



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) **NO**

(11) **172696**

(13) **B**

(51) Int Cl⁵ C 10 G 25/05, B 01 D 53/00

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	884409	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	05.10.88	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	05.10.88	(30) Prioritet	05.10.87, US, 104099
(41) Alm. tilgj.	06.04.89		
(44) Utlegningsdato	18.05.93		

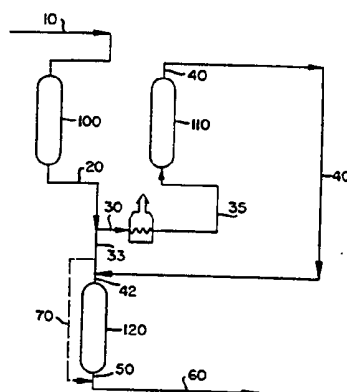
(71) Patentsøker	UOP, 25 East Algonquin Road, Des Plaines, IL 60017-5017, US
(72) Oppfinner	Moez Mohamedali Nagji, Yonkers, NY, US
	Ervine Stout Holmes, Yorktown Heights, NY, US
(74) Fullmektig	Jan Helgerud, Bryns Patentkontor AS, Oslo

(54) **Benevnelse** Fremgangsmåte for fjerning av svovelforbindelser fra et fluidråstoff

(56) **Anførte publikasjoner** Ingen

(57) **Sammendrag**

En integrert fremgangsmåte for fjerning av svovelforbindelser fra fluidstrømmer omfatter anvendelse av et primæradSORPSJONSSJIKT inneholdende et regenererbart fysikalsk adsorpsjonsmiddel og et hjelpesorpsjonssjikt inneholdende et kjemisorpsjonsmiddel for fjerning av svovelforbindelser fra en fluidstrøm hvorved man oppnår høyere utbytter, høyere renhet og lavere omkostninger. Et system for fjerning av svovelforbindelser i henhold til fremgangsmåten beskrives også.



Foreliggende oppfinnelse angår rensing av fluidstrømmer ved fjerning av i det minste svovelforbindelser fra disse. Mer spesielt angår oppfinnelsen en ny og integrert fremgangsmåte som medfører anvendelse av et primært adsorpsjonssjikt 5 inneholdende et regenererbart fysikalsk adsorpsjonsmiddel og et hjelpesorpsjonssjikt inneholdende et kjemisorbent for fjerning av svovelforbindelser fra fluidstrømmen, idet fremgangsmåten gir høyere utbytter og produktrenhet, mens man samtidig rent generelt trenger mindre energi og kapital.

10 Fjerning av svovelforbindelser og spesielt hydrogensulfid og alkylmerkaptaner fra hydrokarbonstrømmer er ønskelig av mange grunner, delvis avhengig av den tilsiktede bruk av det ønskede sluttprodukt. Fordi en meget stor andel av de lettere 15 hydrokarboner i flytende strømmer til slutt brukes som brennstoff per se, er nærværet av svovelforbindelser ugunstig på grunn av de sikkerhetsfaktorer og korrosjonsproblemer som forbindes med slike forbindelser og den ubehagelige lukt disse medfører samt den luftforurensning som oppstår derfra 20 ved forbrenning. Benyttet som brennstoffer for vanlige forbrenningsmotorer er svovelforbindelsene ugunstige for effektiviteten for kjente oktanforbedrere som tetraetylbly. Hydrokarbonstrømmer blir også generelt underkastet hydrokarbonomdanningsprosesser der omdanningskatalysatorene 25 generelt er meget ømfintlige overfor forgiftning av svovel-forbindelser.

I tillegg til dette har den enorme økning av behovet for naturgass i de senere år gjort gassprodusentene langt mer 30 avhengig av "sure" gassfelt enn noen gang før. Som her benyttet er en "sur" gass definert som en gass som inneholder merkaptan og/eller hydrogensulfid. Søtning (avsvovling) er definert som fjerning av merkaptaner og hydrogensulfid fra en gass- eller væskestrøm. Når tidligere en gassbrønn viste seg 35 å være sur, ble den kuttet av på grunn av at tilførsels- og behovssituasjonen ikke tillot rensing derav. I den senere tid

er imidlertid disse tette brønner bragt i produksjon igjen og benyttes uansett hydrogensulfid- og merkaptaninnholdet.

Flere metoder for søtning av hydrokarbonstrømmer er foreslått og benyttet tidligere, dette inkludert både kjemiske og fysikalske teknikker.

De kjemiske prosesser har medført rent kjemiske reaksjoner som skrubbing med mono- eller dietanolamin eller motstrøms-ekstrahering ved bruk av en varm kaliumkarbonatoppløsning, og kjemisorpsjonsmetoder der svampjern eller sinkoksyd reagerer med svovelforbindelsene for å danne jernsulfid henholdsvis sinksulfid.

Et hyppig benyttet kjemisk system for behandling av naturgasstrømmer medfører skrubbing med mono- eller dietanolamin. Naturgassen føres gjennom aminoppløsningen som absorberer hydrogensulfidet. Oppløsningen fra absorpsjonsutstyret føres til en strippekolonne der varme tilføres for å koke oppløsningen og sett fri hydrogensulfid. Den utmagrede, strippede oppløsning føres så til varmevekslere og føres tilbake til absorpsjonsutstyret for igjen å absorbere hydrogensulfidgass. De hovedsakelige mangler ved aminsysteet er de høye driftsomkostninger, den korrosive art av absorberende væske, dens manglende evne til å fjerne merkaptaner og vann fra gasstrømmer så vel som dens generelle manglende evne til selektivt å fjerne hydrogensulfid fra karbondioksyd.

Et annet kjent system er svampjernmetoden for å rense naturgass under anvendelse av jernoksydimpregnert treflis i et pakket sjikt. Gassblandingen inneholdende hydrogensulfid og/eller merkaptaner kommer i kontakt med et pakket sjikt av svampjern, fortrinnsvis absorberende svovelurenheter på de eksponerte jernoksydoverflater. En vesentlig mangel ved denne metode for søtning av naturgass er at smelting av svampjernpartikler med svovel hyppig forårsaker et sterk trykktap i sjiktet. Videre er driftsomkostningene høye på grunn av at

adsorpsjonsmidlet hyppig må erstattes. Til slutt er jernsulfidet et pyrofort materiale og gir således alvorlige problemer når det gjelder disponering av benyttet jernoksyd.

5 Hydrogensulfid er også blitt fjernet fra naturgass ved motstrømsekstrahering med en varm kaliumkarbonatoppløsning. I slike systemer blir, som i aminsyste-
met som er diskutert ovenfor, både hydrogensulfid og karbondioksyd fjernet ved kjemisk forbindelse med kaliumkarbonat og senere satt fri ved
10 stripping med damp. Generelt er vesentlige mangler ved denne metode for søtning av naturgass at et aminsystem må følge etter kaliumkarbonatsyste-
met for å fjerne de siste spor av svovelforbindelser slik som hydrogensulfid samt den manglende selektivitet for fjerning av hydrogensulfid fra karbon-
15 dioksyd.

Sinkoksyd er også benyttet for å fjerne svovelforbindelser fra hydrokarbonstrømmer. Imidlertid gjør de høye omkostninger og vesentlige regenereringsomkostninger det hele generelt
20 lite økonomisk ved behandling av hydrokarbonstrømmer inneholdende vesentlige mengder svovelforbindelsesurenheter på volumbasis. I tillegg til dette er generelt bruk av sinkoksyd og andre kjemisorpsjonsmaterialer av tilsvarende type lite fordelaktig, idet det kreves ytterligere energi-
25 omkostninger for oppvarming av svovelholdige fluidstrømmer før den bringes i kontakt med den andre for å oppnå ønskelige svoveloppfyllingskarakteristika.

Selektiv fysikalsk adsorpsjon av svovelurenheter på krystal-
30 linske zeolittmolekylsikter er en hyppig benyttet metode. Både væske- og dampfaseprosesser er utviklet. Som her benyttet er et "fysikalsk adsorpsjonsmiddel" et slikt som ikke kjemisk reagerer med urenheterne det skal fjerne.

35 En typisk hydrokarbonsøttingsprosess omfatter å føre en svovelholdig hydrokarbonstrøm gjennom et sjikt av molekylsiktadsorpsjonsmiddel med en porestørrelse stor nok til å

adsorbere svovelurenhetene, og gjenvinne ikke-adsorbert avløpshydrokarbon til ønsket grad av oppfylling av adsorpsjonsmidlet med svovelholdige urenheter er oppnådd, og derefter å spyle adsorpsjonsmiddelmassen av hydrokarbon og å regenerere adsorpsjonsmidlet ved desorbering av svovelholdige forbindelser derfra.

Adsorpsjonsmiddelregenereringen er konvensjonelt en termisk sving- eller kombinert termisk og trykksvingtypedrift der varmeinngangen oppnås ved en varm gass som i det vesentlige er inert overfor hydrokarbonene og molekylsiktadsorpsjonsmidlene og det svovelholdige adsorbat. Når man behandler et hydrokarbon i væskefase, for eksempel propan, butan eller flytendegjort petroleumgass, LPG, er naturgass ideelt egnet for bruk ved spyling og adsorpsjonsmiddelregenerering forutsatt at den i det vesentlige kan benyttes in situ som brensel der den utgjør en økonomisk balanse i forhold til de relativt høye omkostninger. Hyppig krever imidlertid søtningsdriften mer naturgass for termisk svingregenerering enn det som fordelaktig kan forbrukes som brennstoff og utgjør derfor en mangel ved regenereringsgassen. Resultatet er en alvorlig belastning for vellykket konstruksjon og drift av en søtningsprosess, spesielt når avsvovlingen gjennomføres på et sted fjernt fra raffineriet slik det hyppig er tilfelle.

