



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8402057**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor het verwijderen van waterstofsulfide uit gasmengsels.**
- ⑤1 Int.Cl.: B01D 53/34, B01D 53/14, C07C 7/11.
- ⑦1 Aanvrager: NL Industries, Inc. te New York, New York, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.  
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU  
Joh. de Wittlaan 15  
2517 JR 's-Gravenhage.

- ②1 Aanvraag Nr. 8402057.
- ②2 Ingediend 28 juni 1984.
- ③2 Voorrang vanaf 3 november 1983.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 549274.
- ⑥2 --

- ④3 Ter inzage gelegd 3 juni 1985.

De aan dit blad gehechte afdruk van de beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en) bevat afwijkingen ten opzichte van de oorspronkelijk ingediende stukken; deze laatste kunnen bij de Octrooiraad op verzoek worden ingezien.

Werkwijze voor het verwijderen van waterstofsulfide uit gasmengsels.

De uitvinding heeft betrekking op de verwijdering van waterstofsulfide uit gasmengsels, in het bijzonder gasmengsels, die koolwaterstoffen bevatten, zoals bijvoorbeeld aardgas.

De verwijdering van  $H_2S$  uit een gasstroom is een probleem, dat  
5 onderzoekers in vele verschillende industrieën lang voor moeilijkheden heeft geplaatst en getart. Eén van de belangrijkste voorbeelden vindt men in de aardgasindustrie, waar het  $H_2S$ -gehalte van bepaalde gasstromen, die uit aardgasafzettingen in vele gebieden over de wereld worden gewonnen, te hoog is om technisch aanvaardbaar te zijn. Naast de  
10 milieu- en veiligheidsgevaaren, die door de aanwezigheid van  $H_2S$  in aardgasstromen worden veroorzaakt, kan de aanwezigheid van dergelijke zwavel bevattende verbindingen aanleiding geven tot de afzetting van zwavelzouten, die verstopping en corrosie van transportleidingen, afsluiters, regeltoestellen en dergelijke kunnen veroorzaken. Zelfs in-  
15 dien het aardgas als een afvalstroom wordt afgefakkeld, is het noodzakelijk, dat het  $H_2S$  hetzij volkomen wordt verwijderd hetzij ten minste wordt verminderd tot een gehalte, waarbij de verbrandingsprodukten van het affakkelen niet schadelijke hoeveelheden verontreinigingen, zoals bijvoorbeeld  $SO_2$ , een bestanddeel van "zure regen" teweeg bren-  
20 gen.

Het "zoeten" of verwijderen van  $H_2S$  uit aardgas is slechts één voorbeeld van de gevallen, waarin de  $H_2S$ -verwijdering moet worden uitgevoerd. Bij de produktie van gas in de gasfabriek of bij de kookbereiding wordt meestal door destructieve destillatie van bitumineuze  
25 kool met een hoog zwavelgehalte een steenkoolgas geproduceerd, dat onaanvaardbare hoeveelheden  $H_2S$  bevat. Een ander probleem van  $H_2S$ -verontreiniging vindt men bij de bereiding van watergas of synthesegas, waarbij het niet ongebruikelijk is gasstromen te bereiden, die  $H_2S$  bevatten door stoom over een bed van gloeiende kooks of steenkool te  
30 leiden, die een ondergeschikte hoeveelheid zwavel bevat. De  $H_2S$ -verwijdering is eveneens een dikwijls optredend probleem bij de aardolie-raffinage-industrie, omdat het belangrijkste toegepaste uitgangsmateriaal, ruwe olie, meestal ondergeschikte hoeveelheden zwavel, in hoofdzaak in de vorm van organische zwavelverbindingen, bevat. In verloop  
35 van de vele processen, waaraan de ruwe olie of frakties daarvan worden onderworpen, is het heel gebruikelijk, dat één of meer gasstromen worden geproduceerd, die  $H_2S$  bevatten.

Ongeacht de herkomst van de gasstroom is het probleem van de ver-

8402057

wijdering van  $H_2S$  daaruit op talrijke verschillende manieren opgelost, die in het algemeen één of meer van de volgende technieken met zich meebrengen: selectieve absorptie met zeer verschillende absorptiemiddelen; absorptie met een geschikt absorptiemiddel en selectieve reactie met een reagens, dat een gemakkelijk af te scheiden produkt vormt. De bijzonderheden van deze technieken zijn voor de deskundigen op dit gebied algemeen bekend. Het grote aantal processen, octrooschriften en publikatie volgens de stand der techniek, die betrekking hebben op de verwijdering van  $H_2S$  uit gasmengsels vormen het bewijs van twee feiten: (1) de wenselijkheid en in de meeste gevallen de noodzakelijkheid van het verwijderen van het  $H_2S$  uit de gasstromen en (2) dat tot nog niet een volkomen wenselijk proces is gevonden.

Het is bekend, dat salpeterigzuur en nitrieten, die gewoonlijk meestal als oxydatiemiddelen worden gebruikt, in waterige oplossingen met waterstofsulfide kunnen reageren onder vorming van diverse oxydatieprodukten, die afhankelijk zijn van de pH. Tot nog toe is echter niet voorgesteld waterstofsulfide uit gasmengsels, bijvoorbeeld aardgasstromen, te verwijderen door het gasmengsel te behandelen met een waterig was- of behandelingsmedium, waarin een in water oplosbaar nitriet wordt gebruikt.

De uitvinding heeft daarom ten doel een nieuwe werkwijze te verschaffen voor de verwijdering van  $H_2S$  uit gasmengsels.

Tevens heeft de uitvinding ten doel een werkwijze te verschaffen voor de verwijdering van  $H_2S$  uit gasmengsels, waarbij de produktie van ongewenste nevenprodukten tot een minimum wordt beperkt. Verder heeft de uitvinding ten doel een werkwijze te verschaffen voor het verwijderen van  $H_2S$  uit gasmengsels, waarbij de  $H_2S$ -nevenprodukten vrij gemakkelijk als afval kunnen worden weggewerkt.

De bovenstaande en andere doelstellingen van de uitvinding zullen duidelijk worden uit de hierin gegeven beschrijving en de conclusies.

De werkwijze volgens de uitvinding bezit het kenmerk, dat een gasmengsel, dat waterstofsulfide bevat, behandeld, bijvoorbeeld gewassen, wordt met een waterig milieu, dat een effectieve hoeveelheid van een in water oplosbaar nitriet bevat, waarbij de pH van het waterige milieu ongeveer 5,5 of hoger, bij voorkeur ongeveer 6 tot ongeveer 10, is.

Gasmengsels, die in het bijzonder geschikt zijn voor het verwijderen van  $H_2S$  volgens de werkwijze van de uitvinding, zijn in de natuur voorkomende gassen, synthesesgassen, procesgassen en stookgassen, die volgens vergassingsmethoden worden geproduceerd, bijvoorbeeld gassen, die gevormd worden door vergassing van steenkool, aardolie, schalie,

8402057

teerzanden, enz. In het bijzonder de voorkeur verdienen aardgasstromen, koude vergassingsstromen en raffinaderijstromen, die uit gasvormige koolwaterstofstromen bestaan, en andere gasvormige koolwaterstofstromen. De term "aardgas" of "aardgasstroom", zoals deze hierin wordt toe-  
5 gepast, duidt een mengsel van gassen aan, dat in hoofdzaak uit methaan bestaat met kleinere hoeveelheden van ten minste de volgende bestanddelen: stikstof, koolmonoxide, kooldioxide en ethaan. De term "koolwaterstofstroom(stromen)", zoals hierin wordt toegepast, beoogt stromen te omvatten, die aanzienlijke hoeveelheden koolwaterstof (zowel paraffinische als aromatische) bevatten, waarbij vast staat, dat deze stromen  
10 significante "verontreinigingen" bevatten, die technisch niet als koolwaterstof worden gedefinieerd. Stromen, die in hoofdzaak één enkele koolwaterstof, bijvoorbeeld methaan, bevatten, zijn op uitmuntende wijze geschikt voor de uitvoering van de uitvinding. Stromen, die verkregen worden door vergassing en/of partiële oxydatie van gassen of vloeibare koolwaterstoffen, kunnen volgens de uitvinding worden behandeld. De werkwijze kan in feite worden toegepast voor elke gasstroom, die  $H_2S$  bevat en geen bestanddelen bevat, die selectief in enige aanzienlijke mate zullen reageren met het werkzame bestanddeel van het wasme-  
20 dium, namelijk het oplosbare nitriet. Het  $H_2S$ -gehalte van het beoogde type stroom zal binnen ruime grenzen variëren, maar zal in het algemeen ongeveer 0,01 tot ongeveer 15 vol.% bedragen. Het  $H_2S$ -gehalte en het gasvormige mengsel vormen natuurlijk niet een beperkende faktor bij de uitvoering van de werkwijze volgens de uitvinding.

