

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **020212**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2014.09.30

(51) Int. Cl. **B01J 20/02** (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)
C10G 25/00 (2006.01)

(21) Номер заявки
201070963

(22) Дата подачи заявки
2009.01.29

(54) **АБСОРБЕНТ**

(31) **0802828.4**

(56) EP-A-0484233

(32) **2008.02.15**

US-A-4094777

(33) **GB**

EP-A-0487370

(43) **2011.02.28**

EP-A-0628337

(86) **PCT/GB2009/050085**

US-A1-2006148642

(87) **WO 2009/101429 2009.08.20**

US-A-4909926

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ДЖОНСОН МЭТТИ ПЛС (GB)

(72) Изобретатель:
**Каузинз Мэттью Джон, Янг
Кристофер Джон, Логан Роберт (GB)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к абсорбенту для удаления ртути, мышьяка или сурьмы из потока текучей среды, содержащему 5-50 мас.% сульфидированного соединения меди в виде частиц и 30-90 мас.% материала-носителя в виде частиц, выбранного из оксида алюминия, гидратированного оксида алюминия, оксида титана, оксида циркония, диоксида кремния или алюмосиликата или смеси двух или более этих материалов, связанных вместе посредством 5-20 мас.% одного или нескольких связующих веществ, содержащих первое связующее вещество и второе связующее вещество, где первое связующее вещество является цементным связующим и второе связующее вещество является связующим веществом, содержащим частицы с соотношением геометрических размеров >2 и представляющим собой глину, и где содержание в абсорбенте сульфида металла, иного, чем сульфид меди, составляет ≤5 мас.%. Также изобретение относится к способу получения абсорбента и предшественнику абсорбента.

B1

020212

020212

B1

Данное изобретение относится к абсорбентам и, в частности, к абсорбентам на основе сульфида металла, подходящим для захватывания ртути и/или мышьяка и сурьмы из потоков текучей среды.

Ртуть обнаруживается в небольших количествах в потоках текучей среды, таких как газообразные углеводороды или другие газы и жидкостных потоках. Мышьяк и сурьма также могут находиться в небольших количествах в потоках углеводородов. Ртуть, помимо ее токсичности, может вызывать отказы алюминиевых теплообменников и другого технологического оборудования. Поэтому имеется потребность в эффективном удалении этих металлов из потоков текучей среды, предпочтительно как можно раньше в технологической схеме.

Известны материалы удаления ртути на базе сульфида меди. Патент США 4094777 раскрывает применение предварительно сульфидированного абсорбента, содержащего сульфид меди для абсорбции ртути из потока природного газа, содержащего ртуть. Предварительно сульфидированный абсорбент готовят формированием предшественника, содержащего основной карбонат меди и огнеупорное цементное связующее вещество, и последующим приведением предшественника с газообразным потоком, содержащим соединение серы, например сероводород, с тем, чтобы сульфидировать соединение меди. Предварительно сульфидированный абсорбент затем применяют, чтобы удалить ртуть из потока природного газа.

Патент EP 0480603 описывает процесс для удаления ртути из потока, в котором абсорбент, содержащий сульфид меди, готовят на месте, предпочтительно посредством ртутисодержащего потока, также содержащего соединение серы, посредством чего сопутствующим образом готовится абсорбент ртути и абсорбируется ртуть, таким образом, что образование неэффективно, и устраняются нежелательные металлические соединения, например сульфаты металла, образующиеся окислением сульфидов металла. В примерах используются материалы на базе сульфида меди и цинка. Однако не все газовые потоки, содержащие ртуть, также содержат соединения серы.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что присутствие сульфатов металла, таких как сульфат цинка, образованных окислением сульфидов металла, иных, чем сульфид меди, может вызывать агломерацию абсорбента вследствие растворения и повторного осаждения сульфата металла под действием воды, присутствующей в потоке текучей среды. Повторное осаждение при применении может уменьшать способность к захватыванию ртути вследствие потерь в площади поверхности реакционноспособного сульфида меди. Агломерация может вызывать неприемлемое увеличение перепада давления и может затруднять выпуск абсорбента из абсорбционного резервуара и увеличивать его продолжительность. Это может вызывать определенную проблему, когда очистка требуется в качестве части процесса извлечения углеводородов в прибрежной зоне или когда требуется очистка влажных газовых потоков, таких как регенерационные газы из узлов дегидратации или потоки влажного диоксида углерода.

Соответственно, изобретение предоставляет композицию абсорбента, подходящую для удаления ртути, мышьяка или сурьмы из потока текучей среды, содержащую 5-50 мас.% сульфидированного соединения меди в виде частиц, 30-90 мас.% материала-носителя в виде частиц, и остаточного одного или нескольких связующих веществ, в которой содержание сульфида металла в абсорбенте, иного, чем сульфид меди, составляет ≤ 5 мас.%.

Изобретение также предоставляет способ получения абсорбента, содержащий следующие стадии:

- i) образование композиции, содержащей соединение меди в виде частиц, способное к образованию сульфида меди, материал-носитель в виде частиц и одно или несколько связующих веществ,
- ii) формование композиции с образованием предшественник абсорбента,
- iii) сушка предшественника абсорбента, и
- iv) сульфидирование предшественника с образованием абсорбента.

Изобретение также предоставляет способ удаления ртути, мышьяка или сурьмы, включающий контактирование технологической текучей среды, содержащей ртуть, мышьяк или сурьму, с абсорбентом.

