



⁽¹²⁾ A **Terinzagelegging** ⁽¹¹⁾ **8503264**

Nederland

⁽¹⁹⁾ NL

⁽⁵⁴⁾ **Werkwijze voor het selectief verwijderen van zwavelwaterstof uit gasmengsels die eveneens kooldioxyde bevatten.**

⁽⁵¹⁾ Int.Cl.: B01D 53/14, C01B 17/16, B01D 53/34.

⁽⁷¹⁾ Aanvrager: SNAM PROGETTI S.p.A. te Milaan, Italië.

⁽⁷⁴⁾ Gem.: Ir. J.A. van der Veken c.s.
OCTROOI- EN MERKENBUREAU VAN EXTER
Willem Witsenplein 3-4
2596 BK 's-Gravenhage.

⁽²¹⁾ Aanvraag Nr. 8503264.

⁽²²⁾ Ingediend 26 november 1985.

⁽³²⁾ Voorrang vanaf 26 november 1984.

⁽³³⁾ Land van voorrang: Italië (IT).

⁽³¹⁾ Nummer van de voorrangsaanvraag: 2374084 .

⁽⁶²⁾ - -

⁽⁴³⁾ Ter inzage gelegd 16 juni 1986.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Korte aanduiding: Werkwijze voor het selektief verwijderen van zwavelwaterstof uit gasmengsels die eveneens kooldioxyde bevatten.

Door Aanvraagster worden als uitvinders genoemd:
Luigi Gazzi en Carlo Rescalli.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het verwijderen van zwavelwaterstof uit gasmengsels die eveneens kooldioxyde bevatten, waarbij als absorptiemiddel een mengsel wordt toegepast van een laagkokend tertiair amine en een organisch oplosmiddel in waterige oplossing.

Uit de Nederlandse octrooiaanvraag 81.03203 ten name van Aanvraagster is het gebruik bekend van mengsels van tertiaire aminen en organische oplosmiddelen, met een watergehalte niet groter dan 10 gew%. als absorptiemiddel.

10 Het gebruik van laagkokende tertiaire aminen in waterige oplossingen toont enkele nadelen door het feit dat deze tertiaire aminen een neiging tot verdampen in het behandelde gas bezitten, waardoor hun gebruik problematisch wordt.

Gevonden is nu een werkwijze voor het selektief verwijderen van zwavelwaterstof uit koolwaterstofmengsels, die eveneens kooldioxyde bevatten, waarbij waterige oplossingen van laagkokende tertiaire aminen kunnen worden toegepast, zonder het nadeel van hoge amineverliezen.

De werkwijze die het onderwerp van de onderhavige uitvinding vormt omvat in hoofdzaak een absorptie met behulp van een laagkokend tertiair amine, en een organisch oplosmiddel, met een watergehalte niet groter dan 25 gew%, en een regeneratie in een stripkolom van dezelfde absorberende oplossing, en eventueel een expansie tussen de absorptiezone en de regeneratiezone, en wordt gekenmerkt doordat de gasvormige effluënten afkomstig uit de absorptie en stripzones in aanraking worden gebracht met water in de bovenste absorptiezone of in een daarbuiten gelegen zone, en in de bovenste stripzone, of in een daarbuiten gelegen zone.

30 Wanneer een expansietrap aanwezig is tussen de absorptiezone en de regeneratiezone, bijvoorbeeld door toepassing van een vat voor de snelle verdamping, worden de gasvormige effluënten uit de expansiezone ofwel gezonden naar de lagere zone van de absorptiezone, of uit de inrichting verwijderd, waarbij
35 het in het tweede geval noodzakelijk is om de gasvormige efflu-

enten in aanraking te brengen met water in de bovenste zone van de expansiezone of in een zone die daar buiten ligt.

De laagkokende tertiaire aminen, die kunnen worden toegepast als enkele produkten of als mengsels daarvan, volgens 5 de onderhavige uitvinding, kunnen worden gekozen uit dimethylethanolamine, diethylethanolamine, dipropylethanolamine, diisopropylethanolamine, N-methylmorfoline.