25 De werkwijze volgens de uitvinding maakt gebruik van een waterig milieu, dat als een was- of contactbehandelingsmedium kan worden beschouwd, dat een in water oplosbaar nitriet bevat. De term "waterig milieu" heeft ten doel oplossingen alsmede suspensies of andere waterhoudende mengsels te omvatten. Naarmate de behandeling van het gasmengsel, dat het  $H_2S$  bevat, volgens de werkwijze van de uitvinding  
30 voortgang vindt, wordt in feite dikwijls elementaire zwavel gevormd, zodat het waterige milieu, terwijl het aanvankelijk een echte oplossing kan zijn, een suspensie wordt, die het oplosbare, niet-omgezette nitriet, diverse oxydatieprodukten van het waterstofsulfide en in deeltjesvorm elementaire zwavel bevat. De oplosbare nitrieten, die bij de  
35 werkwijze volgens de uitvinding bruikbaar zijn, zijn in het algemeen gesteld de alkalimetaal- en aardalkalimetaalnitrieten, zoals bijvoorbeeld natriumnitriet, kaliumnitriet, lithiumnitriet, calciumnitriet, magnesiumnitriet, enz. Dergelijke metaalnitrieten zijn gekenmerkt door  
40 een grote oplosbaarheid in water en zijn in het geval van natriumni-

8402057

triet vrij goedkoop. Zwaarmetaalnitrieten zullen, hoewel zij zullen werken, minder gewenst zijn in verband met de sterk verminderde oplosbaarheid daarvan in water. Bovendien zijn zwaarmetaalnitrieten iets gevaarlijker bij het hanteren, omdat zij thermisch minder stabiel zijn dan de alkalimetaal- en aardalkalimetaalnitrieten. Speciaal de voorkeur, in verband met de gemakkelijke verkrijgbaarheid en grote oplosbaarheid ervan verdienen de alkalimetaalnitrieten, in het bijzonder natriumnitriet.

De concentratie van het in water oplosbare nitriet in het waterige milieu kan binnen ruime grenzen wisselen afhankelijk van de  $H_2S$ -concentratie in het gasvormige mengsel, de gewenste mate van  $H_2S$ -verwijdering, het volume van het te behandelen gasvormige mengsel en andere soortgelijke parameters. In het algemeen behoeft slechts een effectieve hoeveelheid aanwezig te zijn, hoewel het in water oplosbare nitriet in het geval, dat de voorkeur verdient, aanwezig zal zijn in een hoeveelheid van ongeveer 0,1 gew.% tot de verzadigingsconcentratie, meer in het bijzonder van ongeveer 5 tot ongeveer 40 gew.%, berekend als nitriet.

Bij het uitvoeren van de werkwijze volgens de uitvinding is het noodzakelijk, dat de pH boven ongeveer 5,5, bij voorkeur boven 7 wordt gehouden. Bij een lagere pH ontleedt het nitriet, hetgeen leidt tot het verbruik van actief nitriet en de vorming van overmatige hoeveelheden stikstofoxiden ( $NO_x$ ). Bovendien wordt bij de lagere pH-waarden  $SO_2$  gevormd en met het effluentgas in de atmosfeer afgevoerd. Daar de pH van een waterige oplossing (10-30 gew.%) van een alkalimetaal- of aardalkalimetaalnitriet in het algemeen ongeveer 6 tot ongeveer 8 is, zal het duidelijk zijn, dat een buffer niet noodzakelijk is. De aanwezigheid van een buffer, die het waterige milieu op een pH van ten minste 7 tot ongeveer 10 zal houden, is echter gewenst, omdat hierdoor grote variaties van de pH tot een minimum worden beperkt, die de doeltreffendheid van de werkwijze op nadelige wijze kunnen beïnvloeden. Zo worden bijvoorbeeld  $CO_2$  en andere zure gassen, die aanwezig zijn in stromen, die  $H_2S$  bevatten, gemakkelijker geabsorbeerd bij hogepH-waarden. Anderzijds zal een buffer eveneens bijdragen tot het voorkomen van een snelle verlaging van de pH indien onverwacht een zure verontreiniging in het systeem terecht zou komen en die, bij afwezigheid van de buffer, de pH tot beneden ongeveer 5 zou verlagen, hetgeen zou leiden tot de ontleding van het oplosbare nitriet en de vorming van  $SO_2$ . Niet-beperkende voorbeelden van geschikte buffers zijn onder andere boraten, zoals natriumboraat; fosfaten, zoals kaliumdiwaterstoffosfaat; bicarbo-

8402057

naten, zoals natriumbicarbonaat; ftalaten, zoals kaliumwaterstoffta-  
 laat, ammoniumchloridebuffers en mengsels daarvan. Het zal duidelijk  
 zijn, dat dergelijke buffers met de vereiste hoeveelheden van verschil-  
 lende zuren en basen zullen worden gemengd voor het verkrijgen van de  
 5 gewenste pH. Niet-beperkende voorbeelden van geschikte buffers en me-  
 thoden voor de bereiding daarvan zijn beschreven in "Buffer Solutions  
 Operational Definitions of pH", R.A. Robinson, Handbook of Physics and  
 Chemistry, 61ste uitgave.

De "behandeling" van het gasvormige mengsel, dat  $H_2S$  bevat, be-  
 10 oogt elke methode, waarbij het gasvormige mengsel in innig contact  
 wordt gebracht met het waterige of wasmedium, dat het in water oplosba-  
 re nitriet bevat. Zo kan het gasvormige mengsel in elke gebruikelijke  
 inrichting voor het in contact brengen van gassen met vloeistoffen met  
 het waterige milieu in contact worden gebracht. Zo kan het waterige  
 15 milieu bijvoorbeeld over het gasvormige mengsel worden versproeid of  
 kan een gevulde kolom worden gebruikt. Men kan het gas door een vat la-  
 ten borrelen, dat het waterige milieu bevat of het gasmengsel en het  
 waterige milieu kunnen met elkaar in contact worden gebracht in een in  
 tegenstroom bedreven gas-vloeistof-extractie-inrichting. Het zal de  
 20 deskundige op dit gebied zonder meer duidelijk zijn, dat vele andere  
 methoden voor het uitvoeren van de behandeling of het wassen van het  
 gasmengsel met waterige milieu kunnen worden toegepast. Elke gebruike-  
 lijke methode van het in contact brengen, die doelmatig en doeltreffend  
 blijkt, is daarom geschikt voor het uitvoeren van de uitvinding.

25 De bepaalde methode van behandeling van het gasvormige mengsel of  
 deze nu als een in contact brengen, wassen en dergelijke wordt aange-  
 duid, dient zodanig te zijn, dat een voldoende lange contacttijd tussen  
 het gasvormige mengsel en het waterige milieu mogelijk wordt gemaakt om  
 de reactie van het in water oplosbare nitriet met het  $H_2S$  te waarbor-  
 30 gen. Het zal duidelijk zijn, dat de contacttijd in aanzienlijke mate  
 kan wisselen afhankelijk van het  $H_2S$ -gehalte, de gasstroomsnelheid,  
 het volume van het waterige wasmedium, enz. In het algemeen kunnen ech-  
 ter contacttijden van ongeveer 0,01 seconde tot ongeveer 270 seconden  
 of langer worden toegepast.

