



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) **NO**

(11) **173601**

(13) **B**

(51) **Int Cl⁵ C 07 C 7/12**

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	874104	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	30.09.87	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	30.09.87	(30) Prioritet	01.10.86, GB, 8623571
(41) Alm. tilgj.	05.04.88		07.05.87, GB, 8710804
(44) Utlegningsdato	27.09.93		

(71) Patentsøker	Imperial Chemical Industries plc, Imperial Chemical House, Millbank, London SW1P 3JF, England, GB
(72) Oppfinner	Peter John Herbert Carnell, Billingham, Cleveland, England, GB
(74) Fullmektig	Warwick John Lywood, Billingham, Cleveland, England, GB Dag Dawes, Bryn & Aarflot AS, Oslo

(54) **Benevnelse** **Frengangsmåte ved avsvovling**

(56) **Anførte publikasjoner** EP A3 230146, A2 262849, US 4865826, 4522793.

(57) **Sammendrag** Avsvovling av et råmateriale ved bruk av en regenererbar sorbent for å gi en avsvovlet strøm, regenerering av denne sorbent ved oppvarming, fulgt av avkjøling. Avkjølingen gjennomføres ved å bringe denne sorbent i kontakt med råmateriale, og under minst den første delen av avkjølingen, bringes minst en del av utløpsstrømmen fra denne sorbent i kontakt med en ikke-regenererbar, partikkelformig sorbent. Det ønskede, avsvovlede produktet omfatter utløpet fra den partikkelformige sorbent, sammen med et hvilket som helst avsvovlet utløp fra den regenererbare sorbent som har passert forbi den partikkelformige sorbent.

Fortrinnsvis oppnås varme for regenereringen ved varmeveksling med forbrenningsproduktene fra regenereringsfluidet som inneholder svovel.

I en alternativ fremgangsmåte ved bruk av en partikkelformig sorbent for en "polerings"-operasjon erstattes den regenererbare sorbent med en membran-separerings-enhet som gir en avsvovlet strøm og en svovel-holdig strøm, som forbrennes for å oppvarme den avsvovlede strømmen ved varmeveksling før den føres gjennom den partikkelformige sorbent.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte ved behandling av et råmateriale som inneholder en svovelforbindelse hvori

- a) en strøm av råmaterialet føres gjennom en regenererbare sorbent ved en første temperatur, hvorved svovelforbindelsene sorberes fra råmaterialstrømmen og gir en første effluentstrøm med redusert svovelinnhold, deretter
- b) føres en strøm av et oppvarmet regenereringsfluidum gjennom den regenererbare sorbent, hvorved den regenererbare sorbent oppvarmes til en andre temperatur ved hvilken svovelforbindelsene desorberes, hvorved desorbering av svovelforbindelsene gir en andre effluentstrøm som inneholder desorberte svovelforbindelser, deretter
- c) føres en strøm av råmaterialet gjennom den regenererbare sorbent og kjøler den regenererbare sorbent til den første temperatur og gir en tredje effluentstrøm, og
- d) danner en produktstrøm fra den tredje effluentstrøm og i det minste en del av den første effluentstrøm.

F.eks. naturgass-strømmer inneholder ofte betydelige mengder svovelforbindelser, f.eks. over 50 ppm i volum uttrykt som ekvivalent hydrogensulfid, når hydrokarbonet er gassformig.

Før bruk er det generelt ønskelig å redusere innholdet av svovelforbindelser i råmaterialet til et lavt nivå, f.eks. til under 10 ppm i volum.

En fremgangsmåte for fjerning av svovelforbindelser som kan anvendes er å sorbere svovelforbindelser fra strømmen ved bruk av et regenererbart sorbentmateriale som f.eks. en molekylsikt, aktivt kull eller aluminiumoksyd. I denne fremgangsmåten gjennomføres sorpsjonstrinnet ved en relativt lav temperatur, f.eks. omgivelsetemperatur, og regenereringen av sorbenten kan gjennomføres ved å bringe den regenererbare

sorbent i kontakt med et passende fluid, f.eks. en del av råmaterialet eller produktet, oppvarmet til en forhøyet temperatur, generelt i en retning i motstrøm til strømningsretningen under sorpsjonen. I en slik fremgangsmåte foretas det normalt et trinn etter regenereringstrinnet, hvor den regenererbare sorbenten avkjøles til sorpsjons-temperaturen, før tilbakeføring av den regenererbare sorbenten til sorpsjons-trinnet. Dette kjøletrinnet er nødvendig siden de regenererbare sorbentene ikke er spesielt effektive ved forhøyede temperaturer og således vil tilbakeføring av den regenererbare sorbent, mens den fortsatt er varm, til sorpsjonstrinnet resultere i et signifikant gjennombrudd av svovelforbindelser inn i produktet mens den regenererbare sorbent avkjøles. Dette kjøletrinnet kan gjennomføres ved å føre en del av produktet, eller råmaterialet, ved den normale sorpsjonstemperaturen gjennom den regenererbare sorbent. Der hvor regenereringsfluidet, hvilket er det normale, er en del av råmaterial- eller produktstrømmen, representerer det fluid som anvendes for regenererings (inkludert kjøle)-trinnet en betydelig mengde av råmaterialet eller produktet og må kastes, og gjør på denne måten denne prosessstypen økonomisk uattraktiv bortsett fra i visse spesielle tilfeller.

