

[illegible]

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硫化水素および二酸化炭素で構成された群の少なくとも 1 種の酸性化合物を含むガス状流出物を脱酸する方法であって、以下の段階：

a) 酸性化合物が減少したガス状流出物 (2) および酸性化合物を含んだ吸収溶液 (3) が得られるように、ガス状流出物 (1) を接触ゾーン (C 1) 内で吸収溶液 (4) に接触させる段階、ただし前記吸収溶液は、加熱されたときに 2 つの分離可能な液体画分を形成するその性質により選択される、

b) ガス状の酸性化合物 (7) が放出されるように、かつ再生された吸収溶液が得られるように、前記酸性化合物を含んだ吸収溶液を再生ゾーン (C 2) 内で再生する段階、

c) 前記再生された溶液の一部を、水が富化された画分および反応性化合物が富化された画分に分離する段階 (B 1) を実施する段階、

d) 以下の操作：

i) 接触ゾーン (C 1) または再生ゾーン (C 2) に供給される蒸気が生成されるように、前記水が富化された画分の少なくとも一部を気化させること (R 1)、

i i) 接触ゾーン (C 1) または再生ゾーン (C 2) に供給される、精製された画分が生成されるように、前記水が富化された画分を精製 (P 1) する操作を実施すること、

i i i) 接触ゾーン (C 1) または再生ゾーン (C 2) に供給される、精製された画分が生成されるように、前記反応性化合物が富化された画分を精製 (P 2) する操作を実施すること

の少なくとも 1 つを実施する段階、
が実施される方法。

【請求項 2】

操作 i) が、リボイラ (R 1) を使用して実施される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

吸着、イオン交換、蒸留のうちの 1 つの技法が、操作 i i) で実行される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

吸着、蒸留のうちの 1 つの技法が、操作 i i i) で実行される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記水が富化された画分の少なくとも一部を、前記水が富化された画分を全てまたは部分的に気化させるために、リボイラに供給すること、および、該全てまたは部分的に気化された、水が富化された画分を再生ゾーン (C 2) に供給することによって、操作 i) が実行される請求項 2 記載の方法。

【請求項 6】

操作 i i) によって生成した精製された画分を、再生ゾーン (C 2) に供給する請求項 3 記載の方法。

【請求項 7】

操作 i i i) によって生成した精製された画分を、再生ゾーン (C 2) に供給する請求項 4 記載の方法。

【請求項 8】

段階 b) の前に、前記酸性化合物を含んだ吸収溶液を加熱し、酸性化合物が減少した流れをその吸収溶液から分離し (B S 1)、この流れを接触ゾーン (C 1) に供給することによってリサイクルする、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記酸性化合物を含んだ吸収溶液を、50℃から150℃の範囲の温度に加熱する、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記再生された吸収溶液の第 2 の部分を、接触ゾーンに供給することによってリサイク

10

20

30

40

50

ルする、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 1】

段階 c) で、デカンテーション、遠心分離、濾過のうちの 1 つの分離技法が使用される、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 2】

前記吸収溶液が水相中に反応性化合物を含み、前記反応性化合物はアミン、アルカノールアミン、ポリアミン、アミノ酸、アミノ酸アルカリ塩、アミド、尿素、アルカリ金属リン酸塩、炭酸塩およびホウ酸塩からなる群から選択される、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記ガス状流出物が、天然ガス、合成ガス、燃焼排ガス、製油所ガス、クラウス法テールガス、およびバイオマス発酵ガスで構成された群から選択される、請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の分野

本発明は、吸収溶液を用いることによってガス状流出物 (gaseous effluent) を脱酸する (deacidizing) 分野に関する。

【0002】

本発明による方法により、ガス状流出物中に含有される二酸化炭素 (CO_2) や硫化水素 (H_2S) などの酸性化合物 (acid compounds) を除去することが可能になる。この方法は、天然ガス、合成ガス、または燃焼プロセスからの排ガス (fumes) を処理するために適用することができる。

【背景技術】

【0003】

発明の背景

文献FR-2,898,284は、酸性化合物を含んだ脱混合 (demixing) 吸収溶液を加熱した場合に分割する性質を有する前記吸収溶液の使用を目的とする。吸収溶液を、脱酸すべきガスに接触させる。再生中、溶液は 2 相に：即ち酸性化合物に富む画分と酸性化合物に乏しい画分とに分かれる。したがって文献FR-2,898,284は、吸収溶液の再生に必要なエネルギーを最小限に抑えるために、酸性化合物が富化された画分のみを蒸留によって再生することを目的とする。

【0004】

しかし、吸収溶液の熱再生は、この吸収溶液に含有される有機化合物の分解 (degradation) をうながす。有機化合物は、再生に必要とされる熱エネルギーを提供するリボイラを通過するときに、分解する。これは、運転条件が最も厳しいプロセスの一部である。さらに、燃焼排ガス処理の場合、たとえば火力発電所の排ガスでは、酸素の存在によって、その他の分解反応が発生する可能性がある。これらの複合効果の下、有機分解生成物および非再生性の塩は、吸収溶液中に蓄積される。この蓄積は、吸収溶液による酸性ガス吸収の性質を変化させる。その上、有機分解生成物は、表面活性を有する可能性がある。したがって、エマルジョンの形をとる相を安定化させることにより、泡立ちの問題または液-液分離の問題が課される可能性がある。これらの液-液分離の問題は、文献FR-2,898,284に記載されている方法を使用するときに、または吸収カラム (column) の後で液体炭化水素が液-液分離によって吸収溶液から除去されるガス処理の場合に生ずる可能性がある。さらに、非再生性の塩は、ユニット内の腐食およびフォーム形成の問題の原因となることが知られている。

【0005】

これらの問題を抑制するために、吸収溶液は一般に、順次または連続的な手法で、イオン交換によってまたは蒸留によって精製される。イオン交換による精製において、イオン

10

20

30

40

50

交換樹脂は、非再生性の塩を、再生可能な炭酸水素塩に交換するのに使用される。蒸留による精製の場合、水および反応性化合物は気化し、捕獲ユニット (capture unit) に送り返され、したがって弱揮発性有機分解生成物および非再生性塩は、蒸留ドラム (distillation drum) の底部に蓄積される。これらはその後、除去される。加えて、反応性化合物が弱揮発性である場合は、吸収溶液を大気圧で気化させることが困難になる可能性がある。そのときは、蒸留温度を制限するために、吸収溶液が真空 (vacuum) 蒸留によって精製されるが、これは大気圧での蒸留よりも費用がかかる。この蒸留温度の低下にも関わらず、分解は、この精製操作中に依然として生ずる可能性がある。吸収溶液の分解が速くなるほど、吸収溶液の一定の性能および溶液中の最大非再生性塩濃度を保証するために、精製操作の頻度は高くなる。これらの精製操作は、ユニットの運転コストにかなり著しい影響を及ぼす。最後に、イオン交換または蒸留による精製操作では、有機分解生成物のすべてが除去されないので、その性能が低すぎる場合には、吸収溶液のすべてを定期的に新しくすることが必要と考えられる。新しい溶媒材料の購入および分解した吸収溶液材料の除去に関連したコストは高い。

10

【発明の概要】

【0006】

本発明は、再生された吸収溶液を、2つの画分すなわち水が富化された画分および反応性化合物が富化された画分に分離することにより、吸収溶液に対して行われる操作を最適化することを目的とする。

【0007】

20

発明の概要

概略的に言えば、本発明は、硫化水素 (H_2S) および二酸化炭素 (CO_2) で構成された群の少なくとも1種の酸性化合物を含む、ガス状流出物を脱酸する方法について記述し、この方法では、以下の段階：

a) 酸性化合物が減少した (depleted in acid compounds) ガス状流出物および酸性化合物を含んだ (laden with acid compounds) 吸収溶液が得られるように、ガス状流出物を接触ゾーン内で吸収溶液に接触させる段階であって、この吸収溶液は、加熱されたときに2つの分離可能な液体画分を形成するその性質により選択されるものである段階、

b) ガス状の酸性化合物が放出されるように、また再生された吸収溶液が得られるように、酸性化合物を含んだ吸収溶液を再生ゾーン内で再生する段階、

30

c) 再生された溶液の一部を、水が富化された画分および反応性化合物が富化された画分に分離する段階を実施する段階、

d) 以下の操作：

i) 再生ゾーンまたは接触ゾーンに供給する蒸気を生成させるために、水が富化された画分の少なくとも一部を気化させる操作、

ii) 再生ゾーンまたは接触ゾーンに供給する精製された画分を生成させるために、水が富化された画分を精製する操作を実施する操作、

iii) 再生ゾーンまたは接触ゾーンに供給する精製された画分を生成させるために、反応性化合物が富化された画分を精製する操作を実施する操作

40

の少なくとも1つを実施する段階が実施される。

【0008】

本発明によれば、操作 i) は、リボイラを使用して実施することができる。

【0009】

操作 ii) のために、以下の技法の1つを実行することができる：吸着、イオン交換、蒸留。

【0010】

操作 iii) のために、以下の技法の1つを実行することができる：吸着、蒸留。

【0011】

50

操作 i) で生成した蒸気を、再生ゾーンに供給することができる。前記水が富化された画分の少なくとも一部をリボイラに供給して、前記水が富化された画分を全部もしくは部分的に気化し、その全部もしくは部分的に気化された、水が富化された画分を再生ゾーンに供給することによって、操作 i) を実施することができる。

