



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(51) Int Cl⁷

(11) 319325

B 01 D 53/14

(13) B1

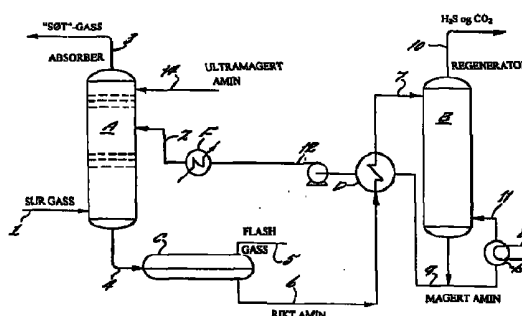
Patentstyret

(21)	Søknadsnr	19993599	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	1997.12.23 PCT/US97/24073
(22)	Inng.dag	1999.07.23	(85)	Videreføringsdag	1999.07.23
(24)	Løpedag	1997.12.23	(30)	Prioritet	1997.01.24, US, 788932
(41)	Alm.tilgj	1999.09.24			
(45)	Meddelt	2005.07.11			
(73)	Innehaver	MPR Services Inc, 4600 Park Road, Suite 300, Charlotte, NC 28209, US			
(72)	Oppfinner	John Charles Dingman Jr., Houston, TX, US Arthur Lee Cummings, League City, TX, US			
(74)	Fullmektig	Zacco Norway AS, Postboks 765 Sentrum, 0106 OSLO, NO			

(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte for behandling av gass med ultramagert amin			
(56)	Anførte publikasjoner	DE 4426901 A1 US 5607594			
(57)	Sammendrag				

Fremgangsmåte for behandling av en prosessgass eller -væske for å fjerne sure gasser omfattende behandling av relativt mager amingass-skrubbeoppløsning for ytterligere å redusere surgassinnholdet i det minst i en del av den magre amingass-skrubbeoppløsning slik at den blir en ultramager aminoppløsning (i det vesentlige fri for sur gass). Videre beskrives den fordelaktige bruk av den ultramagre aminoppløsning for å oppnå ytterligere reduksjoner i surgassinnholdet av spesifikke gasser eller væskeprosesserstrømmer som ikke er mulig med magre aminoppløsninger med høyere restinnhold av sure gasser.

Det beskrives videre en fremgangsmåte for fremstilling av det ultramagre amin.



Foreliggende oppfinnelse angår en forbedret fremgangsmåte for fjerning av sure gasser som H_2S og CO_2 fra prosessgass- og -væskestrømmer ved kontakt med aminopløsninger. Mere spesielt reduserer bruken av foreliggende oppfinnelse på signifikant måte mengden av gjenværende sur gass i absorber-toppproduktstrømmen. I tillegg har prosessen et potensial til signifikant å redusere mengden ekstra stripper-omkoker-varmebehov som ofte er nødvendig for å oppnå tilstrekkelig regenerering av aminopløsningen til å gjøre det mulig for en absorber å redusere innholdet av sur gass i en produktstrøm til ønskede nivåer.

10 Sure gasser, for eksempel H_2S og CO_2 , fjernes fra prosessgass- og -væskestrømmer ved kontakt med en aminopløsning, karakteristisk en vandig alkanolaminopløsning. Dagens produkt- og regulatorisk krav krever reduksjoner av sur gassinnholdet i produktet, særlig svovelinholdet. Den ventede trend går i retning av fortsatt reduksjon av svovelinholdet, bestemt av de regulatoriske myndigheter. Slike reduksjon kan
15 belaste eller overbelaste konstruksjons- og driftsegenskapene for mange aminbehandlingssystemer. Videre kan økede produksjonsbehov og/eller bearbeiding av råstoffer med høyere svovelinhold i oljeraffinerier, eller surere naturgass, på samme måte belaste kapasiteten for et aminsistem. Forbedring ved fjerning av sur gass, primært H_2S , kan bli kritisk når det gjelder evnen hos mange anlegg til å kunne tilfredsstille de
20 generelle lokale og nasjonale henholdsvis regionale bestemmelser som legger begrensninger på de maksimale svovelinhold for brennstoffgasser og totale anleggssvovelemisjoner.

For eksempel kan manglende evne til utslippsgassbehandlingsenheter, TGTU, med hen-
25 blikk på å redusere svovelinholdet i TGTU-absorberavgassen til nivåer som er krevet for å holde gass-svovelinholdet under de maksimalnivåer som kreves, resultere i nødvendigheten av å stenge et anlegg inntil svovelinholdet i absorberavgassen igjen kan reduseres til aksepterbare nivåer.

30 Dagens praksis benytter en resirkuleringsprosess som involverer motstrømskontakt og absorpsjon av sure gasser ved hjelp av amin i en kolonne, fulgt av termisk regenerering av aminet ved motstrøm mot rik aminføde til toppen av en strippekolonne og damp generert ved omkoking av aminopløsningen ved bunnen av strippekolonne, for å redusere sur-gassinnholdet i aminet, fulgt av avkjøling og retur til absorberen. Sure gasser
35 inneholdende H_2S som frigjøres i strippekolonnen blir vanligvis tatt vare på ved forbrenning i små mengder eller ved omdanning av større mengder til elementært svovel eller svovelsyre.

Ved bearbeiding av gass- og væskestrømmer blir sur gass (som H_2S og CO_2) urenheter fjernet ved kontakt med en aminopløsning. Aminopløsninger benyttes på grunn av den relativt høye absorpsjonskapasitet av sure gasser og den relative letthet med hvilken de sure gasser kan strippest fra aminopløsningen ved oppvarming, karakteristisk ved trykk på 25 til 35 psia. Den regenererte aminopløsning blir så avkjølt og resirkulert til kontaktoren igjen for der å absorbere mere sure gass. Således blir en aminopløsning sirkulert rundt og rundt gjennom systemet som karakteristisk består av en kontaktor (eller absorber), en stripper (eller regenerator), og også pumper, omkoker, kjølere, varmevekslere, og så videre. En aminopløsning som inneholder store mengder absorbert sur gass kalles anrikt amin. Når den er strippet for sur gass, kalles den mager amin. Gjenværende sur gass som er tilbake i den magre aminopløsning kalles vanligvis mager-fylling. Generelt er kontaktoren et motstrømsstårn der mager amin mates til toppen av kontaktoren og derfra strømmer fra toppen og nedover, mens sur prosessgass eller sur væskestrøm mates til bunnen av kontaktoren og strømmer fra bunnen mot toppen. Stripperen er også et motstrømsstårn der aminstrømmer fra toppen mot bunnen og damp og sure gassdamp strømmer ut over topp. Primærformålet med systemet er å redusere sur-gassinholdet i en prosessstrøm til et spesifisert nivå. Driften av aminsyste-
 20

Bruken av motstrømskonstruksjoner for kontaktoren tar sikte på at det magreste amin (amin som har den minste sur-gassoppfylling) kommer i kontakt med den magreste prosessstrøm for å maksimallisere mengden av sur gass som fjernes fra prosessstrømmen som forlater kontaktoren. Den grad med hvilken dette oppnås avhenger av utstyr, oppløsningsmiddeltype, prosessdesign og prosessdriftsbetingelser. Dette inkluderer hardware design for kolonnene (inkludert valg av indre masseoverføringsinnretninger) og driftsbetingelser som temperatur, trykk, strømningshastighet og sur-gassoppfylling både for magre og rike aminopløsninger.

Den gjenværende sur-gassoppfylling av både H_2S og CO_2 i den regenererte (magre) aminopløsning er sannsynligvis den vesentlige begrensende faktor som påvirker evnen for aminsyste-
 30
 35

met til å bringe sur-gassinholdet i den behandlede prosessstrøm til lavere nivåer. For eksempel kan partialtrykkene for sure gasser i den behandlede gass som trer ut av kontaktoren ikke reduseres til nivåer under det sur-gasspartialtrykk som eksisterer over den magre aminopløsning på grunn av rest-sur-gassoppfyllingen. Derfor vil en hver signifikant reduksjon av gjenværende sur-gassoppfylling i det magre amin forbedre graden av sur-gassfjerning fra prosessstrømmen som forlater kontaktoren.

