

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 162192 B

(21) Patentansøgning nr.: 2663/82

(51) Int.Cl.⁵ B 01 D 53/14

(22) Indleveringsdag: 14 jun 1982

(41) Alm. tilgængelig: 16 dec 1982

(44) Fremlagt: 30 sep 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 15 jun 1981 GB 8118288

(71) Ansøger: *SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.; Carel van Bylandtlaan 30; Haag, NL

(72) Opfinder: Malcolm William *McEwan; NL, Hilda Maria van der *Pas-Toornstra; NL

(74) Fuldmægtig: Kontor for Industriel Eneret

(54) Fremgangsmåde til fjernelse af CO₂ og eventuelt tilstedeværende H₂S fra en gasblanding

(56) Fremdragne publikationer

DE off.g.skrift nr. 1494809, 2226215
US pat. nr. 4025322

(57) Sammen drag:

2663-82

Fremgangsmåde til fjernelse af CO₂ og eventuelt tilstedeværende H₂S fra en gasblanding, hvor

a) gasblandingen bringes i kontakt ved forhøjet tryk i modstrøm med et opløsningsmiddel, som omfatter en tertiær amin og et fysisk absorptionsmiddel,

b) det vundne ladede opløsningsmiddel frigives hurtigt til et tryk højere end det samlede partialtryk af CO₂ og H₂S, der er til stede i det ladede opløsningsmiddel ved den herskende temperatur,

c) det i trin b) vundne ladede opløsningsmiddel frigives hurtigt til et tryk under det samlede partialtryk for CO₂ og H₂S, der er til stede i det ladede opløsningsmiddel ved den herskende temperatur. Det halv-magre opløsningsmiddel, der vindes i trin c) anvendes som opløsningsmiddel i trin a), eventuelt efter at det hele eller en del deraf er blevet fuldstændigt regenereret. CO₂ og eventuelt tilstedeværende H₂S isoleres uden indhold af ikke-sure gasser.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fjernelse af CO_2 og eventuelt tilstedeværende H_2S fra en gasblanding.

I mange tilfælde er det nødvendigt at fjerne CO_2 og eventuelt tilstedeværende H_2S og andre svovlholdige forureninger, såsom COS, fra gasblandinger. Fjernelse af H_2S og/eller andre svovlholdige urenheder fra gasblandinger kan være nødvendig for at gøre disse gasblandinger velegnede til katalytiske om-

5
10

dannelser under anvendelse af svovlfølsomme katalysatorer eller for at reducere miljøforurening, hvis disse gasblandinger eller forbrændingsgasser vundet derfra udtømmes i atmosfæren.

Eksempler på CO_2 -holdige gasblandinger hvorfra H_2S og/eller andre svovlholdige forbindelser generelt må fjernes, er gasser vundet fra partiel forbrænding eller fuldstændig eller

15

partiel forgasning af olie eller kul, raffinaderigasser, bygas, naturgas, koksovngas, vandgas, propan og propen.

Fjernelse af CO_2 fra gasblandinger, enten som sådan fra en gasblanding, som indeholder intet eller praktisk talt intet H_2S (fx naturgasser) eller i blanding med H_2S i tilfælde, hvor sidstnævnte forbindelse er til stede i gasblandingen, er ofte

20

nødvendig for at bringe gasblandingen op på en ønsket kalorieværdi og/eller at undgå korrosion i transportledninger og/eller at undgå frysning i køleanlæg og/eller at undgå transport af CO_2 , som ikke har nogen værdi i gasblandingen som til sidst skal

25

anvendes til et bestemt formål.

I mange tilfælde vil CO_2 og eventuelt tilstedeværende H_2S blive fjernet fra gasblandingerne under anvendelse af flydende opløsningsmidler, som ofte vil være basiske. I det mindste en del af det tilstedeværende CO_2 i

30

gasblandingerne vil blive absorberet i det flydende opløsningsmiddel sammen med i det mindste en del af det eventuelt tilstedeværende H_2S . H_2S og CO_2 (som i nærværende beskrivelse også betegnes som sure gasser) vil blive fjernet fra disse gasblandinger ved den pågældende gasblandings tryk, dvs. i mange

35

tilfælde ved forhøjet tryk.