Абсорбент содержит 5-50 мас.% сульфидированного соединения меди в виде частиц. Поэтому сульфидированное соединение меди содержит сульфид меди. Предпочтительно >90 мас.% меди сульфидировано, предпочтительно >95 мас.%. Абсорбенты, используемые в данном изобретении, предпочтительно содержат медь в количестве 10-45 мас.% (в расчете на оксид, CuO), более предпочтительно 15-30 мас.% Cu (в расчете на оксид) в сульфидированной композиции.

Соединением меди, применимым для использования в абсорбенте, является соединение, которое может быть легко сульфидировано, такое как оксид, гидроксид и/или основной карбонат меди. Может быть использовано одно или несколько соединений меди, способных к сульфидированию. Особенно подходящим соединением меди является основной карбонат меди (т.е. гидроксикарбонат меди). Предпочтительно соединение меди, используемое, чтобы образовать абсорбент, предварительно сушится. Соединения меди находятся в виде частиц и желательны в форме порошков, предпочтительно со средним, т.е. D_{50} , размером частиц в интервале 10-100 мкм.

В отличие от вышеупомянутого патента США US4094777, абсорбенты по данному изобретению содержат 30-90 мас.% материала-носителя в виде частиц. Материал-носитель предоставляет средство для адаптации физических свойств абсорбента к виду применения. Соответственно, площадь поверхности, пористость и прочность на раздавливание абсорбента могут быть подходящим образом приспособлены к

его применению. Кроме того, присутствие частиц носителя может увеличить прочность и срок службы композиции абсорбента посредством действия в качестве разбавителя. Композиция абсорбента в таком случае лучше поддерживает свою физическую целостность во время процесса сульфидирования, которое вызывает объемное изменение соединения меди при образовании сульфида меди. Материалы-носители являются предпочтительно оксидными материалами, такими как оксиды алюминия, оксиды титана, оксиды циркония, оксидами кремния и алюмосиликатами или смесями двух или более этих оксидов. Гидроксиды могут также быть применены, например, тригидрат оксида алюминия или бемит. Особенно подходящими носителями являются переходные оксиды алюминия, такие как гамма-, тета- и дельта-оксид алюминия, и гидратированные оксиды алюминия. Носитель может присутствовать в количестве 30-90 мас.%, предпочтительно 50-80 мас.% (в расчете на сульфидированную композицию). Материалы-носители предпочтительно находятся в форме порошков с размером частиц <100 мкм, предпочтительно 5-65 мкм.

В данном изобретении общее содержание абсорбента на базе сульфида металла, иного, чем сульфид меди, составляет менее 5 мас.%. Это обусловлено тем, чтобы соответствующие водорастворимые сульфаты металла, образуемые при достаточно низких уровнях, не вызывали проблему с нежелательными повторным осаждением и агломерацией. Предпочтительно общее содержание сульфида металла, иного, чем сульфид меди, составляет ≤ 1 мас.%, более предпочтительно $\leq 0,5$ мас.%, еще более предпочтительно $\leq 0,1$ мас.%. Загрязняющий сульфид металла может быть одним или несколькими сульфидами из сульфида цинка, сульфида железа, сульфида никеля, сульфида хрома и сульфида марганца. Они могут быть введены посредством загрязняющего соединения меди, материала-носителя или связующих веществ. Соответственно, низкий уровень содержания загрязняющего сульфида металла, требующийся в данном изобретении, может быть достигнут посредством выбора высокочистых соединения меди, носителя и связующего материала и посредством исключения загрязняющих соединений металла из композиции. Соединения меди, например гидроксикарбонаты меди, часто содержат небольшие количества цинка. Поэтому предпочтительно, чтобы содержание в них цинка составляло <0,5 мас.% (в расчете на оксид ZnO), более предпочтительно <0,2 мас.% (в расчете на оксид).

Следует понимать, что сульфидированное соединение меди может быть склонно к образованию сульфата меди, однако мы нашли, что это менее важно, чем образование и присутствие других сульфатов металла, в частности сульфата цинка, который имеет значительно более высокую растворимость в воде, чем сульфат меди, при типичных условиях удаления ртути.

Композиция абсорбента содержит одно или несколько связующих веществ, составляющих остальную часть абсорбента. Предпочтительно общее количество одного или нескольких связующих веществ находится в интервале 2-20 мас.% (в расчете на сульфидированную композицию). Предпочтительные связующие вещества включают цементные материалы, включая кальциево-алюминатные цементы и родственные материалы, такие как глиноземистый цемент. Цементные связующие вещества реагируют с водой, чтобы образовать стабильные гидраты, которые взаимно связывают соединение меди в виде частиц и частицы носителя друг с другом с образованием прочной композиции.

Абсорбирующие материалы могут подвергаться значительным физико-химическим изменениям при обработке соединениями серы, чтобы образовать активную фазу сульфида меди, известную как эффективную для удаления ртути, мышьяка или сурьмы. Физико-химическое изменение, даже если включены материалы-носители, может приводить к снижению прочности на раздавливание и увеличенной подверженности истиранию, особенно в случае материалов с высоким содержанием сульфидом металла. Поэтому желательно увеличивать прочность на раздавливание при одновременном поддержании устойчивости к истиранию. Мы нашли, что комбинация связующих веществ и материала-носителя в абсорбенте решает эту проблему. Кроме того, посредством использования двух связующих веществ мы нашли, что количество материала-носителя может быть увеличено по сравнению материалами известного уровня техники без ухудшения скорости абсорбции ртути, прочности или устойчивости к истиранию.

Соответственно, в предпочтительном варианте осуществления композиция абсорбента содержит первое связующее вещество и второе связующее вещество, при этом первое связующее вещество является цементным связующим веществом, а второе связующее вещество является связующим веществом с соотношением геометрических размеров >2.

