkohle z.B. durch Mischen von Aktivkohle mit feinen Schwefelteilchen und Erhitzen eines solchen Gemischs bei

110 bis 400°C hergestellt (japanische Patentanmeldung mit der Offenlegungsnummer 59-78915/1984); organische Schwefelverbindung-tragende Aktivkohle (japanische Patentanmeldung mit der Offenlegungsnummer 62-114632/1987). Dabei ist bezüglich der Auswahl einer Schwefelverbindung die Verwendung von Schwefel als solcher oder einer organischen Schwefelverbindung wie z.B. Thiophen typisch und solche Schwefelverbindung-tragende porösen Adsorptionsmittel sollten hauptsächlich Quecksilber aus einem interessierenden gasförmigen Material entfernen, anstelle einer Entfernung aus flüssigen Kohlenwasserstoffen.

[0006] Ferner hemmt dieser Stand der Technik zusätzlich zu der Entfernung von Quecksilber als beabsichtigter Zweck nicht das Lösen oder die Desorption des von den Adsorptionsmitteln getragenen Schwefels in den flüssigen Kohlenwasserstoff als Verunreinigung. Flüssige Kohlenwasserstoffe werden am häufigsten auf der Stufe des Intermediat-Produkts der Hydrierung unterworfen, wo die Schwefelkontamination oder Schwefelverunreinigung, die in einem solchen Kohlenwasserstoff enthalten ist, die Hydrierungskatalysatoren schwer schädigen würde. Folglich ist der Stand der Technik verglichen mit der vorliegenden Erfindung nicht bevorzugt.

[0007] Eine Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Adsorptionsmittels und eines Verfahrens zum effektiven Adsorbieren und Entfernen von Quecksilber, das in einer geringen Menge in flüssigen Kohlenwasserstoffen, einschließlich eines Ölprodukts oder eines Intermediats davon, wie z.B. Naphtha, enthalten ist, ohne dass sich eine Verunreinigung wie z.B. Schwefel in den Kohlenwasserstoffen löst.

[0008] Studien, die im Stand der Technik bezüglich der Entfernung von Quecksilber, das in einer geringen Menge in flüssigen Kohlenwasserstoffen, einschließlich Ölprodukten oder -intermediaten, wie z.B. Naphtha, enthalten ist, bisher durchgeführt worden sind, zeigen, dass eine Schwefel- oder organische Schwefelverbindungen-tragende Aktivkohle nicht das Lösen von getragerten Schwefelverbindungen in flüssige Kohlenwasserstoffe hemmt, soweit das Verfahren in der flüssigen Phase durchgeführt wird. Das Lösen findet in einem Bereich von 10 bis 400 ppm statt. Das Naphtha, das eine solche Schwefelkonzentration enthält, würde die Katalysatoren, die in dem anschließenden Verfahren verwendet werden, schwer schädigen. Folglich ist der bekannte Stand der Technik eindeutig nur auf das Verfahren in der Gasphase beschränkt und für das flüssige Verfahren nicht akzeptabel.

[0009] Es wurden Studien auf der Basis von Aktivkohle durchgeführt, die weder Schwefel noch Schwefelverbindungen trägt. In an sich bekannter Weise ist Aktivkohle in gewisser Weise ein einzigartiges Mate-

rial mit einer beträchtlich entwickelten Mikrostruktur und als unpolares Adsorptionsmittel für nahezu alle Substanzen aktiv. Die Aktivkohle zeigt einen gewissen Grad an Adsorption bezüglich anorganischem Quecksilber, das in einer Lösung dispergiert ist, und die Adsorption von solchem Quecksilber ist in dem Fall einer Aktivkohle, die eine begrenzte Mikroporenstruktur aufweist, ziemlich erfolgreich, jedoch erweist sich die Aktivkohle mit einer solchen Struktur ohne Trägereffekt bei der Adsorption und Entfernung von anorganischem oder organischem Quecksilber, das in einer geringen Menge in flüssigen Kohlenwasserstoffen enthalten ist, in einem Ausmaß, dass in anschließenden Ölverarbeitungsverfahren keine wesentliche Schädigung entsteht, als nicht erfolgreich.

[0010] In der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, dass eine Aktivkohle, die Salzsäure trägt, einer Aktivkohle ohne geträgte Substanz stark überlegen ist, wobei eine überlegene Adsorption von anorganischem und organischem Quecksilber in flüssiger Phase, jedoch auch von Quecksilber, das in einer geringen Menge vorliegt, bestätigt wird. Ferner wird bestätigt, dass in einem Fall, bei dem Salzsäure bei der Herstellung im Überschuss geträgt vorliegt, diese überschüssige Salzsäure auf der Stufe der Herstellung ausgewaschen werden kann und nicht-ausgewaschene oder geträgte Salzsäure in dem eingesetzten Adsorptionsverfahren sich nicht in die flüssige Phase löst oder desorbiert.

[0011] Die Studien bestätigen auch die Effektivität von Säuren, die von Salzsäure verschieden sind, und ferner wurden auch Studien bezüglich des Mikroporenvolumens sowie der Mikroporenverteilung durchgeführt, die zum Adsorbieren und Zurückhalten der Säuren, einschließlich Salzsäure, geeignet sind, und diese Studien stützen die vorliegende Erfindung.

[0012] Die vorliegende Erfindung stellt ein Adsorptionsmittel, das Aktivkohle umfasst, die Salzsäure trägt, zum Adsorbieren von Quecksilber bereit, das in flüssigen Kohlenwasserstoffen enthalten ist, wobei die Aktivkohle mehr als 80 ml/g Mikroporenvolumen aufweist, das durch die Mikroporen definiert ist, deren Radien weniger als 0,8 nm betragen. Dabei ist das Mikroporenvolumen als Adsorptionsvolumen von Stickstoffgas definiert, das mit dem Gerät BEL SORP gemessen worden ist und das auf ein Gasvolumen unter Standardbedingungen umgerechnet wird. Ein solcher Wert wird als Mikroporenvolumen bezeichnet. Wenn das Mikroporenvolumen, das durch das adsorbierte Gasvolumen definiert ist, durch eine Angabe als flüssiger Stickstoff ausgedrückt werden soll, wird diese Umrechnung durch die Annahme erhalten, dass 1 ml Stickstoffgas unter Standardbedingungen 0,001555 ml flüssigem Stickstoff äquivalent ist.

