

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96108886.9

[45]授权公告日 2002 年 9 月 4 日

[11]授权公告号 CN 1090225C

[22]申请日 1996.7.27
[21]申请号 96108886.9
[30]优先权
[32]1995.7.27 [33]JP [31]211137/95
[73]专利权人 太阳工程株式会社
地址 日本东京都
[72]发明人 几岛贤治 见元健次
中山彰规 大塚清人
[56]参考文献
JP-A-02223381 1990. 9. 14 B65D8126
JP-B-60010776 1985. 3. 29 B65B2504
审查员 张建国

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 吴大建

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 从液态烃中除去汞的方法

[57]摘要

本发明提出活性炭,尤其是在以体积计包括少于15%的水蒸汽的环境中通过活化含碳物质而得到的活性炭,所得活性炭优选载有碱金属或碱土金属硫化物。这样制成的活性炭可用于从含有少量汞及其化合物的液态烃中基本上完全除去汞及其化合物。含汞或硫的液态烃会损害这类中间石油产品或石化产品精炼过程中常用的催化剂。本发明方法可有效地用于加工这类石油中间产物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

- 5 1. 除去液态烃中所含汞或汞化合物的方法, 其中包括将含汞或汞化合物的液态烃与活性炭接触, 该方法中活性炭是通过用以体积计包括少于 15% 的水蒸汽的活化气活化含碳物质而得到的。
- 10 2. 除去液态烃中所含汞或汞化合物的方法, 其中包括将含汞或汞化合物的液态烃与载带有碱金属硫化物或碱土金属硫化物的活性炭接触, 该方法中活性炭是通过用以体积计包括少于 15% 的水蒸汽的活化气活化含碳物质而得到的, 然后让活性炭载带碱金属硫化物或碱土金属硫化物。
3. 权利要求 2 的方法, 其中以排除金属硫化物的活性炭计活性炭含有 0.1-30wt% 碱金属或碱土金属硫化物。
4. 权利要求 3 的方法, 其中活性炭含有碱金属硫化物。
- 15 5. 权利要求 1-4 中任一项的方法, 其中含碳物质的活化方法是在活化气体中 700-1200°C 下加热含碳物质, 而活化气体含有 50-85%N₂, 3-15%H₂O, 3-30%CO₂, 0-2%O₂ 和 0-2%H₂, 其中百分比均以体积计, 然后将加热的含碳物质冷却而得到孔半径为 5-500 埃且比表面积为 200-2500m²/g 的活性炭。
- 20 6. 权利要求 1-4 中任一项的方法, 其中液态烃是基本上由 6-15 个碳原子的烃组成且室温下为液体的石油中间产物。
7. 权利要求 1-4 中任一项的方法, 其中液态烃的接触用填充粒径为 4.75-0.15mm 的活性炭的固定床进行。
8. 权利要求 1-4 中任一项的方法, 其中液态烃是天然气冷凝液。

说明书

从液态烃中除去汞的方法

5 本发明涉及从液态烃中除去汞及其化合物的方法，尤其是涉及基本上完全除去通常用来为获得石油和石化产品的中间产物的液态烃中含有的少量汞及其化合物的方法，其中将液态烃与活性炭或包括碱金属硫化物等的活性炭接触。

10 到目前为止，包括例如钨的氧化铝基催化剂已用于精炼液态烃如轻质油的氢化或加氢工艺，其中若液态烃中存在汞杂质，则氢化反应会受到催化剂的损害。在这种情况下，汞易于与许多种金属形成汞齐。为此，若在所述的这种工艺中涉及到用铝基合金制成的装置，则会因汞齐化或汞合金化而带来腐蚀危害。因此，已强烈要求在从这类烃中除去汞的工艺中取得进展。

15 这方面，已报道了汞吸附剂，其中包括用包括硫的多孔吸附剂载体。据称，这类吸附剂可通过汞与硫的反应而除去汞。包括常用活性炭，沸石，和不载带任何物质的氧化铝的多孔吸附剂本身可通过物理吸附作用而除去汞，但只能达到低至30%-70%的效率并且在汞浓度低于10ppb时吸附能力急剧下降。这些是现有技术中到目前为止所存在的问题。