35 De bij de werkwijze volgens de uitvinding toegepaste temperaturen  
 zijn in het algemeen niet kritisch afgezien daarvan, dat de temperatuur  
 beneden het smeltpunt van zwavel, één van de door omzetting gevormde  
 nevenprodukten van het  $H_2S$ , moet worden gehouden. Gezien vanuit een  
 praktisch standpunt wordt de werkwijze in het algemeen uitgevoerd bij  
 40 omgevingstemperaturen, waarbij temperaturen van  $10^\circ C$  -  $80^\circ C$  geschikt

8402057

zijn en temperaturen van 20°C - 45°C de voorkeur verdienen.

De drukomstandigheden bij de werkwijze kunnen binnen ruime grenzen wisselen. Zo kunnen de drukken bij de werkwijze bijvoorbeeld wisselen van één atmosfeer tot verscheidene honderden atmosferen, waarbij druk-  
 5 ken van ongeveer één atmosfeer tot ongeveer 50 atmosfeer de voorkeur verdienen, in het bijzonder in het geval van aardgasstromen. De druk-temperatuur-relaties, die bij gas-vloeistof-contact- en -wasprocessen optreden, zijn de deskundigen op dit gebied algemeen bekend en behoeven hier niet in bijzonderheden te worden toegelicht.

10 Zoals algemeen bekend is, bevatten gasmengsels, die H<sub>2</sub>S als een verontreiniging bevatten, in het algemeen eveneens CO<sub>2</sub>, welke laatstgenoemde component in het algemeen in grotere hoeveelheden aanwezig is dan het H<sub>2</sub>S. In vele systemen, die ontworpen zijn voor het verwijderen van H<sub>2</sub>S uit gasmengsels, vormt de aanwezigheid van CO<sub>2</sub>, in het  
 15 bijzonder in vrij grote hoeveelheden, een bijzonder ernstig probleem, omdat het CO<sub>2</sub> zou reageren met het werkzame bestanddeel en dit dus uitputten, dat eveneens voor het verwijderen van het H<sub>2</sub>S wordt gebruikt. Zo wordt bijvoorbeeld in het geval van de verwijdering van H<sub>2</sub>S uit zure aardgasstromen onder toepassing van alkalische vloeistoffen, bijvoorbeeld natronloog, door de aanzienlijke absorptie van  
 20 CO<sub>2</sub> de concentratie van het alkalische wasmiddel snel verlaagd. Een bijzonder aspect van de uitvinding is nu, dat de aanwezigheid van vrij grote hoeveelheden CO<sub>2</sub> in het gasvormige mengsel niet in aanzienlijke mate van nadeel is voor de onderhavige werkwijze wat betreft verlies  
 25 aan actief nitriet. Bij de pH-waarden, die de voorkeur verdienen, is de reactie tussen opgelost CO<sub>2</sub> en het nitrietion vrijwel te verwaarlozen met het gevolg, dat een minimale hoeveelheid werkzame stof, bijvoorbeeld oplosbaar nitriet, door de CO<sub>2</sub>-absorptie wordt verbruikt. Zoals bovenstaand is uiteengezet, wordt de werkwijze volgens de uitvinding  
 30 met voordeel uitgevoerd bij aanwezigheid van een buffer. Zoals algemeen bekend zal de absorptie van CO<sub>2</sub> in een waterige oplossing aanleiding geven tot de vorming van bicarbonaationen. De aanwezigheid van CO<sub>2</sub> in het volgens de werkwijze van de uitvinding te behandelen gasmengsel zal daarom leiden tot de vorming in situ van een buffer zodanig, dat naar-  
 35 mate de behandeling voortgang vindt, de bicarbonaatconcentratie toeneemt en dus de bufferende werking groter wordt.

Teneinde de uitvinding meer in het bijzonderheden toe te lichten worden de onderstaande niet beperkende voorbeelden gegeven.

In de onderstaande voorbeelden I-XIII werd de volgende methode  
 40 toegepast. In een pot van 1 liter met een hoogte van ongeveer 18 cm en

84 02 057

een dwarsdoorsnede-oppervlak van ongeveer 58 cm<sup>2</sup> werd een voldoende hoeveelheid waterig milieu gebracht, dat in water oplosbaar nitriet bevatte om in de pot een vloeistofkolom met een hoogte van ongeveer 14 cm te verschaffen. In de pot werd een verdeelbuis aangebracht op een afstand van ongeveer 1 1/4 cm boven de bodem, zodat een verticaal contact van ongeveer 12 3/4 cm mogelijk werd gemaakt tussen het gas, dat de onderzijde van de verdeelbuis verliet, in de vloeistofkolom. Tijdens de wasbehandeling werd het waterige milieu continu met een magnetische roerder geroerd en werden de stroomsnelheid, pH en effluentgassamenstelling periodiek bepaald. De omstandigheden van druk en temperatuur kwamen overeen met de omgevingsomstandigheden en alle gasmetingen werden uitgevoerd met genormaliseerde Drager-buizen. Het toegepaste gas had de volgende samenstelling (betrokken op het volume):

|    |                     |
|----|---------------------|
|    | 1% H <sub>2</sub> S |
| 15 | 5% CO <sub>2</sub>  |
|    | 94% CH <sub>4</sub> |

#### Voorbeeld I.

Bij dit voorbeeld bestond het waterige milieu, dat een aanvankelijke pH van 9,3 bezat, uit 80 g natriumnitriet, dat in 720 g gedeïoniseerd water was opgelost. De resultaten zijn in de onderstaande tabel A vermeld.

Tabel A

|    | Tijd<br>(min.) | pH  | Samenstelling van effluentgas<br>(dpm) |                 |                 | Stroomsnelheid<br>(Nm <sup>3</sup> /h) |
|----|----------------|-----|----------------------------------------|-----------------|-----------------|----------------------------------------|
|    |                |     | H <sub>2</sub> S                       | CO <sub>2</sub> | NO <sub>x</sub> |                                        |
| 5  | 2              | 6,5 | 1.800                                  |                 |                 |                                        |
|    | 8              |     |                                        |                 | 20              |                                        |
|    | 14             |     |                                        | 30.000          |                 |                                        |
|    | 19             |     | 1.200                                  |                 |                 |                                        |
|    | 21             |     |                                        |                 | 15              | 0,057                                  |
| 10 | 22             |     |                                        |                 |                 |                                        |
|    | 28             |     | 1.300                                  |                 |                 |                                        |
|    | 34             |     |                                        | 30.000          |                 |                                        |
|    | 36             | 6,7 |                                        |                 |                 |                                        |
|    | 50             | 6,8 |                                        |                 | 13              | 0,057                                  |
| 15 | 57             |     | 2.000                                  |                 |                 |                                        |
|    | 59             |     |                                        | 30.000          |                 | 0,015                                  |
|    | 63             |     |                                        | 45.000          |                 |                                        |
|    | 103            | 6,9 |                                        |                 |                 |                                        |

Voorbeeld II.

20 Bij dit voorbeeld bestond het waterige milieu, dat een aanvankelijke pH van 8,95 bezat, uit 80 g natriumnitriet, 16 g natriumboraat (buffer) en 704 g gedeïoniseerd water. De resultaten zijn onderstaand in tabel B vermeld.

