



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (II) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 134823

(51) Int. Cl.² B 01 D 53/34

(21) Patentsøknad nr. 740275

(22) Inngitt 29.01.74

(23) Løpedag 12.01.72

(61) Tillegg til patent nr. 133430

(62) Utskilt fra søknad nr. 2669/71

(41) Alment tilgjengelig fra 13.07.73

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 13.09.76

(30) Prioritet begjært Ingen.

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for fjerning av sure gasser i vandige alkanolaminoppløsninger.

(71)(73) Søker/Patenthaver
UNION CARBIDE CORPORATION,
270 Park Avenue,
New York, N.Y. 10017,
USA.

(72) Oppfinner
BLAKE FRANKLYN MAGO, New City, New York, N.Y.,
CHARLES WILLIAM WEST, Niagara Falls, N.Y.,
USA.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fjerning av sure gasser fra en gass-strøm.

Gasser slik som naturgass, forbrenningsgasser og syntesegasser har blitt rensset ved å bruke vandige alkanolamin-oppløsninger for absorpsjon av sure gasser som CO_2 , H_2S og COS som finnes i gass-strømmen. Vanligvis vil man bruke en 5% til 30% alkanolaminoppløsning (f.eks. en monoetanolaminoppløsning) i motstrøm til gass-strømmen i en absorpsjonskolonne for å fjerne nevnte sure gasser. En fordel ved et slikt system er at fremgangsmåten er kontinuerlig, og at reaksjonen kan reverseres ved høyere temperaturer for derved å frigjøre de sure gasser fra oppløsningen.

Når man bruker deler eller komponenter av stål i er slikt system, har man funnet at det opptrer både generell og lokal korrosjon. Dette er spesielt problem i dampkjeler og varmevekslere hvor stålet eksponeres overfor en varm protonert alkanolaminoppløsning. Særlig utsatt er varmeoverførende metalloverflater. Tidligere undersøkelser av andre har vist at under visse betingelser kan det dannes korroderende produkter såsom aminoeddiksyre, glykolsyre og oksalsyre og maursyre. Monoetanolaminsaltene av disse syrer øker sjansene for angrep på jernholdige metallet. Videre kan karbonatsaltet av monoetanolamin omdannes til produkter som $\text{N}(2\text{-hydrokseyetyl})\text{etylendiamin}$, som øker den korroderende evne overfor stål, spesielt under varmeoverførende betingelser.

Det er forskjellige alternativer for å senke korrosjonshastighetene, og blant disse kan nevnes (1) at man tilveiebringer en sidestrøm for der å fjerne korroderende nedbrytningsprodukter, (2) at man anvender mer korrosjonsresistente konstruksjonsmaterialer, (3) at man i høyere grad regulerer

134823

prosessbetingelsene og (4) tilsetter korrosjonsinhibitorer. Både med hensyn til omkostninger og effektivitet, er det siste alternativet å foretrekke. En rekke korrosjonsinhibitorer som har vært foreslått, har imidlertid ikke fått særlig stor industriell anvendelse, sannsynligvis på grunn av at de er ute av stand til å gi kontinuerlig beskyttelse i visse henseende.

Man har nå funnet at korrosjon av metalliske overflater på grunn av vandige alkanolaminoppløsninger som anvendes til fjerning av sure gasser, kan hemmes ved at man bruker en kombinasjon av antimonforbindelser og vanadiumforbindelser som i det minste delvis er oppløselig i nevnte vandige alkanolaminoppløsninger. De korrosjonsinhibitorer som beskrives her, er spesielt anvendbare i de vaskere som brukes for vandig monoetanolamin i ammoniakkanlegg for fremstilling av hydrogen.

Foreliggende oppfinnelse angår således en fremgangsmåte for å fjerne sure gasser fra en gass-strøm ved absorpsjon av nevnte gasser i vandige alkanolaminoppløsninger der det til nevnte vandige alkanolaminoppløsning settes en inhiberende mengde av en korrosjonsinhibitor i form av en 9:1 til en 1:9 (vekt) kombinasjon av vanadium- og antimonylforbindelser i en mengde på minst 0,01 vekt-%, og fremgangsmåten karakteriseres ved at det som kombinasjon anvendes et vanadiumoksyd og et antimonylsalt i form av et alkalimetallantimonyltartrat eller et alkalimetallantimonylglukonat.

Antimonforbindelser har tidligere vært foreslått som inhibitorer for å hindre angrep på jernholdige metaller av vandige monoetanolaminoppløsninger. En hypotese som har vært fremsatt av de som tidligere har arbeidet med antimonholdige forbindelser i sure oppløsninger, er at de funksjonerer som korrosjonsinhibitorer for jern eller stål ved at de reduseres til et belegg av antimon på metalloverflaten, og at hemmingen oppstår på grunn av den relativt høye hydrogenoverspenningen eller øket polarisering på lokalt virkende katoder. Det er også en mulighet for at det er en sekundær anodisk virkning.