Det ladede opløsningsmiddel vundet efter absorption af CO_2 og eventuelt tilstedeværende H_2S fra gasblandingen, skal regenereres partielt eller totalt, under hvilken regeneration

eventuelt tilstedeværende H_2S samt CO_2 frigøres.

I tilfælde af at der er H_2S til stede i en mærkbar mængde i den gas, der vindes efter regenerering af det ladede opløsningsmiddel, kan denne gas ikke udtømmes til atmosfæren, før
5 i det mindste størstedelen af H_2S er blevet fjernet derfra. H_2S fjernes meget hensigtsmæssigt fra denne gas ved at omdanne det til elementært svovl, som skilles fra. Omdannelsen af H_2S til elementært svovl foretages inden for fagområdet almindeligvis ved hjælp af en Claus-proces, hvor en del af H_2S
10 oxyderes til SO_2 , og der dannes svovl og vand ved omsætning af H_2S med SO_2 , med eller uden hjælp af en passende katalysator. For at man skal kunne gennemføre en Claus-proces, skal det molære procentindhold af H_2S i en blanding med CO_2 være mindst ca. 15. Hvis denne procentandel er mellem ca. 15 og ca. 40, kan
15 Claus-processen gennemføres ved at fraskille en trediedel af gassen, forbrænde det deri værende H_2S til SO_2 og efterfølgende blanding af den resulterende SO_2 -holdige gas med den resterende del af den H_2S -holdige gas, hvorefter Claus-reaktionen yderligere kan gennemføres ved forhøjet temperatur og fortrinsvis i nærværelse af en katalysator. I det tilfælde, at gassen
20 indeholder ca. 40 mol% H_2S eller mere kan Claus-processen gennemføres ved at forbrænde gassen med en luftmængde, som er tilstrækkelig til at omdanne en trediedel af H_2S til SO_2 og efterfølgende omsætning af H_2S og SO_2 til dannelse af svovl og vand.

25 I mange tilfælde er den gas, der frigøres under regenereringen af det ladede opløsningsmiddel, uegnet til brug i en Claus-proces, idet H_2S -indholdet deri er for lavt, og der må med en sådan gas gennemføres yderligere behandlinger til forøgelse af H_2S -indholdet.

30 I det tilfælde, hvor den gas der frigøres ved regenereringen har et H_2S -indhold, som er tilstrækkeligt højt til brug i en Claus-proces, kan det ikke desto mindre være af vigtighed at forøge dens H_2S -indhold, for i sidstnævnte tilfælde er den samlede mængde gas, som skal benyttes i Claus-processen, mindre, og
35 derfor kan installationerne være af mindre størrelse.

Forøgelsen af H_2S -indholdet af den gas, som frigøres under regenerering af det ladede opløsningsmiddel, kan naturligvis opnås ved preferenceabsorption af H_2S fra gassen i et passende opløsningsmiddel og regenerering af dette opløsningsmiddel efter

ladning. Imidlertid er en sådan sekundær absorptionsproces uattraktiv i lyset af de ekstra installationer, der skal bygges og den ekstra mængde energi, der kræves til regenerering af dette ladede opløsningsmiddel.

5 Den foreliggende opfindelse tilvejebringer en fremgangsmåde til fjernelse af CO_2 og eventuelt tilstedeværende H_2S fra en gasblanding, ved hvilken fremgangsmåde den energi, der kræves til regenerering af opløsningsmidlet ladet med CO_2 og eventuelt tilstedeværende H_2S , er meget lav, og ved hvilken fremgangsmåde der opnås gasser med høje H_2S indhold egnede til at
10 blive anvendt i en Claus-proces med et enkelt absorptionstrin fra gasblandingerne, som indeholder H_2S .