20 现有技术中到目前为止公开的涉及含硫的吸附剂是例如载带有硫的活性炭，其制备方法是将活性炭与细硫颗粒混合后于100-400°C下加热该混合物(日本专利申请公开No. 59-78915/1984)；载带有有机硫化合物的活性炭(日本专利申请公开No. 62-114632/1987)。至于硫化合物的选择，应用硫单体或有机硫化合物如噻吩是常用技术，其中这类载带有硫化合物的多孔物料已主要用于从气态物料中，而不是从液态烃中除去汞。

25 但是，这类现有技术方法并不能阻止吸附剂中所含硫作为杂质溶于液态烃中。液态烃基本上是在中间产物阶段进行氢化，其中该烃中所含污物或杂质硫对氢化催化剂造成严重损害。因此，应完全阻止硫溶于该烃中。但不幸的是，已知的载带有硫或硫化合物的活性炭会使

所携带的硫或硫化物溶于液态烃中。溶解的硫的浓度为约 10ppm-400ppm。

本发明目的是提出从含有少量汞及其化合物的液态烃中基本上完全除去汞及其化合物的方法，其中将液态烃与活性炭接触。

按照本发明，制备所述活性炭的方法是在以体积计包括少于 15% 的水蒸汽的活化气体中活化含碳物质，并且在必要时给这样处理的活性炭提供作为被携带物质的碱金属硫化物或碱土金属硫化物。

明显的优点是可以达到这样的效果，即本发明方法可从烃中除去汞后对所述烃而言基本上不会出现在不除去汞时出现的危害并且在后续将烃转化为石油产品和石化产品的过程中不会出现硫溶于液态烃的情况。

具体地讲，已发现活性炭的制备过程应当改变，即活化条件应当改变才能提供具有基本上完全除去汞及其化合物的能力的活性炭产品。更具体地讲，活化环境或气体中应存在以体积计少于 15% 的水蒸汽。然后，可用这样得到的活性炭作为载体携带碱金属或碱土金属硫化物。最终活性炭优选应满足这样的微孔半径物理条件，即微孔半径达到 5-500 埃，而比表面积达到 200-2500m²/g。

从下述说明中可以清楚地看出本发明的其他目的和优点。

首先，关于活化气体，其中一般含有水蒸汽和二氧化碳气体。本发明活化气体中不仅限于二氧化碳组分含量，但以体积计水蒸汽应少于 15%。与本发明相比，常用活化气体含有高得多，即以体积计 40-60% 的水蒸汽。现有技术状态是水蒸汽达到的含碳物质活化速度要明显高于二氧化碳达到的活化速度，因此通常情况是活化气体组合物中的水蒸汽含量要高于二氧化碳含量。所以说，对本发明的限制因素是应使所述气体处于与达到类似目的的常用气体比较而获得极为温和且很慢的活化速度的活化条件下。正如以下的实施例 1-4 和比较例 1-4 及表 1 所示，在高水蒸汽含量下活化会降低汞吸附量。活化气体优选含有 50-85% 氮气，3-15% 水蒸汽，3-30% 二氧化碳，0-2% 氧气和 0-2% 氢气，其中百分比均以体积计。

为什么在低水蒸汽含量下活化可达到高汞吸附量的详细机理还不清楚，当然也可以假定这种活化条件建立起了可以更稳定地吸附汞

的微孔结构。在活化过程中，即使在冷却过程中也优选保持与活化气体类似的气体组成或组合物，直到活性炭冷却到 300°C 以下之后移出这种活性炭为止，其中关于所述类似的气体组成或组合物，并不是指冷却气体具有与活化气体相同的组成，而是意味着若由氮气，二氧化碳气或其混合物(氧气，氢气含量各低于 1% 或 2%，均以体积计)构成的环境用于活化，则对于活化之后的冷却操作而言，这类气体环境是允许的。

活性炭原料并不受限制，但优选应用来自煤，木炭，椰壳，木材，合成树脂等的原料。

优选的是，对于用作载体的活性炭规格，其微孔半径为 5-500 埃，优选 10-100 埃，而比表面积高于 $200\text{ m}^2/\text{g}$ ，优选高于 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 且优选低于 $2500\text{ m}^2/\text{g}$ 。强烈加热后的其他残留物优选少于 10wt%(重量百分比，下同)。具有上述优选物理特性的活性炭可获得更好的汞除去效果。