Når sur-gasspartialtrykkene som utøves av det magre amin som trer inn i kontaktoren er for høye til å gi det krevde nivå av sur-gassfjerning fra prosesstrømmen, blir aminstripperdriften det vesentlige punkt. Forbedring i aminstrippingsdriften for å redusere sur-gassoppfyllingen av den magre aminoppløsning, vil resultere i en reduksjon av sur-gasspartialtrykket over det magre amin som trer inn i kontaktoren. For eksempel vil både ytterligere stripper-omkokervarmebehov for å øke mengden indre strippingsdamp som genereres eller, der det er tillatelig, en reduksjon av aminstrømmen til stripperen, med det samme omkokerbehov, resultere i bedre regenerering av det magre amin. Den førstnevnte mulighet øker umiddelbare driftsomkostninger som stammer fra det økede varmebehov (damp) som tilveiebringes under opprettholdelse av oppløsningssirkulasjonshastighet og den totale sur-gassopptakskapasitet. Den sistnevnte mulighet for reduksjon av strømmen av rikt amin til stripperen vil resultere i en reduksjon av vesentlige varmekrav, noe som i sin tur resulterer i en økning av varme som er tilgjengelig for å gi mere indre strippingsdamp. Denne reduksjon iaminsirkulasjonshastigheten vil imidlertid resultere i en høyere sur-gassoppfylling i det rike amin fra kontaktoren. Hvis partialtrykkene i de sure gasser i den sure kontaktormatestrøm begrenses med henblikk av mengden av sur gass som den rike aminoppløsning kan absorbere, vil over topp-prosesstrømmen fra kontaktoren bli sur (inneholde for mye sur gass) uansett hvor godt det magre amin er regenerert.

Den kjente teknikk for å oppnå en mere fullstendig regenerering av sur gass fra en mager amingassbehandlingsoppløsning har karakteristisk involvert økning av stripperomkoker-varmebehovet for å øke mengden dampstripping i den nedre del av aminregeneratorene, eller økning av returtrykket av aminregenereringsprosessen for å øke kokepunktet for den magre aminoppløsning. De sure gasser holdes ikke av aminet så sterkt ved de høyere temperaturer. Bruken av høyere temperaturer resulterer imidlertid karakteristisk i mer termisk dekomponering og nedbrytning av aminet. Således foreligger det et behov for en metode som er i stand til å gi magrere aminbehandlingsoppløsninger som ytterligere kan reduseres rest-sur-gassinnholdet i behandlede prosesstrømmer.

Av kjent teknologi på området skal det vises til DE 4 426 901 A som i det vesentlige beskriver et enkelt behandlingstrinn for regenerering av en mageraminoppløsning og som benytter elektrolyse og en ionebytteharpiks.

Det skal også vises til US 5 607 594 som beskriver en fremgangsmåte for rensing av en vandig MDEA-oppløsning der en partialstrøm av MDEA-oppløsningen trekkes av fra hovedstrømmen, føres over et ionebyttemedium som fjerner noe format som er til stede for å danne en i det vesentlige rensed partialstrøm hvorefter den partialt rensede strøm
5 bringes tilbake til hovedstrømmen.

Det er derfor en generell gjenstand for foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe en forbedret fremgangsmåte for en ytterligere reduksjon av sur gass i en mager aminstrøm for å produsere et ultramagert amin som utføres uten vesentlige endringer i eksisterende
10 aminregenereringssystemer.

En ytterligere gjenstand for oppfinnelsen er å tilveiebringe forbedringer av eksisterende sur-gass-skrubbeanlegg som trekker fordelaktig bruk av den ultramagre aminoppløsning for å redusere sur-gassinnholdet i prosessgasser eller -væsker med minimal hardware-modifikasjon og uten høyere energikrav eller øket belastning på stripperoperasjonen.
15

I henhold til dette angår foreliggende oppfinnelse en fremgangsmåte for behandling av en sur prosessgass eller væske for å fjerne sure gassforbindelser, og som omfatter trinnene:

20 å tilveiebringe en sur gass eller væske omfattende sure gasskomponenter;
 å tilveiebringe en mageraminbehandlingsoppløsning med en første konsentrasjon av gjenværende sure gassforbindelser; og
 å bringe den sure prosessgass eller væske i kontakt med
25 mageraminbehandlingsoppløsningen i en absorber for å redusere konsentrasjonen av sure gassforbindelser i den sure gass eller væske ved absorpsjon inn i mageraminbehandlingsoppløsningen;

og denne fremgangsmåte karakteriseres ved de ytterligere trinn:

30 å redusere mengden av nevnte sure gassforbindelser i minst en del av den magre aminbehandlingsoppløsning omfattende en prosess valgt blant gruppen bestående av ionebytting, reversosmose, semipermeable membraner, elektroforese og overflateadsorpsjon, slik at delen av den magre
35 aminbehandlingsoppløsning blir en ultramageraminbehandlingsoppløsning idet denne ultramageraminbehandlingsoppløsning har nevnte gjenværende sure gassforbindelser i det vesentlige fjernet; og

å anvende nevnte ultramagre aminbehandlingsoppløsning for å bevirke ytterligere reduksjon i konsentrasjonen av sure gassforbindelser i den sure prosessgass- eller -væskestrøm ved kontakt mellom prosessgassen eller -væsker som er behandlet med mageraminbehandlingsoppløsning og den ultramagre aminbehandlingsoppløsning.

Det er funnet at fremgangsmåten for behandling av en prosessgass eller -væske for å fjerne sure gasser ifølge oppfinnelsen, resulterer i signifikante forbedringer i fjerning av de sure gasser fra produktgassen eller -væsken. Denne prosess er basert på tilgjengeligheten av en grundigere regenerert mager aminoppløsning, herefter kalt "ultramagert amin", og noen av prosessstrømmodifikasjonene som anbefales for å trekke maksimal fordel av enhver mengde tilgjengelig ultramager aminoppløsning. Denne ultramagre aminoppløsning kan benyttes enten i tillegg til eller i stedet for de magre aminoppløsninger som oppnås ved de vanligvis benyttede regenereringsprosesser.

En konfigurasjon av denne prosess inkluderer først å bringe den sure gasstrøm i kontakt med en mager amingassbehandlingsoppløsning for å absorbere mesteparten av de sure gasser. I dette første trinn blir mesteparten av de sure gasser absorbert. Derefter gjennomføres det en kontakt mellom den partielt behandlede prosessgass- eller -væskestrøm med en ultramager aminbehandlingsoppløsning for å bevirke en vesentlig ytterligere fjerning av gjenværende sure gasser. De "søte" produktgasser eller -væsker gjenvinnes med en vesentlig reduksjon av konsentrasjonen av sure gasser i forhold til det første kontakttrinn.

Den foretrukne prosess er å behandle en del av en mager amingassbehandlingsoppløsning for å fjerne i det vesentlige alle gjenværende surgassalter. Disse i det vesentlige fullstendig regenererte mageramin (ultramager amin) oppløsninger benyttes for å produsere en total reduksjon av sur gassoppfylling i aminføden til en absorber og derved å redusere gjenværende sur-gassinnhold i den behandlede gass til lavere nivåer enn det som vanligvis oppnås. Denne ultramagre aminoppløsning kan også segregeres fra andre magre aminoppløsninger og benyttes i absorberen for å oppnå lavere nivåer av sur gass i den behandlede gass enn det som vanligvis kan oppnås. De foretrukne aminer er monoetanolamin, dietylamin, trietanolamin og DIGLYCOLAMINE® (2-(2-aminoetoksy)etanol), metyldietanolamin, diisopropanolamin, metylmonoetanolamin, dimetylmonoetanolamin, aminometylpropanol og FLEXSORB® hindrede aminer. Disse og andre aminer kan

benyttes alene eller i kombinasjoner i vandige blandinger og som hybridaminoppløsningsmidler kombinert med et fysisk oppløsningsmiddel som sulfolan (tetrahydrotiofendioksyd), N-metyl-2-pyrrolidon, SELEXOL® (dimetyleter av polyetylenglycol), og metanol. Andre baser og oppløsningsmidler som kan benyttes på samme måte som alkanolaminer, det vil si for å absorbere sure gasser i en kontaktor og frigi dem i en regenerator, kan benyttes ifølge oppfinnelsen.

Andre gjenstander, trekk og fordeler ved oppfinnelsen vil fremgå fra den nedenfor følgende detaljerte beskrivelse sammen med de ledsagende tegninger, der:

10

Figur 1 er et skjematisk flytskjema som viser en fremgangsmåte ifølge den kjente teknikk;

15

figur 2 er et skjematisk flytskjema som viser en foretrukken utførelsesform av oppfinnelsen;

figur 3 er et forenklet, skjematisk flytskjema som viser mageraminføde to eller flere bunner under den ultramagre aminføde til toppbunnen;

20

figur 4 er et skjematisk flytskjema som viser en annen utførelsesform av oppfinnelsen og som viser supplementær føde av ultramager amin til det magre amin for å gi en blanding med en lavere sur-gassoppfylling enn det magre amin;

25

figur 5 er et skjematisk flytskjema som viser en separat absorber for sluttgassrensing med ultramager aminoppløsning med en strømningsløyfe som direkte konverterer det benyttede ultramagre amin tilbake til regenerert ultramagert amin; og

figur 6 er et skjematisk flytskjema som viser behandlingen av produktstrømmen fra absorberen med ultramagert amin i en medstrømskontaktor.