Tabel B

|    | Tijd<br>(min.) | pH   | Samenstelling van effluentgas<br>(dpm) |                 |                 | Stroomsnelheid<br>(Nm <sup>3</sup> /h) |
|----|----------------|------|----------------------------------------|-----------------|-----------------|----------------------------------------|
|    |                |      | H <sub>2</sub> S                       | CO <sub>2</sub> | NO <sub>x</sub> |                                        |
| 5  | 2              | 9,0  |                                        |                 |                 |                                        |
|    | 4              |      |                                        |                 |                 | 0,115                                  |
|    | 5              |      |                                        | 15.000          |                 |                                        |
|    | 7              | 8,90 | 50                                     |                 |                 |                                        |
|    | 8              | 8,80 | 160                                    |                 |                 |                                        |
| 10 | 10             | 8,70 |                                        |                 | 3,0             |                                        |
|    | 12             | 8,65 |                                        | 25.000          |                 |                                        |
|    | 16             | 8,50 |                                        |                 |                 |                                        |
|    | 18             | 8,40 |                                        | 8.000           |                 |                                        |
|    | 20             | 8,35 | 1.000                                  |                 |                 |                                        |
| 15 | 22             | 8,30 |                                        |                 | 1,0             | 0,125                                  |
|    | 30             | 8,10 | 1.400                                  | 10.000          |                 |                                        |
|    | 31             |      |                                        |                 |                 | 0,225                                  |
|    | 32             | 8,07 |                                        | 30.000          |                 |                                        |
|    | 33             | 8,05 | 900                                    |                 |                 |                                        |
| 20 | 38             | 8,00 |                                        |                 | 3,0             |                                        |
|    | 44             | 7,96 | 2.000                                  | 30.000          |                 | 0,255                                  |
|    | 51             | 7,83 | 5.000                                  |                 |                 |                                        |
|    | 65             | 7,80 |                                        | 38.000          |                 |                                        |
|    | 60             | 7,80 |                                        |                 | 5,0             | 0,255                                  |

25 Hoewel het waterige milieu tijdens het wasproces helder bleef, werd waargenomen, dat ongeveer 30 minuten nadat de reactie was beëindigd een neerslag van zwavel optrad.

Voorbeeld III.

30 Het bij dit voorbeeld toegepaste waterige milieu bestond uit 80 g natriumnitriet, 16 g natriumbicarbonaat (buffer) en 704 g gedeïoniseerd water en had een aanvankelijke pH van 7,86. De resultaten zijn in de onderstaande tabel C vermeld.

8402057

Tabel C

|    | Tijd<br>(min.) | pH   | Samenstelling van effluentgas<br>(dpm) |                 |                 | Stroomsnelheid<br>(Nm <sup>3</sup> /h) |
|----|----------------|------|----------------------------------------|-----------------|-----------------|----------------------------------------|
|    |                |      | H <sub>2</sub> S                       | CO <sub>2</sub> | NO <sub>x</sub> |                                        |
| 5  | 1              |      |                                        | 20.000          |                 | 0,225                                  |
|    | 2              |      | 1.800                                  |                 |                 |                                        |
|    | 5              | 8,02 |                                        |                 | 5               |                                        |
|    | 13             | 8,15 |                                        |                 |                 |                                        |
|    | 17             | 8,18 |                                        | 25.000          |                 |                                        |
| 10 | 19             | 8,17 | 3.100                                  |                 |                 |                                        |
|    | 21             | 8,17 |                                        |                 | 3               |                                        |
|    | 30             | 8,20 |                                        | 23.000          |                 |                                        |
|    | 32             | 8,20 | 4.400                                  |                 |                 |                                        |
|    | 36             | 8,20 |                                        |                 | 4               |                                        |
| 15 | 56             | 8,22 | 4.400                                  |                 |                 |                                        |
|    | 58             | 8,22 |                                        | 37.000          |                 |                                        |
|    | 60             | 8,22 |                                        |                 | 17              |                                        |

Voorbeeld IV.

Bij dit voorbeeld, dat het effect van hoge gasstroomsnelheden en  
 20 de afwezigheid van een buffer laat zien, bestond het waterige milieu,  
 dat aanvankelijk een pH van 9,31 bezat, uit 80 g natriumnitriet en 720  
 g gedeïoniseerd water. De resultaten zijn in de onderstaande tabel D  
 vermeld.

Tabel D

|    | Tijd<br>(min.) | pH   | Samenstelling van effluentgas<br>(dpm) |                 |                 | Stroomsnelheid<br>(Nm <sup>3</sup> /h) |
|----|----------------|------|----------------------------------------|-----------------|-----------------|----------------------------------------|
|    |                |      | H <sub>2</sub> S                       | CO <sub>2</sub> | NO <sub>x</sub> |                                        |
| 5  | 1              | 6,49 |                                        | 38.000          |                 | 0,225                                  |
|    | 2              | 6,40 | 4.400                                  |                 |                 |                                        |
|    | 5              | 6,53 |                                        |                 | 3,0             |                                        |
|    | 9              | 6,56 |                                        |                 |                 |                                        |
|    | 15             | 6,60 | 4.400                                  | 40.000          |                 |                                        |
| 10 | 18             | 6,60 |                                        |                 | 3,0             | 0,225                                  |
|    | 25             | 6,67 |                                        |                 |                 |                                        |
|    | 30             | 6,70 |                                        | 38.000          |                 |                                        |
|    | 31             | 6,70 | 4.400                                  |                 |                 |                                        |
|    | 35             | 6,73 |                                        |                 | 3,0             |                                        |
| 15 | 40             | 6,75 |                                        |                 |                 |                                        |
|    | 50             | 6,78 |                                        |                 |                 |                                        |
|    | 55             | 6,80 |                                        |                 |                 |                                        |
|    | 60             | 6,82 | 5.000                                  | 30.000          |                 | 0,225                                  |
|    | 63             |      |                                        |                 | 3,0             |                                        |

- 20 Opgemerkt werd, dat zich na ongeveer twee minuten bij de proef een neerslag van elementaire zwavel vormde.

Voorbeeld V.

- Dit voorbeeld laat het effect van de toepassing van een citroenzuurbuffer bij vrij hoge gasstroomsnelheden zien. Het waterige milieu werd bereid door 80 g natriumnitriet in 720 g gedeïoniseerd water op te lossen en 0,5 ml van een 10-%'s waterige citroenzuuroplossing toe te voegen. De aanvankelijke pH van het waterige milieu was 6,0. De resultaten zijn in de onderstaande tabel E vermeld.

Tabel E

|    | Tijd<br>(min.) | pH   | Samenstelling van effluentgas<br>(dpm) |                 |                 | Stroomsnelheid<br>(Nm <sup>3</sup> /h) |
|----|----------------|------|----------------------------------------|-----------------|-----------------|----------------------------------------|
|    |                |      | H <sub>2</sub> S                       | CO <sub>2</sub> | NO <sub>x</sub> |                                        |
| 5  | 3              | 6,1  |                                        | 30.000          |                 | 0,225                                  |
|    | 4              | 6,2  | 5.000                                  |                 |                 |                                        |
|    | 10             | 6,5  | 4.000                                  |                 |                 |                                        |
|    | 12             | 6,5  |                                        | 28.000          |                 |                                        |
|    | 13             | 6,5  |                                        |                 | 3,0             |                                        |
| 10 | 20             | 6,6  |                                        |                 |                 |                                        |
|    | 30             | 6,70 | 4.000                                  | 30.000          |                 |                                        |
|    | 33             | 6,66 |                                        |                 | 3,0             | 0,225                                  |
|    | 38             | 6,72 |                                        |                 |                 |                                        |
|    | 45             | 6,75 | 4.400                                  |                 |                 |                                        |
| 15 | 46             | 6,75 |                                        | 33.000          |                 |                                        |
|    | 49             | 6,74 |                                        |                 | 3,0             | 0,225                                  |
|    | 55             | 6,80 |                                        |                 |                 |                                        |
|    | 60             |      |                                        |                 |                 |                                        |
|    | 62             | 6,82 | 4.100                                  | 37.000          | 3,0             | 0,225                                  |

20 Na vier minuten werd waargenomen, dat zich een neerslag van elementaire zwavel vormde.

Voorbeeld VI.

Bij dit voorbeeld bestond het waterige wasmedium uit 80 g natriumnitriet, 16 g ammoniumchloride en 704 g gedeïoniseerd water. Bij deze  
 25 oplossing werden 3 ml 30-%'s ammonia gevoegd om een gebufferde oplossing met een aanvankelijke pH van 8,97 te verschaffen. De resultaten zijn in de onderstaande tabel F vermeld.

