

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

139 021

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

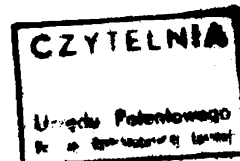
Zgłoszono: 82 06 14 (P. 236912)

Pierwszeństwo: 81 06 15 Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 83 02 14

Opis patentowy opublikowano: 1987 08 31

Int. Cl.⁴ BO1D 53/14



Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Shell Internationale Research Maatschappij B. V., Haga (Holandia)

Sposób usuwania H_2S i CO_2 z mieszaniny gazów

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania H_2S i CO_2 z mieszaniny gazów z równoczesnym wytwarzaniem gazu zawierającego H_2S , który nadaje się do stosowania w procesie Clausa. W wielu przypadkach konieczne jest usuwanie H_2S i jeżeli są obecne, innych zanieczyszczeń zawierających siarkę takich jak COS z mieszaniny gazów, na przykład aby mieszanina gazów nadawała się do katalitycznej konwersji w obecności katalizatorów wrażliwych na siarkę lub w celu zmniejszenia zanieczyszczania środowiska, gdy ta mieszanina gazów lub otrzymane z niej gazy spalinowe odprowadzane są do atmosfery.

Przykładami mieszanin gazów, z których zwykle usuwa się H_2S i/lub inne związki zawierające siarkę są gazy otrzymane przez częściowe spalanie lub całkowite lub częściowe zgazowanie oleju i węgla, gazów rafineryjnych, gazu świetlnego, gazu ziemnego, gazu koksowniczego, gazu wodnego, propanu i propenu. W wielu przypadkach H_2S usuwa się z takiej mieszaniny gazów stosując ciekłe rozpuszczalniki, często zasadowe. W dużej liczbie przypadków mieszanina gazów, z której usuwa się H_2S zawiera również CO_2 , który również będzie absorbowany w ciekłym rozpuszczalniku razem z H_2S . H_2S i CO_2 będą usuwane z takiej mieszaniny gazów przy ciśnieniu sprężonej mieszaniny gazów, to jest w wielu przypadkach przy ciśnieniu podwyższonym.

Chociaż w większości przypadków H_2S jest usuwany z mieszaniny gazów prawie całkowicie z podanych wyżej przyczyn, w wielu wypadkach część lub całość CO_2 może pozostać w mieszaninie gazów po usunięciu z niej H_2S , ponieważ CO_2 aż do pewnej zawartości nie przeszkadza w dalszym stosowaniu oczyszczonej mieszaniny gazów. Z tego powodu interesujący będzie proces, w którym można będzie regulować stosunek H_2S do CO_2 usuniętych z mieszaniny gazów, albo inaczej mówiąc, w którym selektywność usuwania H_2S nad CO_2 będzie można regulować. W wielu znanych sposobach usuwania H_2S , wiele problemów stwarza usuwanie COS, ponieważ związek ten nie absorbuje się w dużym stopniu w rozpuszczalniku. Interesująca będzie metoda, która opanuje ten problem.

Gaz zawierający H_2S i CO_2 otrzymany po regeneracji rozpuszczalnika stosowanego do usuwania tych tak zwanych kwaśnych gazów z mieszaniny gazów nie może być odprowadzany do atmosfery przed usunięciem z niego co najmniej większości H_2S . Odpowiednim sposobem usuwania H_2S z gazu jest konwersja do siarki cząsteczkowej, którą się oddziela. Konwersję H_2S do siarki zwykle prowadzi się w znanym procesie Clausa, w którym część H_2S utlenia się do SO_2 i w reakcji H_2S z SO_2 tworzy się siarka i woda. Proces zachodzi w obecności odpowiedniego katalizatora lub bez katalizatora. Aby proces Clausa można było prowadzić zawartość H_2S w

