



NORGE

(19) [NO]

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) № 158564

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

(51) Int. cl.⁴ B 01 D 53/14

(21) Patentsøknad nr. 830671
(22) Inngivelsesdag 25.02.83
(24) Løpedag 25.02.83
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(86) Internasjonal søknad nr. -
(86) Internasjonal inngivelsesdag -
(85) Videreføringsdag -
(41) Alment tilgjengelig fra 29.08.83
(44) Utlegningsdag 27.06.88

(71)(73) Søker/Patenthaver THE GOODYEAR TIRE & RUBBER
COMPANY,
1144 East Market Street,
Akron, OH 44316,
USA.

(72) Oppfinner KENNETH JAMES FRECH, Tallmadge, OH,
JAMES JUNKICHI TAZUMA, Stew, OH,
USA.

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 26.02.82, US, nr. 352812.

(54) Oppfinnelsens benevnelse FREMGANGSMÅTE FOR Å FJERNE HYDROGENSULFID, SULFIDER
OG MERCAPTANER FRA EN GASSTRØM.

(57) Sammendrag Fremgangsmåte for å fjerne svovelforbindelser fra
en gasstrøm. Ved fremgangsmåten ledes gasstrømmen som
inneholder svovelforbindelsene, gjennom en masse av porøst
materiale hvorpå et metalloxyd er blitt avsatt. Frem-
gangsmåten er særpreget ved at et oxydasjonsmiddel og et
amin kontinuerlig eller periodisk tilsettes metalloxydet.

(56) Anførte publikasjoner USA (US) patent nr. 4238463 (423-226), 4311680 (B01D 53/04).

Teknisk område

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte for å fjerne H_2S , mercaptaner og sulfider fra en gasstrøm. Oppfinnelsen angår mer spesielt en forbedret fremgangsmåte for å avsvovle ("søtning") en sur naturgasstrøm.

Teknikkens stand

Fjerning av svovelforbindelser fra gasstrømmer har tidligere vært av stor viktighet og er idag enda viktigere på grunn av miljøvern hensyn. Gassutvikling fra forbrenning av organisk materiale, som kull, inneholder nesten alltid svovelforbindelser, og fremgangsmåter for å fjerne svovelforbindelser er blitt konsentrert rundt fjerning av hydrogensulfid siden dette er blitt betraktet som en betydelig helsefare og fordi det er korroderende, spesielt når vann er tilstede. Med økende vekt på å eliminere eller minske svovellutslipp til atmosfæren er oppmerksomheten nu vendt mot fjerning av andre svovelforbindelser fra gasstrømmer.

Svovelforurensninger i naturgasstrømmer består av hydrogensulfid, mercaptaner, sulfider og disulfider som på grunn av deres lukt kan bli oppdaget i konsentrasjoner på deler av million (ppm). Det er derfor ønskelig for private og kommersielle brukere av naturgass å få senket konsentrasjonen av mercaptaner til 1 ppm og totalkonsentrasjonene av svovelforbindelser til 20 ppm eller mindre.

Mange naturgassbrønner produserer hva som innen industrien kalles en "sur gass". "Sur gass" er naturgass som inneholder hydrogensulfid, mercaptaner, sulfider og disulfider som gjør bruk av denne uaksepterbar. Store anstrengelser er blitt gjort for å finne en effektiv og økonomisk rimelig metode for å fjerne disse ubehagelige svovelforbindelser fra naturgass.

Videre-leverandører som kjøper naturgass fra brønneiere og distribuerer til kunder, er meget nøye med svovelinholdet og krever at samlet svovelinhold skal være mindre enn 30 ppm. Eiere av sure gassbrønner som produserer gass som overskrider 30 ppm-grensen, er derfor på konstant leting

etter nye og mer effektive metoder for å gjøre sin gass salgbar.

Flere prosesser er kjente for fjerning av H_2S fra naturgasstrømmer. Nylig tilgjengelige prosesser kan kategoriseres som basert på fysikalsk absorpsjon, fast absorpsjon eller kjemisk reaksjon. Fysikalske absorpsjonsmetoder lider under det faktum at de stadig byr på vanskeligheter ved å nå den lave hydrogensulfidkonsentrasjon som kreves for den avsvovlede gasstrøm. Fastskiktsabsorpsjonsprosesser lider under det faktum at de vanligvis er begrenset til lav konsentrasjon av H_2S i den innkommende gasstrøm. Kjemisk reagerende prosesser er generelt i stand til å tilfredsstille spesifikasjonene for avsvovling (spesielt H_2S -konsentrasjonene) uten store vanskeligheter, men de lider under det faktum at materialer som reagerer tilfredsstillende med H_2S , også reagerer med CO_2 . Fremfor alt besørger de nå tilgjengelige prosesser ikke en effektiv fjerning av mercaptaner, sulfider og disulfider.

Et eksempel på en kjemisk reaktiv prosess er jern(III)-oxydprosessen med statisk skikt, hvor den reaktive masse er jern(III)-oxyd (Fe_2O_3) som er avsatt på en inert bærer. Denne prosess er god for fjerning av H_2S , men fjerner ikke merkbart mercaptaner eller andre svovelforbindelser. Skiktet kan regenereres, men antall regenereringer begrenses av oppbygningen av elementært svovel i skiktet.