【0012】

操作 i i) によって生成した精製された画分を、再生ゾーンに供給することができる。

【0013】

操作 i i i) によって生成した精製された画分を、再生ゾーンに供給することができる。

【0014】

操作 i) または i i) の後、水が富化された画分を、接触ゾーンまたは再生ゾーンに送ることができる。

【0015】

操作 i i i) の後、反応性化合物が富化された画分を、接触ゾーンまたは再生ゾーンに送ることができる。

【0016】

段階 b) の前に、酸性化合物を含んだ吸収溶液を加熱することができ、酸性化合物が減少した流れを吸収溶液から分離することができ、この流れを、接触ゾーンに供給することによってリサイクルすることができる。

【0017】

酸性化合物を含んだ吸収溶液は、50℃から150℃の範囲の温度に加熱することができる。

【0018】

再生した吸収溶液の第2の部分は、接触ゾーンに供給することによってリサイクルすることができる。

【0019】

段階 c) では、以下の分離技法の1つを使用することができる：デカンテーション、遠心分離、濾過。

【0020】

吸収溶液は、水相に反応性化合物を含むことができ、ここでこの反応性化合物は、アミン、アルカノールアミン、ポリアミン、アミノ酸、アミノ酸アルカリ塩、アミド、尿素、アルカリ金属リン酸塩、炭酸塩およびホウ酸塩からなる群から選択される。

【0021】

ガス状流出物は、天然ガス、合成ガス、燃焼排ガス、製油所ガス、クラウス法テールガス (Claus tail gas)、およびバイオマス発酵ガスで構成された群から選択することができる。

【0022】

分離によって、再生吸収溶液について実施される操作を最適化することが可能になる。一方では、再生された吸収溶液を2つの画分に分離することによって、好ましくは吸収溶液に対して制限された反応性化合物濃度を含有する吸収溶液の画分を、リボイラにより気化させることが可能になり、したがって、その分解が制限される。他方では、分離は、非再生性塩を除去するために処理すべき溶液の量を減少させ、したがって非再生性塩の除去に関連したコストを低下させることを可能とする。最後に、分離は、各画分ごとに特定の適切な精製を実施することにより、分解生成物の除去を可能にする。

【0023】

図面の簡単な説明

本発明のその他の特徴および利点は、添付の図を参照しながら以下の説明を読むことによって明らかにされよう。

【図面の簡単な説明】

【0024】

10

20

30

40

50

【図 1】本発明による方法の第 1 の実施形態を示す。

【図 1 b】吸収溶液組成に対する臨界脱混合温度の曲線の漸進的变化を示す。

【図 2】本発明の第 1 の実施形態の変形例を図式的に示す。

【図 3】本発明による方法のその他の実施形態を示す。

【図 4】本発明による方法のその他の実施形態を示す。

【発明を実施するための形態】

【0025】

詳細な説明

図 1 を参照すると、ライン 1 内を流通する、脱酸すべきガス状流出物は、吸収カラム C 1 内で、ライン 4 内を通して流れ込む吸収溶液に接触する。カラム C 1 は、気体／液体接触内部構造物 (gas/liquid contacting internals)、たとえば蒸留トレイ、ランダムまたは積層 (stacked) 充填体 (packing) を備える。

10

【0026】

本発明による脱酸法は、様々なガス状流出物に適用することができる。たとえばこの方法は、燃焼排ガスの脱炭酸、天然ガスまたはクラウス法テールガスの脱酸を可能にする。この方法は、合成ガス、石炭または天然ガス燃焼複合プラントでの転換ガス (conversion gas)、およびバイオマス発酵から生ずるガスに含有される、酸性化合物の除去も可能にする。

【0027】

20

カラム C 1 では、吸収溶液に可溶性塩が形成されるように、吸収溶液の反応性化合物が酸性化合物と反応する。酸性化合物が減少したガスを、C 1 からライン 2 を通して排出する。水に溶解した塩の形をとる酸性化合物が富化された吸収溶液を、C 1 からライン 3 を通して排出する。

【0028】

吸収溶液は、1 種または複数の反応性化合物を含み且つ／または酸性化合物に対して物理化学的親和性 (physico-chemical affinity) を有する、水溶液である。H₂S や CO₂ などの酸性化合物と可逆的に反応する化合物を含む吸収溶液が、選択される。本発明によれば、温度が臨界温度 (critical temperature) よりも高い場合に 2 つの分離可能な液相を形成する性質を有する酸性化合物に対して物理化学的親和性を有する反応性化合物が選択される。言い換えれば反応性化合物は、その温度が臨界脱混合温度 (critical demixing temperature)、即ち温度閾値 (temperature threshold) を超えたときに、吸収溶液が 2 つの液相を形成するように選択される。本発明による方法で使用される吸収溶液の組成については、後に詳述する。

30

【0029】

次いで吸収溶液を、熱交換器 E 1 に送る。この溶液は、より高い温度で、ライン 5 を通して熱交換器から離れる。

【0030】

E 1 からの吸収溶液を、ライン 5 を通してカラム 2 に送り込み、そこで、蒸留または酸性化合物のスチーミング (steaming)、一般にストリップングと呼ばれる操作、によって再生する。カラム C 2 は、リボイラ R 1 および気体／液体接触内部構造物を備える。C 2 では、リボイラ R 1 によって発生し且つ C 2 の底部に供給された水蒸気に、吸収溶液を接触させる。C 2 では、水蒸気との接触の作用の下、酸性化合物を、吸収溶液の反応性化合物から分離する。酸性化合物をガス状で放出し、C 2 からライン 7 を通して排出する。酸性化合物に富む水蒸気の流れ 7 を、E 3 内で冷却することによって部分的に凝縮し、凝縮物を、還流として C 2 の頂部に送る。

40

【0031】

C 2 の底部で収集される再生された吸収溶液の一部を、ライン 6 を通して排出し、再びカラム C 1 に供給する。カラム C 2 の底部で収集された吸収溶液の冷却によって放出され

50

た熱は、再生される様々な流れを加熱するために回収することができる。たとえば図1を参照すると、ライン6内を流通する吸収溶液は、熱交器E1において、ライン3内を流通する酸性化合物を含んだ吸収溶液を加熱させる。次いでこの溶液を、熱交換器E2によって、カラムC1の操作温度に冷却し、次いでライン4を通してC1に供給する。

【0032】

本発明によれば、吸収溶液の別の部分を、ライン8を通してカラムC2の底部から抜き出し、分離ドラムB1に供給する。吸収溶液は、この吸収溶液が2つの画分すなわち反応性化合物に富む画分と水に富む画分とに分かれる臨界温度よりも、高い温度にある。装置B1では、吸収溶液は、デカンテーション、遠心分離、または濾過によって分離することができる。B1は、水に富む画分を、反応性化合物に富む画分から分離させる。B1での分離操作は、前記分離段階が促進されるように、C2の圧力とは異なる圧力で任意選択で実施することができる。図1bは、脱混合現象を説明する。

10

【0033】

図1bは、酸性化合物を吸収していないTMHDAの水溶液からなる吸収溶液に関する、反応性化合物TMHDA(N, N, N', N'-テトラメチルヘキサン-1, 6-ジアミン)の濃度[C]の関数としての、臨界脱混合温度Tの漸進的変化の例を示す。領域Dは、吸収溶液が2相溶液となる温度および濃度条件を示す。高温では、包括的(global)反応性化合物濃度[C₀]の吸収溶液が2相溶液(ゾーンD)であり、2相に、即ち反応性化合物に乏しい相(反応性化合物濃度[C₁])と反応性化合物に富む相(反応性化合物濃度[C₂])とに分かれる。領域Mは、吸収溶液が単相の溶液となる温度および濃度条件を示す。

20

【0034】

本発明によれば、水に富む画分は、ライン8bを通してB1から排出され、全部または部分的に気化させるためリボイラR1に供給される。R1での気化は、加熱により実施される。R1によって生成された全部または部分的に気化した流れは、吸収溶液の熱再生を実施するために、ライン9を通してカラムC2の底部に送られる。

【0035】

R1での再沸騰操作に、水に富む画分8bのみ送ることにより、リボイラR1の高温ゾーンで反応性化合物の分解を減少させることが可能になる。

【0036】

反応性化合物が富化された第2の液体画分は、B1からライン10を通して排出され、ライン6内を流通する吸収溶液の流れと混合される。

30

【0037】

吸収溶液の反応性化合物の性質は、処理すべき(1種または複数の)酸性化合物との可逆的化学反应を可能にするために処理すべき(1種または複数の)酸性化合物の性質に応じて選択することができる。