Tabel F

|    | Tijd<br>(min.) | pH   | Samenstelling van effluentgas<br>(dpm) |                 |                 | Stroomsnelheid<br>(Nm <sup>3</sup> /h) |
|----|----------------|------|----------------------------------------|-----------------|-----------------|----------------------------------------|
|    |                |      | H <sub>2</sub> S                       | CO <sub>2</sub> | NO <sub>x</sub> |                                        |
| 5  | 2              | 8,85 |                                        | 32.000          |                 | 0,225                                  |
|    | 3              | 8,65 | 800                                    |                 |                 |                                        |
|    | 6              | 8,50 |                                        |                 | 1,0             | 0,225                                  |
|    | 11             | 8,27 |                                        |                 |                 |                                        |
|    | 15             | 8,13 | 6.000                                  |                 |                 |                                        |
| 10 | 16             | 8,10 |                                        | 35.000          |                 |                                        |
|    | 18             | 8,00 |                                        |                 | 5,0             |                                        |
|    | 25             | 7,80 |                                        |                 |                 |                                        |
|    | 30             | 7,70 | 6.100                                  |                 |                 |                                        |
|    | 31             | 7,66 |                                        | 34.000          |                 |                                        |
| 15 | 32             | 7,76 |                                        |                 | 5,0             | 0,225                                  |
|    | 40             | 7,62 |                                        |                 |                 |                                        |
|    | 43             | 7,62 | 4.000                                  |                 |                 |                                        |
|    | 47             | 7,62 |                                        | 30.000          |                 |                                        |
|    | 60             | 7,62 | 3.700                                  | 28.000          |                 |                                        |
| 20 | 62             |      |                                        |                 | 5,0             |                                        |

Voorbeeld VII.

Het bij dit voorbeeld toegepaste wasmedium bestond uit 80 g natriumnitriet, 40 g natriumboraat (buffer) en 702 g gedeïoniseerd water. Waargenomen werd, dat het natriumboraat niet geheel in oplossing ging en dat een zekere hoeveelheid tijdens de proef in niet-opgeloste toestand bleef. De aanvankelijke pH van het waterige milieu was 9,02. De resultaten zijn in de onderstaande tabel G aangegeven.

Tabel G

|    | Tijd<br>(min.) | pH   | Samenstelling van effluentgas<br>(dpm) |                 |                 | Stroomsnelheid<br>(Nm <sup>3</sup> /h) |
|----|----------------|------|----------------------------------------|-----------------|-----------------|----------------------------------------|
|    |                |      | H <sub>2</sub> S                       | CO <sub>2</sub> | NO <sub>x</sub> |                                        |
| 5  | 2              | 8,95 | 100                                    |                 |                 |                                        |
|    | 4              | 8,90 |                                        | 7.000           |                 |                                        |
|    | 8              |      |                                        |                 | (200)           |                                        |
|    | 22             | 8,51 |                                        | 5.000           |                 |                                        |
|    | 23             | 8,50 | 800                                    |                 |                 |                                        |
| 10 | 25             | 8,47 |                                        |                 | 20              | 0,057                                  |
|    | 26             | 8,47 | 900                                    |                 |                 |                                        |
|    | 35             | 8,37 |                                        |                 |                 |                                        |
|    | 55             | 8,17 | 1.600                                  |                 |                 |                                        |
|    | 58             |      |                                        | 5.000           |                 |                                        |
|    | 71             | 8,16 |                                        | 5.000           |                 |                                        |
| 15 | 73             | 8,09 |                                        |                 | 8               | 0,057                                  |
|    | 86             | 8,05 |                                        |                 |                 |                                        |
|    | 89             | 8,03 |                                        | 6.000           |                 |                                        |
|    | 90             | 8,03 | 1.800                                  |                 |                 |                                        |
|    | 91             | 8,03 |                                        |                 | 10              |                                        |
|    | 111            | 7,99 |                                        | 8.000           |                 |                                        |
| 20 | 114            | 7,96 | 1.500                                  |                 |                 |                                        |
|    | 115            | 7,95 |                                        |                 | 15              |                                        |

Voorbeeld VIII.

- 25 Bij dit voorbeeld bestond het waterige milieu uit 80 g natriumnitriet, 40 g natriumbicarbonaat (buffer) en 680 g gedeïoniseerd water. De aanvankelijke pH van het waterige milieu was 7,96. De resultaten zijn in de onderstaande tabel H vermeld.

Tabel H

|    | Tijd<br>(min.) | pH   | Samenstelling van effluentgas<br>(dpm) |                 |                 | Stroomsnelheid<br>(Nm <sup>3</sup> /h) |
|----|----------------|------|----------------------------------------|-----------------|-----------------|----------------------------------------|
|    |                |      | H <sub>2</sub> S                       | CO <sub>2</sub> | NO <sub>x</sub> |                                        |
| 5  | 2              | 8,04 |                                        | 20.000          |                 | 0,057                                  |
|    | 3              | 8,06 | 200                                    |                 |                 |                                        |
|    | 4              | 8,11 |                                        |                 | 13              |                                        |
|    | 32             | 8,33 | 900                                    |                 |                 |                                        |
|    | 35             | 8,34 |                                        | 13.000          |                 |                                        |
| 10 | 36             | 8,34 |                                        |                 | 10              | 0,057                                  |
|    | 64             | 8,46 |                                        |                 |                 |                                        |
|    | 65             | 8,46 | 900                                    |                 |                 |                                        |
|    | 66             | 8,46 |                                        | 10.000          |                 |                                        |
|    | 67             | 8,46 |                                        |                 | 20              | 0,057                                  |
| 15 | 96             | 8,45 |                                        |                 |                 |                                        |
|    | 97             | 8,45 | 1.400                                  | 10.000          | 20              | 0,057                                  |
|    | 117            | 8,55 | 1.000                                  |                 |                 |                                        |
|    | 119            | 8,56 |                                        | 11.000          |                 |                                        |
|    | 121            | 8,56 |                                        |                 | 20              | 0,057                                  |

- 20 Waargenomen werd, dat zich na ongeveer 96 minuten een kleine hoeveelheid zwavelneerslag vormde.

Voorbeeld IX.

Het bij dit voorbeeld toegepaste waterige milieu bestond uit 80 g natriumnitriet, dat in 680 g gedeïoniseerd water was opgelost, waaraan  
 25 40 g ammoniumchloride werd toegevoegd. Bij deze oplossing werd 5 ml van een 30-%'s ammonia-oplossing gevoegd voor het verschaffen van een gebufferd waterig milieu met een aanvankelijke pH van 9,0. De resultaten zijn in de onderstaande tabel I vermeld.

8402057

Tabel I

|    | Tijd<br>(min.) | pH   | Samenstelling van effluentgas<br>(dpm) |                 |                 | Stroomsnelheid<br>(Nm <sup>3</sup> /h) |
|----|----------------|------|----------------------------------------|-----------------|-----------------|----------------------------------------|
|    |                |      | H <sub>2</sub> S                       | CO <sub>2</sub> | NO <sub>x</sub> |                                        |
| 5  | 2              | 8,95 |                                        | 2.000           |                 | 0,057                                  |
|    | 3              | 8,95 | 100                                    |                 |                 | 0,057                                  |
|    | 5              | 8,90 |                                        |                 | 200             |                                        |
|    | 30             | 8,55 | 1.000                                  |                 |                 |                                        |
|    | 32             | 8,55 |                                        | 5.000           |                 |                                        |
| 10 | 33             | 8,55 |                                        |                 | 12              |                                        |
|    | 58             | 8,34 | 1.700                                  | 5.000           |                 | 0,057                                  |
|    | 61             | 8,32 |                                        |                 | 10              |                                        |
|    | 90             | 8,14 | 1.600                                  | 7.000           |                 |                                        |
|    | 92             |      |                                        |                 |                 |                                        |
| 15 | 93             | 8,13 |                                        |                 | 10              |                                        |
|    | 119            | 8,06 | 1.200                                  |                 |                 |                                        |
|    | 120            | 8,07 |                                        | 6.000           |                 |                                        |
|    | 121            |      |                                        |                 | 12              |                                        |

20 Waargenomen werd, dat de oplossing na 33 minuten lichtgeel werd en dat zich na ongeveer 117 minuten een kleine hoeveelheid zwavelneerslag vormde.