活性炭的形式也不受限制，可为粉，粉碎颗粒，圆柱体，球体，纤维结构或蜂窝结构等。粒状或饼状形式可用常用方法如其中包括捏合含碳物质(100 份)，再混入作为粘结剂的石油沥青或煤焦油(30-60 份)，然后将该含碳物质活化的方法得到。

按照本发明，这样制成的活性炭可就这样应用。另一方面，还可将该活性炭用作为载体以便载带某种物质。也就是说，优选载带有碱金属硫化物和/或碱土金属硫化物的活性炭。这些含硫的化合物可提高汞的吸附量或吸附率，而同时基本上没有硫溶于液态烃中。

碱金属硫化物和碱土金属硫化物并不受限制，其例子可举出硫化锂，硫化钠，和硫化钾(碱金属硫化物)；硫化镁，硫化钙(碱土金属硫化物)。可用一种或联合应用两或多种硫化物。如下所述，实施例 5-8 和表 2 表明在金属硫化物中硫化钠可获得优异的除去汞的效果。

所载带的碱金属或碱土金属硫化物的量并不关键，但优选以载体重量计为 0.1-30%。在低于 0.1% 的范围内，达到的汞吸附量或吸附率不够高，而若高于 30%，则该载体的吸附性受到被载带的化合物的阻碍并且获得的汞吸附量也不够高。

在用本发明载带有金属硫化物的活性炭作为吸附剂除去液态烃

中的汞及其化合物时，被载于活性炭上的硫在将活性炭与液态烃接触的过程中极少或几乎不溶于液态烃。

如以下实施例 5-8 和表 2 所示，溶于液态烃的硫量极少(低于 1.0mg/kg)。这是本发明的另一优点，因为含有硫的液态烃会严重影响或危害这类石油产品和石化产品的中间产物加工过程中常用的催化剂。

采用常用方法得到的载带有硫或其化合物的活性炭如本发明现有技术部分所述对液态烃中的汞具有很高的吸附性。但是，如比较例 5，6 和表 2 所示，在活性炭与液态烃接触过程中，有大量硫及其化合物溶于液态烃中。因此，这些活性炭不能用于吸附液态烃中的汞。

至于向活性炭载体上载带碱金属硫化物或碱土金属硫化物的方法，可将被载带化合物如碱金属硫化物和碱土金属硫化物溶于氨水溶液，或其他无机或有机溶剂如丙酮，醇中，再将活性炭浸入该溶液中，使其吸附化合物，然后在 110°C-400°C，优选 110°C-200°C 下干燥。

进行所述浸入的另一方法是例如将化合物溶液象淋浴或喷洒一样涂到活性炭上，其中搅拌活性炭以提高均匀吸附程度。

至于干燥所述涂层的活性炭的环境，并不存在特殊的限制，可用空气，氮气或液化石油气燃烧气。

作为本发明方法中的液态烃意味着可进行固相活性炭和液态烃间的接触吸附的很宽的范围，这些液态烃主要见于可获得石油产品和石化产品的中间产物如轻质油或由含有 6-15 个碳原子并且室温下为液体的烃构成的其他石油中间产物或过程中的物料。其他例如为基于液化油或基于煤的烃。

至于不超过 5 个碳原子且室温下为气态的烃，可将其加压液化后用于本发明方法。更具体地讲，液化天然气(LNG)，液化石油气(LPG)，液化乙烯，液化丙烯和轻质油可以液态处理，并且可不经预先液化处理而直接用于与本发明吸附剂进行接触，从而使本发明方法可在工业上应用于所述烃物料。这些烃可以是单一的组分或是两种或多种组分的混合物。

