



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

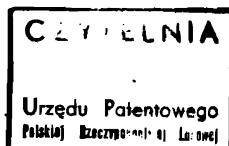
Zgłoszono: 08.03.78 (P. 205156)

Pierwszeństwo: 09.03.77 Francja

Zgłoszenie ogłoszono: 06.11.78

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1981

Int. Cl.² B01D 53/16
C10K 1/16
C10L 3/00



Twórcy wynalazku: Claude Blanc, Jean-Yves Chenard, Jean-Jacques Delpuech, Olivier Oliveau

Uprawniony z patentu: Societe Nationale Elf Aquitaine (Production), Courbevoie (Francja)

**Sposób odkwaszania mieszanin gazowych zawierających
zanieczyszczenia kwasowe, takie jak H₂S i/lub CO₂**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób odkwaszania mieszanin gazowych zawierających zanieczyszczenia kwasowe, takie jak H₂S i/lub CO₂, przez absorpcję kwasów gazowych w gazach przemysłowych za pomocą przemylwania pod ciśnieniem odpowiednim rozpuszczalnikiem.

Mieszaniny gazowe, takie jak gazy ziemne, gazy z syntez lub gazy rafineryjne, o znacznym ciśnieniu całkowitym i/lub znacznej zawartości składników kwasowych, zawierają obok żądanych związków, takich jak CO, H₂ i węglowodory, pewną ilość związków niepożądanych, jak H₂S, CO₂, COS, CS₂ lub merkaptany.

Klasyczne sposoby obróbki, np. przemylwanie aminami, wymagają dla usunięcia zanieczyszczeń siarkowych, innych niż H₂S, dalszych etapów oczyszczania.

Tak zwane rozpuszczalniki fizyczne, tj. nie łączące się chemicznie z usuwanymi związkami, absorbują jedynie w przemylwaniu, jednocześnie wszystkie niepożądane związki, przy czym dają ponadto następujące korzyści: ich zdolność absorpcji CO₂ i H₂S jest większa niż wodnych roztworów amin, jeśli tylko ciśnienia cząstkowe tych

2

związków przekraczają kilka barów; są one w większości zdolne do regeneracji przez zwykłe rozprężanie; wykazują słabą zdolność zabarwienia się; absorpcja H₂S i CO₂ w tych rozpuszczalnikach zachodzi wyraźnie z mniejszym wydzielaniem się ciepła, niż w przypadku użycia wodnych roztworów amin.

Te cechy charakterystyczne pozwalają, na ogół, na znaczne obniżenie kosztów energetycznych w stosunku do procesów przy użyciu amin. Natomiast rozpuszczalniki te mają tę niedogodność, że są stosunkowo drogie i wykazują większe powinowactwo do węglowodorów obecnych w gazie niż klasyczne mieszaniny, co zmusza do odpowiednich zmian w sposobach postępowania, aby ograniczyć straty rozpuszczalnika i węglowodorów.

Dla specjalistów w tej dziedzinie jest rzeczą znaną, że najbardziej korzystnymi rozpuszczalnikami fizycznymi, tj. mającymi największą w stosunku wagowym zdolność absorpcji H₂S i CO₂, są związki o małym ciężarze cząsteczkowym, które nie mogą być stosowane, ponieważ w istocie prowadzą do znacznej współabsorpcji węglowodorów i mają nadmierną prężność par.

Sposób według wynalazku pozwala złagodzić te trudności przez zastosowanie rozpuszczalnika mającego bardzo dużą zdolność absorpcji H_2S i CO_2 , a zdolność absorpcji węglowodorów alifatycznych i aromatycznych, występujących w gazie, nie przewyższającą zdolności absorpcji wykazywanej przez zwykłe rozpuszczalniki fizyczne.