【0038】

反応性化合物は、非限定的な例として、(第1級、第2級、第3級、環状または非環状、芳香族または非芳香族、飽和または不飽和)アミン、アルカノールアミン、ポリアミン、アミノ酸、アミノ酸アルカリ塩、アミド、尿素、アルカリ金属リン酸塩、炭酸塩またはホウ酸塩とすることができる。

40

【0039】

たとえば、以下の反応性化合物：一般にTMHDAと呼ばれるN, N, N', N'-テトラメチルヘキサン-1, 6-ジアミンを使用することができる。

【0040】

反応性化合物は、様々な濃度、たとえば水溶液中で10重量%から90重量%、好ましくは15重量%から60重量%、より好ましくは20重量%から50重量%の範囲の濃度にするすることができる。

【0041】

吸収溶液は、10重量%から90重量%の間の水を含有することができる。

50

【0042】

ある実施形態では、吸収溶液の反応性化合物を、活性化剤 (a c t i v a t o r) として作用するように少なくとも一つの第1級または第2級アミン官能基を含有する、別のアミンと混合することができる。吸収溶液は、活性化剤を最大で20重量%、好ましくは15重量%未満、より好ましくは10重量%未満の濃度で含有することができる。

【0043】

このタイプの配合は、産業排ガス中のCO₂捕獲、または所望の仕様を上回るCO₂を含有する天然ガスの処理の場合に、特に興味深い。実際、このタイプの用途では、装置のサイズを小さくするためにCO₂捕獲反応速度 (k i n e t i c s) を増大させることが望まれる。

10

【0044】

活性化剤として使用することができる化合物の非網羅的リストを、以下に示す：

- ー モノエタノールアミン、
- ー アミノエチルエタノールアミン、
- ー ジグリコールアミン、
- ー ピペラジン、
- ー N-(2-ヒドロキシエチル) ピペラジン、
- ー N-(2-アミノエチル) ピペラジン、
- ー N-メチルピペラジン、
- ー N-エチルピペラジン、
- ー N-プロピルピペラジン、
- ー 1, 6-ヘキサンジアミン、
- ー 1, 1, 9, 9-テトラメチルジプロピレントリアミン、
- ー モルホリン、
- ー ピペリジン、
- ー 3-(メチルアミノ) プロピルアミン、
- ー N-メチルベンジルアミン。

20

【0045】

ある実施形態では、吸収溶液、特にN, N, N', N'-テトラメチルヘキサン-1, 6-ジアミンをベースにした吸収溶液は、他の有機化合物を含有することもできる。したがって本発明による吸収溶液は、酸性化合物に対して反応性ではなく（一般に、「物理溶媒」と呼ぶ）ガス状流出物の少なくとも1種または複数の酸性化合物の溶解度を増大させる、有機化合物を含有することができる。たとえば吸収溶液は、アルコール、グリコールエーテル、ラクタム、N-アルキル化ピロリドン、N-アルキル化ピペリドン、シクロテトラメチレンスルホン、N-アルキルホルムアミド、N-アルキルアセトアミド、エーテルケトン、またはアルキルホスフェート、およびこれらの誘導体などの物理溶媒を5重量%から50重量%の間で含むことができる。非限定的な例として、メタノール、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、スルホラン、またはN-ホルミルモルホリンとすることができる。

30

【0046】

ある実施形態では、吸収溶液、特にN, N, N', N'-テトラメチルヘキサン-1, 6-ジアミンをベースにした吸収溶液は、有機または無機酸を含むこともできる。使用することができる酸性化合物の非網羅的リストを、以下に示す：

40

- ー ギ酸
- ー シュウ酸
- ー 酢酸
- ー プロパン酸
- ー ブタン酸
- ー アミノ酸（グリシン、タウリンなど）
- ー リン酸

50

- － 亜リン酸
- － ピロリン酸
- － 硫酸
- － 亜硫酸
- － 亜硝酸
- － 塩酸。

【0047】

図1に図式的に示されるプロセスは、図2に示されるように、カラムC2の上流で吸収溶液の分離段階を実施することによって、補うことができる。図1の場合と同一の図2の参照番号は、同じ要素を示す。

10

【0048】

図2を参照すると、C1の底部で得られた酸性化合物を含んだ吸収溶液は、E4およびE1で加熱される。この溶液は、より高い温度でライン14を通してE1から離れる。交換器E1で、酸性化合物を含んだ吸収溶液は、この酸性化合物を含んだ溶液が2つの分離可能な液相を形成する臨界温度よりも高い温度に加熱される。たとえば、酸性化合物を含んだ吸収溶液は、50℃から150℃、好ましくは70℃から120℃の範囲の温度に加熱される。したがって、ライン14内を流通する流体は、2つの分離可能な液相：酸性化合物に富む相と酸性化合物に乏しい相とからなる。さらに、温度上昇の影響の下、酸性化合物の一部はガスの形で放出される。ライン14内を流通する流体の3つの相は、分離ドラムBS1内で分離する。たとえば2つの液相は、デカンテーション、遠心分離、または濾過によってBS1で分離される。BS1の頂部のガス画分は、ライン15を通して取り出され、場合により流れ7と混合される。酸性化合物が富化された、即ち酸性化合物と反応した活性化合物が富化された、第1の液体画分は、ライン5を通して再生カラムC2に送られる。酸性化合物が減少した、即ち未反応活性化合物が富化された、第2の液体画分は、ライン16を通してBS1から排出され、E4で冷却される。図2を参照すると、液体画分16は、ライン4内を流通する吸収溶液部分と混合されながら、カラムC1に供給される。

20

【0049】

図1のプロセスは、ユニットP1およびP2で実施される精製操作によって補うことができる。図1の場合と同一な図3の参照番号は、同じ要素を示す。

30

【0050】

ライン8bを通してB1から流入する吸収溶液の、水に富む画分は、反応性化合物が減少した画分の特定の精製を行うために、ライン11を通して精製ユニットP1に供給することもできる。様々な精製技法を、ユニットP1で実行することができる。

【0051】

たとえば、ユニットP1で実施される精製プロセスは、たとえば活性炭が充填されたカラムにおける、水相に可溶な有機分解生成物の吸着による除去とすることができる。この実施形態では、吸収溶液のすべてが精製ユニットに共有される場合には効率的ではなくなる可能性がある、精製が行われる。実際、分解生成物よりも高い濃度の反応性化合物の吸着が、特権的となる（privileged）可能性がある。

40

【0052】

たとえば、ユニットP1での精製プロセスは、たとえば陰イオン交換樹脂が充填されたカラムにおける、非再生性塩を除去するためのイオン交換技法とすることができる。非再生性塩は、イオン交換によって、再生可能な炭酸水素塩に転換される。この実施形態では、処理すべき溶媒の流量が減少し、したがって装置のサイズおよび関連する操作コストが削減される。実際、非再生性塩は、水に富む画分中で濃度が高くなり、その結果、この精製段階中で、吸収溶液の限られた画分のみ処理することが可能になる。

【0053】

精製ユニットP1は、非再生性塩と、水に富む相に可溶な弱揮発性分解生成物とを除去するための蒸留カラムとすることもできる。流れ17を通しての強塩基、たとえばソーダ

50

またはカリの添加は、アミン塩を中和するために任意選択で行うことができる。この実施形態では、水に富む画分に低濃度で存在する反応性化合物の熱分解反応が、制限される。その上、低い反応性化合物濃度は、低温精製を実行するのに一般に使用される真空蒸留なしで済ますことも可能にする。最後に、処理すべき溶媒の流量は減少し、したがって装置のサイズが小さくなる。

【0054】

P1で精製された水に富む画分は、ライン13、次いで9を通してC2に供給され、一方、分離された生成物は、ライン12を通してこのプロセスから排出される。あるいは、P1で精製された水に富む画分は、P1での精製操作が低温で実施される場合にはC1に供給されるように、ライン4内を流通する流れと任意選択で混合することができる。

10

【0055】

ライン10を通してB1から流入する反応性化合物に富む吸収溶液画分は、反応性化合物が富化された画分の特定の精製を実行するために、流れ18を通して精製ユニットP2に全部または部分的に供給することができる。様々な精製技法を、ユニットP2で使用する

【0056】

たとえば精製プロセスP2は、たとえば活性炭、ゼオライト、活性化されまたは活性化されていない、アルミナ、土 (earths) (たとえばクレイ)、シリカなどが充填されたカラムを通した流れ18の通過による、反応性化合物に富む相に可溶な有機分解生成物の吸着による除去とすることができる。この実施形態では、吸収溶液のすべてが精製ユニットに供給される場合には効率的ではないと考えられる精製が、実施される。たとえばゼオライトの場合、分解生成物よりも極性が高くより高い濃度で存在する水分子の吸着が、特権的となる可能性がある。このように精製された反応性化合物に富む画分は、ライン19を通してC2に再び供給される。

20

【0057】

あるいは、精製ユニットP2は、たとえば反応性化合物蒸留カラムとすることができる。反応性化合物の揮発性に応じて、この蒸留は、真空下でまたは大気圧で実施することができる。反応性化合物に対応する蒸留留分は、ライン19を通して再びC2に供給され、一方、より揮発性があるまたより揮発性がない生成物は、ライン20を通してプロセスから排出される。