Voorbeeld X.

25 Het bij dit voorbeeld toegepaste gebufferde waterige milieu bestond uit 82,5 g natriumnitriet, 16,0 g natriumboraat en 708,5 g water. De aanvankelijke pH van het waterige milieu was 8,88. De resultaten zijn in de onderstaande tabel J vermeld.

Tabel J

|    | Tijd<br>(min.) | pH   | Samenstelling van effluentgas<br>(dpm) |                 |                 | Stroomsnelheid<br>(Nm <sup>3</sup> /h) |
|----|----------------|------|----------------------------------------|-----------------|-----------------|----------------------------------------|
|    |                |      | H <sub>2</sub> S                       | CO <sub>2</sub> | NO <sub>x</sub> |                                        |
| 5  | 3              |      |                                        | 5.200           |                 |                                        |
|    | 4              |      | 100                                    |                 |                 |                                        |
|    | 6              |      |                                        |                 | 10              | 0,057                                  |
|    | 12             | 8,69 |                                        |                 |                 |                                        |
|    | 30             | 8,35 |                                        |                 |                 |                                        |
| 10 | 34             | 8,27 |                                        | 7.000           |                 |                                        |
|    | 35             |      | 1.000                                  |                 |                 |                                        |
|    | 36             |      |                                        |                 | 15              | 0,057                                  |
|    | 50             | 8,08 |                                        |                 |                 |                                        |
|    | 60             | 8,00 |                                        |                 |                 |                                        |
| 15 | 61             |      |                                        | 7.000           |                 |                                        |
|    | 62             |      | 1.400                                  |                 |                 |                                        |
|    | 63             | 7,96 |                                        |                 | 8               | 0,057                                  |
|    | 100            | 7,81 |                                        | 9.000           |                 |                                        |
|    | 102            |      | 1.500                                  |                 |                 |                                        |
| 20 | 103            | 7,80 |                                        |                 | 10              | 0,057                                  |
|    | 122            | 7,81 |                                        | 11.000          |                 |                                        |
|    | 124            | 7,81 | 1.000                                  |                 |                 |                                        |
|    | 125            |      |                                        |                 | 10              |                                        |

Na ongeveer 100 minuten begon zich een kleine hoeveelheid zwavelneer-  
 25 slag te vormen.

Voorbeeld XI.

Bij dit voorbeeld bestond het waterige wasmedium uit 81,5 g natri-  
 umnitriet, 16,0 g ammoniumbicarbonaat en 704 g water. De aanvankelijke  
 pH van het wasmedium was 8,01. De resultaten zijn in de onderstaande  
 30 tabel K vermeld.

Tabel K

|    | Tijd<br>(min.) | pH   | Samenstelling van effluentgas<br>(dpm) |                 |                 | Stroomsnelheid<br>(Nm <sup>3</sup> /h) |
|----|----------------|------|----------------------------------------|-----------------|-----------------|----------------------------------------|
|    |                |      | H <sub>2</sub> S                       | CO <sub>2</sub> | NO <sub>x</sub> |                                        |
| 5  | 3              |      |                                        | 13.000          |                 |                                        |
|    | 4              | 8,05 | 200                                    |                 |                 |                                        |
|    | 5              |      |                                        |                 | 20              | 0,057                                  |
|    | 30             | 8,15 |                                        | 11.000          |                 |                                        |
|    | 32             | 8,15 | 900                                    |                 |                 |                                        |
| 10 | 34             |      |                                        |                 | 20              | 0,057                                  |
|    | 70             | 8,20 |                                        | 12.000          |                 |                                        |
|    | 73             | 8,20 | 900                                    |                 |                 |                                        |
|    | 75             |      |                                        |                 | 40              | 0,057                                  |
|    | 90             | 8,23 |                                        | 12.000          |                 |                                        |
| 15 | 91             |      | 1.000                                  |                 |                 |                                        |
|    | 92             |      |                                        |                 | 20              | 0,057                                  |
|    | 120            | 8,26 |                                        | 12.000          |                 |                                        |
|    | 121            |      | 800                                    |                 |                 |                                        |
|    | 122            |      |                                        |                 | 25              | 0,057                                  |

- 20 Waargenomen werd, dat nadat de proef was beëindigd in het wasvat geen neerslag aanwezig was, hoewel de oplossing een oranje kleur had.

Voorbeeld XII.

- Bij dit voorbeeld bestond het wasmedium uit 80,0 g natriumnitriet, 16,0 g ammoniumchloride en 704 g gedeïoniseerd water, waaraan 2 ml
- 25 30-%'s ammonia was toegevoegd voor het verschaffen van een gebufferd waterig wasmedium met een aanvankelijke pH van 9,0. De resultaten zijn in de onderstaande tabel L vermeld.

Tabel L

| Tijd<br>(min.) | pH  | Samenstelling van effluentgas<br>(dpm) |                 |                 | Stroomsnelheid<br>(Nm <sup>3</sup> /h) |
|----------------|-----|----------------------------------------|-----------------|-----------------|----------------------------------------|
|                |     | H <sub>2</sub> S                       | CO <sub>2</sub> | NO <sub>x</sub> |                                        |
| 5              | 3   | 150                                    | 6.000           |                 |                                        |
|                | 5   |                                        |                 | 3               |                                        |
|                | 32  | 8,15                                   | 10.000          |                 |                                        |
|                | 38  | 8,03                                   | 1.200           | 12              | 0,057                                  |
|                | 67  | 7,76                                   | 800             | 10.000          |                                        |
| 10             | 73  | 7,75                                   |                 | 12              | 0,057                                  |
|                | 92  |                                        | 9.000           |                 |                                        |
|                | 94  | 7,77                                   | 800             |                 |                                        |
|                | 99  | 7,77                                   |                 | 13              | 0,057                                  |
|                | 127 | 7,77                                   | 10.000          |                 |                                        |
| 15             | 130 | 800                                    |                 |                 |                                        |
|                | 132 |                                        |                 | 15              | 0,057                                  |

Na ongeveer 122 minuten van de proef werd waargenomen, dat zich een zwavelneerslag begon te vormen.

Voorbeeld XIII.

- 20 Dit voorbeeld laat het effect zien van het uitvoeren van de werkwijze volgens de uitvinding bij een lagere pH. Het waterige wasmedium bestond uit 80 g natriumnitriet, dat in 720 g gedeïoniseerd water was opgelost, waaraan een voldoende hoeveelheid zoutzuur was toegevoegd om een waterig wasmedium te verschaffen met een aanvankelijke pH van 5,5.
- 25 De resultaten zijn in de onderstaande tabel M vermeld.

8402057

Tabel L

|    | Tijd<br>(min.) | pH   | Samenstelling van effluentgas<br>(dpm) |                 |                 |                 | Stroomsnelheid<br>(Nm <sup>3</sup> /h) |
|----|----------------|------|----------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------------------------|
|    |                |      | H <sub>2</sub> S                       | CO <sub>2</sub> | NO <sub>x</sub> | SO <sub>2</sub> |                                        |
| 5  | 2              | 5,55 |                                        | 15.000          |                 |                 | 0,057                                  |
|    | 3              | 5,60 | 500                                    |                 | 400             |                 |                                        |
|    | 6              | 5,80 |                                        |                 |                 | 300             |                                        |
|    | 9              | 6,00 |                                        | 10.000          |                 |                 |                                        |
|    | 11             | 6,10 |                                        |                 | 100             | 100             |                                        |
| 10 | 13             | 6,16 | 500                                    |                 |                 |                 | 0,057                                  |
|    | 16             | 6,23 |                                        |                 | 40              | 30              |                                        |
|    | 20             | 6,30 |                                        |                 |                 |                 |                                        |
|    | 28             | 6,40 |                                        |                 |                 |                 |                                        |
|    | 29             | 6,40 |                                        | 9.000           |                 |                 |                                        |
| 15 | 30             | 6,42 | 700                                    |                 |                 |                 |                                        |
|    | 32             | 6,43 |                                        |                 |                 | 10              | 0,057                                  |
|    | 35             | 6,44 |                                        |                 | 7               |                 |                                        |
|    | 59             | 6,54 |                                        | 9.000           |                 |                 |                                        |
|    | 61             | 6,54 |                                        |                 | 5               |                 |                                        |
| 20 | 62             | 6,55 |                                        |                 |                 | 0               |                                        |
|    | 63             | 6,56 | 900                                    |                 |                 |                 |                                        |
|    | 98             | 6,66 |                                        | 10.000          |                 |                 |                                        |
|    | 99             |      | 900                                    |                 |                 |                 | 0,057                                  |
|    | 101            | 6,67 |                                        |                 | 6               | 0               |                                        |
| 25 | 120            | 6,70 |                                        | 10.000          |                 |                 |                                        |
|    | 121            |      | 900                                    |                 | 6               | 0               |                                        |