Jernoxyd- eller "tørrkasse"-prosessen var én av de prosesser som først ble utviklet for å fjerne H_2S fra gassstrømmer. Den ble innført i England rundt midten av det 19. århundre og er fremdeles i utstrakt bruk ved spesielle anvendelser innen flere områder, se US patentskrifter 632400 og 1934242.

Jernsvampmetoden for å fjerne svovel fra naturgass er blitt mye benyttet i det seneste kvartal av det foreliggende århundrede og er blitt detaljert beskrevet i litteraturen, se f.eks. Taylor, D.K., "High Pressure Dry Box Purification;" Proceedings Gas Conditioning Conference, University of Oklahoma, 1956, s. 57, og The Oil and Gas Journal, november og desember 1956, en serie på 4 artikler, og Zapffe, F.,

"Practical Design Consideration For Gas Purification Processes," The Oil and Gas Journal, 8. september 1958, s. 100, og 10. september 1962, s. 135.

6 Apparatet for jernoxydprosessen utgjøres typisk av to tårn som er fylt med en inert bærer som er impregnert med jernoxyd. Hvert tårn har muligheter for injisering av vann og luft for å muliggjøre regenerering. Vanligvis blir minst to jernoxydskikt benyttet for å sikre kontinuerlig drift.

10 "Sur gass" kommer inn på toppen avskiktet og strømmer nedover mens den kommer i kontakt med jernoxydet. Avsvovlet gass fjernes fra bunnen av tårnet. Tårnet som ikke er i drift, vil normalt bli stengt for fjerning eller regenerering av det brukte jernoxyd. Ved røropplegg og drift av prosessen må vedlikehold og innføring av vann med svakt basisk pH

15 tas i betraktning. Vann må tilsettes prosessen, hvis ikke vil gassen gradvis dehydratisere jern(III)-oxydet og slik forårsake at det mister sin aktivitet.

Det finnes flere kjente former for jern(III)-oxyd.

20 Bare α - og γ -formene er tilfredsstillende for avsvovling av gass. Jern(III)-oxydet dispergeres på materialer med stor overflate og lav vekt. Det mest anvendte materiale er trespon eller -flis. Ved å dispergere jernoxydet på denne måte oppnås en forholdsvis stor overflate i forhold til vekten, og kontaktflaten mellom gasstrømmen og jernoxydet øker.

25 Jernoxydprosessen kan bli drevet satsvis eller kontinuerlig, og forskjellen avhenger av regenereringsteknikken. Når den satsvise prosess benyttes, er tårnet i drift inntil skiktet blir mettet med svovel og H_2S begynner å vise seg i

30 den avsvovlede gasstrøm. På dette stadium blir tårnet tatt ut av avsvovlingstjenesten og regenerert ved å sirkulere gass som inneholder en liten mengde luft, gjennom skiktet. Oxygenkonsentrasjonen i den regenererende strøm holdes normalt på under 3% på grunn av den sterkt eksoterme art av regenereringsreaksjonen. Ved kontinuerlig drift kan en liten konsentrasjon

35 oxygen bli satt til den "sure gass" før denne mates til skiktet. Oxygenet i luften reagerer med jernsulfid som tidligere er blitt dannet, for å regenerere dette samtidig med at jern(III)-oxyd reagerer med H_2S i gassen. Hvert system byr på fordeler

og ulemper, og valget mellom satsvis regnerering og kontinuerlig regenerering er basert på økonomiske avveininger som varierer fra anlegg til anlegg.

Teoretisk vil ett kg jern(III)-oxyd reagere med
5 0,64 kg hydrogensulfid. I praktisk drift oppnås aldri dette nivå. Generelt vil H_2S begynne å slippe igjennom og vise seg i gasstrømmen når 80-85% av det teoretiske nivå er blitt nådd. For kontinuerlig regenerering rapporterer D.K. Taylor,
10 The Oil and Gas Journal, 54, 125 (5. nov. 1956); 54, 260 (19. nov. 1956); 54, 139 (3.des. 1956); 54, 147 (10. des. 1956) at ca. 2,5 kg svovel kan fjernes pr. kg jernoxyd før oxydet må erstattes.

Ved behandling av naturgass er trykkene normalt høye, og trykkfallet gjennom skiktet er ikke en alvorlig faktor.

15 Det er blitt rapportert at syklustiden for en jernsvamp-enhet i praktisk drift som regel er 30 døgn. En lang syklus-tid er ønskelig for å holde utskiftningsomkostningene for skiktet på et minimum. Uansett regenereringsmetodene som blir anvendt idag vil skiktet til slutt bli tettet med svovel
20 og må skiftes ut. Dette krever manuelt arbeide som er kostbart. Taylor i den ovennevnte referanse gir en utmerket oppsummering av punkter som må vurderes ved konstruksjonen av tårn for en jernoxydprosess for å lette utskiftningen av skiktet og driften.

25 Primært er jernsvampprosessen blitt benyttet for å fjerne hydrogensulfid. Jernsvampen vil også fjerne meget små mengder av mercaptaner fra en naturgasstrøm, men denne prosess er hverken godt karakterisert eller effektiv.

Jernoxydets affinitet for hydrogensulfid og mercaptaner
30 er helt forskjellig. Mens jernoxydet har en sterk og hårdnakkert affinitet for hydrogensulfid, er dets evne til å fjerne mercaptaner i nærvær av hydrogensulfid langt lavere. Dette fører til "utbrudd" av mercaptaner i tidlige stadier av metalloxydskiktets levealder. Det er derfor nødvendig
35 periodisk å regenerere oxydet for å opprettholde det ønskede nivå av svovelforbindelse i den behandlede gass. Resultater som er blitt oppnådd ved å benytte prosessen ifølge den foreliggende oppfinnelse, indikerer at dette meget effektivt kan oppnås ved periodisk eller kontinuerlig behandling av

oxydskiktet med et oxydasjonsmiddel og et amin, og dette fører også til en uventet forbedring av oxydets evne til å fjerne mercaptaner.