Selv når imidlertid behandling av et hydrokarbon i gassfase med et fysikalsk adsorpsjonsmiddel slik som krystallinske zeolittiske molekylsikter, må en spylegass fremdeles tilveiebringes for å regenerere det svovelforbindelsesoppfylte adsorpsjonsmiddel og dette gir de samme mangler som er nevnt ovenfor når man benytter en flytende fase hydrokarbonstrøm. Generelt blir en produktslippstrøm fra et adsorpsjonsmiddelsjikt i adsorpsjonsmetoden benyttet som desorpsjonsgass for å regenerere det benyttede sjikt. Anvendelsen av denne produktgass for regenereringsformål under hele adsorpsjonscyklusen reduserer på ufordelaktig måte

sluttproduktutbyttet. Videre er det generelt vanskelig å oppnå total svovelforbindelsesfjerning når man benytter et fysikalsk adsorpsjonsmiddel.

5 Det foreligger således et behov for å tilveiebringe en fremgangsmåte for å fjerne svovelforbindelser fra en væske eller gasstrøm idet prosessen må være mer økonomisk og effektiv enn det som er diskutert ovenfor.

10 Det er nu funnet en fremgangsmåte for å fjerne i det minste svovelforbindelser fra en fluidstrøm og som eliminerer eller i det vesentlige unngår de ovenfor angitte mangler.

15 I henhold til dette angår foreliggende oppfinnelse en fremgangsmåte for fjerning av svovelforbindelser fra et fluidråstoff, der fremgangsmåten karakteriseres ved at den omfatter:

(a) å føre fluidstrømmen gjennom innløpsenden av en primær adsorber under adsorpsjonsdrift og inneholdende adsorpsjonsmiddel som er valgt blant krystallinske zeolittmolekylsikter, karbonbaserte adsorpsjonsmidler, silikagel, aktivisert aluminiumoksyd og kombinasjoner derav, selektivt for adsorpsjon av svovelforbindelser og fjerning av adsorpsjonsavløp som i det vesentlige er fritt for svovelforbindelser fra utløpsenden av primær adsorberen, hvori det etableres en adsorpsjonsfront for svovelforbindelsene ved innløpsenden av adsorberen som progressivt beveger seg mot utløpsenden;

20
25
30
35
(b) oppvarming av en del av adsorpsjonsavløpet og føring av denne oppvarmede del, regenereringsmediumet, gjennom utløpsenden av en primær adsorber som befinner seg under regenereringsdrift og inneholder svoveloppfylt adsorpsjonsmiddel under desorpsjonsbetingelser for å regenerere adsorpsjonsmiddel og å tilveiebringe et regenereringsavløp som trer ut av innløpsenden av adsorberen og inneholdende en øket konsentrasjon av svovelforbindelser hvorved, efter hvert som regenereringen fortsetter,

svovelforbindelseskonsentrasjonen i regenereringsavløpet progressivt økes til en maksimal verdi og så progressivt reduseres til en vesentlig lavere verdi;

5 (c) føring av regenereringsavløp, når svovelforbindelseskonsentrasjonen er redusert til et vesentlig lavere nivå, til en hjelpesorber inneholdende sorpsjonsmiddel selektivt for sorpsjon av svovelforbindelser i regenereringsavløpet for å tilveiebringe et behandlet regenereringsavløp, i det vesentlige fritt for svovelforbindelser;

10 (d) å føre minst en del av adsorpsjonsavløpet fra trinn (a), i det minste når adsorpsjonsfronten bryter gjennom utløpsenden av adsorberen og forårsaker en økning i konsentrasjonen av svovelforbindelser i adsorpsjonsavløpet, gjennom hjelpesorberen inneholdende sorpsjonsmiddel selektivt for sorpsjon av svovelforbindelser i adsorpsjonsavløpet for å tilveiebringe et behandlet adsorpsjonsavløp i det vesentlige fritt for svovelforbindelser, og å fortsette sorpsjonen i trinn (a) inntil adsorpsjonsavløpet når en på forhånd bestemt konsentrasjonsverdi for svovelforbindelsen.

25 Mer spesielt medfører foreliggende fremgangsmåte en helt ny tilnærming til bruken av sorpsjonsmidler for fjerning av svovelforbindelser fra en fluidstrøm og medfører integrering av to typer sorpsjonssjikt, nemlig et fysikalsk adsorpsjonsmiddel og et kjemisorpsjonsmiddel, for derved å komme frem til en kombinasjon som er mer effektiv og økonomisk enn bruken av noen av de to midler alene.

30 Ved hjelp av oppfinnelsen blir fordelene ved anvendelse av hver type sorpsjonsmiddel bibeholdt mens manglene i det vesentlige reduseres eller elimineres. Dette resulterer i en fremgangsmåte som medfører mindre kapitalomkostninger og lavere driftsomkostninger, mens man samtidig oppnår et høyere utbytte av behandlet fluid ved høyere renhet.

Ved å studere kurveplottingscyklustiden mot svovelforbindelseskonsentrasjonen i adsorpsjonsavløpet og regenereringsavløpet, henholdsvis for et adsorpsjonsmiddelsjikt inneholdende regenererbart fysisk adsorpsjonsmiddel, har søkeren mer spesielt erkjent at det er definerte områder innen den totale adsorpsjonscyklus som antydde at de konvensjonelle midler for å drive adsorbereren på adsorpsjons- og regenereringsmåte med fordel kunne forandres. Ved å integrere disse primære fysiske adsorpsjonsmiddelsjikt med hjelpeadsorpsjonsmiddelsjikt under anvendelse av kjemisorpsjonsmidler har man oppdaget at de i virkeligheten kan trekke fordel av de definerte områder som kunne erkjennes i cyklusopptegningen og man kunne derved komme frem til foreliggende oppfinnelse.

Generelt omfatter den integrerte fremgangsmåte ifølge oppfinnelsen å føre en fluidstrøm inneholdende svovelforbindelsesurenheter gjennom et primært adsorpsjonsmiddelsjikt inneholdende et adsorpsjonsmiddel i stand til fysisk å kunne adsorbere svovelforbindelsesurenheter ved adsorpsjon, og å trekke av et adsorpsjonsavløp i det vesentlige fritt for urenheter i form av svovelforbindelser. En del av dette avløp eller en annen egnet gass blir fortrinnsvis oppvarmet og benyttet som regenereringsmedium for å regenerere et ytterligere primært adsorpsjonssjikt holdig svovelforbindelsesanrikt adsorpsjonsmiddel i desorpsjonstilstand.

Regenereringsavløpet som forlater adsorpsjonssjiktet undergår regenerering og tillates å forlate den totale prosess å benyttes som brennstoff, brennes av eller lignende.

Denne prosess fortsetter inntil svovelforbindelseskonsentrasjonen i regenereringsavløpet progressivt øker til en maksimal toppverdi og derefter progressivt synker til en i det vesentlige konstant verdi. På dette punkt i cyklusen blir regenereringsavløpet gjenvunnet ved å føre det til en hjelpesorber inneholdende kjemisorpsjonsmiddel som er selektivt for sorpsjon av svovelforbindelser som fremdeles

kan være til stede i avløpet. Et behandlet regenereringsavløp tilveiebringes, i det vesentlige fritt for svovelforbindelser. Dette behandlede regenereringsavløp kan så kombineres med adsorpsjonsavløpet.

5 Denne andre fase av cyklusen fortsettes inntil det begynner å bli et gjennombrudd av svovelforbindelser i adsorpsjonsavløpet. På dette tidspunkt begynner den tredje fase av
10 cyklusen hvori adsorpsjonsavløpet, nu inneholdende en på forhånd bestemt konsentrasjon av svovelforbindelser som fordelaktig er høyere enn det som er nødvendig i det ultimate produkt, tilføres til hjelpesorberen for å gi en produktstrøm i det vesentlige fri for svovelforbindelser. Samtidig og når denne tredje fase i cyklusen begynner, blir andelen av
15 adsorpsjonsavløpet som går til primæradsorberen i regenereringsmetoden, eller den andre egnede gass som benyttes som regenereringsmedium, ikke lenger oppvarmet for derved å avkjøle sjiktet for preparering av dette for etterfølgende adsorpsjon. Adsorpsjonscyklusen er ferdig når mengden
20 svovelforbindelser i adsorpsjonsavløpet overskrider en på forhånd bestemt verdi.

Som et resultat av denne integrering av den primære og hjelpesorberen inneholdende de respektive disparate sorpsjonsmidler, er en av de primære oppnådde fordeler evnen til
25 å benytte mindre fysikalsk adsorpsjonsmiddel i primæradsorberen enn det som egentlig er nødvendig. Selv om til å begynne med denne reduksjon av mengden adsorpsjonsmiddel i primæradsorberen ikke synes uvanlig, idet det også benyttes en hjelpesorber, er det overraskende og klart fordelaktige at
30 mengden reduksjon av adsorpsjonsinvesteringer er større enn det man skulle vente.

Ved således å tillate svovelforbindelser å bryte gjennom i adsorberavløpet i stedet for å fjerne i det vesentlige alle
35 svovelforbindelser i primæreadsorpsjonssjiktet slik man tidligere gjorde, er mengden adsorpsjonsmiddelreduksjon

fordelaktig meget større enn den proporsjonale mengde reduksjon av svovelbelastning. Hvis for eksempel med andre ord svovelbelastningen ble redusert med ca. 20%, skulle det ventes at mengden adsorpsjonsmiddel i adsorberen tilsvarende
5 skulle reduseres med en tilsvarende mengde. I motsetning til dette oppnår man imidlertid en vesentlig større reaksjon av adsorpsjonsmiddelanvendelse idet mengden av adsorpsjonsmiddel generelt reduseres med 20 til 70% avhengig av innløpsbetingelsene med de derav følgende innsparinger.