30

【0058】

図3に図式的に示されるプロセスで、ユニットP1は、ユニットP2を操作することなく操作することができ、またはユニットP2は、ユニットP1を操作することなく操作することができ、またはユニットP1およびP2は、同時に操作することができる。

【0059】

本発明の変形例について、図4を参照しながら記述する。図3の場合と同一な図4の参照番号は、同じ要素を示す。図4のプロセスで、カラムC1およびC2の操作は、図3の場合と同様である。一方、図4のプロセスの変形部分は、カラムC2のリボイラと、精製ユニットP1およびP2とにある。

【0060】

ライン8を通してC2の底部で排出された吸収溶液の一部は、分離装置B1に供給される。ライン8dを通してC2の底部で排出された吸収溶液の別の一部は、吸収溶液の再生が実行されるように、リボイラR1内で加熱される。R1内で気化させた流れは、ライン26を通してC2に供給される。C2での熱再生の後、吸収溶液は、この吸収溶液が2つの画分：反応性化合物に富む画分と水に富む画分とに分割される臨界温度よりも高い温度にある。

40

【0061】

非再生性塩は、水に富む画分中で濃度が高くなる。その上、流れ21を通した強塩基、たとえばソーダまたはカリの注入によって、塩の形で水に富む相に捕捉された反応性化合物の画分の、B1での放出および分離が可能になる。B1で中和された塩を含有する水性

50

画分は、ライン 2 3 を通して精製ユニット P 1 に送られる。図 4 のユニット P 1 で実行される精製技法は、図 3 のユニット P 1 を参照しながら記述されたものと同一である。図 4 を参照すると、P 1 で精製された流れは、ライン 2 5、次いで 2 6 を通してカラム C 2 の底部に送られ、非再生性塩またはその他の分解生成物は、ライン 2 4 を通して P 1 から排出される。あるいは、P 1 で精製された流れは、ライン 2 5 を通してカラム C 1 に供給することができる。

【0062】

反応性化合物に富む画分は、流れ 2 7 を通して精製ユニット P 2 に送られる。図 4 のユニット P 2 で実行される精製技法は、図 3 のユニット P 2 を参照しながら記述されたものと同一である。図 4 を参照すると、次いで反応性化合物に富む精製画分は、ライン 2 9 を通して C 2 に送り返され、分離された分解生成物は、ライン 2 8 を通して排出される。あるいは、ライン 2 9 を通して P 2 から排出された、反応性化合物に富む精製画分を、C 1 に供給することができる。

10

【0063】

図 4 を参照しながら記述されたプロセスで、ユニット P 1 および P 2 は、同時に使用することができる。あるいは、ユニット P 1 は、ユニット P 2 を動作させずに、使用することができる。この場合、ライン 2 7 内を流通する流れは、ライン 6 を介して吸収カラム C 1 に直接注入することができる。あるいは、ユニット P 2 は、ユニット P 1 を動作させずに、使用することができる。この場合、流れ 2 3 は、リボイラ R 1 内にもしくはカラム C 2 の底部に直接、またはカラム C 1 にライン 6 を介して注入することができる。

20

【0064】

B 1 での分離操作は、当該分離段階が促進されるように、C 2 の圧力とは異なる圧力で任意選択で行うことができる。

【0065】

図 3 および 4 で図式的に示されるプロセスは、図 2 のドラム B S 1 で示されるように、カラム C 2 の上流で吸収溶液分離段階を実施することによって補うことができる。

【0066】

本発明による方法およびその利点を、以下の操作例によって例示する。

【0067】

提供される例は、50 重量% TMHDA 水溶液を使用する、図 4 に関して記述されたプロセスに関する。ここでは、CO₂ 捕獲ユニットで形成される非再生性塩の除去という視点に立つ。後者はプロトン化アミンの、主にギ酸イオン、そしてより少量のグリコール酸イオン、シュウ酸イオン、酢酸イオン、またはプロピオン酸イオンである。ここでは、以後、ギ酸イオンについてのみ考える。溶液中のプロトン化アミンギ酸塩 (protonated amine formate) の濃度が 1.5 重量% に到達する場合、精製操作は、泡立ちまたは腐食の問題を抑制するために、仮説上は必要と考えられる。カラム C 2 の底部では、吸収溶液は、その温度が臨界温度よりも高いので、2 相溶液である。したがって 2 つの画分を、デカンタ B 1 で分離することができる。2 つの画分の組成を、デカンタ B 1 の温度が約 90 °C である場合について、以下の表に示す。

30

【0068】

40

【表 1】

表 1

	反応性化合物に富む画分	水に富む画分
遊離TMHDA	87.6重量%	1重量%
水	12.4重量%	95.7重量%
プロトン化アミンギ酸塩	0重量%	3.3重量%
ギ酸ナトリウム	0重量%	0重量%

10

【0069】

分離装置 B 1 では、たとえばプロトン化アミンとナトリウム陽イオンとを交換するために、ソーダを流れ 2 1 から供給することができる。ギ酸イオンに対して 1 当量の割合でソーダを添加した後、2 相の組成物は、デカンタ B 1 の温度が約 90℃である場合に以下の表の通り得られる。

【0070】

【表 2】

表 2

	反応性化合物に富む相	水に富む相
遊離TMHDA	87.8重量%	1重量%
水	12.2重量%	97.3重量%
プロトン化アミンギ酸塩	0重量%	0重量%
ギ酸ナトリウム	0重量%	1.7重量%

20

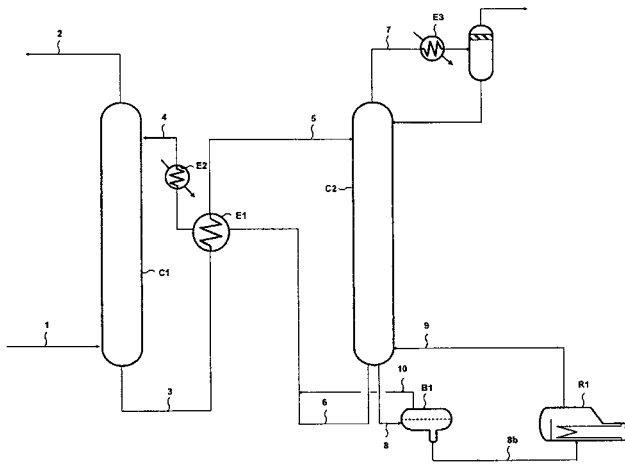
【0071】

水に富む相は吸収溶液の約 45 重量%に相当するのに対し、反応性化合物に富む相は吸収溶液の約 55 重量%に相当する。後者はギ酸イオンを含有していないので、ライン 27 を通して精製へと任意選択で送ることができる。次いでライン 29 を通して吸収カラム C 2 の底部に送ることができる。ギ酸ナトリウムのイオンを含有する水に富む相は、流れ 23 を通して蒸留ユニットに送ることができる。上流で、B 1 において実行された液-液分離を考慮すると、蒸留装置は、吸収溶液のすべてが蒸留へと送られる参照の場合に比べて約半分の小ささである。その上、気化すべき溶液の流量は二分され、その結果、この精製段階に関連するエネルギー消費が減少する。さらに、気化すべき溶液は、非常に少ない割合のアミンしか含有せず：したがって、吸収溶液のすべてが蒸留へと送られた場合に必要となった可能性がある（アミンは、溶液の 50 重量%に相当し、その標準沸騰温度（standard boiling temperature）は 210℃である。）真空蒸留を、実施する必要がない。最後に、この精製段階でのアミンの分解は、蒸留される水相での低いアミン濃度（1 重量%アミン）を考えると抑制される。

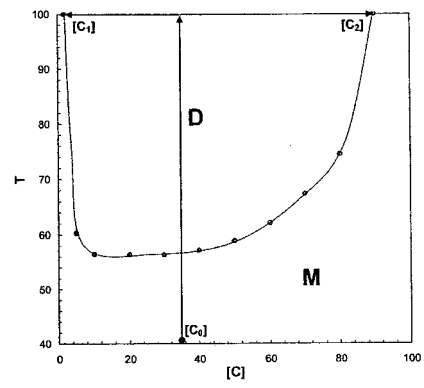
30

40

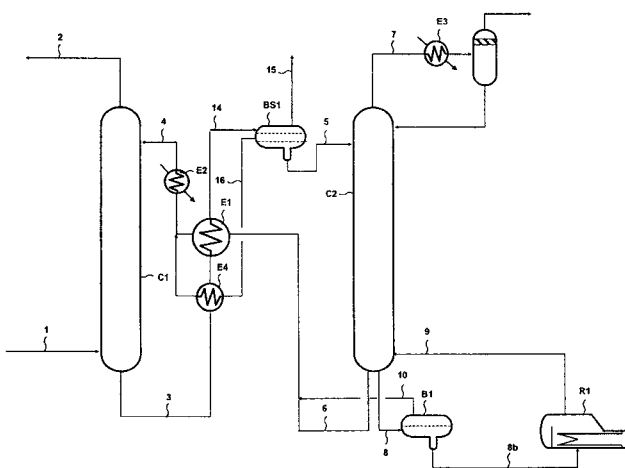
【図 1】



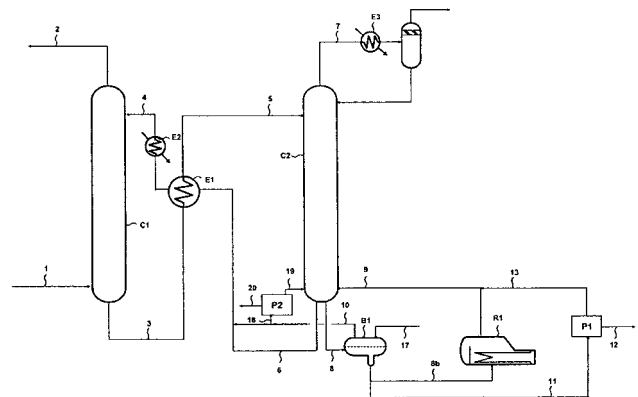
【図 1 b】



【図 2】



【図 3】



[illegible]