5 I US patentskrift 4278646 er en metode beskrevet hvor hydrogensulfid fjernes fra en gasstrøm ved å kontakte strømmen med en vannoppløsning av treverdige jernioner kombinert med en aminopolycarboxylsyre under dannelse av et chelat ved en pH av 3,5-5. I patentet er en metode beskrevet hvor en vandig oppløsning av jern som er kombinert 10 med en aminopolycarboxylsyre i form av et chelat, anvendes for å fjerne H_2S fra en gasstrøm. Oppløsningen inneholder også ammoniakk eller et alifatisk, alisyklisk eller heterosyklisk primært eller sekundært amin i en andel som er tilstrekkelig til å hindre at jernet utfelles fra oppløsningen. 15

I US patentskrift 4238463 er en fremgangsmåte for fjernelse av hydrogensulfid fra gasser under anvendelse av jernoxyd beskrevet, hvor en væske som inneholder et primært eller sekundært amin innføres på de jernoxydholdige faststoffer. Ifølge dette patentskrift anvendes et amin for å 20 hindre behandlingsskiktene fra å bli hårde slik at de danner en sammenhengende masse som er motstandsdyktig overfor vanlige fjernelsesmidler. Nærmere bestemt er i US patentskrift 4238463 tilsetning av et primært eller, fortrinnsvis, et sekundært amin til et skikt av jernsvamp beskrevet. Dessuten 25 anvendes ifølge US patentskrift 4238463 aminet i form av en oppløsning eller suspensjon av et amin, som en vandig oppløsning, men det er fortrinnsvis en ikke-vandig væske inneholdende aminet oppløst. Et foretrukket ikke-vandig oppløsningsmiddel er dimetylsulfoxyd. Den vandige aminoppløsning ble 30 videre tilsatt natriumcarbonatoppløsningen som normalt anvendes for å opprettholde alkaliske betingelser i skiktet. Hver syvende dag ble så aminoppløsningen tilsatt jernsvampen. Dette patentskrift hverken nevner eller beskriver de heldige 35 virkninger som samtidig oppstår ved periodevis å tilsette et amin, som ammoniumhydroxyd, og et oxydasjonsmiddel til jernsvampskiktet for å oppnå en økonomisk og effektiv fjerning av svovelforbindelser fra en gasstrøm.

En fremgangsmåte som forbedrer en jernsvamps evne til

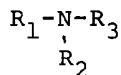
• å fjerne svovelforbindelser fra en gasstrøm er efterspurt.
 Ved fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelse:
 oppnås en effektiv og økonomisk fjerning av svovelforbind-
 elser fra en gasstrøm ved bruk av et oxydasjonsmiddel og
 5 et amin i kombinasjon med et metalloxydskikt. Reaksjonen
 mellom treverdig jernoxyd og hydrogensulfid er blitt vel
 dokumentert, men litteraturen og publikasjoner beskriver
 ikke eller foreslår ikke en metode hvor et oxydasjonsmiddel
 og et amin tilsettes et metalloxydskikt for slik å forbedre
 10 oxydsydskiktets evne til å fjerne H₂S og mercaptaner fra en
 gasstrøm. Litteraturen og de patentskrifter som det her er
 vist til, fremsetter dessuten intet forslag eller en be-
 skrivelse av den kjensgjerning at bruk av et amin og et
 oxydasjonsmiddel oppviser en synergistisk virkning.

15 Det er den nye og ikke nærliggende bruk av et oxydasjons-
 middel og et amin i en fremgangsmåte for å fjerne svovelfor-
 bindelser fra en gasstrøm som utgjør i det minste en del av
 den foreliggende oppfinnelse.

20 Beskrivelse av oppfinnelsen

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte for å fjerne hydrogen-
 sulfid, sulfider og mercaptaner fra gasstrømmer, spesielt
 fra en naturgasstrøm, og fremgangsmåten er særpreget ved at
 den omfatter kombinasjonen av de i og for seg kjente trekk at

- 25 a) gasstrømmen bringes i kontakt med et oxyd av et metall
 valgt fra gruppen jern, krom, kobolt, bly, mangan,
 molybden, nikkell, kobber, vanadium, sink, wolfram og
 antimon,
 b) et amin innføres kontinuerlig eller periodevis på metall-
 30 oxydet i vannfri form eller i form av vandige oppløsninger
 eller vann/alkoholoppløsninger og har strukturformelen



35 hvor R₁, R₂ og R₃ er de samme eller forskjellige radikaler
 valgt fra gruppen hydrogen, alkyler med 1-8 carbon-
 atomer og alkanoler med 1-8 carbonatomer, og

c) et oxydasjonsmiddel innføres derefter eller samtidig og kontinuerlig eller periodisk på metalloxydet mens gasstrømmen fortsatt holdes i kontakt med metalloxydet, idet det som oxydasjonsmiddel anvendes oxygen, hydrogenperoxyd, luft, tert.dibutylperoxyd, t-butylhydroperoxyd, cumenhydroperoxyd eller dicumylperoxyd.