Den foreliggende opfindelse tilvejebringer således en fremgangsmåde af den i krav 1's indledning angivne art, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende anførte.
15

Opløsningsmidlet omfatter en tertiær amin, et fysisk absorptionsmiddel og fortrinsvis vand.

20 Sure gasser er i stand til at reagere med tertiære aminer. Meget velegnede tertiære aminer er alifatiske, navnlig dem, som indeholder mindst en hydroxyalkylgruppe per molekyle. Eksempler er triætanolamin, tripropanolamin, triisopropanolamin, ætyldiætanolamin, dimetylätanolamin, eller diætylätanolamin. Fortrinsvis anvendes der metyldiætanolamin.

25 Et fysisk absorptionsmiddel er en forbindelse, hvori sure gasser er opløselige, men uden at de undergår en reaktion dermed. Meget velegnede fysiske absorptionsmidler er sulfolan og substituerede sulfolaner, alkoholer med 1-5 kulstofatomer per molekyle (fx metanol), tetraætylenglykoldimetylæter, N-metylpyrrolidon, alkylerede karboxylsyreamider (fx dimetylformamid). Fortrinsvis benyttes sulfolan. Betegnelsen "sulfolan" angiver forbindelsen "tetrahydrotiofen-1,1-dioxyd".
30

Indholdet af tertiær amin og fysisk absorptionsmiddel (og, hvis dette er til stede, vand) i opløsningsmidlet kan variere inden for vide grænser. Meget hensigtsmæssigt indeholder
35 opløsningsmidlet i området fra 10 til 60 vægt% tertiær amin fortrinsvis metyldiætanolamin, i området fra 15 til 55 vægt% fysisk absorptionsmiddel, fortrinsvis sulfolan, og i området fra 5 til 35 vægt% vand.

Det er essentielt, at det opløsningsmiddel, der benyttes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, omfatter en tertiær amin og et fysisk absorptionsmiddel.

Ved modificerede fremgangsmåder, som alene afviger fra fremgangsmåden ifølge opfindelsen ved, at opløsningsmidlet indeholder en sekundær og/eller en primær amin i stedet for en tertiær amin eller indeholder en tertiær amin, men intet fysisk absorptionsmiddel, frigøres der mindre CO_2 ved den hastige trykfrigørelse i trin c), og i overensstemmelse hermed, i tilfælde af at der var H_2S til stede i den oprindelige gasblanding, indeholder det halv-magre opløsningsmiddel, som vindes ved den partielle regenerering i trin c), H_2S og CO_2 i et lavere molært forhold end det, der opnås ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen. Desuden kræver den samlede regenerering (som i almindelighed gennemføres ved stripping med damp) af det halvmagre opløsningsmiddel mere damp i tilfælde af de ovennævnte modificerede fremgangsmåder og giver en blanding af CO_2 og H_2S i et mindre gunstigt molært forhold til en Claus-proces end tilfældet er ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

En modificeret fremgangsmåde, som afviger fra fremgangsmåden ifølge opfindelsen ved, at opløsningsmidlet kun indeholder et eller flere fysiske absorptionsmidler, idet aminerne er udeladt, kræver i mange tilfælde mere opløsningsmiddel og flere absorptionsbunde i en absorptionskolonne, som benyttes i trin a) for at opnå, at der absorberes samme mængder sure gasser som ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen. Desuden absorberes der flere ikke-sure gasser i opløsningsmidler, som kun indeholder et eller flere fysiske absorptionsmidler, end i de opløsningsmidler, som anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen. Disse ikke-sure gasser frigøres under den hurtige frigørelse i trin b). Når der anvendes et opløsningsmiddel, som kun indeholder et eller flere fysiske absorptionsmidler, er denne mængde af ikke sure gasser så lille, at det ikke er attraktivt at benytte det som brændsel, (hvilket kan gøres med de ikke-sure gasser, der frigøres i trin b) ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen), og det er derfor nødvendigt atter at sætte disse gasser under tryk (ved hjælp af kapitalkrævende kompressorer), før tilbageføring til trin a).