上述液态烃的另一例子包括天然气冷凝液，其中一般含有例如 1-3wt% 沥青质。沥青质主要由基于沥青的高分子缩合芳族化合物及其

他含有硫，氧和氮化合物的各种化合物构成。

在用填充活性炭的固定床进行吸附时，其粒径或颗粒尺寸可为 4.75-0.15mm，优选 1.70-0.50mm。

按照本发明方法，不论为金属汞形式或者是以无机或有机汞化合物的形式存在于液态烃中的汞都可以除去而足以达到痕量或极低含量的水平。

在汞浓度为 100 μ g/kg 的情况下，1kg 本发明活性炭可除去约 0.1-10g 汞，当然必须的活性炭量取决于目的汞除去量。

假定液态烃为送去进行精炼的过程中的物料，该物料通常含有 0.002-10mg/kg 的汞。上述天然气冷凝液中的汞含量取决于生产地域，但一般几百个 ppb 至数千个 ppb。该工艺中，可能需要预先过滤液态烃以从中除去污泥，其中可与污泥一起分离的汞组分也可按要求除去。而且，天然气冷凝液一般还含有稠环化合物如沥青质，卡宾和树脂化合物。在从天然气冷凝液中除去汞的过程中，稠环化合物会阻碍活性炭吸附剂。因此，为了从天然气冷凝液中除去汞，优选将天然气冷凝液与包括氧化铝，氧化铝-二氧化硅，结晶硅铝酸盐(沸石)，活化粘土或活性炭并且比表面积大于 200m²/g 和孔径为 2-1000 埃，优选大于 80 埃的固体吸附剂接触。处理后的冷凝液然后再与上述特定的活性炭接触，其中活性炭的制备方法是在含有以体积计少于 15% 的水蒸汽的活化气中活化含碳物质。

实施例 1

目数为 4-14 目(大于 1.7mm，小于 4.75mm)的碳化椰壳用作活性炭原料。该原料在由液化石油气燃烧气(气体组成：氮气 80%，氧气 0.2%，二氧化碳 9.8%，水蒸汽 10%)构成的环境中于 900℃ 下活化，获得的比表面积为 1400m²/g 并在同样的气体中冷却到 300℃。这样制成的活性炭再粉碎达到 10-32 目(大于 0.5mm，小于 1.7mm)。该活性炭灰分(强烈加热后的残留物)含量为 2.5wt%。

应用含有不同量汞的轻质油(C₆至 C₉烃)并且用上述活性炭测定不同水平的吸附量，其中轻质油中含有的汞的 20% 由有机汞化合物构成。在混合条件下将 100ml 轻质油与 10g 活性炭接触。2 小时后在开始为 100 μ g/kg，10 μ g/kg，1 μ g/kg 的 3 种汞浓度下测定吸附后轻质

油中的汞浓度，并由此评估性能并已将其列在表 1 中，其中 O 表示好或可接受，而 X 表示差或不可接受。

如表 1 所示，活性炭达到的汞吸附量大，并且在吸附后的石脑油中未发现有机汞化合物。结果是已证明本发明活性炭具有优异的性能。

实施例 2 和 3

活性炭颗粒按同于实施例 1 的方法得到，只是其中用不同的气体组成，并且同于实施例 1 测定汞吸收量。结果列在表 1 中。每种情况下性能均评定为好。因此，已证明含有少于 15 % 的水蒸汽的活化气体可获得好的性能。

实施例 4

用酚醛树脂纤维(NIPPON KYNOL CO., LTD., 商名为 KYNOL FIBER)制成活性炭。除了应用该纤维之外，活性炭纤维同于实施例 1 制成。如表 1 所示，该纤维的汞吸附量大。

比较例 1-4

活性炭颗粒和用酚醛树脂纤维制成的活性炭纤维均按同于实施例 1 和 4 的方法得到，只是改变活化气体组成，然后测定汞吸附量，结果列在表 1 中。

已证明含有 15 % 以上的水蒸汽的活化气体大幅度减少了汞及有机汞的吸附量，因此不能应用该活性炭吸附汞。

实施例 5

应用实施例 1 得到的活性炭。混合条件下将硫化钠($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ，一级试剂，KATAYAMA KAGAKU KOGYO CO., LTD.)溶液喷洒到该活性炭上，其中 7.5g 硫化钠溶于 100ml 水中。这样处理的物料在 130 °C 下干燥 3 小时后得到载带有以硫计为 1wt% 的 Na_2S 的活性炭。同于实施例 1 测定汞吸附量，结果列在表 2 中。这种载带硫化钠的活性炭性能好并且未发现硫溶解，因此可用于除去汞。

实施例 6

同样方法得活性炭，只是被载带的硫化钠以硫计为 2wt%。表 2 结果表明汞吸附量大且未发现硫溶解。

实施例 7 和 8

載帶有含硫化合物的活性炭用硫化鉀和硫化鈉得到，其中實施例 7 中得到載帶有硫化鉀的活性炭，而實施例 8 中得到載帶有硫化鈉的活性炭。如表 2 所示，這些活性炭的汞吸附量大且未發現硫溶解。