mieszanie z CO_2 musi wynosić co najmniej 15% molowych. Jeżeli zawartość H_2S wynosi od około 15 do około 40% molowych, proces Clausa można prowadzić przez oddzielenie jednej trzeciej gazu, spalenie H_2S w nim do SO_2 , a następnie zmieszanie otrzymanego gazu zawierającego SO_2 z równoważną ilością gazu zawierającego H_2S , po czym reakcję Clausa można prowadzić dalej w podwyższonej temperaturze i korzystnie w obecności katalizatora. W przypadku gazu zawierającego CO_2 i około 40% molowych lub więcej H_2S , proces Clausa można prowadzić przez spalenie gazu z powietrzem użytym w ilości wystarczającej do konwersji jednej trzeciej części H_2S w SO_2 , a następnie reakcję H_2S i SO_2 do utworzenia siarki i wody. Oprócz właściwości usuwania H_2S i CO_2 (i w razie potrzeby COS) z mieszaniny gazów, bardzo interesującą techniczną cechą procesu jest ilość energii potrzebnej do prowadzenia procesu. Większość potrzebnej energii stosuje się do regeneracji wzbogaconego rozpuszczalnika, którą w większości przypadków prowadzi się przez odpędzanie za pomocą pary. Ilość pary jest w znacznym stopniu zależna od ilości rozpuszczalnika cyrkulującego w procesie, przy mniejszej ilości cyrkulującego rozpuszczalnika potrzebna jest mniejsza ilość pary do regeneracji. Duże znaczenie ma również stopień obciążenia wzbogaconego rozpuszczalnika, który poddaje się regeneracji. Zmniejszenie cyrkulacji rozpuszczalnika powinno również przyczynić się do dalszych oszczędności w zmniejszeniu kolumn absorpcyjnej i regeneracyjnej, wymiennika ciepła i stosowaniu mniejszej ilości rozpuszczalnika do napełnienia kolumn.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 039 251 ujawniono sposób usuwania H_2S i CO_2 z mieszaniny gazów, które kontaktują się w przeciwnym kierunku przy podwyższonym ciśnieniu z ubogim rozpuszczalnikiem zawierającym aminę III-rzędową i fizyczny absorbent to jednak w sposobie tym nie odparowuje się wzbogaconego rozpuszczalnika, co stanowi jeden z elementów sposobu według wynalazku.

Wynalazek dotyczy procesu, w którym z mieszaniny gazów usuwa się H_2S i CO_2 z wytworzeniem gazu odpowiedniego do stosowania w procesie Clausa, przy czym można regulować ilość usuwanego CO_2 , można usuwać z mieszaniny gazów COS i ilość rozpuszczalnika cyrkulującego w procesie jest ograniczona. Wynalazek dotyczy sposobu usuwania H_2S i CO_2 z mieszaniny gazów z równoczesnym wytwarzaniem gazu zawierającego H_2S , który nadaje się do stosowania w procesie Clausa. Według wynalazku, sposób usuwania H_2S i CO_2 z mieszaniny gazów, które kontaktuje się w podwyższonym ciśnieniu w przeciwnym kierunku ze zdesorbowanym rozpuszczalnikiem zawierającym trzeciorzędową aminę i fizyczny absorbent, polega na tym, że otrzymany wzbogacony rozpuszczalnik odparowuje się przez rozprężenie cieczy do ciśnienia niższego od sumy ciśnień cząstkowych CO_2 i H_2S we wzbogaconym rozpuszczalniku w danej temperaturze, gaz zawierający H_2S i CO_2 uwolniony w etapie rozprężania kontaktuje się w przeciwnym kierunku ze zdesorbowanym rozpuszczalnikiem w warunkach selektywnych dla usuwania H_2S a otrzymany wzbogacony rozpuszczalnik regeneruje się do otrzymania rozpuszczalnika zdesorbowanego; część wzbogaconego rozpuszczalnika otrzymanego po etapie rozprężania cieczy regeneruje się do otrzymania rozpuszczalnika zdesorbowanego, część wzbogaconego rozpuszczalnika otrzymanego po etapie rozprężania cieczy odpędza się za pomocą gazu otrzymanego w etapie kontaktowania gazu uwolnionego w etapie rozprężania cieczy zawierającego H_2S i CO_2 ze zdesorbowanym rozpuszczalnikiem w warunkach selektywnych dla usunięcia H_2S i odpędzony rozpuszczalnik wprowadza się jako częściowo zdesorbowany rozpuszczalnik do etapu kontaktowania mieszaniny gazów ze zdesorbowanym rozpuszczalnikiem w miejscu bliższym do miejsca wprowadzania mieszaniny gazów niż rozpuszczalnik zdesorbowany a gaz otrzymany po odpędzeniu wzbogaconego rozpuszczalnika za pomocą gazu otrzymanego w etapie kontaktowania gazu zawierającego H_2S i CO_2 ze zdesorbowanym rozpuszczalnikiem w warunkach selektywnych dla usunięcia H_2S , kontaktuje się w przeciwnym kierunku ze zdesorbowanym rozpuszczalnikiem w warunkach selektywnych dla usuwania H_2S i wzbogacony rozpuszczalnik otrzymany w tym ostatnim etapie regeneruje się do otrzymania rozpuszczalnika zdesorbowanego a gaz pochodzący ze wszystkich etapów regeneracji zawierający H_2S nadaje się do stosowania w procesie Clausa.