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
B 0 1 D	53/40	(2006.01)	B 0 1 D 53/14 1 0 2
C 0 2 F	1/42	(2006.01)	B 0 1 D 53/14 1 0 3
C 1 0 L	3/10	(2006.01)	B 0 1 D 53/34 1 1 8 A
C 1 0 K	1/12	(2006.01)	C 0 2 F 1/42 Z
C 1 0 K	1/14	(2006.01)	C 1 0 L 3/00 B
			C 1 0 K 1/12
			C 1 0 K 1/14

(72)発明者 マルク ジャクアン

フランス国 6 9 0 0 2 リヨン ル オーグスト コーント 4 9

Fターム(参考) 4D002 AA03 AA09 AB01 AC10 BA02 CA07 DA01 DA16 DA18 DA57
 EA07 EA08 EA13 HA08
 4D020 AA03 AA04 BA01 BA09 BA11 BA16 BB03 BC01 BC06 CA05
 CC09 CC12
 4D025 AA01 AB05 BA13 BB01
 4D624 AA01 AB04 BA02 BA06 BA07 BA13 BA14 BC01
 4H060 AA01 BB23 DD02 DD12 FF04 FF13

【外国語明細書】

**Title: GAS DEACIDIZING METHOD USING AN ABSORBENT SOLUTION
WITH VAPORIZATION AND/OR PURIFICATION OF A FRACTION OF THE
REGENERATED ABSORBENT SOLUTION**

FIELD OF THE INVENTION

The present invention relates to the field of deacidizing a gaseous effluent by means of an absorbent solution.

The method according to the invention allows to remove acid compounds such as carbon dioxide (CO_2) and hydrogen sulfide (H_2S) contained in a gaseous effluent. It can be applied for treating a natural gas, a synthesis gas or fumes from a combustion process.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Document FR-2,898,284 aims to use a demixing absorbent solution having the property of splitting up when said absorbent solution laden with acid compounds is heated. The absorbent solution is contacted with the gas to be deacidized. During regeneration, the solution divides into two phases: a fraction rich in acid compounds and a fraction poor in acid compounds. Thus, document FR-2,898,284 aims to regenerate by distillation only the fraction that is enriched in acid compounds in order to minimize the energy required for regeneration of the absorbent solution.

However, thermal regeneration of the absorbent solution favours degradation of the organic compounds contained in the absorbent solution. The organic compounds degrade upon passage through the reboiler that provides the thermal energy required for regeneration. It is the part of the process where the operating conditions are the severest. Furthermore, in the case of combustion fumes treatment, for example thermal power plant fumes, the presence of oxygen can generate other degradation reactions. Under

these combined effects, organic degradation products and non-regeneratable salts accumulate within the absorbent solution. This accumulation alters the property of acid gas absorption by the absorbent solution. Besides, the organic degradation products can have a surface-active nature. Thus, they can pose foaming problems, or liquid-liquid separation problems by stabilizing the phases in form of an emulsion. These liquid-liquid separation problems can be encountered when using the method described in document FR-2,898,284 or in the case of gas treatment where the liquid hydrocarbons are eliminated from the absorbent solution by liquid-liquid separation, after the absorption column. Furthermore, non-regeneratable salts are known to be responsible for corrosion and foaming problems within the units.

In order to limit these problems, the absorbent solution is generally purified by ion exchange or by distillation, in a sequential or continuous manner. Within the context of purification through ion exchange, ion-exchange resins are used to replace the non-regeneratable salts by hydrogenocarbonates that are regeneratable. In the case of purification by distillation, the water and the reactive compounds are vaporized and sent back to the capture unit, thus allowing the weakly volatile organic degradation products and the non-regeneratable salts to accumulate in the bottom of the distillation drum. They are thereafter eliminated. Besides, when the reactive compounds are weakly volatile, it may be difficult to vaporize the absorbent solution at atmospheric pressure. The absorbent solution is then subjected to purification by vacuum distillation, which is more expensive than distillation at atmospheric pressure, in order to limit the distillation temperature. Despite this distillation temperature

decrease, degradations still may occur during this purification operation. The faster the degradation of the absorbent solution, the higher the frequency of the purification operations to guarantee constant performances of the absorbent solution, and maximum non-regeneratable salt concentration in the solution. These purification operations have a quite significant impact on the operating costs of the unit. Finally, since the purification operations through ion exchange or distillation do not allow to remove all of the organic degradation products, it may be necessary to periodically renew all of the absorbent solution when its performances are too low. The costs associated with the purchase of a new solvent feed and with the elimination of the degraded absorbent solution feed are high.

The present invention aims to optimize the operations performed on the absorbent solution by carrying out separation of the regenerated absorbent solution into two fractions: a fraction enriched in water and a fraction enriched in reactive compounds.

SUMMARY OF THE INVENTION

In general terms, the invention describes a method of deacidizing a gaseous effluent comprising at least one acid compound of the group made up of hydrogen sulfide (H_2S) and carbon dioxide (CO_2), wherein the following stages are carried out:

- a) contacting the gaseous effluent with an absorbent solution in a contacting zone so as to obtain a gaseous effluent depleted in acid compounds and an absorbent solution laden with acid compounds, the

absorbent solution being selected for its property of forming two separable liquid fractions when it is heated,

- b) regenerating the absorbent solution laden with acid compounds in a regeneration zone so as to release the acid compounds in gaseous form and to obtain a regenerated absorbent solution,
- c) carrying out a stage of separation of a portion of the regenerated solution into a fraction enriched in water and a fraction enriched in reactive compounds,

d) carrying out at least one of the following operations:

- i) vaporizing at least part of the water-enriched fraction so as to produce a vapour that is fed into the regeneration zone,

(or contacting zone)

- ii) carrying out an operation of purification of the water-enriched fraction so as to produce a purified fraction that is fed into the regeneration zone,

(or contacting zone)

- iii) carrying out an operation of purification of the fraction enriched in reactive compounds so as to produce a purified fraction that is fed into the regeneration zone.

(or contacting zone)

According to the invention, operation i) can be carried out using a reboiler.

One of the following techniques can be implemented for operation ii):
adsorption, ion exchange, distillation.

One of the following techniques can be implemented for operation iii):
adsorption, distillation.

The vapour produced in operation i) may be fed into regeneration zone.

Operation i) may be carried out by feeding at least a part of the water-enriched fraction into the reboiler to entirely or partly vaporizing the water-enriched fraction, and feeding the entirely or partly vaporized water-enriched fraction into regeneration zone.

The purified fraction produced by operation ii) may be fed into regeneration zone.

The purified fraction produced by operation iii) may be fed into regeneration zone.

After operation i) or ii), the water-enriched fraction can be sent to the contacting zone or to the regeneration zone.

After operation iii), the fraction enriched in reactive compounds can be sent to the contacting zone or to the regeneration zone.

Prior to stage b), the absorbent solution laden with acid compounds can be heated, a stream depleted in acid compounds can be separated from the absorbent solution and this stream can be recycled by feeding it into the contacting zone.

The absorbent solution laden with acid compounds can be heated to a temperature ranging between 50°C and 150°C.

A second portion of the regenerated absorbent solution can be recycled by feeding it into the contacting zone.

In stage c), one of the following separation techniques can be used: decantation, centrifugation, filtration.

The absorbent solution can comprise a reactive compound in aqueous phase, the reactive compound being selected from the group consisting of: amines, alkanolamines, polyamines, amino-acids, amino-acid alkaline salts, amides, ureas, alkali metal phosphates, carbonates and borates.

The gaseous effluent can be selected from the group made up of natural gas, synthesis gas, combustion fumes, refinery gas, Claus tail gas and biomass fermentation gas.