30

Oppfinnelsen skal beskrives i større detalj nedenfor under henvisning til disse figurer, der foretrukne utførelsesformer av oppfinnelsen er vist. Like henvisningstall henviser til like elementer.

35

Under henvisning til figur 1, vises det et skjematisk flytskjema av en aminresirkuleringsprosess slik den i dag benyttes der en sur gasstrøm inneholdende uønsket hydrogensulfid og karbondioksyd innføres i en motstrømskontaktabsorber A

- gjennom ledning 1. Den sure gass strømmer oppover gjennom absorberen A og kommer i kontakt med nedoverstrømmende magert amin som innføres over toppen av absorberen gjennom ledning 2. Typiske sur-gassinnløp (ledning 1) temperaturer kan være 27 til 43°C. Amininnløpstemperaturer i ledning 2 ligger karakteristisk 5 til 10° høyere.
- 5 Absorberinnløpstrykkene kan ligge fra nær atmosfærisk trykk til rundt 17237 kPa, avhengig av anlegg og anvendelse. En produktgass (søtgass) der mesteparten av hydrogensulfidet er fjernet, trer ut gjennom ledning 3. Gjenværende konsentrasjon av H_2S i oljeraffineribrenngasstrømmer er karakteristisk mindre enn 160 ppmv og i naturgasstrømmer mindre enn 4 ppmv.
- 10 En aminopløsning inneholdende absorbert hydrogensulfid og karbondioksyd som salter av amin fjernes fra absorberen gjennom ledning 4 og for middels- til høytrykksabsorberapplikasjoner føres den til en rik amin-flashtank C som benyttes i de fleste installasjoner for å fremme flashing av oppløste og medrevne produktgasser fra den rike aminopløsning, der flashgassene trer ut gjennom ledning 5 og den rike aminopløsning trer ut
- 15 gjennom ledning 6 og passerer gjennom en mager/rik-varmeveksler D for å motta vesentlig varme fra den varme, magre aminopløsning før innføring til aminregeneratorstrippekolonnen B gjennom ledning 7. Indre strippedamp genereres ved omkoking av aminopløsningen i stripperomkokeren (varmeveksler E) med et egnet varmemedium 8.
- 20 Mageramintemperaturen vil variere fra rundt 104 til 138°C, avhengig av aminet, dets konsentrasjon og trykk. Dampen som genereres fra det omkokte amin innføres nær bunnen av stripekolonnen B gjennom ledningen 111 og passerer oppover gjennom aminopløsningen og tilveiebringer varme for å dekomponere hydrogensulfid- og karbondioksydaminsalter og dampstrømmen for å feie disse bort fra aminopløsningen og ut av
- 25 stripperkolonnen. En blanding av damp, hydrogensulfid og karbondioksyd fjernes så over toppen fra stripperen gjennom ledning 10. En mager aminstrøm 9 trer ut ved bunnen av stripperen, føres gjennom mager/rik aminveksleren D og pumpes gjennom en kjøler F til toppen av absorberen A gjennom ledning 2.
- 30 Det er funnet at hvis mager aminstrømmen bearbeides for ytterligere å fjerne gjenværende sur-gassalter for å danne en ultramager aminopløsning og, som vist i figurene 2 til 6, innføres ved toppbunnen eller toppen av en pakket del av absorberen (kontaktoren), oppnås det en meget signifikant forbedring av fjerningen av gjenværende sure gasser fra produktet i strømmen 3. Mens det ville være uvanlig å benytte kun ultramager amin for
- 35 en behandlingsapplikasjon, kunne det være spesielle situasjoner som ville kunne rettferdiggjøre dette arrangement. Tilgjengeligheten av et ultramagert amin kan benyttes for å forbedre behandlingsegenskapene i et antall forskjellige prosessvariasjoner. Den mest

fordelaktige bruk av en ultramager aminopløsning ville være å benytte den som et siste trinn i en produktstrømkontaktor der sur-gassinnholdet allerede er lavt. Denne ytterligere forbedring i sur-gassfjerning kan oppnås ved å redusere hovedmager-aminmatepunktet til en absorber med to eller flere bunner eller en tilsvarende mengde pakking, og erstatte bunnene eller pakkingen i toppen av absorberen over hovedmageramin-matepunktet med bunner med en positiv væsketetting (som boblekappebunner) for å bevirke en lengere oppholdstid av det ultramagre amin for å forhindre lekkning av ultramagert amin og for å minimalisere kanalisering av gassen. De ekstremt lave H_2S - og CO_2 -partialtrykk over det ultramagre amin vil redusere sur-gassinnholdet i den behandlede gass til nivåer som ikke kan oppnås med det magre amin som regenereres på konvensjonell måte.

I en foretrukken utførelsesform som vist i figur 2, tilveiebringes det en sur-gassfjerningsprosess der en sur gasstrøm inneholdende uønsket hydrogensulfid og karbondioksyd innføres til en motstrømskontaktabsorber A gjennom ledning 1. Etter hvert som den sure gass strømmer oppover gjennom absorberen A, kommer denne sure gass i kontakt med nedoverstrømmende blanding av vanlig magert amin som innføres til absorberen gjennom ledning 2 ved et punkt som ligger to eller flere bunner over toppinngangspunktet for absorberen A og den ultramagre aminopløsning fra kontakttrinnene over ledning 2. Prosessgassen har mesteparten av de sure gasser fjernet på det tidspunktet den forlater det første kontakttrinn med det magre amin fra ledning 2. Ultramager aminstrøm innføres til toppbunnen gjennom ledning 14 og tjener til vesentlig å forbedre fjerningen av de gjenværende sure gasser. En produktgass (søtgass) med vesentlig redusert innhold av hydrogensulfid og karbondioksyd sammenlignet med det som kan oppnås med kun normal mager amin, trekkes av fra toppen av absorberen via ledning 3.

En strøm av rik aminopløsning inneholdende absorbert hydrogensulfid og karbondioksyd som salter av amin fjernes fra absorberen gjennom ledning 4, trykket reduseres og det hele føres så til den rike amin-flashtank C. Flashgassene trer ut gjennom ledning 5 og rik aminopløsning trer ut gjennom ledning 6. Den rike aminstrøm passerer gjennom mager/rik varmeveksleren D for å fjerne følbare varme fra det varme, magre amin og innføres så til aminregeneratorstrippekolonnen B gjennom ledning 7. Indre strippedamp genereres ved omkoking av aminopløsningen i stripperomkokeren (varmeveksleren E) med et egnet varmemedium 8. Mageramintemperaturen vil variere fra rundt $104^{\circ}C$ til rundt $138^{\circ}C$, avhengig av aminet, dets konsentrasjon og trykk. Dampen som genereres fra omkøkt amin innføres nær bunnen av strippekolonnen B

gjennom ledning 11 og passerer oppover gjennom aminopløsningen og tilveiebringer varme for å dekomponere hydrogensulfid- og karbondioksydaminsalter og stripper dampen for å feie sur gass bort fra aminopløsningen og ut av strippekolonnen. Blandingen av damp, hydrogensulfid og karbondioksyd trer ut av stripperen over toppen
5 gjennom ledningen 10.

En varm mager aminstrøm 9 trer ut fra bunnen av stripperen B og føres gjennom mager/rik varmeveksleren D og til en kjøler F, der den magre aminopløsning avkjøles til en temperatur rundt 35 til 55°C. Den avkjølte mageraminstrøm 12 splittes og en
10 mageramin del fortsetter gjennom ledning 2 til absorberer A på et punkt 2 eller flere bunner under toppamin-innløpspunktet. Den gjenværende del passerer gjennom ledning 13 til konverteren G, der et mageramin omdannes til ultramagert amin. Konverteren G som er vist i figur 2 som et ionebytteharpikssjikt fjerner i det vesentlige alle gjenværende, sure gasser fra denne del av mageraminopløsningen og gir en
15 ultramageraminopløsning som så pumpes gjennom ledning 14 til toppen av absorberer A.