En annen fremgangsmåte for fjerning av svovelforbindelser som vanligvis anvendes, er å bringe råmaterialstrømmen i kontakt med et partikkelskikt med en passende, partikkelformig, ikke-regenererbar sorbent, som f.eks. sinkoksyd. Mens slike skikt gjør det mulig å fremstille en produktstrøm med lavt svovelinhold, har slike partikkelformige, ikke-regenererbare sorbenter bare en begrenset kapasitet og dersom det må fjernes store mengder svovelforbindelser, behøver skiktene av partikkel-formige, ikke-regenererbare sorbenter stadig etterfylling.

Søkerne har oppfunnet en spesielt effektiv fremgangsmåte som anvender en kombinasjon av de ovenfor nevnte metodene. Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer derfor en fremgangsmåte av den innledningsvis nevnte art som er særpreget ved at svovelforbindelser fjernes fra minst en del av den tredje

effluentstrøm ved å, i det minste under en første del av kjølingen av den regenererbare sorbent, føre denne del av den tredje effluentstrøm gjennom et sjikt av partikkelformet ikke-regenererbar sorbent med evne til å sorbere svovel-forbindelser.

Når det er ønskelig å holde kontinuerlig produksjon av en avsvovlet produktstrøm, anordnes to eller flere skikt av regenererbar sorbent i parallell, slik at mens en eller flere av de regenererbare sorbentskiktene regenererer, mottar et annet råmaterialstrømmen som er ladet med svovelforbindelse, og å fremstille enten en første utløpsstrøm med et svovelinnhold som stemmer overens med den ønskede produktspesifikasjonen, eller en første utløpsstrøm som krever ytterligere "polering" ved å bringe den i kontakt med skiktet av partikkelformig, ikke-regenererbar sorbent.

I en form av oppfinnelsen, hvor den regenererbare sorbent er i stand til å redusere svovelinnholdet i råmaterialet til det ønskede nivå under det normale sorpsjonstrinnet, d.v.s. mens den regenererbare sorbent er ved den første temperaturen, kan det partikkelformige, ikke-regenererbare sorbentskiktet anvendes for å behandle bare den tredje utløpsstrømmen, d.v.s. utløpet fra den regenererbare sorbent, mens den sistnevnte avkjøles til, eller nærmer seg, den første temperaturen. Det behøver ikke være nødvendig for å tilfredstille produktspesifikasjonen at den tredje utløpsstrømmen føres gjennom den partikkelformige, ikke-regenererbare sorbent under hele avkjølingstrinnet: således kan passasje av den tredje utløpsstrømmen gjennom det partikkel-formige, ikke-regenererbare sorbentskiktet bare være nødvendig inntil den regenererbare sorbent er avkjølt fra den andre, d.v.s. regenererings-, temperaturen til en temperatur mellom de første og andre temperaturene og ved hvilken den regenererbare sorbent er i stand til å gjennomføre tilstrekkelig fjerning av svovelforbindelser til å tilfredstille produktspesifikasjonen.

Alternativt kan det partikkelformige ikke-regenererbare sorbentskiktet også anvendes for å behandle noe av eller hele den første utløpsstrømmen, d.v.s. utløpsstrømmen fra den

regenererbare sorbent under hele eller en del av det normale sorpsjonstrinnet. På denne måten kan det, når det anvendes skikt av regenererbare sorbent, være mulig å øke den tiden i hvilken skiktet av regenererbare sorbent gjennomfører sorpsjonen, siden det da ikke er nødvendig å avslutte sorpsjonstrinnet før det inntreffer signifikant "gjennombrudd" av svovel inn i den første utløpsstrømmen. Dessuten kan det være ønskelig å tilveiebringe en regulert forbipassering slik at en del av den første utløpsstrømmen går gjennom den partikkelformige, ikke-regenererbare sorbent, mens resten går forbi det partikkelformige, ikke-regenererbare sorbentskiktet. På lignende måte kan det foregå en regulert forbipassering av den tredje utløpsstrømmen. Mengden av de første og/eller tredje utløpsstrømmene som går forbi det partikkelformige, ikke-regenererbare sorbentskiktet reguleres slik at produktstrømmen har et svovelinnhold som stemmer overens med den ønskede produktspesifikasjonen.

I en form av oppfinnelsen, der svovelfjerningsprosessen er kontinuerlig, og en regenererbare sorbent tilveiebringer en "grov" svovelfjerningseffekt, og derved genererer en første utløpsstrøm som må "poleres" ved å bringe den første utløpsstrømmen i kontakt med partikkelformig, ikke-regenererbare sorbent, og hvor fluidet som anvendes for å regenerere den regenererbare sorbent er brennbar, forbrennes det resulterende regenereringsfluid som er ladet med svovelforbindelse, d.v.s. den andre utløpsstrømmen, etter bruk for nevnte regenerering, og varme gjenvinnes fra forbrenningsproduktene derav ved hjelp av indirekte varmeveksling med den første utløpsstrømmen før den første utløpsstrømmen bringes i kontakt med den partikkelformige, ikke-regenererbare sorbent.

Siden det i denne arbeidsmåten, hvor en regenererbare sorbent gir en "grov" svovelfjerningseffekt, og derved genererer en første utløpsstrøm som må "poleres" ved å bringe denne første utløpsstrøm i kontakt med partikkelformig, ikke-regenererbare sorbent, ikke er nødvendig med fullstendig regenerering av den regenererbare adsorbent, er det mulig å anvende det svovelholdige råmaterialet som regenererings-

fluid. Det er imidlertid generelt hensiktsmessig å anvende en del av den første utløpsstrømmen eller en del av produktstrømmen som regenereringsfluid.