Zoals blijkt, treedt bij een pH van 5,5 en lager een overmatige ontwikkeling van NO<sub>x</sub> op. Bovendien werd een aanzienlijke hoeveelheid SO<sub>2</sub> gevormd. Door de pH tot 3,7 te verlagen ontwikkelen zich overvloedige hoeveelheden NO<sub>x</sub> en zwaveldioxide, zodat de pH van het waterige wasmedium ten minste boven ongeveer 5,5 en bij voorkeur boven 6 moet worden gehouden.

Om de doeltreffendheid van de werkwijze volgens de uitvinding bij praktijkproeven toe te lichten worden de volgende voorbeelden gegeven:

#### 35 Voorbeeld XIV.

Bij deze proef, die op de Grub Lease Test Site nr 258 van Conoco werd uitgevoerd, werd de aardgasstroom behandeld in een wasvat met een volume van 4500 liter, dat gevuld was met 2270 liter van een waterig wasmedium, dat 9 gew.% natriumnitriet en een voldoende hoeveelheid ge-

8402057

concentreerd zwavelzuur bevatte om een aanvankelijke pH van 6,8 te verschaffen. De procesparameters zijn onderstaand aangegeven:

|                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                   |                      |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
|                                                                                                                                                                                                                                      | gasstroomsnelheid, m <sup>3</sup> /dag                                                                                                                                                            | 22,7.10 <sup>6</sup> |
|                                                                                                                                                                                                                                      | tankvolume, liter                                                                                                                                                                                 | 4500                 |
| 5                                                                                                                                                                                                                                    | vloeistof, liter                                                                                                                                                                                  | 2270                 |
|                                                                                                                                                                                                                                      | gasvolume, liter                                                                                                                                                                                  | 2230                 |
|                                                                                                                                                                                                                                      | overbelastingsdruk, kg/cm <sup>2</sup>                                                                                                                                                            | 7,0                  |
|                                                                                                                                                                                                                                      | vloeistofdrukval, kg/cm <sup>2</sup>                                                                                                                                                              | 0,16                 |
|                                                                                                                                                                                                                                      | natriumnitriet, gew.%                                                                                                                                                                             | 9                    |
| 10                                                                                                                                                                                                                                   | vloeistof-pH, aanvankelijk                                                                                                                                                                        | 6,8                  |
|                                                                                                                                                                                                                                      | vloeistof-pH, tijdens de proef                                                                                                                                                                    | 6,7                  |
|                                                                                                                                                                                                                                      | H <sub>2</sub> S, dpm (toevoer)                                                                                                                                                                   | 7 - 50               |
|                                                                                                                                                                                                                                      | H <sub>2</sub> S, dpm (effluent)                                                                                                                                                                  | 0                    |
|                                                                                                                                                                                                                                      | CO <sub>2</sub> , vol.%                                                                                                                                                                           | 0,5                  |
| 15                                                                                                                                                                                                                                   | vloeistofdichtheid, kg/dm <sup>3</sup>                                                                                                                                                            | 1,071                |
|                                                                                                                                                                                                                                      | gasdiffusie                                                                                                                                                                                       | verdeelstaaf.        |
| De proef werd gedurende een periode van ongeveer twee (2) maanden uitgevoerd, gedurende welke periode de pH ongeveer 6,7 bleef. H <sub>2</sub> S- en CO <sub>2</sub> -concentraties van de toevoer- en effluentgasstromen werden met |                                                                                                                                                                                                   |                      |
| 20                                                                                                                                                                                                                                   | genormaliseerde Drager-buizen gemeten. Zoals blijkt, bevatte het effluentgas geen meetbare H <sub>2</sub> S, terwijl het toegevoerde gas H <sub>2</sub> S in hoeveelheden van 7 - 50 dpm bevatte. |                      |

#### Voorbeeld XV.

- Een tweede proef werd uitgevoerd bij een lease-lokatie van Gulf
- 25 Oil in de buurt van Santa Maria, Californië. Het waterige wasmedium werd bereid zoals aangegeven in het voorschrift van voorbeeld XIV. De systeempparameters zijn onderstaand vermeld:
- |    |                                        |                     |
|----|----------------------------------------|---------------------|
|    | gasstroomsnelheid, m <sup>3</sup> /dag | 2,3.10 <sup>6</sup> |
|    | tankvolume, liter                      | 11.130              |
| 30 | vloeistof, liter                       | 4315                |
|    | vloeistofdrukval, kg/cm <sup>2</sup>   | 0,434               |
|    | vloeistofdichtheid, kg/dm <sup>3</sup> | 1,162               |
|    | gasdiffusie                            | doorboorde schijf   |
|    | natriumnitriet, gew.%                  | 19,9.               |
- 35 Bij deze proef bevatte het toegevoerde gas een veel hogere H<sub>2</sub>S-concentratie en om de doeltreffendheid van de werkwijze nauwkeuriger te onderzoeken werden daarom het H<sub>2</sub>S-gehalte van het gas, toevoer en effluent, gedurende een periode van 120 uren (5 dagen) gevolgd. De resultaten zijn in de onderstaande tabel N vermeld.

Tabel N

| Tijd, h                                                   | 0    | 0,2  | 0,5  | 4,5  | 7,5  | 21   | 24   | 28   | 27   | 120  |
|-----------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| pH                                                        | 8,80 | 7,0  | 7,0  | 7,83 | 7,84 | 7,92 | 7,92 | 7,6  | 7,82 | 7,83 |
| H <sub>2</sub> S in toevoer, dpm                          | -    | 5720 | 4400 | 7040 | 8020 | 6600 | 6840 | 7040 | 8800 | 8800 |
| H <sub>2</sub> S in afvoer, dpm                           | -    | 880  | 200+ | 200+ | 180  | 18   | 18   | 80   | 19   | 6    |
| CO <sub>2</sub> in toevoer, vol.%                         | -    | 5,0  | 3,5  | 3,5  | 3,5  | 4,2  | 3,5  | 3,0  | 4,5  | 5,0  |
| CO <sub>2</sub> in afvoer, vol.%                          | -    | 2,5  | 2,5  | 2,5  | 3,0  | 2,1  | 2,0  | 2,5  | 2,7  | 3,0  |
| NO + NO <sub>2</sub> (NO <sub>x</sub> )<br>in afvoer, dpm | -    | 100+ | 100+ | 100+ | 100+ | 100+ | 100+ | 100+ | 100+ | 100+ |
| overdruk, kg/cm <sup>2</sup>                              | -    | 2,8  | 2,5  | 2,8  | 2,8  | 2,8  | 4,2  | 4,2  | 2,8  | 2,8  |
| vloeistofvolume, liter                                    | 6800 | 6800 | 6800 | 6800 | 6800 | 6800 | 6800 | 6800 | 3400 | 3400 |

8402057

Zoals blijkt was de werkwijze volgens de uitvinding gedurende een periode van vijf (5) dagen bijzonder doeltreffend bij de verwijdering van  $H_2S$  uit de aardgasstroom. Opgemerkt wordt, dat met de werkwijze over de periode van 5 dagen een verwijdering van  $H_2S$  van meer dan 90% werd bereikt. Wanneer men ermee rekening houdt, dat de maximaal toelaatbare concentratie aan  $H_2S$  in effluent-aardgasstromen in de staat Californië 800 dpm bedraagt, is het duidelijk, dat de werkwijze volgens de uitvinding buitengewoon effectief is. In dit verband blijkt het, dat na slechts 15 minuten wassen het  $H_2S$ -gehalte van 5720 dpm verlaagd werd tot 880 dpm.