Gasblandings kontakt med opløsningsmidlet i trin a)

gennemføres ved forhøjet tryk, hvilket er et tryk på mindst 5, navnlig mindst 10 bar. Tryk i området fra 20 til 100 bar er meget velegnede.

Gasblandingsens kontakt med opløsningsmidlet gennemføres meget hensigtsmæssigt i en kontaktzone, fx en absorptionskolonne, der omfatter i størrelsesordenen fra 15 til 80 kontaktlag, såsom ventilbakker, klokkebunde, ledeplader og lignende. Det har overraskende vist sig, at ved anvendelse af opløsningsmidlet i fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan H_2S i det væsentlige fjernes fra den tilførte gasblanding, medens den mængde CO_2 , der efterlades i den rensede gas, reguleres. Denne regulering kan opnås ved at regulere cirkulationen af opløsningsmiddel, dvs. forholdet mellem opløsningsmiddel tilført ekstraktionszonen og den dertil tilførte mængde gasblanding. I tilfælde af at der er intet eller næsten intet H_2S til stede i gasblandingen, kan mængden af derfra fjernet CO_2 også reguleres ved hjælp af opløsningsmiddelcirkulationen. Om ønsket kan CO_2 fjernes i meget stort omfang. Opløsningsmiddelcirkulationen kan stadig reduceres yderligere, hvis dette ønskes, ved at fjerne det ladede opløsningsmiddel på et mellemliggende punkt fra kontaktzonen ved dennes nedre del, ekstern køling af det fjernede ladede opløsningsmiddel og genindføring til den nedre del af kontaktzonen til yderligere kontakt med gasblandingen, der skal renses, fx som beskrevet i britisk patentskrift nr. 1.589.231.

Temperaturen under gasblandingsens og opløsningsmidlets kontakt med hinanden i trin a), kan variere inden for vide grænser. Temperaturer i området fra 15 til $110^{\circ}C$ er meget passende, temperaturer i området fra 20 til $80^{\circ}C$ foretrækkes.

I trin a) fjernes alt eller størstedelen af eventuelt tilstedeværende COS fra gasblandingen.

Det ladede opløsningsmiddel, som vindes fra trin a), indeholder CO_2 , eventuelt tilstedeværende H_2S og almindeligvis mængder af opløste ikke-sure komponenter fra gasblandingen, der skal renses, fx kulbrinter og/eller hydrogen og/eller kulstofmonooxyd. Disse ikke-sure gasser skal fjernes i det mindste delvis fra det ladede opløsningsmiddel ved hurtig frigivelse i trin b) til et tryk, som er større end det samlede partialtryk af de sure gasser, der var til stede i det ladede opløs-

ningsmiddel. På denne måde frigives kun en meget lille mængde sure gasser fra opløsningsmidlet sammen med de ikke-sure gasser, fx kulbrinter og/eller hydrogen og/eller kulstofmonoxyd. Om ønsket kan gasblandingen, som vindes fra den hurtige frigørelse i trin b), tilbageføres til trin a), men for at undgå genkomprimering af denne gasblanding anvendes den fortrinsvis til et eller andet formål, fx som brændselsgas, om ønsket efter fjernelse af alt eller en del af det tilstedeværende H_2S , fx ved at bringe denne gasblanding i kontakt med en lille mængde af magert opløsningsmiddel. Ikke-sure gasser må fjernes fra det ladede opløsningsmiddel før dette opløsningsmiddel hurtigt frigives til et tryk, som er lavere end det samlede tryk af de sure gasser, da kulbrinterne og/eller hydrogen og/eller kulstofmonoxyd ellers ville blive frigjort sammen med en mærkbar mængde af sure gasser. Da i mange tilfælde disse sure gasser eller forbrændingsgasser vundet derfra skal udtømmes i atmosfæren, ville kulbrinterne og/eller hydrogen og/eller kulstofmonoxyd blive udtømt eller brændt samtidig, hvilket ville være spild af disse værdifulde forbindelser.