I en foretrukken form av oppfinnelsen, hvor regenereringsfluidet er brennbart, forbrennes det resulterende, svovel-ladede regenereringsfluidet, d.v.s. den andre utløpsstrømmen, etter bruk for regenereringen og varme gjennvinnes fra forbrenningsproduktene derav ved hjelp av indirekte varmeveksling for å oppvarme regenereringsfluidet til den andre temperaturen. I dette tilfelle foretrekkes det at regenereringsfluid-strømmen er kontinuerlig.

Forbrenningen, og gjenvinningen av varme fra forbrenningsproduktene fra en strøm som er ladet med svovelforbindelse, er også nyttig i en fremgangsmåte hvor, i stedet for å anvende en regenererbar sorbent, råmaterialet som er ladet med svovel-forbindelse, underkastes en separasjonsteknikk som f.eks. membran-separering for å skille råmaterialet i en delvis avsvovlet strøm og en svovel-ladet strøm. Den gjennvunnede varme kan anvendes for å oppvarme den delvis avsvovlede fluid-strømmen før litt av eller hele den delvis avsvovlede fluidstrømmen bringes i kontakt med en partikkelformig, ikke-regenererbar sorbent for å gjennomføre en "polerings"-behandling.

Oppfinnelsen tilveiebringer derfor en fremgangsmåte ved behandling av et råmateriale inneholdende en svovelforbindelse hvori råmaterialet gjennomgår en første svovelfjerningsbehandling som gir en delvis avsvovlet strøm og en svovelforbindelse-anriket strøm, og danner en produktstrøm fra den delvis avsvovlede strøm, med

- a) forbrenning av den svovelforbindelsesanrikede strøm under dannelse av en varm forbrenningsproduktstrøm,
- b) oppvarming av i det minste en del av den delvis avsvovlede strøm ved indirekte varmeveksling med den varme forbrenningsproduktstrøm, og kontakting av den resulterende, oppvarmede, delvis avsvovlede strøm med et skikt av partikkelformet, ikke-regenererbar

sorbent, som effektivt sorberer svovelforbindelsene og derved gir en avsvovlet effluent; og

- c) dannelse av produktstrømmen ved kombinerings av den avsvovlede effluent med noe av den delvis avsvovlede strøm som ikke har gjennomgått indirekte oppvarming.

Det vil forstås at en slik svovelfjerningsbehandling omfatter behandling av råmaterialet med en regenererbar sorbent som nevnt foran, idet regenereringsfluidet som er ladet med svovelforbindelser, utgjør den andre utløpsstrømmen som nevnt foran.

Tre utførelsesformer av oppfinnelsen er beskrevet med henvisning til de medfølgende tegningene hvor

figur 1 er et prosess-skjema for en første utførelsesform hvor den regenererbare sorbent er en molekylsikt og det anvendes et enkelt skikt av partikkelformig, ikke-regenererbar sorbent,

figur 2 er et prosess-skjema av en andre utførelsesform hvor den regenererbare sorbent er en molekylsikt, men det anvendes to skikt med partikkelformig, ikke-regenererbar sorbent og det oppvarmede regenereringsfluidet også føres gjennom et av de partikkelformige, ikke-regenererbare sorbent-skiktene under regenereringen av molekylsikten og

figur 3 er et prosess-skjema av en tredje utførelsesform hvor en delvis avsvovlet strøm og en strøm ladet med svovelforbindelser oppnås ved hjelp av et membransystem.

I det system som er avbildet i fig. 1 mates innløpsråmaterialstrømmen, f.eks. naturgass inneholdende 100 ppm i volum av hydrogensulfid, via ledning 10 og ventiler 12, 14 gjennom en første molekylsikt-skikt 16a hvor det meste av hydrogensulfidet sorberes av molekylsikten. Den resterende, delvis rensede strømmen 18 mates så gjennom en varmeveksler 20, og en oppfyrt oppvarmer 22 og så gjennom et skikt 24 av en partikkelformig, ikke-regenererbar sorbent, f.eks. sinkoksyd. Den rensede gass-strømmen 26 som forlater skiktet 24, mates så, via varmeveksleren 20 til en produktledning 28. En

forbipasseringstrøm 30, tatt fra strømmen 18 og som passerer forbi varmeveksleren 20, oppvarmeren 22 og skiktet 24, gjenforenes med produktledningen 28. Graden av forbipassering reguleres av en føler 32 som opererer en ventil 34 i forbipasseringsledningen slik at produktstrømmen tilfredstiller den ønskede svovelinnholdspesifikasjonen, f.eks. 1 til 4 ppm i volum. Mens det første skiktet 16a inneholdende en molekylsikt, utfører sorpsjon, underkastes et andre skikt 16b som inneholder en molekylsikt, regenerering ved å føre en del av den delvis rensede gass-strømmen 18 via ledning 36, gjennom en varmeveksler 38 som er oppvarmet av den oppfyrte oppvarmeren 22 og så via ventiler 40, 42, gjennom skiktet 16b. Den gass som feies ut av skiktet 16b forbrennes med luft som tilføres via ledning 44 og varmer opp oppvarmeren 22. Den resulterende forbrenningsgassen kan behandles i en svovelgjenvinnings-enhet (ikke vist). Formålet med oppvarmeren 22 og råmaterialet/-utløpsvarmeveksleren 20, er å heve temperaturen i den delvis rensede gass-strømmen som kommer inn i det partikkelformige, ikke-regenererbare sorbentskiktet 24 til en temperatur, f.eks. 150 - 400°C, ved hvilken sistnevnte har en forbedret svovelkapasitet, såvel som å oppvarme regenereringsgassen til den ønskede regenereringstemperaturen.