[0013] Als Säure, die von der Aktivkohle getragen wird, wird Salzsäure verwendet. Bezuglich der Aktiv-

kohle findet die bevorzugte Herstellung derart statt, dass ein kohlenstoffhaltiges Material in einer Atmosphäre, die einen Wasserdampfgehalt von weniger als 30 Vol.-% (nachstehend wird eine Gaszusammensetzung als Volumenprozent ausgedrückt und häufig einfach als % angegeben) umfasst, aktiviert, und in der gleichen Atmosphäre auf weniger als 300°C gekühlt wird, oder mit dem üblichen Verfahren erhaltene Aktivkohle wird einer Behandlung unter Stickstoffgas oder Kohlendioxidgas mit im Wesentlichen keinem Sauerstoff und/oder Wasserdampf bei einer Temperatur von mehr als 500°C unterworfen und in der gleichen Atmosphäre auf weniger als 300°C gekühlt.

[0014] Die vorliegende Erfindung umfasst ein bevorzugtes Verfahren zum Adsorbieren und Entfernen von Quecksilber, das in einer geringen Menge in Kohlenwasserstoffen, einschließlich Ölprodukten oder Intermediaten davon, wie z.B. Naphtha, enthalten ist, unter Verwendung der vorstehend beschriebenen Aktivkohle, die Salzsäure trägt, in flüssiger Phase.

[0015] Das erfindungsgemäße Quecksilber-Adsorptionsmittel umfasst die Aktivkohle, die Salzsäure trägt, und das Basismaterial der Aktivkohle wird mit einer spezifischen Oberfläche von nicht weniger als mehreren 100 m²/g bereitgestellt. Ausgangsmaterialien umfassen carbonisierte Produkte von Kokosnussschale, Phenolharz und dergleichen oder Kohle.

[0016] Bezuglich der Form ist jedwede Form wie z.B. eine zerkleinerte Form, eine Teilchenform oder eine Granulatform effektiv, jedoch ist im Hinblick auf den Druckabfall, die Adsorptionskapazität und die Bequemlichkeit der Handhabung beim Austausch von erschöpften Beladungen bei der praktischen Arbeit ist eine Teilchen- oder Granulatform bevorzugt. Das Granulat wird in üblicher Weise durch Mischen von 100 Teilen des kohlenstoffhaltigen Materials mit 30 bis 60 Teilen Ölpech, Kohlenteer oder -harz und durch Kneten und Formen und anschließender Aktivierung hergestellt. Die so erhaltene Aktivkohle ist ein einzigartiges Material als unpolares Adsorptionsmittel, das eine überlegene Adsorption bezüglich nahezu allen flüssigen oder gasförmigen Materialien aufweist.

[0017] In der vorliegenden Erfindung wird eine Aktivkohle, die Salzsäure trägt, genutzt, die Quecksilber in hohem Maß adsorbiert und ein Lösen oder Desorbieren der Säure in Naphtha während der Anwendung nicht zulässt, oder die keinerlei chemische Veränderungen verursacht. Im Hinblick auf diese Erwägungen wird Salzsäure verwendet.

[0018] Die Verbesserung der Quecksilberadsorption, die durch die Aktivkohle, die Salzsäure trägt, im Vergleich zu der Aktivkohle ohne geträgte Substanz erhalten wird, ist in der nachstehenden Tabelle 1 gezeigt. Das Beispiel 1 und das Vergleichsbeispiel

1, die nachstehend gezeigt sind, zeigen die Quecksilberkonzentrationen, die in Leichtbenzin enthalten sind, und die Quecksilberadsorptionen nahe an der Gleichgewichtsadsorption. Die Daten zeigen, dass im Fall von Quecksilberkonzentrationen von 100, 10 bzw. 1 µg/kg von der Aktivkohle, die Salzsäure trägt, 0,95, 0,64 bzw. 0,38 mg/g Quecksilber adsorbiert werden, und von der Aktivkohle, die keine Salzsäure trägt, 0,14, 0,03 bzw. 0,01 mg/g Quecksilber adsorbiert werden. Dies zeigt, dass die Quecksilberadsorption durch die Aktivkohle, die Salzsäure trägt, um das 7-, 21- bzw. 38-fache verbessert wird. Folglich wird die Überlegenheit der Quecksilberadsorption durch die Aktivkohle, die Salzsäure trägt, verdeutlicht, wenn diese mit der gleichen Aktivkohle verglichen wird, auf der kein Material geträgt ist.

[0019] Dabei ist bemerkenswert, dass die Verbesserung der Adsorption in dem Fall einer niedrigeren Quecksilberkonzentration in Naphtha überlegen ist, und dieses Ergebnis zeigt, dass das erfundungsgermäße Adsorptionsmittel im Hinblick auf die Tatsache für die Aufgabe der vorliegenden Erfindung geeignet ist, dass die in flüssigen Kohlenwasserstoffen enthaltenen Quecksilberkonzentrationen sehr niedrig sind.

[0020] Bezuglich der Verhinderung einer Desorption der geträgerten Säure ist die Verhinderung durch ein Auswaschen oder Entfernen von überschüssiger Säure nach dem Adsorbieren von Salzsäure möglich, wobei solche Säuremoleküle, die innerhalb der Mikroporen der Aktivkohlestruktur adsorbiert sind, so stark gebunden sind, dass solche Säuremoleküle nicht leicht desorbieren oder freiwerden. Dieses Merkmal tritt bei Salzsäuremolekülen stark hervor, die eine so geringe Molekülgröße aufweisen, dass diese Säure gegen eine Desorption oder eine Freisetzung in flüssige Kohlenwasserstoffe sehr beständig ist. Andererseits ist es erforderlich, überschüssige Säure nach deren Adsorption herauszuwaschen, um die Säuredesorption zu vermeiden, die in dem anschließenden Verfahren gegebenenfalls Schwierigkeiten verursacht. Salzsäure ist im Hinblick auf eine minimale Tendenz zur Desorption und eine überlegene Leistung bei der Quecksilberadsorption am meisten bevorzugt.

[0021] Bezuglich der Anforderungen für die Aktivkohle findet sich ein gewisser Unterschied in der Leistung, wobei der Mechanismus, der bei der Adsorption von Quecksilber durch die Aktivkohle, die Salzsäure trägt, abläuft, unbekannt ist, und wobei Studien im Hinblick auf die Beziehung zwischen der spezifischen Oberfläche, das Mikroporenvolumen, die Verteilung der Mikroporen der Aktivkohle und die Quecksilberadsorption zeigen, dass die Quecksilberadsorption genau mit dem Anteil des Mikroporenvolumens mit kleineren Mikroporenradien korreliert.