Av de metalloxyder som er mer nyttige ved utførelsen av den foreliggende fremgangsmåte, kan nevnes oxyder av jern, kobolt eller kobber. Jernoxyd (Fe_2O_3) er spesielt foretrukket og anvendbart for utførelse av den foreliggende fremgangsmåte.

Det har ifølge oppfinnelsen vist seg at treverdige jernoxyd avsatt på et inert materiale, som aktivert carbon, vermiculitt eller treflis, for tiden er det mest økonomiske og lettest kommersielt tilgjengelige middel for å utnytte metalloxydene ved den foreliggende fremgangsmåte. Det har dessuten vist seg nødvendig at det treverdige jernoxyd har og opprettholder α - eller γ -formene.

Oxydasjonsmidler som anvendes ved utførelsen av den foreliggende fremgangsmåte, er oxygen, hydrogenperoxyd, luft, t-dibutylperoxyd, t-butylhydroperoxyd, cumenhydroperoxyd eller dicumylperoxyd. Det mest foretrukne oxydasjonsmiddel er hydrogenperoxyd.

Representative for aminene som kan anvendes ved utførelsen av den foreliggende fremgangsmåte, er ammoniakk, methylamin, dimethylamin, ethylamin, diethylamin, ethanolamin, diethanolamin, propanolamin eller dipropanolamin. Foretrukne aminer er ammoniakk, methylamin, dimethylamin, trimethylamin eller diethanolamin. Det mest foretrukne amin er ammoniakk. Aminet som tilsettes oxydskiktet for fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, kan være vannfritt eller foreligge i form av vandige oppløsninger av aminet eller vann/alkoholoppløsninger av aminet. Alkoholer med 1-4

carbonatmer er nyttige for fremstilling av vann/alkohol-aminoppløsningene. Slike alkoholer omfatter methanol, ethanol propanol, isopropanol, butanol eller isobutanol.

5 Konsentrasjonen av en aminoppløsning som pumpes på oxydskiktet, er fortrinnsvis slik at oppløsningen er mettet eller en sterkt konsentrert oppløsning. Det har vist seg at konsentrasjoner av 0,1 N og opp til mettede oppløsninger er egnede, men de mer konsentrerte oppløsninger er foretrukne. Tilsetningen av vannfritt ammoniakk eller av andre vannfrie 10 aminer er i virkeligheten fordelaktig da lavere konsentrasjoner bare fører til en unødig tilsetning av flytende materiale til behandlingsskiktet og til slutt må fjernes.

Det har vist seg at ved den foreliggende fremgangsmåte hindres også oxydskiktet fra å herde til en sammenhengende 15 masse som er motstandsdyktig overfor vanlige fjernelsesmidler.

Anvendelsen av alkohol som medoppløsningsmiddel ved fremstillingen av vann/alkohol-aminoppløsningen er bare nødvendig når aminene har begrenset oppløselighet i vann. Det er 20 bare når aminet har begrenset oppløselighet i vann at alkoholmedoppløsningsmidlet bør anvendes.

For en kjemiutdannet er det lett forståelig at vannfrie aminer, som ammoniakk, vil når de anvendes i et vandig medium, danne hydrater, dvs. vandig ammoniakk såvel som ammonium- 25 hydroxyd. Ved den foreliggende fremgangsmåte tas det sikte på anvende disse hydrater, og det har vist seg at anvendelse av ammoniakk oppløst i vann er spesielt brukbar.

Det har ifølge oppfinnelsen vist seg at bruk av en hydroxydoppløsning for fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen 30 ikke er nødvendig, men nyttig ved oppløsning av reaksjonsproduktene fra reoxidasjonen av behandlingsskiktet. Vandige oppløsninger av NaOH, KOH og Na₂CO₃ har vist seg å være egnede. En fremgangsmåte er også beskrevet for å fjerne H₂S, mercaptaner, sulfider og disulfider fra en gasstrøm hvor 35 gasstrømmen bringes i kontakt med minst ett metalloxyd avsett på en inert bærer.

Ved den foreliggende fremgangsmåte tilveiebringes dessuten et middel for å forlenge brukslevealderen for et metalloxydskikt ved fjernelse av svovelforbindelser fra en gasstrøm, hvor et oxydasjonsmiddel og et amin tilsettes oxydskiktet.

Bruk av jern(III)-oxydsystemet som beskrevet i litteraturen, er avhengig av hydratdannelse for maksimal aktivitet og er utsatt for vanskeligheter ved regenerering.

For tiden eksisterer kjente metoder som er istand til å regenerere jernsvampskikt. Dette oppnås på to måter:

(1) Konstant regenerering når prosessen er igang, ved innføring av luft (oxygen) gjennom en kompressorblåser for å oppnå en oxygenkonsentrasjon basert på gasstrømmen av opp til 2%, og

(2) regenerering av skiktet når prosessen ikke er igang, ved innføring av luft ved hjelp av en kompressorblåser i løpet av 8 timer eller inntil praktisk talt alt jernsulfid er blitt omvandlet til oxyder.

Begge metoder er kostbare da de krever høyt energiforbruk og høyt kapitalbehov. I tillegg gir ingen av metodene vann for å opprettholde den optimale hydratiserte tilstand, og regenerering med luft når prosessen ikke er i gang, avbryter produksjonen.