Når skiktet 16b er regenerert, snus ventilene 12, 14, 40 og 42 slik at skiktet 16b utfører sorpsjonen og for å gjennomføre regenerering av skikt 16a. Til å begynne med er det nylig regenererte sorbentskiktet varmt som et resultat av passasje av den varme regenereringsgassen gjennom det. Ved å snu tilføringen av råmaterialet fra skikt 16a til 16b avkjøler råmaterialet skikt 16b. Mens skiktet 16b fortsatt er varmt, er imidlertid dets svoveladsorpsjons-kapasitet begrenset, men en hvilken som helst grad av svovel som "bryter gjennom" inn i strømmen 18 vil sorberes av det partikkelformige, ikke-regenererbare sorbentskiktet 24. Etter hvert som skiktet 16b avkjøles, økes dets evne til å sorbere svovel og således, om ønsket, kan mengden av strøm 18 som passerer forbi det partikkelformige, ikke-regenererbare sorbentskiktet 24 via forbipasseringen 30 økes.

Det vil forstås at strømmen 36 kan tas fra produktledningen 28 i stedet for fra strømmen 18. Bruken av en del av produktstrømmen som regenereringsfluid er imidlertid mindre foretrukket da dette betyr at noe svovel nødvendig sorberes av den partikkelformige, ikke-regenererbare sorbent. Alternativt kan strømmen 36 tas fra mateledningen 10 istedet for fra den delvis rensede gass-strømmen 18.

I utførelsesformen på figur 2 er det anordnet et skikt av partikkelformig, ikke-regenererbar sorbent i serie med hvert skikt av molekylsikt og under søtningstrinnet, d.v.s. svovel-forbindelsefjerningen, oppvarmes ikke den gass-strøm som går gjennom det partikkelformige, ikke-regenererbare sorbentskiktet. Som i utførelsesformen på fig. 1, mates således innløpsgassen via ventil 12, til et skikt 16a som inneholder en molekylsikt, som foretar en sorbering og så gjennom et partikkelformig, ikke-regenererbart sorbentskikt 24a, som kan være utstyrt med en forbipassering 30a som beskrevet ovenfor. Mens skiktet 16a foretar sorpsjon, underkastes skiktet 16b som inneholder molekylsikt, en regenerering ved å føre en del av produktgass-strømmen (eller en del av den strøm som passerer forbi det partikkelformige, ikke-regenererbare sorbentskiktet 24a) gjennom varmeveksler 20 og en oppfyrt oppvarmer 22 og så i motstrøm (sammenlignet med normal sorpsjon) gjennom det partikkelformige, ikke-regenererbare sorbentskiktet 24b og dets forbundne skikt 16b inneholdende molekylsikt. Gassen som forlater skiktet 16b føres så gjennom varmeveksleren 20 og forbrennes som brensel i den oppfyrte oppvarmeren 22. Når skiktet 16b er regenerert, snus ventilene 12, 14, 40 og 42 for å få skiktet 16b til å sorbere og å gjennomføre regenerering av skikt 16a. Som beskrevet i EP-A-230146, har den intermitterende oppvarmingen av de partikkelformige, ikke-regenererbare sorbentskiktene 24a, 24b forårsaket av passasje av oppvarmet gass gjennom den under regenereringen av det forbundne skiktet med molekylsikt, den effekt at sorpsjonskapasiteten til det partikkelformige, ikke-regenererbare sorbentskiktet økes signifikant.

I det system som er avbildet i fig. 3 mates innløps-

råmaterialstrømmen, f.eks. naturgass inneholdende 100 ppm i volum av hydrogensulfid, via ledning 10 til en membran-separeringsenhet 46 hvori den skilles i en strøm 18 av naturgass med redusert svovelinhold, f.eks. 10 ppm i volum og en strøm 48 av en gass inneholdende hovedmengden av hydrogensulfidet. Strømmen 18 med redusert svovelinhold føres så, som i utførelses-formen i fig. 1, gjennom en varmeveksler 20, og en oppfyrt oppvarmer 22 og så gjennom et skikt 24 av en partikkelformig sorbent f.eks. sinkoksyd. Den rensede gass-strømmen 26 som forlater skiktet 24, mates så via varmeveksler 20, til en produktledning 28. En forbipasseringsstrøm 30 tatt fra strømmen 18 som passerer forbi varmeveksleren 20, oppvarmeren 22 og skiktet 24, gjenforenes med produktledningen 28. Graden av forbipassering reguleres av en føler 32 som opererer en ventil 34 i forbipasseringsledningen slik at produktstrømmen tilfredstiller den ønskede svovelinnholdspesifikasjonen, f.eks. 1 - 4 ppm i volum. Noe av, eller hele strømmen 48 av naturgass ladet med hydrogensulfidet som er utskilt i membranenheten 46 forbrennes med luft som tilføres via ledning 44 og som oppvarmer oppvarmeren 22. Den resulterende forbrenningsgassen kan behandles i en svovelgjenvinningsenhet (ikke vist). Formålet med oppvarmeren 22 og tilførsel/utløps-varmeveksleren 22 er å heve temperaturen i den delvis rensede gass-strømmen som kommer inn i det partikkelformige, ikke-regenererbare sorbentskiktet 24 til en temperatur, f.eks. 150 - 400°C, ved hvilken det sistnevnte har en forbedret svovelkapasitet.