Skønt det ladede opløsningsmiddel kan frigøres hurtigt i trin b) flere gange, hver gang ved et lavere tryk, vil i de fleste tilfælde størstedelen af opløste ikke-sure komponenter blive fjernet i et hurtigt frigørelsestrin og derfor foretrakkes det at underkaste det ladede opløsningsmiddel hurtig frigørelse én gang i trin b).

Det ladede opløsningsmiddel, som vindes i trin b) - som ud over sure gasser kun indeholder små mængder af andre opløste forbindelser - underkastes hurtig frigørelse i trin c) til et tryk under det samlede partialtryk af de sure gasser i det ladede opløsningsmiddel ved den herskende temperatur. Det har vist sig at ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen (ved hvilken der anvendes et opløsningsmiddel, som omfatter en tertiær amin og et fysisk absorptionsmiddel) er den mængde CO_2 der frigøres, betydeligt større end ved modificerede fremgangsmåder, der alene afviger fra fremgangsmåden ifølge opfindelsen ved, at opløsningsmidlet indeholder en sekundær og/eller primær amin i stedet for en tertiær amin eller indeholder en tertiær amin, men intet fysisk absorptionsmiddel. Dersom det ladede opløsningsmiddel også

indeholder H_2S , har den gas, der frigøres efter trykfrigivelsen i trin c), et væsentligt højere molforhold af CO_2 i forhold til H_2S end molforholdet mellem disse gasser, der oprindeligt var til stede i det ladede opløsningsmiddel. Det er fordelagtigt at opvarme det ladede opløsningsmiddel, fx til en temperatur i området fra 45 til $110^{\circ}C$ før eller under den hurtige frigivelse i trin c), da det molære forhold af CO_2 til H_2S i gasserne, der i det tilfælde frigøres efter trykfrigivelsen, daer endnu mere forøget. I den ovennævnte modificerede fremgangsmåde, hvor der anvendes et opløsningsmiddel, som indeholder en sekundær eller primær amin og et fysisk absorptionsmiddel eller et opløsningsmiddel, som omfatter en tertiær amin, men intet fysisk absorptionsmiddel, giver et væsentligt lavere molforhold af CO_2 i forhold til H_2S i den gas, der frigøres efter trykfrigivelse. Eftersom den gas, der frigøres i trin c), har et højere molforhold af CO_2 til H_2S end i det oprindeligt ladede opløsningsmiddel, er molforholdet af H_2S i forhold til CO_2 , der er til stede i opløsningsmidlet efter trykfrigivelsen i trin c), højere end oprindeligt.

Eftersom der ved hver trykfrigivelse i c) sker en forøgelse af molforholdet mellem H_2S og CO_2 i det tilbageværende opløsningsmiddel, kan det være af fordel at underkaste det ladede opløsningsmiddel hurtig frigivelse i trin c) mindst to gange, hver gang ved et lavere tryk eller ved en højere temperatur, dersom den oprindelige gasblanding indeholder H_2S . Sædvanligvis vil trykket af det ladede opløsningsmiddel efter trykfrigivelsen i trin c) være ca. atmosfæretryk.

I trin c) frigives en stor mængde CO_2 og i overensstemmelse hermed bliver det ladede opløsningsmiddel i realiteten regenereret i et væsentligt omfang givende et halv-magert opløsningsmiddel. I det tilfælde, at den oprindelige gasblanding var i det væsentlige fri for H_2S , indeholder det i trin c) vundne halv-magre opløsningsmiddel CO_2 som den eneste sure gas, og det anvendes fortrinsvis som sådan, i det mindste partielt, som opløsningsmiddel i trin a); i mange tilfælde vil mængden af tilstedeværende CO_2 i det halv-magre opløsningsmiddel vundet i trin c) være så lavt, at det foretrakkes at anvende dette halv-magre opløsningsmiddel som det eneste opløsningsmiddel i trin a). Om

ønsket kan en del af eller hele mængden af det halv-magre opløsningsmiddel vundet i trin c) regenereres totalt (fx ved stripping med damp) og anvendes som opløsningsmiddel i trin a). I tilfælde, hvor fuldstændigt regenereret opløsningsmiddel og halv-magert opløsningsmiddel begge anvendes som opløsningsmidler i trin a), indføres det førstnævnte fortrinvis i kontaktzonen i et punkt fjernere fra indløbet for gasblandingen end det halv-magre opløsningsmiddel.