Vanadater har også tidligere vært brukt som korrosjonsinhibitorer for jern eller stål, men har ikke fått særlig stor anvendelse. Vanadiumets oksydasjonstrinn skulle antyde at vanadater kan funksjonere som inhibitorer av oksydasjonstypen.

Til tross for at antimon- og vanadiumforbindelser har forskjellige hemmende mekanisme, har man nå funnet at en kombinasjon av de to additiver er langt bedre enn hver av forbindelsene alene ved samme konsentrasjon.

Begrepet "delvis oppløselig" forstås å mene oppløsligheter så lave som 0,01 g pr. 100 ml av de vandige alkanolaminoppløsninger som anvendes ved fjerning av sure gasser.

Valget av vanadiumoksydet er ikke ubetinget kritisk selvom vanadiumpentoksyd er foretrukket ettersom det er det vanadiumholdige anion, da spesielt vanadium i pluss 4 eller 5 valens-tilstand, som gir den usedvanlige korrosjonshemmende egen-skap i kombinasjon med antimonioner. Således kan man f.eks. anvende vanadiumoksyder såsom VO , V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5 og liknende.

De foretrukne antimonforbindelser som kan brukes ifølge foreliggende oppfinnelse er alkalimetallantimonylglukonat og alkalimetallantimonyltartrat.

For å føre antimonforbindelsene inn i de vandige alkanolaminoppløsninger er det foretrukket at de anvendes sammen med stabiliserende eller oppløseliggjørende eller chelaterende midler, såsom vinsyre, etylendiamintetraeddiksyre o.l.

Antimon og vanadiumforbindelser brukes sammen i foreliggende oppfinnelse slik at det er et forhold fra ca. 1 til ca. 9 vektdeler av antimonforbindelsen i forhold til ca. 9 til ca. 1 vektdel av vanadiumforbindelsen. De foretrukne forhold er fra ca. 4-6 deler til ca. 6-4 deler, og like deler er mest foretrukket.

Kombinasjonen av antimon og vanadiumforbindelser tilsettes i mengder fra ca. 0,01 til ca. 2,0 vekt-% basert på vekten av de vandige alkanolaminoppløsninger heri innbefattet vekten av vannet og alkanolaminet.

Alkanolaminsystemet som med fordel kan behandles ved foreliggende korrosjonsinhibitorer er de som inneholder mono- og polyalkanolaminer med fra 2 til 4 karbonatomer pr. alkanolgruppe. Typiske alkanolaminer er monoetanolamin, di-etanolamin og monoisopropanolamin.

Korrosjonsinhibitorer ifølge foreliggende oppfinnelse ble prøvet i monoetanolamin-vann-karbondioksyd-oppløsninger fordi vandige monoetanolaminoppløsninger i seg selv ikke er korroderende overfor jernholdige metaller, så blir de rela-

tivt korroderende overfor bløtt stål når de mettes med karbondioksyd. Man antar at det skjer en elektrokjemisk korrosjon som innbefatter anodiske reaksjoner som frembringer produkter såsom jernhydroksyd, jernkarbonat og visse komplekser.

I noen av forsøkene ble metallstriper $7,5 \times 3,75 \times 0,16$ cm renset ved skrubbing med kost, idet man anvendte et svakt skuremiddel, fulgt av rensing med vann og aceton. De tørre metallstripene ble så veiet og plassert opp ned i en 600 ml glasscelle etterat stripene var skilt ved hjelp av Z-formede glassstaver. Stripene ble dekket ved å tilsette 400 ml av en monoetanolaminprøveoppløsning som på forhånd var mettet ved romtemperatur med karbondioksyd. Hver celle ble så utstyrt med en kjøler, et spylerør og et termometer og ble plassert i et bad med konstant temperatur. Oppløsningen ble holdt på prøvetemperaturen i 72 timer samtidig som man boblet inn karbondioksyd med en standardhastighet på $100 \text{ cm}^3/\text{minutt}$. Metallstripene ble så renset ved at de ble senket i en hemmet saltsyreoppløsning i et kort tidsrom, renset med vann og aceton og så lufttørket. Vekt-tapet ble så bestemt.