10 Ved videre å redusere mengden adsorpsjonsmiddel som er til stede i primæradsorberne, er det mindre adsorpsjonsmiddel som kreves regenerert. Dette fører til at mindre spylegass er nødvendig for regenerering og mindre energi kreves for
15 oppvarming av sjiktet som regenereres til de riktige desorpsjonsbetingelser.

I tillegg til dette tilbyr den integrerte prosess ifølge foreliggende oppfinnelse også en ny metode for oppvarming av
20 kjemisorpsjonsmidlet i hjelpesorberne idet svovelforbindelsesoppfyllingskapasiteten generelt øker etter hvert som temperaturen økes. I motsetning til konvensjonelle teknikker trekker foreliggende fremgangsmåte fordel av den varme som er til stede i det varme regenereringsavløp og benytter denne
25 effektivt og fordelaktig for å heve temperaturen i kjemisorpsjonsmidlet i hjelpesorberen for derved sterkt å redusere energibehovene som ellers ville måtte tilføres for et slikt oppvarmingstrinn.

30 Ved å realisere at svovelforbindelsestoppen inntreffer tidlig i regenereringsavløpet under regenereringscyklusen og å gjenvinne regenereringsavløpet når denne topp er nådd, oppnår man selvfølgelig en ytterligere fordel som står i motsetning til den kjente teknikk der intet av regenereringsavløpet
35 gjenvinnes og man heller ikke benyttet noe som produktstrøm.

Ved videre å kombinere svovelfjerningsvirkningene for det fysikalske adsorpsjonsmiddel inneholdt i primæradsorberen og kjemisorpsjonsmidlet i hjelpesorberen, og ved å integrere disse to typer sorbere på den måte som her er nevnt, oppnår man en større produktrenhet enn det som generelt er mulig når man benytter den fysikalske adsorber alene.

Til slutt, og sannsynligvis viktigst, tilveiebringer den totale integrerte prosess generelt et mer attraktivt økonomisk system når man tar i betraktning slike faktorer som driftsomkostninger og initialkapitalinstalleringsomkostninger for behandling av en spesiell fluidstrøm i motsetning til det som oppnås ved bruk av enten sorpsjonsmidlene inneholdt i primær- eller hjelpesorberne alene for behandling av den samme fluidstrøm, eller er sågar mer økonomisk attraktiv enn bruken av en aminskrubberoppløsning, spesielt når omkostningene for etterfølgende fjerning av merkaptaner inkluderes.

Foreliggende oppfinnelse gir en unik, enkel og elegant metode for å fjerne svovelforbindelser fra en gasstrøm på en høyst økonomisk og effektiv måte.

Oppfinnelsen skal illustreres ved hjelp av eksempler og figurer der:

Figur 1 er et diagram som viser kurver for hydrogensulfidkonsentrasjonen i regenereringsavløpet og i adsorpsjonsavløpet som en funksjon av cyklustiden, og en kurve for regenereringsavløpstemperaturen som en funksjon av cyklustiden for en typisk adsorpsjonscyklus i en adsorber inneholdende et fysikalsk adsorpsjonsmiddel; og

Figur 2 som omfatter figurene 2A, 2B, 2C og 2C', viser en serie skjematisk flytskjemaer som viser flyten av fluidstrømmen slik den behandles i en utførelsesform av den integrerte prosess ifølge oppfinnelsen under

de forskjellige faser av denne. Figur 2C' er en alternativ utførelsesform av figur 2C.

Under henvisning til figur 1 vises det et antall kurver for en konvensjonell adsorpsjonscyklus der 0,156 millioner standard m³/dag, herefter MMSCM, naturgass behandles i et adsorpsjonssjikt inneholdende en zeolittmolekylsikt som er selektiv for fjerning av svovelforbindelser, spesielt hydrogensulfid i dette tilfellet. Råstoffet tilføres til adsorberen ved 38°C og et trykk på 79 atm med en innløpshydrogensulfidkonsentrasjon på 150 til 190 ppm på volumbasis. Som vist er tiden for en total cyklus i adsorpsjonsprosessen 300 minutter.

Efter hvert som naturgassen strømmer gjennom et nylig regenerert sjikt fra en foregående cyklus, opprettes det en adsorpsjonsfront av hydrogensulfid ved adsorberens innløpsende. Efter hvert som adsorpsjonen fortsetter beveger denne front seg progressivt mot utløpet av adsorberen. Slik man ser fra kurve B som viser mengden hydrogensulfid som er til stede i adsorpsjonsavløpet, er det generelt ikke før den sistnevnte del av cyklusen er nådd at hydrogensulfid begynner å bryte gjennom utløpsenden av adsorberen. I dette tilfellet der en 300 minutters cyklus benyttes, opptrer i det vesentlige intet hydrogensulfid i adsorpsjonsavløpet før 200 minutter er gått av cyklusen. Således de første to tredjedeler av adsorpsjonscyklusen et adsorpsjonsavløp i det vesentlige uten tilstedeværende hydrogensulfid. Det er kun i den siste tredjedel av cyklusen at hydrogensulfid begynner å opptre i adsorpsjonsavløpet og dette fortsetter inntil den endelige, på forhånd bestemte hydrogensulfidkonsentrasjon er nådd, her 10 ppm, på hvilket tidspunkt cyklusen avsluttes og sjiktet bringes til regenerering.

Når man går til regenereringen av det nu urenhetsfylte sjikt, viser kurve A mengden hydrogensulfid som opptre i regenereringsavløpet som en funksjon av cyklustiden. Man ser at

hydrogensulfidkonsentrasjonen topper seg meget tidlig i regenereringscyklusen og så progressivt synker til en i det vesentlige konstant verdi på mindre enn 20 ppm for den gjenværende del av cyklusen. Således inneholder i det
5 vesentlige kun den første tredjedel av regenereringscyklusen en høy konsentrasjon av hydrogensulfid i avløpet. De gjenværende to tredjedeler av cyklusen har et vesentlig lavere nivå av hydrogensulfid.

10 Som velkjent for fagmannen krever regenerering av et fysikalsk adsorpsjonsmiddel som et krystallinsk zeolittisk molekylsikt materiale generelt at en slik regenerering gjennomføres ved forhøyet temperatur. I motsetning til dette blir ved adsorpsjonen her den maksimale sulfidbelastnings-
15 kapasitet oppnådd ved lavere temperaturer. Under regenereringen og som angitt ved kurve C som angir temperaturen i regenereringsavløpet som forlater adsorberen under regenereringen som en funksjon av cyklostiden, ser man i henhold til dette at sjiktet hurtig når den ønskede regenererings-
20 temperatur på ca. 260°C og forblir ved denne temperatur i det ønskede tidsrom på hvilket tidspunkt avkjølingen begynner for etterfølgende adsorpsjon. Når avkjølingen begynner, bringer denne hurtig temperaturen i sjiktet tilbake til den ønskede temperatur på ca. 49°C.

25 Ved hjelp av foreliggende oppfinnelse har man nu effektivt kunne utnytte disse fakta som opptrer under en adsorpsjonscyklus for å gi en integrert prosess som trekker fordel av det faktum at det er tidsrom i cyklusen der hydrogensulfidkonsentrasjonen enten i regenereringsavløpet eller adsorp-
30 sjonsavløpet som er vesentlig lavere enn på andre tidspunkt. Denne effektive utnyttelse av disse perioder med lav sulfidkonsentrasjon i forbindelse med erkjennelsen og realiseringen at en vesentlig reduksjon i mengden adsorpsjonsmiddelinvestering i et sjikt inneholdende et fysiske
35 adsorpsjonsmiddel kan oppnås hvis belastningen reduseres noe,

har resultert i den integrerte prosess ifølge oppfinnelsen der cyklusen i det vesentlige er delt i tre faser.

Det henvises nu til figur 2, der det vises hvordan oppfinnelsen deler den typiske adsorpsjonscyklus i tre faser og integrerer det fysikalske adsorpsjonsmiddelsjikt med et hjelpekjemisorpsjonssjikt for å tilveiebringe den integrerte prosess ifølge oppfinnelsen i en av utførelsesformene. Det skal påpekes at de samme referansetall benyttes i alle figurer for å angi de samme elementer.

I figur 2A blir en fluidmatestrøm tilført via rørledning 10 til en primær adsorber 100 som inneholder et fysikalsk adsorpsjonsmiddel som er selektivt med henblikk på adsorpsjon av svovelforbindelser i fluidstrømmen. Adsorpsjonsavløp som går ut via rørledning 20 er i det vesentlige fritt for slike svovelforbindelser.

I den foretrukne utførelsesform som vist i figur 2A blir 5 til 30, og fortrinnsvis 10 til 20% av adsorpsjonsavløpet ut fra adsorberen 100 avdelt fra rørledning 20 til rørledning 30 og benyttet som regenereringsmedium for primæradsorberen 110 som befinner seg i regenereringstilstand. Adsorberen 110 inneholder også fysikalsk adsorpsjonsmiddel som nu er fylt med svovelforbindelser fra en tidligere adsorpsjonscyklus. I den grad regenereringen av adsorpsjonsmidlet i primæradsorberen 110 favoriserer en forhøyet temperatur, er det ønskelig å oppvarme adsorpsjonsmidlet inneholdt deri på enhver hensiktsmessig måte. Fortrinnsvis og som vist i figur 2A blir sidestrømmen av adsorpsjonsavløpet i rørledning 30 oppvarmet i en ovn 140 før den tilføres via rørledning 35 til adsorberen 110. Regenereringsavløpet går ut via rørledning 40 og i den grad svovelforbindelseskonsentrasjoner i denne første del av cyklusen er meget høy, slik det er angitt i kurve A i figur 1 diskutert ovenfor, tillates denne del av regenereringsavløpet å forlate dette rensesystem og benyttes enten som brennstoff, det avbrennes eller lignende som på

konvensjonell måte. Adsorpsjonsavløpet i rørledning 20 er som angitt ovenfor i det vesentlige fritt for svovelforbindelser og gir den nødvendige produktstrøm.