I tilfælde, hvor den oprindelige gasblanding ikke blot indeholder CO_2 , men også H_2S , vil de sure gasser, der frigøres under den hurtige frigørelse i trin c), i et antal tilfælde indeholde så små mængder H_2S , at de kan udtømmes i atmosfæren efter forbrænding eller foraskning. Om ønsket eller nødvendigt kan det H_2S , der er til stede i gasserne, som frigøres under den hurtige frigørelse i trin c), fjernes derfra ved at bringe disse gasser i kontakt med opløsningsmidler under betingelser som fortrinsvis begunstiger fjernelse af H_2S i forhold til CO_2 . Til en sådan fjernelse kan der passende anvendes fx en blanding som omfatter en amin og eventuelt et fysisk absorptionsmiddel, navnlig det opløsningsmiddel, der skal anvendes ifølge den foreliggende opfindelse. For at opnå høj selektivitet til fjernelse af H_2S gennemføres kontakten meget passende i en kolonne med mindre end tyve kontaktbunde og med høje gashastigheder, fx som beskrevet i det britiske patentskrift nr. 1.362.384.

I tilfælde af at H_2S var til stede i den oprindelige gasblanding, indeholder det halv-magre opløsningsmiddel vundet i trin c) H_2S og CO_2 i et højt molært forhold. I betragtning af det høje indhold af H_2S er dette halv-magre opløsningsmiddel ikke velegnet til at blive anvendt som opløsningsmiddel i trin a), og de deri værende sure gasser må fjernes derfra. De sure gasser fjernes fra det halv-magre opløsningsmiddel ved total regenerering til dannelselse af et magert opløsningsmiddel. Regenereringen gennemføres meget passende ved opvarmning i en regenerationskolonne (fx til en temperatur i området $80 - 160^\circ\text{C}$), hvilken opvarmning fortrinsvis gennemføres ved stripping med damp.

Den gas, der opnås ved denne regenerering har et sådant H_2S -indhold, at den hensigtsmæssigt kan anvendes i en Claus-proces til fremstilling af svovl.

Det magre opløsningsmiddel, der vindes efter regenerering, kan meget passende genanvendes i trin a), og også til at blive bragt i kontakt med den hurtigt frigivne gas fra trin b) eller c), hvis dette ønskes.

Det vil være klart, at det for at holde den mængde energi, der kræves ved fremgangsmåden, så lav som mulig, er det en fordel at gennemføre varmeveksling af processtrømme, hvor dette er hensigtsmæssigt.

Eksempel 1

10.000 kmol/time af en gasblanding (sammensætning 80 rumfangs% metan, 5 rumfangs% ætan, 3 rumfangs% propan, 1 rumfangs% butan, 1 rumfangs% H_2S og 10 rumfangs% CO_2 , indføres i bunden af en absorptionskolonne indeholdende 30 ventilbakker eller ventiltunde ved en temperatur på $40^\circ C$ og et tryk på 50 bar. Denne gasblanding bringes i kontakt i modstrøm med 300 m^3 /time af et magert opløsningsmiddel bestående af 50 vægt% metyldiætanolamin, 25 vægt% sulfolan og 25 vægt% vand. Renset gas forlader toppen af absorptionskolonnen i en mængde på 9511,4 kmol/time; denne gas indeholder 644 kmol/time CO_2 og mindre end 4 rumfangsdele per million (ppm) H_2S .