Varmeoverføringseffekten i forhold til korrosjonen av stålet ble bestemt på følgende måte: En veiet stålplate $7,5 \times 7,5 \times 0,45$ cm ble festet ved hjelp av et to-tommers rørarrangement til en 1000 ml kolbe. Platen ble oppvarmet ved hjelp av en 500-watts loddebolt som var utstyrt med et spesielt hode for å holde de to enheter sammen. En Variac ble anvendt for å regulere varmetilførselen, og en termokuppel ble boret halvveis inn i kanten av platen for å avlese den omtrentlige metalltemperatur. Kolben ble utstyrt med en kjøler, et termometer og et spylerør. I alle prøver var varmetilførselen tilstrekkelig til å opprettholde en kraftig koking i 72 timer samtidig som man boblet inn karbondioksyd med en standardhastighet på $100 \text{ cm}^3/\text{minutt}$. For å sammenligne effekten mellom det oppvarmede stål i forhold til ren nedsekning, brukte man en plate på $3,75 \times 3,75 \times 0,16$ cm av samme stål som ble nedsenket i oppløsningen ved hjelp av en krok. I fortynnede monoetanolaminoppløsninger fant man at korrosjonshastigheten på varmeoverføringsplaten var betydelig høyere enn det man fant i den nedsenkede platen. Metallplatene ble renset etter prøving ved en rask dypping i en hemmet saltsyreoppløsning, renset med vann

og aceton og så tørket i luft. Stålkorrosjonen ble bestemt både ved hjelp av vekttapet og ved bestemmelse av utseendet.

Korrosjonen av både bløtt stål og 304 rustfritt stål ved hjelp av monoetanolaminoppløsninger ved høy temperatur og høyt trykk ble målt i en Parr Series 4500 trykkreaktor. Rensede og veide metallplater 7,5 x 1,6 x 0,16 cm ble opphengt ved hjelp av kroker fra en glassforing i reaktoren, og platene var fullstendig dekket med monoetanoloopløsningen som på forhånd var blitt behandlet med karbondioksyd ved romtemperatur. Etterat reaktoren var lukket, ble karbondioksyd boblet gjennom oppløsningen for å redusere tilgjengeligheten av oksygen. Enheten ble så holdt på den ønskede temperatur i 24 timer under det naturlige trykk som utviklet seg i oppløsningen. Etter dette ble metallplatene rensed ved en rask dypping i en hemmet saltsyreoppløsning, deretter vasket med vann og aceton og så tørket i luften.

De ovenfor beskrevne prøver ble brukt i det etterfølgende eksempel som er representativt for foreliggende oppfinnelse.

Alle deler og prosentsatser er pr. vekt hvis intet annet er angitt.

Eksempel

I dette eksempel sammenlignes vanadiumpentoksyd med andre vanadiumforbindelser.

Utstyret var utformet slik at stålplaten som skulle prøves, også var varmekilden som opprettholdt den kraftige koking i oppløsningen. Et termoelement anga at temperaturen på varmeoverføringsplaten var ca. 120°C i en 15% vandig monoetanolaminooppløsning hvis temperaturen var ca. 101°C. Varigheten av prøven var 72 timer i alle eksperimenter samtidig som man utførte en gjennomspyling med karbondioksyd. Prosent beskyttelse ble beregnet på følgende måte:

$$\frac{\text{vekttap ikke-inhibert} - \text{vekttap inhibert}}{\text{vekttap ikke-inhibert}} \times 100$$

De følgende vanadiumforbindelser ble brukt: vanadiumpentoksyd, natriumortovanadat-heksadecylhydrat, natriumpyrovanadat og natriumtetravanadat. De resultater man oppnådde ved beskyttelse av varmeoverføringsplaten og suspenderte flater av

13/823

6

bløtt stål er vist nedenfor:

Tilsatt vanadiumforbindelse med samme konsentrasjon av kaliumantimonyltartrat* til 30% MEA-H ₂ O-CO ₂ -oppløsning	Prosent beskyttelse av bløtt stål	
	Varmeoverføringsplate	Nedsenket plate
0,0375% vanadiumpentoksyd	92%	93%
0,195% natriumortovanadat-heksadecylhydrat	98%	94%
0,062% natriumpyrovanadat	93%	93%
0,044% natriumtetravanadat	91%	94%

*0,05% kaliumantimonyltartrat og 0,005% vinsyre.

Det fremgår av den ovenfor angitte oppstilling at vanadiumpentoksyd gir sammenlignbare eller bedre resultater med mindre anvendte mengder på vektbasis.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ifølge NO-PS 133430 for fjerning av sure gasser fra en gass-strøm ved absorpsjon av nevnte gasser i vandige alkanolaminoppløsninger der det til den vandige alkanolaminoppløsning settes en inhiberende mengde av en korrosjonsinhibitor i form av en 9:1 til 1:9 (vekt) kombinasjon av vanadium- og antimonylforbindelser i en mengde på minst 0,01 vekt-%, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som kombinasjon anvendes et vanadiumoksyd og en antimonylforbindelse i form av et alkalimetallantimonyltartrat eller et alkalimetallantimonylglukonat.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som korrosjonsinhibitor anvendes en kombinasjon av vanadiumpentoksyd og kaliumantimonyltartrat.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at korrosjonsinhibitoren anvendes i en mengde fra 0,01 til 2,0 vekt-%, beregnet på vekten av den vandige alkanolaminoppløsning.