Ultramagert amin kan fremstilles ved å behandle en strøm av regulært magert amin ved bruk av følgende type teknologi: ionebytting, omvendt osmose, semi-pemeable mem-
20 braner, overflateadsorpsjon, destillasjon, elektroforese eller andre prosesser som er i stand til i vesentlig grad ytterligere å fjerne sure gasser fra mageraminopløsningen. Ionebytting er den foretrukne utførelsesform for fremstilling av ultramagert amin ifølge oppfinnelsen slik dette er vist i figur 2. Aminopløsningen som trer ut av ionebytteharpiksen kan vanligvis inneholde mindre enn 0,0001 mol totalt av sure gasser totalt pr.
25 mol amin og kan reduseres sogar til lavere nivåer av gjenværende H₂S.

De foretrukne aminer er monoetanolamin (MEA), dietanolamin (DEA), trietanolamin (TEA) og DIGLYCOLAMINE® (DGA; (2-(2-aminoetoksy)etanol) (et registrert varemerke for Huntsman Corporation), metyldietanolamin (MDEA), diisopropanolamin
30 (DIPA), metylmonoetanolamin (MMEA), dimetylmonoetanolamin (DMMEA), amino-metylpropanol (AMP) og FLEXSORB® hindrede aminer (FLEXSORB® er et registrert varemerke for Exxon Corporation). Disse og andre aminer kan benyttes alene eller i kombinasjoner i vandige blandinger og som hybridaminopløsninger bestående av en blanding av et eller flere av aminene med et fysikalsk oppløsningsmiddel, for eksempel
35 sulfolan (tetrahydrothiofendioksyd), N-metyl-2-pyrrolidon (NMP), SELEXOL® (DMEPEG; dimetyleter av polyetylenglycol) (et registrert varemerke for Union Carbide Corporation), andre dialkyletere av polyalkylenglycol, og metanol. Andre baser og

oppløsningsmidler som kan benyttes på samme måte som alkanolaminer, det vil si for å absorbere sure gasser i en kontaktor og frigi disse i en regenerator, kan benyttes.

Det skal være klart at aminregeneratoren (stripper B) kan dimensjoneres for å regenerere rike aminer fra en og helt opptil 20 eller flere absorberer. Således vil mageraminstrømmen 2 kunne benyttes i alle absorberne, mens bruken av ultramageraminstrømmene 14 vil være begrenset til anvendelse kun i absorberer som trenger bedre H₂S-fjerning. Det skal også være klart at anvendt på en splittstrøm amin "søtgjørings"-operasjon vil ledningen 2 motta en strøm av halvmagert amin fra et mellomliggende punkt langs regeneratoren B og ledningen 12 vil motta mageramin fra bunnen av regeneratoren B.

For å oppnå maksimal fordel fra anvendelsen av ultramagert amin, bør strømmen av regulært magertamin fjerne alt bortsett fra mindre mengder av sure gasser inneholdt i prosessgass (eller væske)strømmen som behandles før denne strøm kommer i kontakt med det ultramagre amin som mates til bunnene over mageraminmatepunktet. De meget lavere likevektspartialtrykk for hydrogensulfid og karbondioksyd over ultramagert amin vil muliggjøre (resultere i) en mere fullstendig fjerning av sure gasser enn det som vanligvis ville være mulig. Dette er særlig fordelaktig for anvendelse som involverer sure gasstrømmer med høye H₂S/CO₂-forhold og lave behandlingstrykk. Behandlingen av raffineribrennstoffgasstrømmer og halegassbehandlingsenheter som prosesseres svovelanleggsavgasser er gode eksempler der lavere enn normale nivåer av H₂S kan være nødvendige for å tilfredsstille spesifikke sluttanvendelser eller totale anleggsemissjonsbegrensninger som bestemmes av forskjellige nasjonale eller regionale bestemmelser. Lavtrykksbehandling av rike assosierte gasser flashet av råoljeproduksjonen på feltet, er en annen vanskelig behandlingsapplikasjon der ultramagert amin ville kunne være ønskelig, fordi disse strømmer vanligvis er tilgjengelige i anleggene under lave trykk.

I en annen utførelsesform av oppfinnelsens fremgangsmåte slik den er vist i figur 3, tilveiebringes det en forenklet type som skjematisk viser en ultramager aminføde 14 fra en hvilken som helst kilde direkte til toppen av absorberen A. En mageraminoppløsning innføres til absorberen på et lavere punkt, for eksempel 2 eller flere bunner under ultramageraminoppløsningsstrømmen. På samme måte som prosessen i figur 2 blir en sur gasstrøm innført i motstrømskontakt i absorberen A gjennom ledning 1. De sure gasser strømmer oppover gjennom absorberen A i kontakt med en blanding av nedoverstrømmende vanlig mageramin som innføres til absorberen gjennom ledningen 2 og den tid-

ligere ultramagre aminstrøm nedover fra over ledning 2-innløpspunktet for fjerning av mesteparten av de sure gasser. Den ultramagre aminstrøm innføres ved toppbunnen gjennom ledning 14 og fjerner en vesentlig ytterligere mengde av de gjenværende sure gasser. Produktgassen trekkes av fra toppen av absorberen via ledningen 3.

5

Strømmen av rik aminoppløsning fjernes fra absorberen gjennom ledning 4 og sendes til en eventuell rik aminflashtank C på samme måte som i den prosess som er beskrevet i figur 2. Flashgassene trer ut gjennom ledning 5 og rik aminoppløsning gjennom ledning 6. Den rike aminoppløsning passerer gjennom mager/rik-varmeveksleren D og innføres i 10 strippekolonnen B gjennom ledning 7. Damp som genereres ved omkoking av aminoppløsningen i varmeveksleren E (stripperomkoker) returneres til damprommet nær bunnen av strippekolonnen B gjennom ledning 11 og passerer oppover gjennom aminoppløsningen som omdanner sure gassaminsalter til sure gasser og stripper disse fra aminoppløsningen. En blanding av damp, hydrogensulfid og/eller karbondioksyd fjernes 15 så over topp fra stripperen gjennom ledning 10.

En mager aminstrøm 9 trer ut ved bunnen av stripperen B, passerer gjennom mager/rik-varmeveksleren D og så via ledning 12 gjennom en mageraminsirkulasjonspumpe, gjennom en kjøler F og fortsetter gjennom ledning 2 til absorberen A. En strøm av ultra- 20 mager amin fra en hvilken som helst kilde innføres direkte til absorberen A gjennom ledning 14. Denne strøm kan også inkludere frisk eller ubrukt amin som benyttes for å supplere eller oppfriske amintap som skjer under vanlig drift.

I en ytterligere utførelsesform av oppfinnelsen som vist i figur 4, blir den ultramagre 25 aminstrøm blandet med mager aminstrømmen som mates til den regulære magre aminmatedyse til absorberen A. Reduksjonen av rest-surgassoppfyllingen i aminblandingen som stammer fra fortynningseffekten fra det ultramagre amin vil forbedre muligheten til å behandle prosesstrømmen for å redusere surgassnivåene. Surgassabsorpsjonen i absorberen A og mageraminregenereringen i stripperen B tilsvarer det som er vist i figurene 2 og 3, bortsett fra at ultramager aminstrømmen 14 forenes med mager aminstrømmen 2 30 før mating til absorberen gjennom ledning 15.

I den utførelsesform av oppfinnelsen som er vist i figur 5 tilveiebringes det en fremgangsmåte for behandling av sur prosessgass eller -væske for å fjerne 35 surgassforbindelser som tilsvarer det som er vist i figur 2. Utførelsesformen av prosessen som er vist i figur 5 skiller seg fra prosessen som vist i figur 2 ved at det tilveiebringes en fullstendig separat nedoverstrøm ultramager-absorber H for behandling

av produktstrømmen (ledning 15) fra første-trinnsabsorberen A med ultramager aminopløsning 14. I denne konfigurasjon blir aminet som forlater bunnen av ultramager-absorberen H ikke blandet med mager aminopløsningsføden 2 til toppen av første-trinnsabsorberen A. Dette tillater resirkulering av amin fra semi-rik tank I direkte tilbake til (via ledning 17) ionebyttesjiktet G for fjerning av absorberte sure gasser og så retur til toppen av ultramager-absorberen H for ytterligere cykler av produktbehandling. I enkelte anvendelser er mengden av sur gass inneholdt i aminet fra semi-rik flashtanken I lavere enn gjenværende surt gassinhold i mageraminopløsningen som er tilgjengelig fra regeneratoren B. Betydningen er at det vil ikke gi så stor sur gassfjerningsbelastning på ionebytteharpikssjiktet og derved redusere kapital- og driftsomkostningene for generering av ultramagert amin ved ionebytting.