Określenie „rozpuszczalnik zdesorbowany” w tym opisie i zastrzeżeniach oznacza rozpuszczalnik zasadniczo nie zawierający H_2S i CO_2 . Określenie „rozpuszczalnik wzbogacony” oznacza rozpuszczalnik zawierający znaczne ilości CO_2 i H_2S a „rozpuszczalnik częściowo zdesorbowany” oznacza rozpuszczalnik zawierający znaczne ilości CO_2 lecz nie zawierający H_2S lub zawierający ograniczoną jego ilość. Rozpuszczalnik zawiera trzeciorzędową aminę, fizyczny absorbent i korzystnie wodę. H_2S i CO_2 są zdolne do reakcji z trzeciorzędowymi aminami. Odpowiednimi aminami trzeciorzędowymi są aminy alifatyczne, zwłaszcza te, które zawierają co najmniej jedną grupę hydroksyalkilową w cząsteczce. Przykładami takich amin są trietanolamina, tripropanolamina, triizopropanolamina, etyldietanolamina, dimetyloetanolamina, dietyloetanolamina. Szczególnie korzystna jest metyldietanolamina.

Fizycznym absorbentem jest związek, w którym H_2S i CO_2 rozpuszczają się bez ulegania reakcji. Odpowiednimi absorbentami fizycznymi są sulfolan i podstawione sulfolany, eter dimetylowy glikolu tetraetylenowego, alkohole zawierające 1 do 5 atomów węgla w cząsteczce na przykład metanol, N-metylopirolidon, amidy alkilokwasów karboksylowych na przykład dimetyloformamid. Korzystne jest stosowanie sulfolanu. Określenie „sulfolan” oznacza 1,1-ditlenek tetrahydrotiofenu. Ilości trzeciorzędowej aminy, fizycznego absorbenta i wody, mogą zmieniać się w szerokim zakresie. Odpowiedni rozpuszczalnik zawiera od 5 do 35% wagowych wody, od 15 do 55% wagowych fizycznego absorbenta, korzystnie sulfolanu i od 10 do 60% wagowych trzeciorzędowej aminy, korzystnie metyldietanolaminy.

Kontaktowanie mieszaniny gazów z rozpuszczalnikiem w pierwszym etapie procesu prowadzi się przy podwyższonym ciśnieniu, które wynosi co najmniej 5, zwłaszcza co najmniej 10 barów. Szczególnie odpowiednie jest ciśnienie w zakresie od 20 do 100 barów. Kontaktowanie mieszaniny gazów z rozpuszczalnikiem w tym etapie prowadzi się w strefie kontaktowania, w której znajduje się od 15 do 80 warstw kontaktowania takich jak półki zaworowe, kołpakowe, dzwonowe, przegrody i podobne. Nieoczekiwanie odkryto, że przez zastosowanie w procesie według wynalazku rozpuszczalnika zawierającego trzeciorzędową aminę i fizyczny absorbent można zasadniczo usunąć H_2S z wprowadzanej do procesu mieszaniny gazów regulując ilość CO_2 , który pozostaje w oczyszczonym gazie. Regulację można osiągnąć przez regulowanie cyrkulacji rozpuszczalnika, to jest stosunku rozpuszczalnika wprowadzanego do strefy ekstrakcyjnej i ilości wprowadzanej do tej strefy mieszaniny gazów.

Temperatura i ciśnienie w trakcie kontaktowania mieszaniny gazów i rozpuszczalnika w tym etapie może zmieniać się w szerokich granicach. Odpowiednie są temperatury w zakresie od 15 do $110^{\circ}C$, korzystnie od 20 do $80^{\circ}C$. W tym etapie kontaktowania zostaje usunięty cały lub większa część COS z mieszaniny gazów. Wzbogacony rozpuszczalnik otrzymany po tym etapie kontaktowania zawiera H_2S i CO_2 i może również zawierać znaczne ilości rozpuszczonych niekwaśnych składników z mieszaniny gazów, na przykład węglowodorów, tlenku węgla i/lub wodoru. Te niekwaśne składniki są usuwane co najmniej częściowo ze wzbogaconego rozpuszczalnika przez rozprężanie do ciśnienia wyższego niż suma ciśnień cząstkowych H_2S i CO_2 znajdujących się we wzbogaconym rozpuszczalniku. W ten sposób tylko bardzo niewielka ilość H_2S i CO_2 zostaje usunięta z rozpuszczalnika razem z niekwaśnymi składnikami. W razie potrzeby mieszaninę gazów otrzymaną po rozprężaniu można zawrócić do etapu kontaktowania mieszaniny gazów ze zdesorbowanym rozpuszczalnikiem. Rozpuszczalnik wzbogacony po etapie kontaktowania rozpręża się do ciśnienia niższego od sumy ciśnień cząstkowych CO_2 i H_2S znajdujących się we wzbogaconym rozpuszczalniku w danej temperaturze, to jest do ciśnienia w zakresie od $5 \cdot 10^5$ Pa do $1 \cdot 10^5$ Pa. Korzystne jest rozprężanie do ciśnienia zbliżonego do ciśnienia atmosferycznego. W gazie uwolnionym podczas rozprężania stosunek molowy CO_2 do H_2S jest wyższy niż stosunek molowy CO_2 i H_2S , które pozostają we wzbogaconym rozpuszczalniku po etapie rozprężania. Rozprężanie dogodnie prowadzi się w nieco wyższej temperaturze niż etap kontaktowania, na przykład w temperaturze w zakresie od 50 do $120^{\circ}C$, korzystnie w temperaturze w zakresie od 60 do $90^{\circ}C$. Ogrzewanie wzbogaconego rozpuszczalnika przed etapem rozprężania dogodnie prowadzi się za pomocą niskowartościowego ciepła lub przez wymianę ciepła z innymi strumieniami w procesie, zwłaszcza z regenerowanym rozpuszczalnikiem zdesorbowanym.