Первое связующее вещество предпочтительно является цементным связующим веществом, в частности кальциево-алюминатным цементом. В понятие кальциево-алюминатного цемента мы включаем такие кальциево-алюминатные соединения, как моноалюминат кальция ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), трехкальциевый алюминат ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), пентакальциевый триалюминат ($5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$), трехкальциевый пентаалюминат ($3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$), додекакальциевый гептаалюминат ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) и высокоглиноземистые цементы, которые могут содержать оксид алюминия в смеси, в растворенном виде или в комбинации с такими кальциево-алюминатными соединениями. Например, широко известный коммерческий цемент имеет состав, соответствующий примерно 18 мас.% оксида кальция, 79 мас.% оксида алюминия и 3 мас.% воды и других оксидов. Другой подходящий коммерчески доступный кальциево-алюминатный цемент имеет состав, соответствующий примерно 40 мас.% оксида кальция, примерно 37 мас.% оксида алюминия, при-

мерно 6 мас.% кремнезема и примерно 20% других оксидов.

Второе связующее вещество предпочтительно является связующим веществом с соотношением геометрических размеров >2 . Под термином "соотношение геометрических размеров" мы понимаем то, что соотношение между максимальным размером и минимальным размером частиц составляет >2 . Частицы могут, соответственно, иметь форму пластин, длина и ширина которых по меньшей мере в два раза больше их толщины. В качестве варианта и предпочтительно, частицы являются игольчатыми, и их средняя длина по меньшей мере в два раза, предпочтительно по меньшей мере в 2,5 раза, больше ширины, например, они имеют форму стержня, размеры которого в поперечном сечении, т.е., их ширина и толщина, примерно равны, или форму "планки", толщина которой несколько меньше ширины. Подходящие связующие вещества с соотношением геометрических размеров представляют собой глины, такие как алюмосиликатные глины, предпочтительно глина на базе силиката алюминия-магния, на которую обычно ссылаются как на аттапульгитовую глину. Без намерения установления связи с теорией мы полагаем, что игольчатая природа этого связующего вещества, содержащего удлиненные частицы с соотношением геометрических размеров >2 , вносит вклад в улучшение получаемых физических свойств. Мы неожиданно нашли, что комбинация этих двух видов связующего вещества в сочетании с сульфидированным соединением меди и носителем обеспечивает возможность предоставления абсорбирующих материалов высокой прочности на раздавливание и низкого истирания, которые толерантны в отношении воды, а также обеспечивают достаточно высокую скорость абсорбции ртути.

Количество первого связующего вещества может находиться в интервале от 1 до 10 мас.% в расчете на несulfидированный предшественник композиции абсорбента. Количество второго связующего вещества может находиться в интервале от 1 до 10%, предпочтительно от 2 до 5 мас.%, в расчете на несulfидированный предшественник абсорбента. Предпочтительно относительные количества связующих веществ составляют от 1:1 до 3:1 (первое связующее вещество ко второму связующему веществу).

Особенно предпочтительная композиция абсорбента содержит одно или несколько сульфидированных соединений меди в виде частиц и материал-носитель из оксида алюминия или гидратированного оксида алюминия в виде частиц, связанных вместе посредством первого и второго связующих веществ, при этом содержание цинка в абсорбенте составляет $\leq 0,1$ мас.% (в расчете на оксид).

Абсорбент может быть успешно приготовлен посредством образования композиции, содержащей соединение меди в виде частиц, способное к образованию сульфида меди, материал-носитель в виде частиц и одно или несколько связующих веществ, формования композиции, чтобы образовать предшественник абсорбента, сушки предшественника абсорбирующего материала, и сульфидирование предшественника абсорбента, чтобы образовать абсорбент. Следовательно, изобретение также включает предшественник абсорбента, содержащий соединение меди, способное к образованию сульфида меди, материала-носителя в виде частиц и одно или несколько связующих веществ, при этом содержание в предшественнике абсорбента металла, способного к сульфидированию, иного, чем медь, составляет менее 5 мас.% (в расчете на оксид).

Абсорбент, содержащий сульфидированное соединение, может быть в любой подходящей физической форме, например в виде гранул, экструдата или таблеток, так что поток, содержащий ртуть, может соприкасаться с частицами твердотельного абсорбента. Композиция абсорбента предпочтительно имеет размер частиц в интервале 1-15 мм, более предпочтительно 1-10 мм.

Предшественник абсорбента может быть в форме таблеток или шариков, образованных формованием подходящей порошковой композиции, обычно содержащей такой материал как графит или стеарат магния в качестве добавки для облегчения формования, в формах подходящего размера, например, как при обычных операциях таблетирования или гранулирования. В качестве альтернативы, формованные элементы могут быть в виде экструдатов, сформованных экструзией подходящей композиции, содержащей предшественник абсорбирующего материала и часто немного воды и/или добавки для облегчения формования, через экструзионную головку с последующей резкой материала, выпускаемого из головки на короткие кусочки. Например, экструдаты могут быть получены при использовании гранулятора для гранулирования корма для животных, при этом смесь, подлежащая гранулированию, загружается во вращающийся перфорированный цилиндр через перфорационные отверстия которого смесь выдавливается стержнем или валиком внутри цилиндра; экструдированная в результате этого смесь отрезается от поверхности вращающегося цилиндра рапельным ножом, позиционированным таким образом, чтобы получить гранулы желательной длины. В качестве альтернативы и предпочтительно абсорбент или предшественник абсорбента может быть в форме агломератов, образованных смешиванием предшественника абсорбирующего материала с небольшим количеством воды, недостаточным для образования суспензии, и последующим агломерации композиции в виде примерно сферических, однако обычно нерегулярных, гранул. Гранулированные абсорбенты с размером частиц в интервале от 2 до 5 мм являются особенно предпочтительными.