I den utførelsesform som er vist i figur 6, og som også tilsvarende utførelsesformen i figur 2 i mange henseende bortsett fra det som er diskutert nedenfor, er det tilveiebragt en medstrømskontakt J nedstrøms fra første-trinnsabsorberen A som mater både den partielt behandlede strøm (ledning 15) fra første-trinnsabsorberen A og den ultramagre aminopløsning (ledning 14) ved innløpene for å bevirke en medstrømskontakt i strømmen av de to strømmer. Den blandede strøm av produkt og amin sendes via ledning 16 til en separator K for faseseparering. Det behandlede produkt (søtgass) gjenvinnes (ledning 3) og aminopløsningen resirkuleres til ionebyttesjiktet G for regenerering og retur til medstrømskontakten J. Denne utførelsesform gir fordelene av korte kontakttider i medstrømskontaktorene for å redusere mengden CO₂ som absorberes som et resultat av dens lavere reaksjonshastighet med aminet sammenlignet med H₂S. I enkelte anvendelser og oppløsningsmiddelsammensetninger resulterer dette i en ennå lavere mengde av surgassopptak av det ultramagre amin, mens man fremdeles reduserer H₂S-innholdet i produktet til de krevde renhetsnivåer.

Som angitt kan det ultramagre amin fremstilles ved å føre en strøm av mageramin gjennom en ionebytter. Ionebytteren fjerner sure gasser fra mageraminopløsningen ved å skifte ut andre anioner på harpiksen mot surgassanionene som HS⁻, S²⁻, HCO₃⁻ og CO₃²⁻ i aminopløsningen. Det mest fordelaktige anion som skiftes ut er hydroksyd (OH⁻), fordi dette vil reagere med alle bundne aminkationer og danne fritt amin og vann, begge deler nødvendig i aminopløsningen for surgassabsorpsjon. Andre anioner kan benyttes, men vil resultere i en uønsket oppbygning av varmestabile salter i aminopløsningen. For å oppnå ionebyttingen blir aminopløsningen bragt til kontakt med harpiksen slik at den ønskede ionebytting kan skje. Den behandlede aminopløsning er så tilgjengelig for mating tilbake til kontaktorene som er konstruert for å trekke fordel

av det ultramagre amin. Den brukte harpiks regenereres med det valgte anion, mens surgassanionene flushes til avfall som salter av det regenererende kation.

De vanligste ionebytteprosesser er oppslemminger, satser, kontinuerlige sløyfer og kontinuerlig roterende sjikt. Hver av disse kan benyttes for å fremstille det samme ultramagre amin. Videre er de nevnte prosesser også tilgjengelige for spesiell eksploatering av oppfinnelsen. En oppslemming av ionebytteharpiksen i amin virker, men er ikke så effektiv som de andre muligheter. Satsprosessering gir satser av ultramagert amin med mangelen av å være tidsseparert. Med satsprosessering vil det ultramagre amin best akkumuleres i en lagringstank og trekkes av etter behov som supplementær føde til den konstruerte kontaktor i en kontinuerlig mengde i stand til å redusere surgassinnholdet i kontaktor-over-topp prosessstrømmen til de ønskede nivåer. Mageraminstrøm til ionebyttesjiktene ved satsprosessering avbrytes av harpiksregenerering og skylletrinn. Kontinuerlig sløyfe (kontinuerlig motstrømsionebytting) slik den er innført av Higgins ("Perry's Chemical Engineers Handbook", 4. utgave, sidene 19-23 til 19-26) gir en kontinuerlig strøm av konsistent, ultramagert amin. Kontinuerlig roterende sjiktsystemer gir en kontinuerlig strøm av ultramagert amin eller kan konfigureres til å tilveiebringe kontinuerlige strømmer av ultramager aminopløsning, regulære magre aminopløsninger og blandinger av disse, avhengig av fra hvilke åpninger produktet hentes.

Anionbytteharpikser er kjent for å fjerne anionene det her refereres til som surgass-anioner fra vann. Det kan for eksempel henvises til US 4 970 344. Evnen ved ionebyttebehandling til fullstendig å fjerne sur gass fra aminopløsninger er påvist. Dyktig og kreativ bruk av satsvis drift, kontinuerlig sløyfe eller kontinuerlig roterende sjikt, eller slurryprosesser, kan gi et anlegg med et vidt spektrum av muligheter for å redusere den gjenværende surgasskonsentrasjon i deler av eller hele aminopløsningen.

Konsentrasjon av sur gass som unnslipper kontaktoren i produktstrømmen er avhengig av kjente termodynamiske, kinetiske og konstruksjonsmessige prinsipper. Gitt et spesielt fysisk arrangement og prosessparametere er innholdet av gjenværende sur gass av H_2S og CO_2 i det magre amin som trer inn i kontaktoren, de avgjørende faktorer med henblikk på å være i stand til å møte de spesifiserte maksimale surgasskonsentrasjonskrav i de uttreddende produktstrømmer. Desto lavere surgasskonsentrasjonene er i det innkommende amin, desto lavere vil konsentrasjonene av sure gasser som trer ut i produktstrømmen 3 være. Beregninger og feltforsøk bestemmer dette.

Fagmannen vil klart kunne erkjenne tallrike modifikasjoner og andre utførelsesformer av oppfinnelsen slik den er beskrevet i den ovenfor gitte forklaring og de vedlagte figurer. Oppfinnelsen skal derfor ikke anses begrenset til det som tidligere er vist,
5 beskrevet eller som ligger ved, idet mulige modifikasjoner og utførelsesformer skal ligge innenfor oppfinnelsen ånd og ramme slik denne er definert i de vedlagte krav.

P a t e n t k r a v

1.

Fremgangsmåte for behandling av en sur prosessgass (1) eller væske for å fjerne sure
5 gassforbindelser, og som omfatter trinnene:

å tilveiebringe en sur gass (1) eller væske omfattende sure gasskomponenter;
å tilveiebringe en mageraminbehandlingsoppløsning (2) med en første
konsentrasjon av gjenværende sure gassforbindelser; og
10 å bringe den sure prosessgass eller væske i kontakt med
mageraminbehandlingsoppløsningen i en absorber (A) for å redusere
konsentrasjonen av sure gassforbindelser i den sure gass eller væske ved
absorpsjon inn i mageraminbehandlingsoppløsningen;

15 k a r a k t e r i s e r t v e d de ytterligere trinn:

å redusere mengden av nevnte sure gassforbindelser i minst en del av den magre
aminbehandlingsoppløsning omfattende en prosess valgt blant gruppen
bestående av ionebytting, reversosmose, semipermeable membraner,
20 elektroforese og overflateadsorpsjon, slik at delen av den magre
aminbehandlingsoppløsning blir en ultramageraminbehandlingsoppløsning idet
denne ultramageraminbehandlingsoppløsning har nevnte gjenværende sure
gassforbindelser i det vesentlige fjernet; og

25 å anvende nevnte ultramagre aminbehandlingsoppløsning for å bevirke
ytterligere reduksjon i konsentrasjonen av sure gassforbindelser i den sure
prosessgass- eller -væskestrøm ved kontakt (14) mellom prosessgassen eller -
væsker som er behandlet med mageraminbehandlingsoppløsning og den
ultramagre aminbehandlingsoppløsning.

30

2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den
videre omfatter å regenerere (B) nevnte magre aminbehandlingsoppløsning og nevnte
ultramagreaminbehandlingsoppløsning etter kontakt med nevnte sure prosessgass eller
35 -væsker for fjerning av den absorberte gassforbindelse (6) for å danne en strøm (12) av
mageraminbehandlingsoppløsning.

3.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den videre omfatter å konvertere en del (13) av den magre aminbehandlingsoppløsning til den ultramagreaminbehandlingsoppløsning ved føring av den magre
5 aminbehandlingsoppløsning gjennom en ionebytteharpiks (G).

4.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at minst en av nevnte magre aminbehandlingsoppløsning og nevnte
10 ultramagreaminbehandlingsoppløsning er valgt fra gruppen bestående av monoetanolamin, dietanolamin, trietanolamin, metyldietanolamin, diisopropanolamin, 2-(2-aminoetoksy)etanol, metylmonoetanolamin, dimetylmonoetanolamin, aminometylpropanol, FLEXORB® behindrede aminer eller blandinger derav.

15 5.

Fremgangsmåte ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at minst en av nevnte magre aminbehandlingsoppløsning og nevnte ultramagre aminbehandlingsoppløsning er en blanding som inkluderer et fysisk oppløsningsmiddel valgt fra gruppen bestående av sulfolan (tetrahydrotiofenedioksid), n-metyl-2-
20 pyrrolidon, SELEXOL® (dimetyleter av polyetylenglykol), dialkyletere av polyalkylenglykoler, metanol, og blandinger derav.