[0022] In den Beispielen 1, 2 und 3 werden Aktiv-

kohlen mit nahezu dem gleichen Mikroporenvolume, jedoch unterschiedlichen Anteilen des Mikroporenvolumens mit Radien von weniger als 0,8 nm verwendet (die vom Beispiel 1 (größter Anteil) bis zu 2 und 3 reichen). Die Ergebnisse zeigen, dass der Anteil der Mikroporen mit Radien von weniger als 0,8 nm signifikant ist. D.h., es wird davon ausgegangen, dass Quecksilber vorwiegend in Mikroporen mit weniger als 0,8 nm adsorbiert wird. Im Hinblick auf andere Ergebnisse ist eine Aktivkohle erforderlich, bei der mehr als 80 ml/g des Mikroporenvolumens Mikroporenradien von weniger als 0,8 nm aufweisen.

[0023] Nachstehend wird die vorliegende Erfindung detaillierter beschrieben.

[0024] Bezuglich des Aktivkohlegrundmaterials, das Salzsäure trägt, wurde bereits ein übliches Herstellungsverfahren angegeben. Dabei besteht eine allgemeine Tendenz dahingehend, dass dann, wenn der Aktivierungsgrad höher gemacht wird, das Volumen von Mikroporen mit kleineren Radien sinkt. Die Aktivierungsbedingungen üben einen Einfluss auf die Erhöhung des Mikroporengesamtvolumens und eine damit zusammenhängende Abnahme des Anteils der kleineren Mikroporen aus.

[0025] Wie es vorstehend beschrieben worden ist, ist eine Aktivkohle erforderlich, bei der mehr als 80 ml/g des Mikroporenvolumens Mikroporenradien von weniger als 0,8 nm aufweisen. In der vorliegenden Erfindung werden Messungen der Mikroporenverteilung und des Mikroporenvolumens von Aktivkohlegrundmaterialien mit einem Gerät mit der Handelsbezeichnung BEL SORP, Typ 28 SA, das von JAPAN BEL INC. hergestellt wird, durchgeführt, und auf der Basis der Adsorptionsisotherme für Stickstoffgas berechnet. Dabei liegt die untere Messgrenze für die Mikroporenradien bei 0,3 bis 0,4 nm und die obere Messgrenze bei 60 bis 70 Å. Normalerweise weist die Aktivkohle ein Mikroporengesamtvolume von 100 bis 500 ml/g und einen durchschnittlichen Radius von 12 bis 14 Å auf, und demgemäß ist in der Erfindung eine Aktivkohle bevorzugt, bei der ein hoher Anteil des Mikroporenvolumens den kleinsten Radiusbereich aufweist. Daher sind empfohlene Aktivierungsbedingungen diejenigen zur Verminderung der Tendenz zur Vergrößerung der durchschnittlichen Mikroporenradien bei einer Vergrößerung des Mikroporengesamtvolumens.

[0026] Das Aktivierungsgas zur Herstellung der Aktivkohle enthält üblicherweise Wasserdampf und Kohlendioxidgas und die vorliegende Erfindung beschränkt den Kohlendioxidgehalt nicht, jedoch beträgt der Wasserdampfgehalt zwingend weniger als 30 %. Üblicherweise wird nicht weniger als 40 bis 60 % Wasserdampf verwendet, da die Aktivierungs geschwindigkeit, die durch Wasserdampf bewirkt wird, sehr viel größer ist als diejenige, die durch Kohlendi-

oxid bewirkt wird, und folglich wird eine Gaszusammensetzung auf einen höheren Wassergehalt eingestellt. Verglichen mit den normalen Bedingungen sind in der vorliegenden Erfindung milde Bedingungen mit einer geringeren Aktivierungsgeschwindigkeit bevorzugt.

[0027] Die Tabelle 1 und die Beispiele 1 bis 5, die nachstehend angegeben sind, zeigen, dass die Aktivkohle, die unter Bedingungen mit einem höheren Wasserdampfgehalt aktiviert worden ist, ein geringeres Mikroporenvolumen mit Mikroporenradien von weniger als 0,8 nm enthält, und deshalb eine schlechte Quecksilberadsorption aufweist.

[0028] Der genaue Mechanismus, warum die Aktivierungsbedingungen mit einem geringeren Wasserdampfgehalt die Quecksilberadsorption verbessern, ist unbekannt, jedoch wird angenommen, dass solche Aktivierungsbedingungen eine innere Struktur bereitstellen sollten, bei der die Mikroporen mit kleineren Radien in einem großen Anteil vorliegen, und dass ein solcher Mikroporenanteil zur Quecksilberadsorption beiträgt. Zur Erhöhung des Mikroporenvolumens mit Mikroporenradien von weniger als 0,8 nm ist es bevorzugt, die Bedingungen auf einen Wasserdampfgehalt in dem Aktivierungsgas von weniger als 15 % einzustellen und die Verminderung des Mikroporenvolumens mit Radien von weniger als 0,8 nm zu unterdrücken, und ferner sind Bedingungen zur Erhöhung des Aktivierungsgrads bevorzugt.

[0029] In der vorliegenden Erfindung ist es erforderlich, die Aktivkohle bei den Gasbedingungen, die unverändert sind oder denjenigen für die Aktivierung ähnlich sind, auf weniger als 300°C zu kühlen und dann die Aktivkohle nach der Aktivierung aus dem System zu entnehmen. Dabei bedeutet eine unveränderte Zusammensetzung des Kühlgases oder eine Zusammensetzung des Kühlgases, die derjenigen, die für die Aktivierung erforderlich ist, ähnlich ist, Stickstoffgas, Kohlendioxidgas und/oder ein Gemisch davon oder eine Zusammensetzung, die im Wesentlichen keinen Sauerstoff und/oder Wasserdampf enthält, und demgemäß bedeutet diese Anforderung nicht, dass das Aktivierungsgas und das Kühlgas die gleiche Zusammensetzung aufweisen sollten, und „enthält im Wesentlichen keinen Sauerstoff und/oder Wasserdampf“ steht für Bedingungen bezüglich des Gases, die das Vorliegen von kombinierten Sauerstoffatomen auf der Mikroporenoberfläche der Aktivkohle erlauben, d.h. mit anderen Worten Bedingungen, bei denen Sauerstoff und Wasserstoff in einer Menge von weniger als 1 bis 2 % enthalten sind.

[0030] Ferner wird die in der Erfindung bevorzugte Aktivkohle durch Umwandeln einer Aktivkohle erhalten, die durch die normalen oder üblichen Aktivierungsbedingungen erhalten wird. D.h. eine solche

normale Aktivkohle wird in einer Gaszusammensetzung, die für die vorstehend genannten bevorzugten Aktivierungsbedingungen verwendet wird, auf eine Temperatur von mehr als 500°C erhitzt und in dem gleichen Gas auf weniger als 300°C gekühlt. Dabei ist die Obergrenze der Wärmebehandlungstemperatur nicht beschränkend, wobei sie jedoch vorzugsweise niedriger als die Aktivierungstemperatur ist, die üblicherweise mehr als 850°C beträgt. Ferner steht „Aktivkohle, die durch die normalen oder üblichen Bedingungen erhalten wird“ für eine Aktivkohle, die in einer Atmosphäre mit einem Wasserdampfgehalt von mehr als 15 % aktiviert und dann gekühlt und vor einem zu starken Kühlen an die Luft entnommen werden ist.