При необходимости, абсорбент или предшественник абсорбента могут быть нагреты или обработаны иным образом, чтобы ускорить схватывание цементного связующего вещества.

Различные методы формования оказывают влияние на площадь поверхности, пористость и структуру пор внутри формованных элементов, и, в свою очередь, это часто оказывает значительное влияние на

абсорбционные характеристики и на объемную плотность.

Сульфидирующий агент, используемый для сульфидирования предшественника абсорбента, может быть одним или несколькими соединениями серы, такими как сероводород, карбонилсульфид, меркаптаны и полисульфиды, или же их смеси. Предпочтительным является сероводород. Применение газовой смеси, содержащей сероводород, значительно проще и быстрее, чем применение альтернатив, таких как растворы серы или соединений серы, например полисульфидов. Газовая смесь может при необходимости содержать другие соединения серы, такие как карбонилсульфид или летучие меркаптаны. Также могут присутствовать инертные газы, такие как азот, гелий или аргон. Сульфидирующая газовая смесь предпочтительно не содержит газообразных восстановителей, таких как водород и монооксид углерода, однако они могут присутствовать, когда стадия сульфидирования выполняется при температурах ниже 150°C, особенно ниже 100°C. Сероводород предпочтительно подается к предшественнику в газовых потоках при концентрациях от 0,1 до 5 об.%. Могут быть использованы температуры сульфидирования в интервале 1-100°C, предпочтительно 5-50°C.

Стадия сульфидирования может быть выполнена для высушенного предшественника абсорбента отдельно в резервуаре для сульфидирования, через который пропускается сульфидирующий агент, или же стадия сульфидирования может быть выполнена на месте, в этом случае предшественник абсорбента размещается и подвергается сульфидированию в резервуаре, в котором он используется для абсорбирования соединений ртути.

Сульфидирование на месте может быть достигнуто при применении потока сульфидирующего агента или, когда поток, содержащий ртуть, также содержит соединения серы, потока, содержащего ртуть. Когда происходит такое сопутствующее сульфидирование и абсорбция ртути, количество присутствующего соединения серы зависит от вида используемого соединения серы и соединения металла. Обычно используется соотношение концентраций, определяемое как отношение концентрации соединения серы (в расчете на сероводород) (об./об.) к концентрации ртути (об./об.), составляет по меньшей мере единицу и предпочтительно по меньшей мере 10, так что предшественник сульфидируется достаточным образом. Если первоначальная концентрация соединения серы в подаваемом потоке должна быть ниже уровня, необходимого для установления желательного отношения соединения серы к концентрации соединения ртути, то предпочтительным является увеличение концентрации соединения серы любым подходящим способом.

В отличие от предыдущих абсорбентов, например, описанных в вышеуказанном патенте EP 0480603, абсорбент по данному изобретению предпочтительно сульфидируется предварительно. Предварительное сульфидирование позволяет избежать проблем, вызываемых изменением объема и прочности сорбента, которое может происходить на стадии сульфидирования.

Способность абсорбента к абсорбции ртути пропорциональна содержанию в нем серы. Однако абсорбенты с очень высоким содержанием сульфида меди часто не обладают необходимой прочностью и сроком службы. Кроме того, медь является дорогим металлическим компонентом. Данное изобретение предоставляет оптимизированную комбинацию содержания серы и физических свойств по сравнению с современными коммерчески доступными материалами.

Для того чтобы предоставить материалы, эффективные для процесса, которые учитывают подходящие размеры абсорбционного резервуара, предпочтительно, чтобы содержание абсорбента, выраженное в расчете на содержание серы, находилось в интервале 50 до 200 кг S/m³.

Данное изобретение может быть использовано для обработки как жидких, так и газообразных текучих сред, содержащих ртуть, мышьяк или сурьму. В одном из вариантов осуществления текучей средой является углеводородный поток. Углеводородный поток может быть потоком углеводородов от нефтеперерабатывающего завода, таким как нефть (например, содержащим углеводороды, имеющие 5 или более атомов углерода и температуру конца кипения при атмосферном давлении вплоть до 204°C), средний дистиллят или атмосферный газойль (например, имеющий интервал температур кипения при атмосферном давлении от 177 до 343°C), вакуумный газойль (например, имеющий интервал температур кипения при атмосферном давлении от 343 до 566°C), или мазут (температура кипения при атмосферном давлении выше 566°C), или же потоком углеводородов, полученным из такого сырья посредством, например, каталитического риформинга. Углеводородные потоки от нефтеперерабатывающего завода также включают потоки носителя, такого как "рецикловый газойль", как это используется в процессах каталитического крекинга в псевдооживленном слое (FCC), и углеводороды, используемые при экстракции растворителем. Углеводородный поток может также быть потоком неочищенной нефти, особенно когда неочищенная нефть является легкой, или потоком синтетического нефтяного сырья, произведенного, например, извлечением из гудрона или каменного угля. С применением способа по данному изобретению могут быть обработаны газообразные углеводороды, например природный газ или очищенные парафины или олефины. Потоки неочищенной нефти, добываемой в открытом море, и природного газа, добываемого в открытом море, в частности, могут быть обработаны абсорбентом по данному изобретению. Загрязненные топлива, такие как моторный бензин или дизельное топливо, также могут быть обработаны. В качестве альтернативы, углеводород может быть конденсатом, таким как природный газоконденсат (NGL) или сжиженный нефтяной газ (LPG), или газами, такими как метан угольного пласта, газом из

органических отходов или биогазом.