Det ladede opløsningsmiddel (300 m^3 /time) fjernes fra absorptionskolonnens bund; det indeholder 99,7 kmol/time H_2S og 356 kmol/time CO_2 . Dette ladede opløsningsmiddel frigives hurtigt til et tryk på 15 bar ved en temperatur på $69,2^\circ C$. Den hurtigt frigivne gas (45 kmol/time) indeholder 1,4 kmol/time H_2S , 10,7 kmol/time CO_2 , idet resten udgøres af kulbrinter. Det efter denne første hurtige frigørelse vundne ladede opløsningsmiddel indeholder 98,6 kmol/time H_2S og 345 kmol/time CO_2 . Det opvarmes ved varmeudveksling med magert opløsningsmiddel og frigives hurtigt til et tryk på 1,3 bar ved en temperatur på $70^\circ C$. Den gas, der frigøres under denne anden hurtige frigørelse (293,6 kmol/time), består af 35,6 kmol/time H_2S og 258 kmol/time CO_2 . Den bringes i kontakt i modstrøm med 148 m^3 /time magert opløsningsmiddel i en anden absorptionskolonne med 13 ventiltunde ved en temperatur på $40^\circ C$ og et tryk på 1,1 bar, hvorved der vindes 212 kmol/time af en gas, der består af CO_2 indeholdende 300 ppm H_2S .

Det ladede opløsningsmiddel, der vindes i den sidstnævnte absorptionskolonne, regenereres sammen med det halv-magre opløsningsmiddel vundet efter den anden hurtige frigivelse. Dette halv-magre opløsningsmiddel indeholder 63 kmol/time H_2S og 87 kmol/time CO_2 . Regenereringen gennemføres ved stripping med damp, hvorved der vindes en gas, der består af 98,6 kmol/time H_2S og 133 kmol/time CO_2 , hvilken gas er meget velegnet til at blive anvendt i en Claus-proces. Det efter regenerering vundne magre opløsningsmiddel ($448\text{ m}^3/\text{time}$) recirkuleres delvis ($148\text{ m}^3/\text{time}$) til den anden absorptionskolonne og anvendes partielt ($300\text{ m}^3/\text{time}$) som magert opløsningsmiddel i absorptionskolonnen efter varmeudveksling med det ladede opløsningsmiddel fra den første hurtige frigivelse.

15 Eksempel 2

10.000 kmol/time af en gasblanding (sammensætning 90,65 rumfangs% metan og 9,35 rumfangs% CO_2) indføres i bunden af en absorptionskolonne indeholdende 20 ventilbunde ved en temperatur på 35°C og et tryk på 91 bar. Denne blanding bringes i modstrøm i kontakt med $844\text{ m}^3/\text{time}$ af et opløsningsmiddel, som består af 50 vægt% metyldiætanolamin, 25 vægt% sulfolan og 25 vægt% vand. Dette opløsningsmiddel er et halv-magert opløsningsmiddel; det indeholder 1374 kmol/time CO_2 og intet metan. Den gas, der forlader toppen af absorptionskolonnen (9069 kmol/time), består af 98 rumfangs% metan, idet resten udgøres af CO_2 .

Det ladede opløsningsmiddel ($844\text{ m}^3/\text{time}$) fjernes fra bunden af absorptionskolonnen; det indeholder 2.131 kmol/time CO_2 og 174 kmol/time metan og det har en temperatur på 53°C . Dette ladede opløsningsmiddel frigives hurtigt til et tryk på 24 bar og en temperatur på 51°C . Den hurtigt frigivne gas (204 kmol/time) består af 159 kmol/time metan og 45 kmol/time CO_2 . Det efter denne første hurtige frigivelse vundne ladede opløsningsmiddel ($844\text{ m}^3/\text{time}$) indeholder 2.086 kmol/time CO_2 og 15 kmol/time metan. Det opvarmes og frigives hurtigt til et tryk på 1,3 bar ved en temperatur på 40°C . Den ved denne anden hurtige frigivelse frigjorte gas (727 kmol/time) består af 15 kmol/time metan og 712 kmol/time CO_2 . Det ved den anden hurtige frigørelse vundne halv-magre opløsningsmiddel $844\text{ m}^3/\text{time}$ indeholder 1.374 kmol/time CO_2 og intet metan, og det indføres i toppen af absorptions-

kolonnen som opløsningsmiddel for gasblandingen, som skal renses, som beskrevet ovenfor.