[0031] In der vorstehenden Beschreibung bezüglich der Umwandlung hängt die Behandlungszeit der normalen Aktivkohle von der Temperatur ab, wobei bei 500°C 20 bis 180 min und bei 800°C mehrere min bevorzugt sind. Es wird angenommen, dass diese Umwandlung einen solchen Effekt aufgrund eines Sinterns oder Schrumpfens von Mikroporen, das von dem Wärmeeffekt auf die kohlenstoffhaltige Struktur resultiert, herbeiführt, wobei die Wärmebehandlung unter den angegebenen Umständen auf der Überlegung beruht, dass diese einen Verlust durch Oxidation auf der kohlenstoffhaltigen Oberfläche verhindert und die Schrumpfung der Mikroporenradien verstärkt.

[0032] Bezuglich der Form der Aktivkohle ist jede Form als Pulver, zerkleinertes Material, Pellet, Teilchen, Granulat, Fasern oder Wabenform akzeptabel. Die Granulatform oder geformte Form wird in üblicher Weise durch Mischen von 100 Teilen des kohlenstoffhaltigen Materials mit 30 bis 60 Teilen Ölpech oder Kohlenteer als Bindemittel und Kneten und Formen mit anschließender Aktivierung hergestellt.

[0033] Der Schritt des Aufbringens oder Adsorbierens einer Säure auf die bzw. an der so erhaltenen Aktivkohle ist durch Eintauchen der Aktivkohlemasse in eine Salzsäurelösung und Adsorbierenlassen der Säure in Mikroporen und danach Auswaschen von überschüssiger Säurekomponente durch Wasser oder ein organisches Lösungsmittel zur Entfernung möglich. Die Konzentration der Salzsäurelösung ist nicht beschränkend, jedoch ist 0,1 N bis 3 N (Normalität) zweckmäßig. Bezuglich des Adsorptionsverfahrens kann zusätzlich zu dem Eintauchen in eine Lösung, wie es beschrieben worden ist, ein Imprägnieren durch Versprühen einer solchen Salzsäurelösung in der Art einer Brause eingesetzt werden.

[0034] Nach dem Verfahren des Aufbringens ist es erforderlich, nicht adsorbierte oder überschüssige Salzsäure von dem Aktivkohlegrundmaterial zu entfernen. Die Gegenwart von nicht adsorbierten Säure würde zum Lösen der nicht adsorbierten Säure in

flüssigen Kohlenwasserstoffen führen und die in dem anschließenden Ölverarbeitungsverfahren verwendeten Katalysatoren schädigen oder eine schädliche Korrosion aufgrund einer Amalgambildung verursachen. Das Auswaschen ist durch schwaches Röhren einer Lösung auf der Basis von Wasser oder eines organischen Lösungsmittels mit eingetauchter Aktivkohle möglich. Danach kann die Aktivkohle, welche die Säure trägt, nach einem ausreichenden Trocknen oder in einem Zustand mit einem Wassergehalt von etwa 50 % in einen Adsorptionsturm gepackt werden. Ferner wird nach dem Packen einer solchen Aktivkohle in den Adsorptionsturm ein Rückwaschen mit einem organischen Lösungsmittel durchgeführt, um die überschüssige Säure zu entfernen.

[0035] Wie es vorstehend beschrieben worden ist, liegt die Bedeutung der Erfindung bei den Mikroporen mit Radien von weniger als 0,8 nm. Säuremoleküle, die in solchen Mikroporen adsorbiert sind, werden durch Waschen in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel nicht desorbiert oder herausgelöst. Ferner werden solche Säuremoleküle in dem in den Mikroporen adsorbierten Zustand eine überlegene Adsorption von Quecksilber bewirken und durch den Kontakt mit einem flüssigen Kohlenwasserstoff kaum desorbieren.

[0036] In dem Verfahren zum Adsorbieren von Salzsäure genügt z.B. das Eintauchen der Aktivkohlemasse in eine 1 bis 2 N-Salzsäurelösung für etwa 1 Stunde, um die angegebene Adsorption durchzuführen, wodurch die Salzsäuremoleküle durch Adsorption so stark gebunden werden, dass diese Moleküle nach dem angegebenen Waschen durch den Kontakt mit flüssigen Kohlenwasserstoffen nicht desorbieren. Testergebnisse bezüglich der Desorption während des Eintauchens in destilliertes Wasser für eine lange Zeit zeigen eine Spurenmenge oder weniger als 1 mg/g, wie es in den Beispielen 1 bis 5 gezeigt ist. Es wird angenommen, dass Salzsäure aufgrund ihrer geringen Molekülgröße dazu geeignet ist, in sehr kleinen Poren eingefangen zu werden. Im Hinblick auf diese Ergebnisse ist von den anorganischen Säuren Salzsäure am Besten.

[0037] Wenn die Aktivkohle, welche die Säure trägt, in destilliertes Wasser eingetaucht wird, sinkt der pH-Wert trotz der starken Bindung der Säuremoleküle etwas ab und diese pH-Absenkung zeigt, dass die geträgerete Substanz eine Säure ist. Diese Absenkung wird deutlicher, wenn die Temperatur auf mehr als 60°C erhöht wird. Es wird angenommen, dass dieses Phänomen ein Ergebnis der Natur einer starken Säure ist, wenn nur eine Spurenmenge davon vorliegt. Normalerweise wird die Aktivkohle aus einem kohlenstoffhaltigen Material, einschließlich Kokosnusschale, Kohle oder Holzkohle hergestellt, und Pflanzengewebe enthalten im Allgemeinen eine Spurenmenge von Kalium, Natrium und anderen Me-

tallenverbindungen und diese werden durch Carbonisierungs- und Aktivierungsverfahren in Oxide umgewandelt, wie z.B. in Kaliumoxid, und dieses wird im Kontakt mit Wasser zu einem Metallhydroxid führen und als Ergebnis würde der pH-Wert einen Wert von etwa 9 bis 10 erreichen.