Według wynalazku sposób odkwaszania mieszanin gazowych zawierających zanieczyszczenia kwasowe takie jak H_2S i/lub CO_2 , każdy pod ciśnieniem cząstkowym co najmniej 1 bara, polegający na przemyciu mieszaniny gazowej rozpuszczalnikiem czystym lub w mieszaninie z wodą, w wieży absorpcyjnej utrzymywanej pod ciśnieniem całkowitym wyższym od ciśnienia atmosferycznego i w temperaturze 10–80°C, polega na tym, że stosuje się rozpuszczalnik należący do grupy obejmującej jedno-, dwu- lub trójamido-fosforany, o ogólnym wzorze $O=P(X)_n(Y)_m$, w którym X oznacza rodnik o wzorze $-N=(R_1)(R_2)$, a Y oznacza rodnik o wzorze $-O-R_3$, w których R_1 , R_2 i R_3 oznaczają rodnik alkilowy o 1–4 atomach węgla, $n+m$ jest równe 3 i n jest różne od 0, przy czym użyty rozpuszczalnik jest w stanie ciekłym w temperaturze powyżej 40°C i posiada zdolność absorpcji CO_2 co najmniej 0,5% wagowych na bar ciśnienia cząstkowego tego składnika, zdolność absorpcji metanu poniżej 0,15% wagowych na bar ciśnienia cząstkowego tego składnika i prężność pary poniżej 0,5 mm Hg w temperaturze 40°C.

W korzystnym wykonaniu sposobu według wynalazku odpowiednim rozpuszczalnikiem jest trójamido-fosforan sześciometylowy, w skrócie HMPT, o wzorze $O=P\equiv[N(CH_3)_2]_3$.

Wynalazek ma również zastosowanie w procesach odkwaszania mieszaniny gazowej zawierającej jako zanieczyszczenia kwasowe, poza H_2S i/lub CO_2 , co najmniej jeden ze związków z grupy COS, CS_2 , merkaptanów, siarczków i dwusiarczków.

Sposób według wynalazku stosuje się zwłaszcza do gazów z grupy zawierającej węglowodory, wodór, tlenek węgla, azot, parę wodną i ich mieszaniny.

Tablica

Składnik	Ciśnienie	Rozpuszczalność w % wagowych
H_2S	1 bar	5
	5 barów	23
	10 barów	41
CO_2	1 bar	0,6
	5 barów	3
	10 barów	6
CH_4	30 barów	0,38
	60 barów	0,78
Etan	1 bar	0,22
Propan	1 bar	0,72
Heksan	114 mm Hg	6,1
Benzen	72 mm Hg	26
Toluen	19 mm Hg	20

Korzyści wynikające z zastosowania HMPT jako rozpuszczalnika przedstawia tablica, podająca wartości rozpuszczalności w HMPT w temperaturze 40°C.

Prężność pary HMPT, wynosząca 0,2 mm Hg w temperaturze 40°C jest dostatecznie mała, aby ograniczyć straty rozpuszczalnika wskutek lotności. Ponadto HMPT ma lepkość 3,47 cP w temperaturze 20°C, pojemność cieplną 0,445 cal/°C/g w temperaturze 50°C i stabilność chemiczną zgodną z oczekiwanym zastosowaniem.

Mieszaniny gazowe poddawane obróbce sposobem według wynalazku zawierają H_2S i/lub CO_2 , każdy pod ciśnieniem cząstkowym co najmniej 1 bara — i co najmniej jeden ze związków z grupy obejmującej węglowodory, wodór, tlenek węgla. Te mieszaniny gazowe mogą również zawierać, bez stwarzania dodatkowych trudności, inne zanieczyszczenia, jak COS, CS_2 , merkaptany, siarczki lub dwusiarczki, azot lub parę wodną.

Sposób według wynalazku polega na przemycaniu tych mieszanin gazowych za pomocą HMPT czystego lub zawierającego 0–25% wagowych wody, w wieży absorpcyjnej półkowej lub z wypełnieniem, pod ciśnieniem całkowitym wyższym od ciśnienia atmosferycznego i w zakresie temperatury 10–80°C. Roztwór wzbogacony zanieczyszczeniami zostaje w wysokim stopniu zregenerowany przez rozprężenie go co najmniej w dwóch kolejnych etapach, przy czym mieszaninę gazową otrzymaną z pierwszego rozprężenia zwraca się do absorbera. Następnie rozpuszczalnik podgrzewa się i poddaje w przeciwnym kierunku działaniu gazu obojętnego, np. gazu oczyszczonego lub pary wodnej.