Неуглеродородные текучие среды, которые могут быть обработаны по данному изобретению, включают диоксид углерода, который может быть использован в улучшенных процессах добычи нефти или для улавливания и хранения углерода, растворители для удаления кофеина из кофе, экстракции вкусовых и ароматических веществ, экстракции растворителем угля и т.п. Текучие среды, такие как спирты (включая гликоли) и эфиры, используемые в процессах промывки или в процессах сушки (например, триэтиленгликоль, моноэтиленгликоль, Rectisol™, Purisol™ и метанол), могут быть обработаны способом по данному изобретению. Ртуть может быть также удалена из аминовых потоков, используемых в узлах для удаления кислого газа. Природные масла и жиры, такие как растительные масла и рыбий жир, могут быть обработаны способом по данному изобретению, опционально после дополнительной обработки, такой как гидрогенизация или трансэстерификация, например, чтобы получить биодизельное топливо.

Другие текучей среды, которые могут быть обработаны, включают регенерационные газы от узлов дегидратации, такие как отходящие газы от молекулярных сит или газы от регенерации гликолевых сушилок.

Исходные потоки, пригодные для обработки абсорбентами, могут также включать те, которые в своей основе содержат как ртуть, мышьяк или сурьму, так соединение серы, например потоки определенного природного газа или потоки, содержащие ртуть, мышьяк или сурьму, к которым соединение серы добавлено, чтобы повлиять на абсорбцию ртути, мышьяка или сурьмы.

Данное изобретение особенно применимо, когда текучая среда содержит воду, предпочтительно при низких уровнях в интервале от 0,02 до 1 об.%. Более высокие уровни содержания, вплоть до 5 об.%, могут быть допущены для коротких периодов времени. Абсорбенты по данному изобретению могут быть регенерированы простым образом после продолжительного воздействия воды обычной продувкой сухим газом, предпочтительно сухим инертным газом, таким как азот.

Предпочтительно абсорбция ртути проводится при температуре ниже 150°C, предпочтительно при 120°C или ниже, поскольку при таких температурах общая способность к абсорбции ртути увеличена. Температуры, такие низкие как 4°C, могут быть использованы для достижения высокого эффекта в данном изобретении. Предпочтительный температурный интервал составляет от 10 до 60°C.

Ртуть может быть в форме элементарной ртути или органического соединения двухвалентной ртути или же органического соединения одновалентной ртути. Данное изобретение является особенно эффективным в удалении элементарной ртути, хотя другие формы ртути могут быть удалены в течение коротких периодов времени. Обычно концентрация ртути в газообразном исходном потоке составляет от 0,01 до 1100 мкг/норм. м³ и более обычно находится между 10 и 600 мкг/норм. м³.

При применении абсорбирующий материал может быть размещен в абсорбционном резервуаре, и поток текучей среды, содержащей ртуть, пропускается через него. Предпочтительно абсорбент размещают в резервуаре в виде одного или нескольких неподвижных слоев в соответствии с известными методами. Может быть использовано более одного слоя, и слои могут быть одинаковыми или разными по составу. Часовая объемная скорость газа, пропускаемого через абсорбент, может находиться в обычно используемом интервале.

Изобретение далее описывается при ссылках на представленные ниже примеры и фигуры, среди которых.

Фиг. 1 представляет собой график, отображающий профили абсорбции Hg влажным и сухим предварительно сульфидированным сравнительным абсорбентом Cu/Zn/оксид алюминия, не в соответствии с данным изобретением.

Фиг. 2 представляет собой график, отображающий профили абсорбции Hg двумя сухими предварительно сульфидированными абсорбентами Cu/оксид алюминия в соответствии с данным изобретением в сравнении с коммерчески доступным предварительно сульфидированным абсорбентом на базе оксида алюминия, импрегнированного 9 мас.% Cu (в расчете на оксид), не в соответствии с данным изобретением.

Фиг. 3 представляет собой график, отображающий профили абсорбции Hg влажным предварительно сульфидированным абсорбентом Cu/оксид алюминия в соответствии с данным изобретением в сравнении с влажным коммерчески доступным предварительно сульфидированным абсорбентом на базе оксида алюминия, импрегнированного 9 мас.% Cu (в расчете на оксид).

Если не указано иное, частицы предшественника абсорбента были приготовлены методом гранулирования, в котором твердотельные компоненты объединяли с небольшим количеством воды и смешивали, чтобы образовать гранулы в смесителе Хобарта. Предшественники были сульфидированы с применением разбавленного потока сероводорода известными методами. Предшествующие материалы были переведены в полностью сульфидированное состояние при применении 1% H₂S в инертном газе-носителе (обычно N₂) при температуре и давлении окружающей среды.

Пример 1 (сравнительный).

Для того чтобы оценить проблемы, создаваемые, когда присутствует вода, 25 мл гранулированного абсорбента в виде частиц размером 1-2 мм, содержащего сульфидированные соединения меди и цинка,

носитель на базе оксида алюминия и единственное цементное связующее вещество загружали в трубчатый абсорбционный резервуар лабораторного масштаба (с внутренним диаметром 18 мм). Содержание меди в сульфидированном абсорбенте составляло 45 мас.% (в расчете на оксид) и содержание цинка составляло 22 мас.% (в расчете на оксид).