Separation allows to optimize the operations carried out on the regenerated absorbent solution. On the one hand, separation of the regenerated absorbent solution into two fractions allows to carry out vaporization by the reboiler of a fraction of the absorbent solution, preferably containing a limited reactive compound concentration in relation to the absorbent solution, thus limiting their degradation. On the other hand, separation allows to reduce the amount of solution to be treated in order to remove the non-regeneratable salts and thus to reduce the costs linked with the elimination of the non-regeneratable salts. Finally, separation allows to eliminate the degradation products by carrying out a specific and suitable purification for each fraction.

BRIEF DESCRIPTION OF THE FIGURES

Other features and advantages of the invention will be clear from reading the description hereafter, with reference to the accompanying figures wherein:

- Figure 1 shows a first embodiment of the method according to the invention,
- Figure 1b shows the evolution of the critical demixing temperature versus absorbent solution composition curve,
- Figure 2 diagrammatically shows a variant of the first embodiment of the invention,
- Figures 3 and 4 show other embodiments of the method according to the invention.

DETAILED DESCRIPTION

With reference to Figure 1, the gaseous effluent to be deacidized circulating in line 1 is contacted in absorption column C1 with the absorbent solution flowing in through line 4. Column C1 is equipped with gas/liquid contacting internals, for example distillation trays, a random or a stacked packing.

The deacidizing method according to the invention can be applied to various gaseous effluents. For example, the method allows to decarbonate combustion fumes, to deacidize natural gas or a Claus tail gas. The method also allows to remove the acid compounds contained in synthesis gas, in conversion gas in integrated coal or natural gas combustion plants, and in the gas resulting from biomass fermentation.

In column C1, the reactive compounds of the absorbent solution react with the acid compounds so as to form a salt soluble in the solution. The gas depleted in acid compounds is discharged from C1 through line 2. The absorbent solution enriched in acid compounds, in form of salts dissolved in water, is discharged from C1 through line 3.

The absorbent solution is an aqueous solution comprising one or more reactive compounds and/or having a physico-chemical affinity with acid compounds. An absorbent solution comprising compounds that react in a reversible manner with acid compounds such as H_2S and CO_2 is selected. According to the invention, one selects reactive compounds having a physico-chemical affinity with the acid compounds having the property of forming two

separable liquid phases when the temperature is above a critical temperature. In other words, the reactive compounds are selected in such a way that the absorbent solution forms two liquid phases when its temperature exceeds a critical demixing temperature, i.e. a temperature threshold. The composition of the absorbent solution used in the method according to the invention is detailed hereafter.

The absorbent solution is then sent to heat exchanger E1. It leaves the exchanger at a higher temperature through line 5.

The absorbent solution from E1 is fed through line 5 into column C2 to be regenerated by distillation or steaming of the acid compounds, an operation commonly referred to as stripping. Column C2 is equipped with a reboiler R1 and with gas/liquid contacting internals. In C2, the absorbent solution is contacted with steam that is generated by reboiler R1 and fed to the bottom of C2. In C2, under the effect of contacting with steam, the acid compounds are separated from the reactive compounds of the absorbent solution. The acid compounds are released in gaseous form and discharged from C2 through line 7. Steam stream 7 rich in acid compounds is partly condensed by cooling in E3 and the condensates are sent to the top of C2 as reflux.

Part of the regenerated absorbent solution collected in the bottom of C2 is discharged through line 6 and again fed into column C1. The heat released through cooling of the absorbent solution collected in the bottom of column C2 can be recovered for heating various streams to be regenerated. For example, with reference to Figure 1, the absorbent solution circulating in line 6 allows to heat, in heat exchanger E1, the absorbent solution laden with acid

compounds circulating in line 3. This solution is then cooled by exchanger E2 to the operating temperature of column C1, then it is fed into C1 through line 4.

According to the invention, another part of the absorbent solution is withdrawn from the bottom of column C2 through line 8 and fed into separation drum B1. The absorbent solution is at a higher temperature than the critical temperature at which the absorbent solution divides into two fractions: a fraction rich in reactive compounds and a fraction rich in water. In device B1, the absorbent solution can be separated by decantation, centrifugation or filtration. B1 allows to separate the water-rich fraction from the fraction rich in reactive compounds. The separation operation in B1 can optionally be carried out at a different pressure than the pressure in C2 so as to facilitate said separation stage. Figure 1b illustrates the demixing phenomenon.

Figure 1b shows an example of evolution of the critical demixing temperature T as a function of the concentration (C) in reactive compound TMHDA (N,N,N',N'-Tetramethylhexane-1,6-diamine) for an absorbent solution consisting of TMHDA in aqueous solution, that has absorbed no acid compounds. Domain D indicates the temperature and concentration conditions for which the absorbent solution is a two-phase solution. At high temperature, the absorbent solution of global reactive compound concentration (C_0) is a two-phase solution (zone D) and it divides into two phases, one poor in reactive compounds (reactive compound concentration (C_1)) and the other rich in reactive compounds (reactive compound concentration (C_2)). Domain M indicates the temperature and concentration conditions for which the absorbent solution is a single-phase solution.

According to the invention, the water-rich fraction is discharged from B1 through line 8b and fed into reboiler R1 in order to be entirely or partly vaporized. Vaporization in R1 is carried out through heating. The entirely or partly vaporized stream produced by R1 is sent through line 9 to the bottom of column C2 to carry out thermal regeneration of the absorbent solution.

Sending only the water-rich fraction 8b to the reboiling operation in R1 allows to reduce the degradation of the reactive compounds in the hot zone of reboiler R1.

The second liquid fraction enriched in reactive compounds is discharged from B1 through line 10 and mixed with the absorbent solution stream circulating in line 6.

The nature of the reactive compounds of the absorbent solution can be selected depending on the nature of the acid compound(s) to be treated to allow a reversible chemical reaction with the acid compound(s) to be treated.

The reactive compounds can be, by way of non limitative example, (primary, secondary, tertiary, cyclic or not, aromatic or not, saturated or not) amines, alkanolamines, polyamines, amino-acids, amino-acid alkaline salts, amides, ureas, alkali metal phosphates, carbonates or borates.

For example, the following reactive compound can be used: N,N,N',N'-Tetramethylhexane-1,6-diamine, commonly referred to as TMHDA.

The reactive compounds can be in variable concentration, for example ranging between 10 wt. % and 90 wt. %, preferably between 15 wt. % and 60 wt. %, more preferably between 20 wt. % and 50 wt. %, in the aqueous solution.

The absorbent solution can contain between 10 wt. % and 90 wt. % of water.

In an embodiment, the reactive compounds of the absorbent solution can be mixed with another amine, containing at least one primary or secondary amine function so as to act as an activator. The absorbent solution can contain activator up to a concentration of 20 wt. %, preferably less than 15 wt. % and more preferably less than 10 wt. %.

This type of formulation is particularly interesting in the case of CO₂ capture in industrial fumes, or treatment of natural gas containing CO₂ above the desired specification. In fact, for this type of application, one wants to increase the CO₂ capture kinetics in order to reduce the size of the equipments.

A non-exhaustive list of compounds that can be used as activators is given below:

- MonoEthanolAmine,
- AminoEthylEthanolAmine,
- DiGlycolAmine,
- Piperazine,
- N-(2-HydroxyEthyl)Piperazine,
- N-(2-AminoEthyl)Piperazine,
- N-MethylPiperazine,
- N-EthylPiperazine,
- N-PropylPiperazine,
- 1,6-HexaneDiAmine,
- 1,1,9,9-TetraMethylDiPropyleneTriamine,
- Morpholine,
- Piperidine,
- 3-(MetylAmino)PropylAmine,

- N-MethylBenzylAmine.

In an embodiment, the absorbent solution, in particular an absorbent solution based on N,N,N',N'-Tetramethylhexane-1,6-diamine, can also contain other organic compounds. Thus, the absorbent solution according to the invention can contain organic compounds that are not reactive towards acid compounds (commonly referred to as "physical solvent") and that allow to increase the solubility of at least one or more acid compounds of the gaseous effluent. For example, the absorbent solution can comprise between 5 wt. % and 50 wt. % of physical solvent such as alcohols, glycol ethers, lactames, N-alkylated pyrrolidones, N-alkylated piperidones, cyclotetramethylenesulfones, N-alkylformamides, N-alkylacetamides, ether-ketones or alkyl phosphates and derivatives thereof. By way of non limitative example, it can be methanol, tetraethyleneglycoldimethylether, sulfolane or N-formyl morpholine.

In an embodiment, the absorbent solution, in particular an absorbent solution based on N,N,N',N'-Tetramethylhexane-1,6-diamine, can also comprise an organic or inorganic acid. A non-exhaustive list of acid compounds that can be used is given below:

- formic acid
- oxalic acid
- acetic acid
- propanoic acid
- butanoic acid
- amino-acid (Glycine, Taurine, etc.)
- phosphoric acid
- phosphorous acid
- pyrophosphoric acid
- sulfuric acid

- sulfurous acid
- nitrous acid
- hydrochloric acid.

The process diagrammatically shown in Figure 1 can be complemented by carrying out an absorbent solution separation stage upstream from column C2, as shown in Figure 2. The reference numbers of Figure 2 identical to those of Figure 1 designate the same elements.