6.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at
25 trinnet omfattende kontakt (14) mellom prosessgassen eller –væsken og en ultramagerbehandlingsoppløsning omfatter å bringe prosessgassen eller –væsken i kontakt med en ultramagerbehandlingsoppløsning i en separat absorber (H).

7.

30 Fremgangsmåte ifølge krav 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at den videre omfatter å samle (I) en sur gassforbindelse anriket ultramageraminoppløsning fra den separate absorber (H); og å konvertere den anrikede, ultramagre aminoppløsning til en ultramager aminbehandlingsoppløsning ved reduksjon av en sur gassforbindelse i den anrikede, ultramagre aminoppløsning.

8.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at et trinn med kontakt mellom prosessgassen eller –væsken og en ultramager aminbehandlingsoppløsning omfatter kontakt mellom prosessgassen eller –væsken og
5 en ultramageraminbehandlingsoppløsning i en medstrømskontaktor (J).

9.

Fremgangsmåte ifølge krav 8, k a r a k t e r i s e r t v e d at den videre omfatter å samle en sur gassforbindelse anriket, ultramageraminoppløsning fra
10 medstrømskontaktoren (J) og å konvertere den anrikede ultramagre aminoppløsning til en ultramager aminbehandlingsoppløsning ved reduksjon av sure gassforbindelser i den anrikede, ultramagre aminoppløsning.

10.

15 Fremgangsmåte ifølge krav 9, k a r a k t e r i s e r t v e d at konverteringstrinnet omfatter en prosess valgt fra gruppen omfattende ionebytting, reversosmose, semipermeable membraner, elektroforese, overflateadsorpsjon og destillasjon.

20 11.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at den videre omfatter:

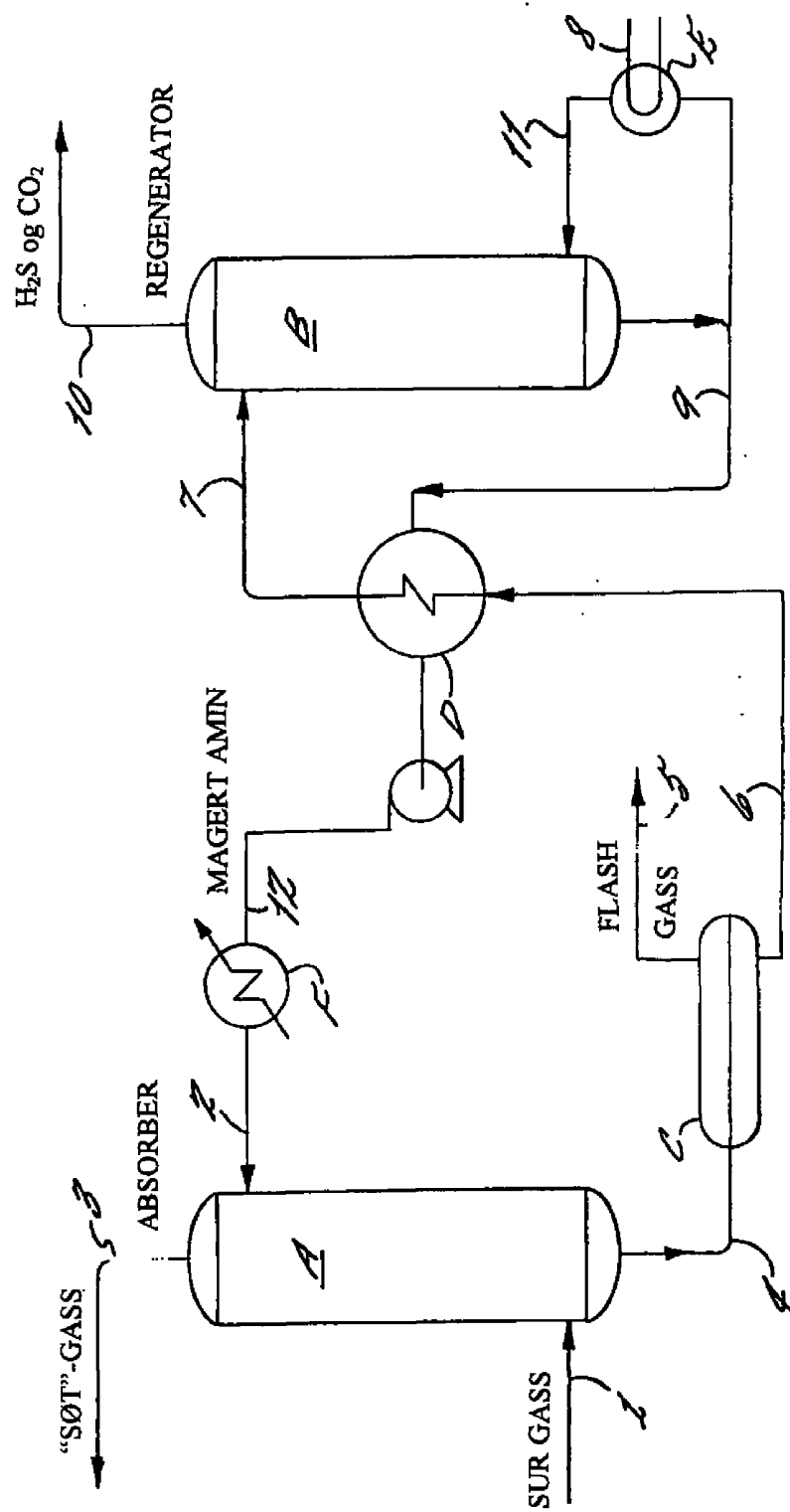
å gjenvinne (4) en produktgass eller –væske med redusert innhold av en eller flere sure
25 gasser; og regenerere (B) den magre aminbehandlingsoppløsning og nevnte ultramagre aminbehandlingsoppløsning for å gjenvinne (10) de sure gassene og å gi en strøm (9) av mageraminbehandlingsoppløsning.

12.

30 Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at den sure prosessgass eller –væske er en mageraminbehandlingsoppløsning med absorberte sure gasser deri.

13.

35 Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at nevnte ultramagre aminoppløsning (14) omfatter mindre enn rundt 0,0001 totale mol sur gass per mol amin.



RIKT AMIN

fig. 1.