Нижний слой, составляющий 25 об.%, был получен из предварительно вымоченного абсорбента. Материал погружали в деминерализованную воду на 30 мин при температуре окружающей среды, после чего воду сливали и частицы осушали приведением в соприкосновение с фильтровальной бумагой. Оставшаяся верхняя часть слоя, составлявшая 75 об.%, была сухим материалом. Н-гексан, насыщенный элементарной ртутью до уровня примерно 1 млн^{-1} (мас./об.), пропускали в верхнем направлении через слой при температуре окружающей среды (примерно 20°C) таким образом, что текучая среда контактировала с материалом, вымоченным водой, и затем сухим материалом при часовой объемной скорости жидкости (LHSV) $7,0 \text{ ч}^{-1}$ в течение 750 ч. Образцы выходящей среды отбирали из выходной линии реактора и анализировали газовым хроматографом Hewlett Packard 6890, модифицированным PSA, чтобы контролировать уровни содержания ртути. В конце испытаний слой выпускали при разделении на 9 эквивалентных дискретных подслоев, которые анализировали на общее содержание ртути ИСР-оптическим эмиссионным спектрометром.

Профиль слоя абсорбента при загрузке на входе 25% влажного материала в сравнении с полностью сухим слоем в таком же тесте показан на фиг. 1.

Элементарная ртуть не обнаруживалась в потоке, выпускаемом из реактора, на протяжении 750 ч, в течение которых выполнялось испытание. В ходе испытаний наблюдалось образование твердотельного белого вещества на поверхности раздела между первоначально влажными гранулами и сухими гранулами. На поверхности раздела при этом также наблюдалась агломерация.

По сравнению с влажным материалом профиль сухого абсорбента является крутым, при захватывании большей части ртути, ограниченном первыми 6-10 мл объема слоя. Однако при воде, присутствующей в 25 об.% слоя на входе, захватывание ртути слоем понижается и приводит к много менее крутому профилю с расширенной реакционной зоной. Это, в конечном счете, будет приводить к более быстрому проскоку ртути через резервуар. Наблюдается также второй реакционный фронт, где захватывание ртути слоем увеличивается при примерно 48% вдоль слоя после минимума. Точка минимума при примерно 30% ниже по слою соответствует секции слоя, которая была белого цвета и была агломерирована. Еще ниже по слою захватывание ртути увеличивается.

Из этих данных может быть сделан вывод, что зона, которая была белого цвета и была агломерирована, имела пониженную способность к удалению ртути из потока жидкого углеводорода.

Когда присутствует вода, сульфиды меди и цинка преобразуются в сульфаты. При отсутствии намерений в отношении установления связи с теорией, полагают, что пониженная абсорбция ртути обусловлена комбинацией высокой растворимости сульфата цинка в воде и последующего образования из него покрытия на гранулах, обогащенных сульфидом-сульфатом меди далее вниз по слою, что приводит к снижению способности слоя к удалению ртути.

Пример 2 (сухое тестирование).

Композиции предшественника абсорбента приготавливали в грануляторе при следующих составах:

20 или 30 мас.ч. гидроксикарбоната меди, подвергнутого быстрой сушке,

80 или 70 мас.ч. тригидрата оксида алюминия,

14 мас.ч. связующих веществ, содержащих 10 мас.ч. кальциево-алюминатного цемента с содержанием CaO примерно 40 мас.% плюс 4 части аттапульгитовой глины.

Гранулы сушили при 105°C на воздухе в течение 16 ч после выдерживания в течение 2 ч при температуре окружающей среды (примерно 20°C). Интервал размеров полученных гранул составлял 1-5 мм.

Гранулированные материалы сульфидировали в лаборатории до насыщения в 1% H_2S , чтобы получить активный абсорбент.

Сульфидированные абсорбенты подвергали испытанию, как описано в примере 1, однако слои в каждом случае испытывали сухими и без предварительного вымачивания. Испытание повторяли для коммерчески доступного, предварительно сульфидированного абсорбента на базе оксида алюминия, импрегнированного 9 мас.% Cu (в расчете на оксид). Результаты представлены на фиг. 2. Результаты показывают, что обе композиции в соответствии с данным изобретением были эффективны в удалении Hg из текучей среды, и материал с более высоким содержанием Cu проявлял более крутой профиль слоя. Композиции в соответствии с данным изобретением также предоставляют более крутой профиль слоя, чем коммерчески доступный материал на базе оксида алюминия, импрегнированный Cu.

Пример 3 (влажное тестирование).

Композицию предшественника абсорбента приготавливали в грануляторе при следующем составе:

25 мас.ч. гидроксикарбоната меди, подвергнутого быстрой сушке,

75 мас.ч. тригидрата оксида алюминия,

14 мас.ч. связующих веществ, содержащих 10 мас.ч. кальциево-алюминатного цемента с содержанием CaO примерно 40 мас.% плюс 4 мас.ч. аттапульгитовой глины.

Гранулы сушили при 105°C на воздухе в течение 16 ч после выдерживания в течение 2 ч при тем-

пературе окружающей среды (примерно 20°C). Интервал размеров полученных гранул составлял 1-5 мм.

Гранулированные материалы сульфидировали в лаборатории до насыщения в 1% H₂S, чтобы получить активный абсорбент.

Сульфидированный абсорбент подвергали испытанию аналогично примеру 1, при первой части слоя, составляющей 25 об.%, предварительно вымоченной в деминерализованной воде. Испытание повторяли для коммерчески доступного, предварительно сульфидированного абсорбента на базе оксида алюминия, импрегнированного 9 мас.% Cu (в расчете на оксид), также с предварительно вымоченными первыми 25% слоя. Результаты представлены на фиг. 3.