Innløpsstrømmen av råmaterialet inneholder typisk hydrokarboner opp til de som inneholder 6 karbonatomer. Vanligvis vil den i tillegg til metan inneholde en eller flere av etan, propan, propen, butaner og butener. Oppfinnelsen kan også anvendes med andre råmaterialer, f.eks. nafta, karbondioksyd, raffineringssavgasser, eller produktet fra fraksjonering av en gassblanding fremstilt ved krakking eller hydrokrakking av et normalt flytende hydrokarbonråmateriale, eller det gassformige biproduktet fra en zeolittkatalysert omdannelse av et råmateriale som f.eks. metanol til bensin.

Sammensetningen av rågassen, når den sistnevnte er en naturgass eller en gass som er forbundet med et oljefelt, er typisk uttrykt i volum

etan	2 til 20 %
propan pluss propen	1 til 10 %
butaner pluss butener	0,5 til 5 %
høyere hydrokarboner	0,2 til 2 %
karbondioksyd	0 til 20 %
nitrogen	0 til 20 %
vann	opp til metning
metan	resten

De svovelforbindelser som opprinnelig er tilstede i råmaterialstrømmen omfatter vanligvis hydrogensulfid og/eller karbonylsulfid, og muligens karbondisulfid, metylmerkaptan, dietylsulfid og/eller tetrahydrotiofen. Den totale, opprinnelige konsentrasjonen av svovelforbindelser, uttrykt som svovelekvivalent hydrogensulfid, er typisk i området 10 - 1000 ppm i volum av råmaterialet når det sistnevnte er i gassfase. Sorpsjonen kan gjennomføres slik at en betydelig del, f.eks. over 75 vol% av svovelinnholdet i råmaterialstrømmen kan fjernes. Typisk er innholdet av svovelforbindelser i produktet under 10, f.eks. under 5, ppm i volum, uttrykt som ovenfor, men dette er avhengig av brukerens krav.

I fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er temperaturen i råmaterialet typisk i området -10 til +50°C. Når råmaterialet oppvarmes før passasje gjennom det partikkelformige, ikke-regenererbare sorbentskiktet, f.eks. som i de første og andre utførelsesformene beskrevet ovenfor, gjennomføres oppvarmingstrinnet fortrinnsvis slik at temperaturen økes til minst 50°C, og fortrinnsvis til innenfor området 80 - 200°C.

Det foretrekkes at oppvarmingen, som i de utførelsesformer som er beskrevet ovenfor, av den strøm som passerer gjennom det partikkelformige, ikke-regenererbare sorbentskiktet ved varmeveksling med forbrenningsproduktene gjennomføres etter tilførsel/utløps-varmeveksling, slik at temperaturforskjellen i den sistnevnte varmevekslingen maksimeres.

Når temperaturen i den gass-strømmen som går gjennom skiktet av partikkelformig, ikke-regenererbar sorbent økes intermitterende, som beskrevet i utførelsesformen i fig. 2, foretrekkes det at graden av oppvarming er tilstrekkelig til å øke temperaturen i det ikke-regenererbare sorbentskiktet med minst 50°C, og spesielt til en temperatur i området 150 - 350°C, da en slik intermitterende oppvarming har den virkning at den øker sorpsjonskapasiteten til skiktet, som beskrevet i EP-A-230146.

Det partikkelformige, ikke-regenererbare sorbent-materialet omfatter fortrinnsvis minst 60, spesielt minst 80, vekt% sinkoksyd, beregnet på bestanddelene i det partikkel-formige, ikke-regenererbare sorbentmaterialet som er ikke-flyktig ved 900°C. Slik det anvendes i fremgangsmåten kan sinkoksydet være i det minste opprinnelig, helt eller delvis hydratisert eller i form av et salt av en svak syre, f.eks. et karbonat.

Det partikkelformige, ikke-regenererbare sorbent-materialet er fortrinnsvis i form av porøse agglomerater, slik de eksempelvis kan fremstilles ved å blande en findelt sinkoksydblanding med en sementbindemiddel og litt vann, utilstrekkelig til å gi en oppslemming, og så granuleres eller ekstruderes. For å gi adgang for den oppvarmede gass-strømmen inn i partiklene, kan de sistnevnte tilveiebringes i form av ekstruderte pellets med en rekke gjennomgående passasjer. Typisk er BET-overflatearealet til partiklene minst 20, fortrinnsvis i området 50 - 200 m².g⁻¹, og porevolumet for partiklene er fortrinnsvis minst 0,2 cm³.g⁻¹.

Siden sorpsjonseffektiviteten og derfor holdbarheten til et sinkoksydpartikkelskikt avhenger av diffusjonshastigheten for det sinksulfid som dannes ved reaksjonen mellom sinkoksydet og svovelforbindelsene inn mot det indre av partiklen, særlig ved lave sorpsjonstemperaturer, foretrekkes det å anvende sinkoksydpartikler med et høyt porevolum over 0,2 cm³.g⁻¹ og høyt overflateareal, over 50 m².g⁻¹. Mens sinkoksydpartikler med et lavere porevolum og et overflateareal i størrelsesorden 25 til 30 m².g⁻¹ kan anvendes, er