Zoals uit de bovenstaande voorbeelden blijkt, verschaft de werkwijze volgens de uitvinding een buitengewoon doeltreffende methode voor het verwijderen van het  $H_2S$  uit gasmengsels, in het bijzonder aardgasstromen. De werkwijze is effectief binnen een ruim traject van gasstromingsnelheden, pH-waarden en concentraties aan het in water oplosbare nitriet. Van bijzonder belang is het feit, dat de nevenprodukten van de  $H_2S$ -verwijdering gemakkelijker als afval kunnen worden afgevoerd dan de nevenprodukten van andere processen voor de verwijdering van  $H_2S$ . Zoals algemeen bekend is, brengen vele processen voor het verwijderen van  $H_2S$  het gebruik van suspensies, zoals zinkverbindingen, met zich mee, en leveren deze als nevenprodukt zinksulfide. Zinksulfide vormt een enorm probleem bij het kwijtraken ervan als afval. Hoewel de werkwijze volgens de uitvinding in sommige gevallen aanleiding geeft tot de vorming van elementaire, vaste zwavel zijn de problemen, die met de afvoer van zwavel als afval gepaard gaan aanzienlijk kleiner dan die, welke gepaard gaan met een vaste stof, zoals zinksulfide. Elementaire zwavel is in feite een uitgangsmateriaal bij vele processen en kan daarom als een nuttig en verkoopbaar nevenprodukt van de werkwijze worden beschouwd. Dit geldt in het bijzonder in vele ontwikkelingslanden, waar voldoende zuur aardgas aanwezig is, maar de zwavelvoorraden te kort schieten. In dergelijke landen zou de werkwijze geoptimeerd kunnen worden voor een maximale zwavelproduktie en zo een waardevol uitgangsmateriaal verschaffen, dat gebruikt kan worden bij de bereiding van kunstmeststoffen en andere produkten, waaraan in dergelijke landen een grote behoefte bestaat. Eveneens moet worden opgemerkt, dat, zoals blijkt uit tabel N de werkwijze volgens de uitvinding in het algemeen niet op nadelige wijze wordt beïnvloed door relatief grote hoeveelheden  $CO_2$  in het toegevoerde gas, een probleem, dat processen voor het verwijderen van  $H_2S$  lange tijd bemoeilijkt.

Hoewel, zoals bovenstaand is opgemerkt, de oxydatie van  $H_2S$  met

8402057

- nitriet in een waterige oplossing bekend is, was het niet te verwachten, dat de reactie de basis zou kunnen vormen voor een doeltreffende werkwijze voor het verwijderen van  $H_2S$  uit gasmengsels. Nitrieten en/of salpeterigzuur zijn, in waterige oplossingen, zeer gevoelig voor
- 5 ontleding in  $NO$  en  $NO_2$  ( $NO_x$ ), produkten, die als zodanig een milieuprobleem vormen indien het effluentgas wordt afgefakkeld en potentieel nog een groter probleem, indien het effluentgas verder moet worden verwerkt zoals bijvoorbeeld in compressie-installaties en dergelijke. Zoals uit de bovenstaande gegevens blijkt worden echter, indien
- 10 de pH van het waterige milieu op meer dan 5,5 en bij voorkeur boven ongeveer 6 wordt gehouden, minimale hoeveelheden  $NO_x$  gevormd. Ecologisch ligt de in het algemeen geproduceerde hoeveelheid  $NO_x$  beneden aanvaardbare grenzen voor een gasstroom, die moet worden afgefakkeld. In het geval van een effluentgasstroom, die verder moet worden ver-
- 15 werkt, bijvoorbeeld in een compressie-installatie en indien het gehalte aan  $NO_x$  voor de bepaalde verwerkingstrap te hoog zou zijn kan het effluentgas verder worden behandeld volgens algemeen bekende methoden voor het verwijderen van het  $NO_x$  of om dit gehalte te verlagen tot binnen aanvaardbare grenzen.
- 20 De bovenstaande beschrijving van de uitvinding dient ter toelichting en verklaring ervan en diverse wijzigingen van de werkwijze kunnen worden aangebracht binnen het kader van de bijgaande conclusies zonder buiten het kader van de uitvinding te treden.

C O N C L U S I E S

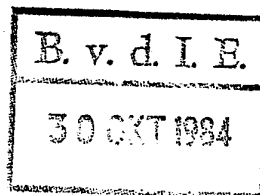
1. Werkwijze voor het verwijderen van waterstofsulfide met een gasmengsel, met het kenmerk, dat men het gasmengsel behandelt met een waterig milieu, dat een effectieve hoeveelheid van een in water oplos-  
5 baar nitriet bij een pH van ongeveer 5,5 of hoger bevat.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het gasmengsel gasvormige koolwaterstoffen bevat.
3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het gasmengsel uit aardgas bestaat.
- 10 4. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het in water oplosbare nitriet, berekend als nitriet, in het waterige milieu aanwezig is in een hoeveelheid van ongeveer 0,1 gew.% tot ongeveer de verzadigingsconcentratie.
5. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het in wa-  
15 ter oplosbare nitriet gekozen is uit alkalimetaal- en aardalkalimetaal-nitrieten.
6. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat het in water oplosbare nitriet uit natriumnitriet bestaat.
7. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de waterige  
20 oplossing gebufferd wordt om een pH in het traject van ongeveer 6 tot ongeveer 10 te verschaffen.
8. Werkwijze volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat in het waterige milieu een buffer gekozen uit de boraten, fosfaten, ftalaten, bicarbonaten, ammoniumchloride en mengsels daarvan aanwezig is.
- 25 9. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de behandeling bestaat uit een wassen van het gasmengsel door het gasmengsel in opwaartse richting door het waterige milieu te leiden.

\*\*\*\*\*

Behoort bij octrooiaanvraag Nr. 8402057 t.n.v.  
NL Industries, Inc.

vS/CN-b.

Conclusies 10 t/m 15:



- 5 10. Samenstelling geschikt voor het verwijderen van waterstof-  
sulfide uit een gasmengsel, gekenmerkt door een waterig milieu,  
een anorganisch, in water oplosbaar metaalnitriet en een buffer,  
welk in water oplosbaar nitriet in het waterige milieu aanwezig is  
in een hoeveelheid van ongeveer 0,1 gew.% tot ongeveer de verzadigings-  
concentratie, berekend als nitriet, en waarbij de buffer aanwezig is  
in een hoeveelheid nodig om een pH van ten minste 5,5 te verschaffen.
- 10 11. Samenstelling volgens conclusie 10, met het kenmerk,  
dat het in water oplosbare nitriet aanwezig is in een hoeveelheid  
van 5 tot 40 gew.% , berekend als nitriet.
- 15 12. Samenstelling volgens conclusie 10 of 11, met het kenmerk,  
dat het in water oplosbare nitriet gekozen is uit alkalimetaal- en aardalkali-  
metaalnitrieten.
- 15 13. Samenstelling volgens conclusie 12, met het kenmerk,  
dat het in water oplosbare nitriet uit natriumnitriet bestaat.
14. Samenstelling volgens conclusies 10-13, met het kenmerk,  
dat de buffer is gekozen uit de klasse bestaande uit boraten, fosfaten,  
ftalaten, waterstofcarbonaten , ammoniumchloride en mengsels daarvan.
- 20 15. Samenstelling volgens conclusies 10-14, met het kenmerk,  
dat de buffer aanwezig is in een hoeveelheid om een pH van ongeveer 6 tot  
ongeveer 10 te verschaffen.

30-10-1984

8402057