Den foreliggende oppfinnelse bevirker at

(1) jernoxydet kan opprettholde en høy reaktivitetstilstand når prosessen er i gang,

(2) skiktets levealder øker,

(3) det kjemiske behov i et sekundært behandlingsapparat reduseres, dersom et slikt anvendes,

(4) svovel kan fjernes fra gasstrømmen uten å måtte tilgripe de kostbare kompressorblåsesystemer som krever høy energi/arbeidsinnsats, og

(5) det tilveiebringes et middel for å opprettholde metall-oxydskiktet på et optimalt hydratiseringsnivå.

Den foreliggende fremgangsmåte kan anvendes med eller uten sekundær behandling. Med sekundær behandling er ment en behandlingsprosess som ytterligere fjerner eller nedsetter

mengden av sulfider og disulfider i gasstrømmen, etter behandlingen ved den foreliggende fremgangsmåte. Eksempler på de nevnte sekundære behandlinger finnes i US patentskrift 4283373.

5 Temperaturen i behandlingssystemet holdes ved minst 0°C for å hindre vanddamp fra å fryse. Et mer foretrukket temperaturområde er imidlertid 5-80°C, og det mest foretrukne område er 5-35°C.

10 Gasstrømhastigheten og volumet av behandlingsapparatet er slik at oppholdstiden i behandlingsapparatet blir tilstrekkelig til å fjerne en hovedsakelig andel av H₂S, mercaptaner, sulfider og disulfider fra gasstrømmen.

15 Fagfolk vil lett være i stand til å bestemme verdiene for de variable ved behandlingen for derved sterkt å nedsette svovelinnholdet i gasstrømmen.

20 En basisk oppløsning, som vandig NaOH/eller natriumcarbonat, kan anvendes i behandlingsbeholderen. For å hjelpe regenereringen av jern(III)-oxydskiktet foretrekkes alkalisk miljø. Anvendelsen av et sekundært behandlingsapparat ved utførelsen av den foreliggende fremgangsmåte er ikke av avgjørende betydning. En slik anvendelse kan imidlertid være nødvendig dersom svovelmengden eller sammensetningen av gassstrømmen (svovelforbindelser) er slik at den primære be-

25 handling eller den foreliggende fremgangsmåte ikke er istand å fjerne den nødvendige mengde av svovelforbindelser fra gassstrømmen til å tilfredsstille de ønskede spesifikasjoner.

30 Den foreliggende fremgangsmåte ble testet i forbindelse med en høytrykksnaturgasstrøm. Det kan være mindre modifikasjoner av fremgangsmåten ved bruk av en lavtrykksgass, som koksovnsgass eller kjelegass. De grunnleggende driftsprinsipper er imidlertid de samme.

35 Den foreliggende fremgangsmåte er istand til å overvinne den begrensede kapasitet ved metalloxyd (spesielt jernoxyd)-behandling av en rekke forskjellige svovelforbindelser. Den foreliggende fremgangsmåte forbedrer denne kapasitet ved at det anvendes et oxydasjonsmiddel, som hydrogenperoxyd, og et amin, som ammoniakk.

Fagfolk kan lett bestemme mengden og konsentrasjonen

av oxydasjonsmidlet som sprøytes på behandlingsskiktet.

Nærmere bestemt skal tilstrekkelig med vandig oxydasjonsmiddel anvendes til å senke svovelinholdet i gasstrømmen til en på forhånd bestemt konsentrasjon. Anvendelse av et
5 overskudd av oxydasjonsmiddel (dvs. H_2O_2) kan unngås ved å benytte støkiometriske beregninger basert på analyse av den innkommende gass.

Lave konsentrasjoner av H_2O_2 (dvs. under 25%) kan anvendes ved utførelsen av den foreliggende fremgangsmåte,
10 men flere problemer kan oppstå, som følger:

(1) en for stor vannstrøm gjennom skiktet vil forårsake at Fe_2O_3 -belegget på skiktet vil vaskes bort og forårsake problemer med tilstopping av rør,

(2) når temperaturer under $0^\circ C$ oppstår, vil lave konsentra-
15 sjoner av H_2O_2 fryse (dvs. 20%-ig H_2O_2 vil fryse ved $-7^\circ C$),

(3) økede omkostninger med å transportere H_2O_2 til be-
handlingsstedet.

Høye konsentrasjoner av vandig H_2O_2 (dvs. over 90%) kan anvendes ved utførelsen av den foreliggende fremgangsmåte,
20 men meget stor forsiktighet må utvises på brukerplassen når så høye konsentrasjoner av H_2O_2 benyttes. I tillegg er frysepunktet for 90%-ig vandig H_2O_2 bare $-12^\circ C$ og vil derfor begrense anvendelsen.

Det har ifølge oppfinnelsen vist seg at å pumpe mengder
25 av minst 25%-ig H_2O_2 og konsentrert ammoniumhydroxyd på jernsvampbehandlingsskiktet ikke bare vil sørge for reaktivering av jernsvampen, men også hjelpe til med å fjerne svovelforbindelser, som mercaptaner, sulfider eller disulfider. Des-
30 suten vil bruk av H_2O_2 og et amin overraskende tilveiebringe restkapasitet til å fjerne svovelforbindelser lenge etter at tilsetning av H_2O_2 har opphørt.