De organische oplosmiddelen die als enkele produkten of als mengsels daarvan kunnen worden toegepast als de bestand- 10 delen van de absorberende oplossing zijn sulfolaan, N-methylpyrrolidon, N-methyl-3-morfolon, dialkylether-monoethyleenglycolen, dialkylether-polyethyleenglycolen waarin elke alkylgroep 1-4 koolstofatomen bevat, ethyleenglycol, diethyleenglycol, triethyleenglycol, N,N-dimethylformamide, N-formylmorfoline, 15 N,N-dimethylimidazolidine-2-on en N-methylimidazool.

Het in aanraking brengen met water van de gasvormige effluenten is een trap die eigenschappen en funkties vertoont die volledig verschillend zijn van het wassen met water dat dikwijls wordt toegepast met het gezuiverde gas dat afkomstig 20 is uit de top van de absorptie-inrichting van de niet-selektieve aminefabrieken. Dit wordt aangetoond door het feit dat in de niet-selektieve fabrieken, men de grootste zorg moet betrachten om het aminegehalte in het waswater te minimaliseren, terwijl in het onderhavige geval experimenteel gevonden is dat het 25 toegepaste water altijd zeer doelmatig is, zelfs wanneer de amineconcentratie zeer hoog wordt. De proeven zijn uitgevoerd door het van H_2S bevrijde gas, dat nog steeds CO_2 bevat, door water te laten borrelen. Bij de afvoer was het gehalte aan aminen (dimethylethanolamine) konstant verminderd tot ongeveer 30 3 dpm, in tegenstelling tot het oorspronkelijke gehalte van ongeveer 300 dpm, ondanks de hoge opeenhoping van amine in het water. De in water geabsorbeerde hoeveelheid CO_2 was stoichiometrisch evenredig met het amine, waardoor duidelijk de vorming van bicarbonaat wordt aangegeven. Dit alles blijkt duidelijk 35 uit de volgende tabel, waarin DMEA=dimethylethanolamine.

Voortgezet wassen tijd (u)	Mol/100 g waterige oplossing		Gewassen gas DMEA dpm	
	CO ₂	DMEA		
5	100	niet be- paald	0,05955	3
	200	0,12500	0,12697	5
	320	0,21591	0,23371	3
	490	0,30000	0,29888	3

De wijzen waarop met water wordt gewerkt kunnen zeer
10 verschillend zijn. Allereerst moet erop worden gewezen dat in
de inrichtingen voor het selektief verwijderen van H₂S een
kleine hoeveelheid voor aanvulling bestemd water altijd nood-
zakelijk is, die het water verloren door verdamping in de zure
gassen, in het door snelle verdamping gevormde gas en in het
15 behandelde gas vervangt. Het ruwe gas is namelijk gewoonlijk
verzadigd met water, doch het door snelle verdamping gevormde
gas en de zure gassen zijn verzadigd bij een lagere druk; bo-
vendien stromen het behandelde gas, het door snelle verdamping
gevormde gas en de zure gassen zeer vaak uit met een hogere
20 temperatuur dan het ruwe gas; dit alles leidt tot een bepaald
waterverlies, dat van buiten moet worden aangevuld. Het voor
aanvulling bestemde water is gewoonlijk condensaatwater of ge-
demineraliseerd water, in elk geval H₂S-vrij water, zodat het
zeker in aanraking kan worden gebracht met het behandelde gas.

25 Een voorkeursuitvoeringsvorm van de onderhavige uitvin-
ding omvat het toepassen van het voor aanvulling bestemde wa-
ter eerst in de bovenste absorptiezone, of in een absorptie-
zone die daar buiten ligt, daarna in de bovenste expansiezone
of in een zone die daar buiten ligt, en tenslotte in de boven-
30 ste stripzone of in een zone die daar buiten ligt, waarbij
wordt geprofiteerd van de vermindering van de druk die gewoon-
lijk optreedt tussen deze drie zones: dit veroorzaakt geen
amineverliezen ondanks de voortgaande verrijking aan amine van
het voor aanvulling bestemde water.