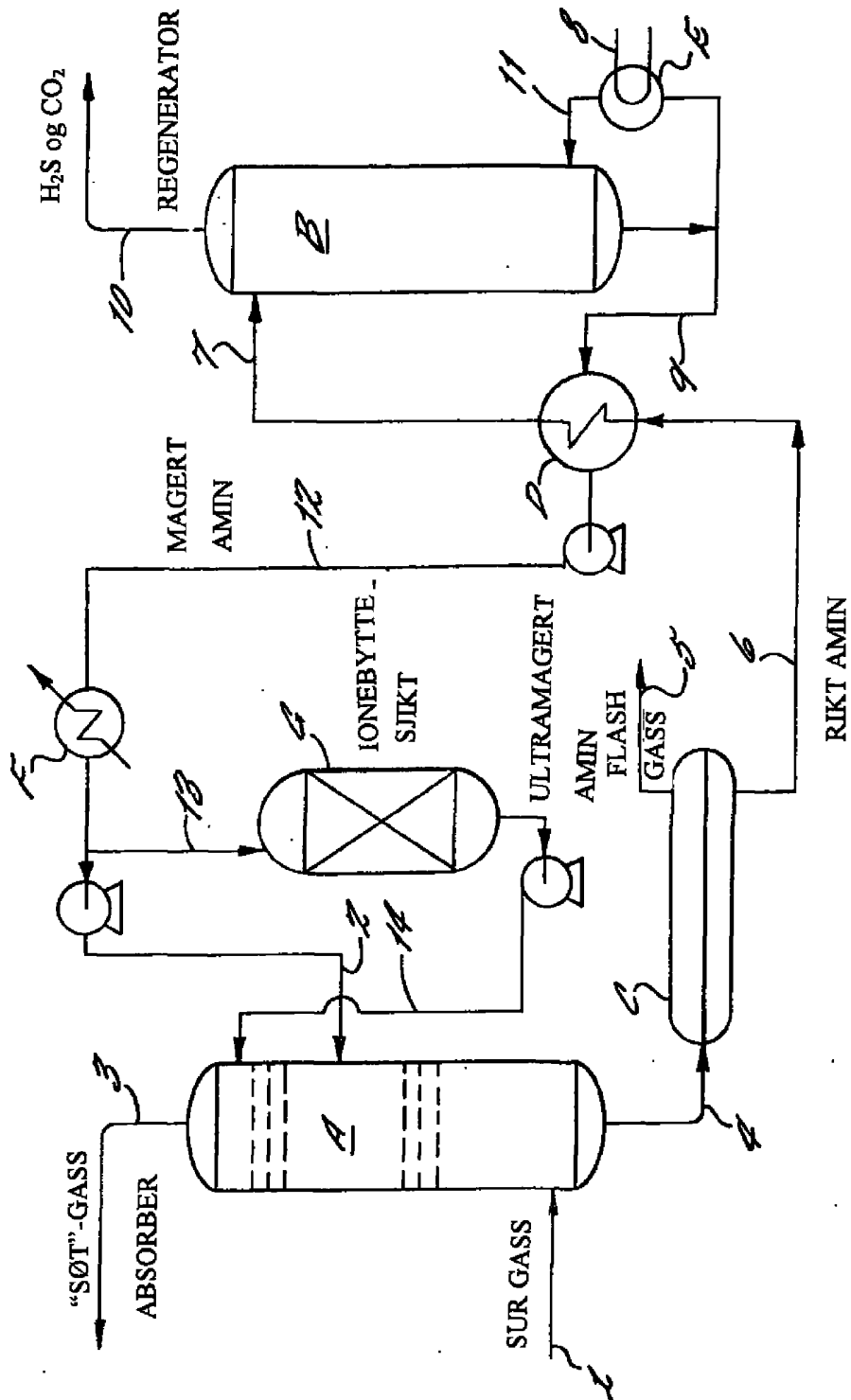


FIG. 2.

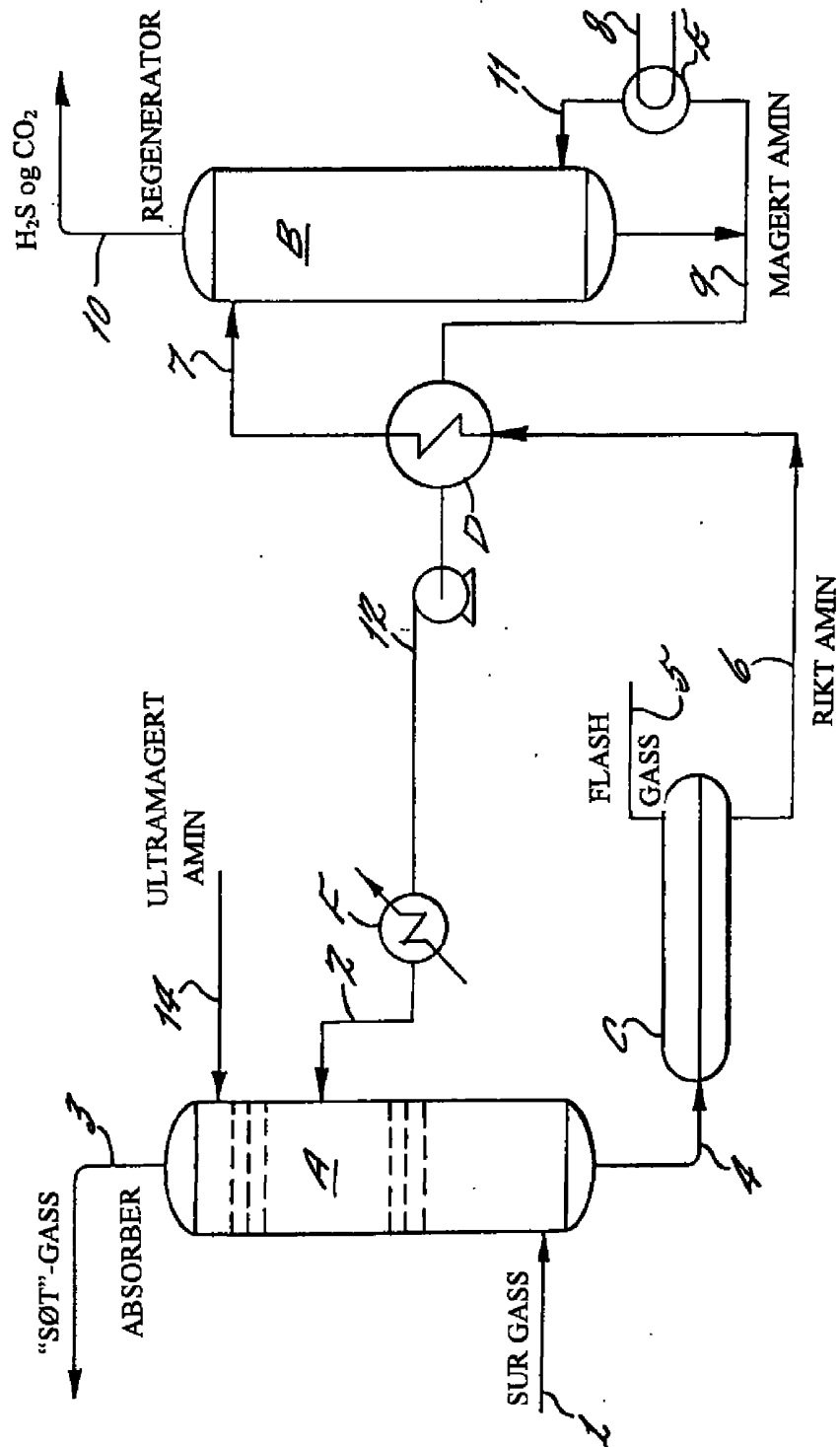


fig. 3.

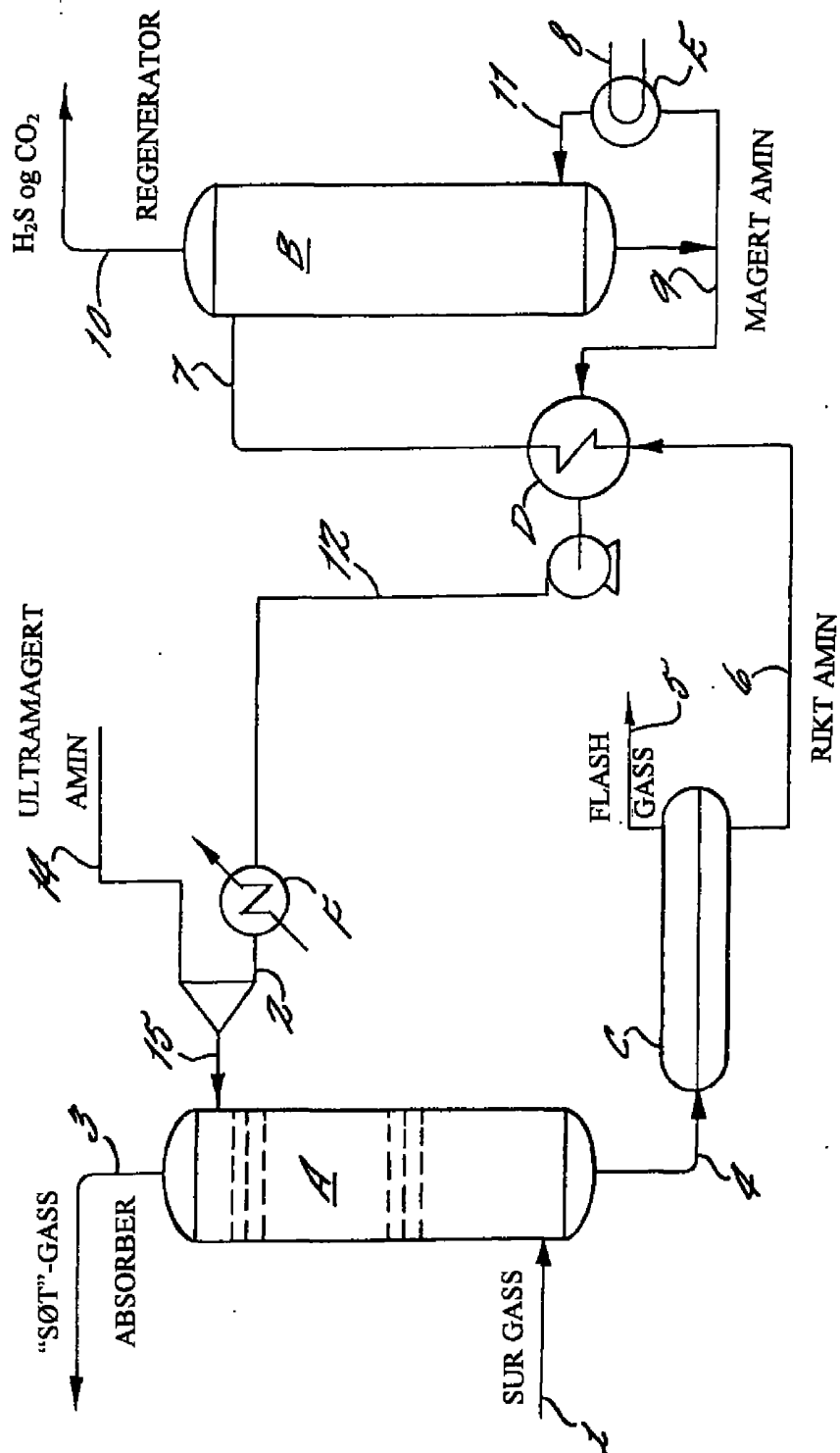


fig. 4.