Gaz uwolniony w etapie rozprężania zasadniczo zawiera CO_2 i H_2S i H_2S usuwa się z niego przez kontaktowanie tego gazu w przeciwwądzie z rozpuszczalnikiem zdesorbowanym. H_2S usuwa się z tego gazu selektywnie, dogodnie przez kontaktowanie tego gazu ze zdesorbowanym rozpuszczalnikiem w przeciwwądzie w kolumnie półkowej wyposażonej najwyżej w 25 półek i przy szybkości gazu co najmniej 0,5 m/sek. Ciśnienie stosowane w tym etapie jest zwykle takie jak ciśnienie gazu uwalnianego podczas rozprężania. W celu uzyskania dobrej selektywności usuwania H_2S temperatura zdesorbowanego rozpuszczalnika wynosi dogodnie od 15 do $50^{\circ}C$, chociaż nie wykluczone są temperatury poniżej lub powyżej tego zakresu. W celu zmniejszenia ilości zdesorbowanego rozpuszczalnika w etapie kontaktowania gazu uwolnionego przez rozprężanie ze zdesorbowanym rozpuszczalnikiem korzystne jest obniżenie temperatury gazu uwolnionego podczas rozprężania, na przykład przez ochłodzenie, przed kontaktowaniem go ze zdesorbowanym rozpuszczalnikiem w etapie selektywnego usuwania H_2S . Otrzymany w tym ostatnim etapie wzbogacony rozpuszczalnik regeneruje się otrzymując rozpuszczalnik zdesorbowany, który zostanie omówiony dalej. Gaz otrzymany w etapie selektywnego usuwania H_2S nie zawiera zasadniczo H_2S i zawiera całkowicie lub w większej części CO_2 .

Wzbogacony rozpuszczalnik otrzymany po rozprężeniu rozdziela się na dwie części. Pierwszą część regeneruje się otrzymując rozpuszczalnik zdesorbowany, który zostanie omówiony dalej. Drugą część wzbogaconego rozpuszczalnika otrzymanego w etapie rozprężania odpędza się za pomocą gazu otrzymanego w etapie kontaktowania gazu uwolnionego przez rozprężanie zawierającego H_2S i CO_2 ze zdesorbowanym rozpuszczalnikiem, który to gaz stanowi w większej części i w większości przypadków całkowicie CO_2 . W ten sposób wzbogacony rozpuszczalnik otrzymany po rozprężeniu jest pozbawiony co najmniej częściowo H_2S lecz nie jest pozbawiony CO_2 , tak więc otrzymuje się częściowo zdesorbowany rozpuszczalnik.

Ten częściowo zdesorbowany rozpuszczalnik wprowadza się do etapu kontaktowania początkowej mieszaniny gazów ze zdesorbowanym rozpuszczalnikiem, w miejscu bliższym do miejsca doprowadzania mieszaniny gazów niż zdesorbowany rozpuszczalnik. Unika się przy tym regeneracji częściowo zdesorbowanego rozpuszczalnika, co prowadzi do znacznej oszczędności energii, ponieważ nie stosuje się pary ani innych środków do jego regeneracji. Ponadto CO_2 znajdujący się w częściowo zdesorbowanym rozpuszczalniku zmniejsza usuwanie CO_2 z mieszaniny gazów, a więc zwiększa selektywność procesu usuwania H_2S , co w wielu przypadkach może być szczególnie interesujące.