35 Elke afzonderlijke bewerking kan ofwel in een schotel-
kolom, ofwel in een gepakte kolom, alsmede in geschikte een-
trapswasinrichtingen worden uitgevoerd.

Het werken met water in de stripzone, waarin de zure gas-
sen worden verwijderd is een enigszins bijzonder geval.

40 Zoals in alle aminefabrieken bevat de oplosmiddelregene-

ratiekolom (stripkolom), voor het verwijderen van de organische bestanddelen van de absorptieoplossing, een korte waterterugvloeï-rectificatieafdeling. Deze terugvloeï is echter zinloos in het geval van laagkokende tertiaire aminen.

- 5 De topcondensor van dezelfde stripkolom voert daarentegen een bepaalde amineverwijderingswerking uit, die echter niet volledig kan zijn.

Op verrassende wijze is nu door experimentele bepalingen gevonden dat het verwijderen van het amine, zelfs beneden het
10 resterende 3-5 dpm, plaatsvindt door de gasvormige effluenten van de stripzone, d.w.z. de zure gassen in aanraking te brengen met water in een condensatiezone, buiten de stripzone, die een drukvermindering gelijk aan of groter dan $0,2 \text{ kg/cm}^2$ bezit.

De uitvinding wordt nader toegelicht met bijgaande te-
15 kening, die een mogelijke uitvoeringsvorm daarvan weergeeft, doch niet dient ter beperking van de uitvinding.

Via leiding 1 wordt het te bewerken gas gevoerd naar de absorptie-inrichting 2, waaraan via leiding 3 de absorberende oplossing wordt toegevoerd. In het bovenste gedeelte van de ab-
20 sorptie-inrichting wordt aanvullend water (4) toegevoerd, om het amine te laten reageren met de zure gassen. Uit de top van de absorptie-inrichting wordt het bewerkte gas onttrokken via leiding 5, uit de bodem daarentegen wordt de uitgeputte oplossing 6 onttrokken, en gevoerd naar de regeneratiekolom 8 na
25 te zijn voorverhit in 7.

De dampen die in kolom 8 naar boven stromen worden gewassen in enkele rectificatieschotels, bij de afvoer waarvan zij bestaan uit zure gassen, stoom en meegesleepte amine. De stoom wordt gecondenseerd door vermengen met een stroom koud
30 water, die het in tegenstroom ontmoet in de pakking 10. Omdat in het bovenste gedeelte van de pakking de temperatuur laag blijft kan het amine reageren met de zure gassen en kan worden verwijderd. De zure gassen verlaten de inrichting via leiding 11. Een pomp 12 circuleert water dat wordt gekoeld in de warmte-
35 wisselaar 13. Het meeste water wordt naar pakking 10 via leiding 14 gevoerd, een kleine hoeveelheid daarvan gaat terug als een terugvloeï naar de daaronder gelegen rectificatie-afdeling via leiding 15.

Uit de bodem van kolom 8 stroomt de geregenereerde op-

-5-

lossing 16 en wordt via pomp 17 teruggevoerd naar absorptie-inrichting 2 na te zijn gekoeld in 7, door warmtewisseling met de uitgeputte oplossing 6, en in 18 gevoerd.

- Conclusies -

1. Werkwijze voor het selektief verwijderen van zwavel-
waterstof uit gasvormige mengsels die eveneens kooldioxyde
bevatten, in hoofdzaak omvattende een absorptie met een mengsel
van een laagkokend tertiair amine, en een organisch oplosmid-
5 del met een watergehalte niet groter dan 25 gew% en een regene-
ratie in een stripkolom van dezelfde absorberende oplossing
en eventueel een expansie tussen de absorptiezone en de rege-
neratiezone, met het kenmerk, dat de gasvormige effluenten
afkomstig uit de absorptie en stripzones in aanraking worden
10 gebracht met water in de bovenste absorptiezone of in een daar
buiten gelegen zone en in de bovenste stripzone, of in een
daar buiten gelegen zone,

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat
het toegepaste water aanvullingswater is om de verliezen van
15 het in de gasvormige effluenten van de inrichting verdampte wa-
ter op te heffen.