således skiktholdbarheten ved lave sorpsjonstemperaturer relativt dårlig, hvilket gjør det nødvendig med bruk av store skiktvolumer for å unngå for tidlig gjennombrudd av svovel-forbindelser inn i produktstrømmen. Ved å bruke et skikt av partikler med porevolum over, f.eks., $0,25 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ og overflatearealet over, f.eks. $70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, kan skiktvolumet reduseres merkbart, f.eks. til ca. en tredel av det som kreves med partikler med lavt porevolum og overflatearealet på $25 - 30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. De partikler som anvendes har således fortrinnsvis et overflateareal over 50, spesielt over 70, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ og et porevolum over $0,25 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Foretrukne, partikkelformige, ikke-regenererbare sorbentmaterialer for fremgangsmåten har en hydrogensulfidsorpsjonskapasitet på minst 20, spesielt minst 25, % av det teoretiske, ved en temperatur på 25°C , slik det bestemmes i en standardtest i hvilken en blanding av hydrogensulfid (2000 ppm i volum), karbondioksyd (4 vol%) og metan (resten) føres gjennom et skikt av partiklene ved atmosfærisk trykk og en romhastighet på 700 timer^{-1} av et skikt med sirkulært tverrsnitt med et forhold mellom lengde og diameter på 5.

Et spesielt egnet, partikkelformig, ikke-regenererbart sinkoskydmaterialer er det som selges av Imperial Chemical Industries PLC som "Catalyst 75-1". Disse partiklene er granuler som typisk har et overflateareal av størrelsesorden $80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ og et porevolum på $0,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, og en sorpsjonskapasitet på ca. 27 % av det teoretiske når det måles ved hjelp av den ovenstående fremgangsmåten.

Alternativt kan den partikkelformige, ikke-regenererbare sorbent omfatte agglomerater av partikler av en intim blanding av oksyder, hydroksyder, karbonater og/eller basiske karbonater av kobber og sink og/eller minst ett element som f.eks. aluminium, som beskrevet i den samtidige Europeiske patentsøknad 87303155.3.

I stedet for å anvende et skikt eller flere skikt av en adsorbent som f.eks. en molekylsikt som den regenererbare sorbent for det grove svovelfjerningstrinnet, kan det anvendes en regenererbar, flytende sorbent. Ved å anordne et egnet

sirkulasjonssystem for sorbentvæsken kan det gjennomføres en kontinuerlig produksjon av det ønskede, avsvovlede produktet og en kontinuerlig regenerering av den flytende sorbent.

I hvilken som helst av de ovennevnte utførelsesformene kan den avsvovlede strømmen tørkes ved hjelp av en ytterligere molekylsikt nedstrøms for det partikkelformige sorbentskiktet. Denne molekylsikten kan regenereres ved hjelp av en oppvarmet strøm, f.eks. en del av den produktstrømmen som har blitt ført gjennom en varmeveksler oppvarmet av forbrenningsproduktene.

Som et eksempel til et typisk molekylsikt-system, uten partikkelformig, ikke-regenererbart sorbentskikt, for sorbering av hydrogensulfid fra naturgass inneholdende ca. 100 ppm og som gir en produktgass inneholdende 1 ppm hydrogen-sulfid, krever et sorpsjonstrinn med råmaterialet ved omgivelsestemperatur, på 8 timer, regenerering ved å føre gass oppvarmet til 280°C gjennom skiktet i motstrømsretning i 4 timer fulgt av avkjøling ved å føre råmaterial- eller produktgass gjennom skiktet i 4 timer for å avkjøle skiktet ned til den normale sorpsjonstemperaturen. Den mengde gass som kreves for regenerering og avkjøling er ca. 12 % av den totale produktstrømmen.

Overenstemmende med oppfinnelsen og ved bruk av et arrangement som vist i fig. 1 ved bruk av et skikt av ICI "Catalyst 75-1" som den partikkelformige, ikke-regenererbare sorbent, kan sorpsjonstrinntiden økes til 8,5 timer, siden hydrogensulfidnivået i den gass som forlater det regenererbare sorbentskiktet under sorpsjonstrinnet kan tillates å øke til over 1 ppm-spesifikasjonen, til f.eks. 5 ppm. Regenerering ved bruk av råmateriale oppvarmet til 280°C, kan gjennomføres i bare 2 timer ved en strømningsgrad på 12 % av produktstrømmen, eller fortrinnsvis for hele sorpsjonstiden, d.v.s. 8,5 timer ved en grad på ca. 2,8 % av produktstrømmen.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved behandling av et råmateriale (10) som inneholder en svovelforbindelse hvori

- a) en strøm av råmaterialet (10) føres gjennom en regenererbar sorbent (16) ved en første temperatur, hvorved svovelforbindelsene sorberes fra råmaterialstrømmen (10) og gir en første effluentstrøm (30) med redusert svovelinhold, deretter
- b) føres en strøm av et oppvarmet regenereringsfluidum gjennom den regenererbare sorbent (16), hvorved den regenererbare sorbent oppvarmes til en andre temperatur ved hvilken svovelforbindelsene desorberes, hvorved desorbering av svovelforbindelsene gir en andre effluentstrøm som inneholder desorberte svovelforbindelser, deretter
- c) føres en strøm av råmaterialet (10) gjennom den regenererbare sorbent (16) og kjøler den regenererbare sorbent til den første temperatur og gir en tredje effluentstrøm, og
- d) danner en produktstrøm (28) fra den tredje effluentstrøm og i det minste en del av den første effluentstrøm (30),

k a r a k t e r i s e r t v e d at svovelforbindelser fjernes fra minst en del av den tredje effluentstrøm ved å, i det minste under en første del av kjølingen av den regenererbare sorbent (16), føre denne del av den tredje effluentstrøm gjennom et sjikt av partikkelformet ikke-regenererbar sorbent (24) med evne til å sorbere svovelforbindelser.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvori minst en del av regenereringsfluidet og/eller minst en del av effluentstrømmen oppvarmes ved indirekte varmeveksel med en varm strøm, k a r a k t e r i s e r t v e d at den andre effluentstrøm er forbrennbar og forbrennes til forbrenningsprodukter som utgjør den varme strøm.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det oppvarmede regenereringsfluidum føres gjennom sjiktet av partikkelformet, ikke-regenererbar sorbent før regenereringsfluidet kontaktes med den regenererbare sorbent.