Gaz otrzymany po odpędzeniu zawiera H_2S i CO_2 . Pierwszy z nich usuwa się z gazu przed odprowadzeniem go do atmosfery lub spalaniem i odprowadzeniem do atmosfery gazów spalinowych. W celu usunięcia H_2S odpędzony gaz kontaktuje się w przeciwwądzie ze zdesorbowanym rozpuszczalnikiem, korzystnie w warunkach,

w których H_2S jest selektywnie absorbowany. Te warunki są takie same jak opisano poprzednio dla selektywnego usuwania H_2S . Tutaj znowu może być ważne chłodzenie gazu otrzymanego po odpędzeniu przed kontaktowaniem go ze zdesorbowanym rozpuszczalnikiem. Otrzymany w powyższym etapie wzbogacony rozpuszczalnik regeneruje się otrzymując rozpuszczalnik zdesorbowany, który zostanie omówiony dalej. Gaz powstający w etapie selektywnego usuwania H_2S stanowi zasadniczo CO_2 i zawiera tylko bardzo małą ilość H_2S . W większości przypadków można go usuwać do atmosfery a w razie potrzeby gaz można spalać i do atmosfery usuwać gazy spalinowe.

Korzystnie jest, aby wzbogacone rozpuszczalniki z poszczególnych etapów, które poddaje się regeneracji, łączyć i regenerować razem. Regenerację prowadzi się przez ogrzewanie w kolumnie regeneracyjnej (na przykład do temperatury w zakresie od 80 do 160°C), przy czym korzystnie jest ogrzewanie prowadzić za pomocą pary. Gaz otrzymany podczas regeneracji ma taką zawartość H_2S , że może być stosowany w procesie Clausa do wytwarzania siarki.

Zdesorbowany rozpuszczalnik otrzymany po regeneracji wprowadza się w odpowiednich miejscach procesu opisanego powyżej. Korzystne jest stosowanie regenerowanego rozpuszczalnika do wymiany ciepła przed wprowadzeniem do etapu kontaktowania początkowej mieszaniny gazów ze zdesorbowanym rozpuszczalnikiem, do etapu kontaktowania gazu uwolnionego przez rozprężanie, zawierającego H_2S i CO_2 ze zdesorbowanym rozpuszczalnikiem w warunkach selektywnych dla usunięcia H_2S i do etapu kontaktowania gazu otrzymanego po odpędzeniu ze zdesorbowanym rozpuszczalnikiem w warunkach selektywnych dla usuwania H_2S , zwłaszcza regenerowany rozpuszczalnik wymienia ciepło ze wzbogaconym rozpuszczalnikiem otrzymanym po rozprężeniu cieczy i/lub ze wzbogaconym rozpuszczalnikiem pochodzącym z etapu przed rozprężaniem.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony na rysunku, który pokazuje tylko jedno z możliwych rozwiązań sposobu według wynalazku. Mieszanina gazów, która ma być oczyszczana jest podawana linią 1 do absorbera 2, w którym kontaktuje się ze zdesorbowanym rozpuszczalnikiem wprowadzanym linią 3 i częściowo zdesorbowanym rozpuszczalnikiem wprowadzanym linią 4. Oczyszczany gaz opuszcza absorber 2 poprzez linię 5. Wzbogacony rozpuszczalnik opuszcza absorber linią 6, w razie potrzeby ogrzewa się w podgrzewaczu 7 i kierowany jest do naczynia do rozprężania 8, gdzie jest rozprężany do ciśnienia niższego od sumy ciśnień cząstkowych CO_2 i H_2S obecnych we wzbogaconym rozpuszczalniku. Gaz uwolniony podczas rozprężania kierowany jest linią 9 do absorbera 10 i kontaktowany z rozpuszczalnikiem zdesorbowanym dostarczonym linią 11. Gaz powstający w absorberze 10 jest kierowany linią 12 do kolumny odpędowej 13 i stosowany jako gaz do odpędzania dla części wzbogaconego rozpuszczalnika otrzymanego w naczyniu do rozprężania 8, którego część wprowadza się do kolumny odpędowej 13 linią 14. Pozostałą część wzbogaconego rozpuszczalnika otrzymanego w naczyniu do rozprężania 8 i wzbogacony rozpuszczalnik otrzymany w absorberze 10 kieruje się do regeneratora 15 poprzez linię 16, na której następuje wymiana ciepła z regenerowanym rozpuszczalnikiem z regeneratora 15. Częściowo zdesorbowany rozpuszczalnik otrzymany w kolumnie odpędowej 13 jest kierowany do absorbera 2 linią 4.