With reference to Figure 2, the absorbent solution laden with acid compounds obtained at the bottom of C1 is heated in E4 and E1. It leaves E1 through line 14 at a higher temperature. In exchanger E1, the absorbent solution laden with acid compounds is heated to a higher temperature than the critical temperature at which the solution laden with acid compounds forms two separable liquid phases. For example, the absorbent solution laden with acid compounds is heated to a temperature ranging between 50°C and 150°C, preferably between 70°C and 120°C. Thus, the fluid circulating in line 14 consists of two separable liquid phases: a phase rich in acid compounds and a phase poor in acid compounds. Furthermore, under the effect of the temperature rise, part of the acid compounds is released in gas form. The three phases of the fluid circulating in line 14 are separated in separation drum BS1. For example, the two liquid phases are separated in BS1 by decantation, centrifugation or filtration. The gas fraction at the top of BS1 is extracted through line 15 and possibly mixed with stream 7. The first liquid fraction enriched in acid compounds, i.e. enriched in active compounds that have reacted with the acid compounds, is sent through line 5 to regeneration column C2. The second liquid fraction depleted in acid compounds, i.e.

enriched in unreacted active compounds, is discharged from BS1 through line 16 and cooled in E4. With reference to Figure 2, liquid fraction 16 is fed into column C1 while being mixed with the absorbent solution portion circulating in line 4.

The process of Figure 1 can be complemented by purification operations carried out in units P1 and P2. The reference numbers of Figure 3 identical to those of Figure 1 designate the same elements.

The water-rich fraction of absorbent solution coming from B1 through line 8b can also be fed through line 11 into purification unit P1 in order to perform specific purification of the fraction depleted in reactive compounds. Various purification techniques can be implemented in unit P1.

The purification process carried out in unit P1 can be, for example, elimination through adsorption of the organic degradation products soluble in the aqueous phase, for example in a column filled with activated carbon. In this embodiment, a purification that would not be efficient if all of the absorbent solution were fed into the purification unit is performed. In fact, adsorption of the reactive compounds, at a higher concentration than the degradation products, would be privileged.

The purification process in unit P1 can be for example an ion exchange technique for eliminating the non-regeneratable salts, for example in a column filled with an anion exchange resin. The non-regeneratable salts are converted by ion exchange to hydrogenocarbonates that are regeneratable. In this embodiment, the flow rate of solvent to be treated is reduced, thus reducing

the size of the equipments and the associated operating costs. In fact, the non-regeneratable salts concentrate in the water-rich fraction, which allows to treat only a limited fraction of the absorbent solution during this purification stage.

Purification unit P1 can also be a distillation column for eliminating the non-regeneratable salts and the weakly volatile degradation products soluble in the water-rich phase. Addition of a strong base through stream 17, soda or potash for example, can optionally be performed in order to neutralize the amine salts. In this embodiment, thermal degradation reactions of the reactive compounds present at low concentration in the water-rich fraction are limited. Besides, the low reactive compound concentration also allows to do without a vacuum distillation generally used to achieve low-temperature purification. Finally, the flow rate of solvent to be treated is reduced, thus reducing the size of the equipments.

The water-rich fraction purified in P1 is fed into C2 through line 13, then 9, while the separated products are discharged from the process through line 12. Alternatively, the water-rich fraction purified in P1 can optionally be mixed with the stream circulating in line 4 so as to be fed into C1 if the purification operation in P1 is carried out at low temperature.

The absorbent solution fraction rich in reactive compounds coming from B1 through line 10 can be entirely or partly fed through stream 18 into a purification unit P2 in order to achieve specific purification of the fraction enriched in reactive compounds. Various purification techniques can be used in unit P2.

Purification process P2 can be, for example, elimination by adsorption of the organic degradation products soluble in the phase rich in reactive compounds, for example by passage of stream 18 through a column filled with activated carbon, a zeolite, an alumina, activated or not, earths (clays for example), a silica, etc. In this embodiment, a purification that would not be efficient if all of the absorbent solution were fed into the purification unit is carried out. In the case of a zeolite, for example, the adsorption of the water molecules, more polar and present at higher concentration than the degradation products, would be privileged. The fraction rich in reactive compounds thus purified is fed again into C2 through line 19.

Alternatively, purification unit P2 can be a reactive compound distillation column for example. Depending on the volatility of the reactive compounds, this distillation can be carried out under vacuum or at atmospheric pressure. The distillation cut corresponding to the reactive compounds is fed again into C2 through line 19, while the more volatile and the less volatile products are discharged from the process through line 20.

In the process diagrammatically shown in Figure 3, unit P1 can be operated without operating unit P2, or unit P2 can be operated without operating unit P1, or units P1 and P2 can be operated simultaneously.

A variant of the invention is described with reference to Figure 4. The reference numbers of Figure 4 identical to those of Figure 3 designate the same elements. In the process of Figure 4, the operation of columns C1 and C2 is similar to that of Figure 3. On the other hand, the variant of the process of Figure 4 lies in the reboiler of column C2 and in purification units P1 and P2.

A portion of the absorbent solution discharged at the bottom of C2 through line 8 is fed into separation device B1. Another portion of the absorbent solution discharged at the bottom of C2 through line 8d is heated in reboiler R1 so as to achieve regeneration of the absorbent solution. The stream vaporized in R1 is fed into C2 through line 26. After thermal regeneration in C2, the absorbent solution is at a higher temperature than the critical temperature at which the absorbent solution divides into two fractions: a fraction rich in reactive compounds and a fraction rich in water.

The non-regeneratable salts concentrate in the water-rich fraction. Besides, injection of a strong base through stream 21, soda or potash for example, allows to release and to separate in B1 the fraction of reactive compounds trapped in the water-rich phase in form of salts. The aqueous fraction containing the salts neutralized in B1 is sent to purification unit P1 through line 23. The purification techniques implemented in unit P1 of Figure 4 are identical to those described with reference to unit P1 of Figure 3. With reference to Figure 4, the stream purified in P1 is sent through line 25, then 26 to the bottom of column C2, and the non-regeneratable salts or other degradation products are discharged from P1 through line 24. Alternatively, the stream purified in P1 can be fed through line 25 into column C1.

The fraction rich in reactive compounds is sent through stream 27 to purification unit P2. The purification techniques implemented in unit P2 of Figure 4 are identical to those described with reference to unit P2 of Figure 3. With reference to Figure 4, the purified fraction rich in reactive compounds is then sent back to C2 through line 29 and the separated degradation products are

discharged through line 28. Alternatively, the purified fraction rich in reactive compounds discharged from P2 through line 29 can be fed into C1.

In the process described with reference to Figure 4, units P1 and P2 can be used simultaneously. Alternatively, unit P1 can be used while unit P2 is inactive. In this case, the stream circulating in line 27 can be directly injected, via line 6, into absorption column C1. Alternatively, unit P2 can be used while unit P1 is inactive. In this case, stream 23 can be directly injected into reboiler R1 or in the bottom of column C2, or into column C1 via line 6.

The separation operation in B1 can optionally be performed at a different pressure than the pressure in C2 so as to facilitate said separation stage.

The processes diagrammatically shown in Figures 3 and 4 can be complemented by carrying out an absorbent solution separation stage upstream from column C2, as shown in drum BS1 in Figure 2.

The method and its advantages according to the present invention are illustrated by the operating example below.

The example provided relates to the process described with reference to Figure 4, using a 50 wt.% TMHDA aqueous solution. We are in the perspective of elimination of the non-regeneratable salts that form in a CO₂ capture unit. The latter are mainly formiate ions and, in much smaller amount, glycolate ions, oxalate ions, acetate ions or propionate ions of protonated amine. We only consider the formiate ions hereafter. In cases where the concentration of protonated amine formiates in solution should reach 1.5 wt.%, a purification operation would be hypothetically necessary to limit foaming or corrosion

problems. In the bottom of column C2, the absorbent solution is a two-phase solution because its temperature is above the critical temperature. The two fractions can thus be separated in decanter B1. The composition of the two fractions is given in the table below, in the case where the temperature of decanter B1 is about 90°C.

	Fraction rich in reactive compounds	Water-rich fraction
Free TMHDA	87.6 wt.%	1 wt.%
Water	12.4 wt.%	95.7 wt.%
Protonated amine formiate	0 wt.%	3.3 wt.%
Sodium formiate	0 wt.%	0 wt.%

In separation device B1, soda can be fed through stream 21 in order to exchange the protonated amine with sodium cations for example. After addition of soda in a proportion of one equivalent in relation to the formiate ions, the composition of the two phases is given in the table below, in the case where the temperature of decanter B1 is about 90°C.