Wynalazek zostanie bliżej wyjaśniony w nawiązaniu do załączonych rysunków przedstawiających, schemat instalacji przemysłowej obróbki kwaśnych gazów sposobem według wynalazku, z tym, że fig. 1 przedstawia schemat instalacji przemysłowej z doprowadzeniem roztworu do jednego poziomu kolumny absorpcyjnej, a fig. 2 przedstawia schemat instalacji przemysłowej z doprowadzeniem roztworu do kilku poziomów kolumny absorpcyjnej.

Fig. 1 przedstawia schemat instalacji przemysłowej do całkowitego odkwaszenia mieszaniny gazowej. W schemacie tym głównym elementem jest kolumna 1 absorpcyjna zasilana gazem surowym przez przewód 2. Kolumna 1 absorpcyjna, w górnej części jest zasilana rozpuszczalnikiem przez przewód 3, na szczycie posiada przewód 4 odprowadzający gaz oczyszczony, a przy podstawie kolumny przewód 5 odprowadzający roztwór obciążony H_2S i/lub CO_2 . Przewód ten prowadzi do górnej części odgazowywacza 6 wysokiego ciśnienia, z którego od podstawy, przewodem 5' jest usuwany roztwór. Przewód 5' przechodzi przez wymiennik 7 ciepła i prowadzi do górnej części odgazowywacza 8 niskiego ciśnienia, z którego od podstawy, przewodem 5'' jest usuwany roztwór. Przewód 5'' prowadzi do górnej części kolumny 9 regeneracyjnej. Na przewodzie 5', pomiędzy wymiennikiem 7 ciepła i odgazowywaczem 8 niskiego ciśnienia znajduje się podgrzewacz 10, na ogół na parę wodną.

Odgazowywacz 6 wysokiego ciśnienia posiada ujście przewodem 11 w celu odbioru gazu węglowodorowego, którym jest w zasadzie metan, które prowadzi do kompresora 12 mającego wylot przewodem 13 do dolnej części kolumny 1 absorpcyjnej. Z odgazowywacza 8 niskiego ciśnienia jest ujście przewodem 14 do usuwania gazowej mieszaniny wydzielonej z rozpuszczalnika.

Na szczycie kolumny 9 regeneracyjnej jest ujście przewodem 15, który poprzez urządzenie 16 chłodzące prowadzi do strefy środkowej odstojnika 17. Ze szczytu i dna odstojnika 17 są ujścia — przewodem 18 dla gazów odlotowych, które prowadzi do przewodu 14, i przewodem 19 dla usuwania wody.

Kolumna regeneracyjna 9 posiada w dolnej części układ ogrzewniczy działający albo bezpośrednio przez wprowadzanie przegrzanej pary wodnej, albo pośrednio, za pomocą klasycznego podgrzewacza.

W najniższej części kolumny 9 regeneracyjnej znajduje się ujście przewodem 21, gdzie jest zbierany rozpuszczalnik regenerowany; przewód 21 prowadzi do pompy obiegowej 22, skąd jest odprowadzany przewodem 21', który poprzez wymiennik 7 ciepła prowadzi do górnej części kolumny 1 absorpcyjnej.

Warunki działania tej instalacji są następujące:

Gaz surowy dochodzi przewodem 2 do podstawy kolumny 1 absorpcyjnej pod ciśnieniem w zakresie 10—100 barów.

Kolumna 1 absorpcyjna działa przez przemysanie w przeciwnym kierunku rozpuszczalnikiem wtryskiwanym do górnej części kolumny i zbieranym w dolnej części po wzbogaceniu się w H_2S i CO_2 .