Gaz wychodzący z kolumny odpędowej 13 jest kierowany do absorbera 17 linią 18 i jest kontaktowany z zdesorbowanym rozpuszczalnikiem dostarczonym linią 19. Gaz wychodzący z absorbera 17 linią 20 stanowi CO_2 i nie zawiera wcale lub zawiera bardzo małą ilość H_2S . Wzbogacony rozpuszczalnik wychodzący z absorbera 17 jest kierowany linią 21 do linii 16 i wprowadzany do regeneratora 15. Regenerację prowadzi się w regenerators 15 przez odpędzenie za pomocą pary (nie pokazane na rysunku). Gaz wychodzący z regeneratora 15 linią 22 jest bogaty w H_2S i nadaje się do stosowania w procesie Clausa. Regenerowany rozpuszczalnik opuszcza regenerators 15 linią 3, wymienia ciepło w wymienniku ciepła 23 ze wzbogaconym rozpuszczalnikiem w linii 16 i jest podawany do absorberów 2, 10 i 17.

P r z y k ł a d. Podane liczby odnoszą się do rysunku. 10000 kmol/h mieszaniny gazów zawierającej 171 kmol H_2S , 4431 kmol CO_2 , 2775 kmol CO , 2578 kmol H_2 , 37 kmol N_2 i 8 kmol COS , wprowadza się w temperaturze 40°C i przy ciśnieniu $44 \cdot 10^5$ Pa linią 1 do dna absorbera 2 (który wyposażony jest w 30 półek zaworowych), i w przeciwnym kierunku kontaktuje się ze zdesorbowanym rozpuszczalnikiem zawierającym 50% wag. metyldietanoloaminy, 25% wag. sulfolanu i 25% wag. wody, który wprowadza się w temperaturze 40°C linią 3 w ilości 155 m³/h u wierzchołka kolumny i z rozpuszczalnikiem częściowo zdesorbowanym, który zawiera 617 kmol/h CO_2 i 75 kmol/h H_2S i jest wprowadzany w temperaturze 40°C i pod ciśnieniem $43,7 \cdot 10^5$ Pa w ilości 615 m³/h linią 4 na trzecią półkę od powyższej. Oczyszczany gaz w ilości 8704,8 kmol/h złożony z 3358 kmol CO_2 , 2753 kmol CO , 2556 kmol H_2 , 37 kmol N_2 , 0,8 kmol COS i zawierający mniej niż 200 ppm obj. H_2S opuszcza absorber 2 linią 4.

Wzbogacony rozpuszczalnik jest usuwany z absorbera 2 linią 6 w temperaturze 68°C i pod ciśnieniem $44 \cdot 10^5$ Pa w ilości 770 m³/h. Rozpuszczalnik zawiera 246 kmol/h H_2S i 1690 kmol/h CO_2 . Jest ogrzewany w podgrzewaczu 7 niskociśnieniową parą i rozprężany w naczyniu do rozprężania 8 do ciśnienia $1,5 \cdot 10^5$ Pa i temperatury 60°C. Uwolnione gazy są podawane linią 9 do absorbera 10 i kontaktowane w temperaturze 40°C i $1,4 \cdot 10^5$ Pa z 200 m³/h rozpuszczalnika zdesorbowanego dostarczanego linią 11. Gazy pochodzące z absorbera 10 są kierowane linią 12 do kolumny odpędowej 13, do której jest doprowadzany linią 14 wzbogacony rozpuszczalnik w ilości 14615 m³/h otrzymany w naczyniu do rozprężania 8 i zawierający 140 kmol/h H_2S i 617 kmol/h

CO₂. Pozostały wzbogacony rozpuszczalnik z naczynia do rozprężania 8 wymienia ciepło w wymienniku 23 z rozpuszczalnikiem zdesorbowanym i linią 16 podawany jest do regeneratora 15. Częściowo zdesorbowany rozpuszczalnik otrzymany z kolumny odpędowej 13 jest wprowadzany do absorbera 2 linią 4 w ilości, w temperaturze i pod ciśnieniem wymienionymi powyżej. Gaz wychodzący z kolumny odpędowej 13 jest kierowany linią 18 i wprowadzany do absorbera 17, w którym kontaktuje się z 252 m³/h zdesorbowanego rozpuszczalnika doprowadzanego linią 19 w temperaturze 30°C pod ciśnieniem 1,1 x 10⁵ Pa. Linią 20 wychodzi 770,5 kmol/h gazu, który stanowi 0,3 kmol H₂S, 725,5 kmol CO₂, 22 kmol CO, 22 kmol H₂ i 0,7 kmol COS. Wzbogacony rozpuszczalnik otrzymany z absorbera 17 w ilości 252 m³/h, zawierający 68,9 kmol/h H₂S i 120 kmol/h CO₂ łączy się ze wzbogaconymi rozpuszczalnikami pochodzącymi z naczynia do rozprężania 8 i absorbera 10 (razem 607 m³/h) i kieruje linią 16 do regeneratora 15, który jest ogrzewany parą. Gaz w ilości 530,5 kmol/h, który opuszcza regenerator 15 linią 22 zawiera 176,5 kmol H₂S, 353,3 kmol CO₂ i 0,7 kmol COS. Ilość H₂S wynosi 33% molowych. Regenerowany rozpuszczalnik w ilości 607 m³/h wymienia ciepło w wymienniku ciepła 23 z rozpuszczalnikiem wzbogaconym w linii 16 i jest kierowany linią 3 do absorbera 2 w ilości 155 m³/h, do absorbera 10 linią 11 w ilości 200 m³/h i do absorbera 17 linią 19 w ilości 252 m³/h.