	Phase rich in reactive compounds	Water-rich phase
Free TMHDA	87.8 wt.%	1 wt.%
Water	12.2 wt.%	97.3 wt.%
Protonated amine formiate	0 wt.%	0 wt.%
Sodium formiate	0 wt.%	1.7 wt.%

The water-rich phase represents approximately 45 wt.% of the absorbent solution, whereas the phase rich in reactive compounds represents approximately 55 wt.% of the absorbent solution. Since the latter contains no formate ions, it can be optionally sent through line 27 to purification, then through line 29 to the bottom of absorption column C2. The water-rich phase containing the sodium formate ions can be sent to the distillation unit through stream 23. Considering the liquid-liquid separation achieved upstream in B1, the distillation equipment is approximately twice as small, compared with the reference case where all of the absorbent solution is sent to distillation. Besides, the flow rate of the solution to be vaporized has been divided by two, which reduces the energy consumption associated with this purification stage. Furthermore, the solution to be vaporized only contains a very small proportion of amine: it is therefore not necessary to carry out vacuum distillation, which would have been necessary if all of the absorbent solution had been sent to distillation (the amine would represent 50 wt.% of the solution with a standard boiling temperature of 210°C). Finally, degradation of the amine in this purification stage is limited considering the low amine concentration (1 wt.% amine) in the aqueous phase that is distilled.

CLAIMS

1) A method of deacidizing a gaseous effluent comprising at least one acid compound of the group made up of hydrogen sulfide and carbon dioxide, wherein the following stages are carried out:

- a) contacting gaseous effluent (1) with an absorbent solution (4) in a contacting zone (C1) so as to obtain a gaseous effluent depleted in acid compounds (2) and an absorbent solution laden with acid compounds (3), the absorbent solution being selected for its property of forming two separable liquid fractions when it is heated,
- b) regenerating the absorbent solution laden with acid compounds in a regeneration zone (C2) so as to release the acid compounds in gaseous form (7) and to obtain a regenerated absorbent solution ,
- c) carrying out a stage of separation (B1) of a portion of the regenerated solution into a fraction enriched in water and a fraction enriched in reactive compounds,
- d) carrying out at least one of the following operations:
 - i) vaporizing (R1) at least part of the water-enriched fraction so as to produce a vapour that is fed into regeneration zone (C2),
contacting zone (C1) or
 - ii) carrying out an operation of purification (P1) of the water-enriched fraction so as to produce a purified fraction that is fed into regeneration zone (C2),
contacting zone (C1) or

lii) carrying out an operation of purification (P2) of the fraction enriched in reactive compounds so as to produce a purified fraction that is fed into regeneration zone (C2).

contacting zone (C1) or

2) A method as claimed in claim 1, wherein operation i) is carried out using a reboiler (R1).

3) A method as claimed in claim 1, wherein one of the following techniques is implemented in operation ii): adsorption, ion exchange, distillation.

4) A method as claimed in claim 1, wherein one of the following techniques is implemented in operation iii): adsorption, distillation.

5) A method as claimed in claim 2, wherein operation i) is carried out by feeding at least a part of the water-enriched fraction into the reboiler to entirely or partly vaporizing the water-enriched fraction, and feeding the entirely or partly vaporized water-enriched fraction into regeneration zone (C2).

6) A method as claimed in claim 3, wherein the purified fraction produced by operation ii) is fed into regeneration zone (C2).

7) A method as claimed in claim 4, wherein the purified fraction produced by operation iii) is fed into regeneration zone (C2).

8) A method as claimed in any one of claims 1 to 7 wherein, prior to stage b), the absorbent solution laden with acid compounds is heated, a stream depleted in acid compounds is separated (BS1) from the absorbent solution and the stream is recycled by feeding it into contacting zone (C1).

9) A method as claimed in claim 8, wherein the absorbent solution laden with acid compounds is heated to a temperature ranging between 50°C and 150°C.

10) A method as claimed in any one of the previous claims, wherein a second portion of the regenerated absorbent solution is recycled by being fed into the contacting zone.

11) A method as claimed in any one of the previous claims wherein, in stage c), one of the following separation techniques is used: decantation, centrifugation, filtration.

12) A method as claimed in any one of the previous claims, wherein the absorbent solution comprises a reactive compound in aqueous phase, the reactive compound being selected from the group consisting of: amines, alkanolamines, polyamines, amino-acids, amino-acid alkaline salts, amides, ureas, alkali metal phosphates, carbonates and borates.

13) A method as claimed in any one of the previous claims, wherein the gaseous effluent is selected from the group made up of natural gas, synthesis gas, combustion fumes, refinery gas, Claus tail gas and biomass fermentation gas.

1. ABSTRACT

The gaseous effluent to be treated is contacted in column C1 with an absorbent solution selected for its property of forming two separable phases when it is heated. The regenerated absorbent solution is separated into two phases in drum B1: a fraction rich in water and a fraction rich in reactive compounds.

Separation allows to optimize the operations performed on the regenerated absorbent solution. On the one hand, separation allows to carry out vaporization, through reboiler R1, of a fraction of the absorbent solution, preferably containing a limited reactive compound concentration in relation to the absorbent solution, thus limiting their degradation. On the other hand, separation of the phases allows to reduce the amount of solution to be treated in order to remove the non-regeneratable salts and thus to reduce the costs linked with their elimination. Finally, separation allows to eliminate the degradation products by carrying out a specific and suitable purification for each phase.

The method can be applied to combustion fumes decarbonation and to natural gas or synthesis gas deacidizing.

2. Representative Drawing

Figure 3

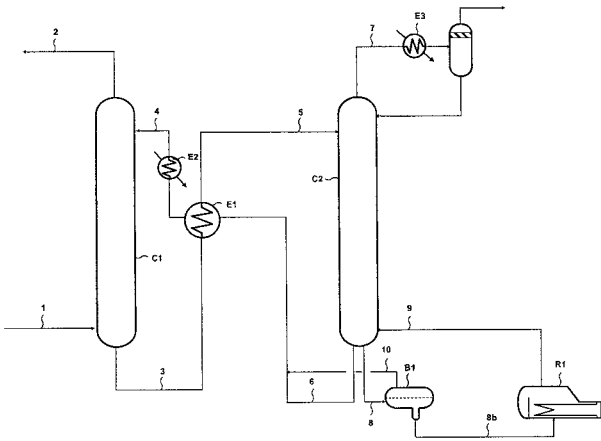


FIG 1

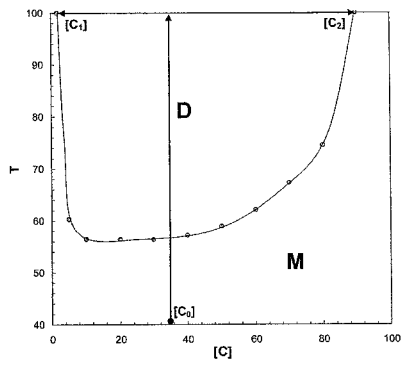


FIG 1b

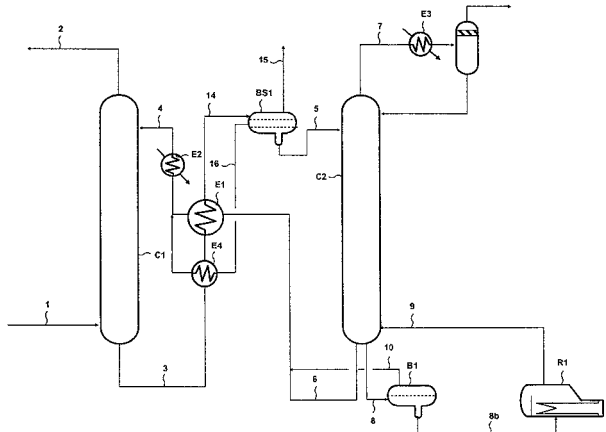


FIG 2

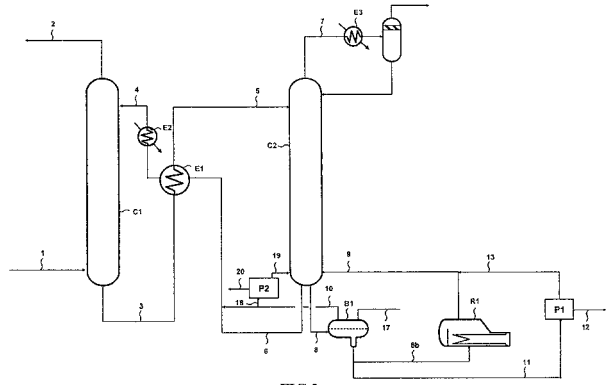


FIG 3

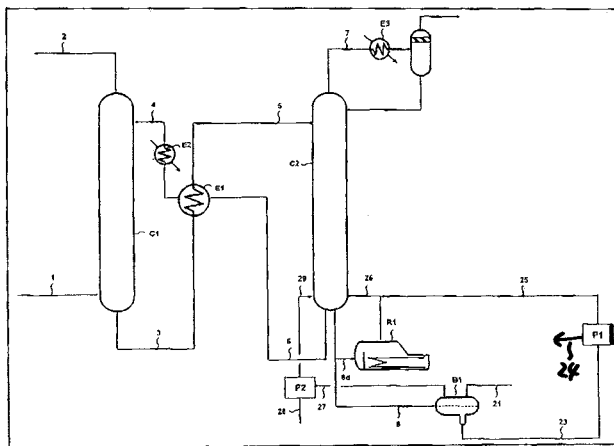


FIG 4