Som tidligere omtalt er reaksjonen mellom hydrogen-
sulfid og treverdig jernoxyd velkjent, men alle referanser og
35 annen litteratur vil føre en fagmann til å tro at bruk av et oxydasjonsmiddel, som H_2O_2 , ikke vil være mulig på grunn av de termodynamiske og kinetiske begrensninger ved reaksjonen mellom H_2O_2 og treverdig jernsulfid og direkte med

H₂S og/eller mercaptaner. I litteraturen er luftoxydasjon av toverdige jernsulfid tilbake til toverdige jernoxyd beskrevet med lange reaksjonstider og likevekter som ligger langt fra en fullstendig oppfriskning.

6 Det kan argumenteres at bruk av H₂O₂ istedenfor oxygen eller luft for oppfriskningen av det treverdige jernoxydsikt vil være selvfølgelig fordi to molekyler av H₂O₂ nedbrytes til to molekyler av H₂O og ett molekyl O₂. En fagmann vil således forvente at H₂O₂ vil gi de samme resultater som
10 luft- eller O₂-injisering vil gi. Det har imidlertid vist seg at bruk av H₂O₂ for å regenerere skiktet av treverdige jernoxyd i kombinasjon med et amin gir en overraskende synergistisk virkning ved at fjernelse av H₂S og mercaptaner med jernsvampskiktet forbedres og forlenges.

15 Bruk av H₂O₂ og et amin ved utførelsen av den foreliggende fremgangsmåte muliggjør periodisk eller kontinuerlig regenerering av jernoxydsiktet og forbedret aktivitet som på sin side muliggjør en effektiv fjernelse av svovelforbindelser fra en gasstrøm.

20

Beste utførelsesform av oppfinnelsen

En analyse av gasstrømmen i det nedenstående eksempel ble utført før og etter behandling ved den foreliggende fremgangsmåte. Gassprøver ble analysert med et apparat av typen
25 Barton Recording Sulfur Analyzer Model 286 ved hjelp av en sidestrøm ("slip stream"). Følsomheten til Barton 286 analyseapparatet er 0,02 ppm (volum) for H₂S, 0,02 ppm (volum) for mercaptaner, 0,04 ppm (volum) for organiske sulfider og 0,04 ppm for svoveldioxyd, med en nøyaktighet på $\pm 2\%$. Volumprosentavlesningene ble omregnet til vekt% og notert (ppm
30 er lik deler pr. million).

Det bør bemerkes at det følgende forsøk ble utført i teknisk målestokk for å illustrere mulighetene ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen til å oppfylle et lenge følt kommersielt behov.
35

Eksempel 1

Tilsetning av konsentrert, vandig ammoniakkopløsning og H_2O_2 til et skikt av treverdig jernoxyd

De to behandlingsbeholdere som ble anvendt for dette forsøk var en 1,22 m x 3,05 m vertikal sylindrisk beholder med et volum av ca. 3,56 m³. Behandlingsbeholderne ble fylt med 3,11 m³ rødtre ("redwood")-fliser belagt med treverdig jernoxyd.

Rødtreflisene som var belagt med treverdig jernoxyd, var "IC Shavings" som selges av Connolly-GPM, Inc., Chicago, Illinois, USA, og inneholder ca. 193,2 kg Fe₂O₃ pr. m³. En porsjon av flisene med treverdig jernoxyd ble satt til hver beholder. Vann ble tilsatt for å gi 5-10 vekt% vanninnhold, og flisene ble derefter kompaktert ved lett stamping. Derpå ble et lag av et alkalisk materiale (nærmere bestemt Na₂CO₃) tilsatt. Det vil være klart for fagmannen at andre materialer, som sodaaske, vil kunne anvendes. Det har vist seg at tilsetning av ca. 6,44 kg sodaaske pr. m³ Fe₂O₃ gir et passende alkalisk miljø.

Tilsetningen av flis, fuktingen med vann, tilsetning av kaustisk materiale og kompaktering ble fortsatt inntil beholderen var blitt fylt. Foruten standard røropplegg ved jernsvampbehandlere ble to mindre beholdere anvendt som lagertanker for oxydasjonsmidlet og aminet. Disse to tanker var koblet til toppen av behandlingsapparatet nr. 1 ved hjelp av et 6,4 m langt rør av rustfritt stål med en diameter av 6,35 mm som via trykktette koblinger var koblet til atomiseringsdyser (anordnet inne i behandlingsapparatet 1). Tilsetningen av oxydasjonsmiddel oppnås via et system som benytter tidsbrytere som tillater innføring av nøyaktige mengder av oxydasjonsmiddel til bestemte tider og i en hvilken som helst ønsket rekkefølge og mengde.

Gassen som ble behandlet, ble tatt fra et brønnhode som produserte med et trykk på ca. 6895 kPa. Den inneholdt gjennomsnittlig 200 ppm svovelforbindelser, basert på vekt. En typisk brønnhodeprøve viste seg å inneholde de følgende svovelforbindelser:

Tabell IBrønnhødeanalyser av svovelinnholdet i naturgass

	<u>S-forbindelse</u>	<u>ppm (vekt)</u>
5	H ₂ S	134,4
	CH ₃ SH	2,1
	C ₂ H ₅ SH	16,9
	C ₃ H ₇ SH	16,1
	C ₄ H ₉ SH	5,9
10	Amylmercaptaner	1,7
	Sulfider	12,9
	Andre	<u>0,2</u>
	Total	190,2

15 Før behandlingen ble gassen separert fra eventuelt væskeformig eller fast materiale.

Arbeidsbetingelsene var som følger:

	Gassmengde	39644 m ³ /døgn
20	Beholdertrykk	Behandler nr. 1 1482 kPa " nr. 2 1434 kPa
	Behandlingstemperatur	15-19°C
	H ₂ O ₂ -konsentrasjon	50 vekt%
26	Vandig NH ₃ -konsentrasjon	16 N (herefter referert til som NH ₄ OH)

30 Strømningsmengden og trykket ble opprettet som nevnt ovenfor. Fe₂O₃-skiktets evne til å fjerne svovelforbindelser ble overvåket i ca. 3 måneder. Til å begynne med var Fe₂O₃-skiktet tilfredsstillende istand til å fjerne H₂S og delvis mercaptaner, men etter 3 måneder begynte merkbare mengder av mercaptaner å bryte igjennom.