5 Det skal påpekes at bruken av adsorpsjonsavløpet som regenereringsmedium for et ytterligere sjikt ikke er nødvendig ifølge oppfinnelsen. Således kan ethvert eksternt tilført egnet materiale benyttes som regenereringsmedium i denne fase av cyklusen forutsatt at det er i stand til å
10 fjerne svovelurenheter fra det svovelfylte sjikt uten oppfylling av sjiktet med ytterligere urenheter, og det er i det vesentlige inerte både overfor adsorpsjonsmidlet og det fluide matesjiktstoff. Egnede stoffer som kan benyttes som regenereringsmedium omfatter, men er ikke begrenset til
15 inertgasser som nitrogen eller argon, brennstofftypegasser som naturgass, hydrogen eller en restgass av naturgass der svovelurenheter og tunge hydrokarboner er fjernet, eller lignende.

20 I den grad en av gjenstandene for foreliggende oppfinnelse er å gjenvinne så mye avløp som mulig og til slutt å benytte dette som et produkt, er bruken av et eksternt tilveiebragt regenereringsmedium som ikke er forenelig med produktstrømmen, generelt begrenset til den første fase av cyklusen
25 som vist i figur 2A. Regenereringsavløpet inneholder i denne først fase en meget høy mengde svovelforbindelser og fjernes fra systemet i ethvert tilfelle, uansett om adsorpsjonsavløpet benyttes som regenereringsmedium eller om et annet stoff benyttes slik som nitrogen. Når regenereringsavløpet
30 ikke lenger fjernes fra systemet og tvert imot gjenvinnes som vist i figur 2B, noe som skal diskuteres nedenfor, bør regenereringsmediet i dette tilfellet fortrinnsvis tilveiebringes fra en strøm fra rensesystemet selv. Hvis for eksempel naturgass behandles for fjerning av svovelurenheter,
35 kan regenereringsmediet tilveiebringes fra en ekstern kilde gjennom hele cyklusen hvis den skulle omfatte naturgass eller

en restgass som angitt ovenfor fordi et slikt materiale naturligvis ville være forenelig med sluttproduktet.

5 Tilbake til figur 2A skal det påpekes at hvis cyklusen skulle fortsette på den måte som vist i figur 2A, ville dette gå ut på en konvensjonelle adsorpsjons/regenereringscyklus der adsorpsjonsavløpet kontinuerlig gjenvinnes fra adsorberen 100 som en produktstrøm og regenereringsavløpet fra adsorberen 110 kontinuerlig fjernes fra systemet under hele cyklusen, 10 noe som derved på ugunstig måte gir et produkttap. Dette er det punkt i prosesscyklusen der foreliggende oppfinnelse skiller seg fra den kjente teknikk.

15 Fremdeles under henvisning til figur 2A, er beholderen 120 en hjelpesorber inneholdende kjemisorpsjonsmiddel som definert ovenfor, denne har generelt en bedre sulfidoppfyllingsevne ved forhøyede temperaturer. I henhold til dette og fordi adsorpsjonsavløpet i det vesentlige er fritt for svovel- 20 forbindelser, er det ikke nødvendig å føre dette avløp gjennom et hjelpesjikt 120 for ytterligere svovelfjerning. Som sådant vil det relativt kjølige adsorpsjonsavløp fordelaktig ikke på uønsket måte avkjøles sorpsjonsmidlet inneholdt i hjelpesjiktet 120. Imidlertid skal det være klart at adsorpsjonsavløpet ikke desto mindre kan føres gjennom 25 hjelpesjiktet hvis dette er ønskelig og hvis den resulterende temperatur i hjelpesjiktet er akseptierbar eller hvis andre ikke-viste hjelpemidler er tilveiebragt for derefter eller samtidig å oppvarme sjiktet til en høyere temperatur.

30 Som en alternativ utførelsesform av oppfinnelsen, ikke vist i figur 2A, det varme regenereringsavløpet som forlater primæradsorberen 110 via rørledning 40, således indirekte varmeveksles med det meget kaldere adsorpsjonsavløp inneholdt i rørledning 20, idet det oppvarmede adsorpsjonsavløpet 35 således fordelaktig kan føres via hjelpesorberen 120 for å varme opp det deri inneholdte sorpsjonsmaterialet. Hvis ønskelig kan videre en ekstern varmekilde også tilveie-

bringes, den er ikke vist, for å oppvarme adsorpsjonsavløpet i rørledning 33 for etterfølgende føring til hjelpesorberen 120.

5 I nok en utførelsesform av oppfinnelsen, heller ikke vist i figur 2A, er det også mulig å oppvarme adsorpsjonsavløpet i rørledning 30 ved indirekte varmeveksling med det varmere regenereringsavløp fra rørledning 40 før adsorpsjonsavløpstrømmen trer inn i ovnen 140 for derved å redusere oppvarmingsomkostningene forbundet med driften av ovnen 140.

10 Når svovelforbindelseskonsentrasjonen i regenereringsavløpet progressivt øker til en maksimal verdi og derefter progressivt synker til en i det vesentlige lavere verdi, begynner den andre fase av cyklusen som vist i figur 2B.

20 Den i det vesentlige eneste forskjell mellom flytskjemaet i figur 2A og figur 2B er føringen av regenereringsavløp gjennom hjelpesorberen 120. I motsetning til kjent teknikk og fra dette punkt i adsorpsjonscyklusen ifølge oppfinnelsen, blir regenereringsavløpet som forlater primæradsorberen 110 gjenvunnet ved føring gjennom hjelpesorberen der svovelforbindelser fjernes. Fordi hovedandelen av hydrogensulfid og andre svovelurenheter slik som merkaptaner inneholdt i primæradsorberen 110 allerede er fjernet i den første fase slik som angitt ved kurve A i figur 1, kan de gjenværende svovelforbindelser som er til stede i regenereringsavløpet etter at svovelforbindelsestoppen er passert, lett tilpasses økonomisk og effektivt med hjelpesjiktet 120 hvorfra et behandlet regenereringsavløp trer ut i rørledning 50 og fortrinnsvis 30 kombineres med adsorpsjonsavløpet i rørledning 33 for derved å gi produktstrømmen i rørledning 60.

35 Som angitt tidligere behøver adsorpsjonsavløpet, hverken helt eller delvis, å være regenereringsmediet som benyttes for å regenerere det svovelfylte adsorpsjonssjikt 110. Mens eksternt tilveiebragte kilder kan benyttes som regenererings-

medium som diskutert ovenfor, bør et slikt ekstern tilveiebragt regenereringsmedium generelt ikke benyttes i det tilfellet den andre fase av cyklusen begynner der regenereringsavløpet gjenvinnes og benyttes som produkt, hvis ikke
5 det eksternt tilveiebragte regenereringsmedium er forenelig og med fordel kan kombineres med produktstrømmen.

I henhold til dette kan i stedet for et slikt ekstern tilveiebragt regenereringsmedium, fluidmatestrømmen fra
10 rørledning 10 og/eller produktstrømmen i rørledning 60 benyttes helt eller delvis med eller uten adsorpsjonsavløpet som regenereringsmedium for å regenerere primæradsorberen 110. Hver av disse strømmer er perfekt egnet for slik regenerering.

15 Videre og som diskutert i figur 2A ovenfor, kan mens adsorpsjonsavløpet i rørledning 33 er vist i figur 2B som ført forbi hjelpesorberen 120 fordi adsorpsjonsavløpet fremdeles i det vesentlige er fritt for sulfidforbindelser, hvis ønskelig føres gjennom sorberen 120.
20

Denne andre fase av adsorpsjonscyklusen fortsetter inntil adsorpsjonsfronten i primæradsorberen 100 progressivt beveger seg mot utløpsenden og til slutt bryter gjennom, på hvilket
25 tidspunkt en økning i svovelforbindelseskonsentrasjonen inntreffer i adsorpsjonsavløpet. Den tredje og siste fase av cyklusen startes derved og dette er vist i utførelsesformen i figur 2C.

30 Flytskjemaet i figur 2C skiller seg fra det som er vist i figur 2B i det vesentlige to henseende. For det første blir adsorpsjonsavløpet, nu inneholdende svovelforbindelser i en større mengde enn det som er krevet i produktet, ført gjennom hjelpesorberen 120 via rørledningene 33 og 42 for å fjerne
35 disse svovelforbindelser. Således blir i utførelsesformen som vist i figur 2C der adsorpsjonsavløpet benyttes som regenereringsmedium, oppvarmingen av den del av adsorpsjonsavløpet

som går inn i adsorbereren 110 for regenereringsformål, også avbrutt ved å slå av ovnen 140. På denne måte blir temperaturen i adsorpsjonsmidlet i adsorbereren 110 fordelaktig redusert før den bringes til en ny adsorpsjonsdrift.

5 Selvfølgelig vil en slik avkjøling av adsorbereren 110 være nødvendig uansett kilden for regenereringsmedium og enhver oppvarming av et slikt annet enn adsorpsjonsavløp som på tilsvarende måte vil gi seg i den tredje fase av cyklusen.