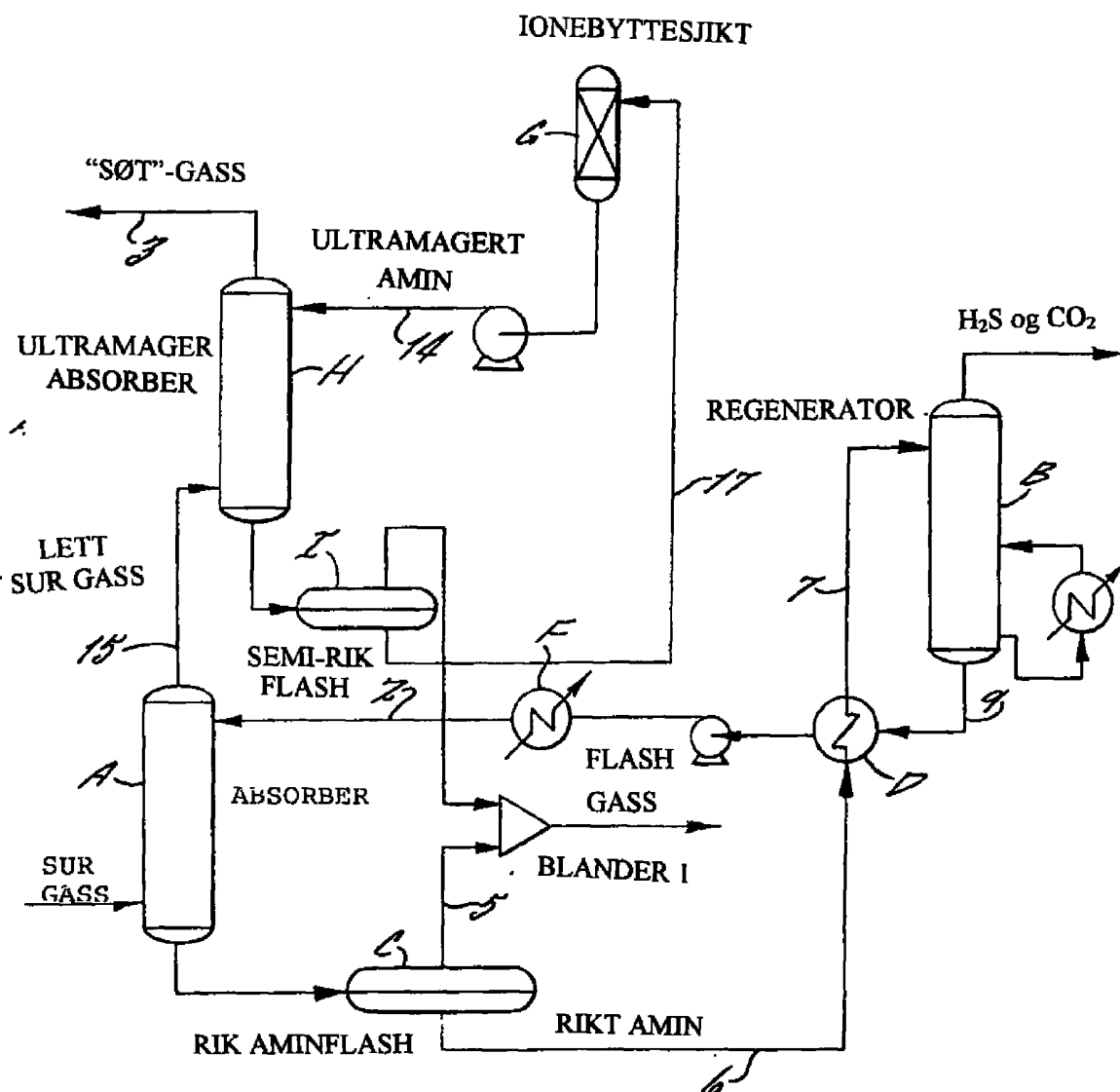


FIG. 5.

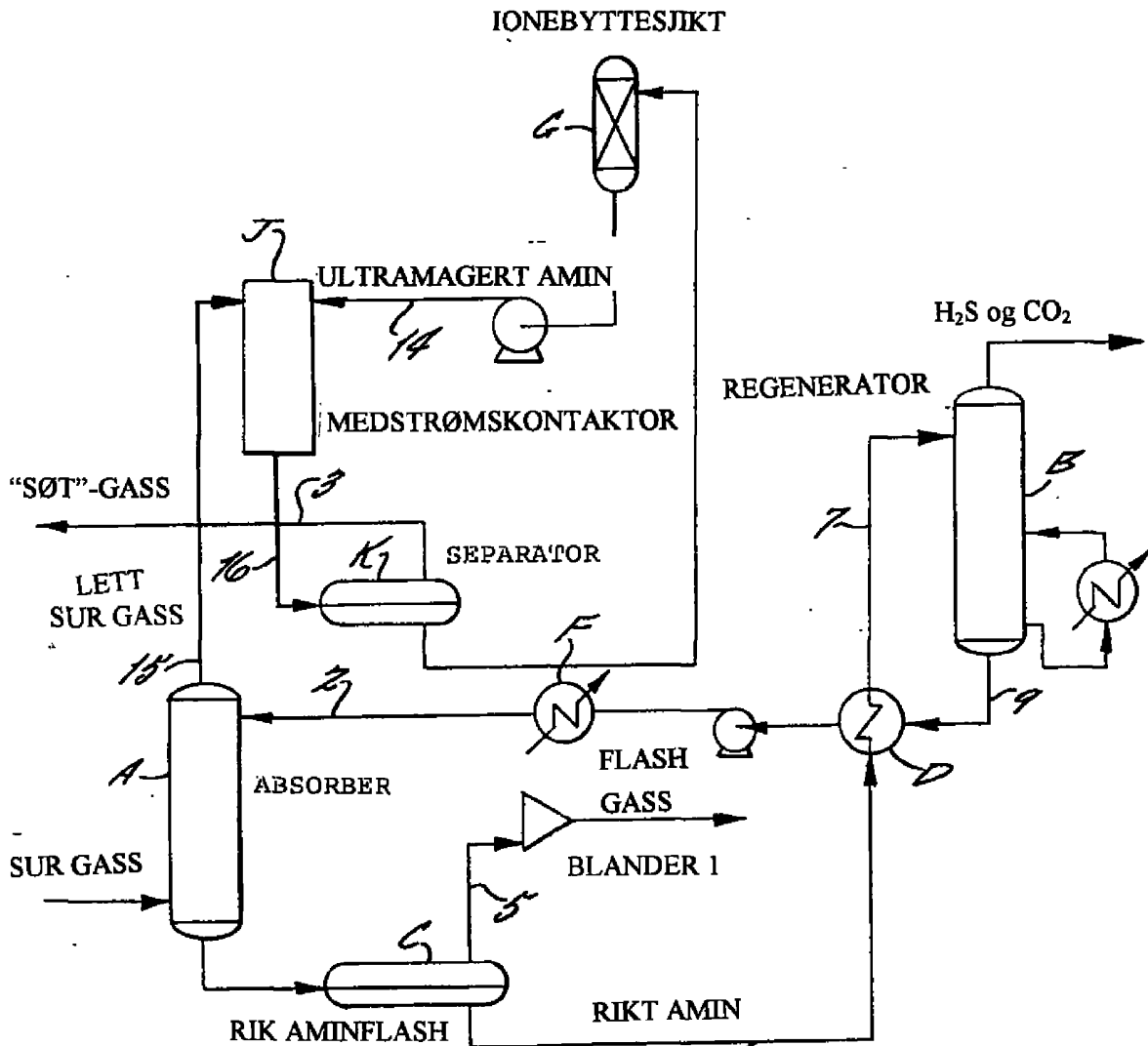


FIG. 6.