35 Det ble antatt at å teste effekten av et amin (NH₃) i forbindelse med et oxydasjonsmiddel (H₂O₂) ville være mulig når behandlingsapparatet 1 var nesten tomt. Testing på dette tidspunkt ville gi muligheter for å oppdage en vesentlig minskning i avgassens svovelinnhold da jernsvampen, til tross for H₂O₂-tilsetning, ikke ville være istand til å be-

virke en svovelreduksjon til særlig under 35-40 ppm (basert på vekt).

Tabell II inneholder de relevante data for den samtidige anvendelse av 16 N, NH_4OH og 50%-ig vandig H_2O_2 :

6

10

15

20

25

30

35

Tabell II

Tilsats av konsentrert vandig ammoniakoppopløsning og H₂O₂ til behandler nr. 1¹⁾

Date	Tid	Anmerkninger	16N ammonium- hydroxyd: liter	50% hydrogen- peroxyd liter	Svovelnivå : Behandler nr.1. Behandler nr.2	ppm (vekt) utløp	Behandler nr.1. utløp	Behandler nr.2 utløp
11/15/81	1400	Startet å pumpe 50% H ₂ O ₂				72	17	
	1430	Stoppet å pumpe H ₂ O ₂		4,55		36	17	
	1450	Startet å pumpe 16N NH ₄ OH	2,75			35		
	1510		7,56			35		
	1525	Stoppet å pumpe NH ₄ OH	8,90			36		
	1545	Startet å pumpe H ₂ O ₂				18		
	1555	Stoppet å pumpe H ₂ O ₂		4,12		15	10	16
	1610	Startet å pumpe NH ₄ OH	3,62			24		
	1630		8,45			26		
	1635	Stoppet å pumpe NH ₄ OH	9,70			26		
	1700	Startet å pumpe H ₂ O ₂				34		
	1730	Stoppet å pumpe H ₂ O ₂		3,79		14		9
	1740					12		14
11/16/81	0730					71		15
	1700					76		17
11/17/81	0800	Startet å pumpe H ₂ O ₂				76		16
	0835	Stoppet å pumpe H ₂ O ₂		3,79		37		

(1) Behandler nr. 1 fylt med brukt jernsvamp og behandler nr. 2 fylt med delvis brukt jernsvampmateriale

Ifølge Tabell II er det blitt påvist at kl.14.30 (etter å ha pumpet H_2O_2 i 30 minutter) ble svovelkonsentrasjonen i avløpet fra behandleren nr. 1 bare redusert fra 72 ppm til 36 ppm.

5 Umiddelbar tilsetning av 8,9 l 16 N ammoniakk (fra kl. 14.30 til kl. 15.25) hadde ikke videre inflytelse på svovelkonsentrasjonen. Det fremgår således at tilsetning av aminet alene, i frafær av oxydasjonsmidlet, ikke ga den nødvendige fjernelsesevne. Det må forøvrig erindres at
10 ammoniakk ikke vil spaltes og derfor langsomt vil bevege seg gjennom skiktet (8-10 timer) primært i form av vandig ammoniumhydroxyd.

Bevis for en positiv virkning (dvs. en iakttagbar, vesentlig reduksjon av gasssvovelkonsentrasjonen) fremgår når
15 NH_4OH -tilsetningen etterfølges av tilsetning av H_2O_2 . Dette fremgår av dataene i tabell II. Kl. 15.25 ble NH_4OH -tilsetningen stanset og H_2O_2 -tilsetningen påbegynt. I løpet av 20 minutter falt den samlede svovelkonsentrasjon i utløpsgassen fra behandleren nr. 1 fra 36 ppm til 18 ppm.
20 Syklusen ble gjentatt, idet pumpingen av NH_4OH ble startet kl. 15.55 og stanset kl. 16.35. Derefter ble innføring av H_2O_2 startet kl. 17.00 og fortsatt inntil kl. 17.30. I løpet av den sistnevnte periode sank svovelinnholdet fra
25 34 ppm til 12 ppm.

De iakttatte resultater påviser med sikkerhet at når ammoniakk (eller aminer) anvendes i forbindelse med et oxydasjonsmiddel (dvs. hydrogenperoxyd eller oxygen) enten i rekkefølge eller samtidig, fås en hurtigere og mer fullstendig fjernelse av svovelholdige forbindelser fra naturgass. Det
30 ser ut som om den ikke nærliggende og nye kombinasjon av et oxydasjonsmiddel med et amin for et metalloxydbehandlings-system gir en synergistisk virkning. Med synergistisk virkning er ment at kombinasjonen av aminet og oxydasjonsmidlet vil gi en mer effektiv fjernelse av svovelforbindelser
35 fra en gasstrøm enn anvendelse av aminet eller oxydasjonsmidlet alene for jernoxydbehandlingsystemet. Det er denne erkjennelse av en synergistisk virkning som utgjør i det minste en del av den foreliggende oppfinnelse.