10 I denne tredje fase av cyklusen vil regenereringsavløpet fortsatt gjenvinnes og behandles ved tilførsel til en hjelpesorber. I den utførelsesform som er vist i figur 2C, benyttes den samme sorber for å behandle både adsorpsjonsavløpet og regenereringsavløpet. Et antall slike sorbere kan

15 imidlertid benyttes enten i serie eller i parallell, dette inkludert ekstrasorbere som tillater erstatning av brukte. På tilsvarende måte kan, selv om kun en primær adsorber er angitt i figur 2 i adsorpsjonstrinnet og kun en i regenereringstrinnet, et antall slike adsorbere benyttes som kjent

20 for fagmannen.

Det oppnås en produktstrøm som er i det vesentlige fri for svovelforbindelser og denne omfatter behandlet adsorpsjonsavløp og behandlet regenereringsavløp.

25 I den utførelsesform som er vist i figur 2C kan, ved å kombinere regenereringsavløpet med det i det vesentlige kaldere adsorpsjonsavløp i rørledning 42, temperaturen i den kombinerte strøm som trer inn i hjelpesorberen 120, være lav

30 nok til at den uønsket avkjøler sorpsjonsmidlet i hjelpesorberen 120. I henhold til dette kan det hvis ønskelig være en fordel å benytte en ikke-vist indirekte varmeveksler som en ytterligere utførelsesform av oppfinnelsen for å oppvarme den kombinerte strøm før den trer inn i hjelpesorberen 120.

35 Den tredje fase av cyklusen er ferdig og adsorpsjonen slutter når svovelforbindelseskonsentrasjonen i adsorpsjonsavløpet

når en på forhånd bestemt verdi slik som for eksempel 10 ppm som vist i figur 1.

Som en ytterligere utførelsesform av oppfinnelsen og fordi produktstrømmen som forlater hjelpesorberen 120 i det vesentlige er fri for sulfidforbindelser og fordi produktspesifikasjonene vanligvis tillater at noen svovelforbindelser kan være til stede i produktstrømmen, for eksempel 5 ppm, er det hvis ønskelig, mulig å forbiføre en del av adsorpsjonsavløpet i rørledning 33 forbi hjelpesorberen 120 via den stiplede linje 70 og å kombinere dette avløp med produktet i rørledning 60. Kombinasjonen av avløp med en sulfidkonsentrasjon på for eksempel 10 ppm med produktstrømmen med 0 ppm sulfid vil resultere i den krevede produktspesifisering på 5 ppm. Avhengig av de virkelige mengder svovelforbindelse i adsorpsjonsavløpet og de virkelig krevede produktspesifiseringer vil fagmannen selvfølgelig kunne variere andelene avløp- og produktstrøm for å komme frem til et spesielt sluttgjennomsnitt som er lik produktspesifiseringen for mengden av tillatt svovelforbindelse. Fordelene ved forbiføring av noe adsorpsjonsavløp forbi hjelpesorberen er å redusere svovelbelastningen på sjiktet og derved å øke driftslevetiden.

Under henvisning til figur 2C' er det vist en ytterligere alternativ utførelsesform for den tredje fase av cyklusen. Her kommer råstoffet inn via rørledning 10' og spaltes i rørledningen 12' og 14' for derefter å gå inn i primæradsorberne 100 henholdsvis 110. I denne utførelsesform blir en andel av råstoffet innført til adsorberen 110 ved innløpet i stedet for å innføre regenereringsmedium ved utløpsenden som vist i figur 2C. På denne måte, og selv om adsorpsjonsmiddel inneholdt i adsorberen ennå ikke er avkjølt til strengt tatt å passe til adsorpsjonsmetoden, benyttes den ikke desto mindre i en delvis halvadsorpsjonsmetode der avkjølingen tilveiebringes ved tilførsel av råstoff som progressivt tillater ytterligere adsorpsjonsevne etter hvert

som avkjølingen fortsettes ved tilførsel av det relativt kaldere råstoff til adsorberer 110. Fordi videre kun en del av råstoffet trer inn i adsorberne 100 henholdsvis 110 er mengden sulfidbelastning pr. sjikt betydelig lavere. Dette er en av fordelene ved denne alternative utførelsesform, det vil si at adsorpsjonsavløpene fra adsorberne 100 og 110 i rørledningen 16' henholdsvis 18' har betydelig mindre konsentrasjon av svovelforbindelser enn adsorpsjonsavløpet fra den utførelsesform som er vist i figur 2C. På denne måte trenger man også mindre oppfylling i hjelpesorberer 120.

Adsorpsjonsavløpene som forlater adsorberne 100 og 110 kan så individuelt og separat behandles ved hjelp av en eller flere hjelpesorbere, eller, som vist i figur 2C, forenes og føres via rørledning 20' til hjelpesorberer 120 og gjenvinnes som produktstrøm inneholdende en rensset fluidstrøm i rørledning 22'.

Fluidstrømmen som hensiktsmessig behandles ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er ikke vesentlig når det gjelder opprinnelse, molekylforekomster som bestanddeler eller de relative andeler av disse i råstoffet. Således kan fluidstrømmen være en hydrokarbonstrøm fra en destruktiv hydrogenering av kull eller kan oppnås fra avsetninger av naturgass eller petroleum. Svovelholdige kondensater fra naturgass, for eksempel LPG-blandinger med høy andel av propan og butaner er også velegnet i foreliggende fremgangsmåte på samme måte som naturlige bensiner og relativt lette petroleumfraksjoner som koker mellom -42 til $+82^{\circ}\text{C}$ og som oftest inneholder C_{3-6} -hydrokarboner. Videre kan det med fordel benyttes flytende olefin- eller olefinholdige strømmen, eller slike som kan gjøres flytende, slik som de som benyttes i alkyleringsprosesser, inneholdende propylen, butylen, amylen og lignende. Det foretrukne råstoff for anvendelse ifølge oppfinnelsen er imidlertid en sur naturgass som definert ovenfor.

Generelt omfatter svovelforbindelsesurenhetene som er til stede i matestrømmene minst en, men vanligvis en blanding av to eller flere av hydrogensulfid, merkaptaner som etyl-, n-propyl-, isopropyl-, n-butyl-, isobutyl-, t-butylmerkaptan og de isomere former av amyl- og heksylmerkaptan, de heterocykliske svovelforbindelser som tiofen og 1,2-ditiol, og aromatiske merkaptaner som eksemplifiseres ved fenylmerkaptan, organiske sulfider generelt og karbonylsulfid og lignende.

Det fysikalske adsorpsjonsmiddel som benyttes i primæradsorberne ifølge oppfinnelsen er adsorpsjonsmidler som er regenererbare og som kan anvendes for selektiv adsorpsjon av de ovenfor angitte svovelforbindelser fra en fluidstrøm ved hjelp av en fysikalsk adsorpsjonsprosess i motsetning til en kjemisk reaksjon. Egnede fysikalske adsorpsjonsmidler inkluderer men er ikke begrenset til krystallinske zeolittmolekylsikter, karbonbaserte adsorpsjonsmidler, silikagel, aktivert aluminiumoksyd og lignende.

De fysikalske adsorpsjonsmidler som er spesielt egnet i forbindelse med oppfinnelsens fremgangsmåte er de krystallinske molekylsikter.

Uttrykket "zeolitt" henviser generelt til en gruppe naturlig forekommende og syntetisk hydratiserte metallaluminosilikater av hvilke mange er krystallinske av struktur. Det finnes imidlertid betydelige forskjeller mellom de forskjellige syntetiske og naturlige stoffer hva angår kjemisk sammensetning, krystallstruktur og fysikalske egenskaper som røntgenpulverdiffraksjonsmønstre.

Strukturen for de krystallinske zeolittmolekylsikter kan beskrives som et åpent tredimensjonalt rammeverk av SiO_4 - og AlO_4 -tetrahedre. Disse zeolitter aktiveres ved å drive av i det vesentlige alt hydratiseringsvann. Det rom som forblir i krystallene etter aktivering er tilgjengelig for adsorpsjon

av adsorbatmolekyler. Dette rom er så tilgjengelig for adsorpsjon av molekyler med en størrelse, form og energi som tillater inngang av adsorbatmolekyler til molekylsikt-porene.

5 Molekylsikter med porer med en tilsynelatende minimal dimensjon på minst 3,8 Å (0,38 nm) er funnet tilfredsstillende når den svovelurenhet som skal adsorberes er hydrogen-sulfid. For normale merkaptaner med mindre enn 7 karbon-atomer, bør den tilsynelatende porestørrelse være minst 4,6
10 Å. Svovelforbindelser med større molekyllære dimensjoner slik som isopropylmerkaptan, isobutylmerkaptan, t-butylmerkaptan, den isomere form av amyl- og heksylmerkaptan samt de heterocykliske svovelforbindelser som eksemplifiseres ved tiofen så vel som de aromatiske merkaptaner som eksemplifiseres ved
15 fenylmerkaptan, krever bruk av en zeolittisk molekylsikt med en tilsynelatende poreåpning på minst 6 Å.

Uttrykket "tilsynelatende porestørrelse" som her benyttet kan defineres som den maksimale kritiske dimensjon for molekyl-
20 typen som adsorberes av den angjeldende zeolittiske molekylsikt under vanlige betingelser. Den tilsynelatende porestørrelse vil alltid være større enn den effektive pore-diameter som kan defineres som den frie diameter av den angjeldende silikatring i zeolittstrukturen.

25 Blant de naturlig forekommende zeolittiske molekylsikter som er egnet for bruk ifølge foreliggende oppfinnelse skal nevnes mordenitt og kabazit, begge med en tilsynelatende porestørrelse på ca. 4 Å, erionitt med en tilsynelatende
30 porestørrelse på ca. 5 Å samt faujasitt med en porestørrelse på ca. 10 Å.