比較例 5

5 實施例 1 得到的活性炭用於制备載帶有硫的活性炭，其中將 100g 活性炭顆粒與 1g 硫粉均勻混合後加熱而得到含 1wt% 硫的活性炭顆粒。同於實施例 1 測定汞吸附量，結果列在表 2 中。

10 如表 2 所示，載帶有硫的活性炭的汞吸附量大，但硫溶解量也大，因此該活性炭不適宜於用來處理包括輕質油或其他石油產品在內的液態烴以吸附汞。

比較例 6

15 實施例 1 得到的活性炭用於制备載帶有硫脲的活性炭，其中活性炭顆粒上均勻噴洒上硫脲溶液後加熱，再於 130 °C 下干燥 3 小時後達到載帶有 1wt% 有機硫化合物。如實施例 1 測定其吸附量，結果列在表 2 中。

如表 2 所示，載帶硫脲的活性炭的汞吸附量大，但硫溶解量也大，因此該活性炭不適宜於用來處理包括輕質油或其他石油產品在內的液態烴以吸附汞。

實施例 9

20 將實施例 1 得到的活性炭均勻填充到塔(直徑: 30cm, 塔高: 1m) 中，再向其中加入汞濃度為 6 μ g/kg 的輕質油，其 LV(線速度)為 0.30m/min。這樣處理後的輕質油含有少於 0.1 μ g/kg 的汞，證明已基本上完全除去了汞。而且，有機汞化合物也完全除去了並且硫在輕質油中的溶解量少於 0.1mg/kg，這證明極少或幾乎沒有溶解。

25 本發明從液態烴中除去汞的方法中已證明用特殊方法制成的活性炭或者說載帶鹼金屬硫化物或鹼土金屬硫化物的活性炭達到了優異的效果或性能，因此液態輕質油中含有的少量汞可基本上完全除去並且未發現被載帶的硫組分溶于液態烴的副作用。含有汞或硫的液態烴對這類石油產品和石化產品的中間產物加工過程中常用的催化劑有危害。因此，可按本發明有利地加工這類石油中間產物。

30

表 1

	活性炭 原料	活化气体 H ₂ O:CO ₂ :N ₂ :O ₂ (Vol.%)	比表面积 (m ² /g)	孔 径 (半径) (Å)	汞吸附量(mg/g)				硫溶解量	总吸附性 评价
					汞浓度 (μg/kg, 有机汞占20%)			有机汞 吸附量		
					100	10	1			
实施例1	椰壳	10:9.8:80:0.2	1400	12	0.147	0.0269	0.0035	○	<0.1	优
实施例2	椰壳	14:25:60.9:0.1	1400	12	0.125	0.0210	0.0020	○	<0.1	优
实施例3	椰壳	8:8:83.8:0.2	1400	12	0.135	0.0250	0.0025	○	<0.1	优
实施例4	酚醛树脂纤维	10:9.8:80:0.2	1400	10	0.208	0.0302	0.0045	○	<0.1	优
比较例1	椰壳	17:22:60.8:0.2	1400	12	0.060	0.0110	0.0010	×	<0.1	劣
比较例2	椰壳	20:19:60.9:0.1	1400	12	0.040	0.0050	0.0005	×	<0.1	劣
比较例3	椰壳	30:9:60.8:0.2	1400	12	0.030	0.0040	0.0003	×	<0.1	劣
比较例4	酚醛树脂纤维	20:19:60.9:0.1	1400	10	0.050	0.0055	0.0006	×	<0.1	劣

表 2

	比表面积 (m ² /g)	被载带 物质	被载带 物质量 (wt.%, 以硫计)	汞吸附量(mg/g)				硫溶解量	总吸附性 评价
				汞浓度 (μg/kg,有机汞占20%)			有机汞 吸附量		
				100	10	1			
实施例5	1400	硫化钠	1.0	0.230	0.0354	0.0083	○	<0.1	优
实施例6	1400	硫化钠	2.0	0.280	0.0453	0.0125	○	<0.1	优
实施例7	1400	硫化钾	1.0	0.210	0.0400	0.0065	○	<0.1	优
实施例8	1400	硫化镁	1.0	0.153	0.0305	0.0051	○	<0.1	优
比较例5	1400	硫	1.0	0.315	0.0650	0.0185	○	380	劣
比较例6	1400	有机硫	1.0	0.305	0.0550	0.0175	○	350	劣