Абсорбент в соответствии с данным изобретением не показывал признаков агломерации или изменения цвета на поверхности раздела влажный/сухой материал. Сравнительный материал на базе оксида алюминия, импрегнированного 9 мас.% Cu, хотя содержит лишь медь в качестве активного компонента, страдает от присутствия воды, и захватывание в нем ртути продолжается на протяжении примерно 72% от толщины слоя.

Серию испытаний выполняли, чтобы установить физические свойства сульфидированных абсорбентов в примерах 1 и 3 и коммерчески доступного материала с 9 мас.% Cu. Для композиции Cu/Zn примера 1 физические свойства определяли на грануляте 2-5 мм для лучшего сравнения.

i) Объемные плотности после утряски (TBD).

60 мл гранул абсорбент (размер нарезки 2-5 мм) отвешивали в пластиковый измерительный цилиндр на 100 мл. Плотность рассчитывали делением массы на объем. Цилиндр вручную утрясали, чтобы достичь постоянного объема. Плотность рассчитывали делением массы на объем после утряски (TBD).

ii) Средняя прочность на раздавливание.

Для измерения средней прочности на раздавливание (MCS) гранул абсорбента использовали прибор Engineering Systems CT-5. Прибор оснащали нагрузкой на ячейку 5 кг и калибровали. Гранулы, выбранные для тестирования, имели размер 3-4 мм, чтобы уменьшить влияние размера гранул на прочность на раздавливание. Двадцать гранул каждого абсорбента раздавливали и проводили статистический анализ.

iii) Анализ серы.

Анализ содержания серы выполняли с применением LECO SC632 посредством сжигания и последующего измерения диоксида серы в ИК диапазоне.

iv) Анализ структуры пор.

Образцы обезгаживали при 140°C в течение 1 ч продувкой азотом перед определением площади поверхности по БЭТ/изотермы.

v) Рентгенолюминесценция (XRF).

Полуколичественный анализ XRF выполняли с применением Philips Magix-Pro/Bruker SRS3400. Результаты позволяют оценить относительное содержание каждого элемента в образцах абсорбента посредством сравнения относительной интенсивности их пиков.

Результаты представлены в табл. 1. Составы материалов примеров 1 и 3 рассчитывали из теоретического баланса масс, тогда как состав импрегнированного материала определяли анализом XRF.

Таблица 1

Характеристика	Пример 1 сравнительный Cu/Zn на оксиде алюминия, гранулированным с цементным связующим веществом	Пример 3 Cu на оксиде алюминия, гранулированным со смешанным связующим веществом	Сравнительный носитель на базе на оксиде алюминия, импрегнированный 9% масс. Cu
Предшественник			
Cu (% масс. в расчете на оксид)	54	21,75	-
Zn (% масс. в расчете на оксид)	27	0,06	-
Al (% масс. в расчете на оксид)	14	72	-
Ca (% масс. в расчете на оксид)	3	4	-
Mg (% масс. в расчете на оксид)	0,00	0,43	-
Na (% масс. в расчете на оксид)	0,07	0,07	-
Сульфидированный материал			
Cu (% масс. в расчете на оксид)	47	20	11,1
Zn (% масс. в расчете на оксид)	23	0,05	0,00
Al (% масс. в расчете на оксид)	12	64	83
Ca (% масс. в расчете на оксид)	2	3	0,04
Mg (% масс. в расчете на оксид)	0,00	0,40	0,00
Na (% масс. в расчете на оксид)	0,05	0,06	0,19
Испытания для сульфидированного абсорбента			
TVD (г/см ³)	0,76	1,06	0,65
MCS (кг)	1,13	2,39	1,33
Сера (%)	21	8	6,7
Содержание серы (кг/м ³)	160	85	43,6
Площадь поверхности по БЭТ (м ² г ⁻¹)	53,6	12,3	59,2
Объем пор (см ³ г ⁻¹)	0,27	0,05	0,41
Средний диаметр пор (Å)	203	174	276

Увеличение прочности на раздавливание наблюдается для абсорбента по данному изобретению. Содержание серы также выше, чем в импрегнированном материале.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Абсорбент для удаления ртути, мышьяка или сурьмы из потока текучей среды, содержащий 5-50 мас.% сульфидированного соединения меди в виде частиц и 30-90 мас.% материала-носителя в виде частиц, выбранного из оксида алюминия, гидратированного оксида алюминия, оксида титана, оксида циркония, диоксида кремния или алюмосиликата или смеси двух или более этих материалов, связанных вместе посредством 5-20 мас.% одного или нескольких связующих веществ, содержащих первое связующее вещество и второе связующее вещество, где первое связующее вещество является цементным связую-

шим и второе связующее вещество является связующим веществом, содержащим частицы с соотношением геометрических размеров >2 и представляющим собой глину, и где содержание в абсорбенте сульфида металла, иного, чем сульфид меди, составляет ≤ 5 мас. %.

2. Абсорбент по п.1, где сульфидированное соединение меди является сульфидированным основным карбонатом меди, сульфидированным гидроксидом меди, сульфидированным оксидом меди или их смесями.

3. Абсорбент по п.1 или 2, где первое связующее вещество является кальцево-алюминатным цементным связующим.

4. Абсорбент по любому из пп.1-3, где второе связующее вещество является алюмосиликатной глиной.

5. Абсорбент по любому из пп.1-4, где второе связующее вещество является аттапульгитовой глиной.