Przykład porównawczy. 10000 kmol/h mieszaniny gazów stosowanej w przykładzie wprowadzono w temperaturze 40°C do dolnej części absorbera wyposażonego w 20 półek zaworowych i kontaktowano w przeciwprądzie z rozpuszczalnikiem zdesorbowanym zawierającym 45% wag. diizopropanoloaminy, 40% wag. sulfolanu i 15% wag. wody, wprowadzonym w temperaturze 40°C na górze absorbera w ilości 1675 m³/h w celu otrzymania oczyszczonego gazu zawierającego mniej niż 200 ppm H₂S. Po godzinie oczyszczony gaz zawiera 1680 kmol CO₂. Wzbogacony rozpuszczalnik regeneruje się przez odpędzenie za pomocą pary otrzymując gaz zawierający 2751 kmol/h CO₂ i 171 kmol/h H₂S. Ilość H₂S wynosi 5,9% molowych.

Ilość wzbogaconego rozpuszczalnika poddawanego regeneracji (1675 m³/h) jest znacznie większa niż w przykładzie (607 m³/h) tak, że do regeneracji potrzebna jest większa ilość pary. Oprócz tego mieszanina CO₂ i H₂S otrzymana w etapie regeneracji nie nadaje się do stosowania w procesie Clausa, ponieważ zawartość H₂S jest nieodpowiednia. Aby otrzymać gaz odpowiedni do zastosowania w procesie Clausa potrzebne jest dalsze wzbogacanie w H₂S w etapach absorpcji i regeneracji odpowiednim rozpuszczalnikiem tej mieszaniny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób usuwania H₂S i CO₂ z mieszaniny gazów z równoczesnym wytwarzaniem gazu zawierającego H₂S, który nadaje się do stosowania w procesie Clausa, przy czym mieszaninę gazów kontaktuje się w podwyższonym ciśnieniu, w przeciwprądzie z rozpuszczalnikiem zdesorbowanym zawierającym trzeciorzędową aminę i fizyczny absorbent, z n a m i e n n y t y m, że otrzymany wzbogacony rozpuszczalnik odparowuje się przez rozprężenie cieczy do ciśnienia niższego od sumy ciśnień cząstkowych CO₂ i H₂S we wzbogaconym rozpuszczalniku w danej temperaturze, gaz zawierający H₂S i CO₂ uwolniony w etapie rozprężania kontaktuje się w przeciwprądzie z rozpuszczalnikiem zdesorbowanym w warunkach selektywnych dla usuwania H₂S a otrzymany wzbogacony rozpuszczalnik regeneruje się otrzymując rozpuszczalnik zdesorbowany, część wzbogaconego rozpuszczalnika otrzymanego w etapie rozprężania cieczy regeneruje się otrzymując rozpuszczalnik zdesorbowany, część wzbogaconego rozpuszczalnika otrzymanego w etapie rozprężania cieczy odpęda się za pomocą gazu otrzymanego w etapie kontaktowania gazu uwolnionego przez rozprężenie, zawierającego H₂S i CO₂ ze zdesorbowanym rozpuszczalnikiem w warunkach selektywnych dla usuwania H₂S i odpędzony rozpuszczalnik wprowadza się jako częściowo zdesorbowany rozpuszczalnik do etapu kontaktowania mieszaniny gazów z rozpuszczalnikiem zdesorbowanym w miejscu bliższym do miejsca wprowadzania mieszaniny gazów niż rozpuszczalnik zdesorbowany a gaz otrzymany po odpędzeniu wzbogaconego rozpuszczalnika za pomocą gazu otrzymanego w etapie kontaktowania gazu zawierającego H₂S i CO₂ ze zdesorbowanym rozpuszczalnikiem w warunkach selektywnych dla usuwania H₂S, kontaktuje się w przeciwprądzie ze zdesorbowanym rozpuszczalnikiem w warunkach selektywnych dla usuwania H₂S i wzbogacony rozpuszczalnik otrzymany w tym ostatnim etapie regeneruje się otrzymując rozpuszczalnik zdesorbowany a gaz pochodzący ze wszystkich etapów regeneracji zawierający H₂S nadaje się do stosowania w procesie Clausa.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się rozpuszczalnik zawierający wodę.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n y t y m, że jako trzeciorzędową aminę stosuje się aminę alifatyczną zawierającą co najmniej jedną grupę hydroksyalkilową w cząsteczce.