De foretrukne syntetiske krystallinske zeolittiske molekylsikter omfatter zeolittene A, X, Y og L, hver av hvilke har
35 en porestørrelse på 3 til 10 Å og alle er godt kjent for fagfolk. Det skal henvises til US-PS 3 620 969 som diskuterer

disse zeolitter. Aller mest foretrukket er zeolittene 4A, 5A og 13X, alene eller i kombinasjon.

5 Porestørrelsen for de zeolittiske molekylsikter kan varieres ved å benytte forskjellige metallkationer. For eksempel har natriumzeolitt A (US-PS 2 882 243) en tilsynelatende porestørrelse på ca. 4 Å, mens kalsiumzeolitt A har en tilsynelatende porestørrelse på ca. 5 Å.

10 Zeolittene opptrer som agglomerater av fine krystaller og syntetiseres som fine pulvere og kan fortrinnsvis tabletteres eller pelletiseres for adsorpsjonsformål i stor skala. Pelletiseringsmetoder er velkjent som meget tilfredsstillende fordi den sorptive karakter for zeolitten, både med henblikk
15 på selektivitet og kapasitet, forblir i det vesentlige uendret. Mange egnede inerte bindemiddelmaterialer eller -preparater er velkjente og omfatter leirer, ildfaste metalloksyder og alkalimetallsilikater, hvis det er ønsket å benytte adsorpsjonsmidlene i agglomerert form. Generelt er de
20 individuelle molekylsiktkrystaller heller små (i størrelsesorden 10 µm) og det således, i det minste ved fast sjikt-drift, fordelaktig å agglomerere krystallene til kuler, pellets, ekstrudatformer og så videre, eventuelt med tilsatt bindemiddelmateriale.

25 Generelt omfatter betingelsene for adsorpsjon ved bruk av molekylsiktene en temperatur innen området 0 til 93°C, og mer spesielt fra 10 til 60°C ved et trykk fra 1 til 273 og helst 1,7 til 137 atm. For desorpsjon er det ønskelig å holde
30 adsorpsjonsmidlet som underkastes regenerering ved en temperatur fra 149 til 371°C, fortrinnsvis 232 til 316°C, i det samme trykkområdet som er angitt for adsorpsjonen.

35 Aktivert aluminiumoksyd er en porøs form av aluminiumoksyd med høyt overflateareal. Dette er i stand til selektiv fysikalsk adsorpsjon ved mange anvendelsesområder og er kjemisk inert mot de fleste gasser og damper, det er ikke

toksisk og vil ikke mykne, svelle eller disintegre ved kontakt med vann. Høy motstandsevne mot støt og slitasje er to av de mest vesentlige fysikalske karakteristika. Det adsorberte materiale kan drives av fra det aktive aluminiumoksyd ved egnet valg av reaktiveringstemperatur for derefter å tilbakeføre det til sin opprinnelige adsorptive form.

Aktivert aluminiumoksyd kan reaktiveres til opprinnelig adsorptiv effektivitet ved å benytte et oppvarmingsmedium ved en hvilken som helst temperatur mellom 103 og 316°C. For grundig regenerering bør temperaturen i regenereringsgassen på utløpssiden av sjiktet nu minst 177°C.

Silikagel er en granulær, amorf form av silisiumdioksyd, fremstilt fra natriumsilikat og svovelsyre. Silikagel har et så å si uendelig antall submikroskopiske porer eller kapillærer ved hjelp av hvilke det kan virke som et selektivt adsorpsjonsmiddel avhengig av polariteten og molekylstørrelsen for bestanddelene i fluidmatestrømmen som behandles.

Bruken av disse fysikalske adsorpsjonsmidler så vel som midler som aktivert karbon og lignende, er velkjent for fagmannen og utvalget, driftsbetingelsene og regenereringsbetingelsene kan lett fastslås av fagmannen.

Sorpsjonsmidlene som er egnet for bruk i hjelpesorberne ifølge foreliggende oppfinnelse er fortrinnsvis kjemisorbenter som kjemisk reagerer med svovelforbindelsene, dette heller enn kun fysikalsk adsorpsjon slik det skjer ved de midler som er beskrevet ovenfor. Generelt er disse stoffer ikke lett regenererbare og de må som regel kasseres og erstattes når de er fylt med svovelforbindelser. Åpenbart må disse kjemisorbenter være i stand til også selektivt å kunne fjerne svovelurenheter fra fluidstrømmen som beskrevet ovenfor.

Egnede kjemisorbenter som er anvendelige ifølge oppfinnelsen omfatter, men er ikke begrenset til, sinkoksyd, svampjern, kaustisert aluminiumoksyd, impregnert karbon slik som karbon impregnert med jod eller metalliske kationer, så vel som
5 zeolittene A, X eller Y, der alle er ionebyttet med enten sink-, kobber- eller jernkationer, gelateringsmidler som metallkomplekser og lignende, og egnede væskebehandlingsoppløsninger i stand til selektivt å fjerne svovelurenheter slik som kommersielt tilgjengelig "Merox" og lignende.

10 Fortrinnsvis benyttes sinkoksyd som sorpsjonsmiddel i hjelpesorberen.

Bestemmelsen av størrelsen av primær- og hjelpesjiktene som
15 benyttes for et gitt fluidråstoff ved et spesielt sett betingelser medfører en avbalansering av kapitalomkostninger, driftsomkostninger, regenereringskrav og gjenvinning, gevinst i sorpsjonsinventurreduksjon og lignende, for å komme frem til en totalomkostning for et spesielt system og en ytterligere bestemmelse hvorvidt den optimale kombinasjon er
20 oppnådd.

Generelt og som angitt ovenfor vil selv en lett reduksjon av oppfyllingskravene for primæradsorberen resultere i en stor
25 reduksjon av adsorpsjonsinventuret. Dette vises ganske klart i tabell I der den prosentuale reduksjon av mengden molekylsikt som er nødvendig for å fjerne hydrogensulfid fra en matestrøm av naturgass ved et antall forskjellige utgangshydrogensulfidkonsentrasjoner og ved forskjellige innløps-
30 trykk, angis ut fra det tilfellet der molekylsiktadsorpsjonsmidlet ventes å redusere sulfidkonsentrasjonen til 1 ppm slik det kan kreves av kjent teknikk, sammenlignes med foreliggende oppfinnelles utførelsesform der sulfidet tillates å bryte gjennom primæradsorberen opptil 5 ppm og som til slutt
35 fjernes ved en hjelpesorber inneholdende 8,5 m³ sinkoksyd.

TABELL I

Molekylsiktstørrelsessammenligninger

	H ₂ S til- matning, ppm	Mate- trykk, atm	% reduksjon i mengde nødvendig MS ved 5 ppm	
5	1)	20	68,5	27
	2)	50	68.5	14
	3)	100	68.5	9
	4)	1000	68,5	2
10	5)	10	34,25	73
	6)	20	34,25	40
	7)	50	34,25	11
	8)	100	34,25	9
	9)	1000	34,25	4

15

Slik det klart fremgår og avhengig av innløpsbetingelsene for matestrømmen er det ikke uvanlig å kunne oppnå reduksjoner i molekylsiktinvesteringer på helt opptil 50 til 75%.

20

Når først et tilfeldig gjennombrudd er valgt, er mengden sorpsjonsmiddel som er nødvendig i hjelpesjiktet for å tilveiebringe en gitt driftstid før erstatning, nødvendigvis bestemt ut fra konstruksjonsbetraktninger som velkjent for fagmannen. På tilsvarende måte er det, basert på konstruksjon

25

så vel som fagmannens viten, når innløps- og utløpsbetingelser for primæradsorberen er også kjent, det er enkelt å bestemme mengden adsorpsjonsmiddel som er nødvendig for å gi det valgte sulfidkonsentrasjonsgjennombrudd i adsorpsjons-

30

avløpet. Denne første bestemmelse behøver imidlertid ikke å være den mest optimaliserte konstruksjon selv om mengden fysikalsk adsorpsjonsmiddel ikke desto mindre er redusert. Den optimale fine avstemning av konstruksjonen vil avhenge av de totale omkostninger som er involvert for et spesielt system inkludert initialkapitalomkostningene og de fortsatte driftsomkostninger for et gitt tidsrom. Dette vises klart i tabell II nedenfor.

35

TABELL II
Totale omkostninger for
forskjellige sulfidfjerningssystemer

Råstoff: Naturgass

1,1 mill. Nm³ /t

H₂S = 25 ppm

CO₂ = 1,0%

	MS	MS + ZnO	Optimal. MS + ZnO	ZnO	DEA ¹ 50% SOLN
10	<u>Opprinnelig charge</u>				
	MS, M\$ (sjikt)	918(12)	680(12)	360(8)	-
	ZnO, M\$ (sjikt)	-	780 (6)	520(4)	7611
	<u>Nødvendig regene- reringsgass</u>				
	mill. Nm ³ /t	0,1486	0,053	0,029	-
15	<u>Bruksomkostninger</u>				
	MS M\$/år	459	340	180	0
	ZnO M\$/år	0	780	520	7611
	Regenerering, BTU, M\$/år	1080	798	400	0
20	ZnO-tilmatnings- forvarming, M\$/år	0	0	0	3234
	Regenerering, DEA, M\$/år	500	250	0	0
	SUM MS/år	2039	2168	1100	10845
	INNSPARING, MS/år	939	1068	-	9745
25	<u>Kapitalomkostninger</u>				
	MS, MM \$	11,4	9,6	5,6	-
	ZnO, MM \$	-	3,3	3,5	5,0
	Regenerering, DEA, MM \$	2,0	1,4	-	-
30	DEA, MM \$	-	-	-	8,2
	SUM MM \$	13,4	14,3	9,1	5,0

¹DEA = dietanolamin

Antagelser: 1. H₂S-fyllingen i ZnO er lik 139 kg H₂S/m³ ZnO

2. 1 m³ ZnO = \$6180,00; ZnO-levetid = 6 måneder

3. MS-levetid = 2 år

4. \$2,84/KJ for MS-regenereringsbehandlingen

5. MS-omkostninger = \$3,85/kg

Som det klart sees kan, selv om "MS + ZnO"-eksemplet er heller fordelaktig i forhold til MS-, ZnO- eller DEA-systemene alene, en optimalisert kombinasjon av MS og ZnO allikevel konstrueres med ytterligere bemerkelsesverdige resultater.