Rozpuszczalnik tak obciążony gazowymi kwasami przechodzi kolejno do odgazowywacza 6 wysokiego ciśnienia gdzie jest poddany rozprężeniu do ciśnienia pośredniego, którego wartość zależy od pierwotnego ciśnienia gazu surowego, do odgazowywacza 8 niskiego ciśnienia, gdzie jest poddany drugiemu rozprężeniu, do około 2 barów i wreszcie do kolumny 9 regeneracyjnej, o ciśnieniu około 2 barów, w której rozpuszczalnik, pod działaniem podwyższonej temperatury na skutek wymiany ciepła z parą wodną, kończy pozbywanie się gazowych kwasów.

W odgazowywaczu 6 wysokiego ciśnienia roztwór pozbywa się węglowodorów, które po ponownym sprężeniu za pomocą kompresora 12 są wtryskiwane do dolnej części kolumny 1 absorpcyjnej.

W odgazowywaczu 8 niskiego ciśnienia roztwór pozbywa się głównej części H_2S i CO_2 w postaci uchodzących gazów, które przewodem 14 są kierowane do przetwarzania na siarkę lub produkty siarkowe.

Regenerowany rozpuszczalnik jest odbierany przez pompę 22 obiegową i kierowany do górnej części kolumny absorpcyjnej do obiegu.

Fig. 2 przedstawia schemat instalacji odkwaszania mieszaniny gazowej, w której wprowadzanie rozpuszczalnika do kolumny absorpcyjnej jest dokonywane w kilku poziomach i różnych stopniach regeneracji, przy czym regeneracja w tym przy-

padku jest przeprowadzana za pomocą gazu odsiarczowanego. Chodzi tu o instalację bardziej dopracowaną niż przedstawiona na fig. 1. Ten schemat, zwany schematem podwójnego strumienia (po angielsku „double split flow”), jest korzystniejszy do stosowania rozpuszczalnikiem używanym w sposób według wynalazku, gdyż w porównaniu do schematu przedstawionego na fig. 1 schemat na fig. 2 pozwala na istotne oszczędności energii przy regeneracji, ponieważ nie prowadzi się daleko posuniętej regeneracji; na ogół do poniżej trzeciej części rozpuszczalnika.

Na schemacie fig. 2 znajdują się główne elementy z fig. 1: kolumna 1 absorpcyjna, kolumna 9 regeneracyjna, dwa odgazowywacze, wysokiego ciśnienia 6 i niskiego ciśnienia 8, te same przewody zasadnicze dla rozpuszczalnika obciążonego H_2S — 5, 5' i 5'', i dla rozpuszczalnika regenerowanego — 21 i 21', wymiennik 7 ciepła pomiędzy przewodami 5' i 21', podgrzewacz 10, pompa obiegowa 22 i kompresor 12.

Przewód 11 wychodzący z górnej części odgazowywacza 6 wysokiego ciśnienia prowadzi do kompresora 12, którego wylot jest połączony przewodem 13 z dyszą wtryskową w dolnej strefie kolumny 1.

Przewód 15 łączy szczyt kolumny 9 regeneracyjnej z kompresorem 23, którego wylot jest połączony przewodem 24 z przewodem 13. Na przewodzie 5" łączącym podstawę odgazowywacza niskiego ciśnienia z górną częścią kolumny 9 regeneracyjnej, układ zaworów 25 pozwala skierować część odcieku z przewodu 5" do przewodu 26 prowadzącego do otworu wtryskowego na pewnej wysokości kolumny 1 absorpcyjnej, zlokalizowanego na ogół pomiędzy połową a dwie trzecie wysokości. Przewód 27 łączy układ nastawny 28 na przewodzie 4 z otworem wtryskowym przewodu 29 w dolnej strefie kolumny regeneracyjnej 9.

Fig. 2 przedstawia przykład jak można wprowadzać na różnych poziomach do kolumny 1 rozpuszczalnik o różnym stopniu regeneracji, za pomocą przewodów 13 i 26. Pokazano również jak można za pomocą przewodu 27 wtryskiwać przy podstawie kolumny 9 regeneracyjnej gaz pobrany z przewodu 4.