4. Sposób według zastrz. 3, z n a m i e n n y t y m, że jako trzeciorzędową aminę stosuje się metyldietanoloaminę.

5. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 4, z n a m i e n n y t y m, że jako fizyczny absorbent stosuje się 1,1-ditlenek tetrahydrotiofenu.

6. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 4, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się rozpuszczalnik zawierający metyldietanoloaminę, 1,1-ditlenek tetrahydrotiofenu i wodę.

7. Sposób według zastrz. 6, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się rozpuszczalnik zawierający od 10 do 60% wagowych metyldietanoloaminy, od 15 do 55% wagowych 1,1-ditlenku tetrahydrotiofenu i od 5 do 35% wagowych wody.

8. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 4 albo 7, z n a m i e n n y t y m, że początkową mieszaninę gazów kontaktuje się z rozpuszczalnikiem zdesorbowanym w strefie kontaktowania, w której znajduje się od 15 do 80 warstw kontaktowania.

9. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 4 albo 7, z n a m i e n n y t y m, że kontaktowanie początkowej mieszaniny gazów z rozpuszczalnikiem zdesorbowanym prowadzi się w temperaturze w zakresie od 20 do 80°C.

10. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 4 albo 7, z n a m i e n n y t y m, że kontaktowanie początkowej mieszaniny gazów z rozpuszczalnikiem zdesorbowanym prowadzi się pod ciśnieniem w zakresie od $20 \cdot 10^5$ Pa do $100 \cdot 10^5$ Pa.

11. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 4 albo 7, z n a m i e n n y t y m, że wzbogacony rozpuszczalnik rozpręża się do ciśnienia atmosferycznego.

12. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 4 albo 7, z n a m i e n n y t y m, że rozprężanie cieczy do ciśnienia niższego od sumy ciśnień cząstkowych CO_2 i H_2S we wzbogaconym rozpuszczalniku prowadzi się w temperaturze w zakresie od 60 do 90°C.

13. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 4 albo 7, z n a m i e n n y t y m, że gaz zawierający H_2S i CO_2 uwolniony w etapie rozprężania cieczy do ciśnienia niższego od sumy ciśnień cząstkowych CO_2 i H_2S we wzbogaconym rozpuszczalniku i gaz otrzymany przez odpędzenie części wzbogaconego rozpuszczalnika otrzymanego po rozprężaniu cieczy, kontaktuje się z rozpuszczalnikiem zdesorbowanym w przeciwnym kierunku w kolumnie półkowej wyposażonej w co najmniej 25 półek przy szybkości gazu co najmniej 0,5 m/sek.

14. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 4 albo 7, z n a m i e n n y t y m, że kontaktowanie gazu z rozpuszczalnikiem zdesorbowanym w warunkach selektywnych dla usuwania H_2S prowadzi się w temperaturze w zakresie od 15 do 50°C.

15. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 4 albo 7, z n a m i e n n y t y m, że wzbogacone rozpuszczalniki pochodzące z etapów, po których będą poddawane regeneracji, łączy się i regeneruje razem.

16. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 4 albo 7, z n a m i e n n y t y m, że regenerację prowadzi się przez ogrzewanie wzbogaconego rozpuszczalnika w kolumnie regeneracyjnej za pomocą pary, w temperaturze w zakresie od 80 do 160°C.

17. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 4 albo 7, z n a m i e n n y t y m, że regenerowany rozpuszczalnik poddaje się wymianie ciepła z rozpuszczalnikiem wzbogaconym wychodzącym z etapu rozprężania cieczy i/lub z etapu kontaktowania początkowej mieszaniny gazów z rozpuszczalnikiem zdesorbowanym, przed wprowadzeniem do etapu kontaktowania początkowej mieszaniny gazów z rozpuszczalnikiem zdesorbowanym i do etapów kontaktowania gazów zawierających H_2S i CO_2 z rozpuszczalnikiem zdesorbowanym w warunkach selektywnych dla usuwania H_2S .