6. Абсорбент по любому из пп.1-5, где отношение первого связующего вещества ко второму связующему веществу составляет от 1:1 до 3:1.

7. Абсорбент по любому из пп.1-6, где общее содержание сульфида металла, иного, чем сульфид меди, составляет ≤ 1 мас. %, более предпочтительно $\leq 0,5$ мас. %, еще более предпочтительно $\leq 0,1$ мас. %.

8. Абсорбент по любому из пп.1-7, где содержание абсорбента, выраженное в расчете на содержание серы, находится в интервале от 50 до 200 кг S/м³.

9. Способ получения абсорбента по любому из пп.1-8, включающий следующие стадии:

i) образование композиции, содержащей соединение меди в виде частиц, способное к образованию сульфида меди, материал-носитель в виде частиц, выбранный из оксида алюминия, гидратированного оксида алюминия, оксида титана, оксида циркония, диоксида кремния или алюмосиликата или смеси двух или более этих материалов, и связующие вещества, содержащие первое связующее вещество и второе связующее вещество, в которой первое связующее вещество является цементным связующим и второе связующее вещество является связующим веществом, содержащим частицы с соотношением геометрических размеров >2 и представляющим собой глину,

ii) формование композиции с образованием предшественника абсорбента,

iii) сушка предшественника абсорбента, и

iv) сульфидирование предшественника с образованием абсорбента.

10. Способ по п.9, в котором стадию сульфидирования осуществляют взаимодействием соединения серы, выбранного из сероводорода, карбонилсульфида, меркаптанов и полисульфидов, с соединением металла, способным к образованию сульфида металла, в высушенном предшественнике абсорбента.

11. Способ по п.9 или 10, в котором стадию сульфидирования высушенного предшественника абсорбента выполняют отдельно в резервуаре для сульфидирования, через который пропускается сульфидирующий агент, или выполняют на месте в резервуаре, в котором абсорбент используют для абсорбирования соединений ртути с использованием потока сульфидирующего агента или потока, содержащего ртуть, который также содержит соединения серы.

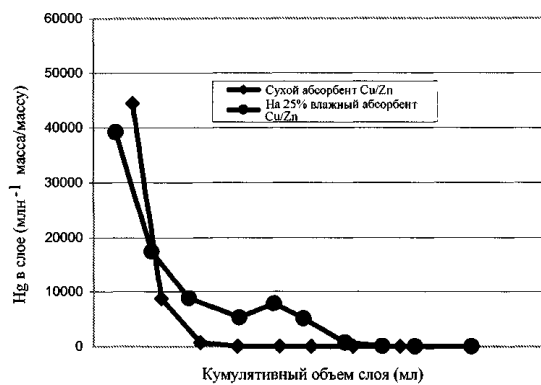
12. Способ удаления ртути, мышьяка или сурьмы из технологической текучей среды, включающий контактирование текучей среды с абсорбентом по любому из пп.1-8 или с абсорбентом, полученным способом по любому из пп.9-11.

13. Способ удаления ртути по п.12, в котором текучая среда, содержащая ртуть, содержит воду в количестве от 0,02 до 5 об. %.

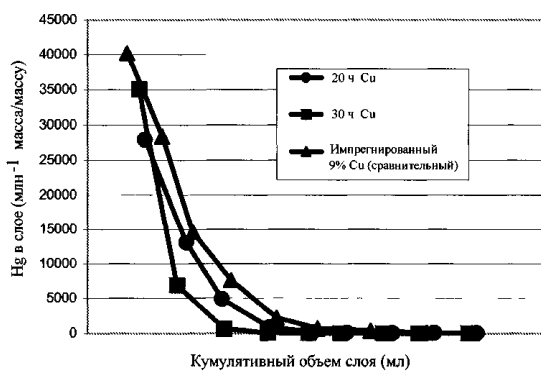
14. Способ удаления ртути по п.12 или 13, в котором текучая среда является углеводородным потоком.

15. Способ удаления ртути по п.13 или 14, в котором текучая среда является потоком углеводородов, добытых в прибрежной зоне, или регенерационным потоком из узла дегидратации углеводородов.

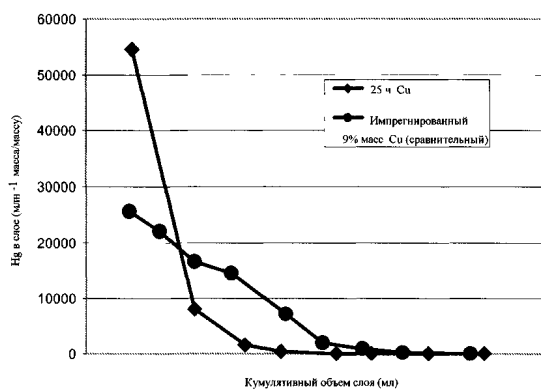
16. Предшественник абсорбента для получения абсорбента по п.1, содержащий соединение меди, способное к образованию сульфида меди, материал-носитель в виде частиц, выбранный из оксида алюминия, гидратированного оксида алюминия, оксида титана, оксида циркония, диоксида кремния или алюмосиликата или смеси двух или более этих материалов, связанных вместе посредством связующих веществ, содержащих первое связующее вещество и второе связующее вещество, где первое связующее вещество является цементным связующим, и второе связующее вещество является связующим веществом, содержащим частицы с соотношением геометрических размеров >2 и представляющим собой глину, и где содержание в предшественнике абсорбента металла, способного к сульфидированию, иного, чем медь, составляет менее 5 мас. % (в расчете на оксид).



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