Następujący przykład przedstawia warunki przebiegu procesu i składy różnych odcieków gazowych i ciekłych, otrzymywanych w sposóbie z rozpuszczalnikiem według wynalazku, przy obróbce według schematu przedstawionego na fig. 1.

Przykład. Surowy gaz ziemny o składzie objętościowym:

CH_4	75%
H_2S	15%
CO_2	9,8%

Węglowodory o 2 i więcej

atomach węgla 0,2%

wprowadza się do wstępnego separatora — w jednostce odkwaszania, w temperaturze $15^\circ C$ i pod ciśnieniem całkowitym 80 barów. Natężenie przepływu gazu wynosi $Nm^3/24$ godziny. Gaz przemysany w przeciwnym kierunku za pomocą 104 t/godzinę HMPT. Temperatura przy dnie absorbera wynosi $40^\circ C$. Roztwór wzbogacony następnie rozpręża się

w pierwszym odgazowywaczu do 14 barów. Odzyskuje się 2,1 t/godzinę gazu o składzie objętościowym:

H ₂ S	8,1%
CO ₂	40%
CH ₄	51,9%

Ten gaz jest ponownie sprężany i wtryskiwany w dolnej części absorbera. Rozpuszczalnik wzbogacony następnie podgrzewa się do temperatury 100°C i wprowadza do drugiego odgazowywacza pod ciśnieniem 2 barów, po czym do urządzenia do regeneracji, gdzie jest poddawany działaniu pary wodnej w przeciwnym kierunku. Uchodzące gazy z tych ostatnich etapów stanowią kwaśny gaz o składzie objętościowym:

H ₂ S	59,1%
CO ₂	38,5%
CH ₄	2,4%

co stanowi stratę metanu w ilości 0,8% w stosunku do metanu zawartego początkowo w gazie surowym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odkwaszania mieszanin gazowych zawierających zanieczyszczenia kwasowe takie jak H₂S i/lub CO₂, każdy pod ciśnieniem cząstkowym co najmniej 1 bara, polegający na przemywaniu mieszaniny gazowej rozpuszczalnikiem czystym lub w mieszaninie, w wieży absorpcyjnej utrzymywanej pod ciśnieniem całkowitym wyższym od ciśnienia atmosferycznego i w temperaturze 10–80°C, **znamienny tym**, że stosuje się rozpuszczalnik należący do grupy obejmującej jedno-, dwu- lub trój-

amidofosforany o ogólnym wzorze $O=P(X)(Y)_m$, w którym X oznacza rodnik o wzorze $-N(R_1)(R_2)$, a Y oznacza rodnik o wzorze $-O-R_3$, w których R₁, R₂ i R₃ oznaczają rodnik alkilowy o 1–4 atomach węgla, n+m jest równe 3, a n jest różne od zera, przy czym użyty rozpuszczalnik jest w stanie ciekłym w temperaturze powyżej 40°C, posiada zdolność absorpcji CO₂ co najmniej 0,5% wagowych na bar ciśnienia cząstkowego tego składnika, zdolność absorpcji metanu poniżej 0,15% na bar ciśnienia cząstkowego tego składnika i prężność pary poniżej 0,5 mm Hg, w temperaturze 40°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że rozpuszczalnik stosuje się w mieszaninie z wodą w ustalonej proporcji w zakresie 10–25%.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że rozpuszczalnik stosuje się w stanie czystym lub w postaci mieszaniny, przy pracy w przeciwnym kierunku.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się trójamidofosforan sześciometylowy o wzorze $O=P \equiv [N(CH_3)_2]_3$.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że odkwaszaniu poddaje się mieszaninę gazową zawierającą jako zanieczyszczenie, poza H₂S i/lub CO₂, co najmniej jeden ze związków z grupy obejmującej COS, CS₂, merkaptany, siarczki i dwusiarczki.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że odkwaszaniu poddaje się co najmniej jeden gaz z grupy obejmującej gazowe węglowodory, wodór, tlenek węgla, azot i parę wodną oraz ich mieszaniny.