4. Fremgangsmåte ved behandling av et råmateriale (10) inneholdende en svovelforbindelse hvori råmaterialet gjennomgår en første svovelfjerningsbehandling (46) som gir en delvis avsvovlet strøm (18) og en svovelforbindelse-anriket strøm (48), og danner en produktstrøm (28) fra den delvis avsvovlede strøm (18),

k a r a k t e r i s e r t v e d

- a) forbrenning av den svovelforbindelses-anrikede strøm (48) under dannelse av en varm forbrenningsproduktstrøm,
- b) oppvarming av i det minste en del av den delvis avsvovlede strøm (18) ved indirekte varmeveksling med den varme forbrenningsproduktstrøm og kontakting av den resulterende, oppvarmede, delvis avsvovlede strøm med et skikt av partikkelformet, ikke-regenererbar sorbent (24), som effektivt sorberer svovelforbindelsene og derved gir en avsvovlet effluent (26); og
- c) dannelse av produktstrømmen (28) ved kombinerings av den avsvovlede effluent (26) med noe av den delvis avsvovlede strøm (18) som ikke har gjennomgått indirekte oppvarming.

173601

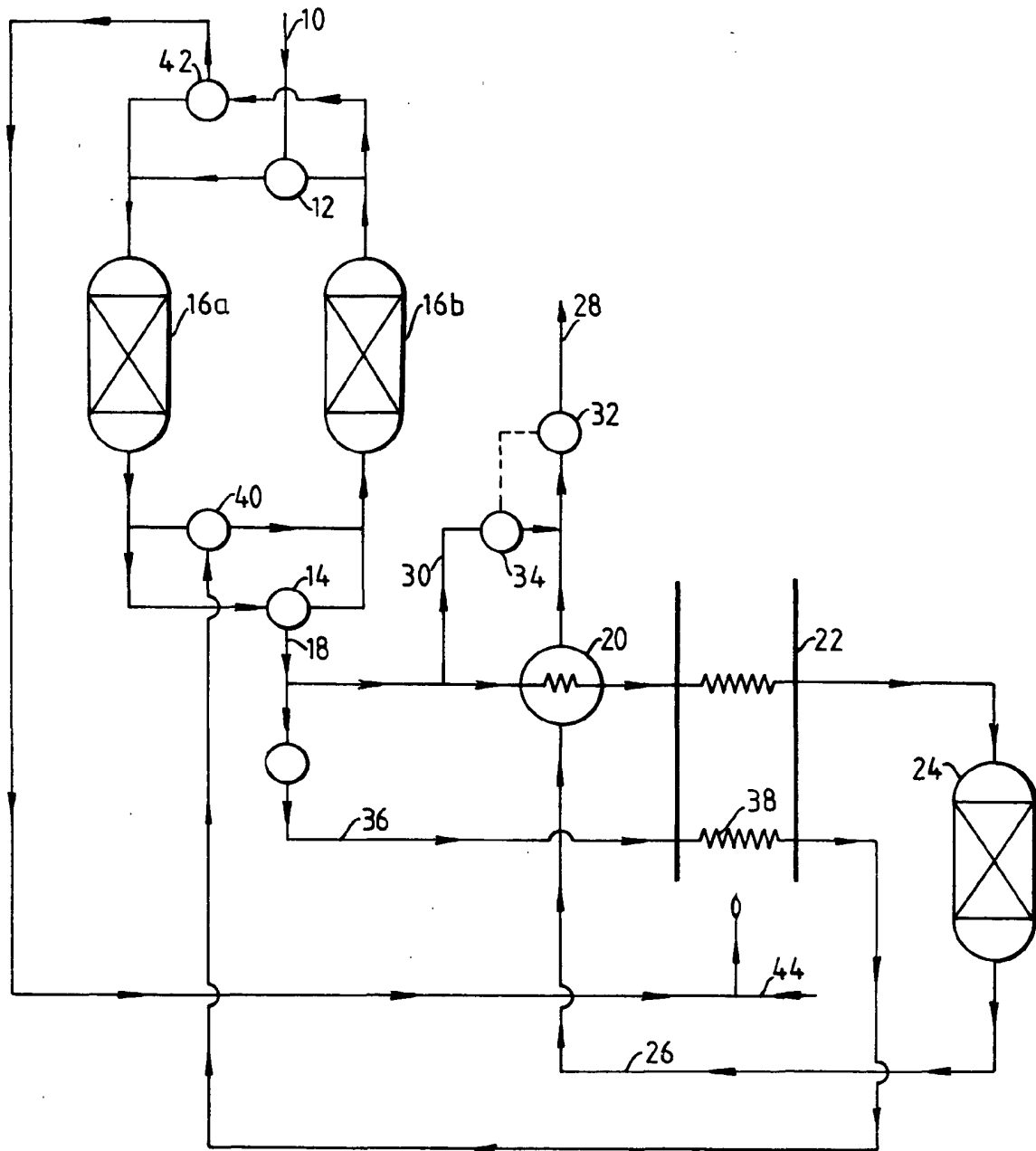


Fig.1

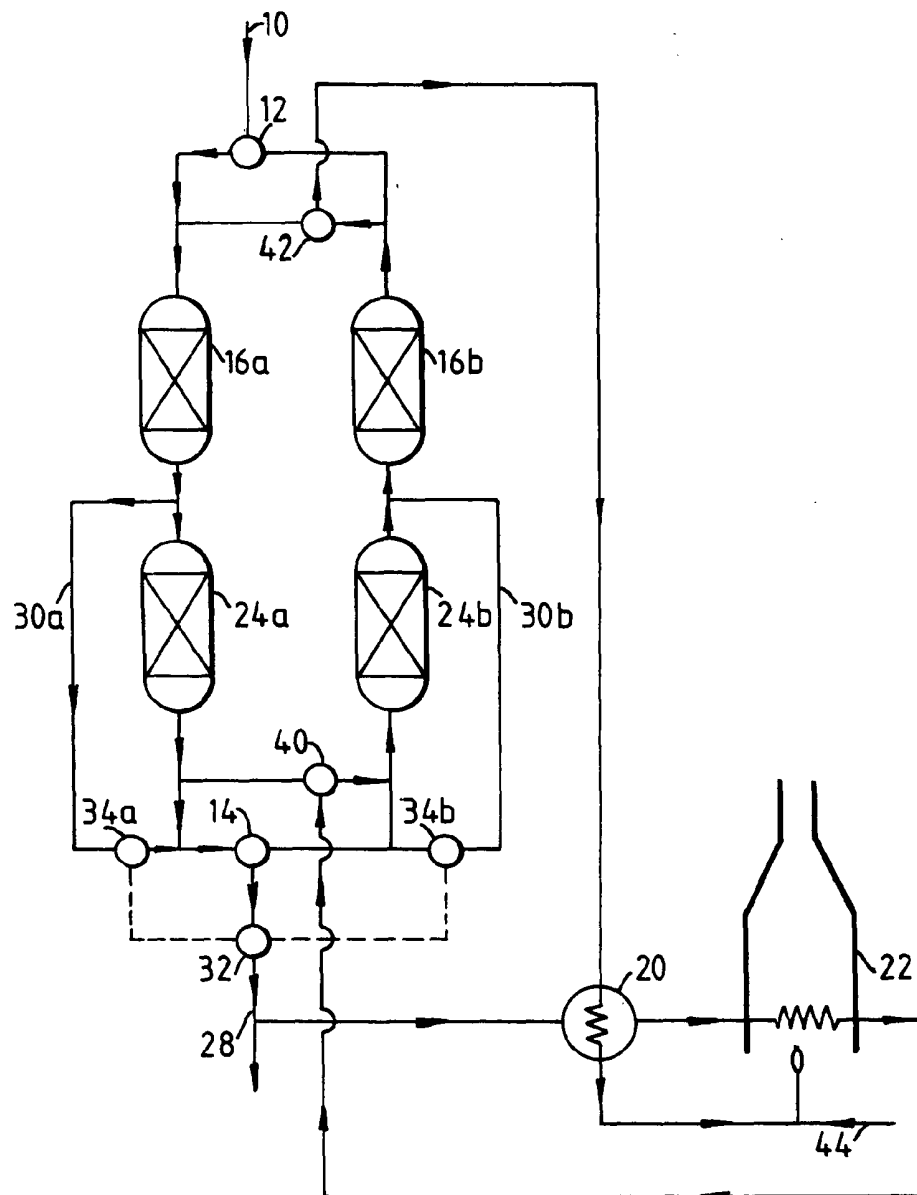


Fig. 2

173601

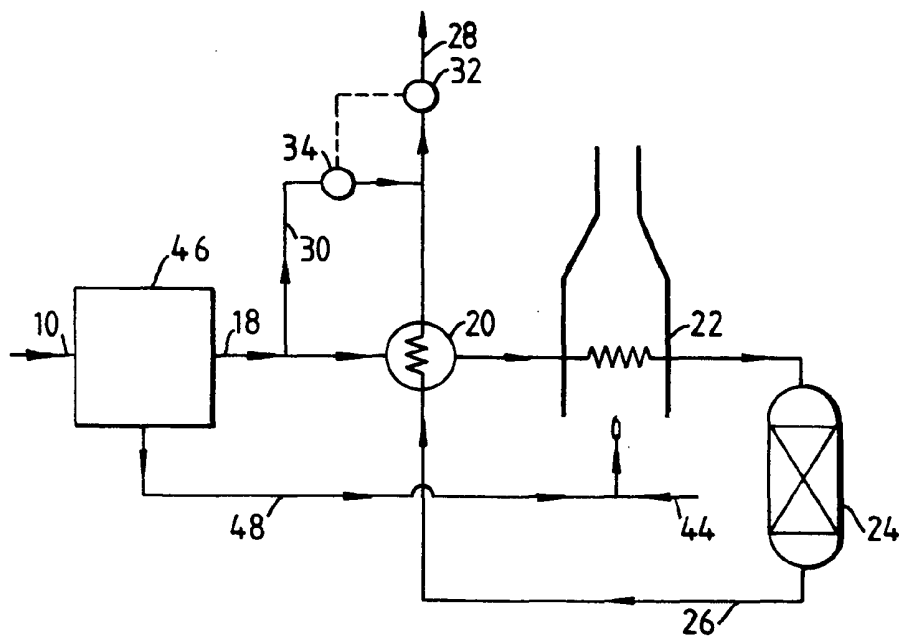


Fig.3