Det optimaliserte molekylsikt/sinkoksydsystem gir en vesentlig innsparing i driftsomkostningene og initialkapitalomkostningene så vel som en drastisk reduksjon i mengden regenereringsgass som karakteristisk går tapt de kjente teknikker. Mens det individuelle sinkoksydsystemet krever en lavere initialinvesteringsomkostning vil de meget høyere årlige driftsomkostninger fullt ut oppveie denne initialforskjell i installasjonsomkostninger.

P a t e n t k r a v

1.

5 Fremgangsmåte for fjerning av svovelforbindelser fra et fluidråstoff, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter:

10 (a) å føre fluidstrømmen (10) gjennom innløpsenden av en primær adsorber (100) under adsorpsjonsdrift og inneholdende adsorpsjonsmiddel som er valgt blant krystallinske zeolittmolekylsikker, karbonbaserte adsorpsjonsmidler, silikagel, aktivisert aluminiumoksyd og kombinasjoner derav, selektivt for adsorpsjon av svovelforbindelser og fjerning av adsorpsjonsavløp (20) som i det vesentlige er fritt for svovelforbindelser fra utløpsenden av primær adsorberen, hvori det etableres en adsorpsjonsfront for svovelforbindelsene ved innløpsenden av adsorberen som progressivt beveger seg mot utløpsenden;

20 (b) oppvarming av en del av adsorpsjonsavløpet (30) og føring av denne oppvarmede del (35), regenereringsmediumet, gjennom utløpsenden av en primær adsorber (110) som befinner seg under regenereringsdrift og inneholder svoveloppfylt adsorpsjonsmiddel under desorpsjonsbetingelser for å regenerere adsorpsjonsmiddel og å tilveiebringe et regenereringsavløp (40) som trer ut av innløpsenden av adsorberen og inneholdende en øket konsentrasjon av svovelforbindelser hvorved, efter hvert som regenereringen fortsetter, svovelforbindelseskonsentrasjonen i regenereringsavløpet progressivt økes
30 til en maksimal verdi og så progressivt reduseres til en vesentlig lavere verdi;

35 (c) føring av regenereringsavløp (40), når svovelforbindelseskonsentrasjonen er redusert til et vesentlig lavere nivå, til en hjelpesorber (120) inneholdende sorpsjonsmiddel selektivt for sorpsjon av svovelforbindelser i regenereringsavløpet for å tilveiebringe et behandlet

regenereringsavløp (50), i det vesentlige fritt for svovelforbindelser;

- (d) å føre minst en del av adsorpsjonsavløpet (33) fra trinn (a), i det minste når adsorpsjonsfronten bryter gjennom utløpsenden av adsorbereren (100) og forårsaker en økning i konsentrasjonen av svovelforbindelser i adsorpsjonsavløpet, gjennom hjelpesorbereren (120) inneholdende sorpsjonsmiddel selektivt for sorpsjon av svovelforbindelser i adsorpsjonsavløpet for å tilveiebringe et behandlet adsorpsjonsavløp (50) i det vesentlige fritt for svovelforbindelser, og å fortsette sorpsjonen i trinn (a) inntil adsorpsjonsavløpet når en på forhånd bestemt konsentrasjonsverdi for svovelforbindelsen.

2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at adsorpsjonsavløpet føres gjennom hjelpesorbereren før adsorpsjonsfronten bryter gjennom utløpsenden av adsorbereren.

3.

Fremgangsmåte ifølge krav 2, karakterisert ved at adsorpsjonsavløpet (30) oppvarmes før det føres gjennom hjelpesorbereren ved indirekte varmeveksling med regenereringsavløpet (35).

4.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at minst en del av adsorpsjonsavløpet føres gjennom utløpsenden av primær adsorbereren som er under regenereringsdrift som en del av regenereringsmediet.

5.

Fremgangsmåte ifølge krav 4, karakterisert ved at fra 5 til 30% av adsorpsjonsavløpet føres gjennom utløpsenden av primær adsorbereren som befinner seg under regenereringsdrift som en del av regenereringsmediet.

6.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at minst en del av det behandlede adsorpsjonsavløp
fra trinn (d) føres gjennom utløpsenden av primær adsorberen
5 som befinner seg under regenereringsdrift som en del av
regenereringsmediet.

7.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
10 v e d at minst en del av fluidråstoffet føres gjennom
utløpsenden av primær adsorberen som befinner seg under
regenereringsdrift som en del av regenereringsmediet.

8.

15 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at minst en del av det behandlede regenereringsavløp
fra trinn (c) føres gjennom utløpsenden av primær adsorberen
som befinner seg under regenereringsdrift som en del av
regenereringsavløpet.

9.

20 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at man gjennomfører desorpsjonen under betingelser
for regenerering av primær adsorberen med en første opp-
25 varmingsfase og efterfølgende avkjølingsfase.

10.

30 Fremgangsmåte ifølge krav 9, k a r a k t e r i s e r t
v e d at adsorberen som underløper regenerering, oppvarmes
til en temperatur innen området 0 til 93°C.

11.

35 Fremgangsmåte ifølge krav 10, k a r a k t e r i s e r t
v e d at adsorberen som underløper regenerering, oppvarmes
til en temperatur innen området 10 til 60°C.

12.

Fremgangsmåte ifølge krav 9, karakterisert ved at adsorbereren som underkastes regenerering, oppvarmes ved oppvarming av regenereringsmediet før inntreden i utløpsenden av adsorbereren.

13.

Fremgangsmåte ifølge krav 12, karakterisert ved at regenereringsmediet oppvarmes ved indirekte varmeveksling med regenereringsavløpet.

14.

Fremgangsmåte ifølge krav 9, karakterisert ved at adsorbereren som underkastes regenerering, avkjøles til en temperatur innen området 150 til 370°C.

15.

Fremgangsmåte ifølge krav 14, karakterisert ved at adsorbereren som underkastes regenerering, avkjøles til en temperatur i området 230 til 316°C.

16.

Fremgangsmåte ifølge krav 12, karakterisert ved at adsorbereren (110) som underkastes regenerering, avkjøles ved å avbryte oppvarmingen av regenereringsmediet (35) som føres til utløpsenden av adsorbereren.

17.

Fremgangsmåte ifølge krav 3, karakterisert ved at adsorbereren (110) som underkastes regenerering, avkjøles ved å avbryte føringen av delen av adsorpsjonsavløpet (35) som trer inn i utløpsenden av den adsorbereren som underkastes regenerering når adsorpsjonsfronten i adsorbereren (110) som gjennomgår adsorpsjon bryter gjennom, og å føre fluidstrømråstoffet (14') gjennom innløpsenden av adsorbereren (110) som gjennomgår regenerering for å tilveiebringe en utslippsstrøm (18') med redusert konsentrasjon

av svovelforbindelser og så å føre denne avløpsstrøm til hjelpesorberen (120) inneholdende sorpsjonsmiddel selektivt for sorpsjon av svovelforbindelser i utløpsenden for å tilveiebringe en behandlet utslippsstrøm (22') som er i det

5 vesentlige fri for svovelforbindelser.

18.

Fremgangsmåte ifølge krav 17, k a r a k t e r i s e r t v e d at man som fluidstrømråstoff (14') benytter en del av

10 det fluidstrømråstoffet (12') som trer inn i adsorberen som befinner seg under adsorpsjon.

19.

Fremgangsmåte ifølge krav 18, k a r a k t e r i s e r t v e d at utslippsstrømmen (40) kombineres med adsorpsjons-

15 avløpet (33) fra trinn (d) før innføring i hjelpesorberen (120).

20.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at regenereringsavløpet (40) fra trinn (c) og adsorpsjonsavløpet (33) fra trinn (d) kombineres (42) før

20 innføring i hjelpesorberen (120).

21.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som sorpsjonsmiddel inneholdt i hjelpesorberen benyttes et kjemisorpsjonsmiddel som velges blant gruppen sinkoksyd, jernsvamp, kaustisert aluminiumoksyd, impregnert

25 karbon, gelateringsforbindelser og kombinasjoner derav, og at kjemisorpsjonsmidlet kjemisk omsettes med svovel-

30 forbindelsene valgt blant gruppen hydrogensulfid, alkylmercaptaner og kombinasjoner derav.

22.

Fremgangsmåte ifølge krav 21, k a r a k t e r i s e r t

35

v e d at kjemisorpsjonsmidlet inneholdt i hjelpeadsorberen oppvarmes for å gi en høyere svovelforbindelsesoppfylling.

23.

5 Fremgangsmåte ifølge krav 21, k a r a k t e r i s e r t
v e d at kjemisorpsjonsmidlet inneholdt i hjelpesorberen oppvarmes for å gi et høyere svovelforbindelsesoppfylling ved
å føre regenereringsavløp under høyere temperatur gjennom
hjelpesjiktet.

10

24.

Fremgangsmåte ifølge krav 21, k a r a k t e r i s e r t
v e d at kjemisorpsjonsmidlet i hjelpesorberen oppvarmes
for derved å gi høyere svovelforbindelsesoppfylling ved
15 føring av adsorpsjonsavløp gjennom hjelpesorberen som er
oppvarmet ved indirekte varmeveksling med regenereringsavløp
som forlater adsorberen som gjennomgår regenerering, ved
forhøyet temperatur.