3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat in
de bovenste zone van de expansiezone, of in een daarbuiten gele-
gen zone, de gasvormige effluenten uit deze zone in aanraking
20 worden gebracht met water.

4. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat
het aanvullingswater eerst wordt toegepast in de bovenste ab-
sorptiezone of in de daarbuiten gelegen zone, daarna in de boven-
ste stripzone of in de daarbuiten gelegen zone.

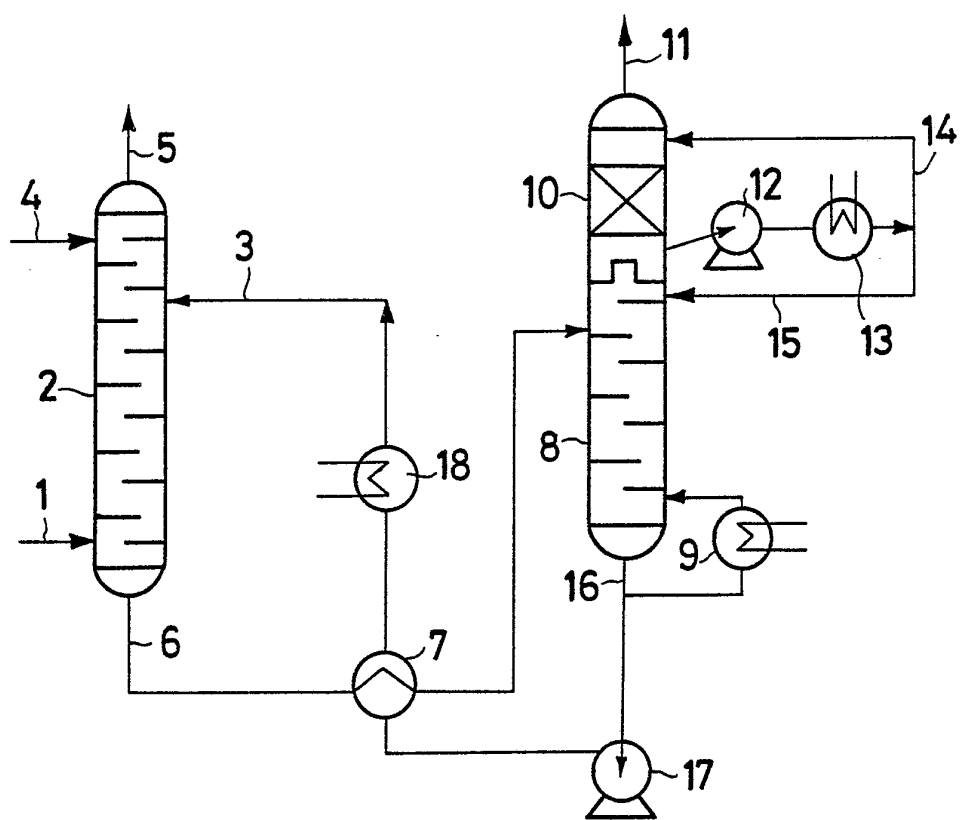
25 5. Werkwijze volgens conclusie 1-3, met het kenmerk, dat
het aanvullingswater eerst wordt toegepast in de bovenste ab-
sorptiezone of in de daarbuiten gelegen zone, daarna in de boven-
ste expansiezone of in de daarbuiten gelegen zone, en tenslot-
te in de bovenste stripzone of in de daarbuiten gelegen zone.

30 6. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat
het in aanraking brengen met water van de gasvormige effluenten
van de stripzone plaatsvindt in een condensatiezone buiten de
stripzone, met een drukvermindering die gelijk aan of groter
is dan 0,2 kg/cm².

7. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het in aanraking brengen met water van de gasvormige effluenten wordt uitgevoerd in schotel kolommen of gepakte kolommen, of in geschikte ééntraps-wasinrichtingen.

- 5 8. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de gasvormige effluenten uit de expansiezone worden gezonden naar de lagere zone van de absorptiezone.

=====



8503264