[0038] Ferner zeigt eine solche Aktivkohle im Fall eines Phenolharzes als Ausgangsmaterial beim Eintauchen in destilliertes Wasser einen schwach sauren pH-Wert, jedoch ist dieses Aziditätsausmaß nahezu mit demjenigen identisch, das erhalten wird, wenn destilliertes Wasser lange Zeit an Luft stehen gelassen wird und dessen pH-Wert aufgrund eines Lösens von Kohlendioxid, das in der Luft enthalten ist, zum sauren Bereich neigt, und der pH-Wert im Fall des Phenolharzes wird nicht weiter abnehmen. Die Aktivkohle, die Salzsäure trägt, neigt bei einem Eintauchen in destilliertes Wasser für eine lange Zeit jedoch zu einem Absinken unter pH 6,5. Demgemäß kann die Identifizierung der geträgerten Säure einfach durch Messen des pH-Werts beim Eintauchen in destilliertes Wasser durchgeführt werden.

[0039] Die vorliegende Erfindung umfasst ein Verfahren zum Entfernen von Quecksilber, das in Kohlenwasserstoffen enthalten ist. Dabei steht Kohlenwasserstoff für einen breiten Bereich von Kohlenwasserstoffen, die einer Entfernung von Quecksilber durch ein Fest-Flüssig-Kontaktverfahren mit einem Quecksilberadsorptionsmittel in fester Form unterworfen werden, wobei die Kohlenwasserstoffe vorwiegend Naphtha und Intermediate von Ölprodukten oder petrochemischen Produkten sind. Typisch ist Naphtha oder ein anderes Intermediat, das aus Kohlenwasserstoffen mit etwa 6 bis 15 Kohlenstoffatomen zusammengesetzt ist und bei Umgebungstemperatur in flüssiger Phase vorliegt, und darüber hinaus können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auch verflüssigte Kohlenwasserstoffe verwendet werden, die von Öl (Erdöl) oder Kohle abgeleitet sind.

[0040] Ferner liegen Kohlenwasserstoffe mit nicht mehr als 5 Kohlenstoffatomen, einschließlich Erdgas, Ethylen, Propylen, bei Umgebungstemperatur gasförmig vor, jedoch können diese Ausgangsmaterialien unter Druck in verflüssigter Form gehandhabt werden. Solche verflüssigten Kohlenwasserstoffe können auch mit dem vorliegenden Verfahren verwendet werden und Kohlenwasserstoffe, die bei Umgebungstemperatur gasförmig sind, können in den flüssigen Zustand umgewandelt werden und dann können diese mit dem vorliegenden Verfahren eingesetzt werden.

[0041] Insbesondere werden verflüssigte Kohlenwasserstoffe mit nicht mehr als 5 Kohlenstoffatomen, einschließlich verflüssigtes Erdgas (LNG), verflüssigtes Erdölbegleitgas (LPG), verflüssigtes Ethylen, verflüssigtes Propylen und Naphtha kommerziell in flüs-

Beispiel 1

siger Phase gehandhabt und solche flüssigen Kohlenwasserstoffe können auf das erfindungsgemäße Adsorptionsmittel angewandt werden. Folglich ergibt sich ein beträchtlicher Vorteil für die Industrie. Der vorgesehene flüssige Kohlenwasserstoff kann eine einzelne Komponente oder ein Gemisch aus einer Mehrzahl solcher Komponenten sein.

[0042] Das Verfahren zum Entfernen von Quecksilber kann auf jedwede Form von Quecksilber angewandt werden, die in flüssigen Kohlenwasserstoffen enthalten ist, und diese Formen umfassen Quecksilber als solches, anorganische Quecksilberverbindungen, organische Quecksilberverbindungen und es besteht keine Beschränkung bezüglich der Konzentration, d.h. die vorliegende Erfindung kann auf Kohlenwasserstoffe angewandt werden, die eine Menge, eine Spur oder eine sehr geringe Menge Quecksilber enthalten. Insbesondere ist Naphtha vorgesehen, das üblicherweise 0,002 bis 10 mg/kg Quecksilber enthält und eine so geringe Konzentration ist für die vorliegende Erfindung geeignet, bei der ein Adsorptionsverfahren eingesetzt wird. Bei der praktischen Durchführung der Quecksilberentfernung im Gelände ist eine Vorbehandlung wie z.B. ein Filtrieren des vorgesehenen Kohlenwasserstoffs zur Entfernung des darin enthaltenen Schlammes zusammen mit Quecksilber, das durch die Filtration als Schlammkomponente entfernt werden kann, bevorzugt.

[0043] Das vorliegende Verfahren zum Entfernen von Quecksilber ist in vorteilhafter Weise durch das Verfahren der Verwendung eines Adsorptionsturms möglich, der mit der Aktivkohle in Form eines Festbetts gepackt ist, wobei die bevorzugte Teilchengröße im Bereich von 4,75 bis 0,15 mm, mehr bevorzugt von 1,70 bis 0,50 mm liegt.

[0044] Wenn die Quecksilberkonzentration im Kohlenwasserstoff bei 100 µg/kg liegt, hängt die erforderliche Aktivkohlemasse von der zulässigen Konzentration am Auslass und der Art des Adsorptionsmittels ab. Unter Verwendung von 1 kg des Adsorptionsmittels können jedoch etwa 0,1 bis 10 g Quecksilber entfernt werden.

[0045] Wie es vorstehend beschrieben worden ist, kann das erfindungsgemäße Adsorptionsmittel auf Aktivkohlebasis Quecksilber, das in einer geringen Menge in Kohlenwasserstoffen enthalten ist, durch einen Fest-Flüssig-Kontakt mit den flüssigen Kohlenwasserstoffen nahezu vollständig entfernen und die auf der Aktivkohle geträgte Salzsäure wird kaum in die vorgesehenen Kohlenwasserstoffe desorbiert. Folglich ist die Erfindung zur Behandlung von Naphtha und Intermediaten von Ölprodukten oder petrochemischen Produkten geeignet.

[0046] Die Erfindung wird nachstehend durch Beispiele weiter beschrieben.

[0047] Kokosnusschalen wurden zu einer kohlenstoffhaltigen Substanz carbonisiert und dann auf 4 bis 10 Mesh (Teilchengröße im Bereich von 1,7 mm bis 4,75 mm) zerkleinert und als Ausgangsmaterial zur Herstellung des Aktivkohlegrundmaterials in Teilchenform verwendet. Dieses carbonisierte Material wurde durch ein Verbrennungsgas von verflüssigtem Erdölbegleitgas (Gaszusammensetzung: 70 % Stickstoff, 0,2 % Sauerstoff, 19,8 % Kohlendioxid, 10 % Wasserdampf) bei 900°C aktiviert und in dem gleichen Gas auf weniger als 300°C gekühlt. Die Aktivkohle wurde zu einer Teilchengröße von 10 bis 32 Mesh (Teilchengröße im Bereich von 0,5 mm bis 1,7 mm) zerkleinert. Die so erhaltene Aktivkohle wies eine Aschekomponente (Rückstand nach einer intensiven Verbrennung) von 2,5 Gew.-% auf.