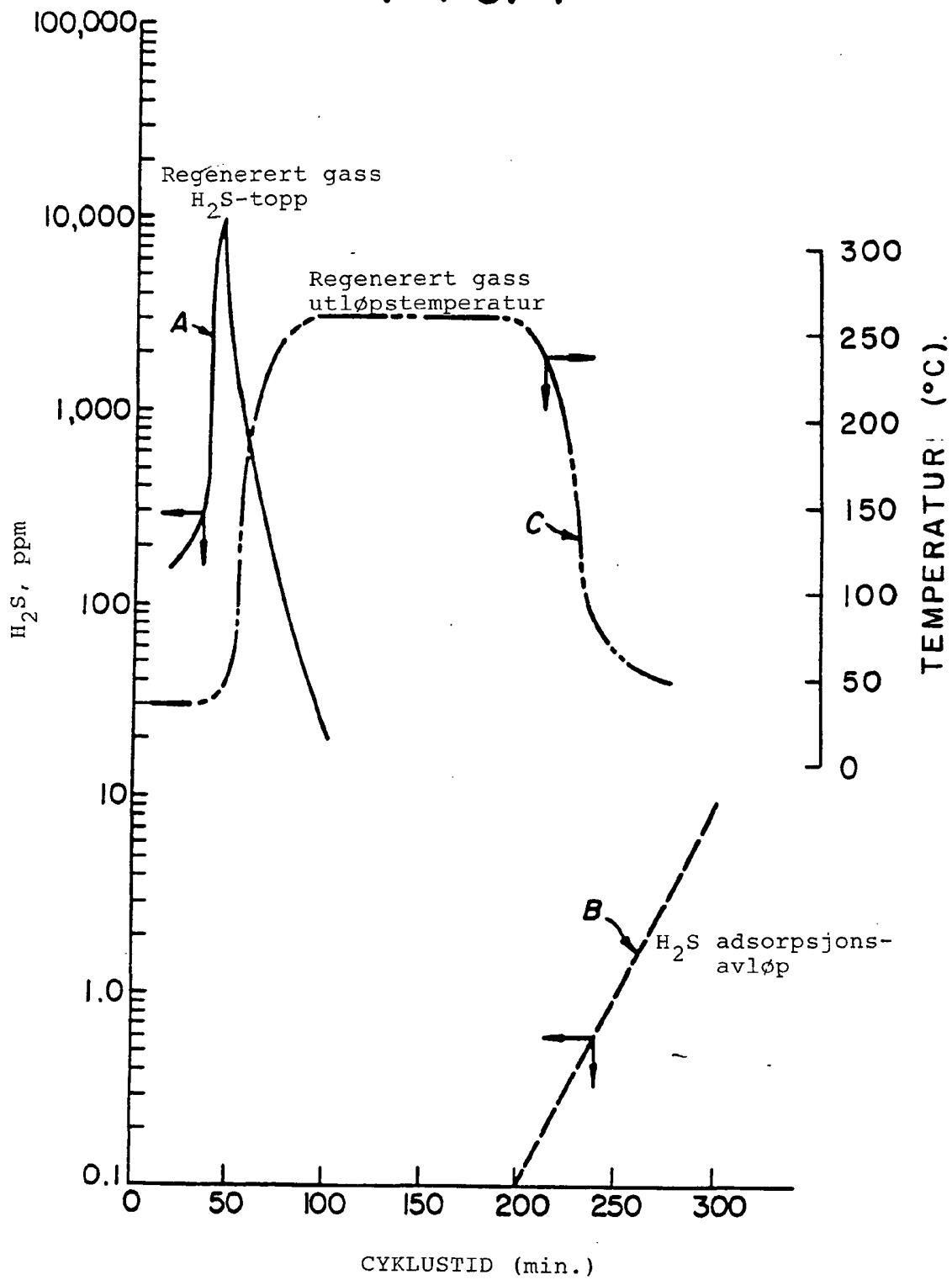
20

25

30

35

FIG. 1



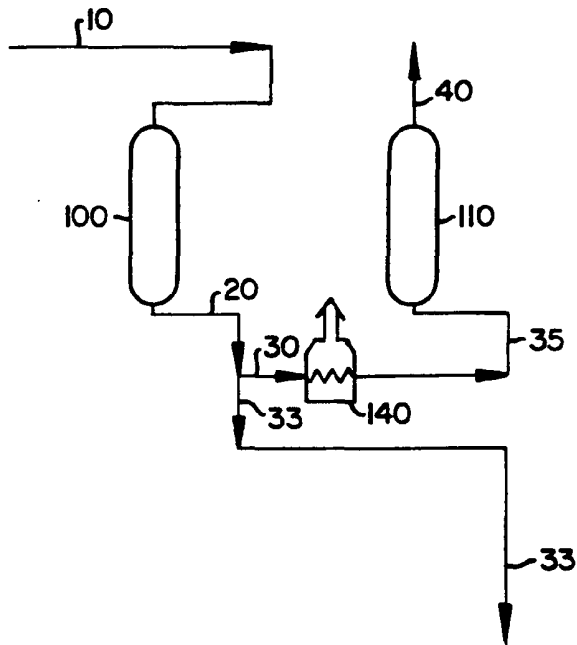


FIG. 2A

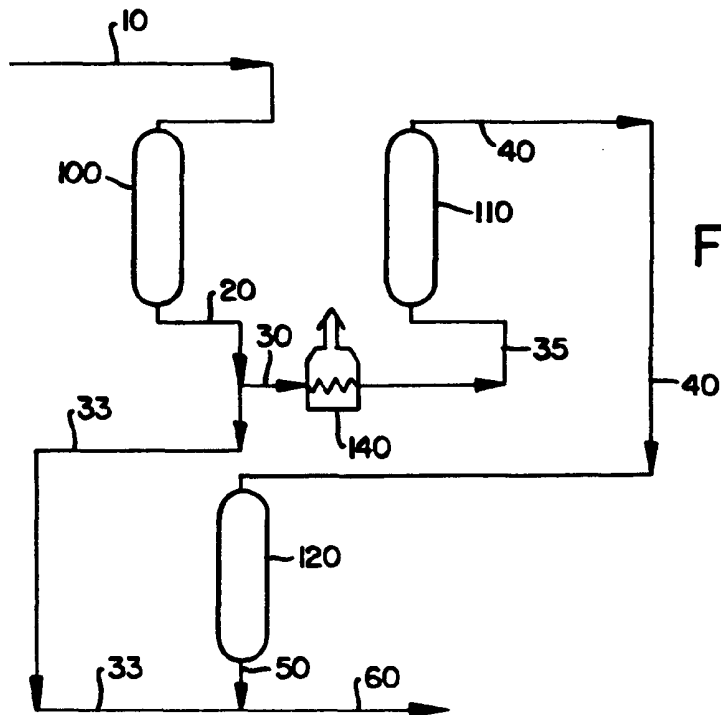


FIG. 2B

172696

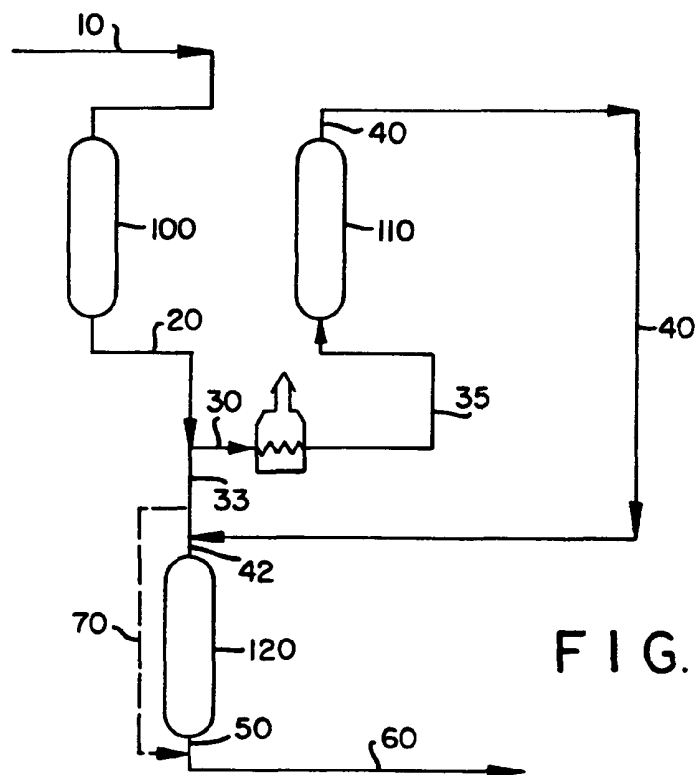


FIG. 2C

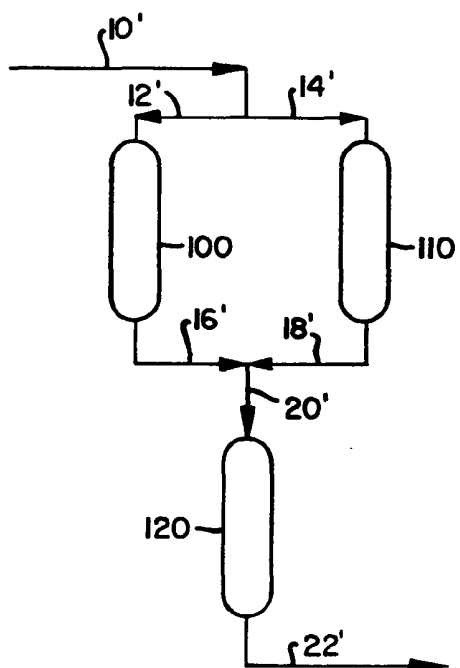


FIG. 2C'