De fremlagte data indikerer dessuten at den foreliggende fremgangsmåte byr på den fordel at den gir en mer effektiv fjernelse av svovel som dessuten krever mindre oxydasjonsmiddel hvilket på sin side muliggjør bruk av mindre behandlings-
6 beholdere. Ved den foreliggende fremgangsmåte fås derfor en forlenget levealder for metalloxydskiktet hvilket på sin side vesentlig reduserer omkostningene ved slike behandlingssystemer.

De fremlagte data indikerer klart at den foreliggende
10 fremgangsmåte er overlegen i forhold til den for tiden anvendte og at den fører til et uventet resultat.

Dataene indikerer også at kombinasjonen av et amin og et oxydasjonsmiddel i et metalloxydbehandlingsskikt gir bevis på synergisme. Med synergisme er ment at den kombinerte
15 virkning av å anvende aminet og oxydasjonsmidlet sammen er større enn summen av virkningen av å anvende oxydasjonsmidlet alene eller aminet alene. Det er denne synergistiske virkning som ifølge oppfinnelsen gjør det mulig økonomisk og effektivt å fjerne svovelforbindelser fra en gasstrøm.

Denne anvendelse i teknisk målestokk av den foreliggende fremgangsmåte påviser i rikt mon de overraskende fordeler som kan oppnås ved anvendelse av den foreliggende fremgangs-
20 måte sammenlignet med teknikkens stand.

De ovenfor fremlagte data viser anvendelse av den fore-
25 liggende fremgangsmåte som en to-trinnsbehandlingsprosess. Den foreliggende fremgangsmåte kan også anvendes i forbindelse med ett- eller flertrinnsbehandlingsprosesser hvor fremgangs- måten ifølge oppfinnelsen kan gå forut for eller utføres etter en annen behandlingsprosess. Dessuten kan to eller flere
30 jernsvampskikt anvendes i serie med hverandre med tilsetning av peroxyd og et amin.

Det vil være klart for fagmannen at konsentrasjonen av H_2O_2 og av aminet vil være avhengig av mengden av og svovelkonsentrasjonen i den innkommende gass og av de begrensende
35 krav som stilles til svovelinnholdet i avløpet.

Industriell anvendbarhet

For utførelsen av den foreliggende fremgangsmåte anvendes et oxydasjonsmiddel og et amin i forbindelse med et

oxydskikt, og som sådan har den foreliggende fremgangsmåte en rekke industrielle anvendelser.

Et effektivt og økonomisk middel for å fjerne svovelforbindelser, spesielt H_2S , sulfider og disulfider og mercaptaner, fra en gasstrøm har lenge vært efterspurt. Ved anvendelsen av den foreliggende fremgangsmåte kan svovelforbindelser fjernes fra en gasstrøm såvel økonomisk som effektivt. For eksempel kan avløp fra koksovner, kloakkbehandlingsanlegg, papirfabrikker og, spesielt, strømmen av sur naturgass med fordel behandles med den foreliggende fremgangsmåte. Omvendt kan den foreliggende fremgangsmåte anvendes for å fjerne svovelforbindelser fra gasstrømmer som kommer inn i beholdere eller bygninger etc.

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for å fjerne hydrogensulfid, sulfider og mercaptaner fra gasstrømmer, spesielt fra en naturgasstrøm, karakterisert ved kombinasjonen av de i og for seg kjente trekk at

- (a) gasstrømmen bringes i kontakt med et oxyd av et metall fra gruppen jern, krom, kobolt, bly, mangan, molybden, nikkel, kobber, vanadium, sink, wolfram og antimon,
- (b) et amin innføres kontinuerlig eller periodevis på metalloxydet i vannfri form eller i form av vandige oppløsninger eller vann/alkoholoppløsninger og har strukturformelen



hvor R_1 , R_2 og R_3 er de samme eller forskjellige radikaler valgt fra gruppen hydrogen, alkyler med

- 1-8 carbonatomer og alkanoler med 1-8 carbonatomer, og et oxydasjonsmiddel innføres derefter eller samtidig og kontinuerlig eller periodisk på metalloxydet mens gasstrømmen fortsatt holdes i kontakt med metalloxydet, idet det som oxydasjonsmiddel anvendes oxygen, hydrogenperoxyd, luft, tert.dibutylperoxyd, t-butylhydroperoxyd, cumenhydroperoxyd eller dicumylperoxyd.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at i trinn (a) bringes gasstrømmen i kontakt med et metalloxyd i alkalisk miljø, idet det som metalloxyd anvendes et oxyd av et metall fra gruppen jern, kobolt, nikkel og kobber.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, karakterisert ved at gasstrømmen bringes i kontakt med minst ett metalloxyd avsatt på en inert bærer.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 1-3, karakterisert ved at det som oxydasjons-

middel anvendes hydrogenperoxyd.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 1-4,
karakterisert ved at det som amin anvendes
5 ammoniakk.

6. Fremgangsmåte ifølge krav 5,
karakterisert ved at ammoniakken anvendes
i et vandig medium i en konsentrasjon av fra 0,1 N til metning.

10 7. Fremgangsmåte ifølge krav 1-6,
karakterisert ved at det som oxydasjons-
middel anvendes vandig H_2O_2 i en konsentrasjon av minst
25 vekt%.

15

20

25

30

35