[0048] Die in der vorstehenden Weise erhaltenen Aktivkohleteilchen wurden mittels Vakuum von der Luft befreit und bezüglich der Adsorptionsisotherme in Stickstoffgas mit dem Gerät BEL SORP (Typ 28 SA, JAPAN BEL INC.) gemessen und daraus wurden das Mikroporengeamtvolumen und die Radiusverteilung der Mikroporen berechnet. Das Mikroporengeamtvolumen betrug 279 ml/g und der Anteil des Mikroporenvolumens mit Radien von weniger als 0,8 nm betrug 43 %. D.h., das Mikroporenvolumen betrug 120 ml/g. Wie es vorstehend angegeben worden ist, wird das Mikroporenvolumen immer durch Umrechnen von der adsorbierten Stickstoffgasmenge in das Volumen unter Standardbedingungen angegeben. Wenn es auf das Volumen von flüssigem Stickstoff umgerechnet wird, beträgt das Mikroporengeamtvolumen 0,434 ml/g und das Mikroporenvolumen mit Radien von weniger als 0,8 nm beträgt 0,187 ml/g.

[0049] Dann wurden die Aktivkohleteilchen 1,5 Stunden bei Raumtemperatur in eine 1 N-Salzsäurelösung eingetaucht und dann mit destilliertem Wasser gewaschen und 12 Stunden bei 110°C getrocknet, worauf mit Leichtbenzin (C_6 - C_9 -Kohlenwasserstoffe) gewaschen wurde.

[0050] Die Quecksilberadsorption wurde bei verschiedenen Quecksilberkonzentrationen durch Inkontaktbringen der Aktivkohle, die Salzsäure trägt, mit dem Leichtbenzin, das Quecksilber und Quecksilberverbindungen enthält, gemessen, wobei das organische Quecksilber 20 % des in dem Leichtbenzin enthaltenen Gesamtquecksilbers ausmacht. Das Adsorptionsmittel, nämlich die so hergestellte Aktivkohle (10 g), wurde unter schwachem Rühren in das Leichtbenzin eingetaucht und nach 2 Stunden wurde die Quecksilberrestkonzentration in dem Naphtha und die Quecksilberadsorption durch die Aktivkohle gemessen. Die Quecksilberadsorptionsleistung wurde durch Messen des durch die Aktivkohle adsorbier-

ten Quecksilbers bei Naphtha-Quecksilberkonzentrationen von 100, 10 bzw. 1 µg/kg bewertet. Eine quantitative Bestimmung von Quecksilber wurde mittels Atomadsorptionsanalyse durchgeführt.

[0051] Die Tabelle 1 zeigt die Beschreibung der Aktivkohle, die Salzsäure trägt, und das Ergebnis der Quecksilberadsorption. Unter den Bedingungen, von denen angenommen wurde, dass sie nahe am Gleichgewicht lagen, betrug das adsorbierte Quecksilber 0,95 bzw. 0,38 mg/g für eine Quecksilberkonzentration von 100 bzw. 1 µg/kg. Dieses Ergebnis zeigt, dass die vorliegende Aktivkohle eine überlegene Quecksilberadsorption aufweist. Ferner wurde in dem verwendeten Naphtha nach der Adsorption kein organisches Quecksilber gefunden, d.h. das gesamte organische Quecksilber wurde durch die verwendete Aktivkohle adsorbiert.

[0052] Anmerkung: In der Tabelle wird die Adsorption von organischem Quecksilber wie folgt bewertet: O ist gut, × ist Versagen; und die Quecksilbergesamtadsorption wird wie folgt bewertet: ⊖ ist überlegen, O ist gut, Δ ist verwendbar, × ist Versagen.

Tabelle 1

| | Material der Aktivkohle | Aktivierungs-gas (Vol.-%) H ₂ O:CO ₂ :N ₂ :O ₂ | Mikroporen-gesamtvolumen (m ³ /g) | Mikroporen mit Radien von weniger als 0,8 nm | | Auf der Aktivkohle geträgte Substanz | Quecksilber-gehalt in Naphtha (10 µg/kg) | Quecksilber-gehalt in Naphtha (1 µg/kg) | Adsorptions-vermögen für organisches Quecksilber | in Naphtha gelöste Substanz (mg/kg) | Gesamt-adsorptions-leistung |
|-------------|-------------------------|---|--|--|-------------|--------------------------------------|--|---|--|-------------------------------------|-----------------------------|
| | | | | Volumen-anteil (%) | Radius (nm) | | | | | | |
| Beispiel 1 | Kokosnuss-schale | 10:19,8:70:0,2 | 279 | 43 | 120 | HCl | 0,95 | 0,64 | 0,38 | O | ⊖ |
| Beispiel 2 | Kokosnuss-schale | 30:19,8:50:0,2 | 282 | 38 | 107 | HCl | 0,73 | 0,51 | 0,28 | O | ⊖ |
| Beispiel 3 | Kokosnuss-schale | 45:19,8:35:0,2 | 284 | 25 | 71 | HCl | 0,55 | 0,41 | 0,19 | O | ⊖ |
| Beispiel 4 | Kokosnuss-schale | 55:19,8:25:0,2 | 280 | 15 | 42 | HCl | 0,31 | 0,19 | 0,08 | O | ⊖ |
| Beispiel 5 | Kokosnuss-schale | 65:19,8:15:0,2 | 275 | 8 | 22 | HCl | 0,20 | 0,08 | 0,04 | O | ⊖ |
| Vgl.-Bsp. 1 | Kokosnuss-schale | 10:19,8:70:0,2 | 279 | 43 | 120 | - | 0,14 | 0,03 | 0,01 | × | - |
| | | | | | | | | | | - | × |

Beispiele 2 bis 5

[0053] Bei dem hier eingesetzten Aktivierungsverfahren wurden Aktivierungsgase mit unterschiedlichem Wasserdampfgehalt eingesetzt: 30 % (Beispiel 2), 45 % (Beispiel 3), 55 % (Beispiel 4), 65 % (Beispiel 5). Ansonsten entsprachen alle Bedingungen denjenigen von Beispiel 1 und auf diese Weise wurde die Aktivkohle hergestellt und dem Schritt des Aufbringens der Salzsäure unterworfen und mit destilliertem Wasser und Leichtbenzin gewaschen. Auf diese Weise wurden Adsorptionsmittel, bei denen Aktivkohle Salzsäure trägt, erhalten, und mit diesen wurde der gleiche Quecksilberadsorptionstest durchgeführt, wie er im Beispiel 1 beschrieben ist.