Sammenligningsforsøg

5 Til sammenligning gennemføres den samme fremgangsmåde som beskrevet i eksempel 2 med et opløsningsmiddel bestående af 50 vægt% diisopropanolamin, 25 vægt% sulfolan og 25 vægt% vand (ikke ifølge opfindelsen). Til fjernelse af den samme mængde CO₂ fra fødegassen og anvendelse af ikke-regenereret halv-magert
10 opløsningsmiddel i absorptionstrinnet var det nødvendigt med en opløsningsmiddelcirkulation ca. 5 gange så høj som ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen som beskrevet i eksempel 2. Desuden absorberedes der ca. 5 gange så meget metan per time i absorptionskolonnen og dette blev frigivet i den første hurtige frigivelse;
15 mængden af metan frigjort i dette første frigørelsestrin er så høj at denne gas af økonomiske grunde må genkomprimeres og recirkuleres, hvilket gør installation af kostbare kompressorer nødvendig.

20

25

30

35

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til fjernelse af CO_2 og eventuelt tilstedeværende H_2S fra en gasblanding, der desuden kan indeholde ikke-sur, brændbare gasser, såsom H_2 , CO og lavere kulbrinter, omfattende kontakt med et opløsningsmiddel under forhøjet tryk og gentagne trykaflastninger, k e n d e t e g n e t ved, at
- 5 a) gasblandingen ved forhøjet tryk bringes i kontakt i modstrøm med et opløsningsmiddel, der omfatter en tertiær amin og et fysisk absorptionsmiddel,
- 10 b) det vundne ladede opløsningsmiddel udsættes mindst én gang for hastig trykfrigørelse til et tryk, der ligger over det samlede partialtryk af det CO_2 og H_2S , der er til stede i det ladede opløsningsmiddel, ved den herskende temperatur,
- 15 c) det i trin b) vundne ladede opløsningsmiddel udsættes mindst én gang for hastig trykfrigørelse til et tryk, der ligger under det samlede partialtryk af CO_2 og H_2S , som er til stede i det ladede opløsningsmiddel, ved den herskende temperatur, og at
- 20 det halv-magre opløsningsmiddel vundet i trin c), om ønsket, og især hvis der er H_2S til stede, efter at det hele eller en del deraf er blevet totalt regenereret, benyttes som opløsningsmiddel i trin a).
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at opløsningsmidlet indeholder vand.
- 25 3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at den tertiære amin er en alifatisk tertiær amin, der indeholder mindst én hydroxyalkylgruppe per molekyle, fortrinsvis metyldiætanolamin.
- 30 4. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at det fysiske absorptionsmiddel er tetrahydrotiofen-1,1-dioxyd.
- 35 5. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at opløsningsmidlet indeholder metyldiætanolamin, tetrahydrotiofen-1,1-dioxyd og vand, fortrinsvis 10-60 vægt% metyldiætanolamin, 15 til 55 vægt% tetrahydrotiofen-1,1-dioxyd og 5 til 35 vægt% vand.
6. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at gasblandingen i trin a) brin-

ges i kontakt med opløsningsmidlet i en kontaktzone, der omfatter fra 15 til 80 kontaktag.

7. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at trin a) gennemføres ved
5 et tryk på mellem 20 og 100 bar.

8. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at trin a) gennemføres
ved en kontakttemperatur på mellem 20 og 80°C.

9. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at det ladede opløsningsmiddel i trin c) frigøres hurtigt til atmosfærisk tryk.
10

10. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at det i trin c) vundne halv-magre opløsningsmiddel regenereres ved stripning med damp
15 før det anvendes som opløsningsmiddel i trin a).

11. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1 - 9, k e n d e t e g n e t ved, at gasblandingen er i det væsentlige fri for H_2S , og at det halv-magre opløsningsmiddel, der vindes i trin c), anvendes som det eneste opløsningsmiddel i
20 trin a).