[0054] Die Tabelle 1 zeigt die Beschreibung der Aktivkohle, die Salzsäure trägt, und das Ergebnis der Quecksilberadsorption. Das Ergebnis zeigt, dass der Wasserdampfgehalt in dem Aktivierungsgas mit einer Abnahme des Mikroporenvolumens der Mikroporen mit Radien von weniger als 0,8 nm und dessen Anteil am Mikroporengesamtvolumen zunimmt. Bezuglich der Quecksilberadsorption adsorbiert jedes Adsorptionsmittel Quecksilber, wobei die adsorbierte Menge mit einer Abnahme des Volumens der Mikroporen mit Radien von weniger als 0,8 nm abnimmt.

Vergleichsbeispiel 1

[0055] Das Adsorptionsmittel, das aus der Aktivkohle zusammengesetzt ist, die im Beispiel 1 hergestellt worden ist und keine geträgerte Substanz aufwies, wurde zum Testen der Quecksilberadsorption eingesetzt. Das Ergebnis ist in der Tabelle 1 gezeigt, wobei der pH-Wert der in destilliertes Wasser eingetauchten verwendeten Aktivkohle 8,8 betrug.

[0056] Ferner ist die adsorbierte Quecksilbermenge verglichen mit dem Beispiel 1 übermäßig niedrig. Die in den Beispielen 2 bis 5 eingesetzten Adsorptionsmittel weisen verglichen mit dem im Vergleichsbeispiel 1 eingesetzten Adsorptionsmittel ein kleineres Volumen der Mikroporen mit Radien von weniger als 0,8 nm auf, jedoch ist die Quecksilberadsorption im Vergleichsbeispiel 1 geringer als diejenige der Beispiele 2 bis 5. Dies zeigt, dass das Aufbringen der Salzsäure einen starken Effekt auf die Quecksilberadsorption aufweist.

Beispiele 6 und 7

[0057] Dabei wurde das gleiche kohlenstoffhaltige Material wie im Beispiel 1 verwendet, um das Aktivkohlegrundmaterial herzustellen, wobei bei dem Aktivierungsverfahren verschiedene Bedingungen eingesetzt wurden. D.h., das Beispiel 7 wurde einer mildeeren oder geringeren Aktivierung unterworfen, um das Aktivkohlegrundmaterial mit einem Mikroporenvolumen von 82 ml/g mit Radien von weniger als 0,8 nm

bereitzustellen. Das Beispiel 6 wurde einer stärkeren oder höheren Aktivierung unterworfen, um das Aktivkohlegrundmaterial mit einem Mikroporenvolumen von 108 ml/g mit Radien von weniger als 0,8 nm bereitzustellen. Die anschließend durchgeführten Schritte waren das Aufbringen von Salzsäure und Waschen, und Trocknen zum Fertigstellen der Aktivkohle, die Salzsäure trägt, und der Quecksilberadsorptionstest wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 durchgeführt.

[0058] Die Beschreibung der Aktivkohlen, die Salzsäure tragen, und das Ergebnis der Quecksilberadsorption sind in der Tabelle 2 gezeigt. Im Beispiel 7 wurde eine geringere Aktivierung als im Beispiel 1 eingesetzt, wobei die Aktivkohle von Beispiel 7 ein Mikroporengesamtvolumen von 117 ml/g aufwies und der Anteil des Mikroporenvolumens mit Radien von weniger als 0,8 mm auf 70 % erhöht war und 82 ml/g betrug. Im Beispiel 6 wurde eine höhere Aktivierung als im Beispiel 1 eingesetzt, wobei die Aktivkohle von Beispiel 6 ein Mikroporengesamtvolumen von 327 ml/g aufwies und der Anteil des Mikroporenvolumens mit Radien von weniger als 0,8 mm auf 33 % vermindert war und 108 ml/g betrug. Es sollte beachtet werden, dass dieser Wert niedriger ist als derjenige im Beispiel 1.

| Material der Aktivkohle | Aktivierungs-gas (Vol. %) | Mikroporen-gesamtvolumen (ml/g) | Mikroporen mit Radien von weniger als 0,8 nm Volumen-anteil (%) | Volumen (ml/g) | Auf der Aktivkohle geprägte Substanz | | Quecksilber-gehalt in Naphtha (100 µg/kg) | Quecksilber-gehalt in Naphtha (1 µg/kg) | Quecksilber-gehalt in Naphtha (1 µg/kg) | Gesamt-adsorptions-leistung |
|-------------------------|---------------------------|---------------------------------|---|----------------|---|-------------------------------------|---|---|---|-----------------------------|
| | | | | | Adsorptions-vermögen für organi-sches Quecksilber | In Naphtha gelöste Substanz (mg/kg) | | | | |
| Beispiel 6 | Kokosnuss-schale | 10:19,8:70:0,2 | 327 | 33 | 108 | HCl | 0,83 | 0,58 | 0,33 | ⊕ |
| Beispiel 7 | Kokosnuss-schale | 10:19,8:70:0,2 | 117 | 70 | 82 | HCl | 0,31 | 0,15 | 0,09 | ○ |
| Beispiel 8 | Phenolharz | 10:19,8:70:0,2 | 564 | 25 | 141 | HCl | 0,55 | 0,35 | 0,22 | ○ |
| Beispiel 9 | Phenolharz | 45:19,8:35:0,2 | 562 | 8 | 45 | HCl | 0,25 | 0,15 | 0,09 | ○ |
| Beispiel 10 | Phenolharz-fasern | 30:19,8:50:0,2 | 329 | 45 | 148 | HCl | 1,53 | 1,10 | 0,82 | △ |

[0059] Ferner wird die Quecksilberadsorptionsmenge im Beispiel 7 als gut bewertet und die Quecksilbe-

radSORPTIONSMENGE im Beispiel 6 ist überlegen, wobei in jedem Beispiel nach der Adsorption kein organisches Quecksilber im Naphtha gefunden wurde.

Beispiele 8 bis 10

[0060] Als kohlenstoffhaltiges Material, das zu der Aktivkohle führte, wurden carbonisierte Teilchen eines Phenolharzes (Beispiele 8 und 9) und carbonisierte Fasern eines Phenolharzes (Beispiel 10) eingesetzt, um das Aktivkohlegrundmaterial herzustellen, und die Schritte des Aufbringens der Salzsäure, des Waschens und des Trocknens wurden durchgeführt, um die Aktivkohle, die Salzsäure trägt, fertigzustellen, und dann wurde der Quecksilberadsorptions-test in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 durchgeführt.

[0061] Die Tabelle 2 zeigt die Beschreibung der Aktivkohle, die Salzsäure trägt, und das Ergebnis des Quecksilberadsorptionstests. Das im Beispiel 10 aus einem faserförmigen Phenolharz hergestellte Adsorptionsmittel wies ein sehr großes Mikroporenvolume von 148 ml/g mit Radien von weniger als 8 Å auf, und die Quecksilberadsorptionsmengen betragen 1,53 bzw. 0,82 mg/g für Quecksilberkonzentrationen in Leichtbenzin von 100 bzw. 1 µg/kg. Folglich wurde ein hervorragendes Ergebnis erhalten.

Vergleichsbeispiel 2

| Material der Aktivkohle | Aktivierungs-gas (Vol.-%) H ₂ O:CO ₂ :N ₂ :O ₂ | Mikroporen- gesamtvolumen (ml/g) | Mikroporen mit Radien von weniger als 0,8 nm | | Auf der Aktivkohle geträgte Substanz | Adsorptionsmittel (mg/g) | Quecksilbergehalt in Naphtha (100 µg/kg) | Quecksilbergehalt in Naphtha (10 µg/kg) | Quecksilbergehalt in Naphtha (1 µg/kg) | Gesamt-adsorptionsleistung |
|-------------------------|---|-------------------------------------|--|----------------|--------------------------------------|--------------------------|--|---|--|----------------------------|
| | | | Volumen-anteil (%) | Volumen (ml/g) | | | | | | |
| Vgl.-Bsp. 2 | Kokosnuss-schale | 10:19,8:70:0,2 | 279 | 43 | 120 | Schwefel | 0,58 | 0,15 | 0,08 | O |
| | | | | | | Schwefel | x | | | |

[0062] Schwefel-tragende Adsorptionsmittel wurden verglichen. 100 g teilchenförmige Aktivkohle, die im Beispiel 1 erhalten worden ist, wurden mit Schwefelpulver (1 g) gemischt und erhitzt, um ein Adsorptionsmittel herzustellen, das Schwefel in einer Menge von 1 % trägt und das dem Quecksilberadsorptions-test in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 unterworfen wurde. Die Tabelle 3 zeigt die Beschreibung des Adsorptionsmittels, das Schwefel trägt, und das Ergebnis des Quecksilberadsorptionstests.

[0063] Dieses Adsorptionsmittel, das Schwefel trägt, zeigt eine recht gute Quecksilberadsorption, jedoch ein starkes Lösen von Schwefel in Naphtha, wie es in der Tabelle 3 gezeigt ist. Demgemäß kommt dieses Adsorptionsmittel im Hinblick auf mögliche Schwierigkeiten oder eine mögliche Schädigung von Katalysatoren, die in einem Ölverarbeitungsverfahren verwendet werden, für ein Quecksilberentfernungsmittel für Naphtha nicht in Frage.

Beispiel 14

[0064] Dieses Beispiel veranschaulicht einen Prototypenbetrieb in der Praxis. Eine Menge von Teilchen aus Aktivkohle in der Form von 10 bis 32 Mesh, die Salzsäure trägt und gemäß Beispiel 1 hergestellt worden ist, wurde in einen Adsorptionsturm (Durchmesser: 25,4 cm, Höhe: 1 m) gepackt und Leichtbenzin, das 7 µg/kg Quecksilber enthielt, wurde mit einer Flussrate [LV-Wert (Lineargeschwindigkeit): 0,25 m/min] strömen gelassen oder durchgeleitet. Das Analyseergebnis zeigte, dass das aus dem Turm abgegebene Leichtbenzin nahezu vollständig frei von Quecksilber, einschließlich organischem Quecksilber, war. Ferner betrug die Menge an Chlorionen, die in Naphtha gelöst waren, weniger als 0,1 mg/kg oder lag auf einem Spurenniveau. D.h., es wurde kaum ein Lösen von Chlorionen gefunden.

Patentansprüche

1. Adsorptionsmittel, welches zum Adsorbieren von Quecksilber oder Quecksilberverbindungen verwendet wird, das/die in flüssigen Kohlenwasserstoffen in flüssiger Phase enthalten ist/sind, wobei das Adsorptionsmittel Aktivkohle, die nur Salzsäure trägt, umfaßt, wobei die Aktivkohle mehr als 80 ml/g Microporenvolumen mit Radien von weniger als 0,8 nm aufweist.

2. Adsorptionsmittel, welches zum Adsorbieren von Quecksilber oder Quecksilberverbindungen verwendet wird, das/die in flüssigen Kohlenwasserstoffen in flüssiger Phase enthalten ist/sind, wie in Anspruch 1 definiert, wobei das Adsorptionsmittel Aktivkohle, die nur Salzsäure trägt, umfaßt, wobei die Aktivkohle durch Aktivieren eines kohlenstoffhaltigen

Materials in einer Atmosphäre, die weniger als 30 Vol.-% Wasserdampf enthält, und anschließendes Kühlen in der gleichen Atmosphäre auf weniger als 300°C hergestellt ist oder wobei die Aktivkohle durch Wärmebehandlung von Aktivkohle, die durch ein übliches Verfahren hergestellt wurde, bei einer Temperatur von über 500°C in einer Gaszusammensetzung, umfassend Stickstoffgas und/oder Kohlendioxidgas, die Sauerstoff und Wasserdampf in weniger als 1 bis 2% enthält, und anschließendes Kühlen in der gleichen Atmosphäre auf weniger als 300°C hergestellt ist.

3. Verfahren zum Entfernen von Quecksilber oder Quecksilberverbindungen aus flüssigen Kohlenwasserstoffen, umfassend das Kontaktieren des Adsorptionsmittels, wie in Anspruch 1 oder Anspruch 2 beansprucht, mit Quecksilber oder Quecksilberverbindungen, das/die in der flüssigen Phase enthalten ist/sind.

4. Verfahren zum Entfernen von Quecksilber oder Quecksilberverbindungen aus flüssigen Kohlenwasserstoffen, wie in Anspruch 3 definiert, wobei die flüssigen Kohlenwasserstoffe Naphtha oder Intermediate petrochemischer Produkte sind.

5. Verwendung eines Adsorptionsmittels, umfassend Aktivkohle, welche Salzsäure trägt, wobei die Aktivkohle mehr als 80 ml/g Microporenvolumen mit Radien von weniger als 0,8 nm aufweist, zum Adsorbieren von Quecksilber oder Quecksilberverbindungen in flüssigen Kohlenwasserstoffen in flüssiger Phase, wobei die flüssigen Kohlenwasserstoffe vorzugsweise Naphtha oder Intermediate petrochemischer Produkte sind.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen