

19



Octrooiraad
Nederland

11 194362

12 C OCTROOI

21 Aanvraag om octrooi: 8701225

22 Ingediend: 22.05.1987

51 Int.Cl.⁷
B01D53/46, B01D53/14, B01D53/75,
C07C7/148

30 Voorrang:
07.07.1986 GB 0008616508

43 Ter inzage gelegd:
01.02.1988 I.E. 1988/03

44 Openbaargemaakt:
01.10.2001 I.E. 2001/10

47 Dagtekening:
04.02.2002

45 Uitgegeven:
02.04.2002 I.E. 2002/04

73 Octrooihouder(s):
Shell Internationale Research Maatschappij B.V.
te 's-Gravenhage.

74 Gemachtigde:
Ir. A.W.J. Zeestraten c.s. te 2501 CJ Den Haag.

54 Werkwijze voor het verwijderen van H₂S en CO₂ uit een gasmengsel dat H₂S en CO₂ bevat.

Werkwijze voor het verwijderen van H_2S en CO_2 uit een gasmengsel dat H_2S en CO_2 bevat

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het verwijderen van H_2S en CO_2 uit een gasmengsel dat H_2S en CO_2 in een lage H_2S/CO_2 -volumeverhouding bevat, in het bijzonder het verwijderen van deze zure componenten uit een gasmengsel dat koolwaterstoffen, tussen 10 en 50 vol.% CO_2 , en slechts een kleine hoeveelheid H_2S bevat, waarbij bijvoorbeeld de volumeverhouding tussen H_2S en CO_2 tussen 10^{-6} en 0,1 ligt. Een voorbeeld van een dergelijk gas is aardgas.

Uit het Amerikaans octrooischrift nr. 4.091.073 is een dergelijke werkwijze bekend voor het gelijktijdig verwijderen van kooldioxide en een relatief kleine hoeveelheid waterstofsulfide uit een gasmengsel, waarbij het gasmengsel in contact wordt gebracht met een oplossing van een oxiderende reactiecomponent in een oplosmiddel dat selectief kooldioxide absorbeert ter verkrijging van een gezuiverd gasmengsel en een beladen oplossing. De beladen oplossing bevat zwavel, gereduceerde reactiecomponent en opgelost kooldioxide. Deze beladen oplossing wordt geregenereerd door de zwavel eruit te verwijderen en door er een zuurstof bevattend gas doorheen te leiden, waardoor de reactiecomponent wordt geoxideerd en de opgeloste kooldioxide wordt verwijderd.

Een nadeel van de éénstaps werkwijze bekend uit het Amerikaanse octrooischrift nr. 4.091.073 is dat het moeilijk is de waterstofsulfide grondig te verwijderen, alsmede de koolstofdioxide grotendeels te verwijderen.

De onderhavige uitvinding heeft ten doel een flexibele werkwijze te verschaffen voor het grondig verwijderen van de relatief kleine hoeveelheid H_2S en het grotendeels verwijderen van CO_2 .

Hiertoe omvat de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding een werkwijze voor het verwijderen van H_2S en CO_2 uit een gasmengsel dat H_2S en CO_2 in een lage H_2S/CO_2 -volumeverhouding bevat, welke werkwijze omvat het in contact brengen van het gasmengsel met een waterige reactiecomponentoplossing die een doeltreffende hoeveelheid van een oxiderende reactiecomponent bevat ter verkrijging van een gezuiverd gasmengsel en een waterige oplossing die zwavel en gereduceerde reactiecomponent bevat, en welke werkwijze alsmede omvat het gebruik van een vloeibaar en regenereerbaar absorbeermiddel ter verkrijging van een gezuiverd gasmengsel en een beladen absorbeermiddel, met het kenmerk, dat de werkwijze de volgende stappen omvat:

- a. het in een eerste contactzone in contact brengen van het gasmengsel met de waterige reactiecomponentoplossing ter verkrijging van een gedeeltelijk gezuiverd gasmengsel, en het doorvoeren van het gedeeltelijk gezuiverde gasmengsel naar een tweede contactzone; en
- b. het in de tweede contactzone in contact brengen van het gedeeltelijk gezuiverde gasmengsel met het vloeibaar en regenereerbaar absorbeermiddel ter verkrijging van een gezuiverd gasmengsel en een beladen absorbeermiddel.

Uit het Amerikaans octrooischrift nr. 4.409.199 is bekend het verwijderen uit een gasmengsel van de zure componenten waterstofsulfide, kooloxysulfide en kooldioxide. Daartoe wordt het gasmengsel in contact gebracht met een oplosmiddel dat waterstofsulfide en kooldioxide uit het gasmengsel verwijdert. Ter verkrijging van een gezuiverd gasmengsel wordt de in het behandelde gasmengsel achtergebleven kooloxysulfide omgezet naar waterstofsulfide, dat vervolgens wordt verwijderd. Om het waterstofsulfide te verwijderen, wordt het gasmengsel in contact gebracht met een oplossing van een oxiderende reactiecomponent.

Uit de Europese octrooiaanvraag publicatie nr. 0.066.307 is het verwijderen uit een gasmengsel van de zure componenten waterstofsulfide, kooloxysulfide en kooldioxide bekend. Daartoe wordt het gasmengsel in contact gebracht met een oplosmiddel dat een oxiderende reactiecomponent bevat ter verkrijging van een gezuiverd gasmengsel en een beladen oplosmiddel dat bevat zwavel, gereduceerde reactiecomponent, en opgelost kooldioxide en kooloxysulfide. Uit het beladen oplosmiddel wordt een gasmengsel verwijderd dat kooldioxide en kooloxysulfide bevat, en vervolgens wordt de kooloxysulfide omgezet naar waterstofsulfide en verwijderd.

Geen van de twee bovengenoemde publicaties laat een tweestaps werkwijze zien, waarbij waterstofsulfide en kooldioxide uit een gasmengsel worden verwijderd, waarbij eerst waterstofsulfide wordt verwijderd ter verkrijging van een gedeeltelijk gezuiverd gasmengsel en waarbij vervolgens uit het gedeeltelijk gezuiverd gasmengsel kooldioxide wordt verwijderd. De tweestaps werkwijze volgens de uitvinding maakt het mogelijk waterstofsulfide uit een gasmengsel te verwijderen tot ver beneden het oorspronkelijke gehalte en het overgrote deel van de kooldioxide te verwijderen.

Zwavel verkregen in stap a kan uit de in stap a gevormde waterige oplossing worden verwijderd vóór of na regeneratie van ten minste een deel van de gereduceerde reactiecomponent door het oxideren van de reactiecomponent.

Het gedeeltelijk gezuiverde gasmengsel wordt zonder verdere behandeling of omzetting doorgevoerd.

naar de tweede contactzone, hoewel het gedeeltelijk gezuiverde gasmengsel desgewenst kan worden verhit of gekoeld.

In een geschikte uitvoeringsvorm bevat de waterige reactiecomponentoplossing een coördinatiecomplex van Fe(III) met een organisch zuur, bijvoorbeeld nitriltriazijnzuur (NTA), of ethyleendiaminetetraazijnzuur

5 (EDTA).

In een verdere uitvoering bevat de waterige reactiecomponentoplossing een ammoniumvorm van een coördinatiecomplex van Fe(III) met NTA, en een ammoniumvorm van een coördinatiecomplex van Fe(II) met NTA. De waterige reactiecomponentoplossing kan verder waterig ammoniak bevatten. De pH van de oplossing ligt geschikt tussen 5 en 8,5, en de molaire verhouding tussen het coördinatiecomplex van Fe(III) met NTA en de ammoniumvorm van een coördinatiecomplex van Fe(II) met NTA in de oplossing ligt
10 geschikt tussen 0,2 en 6. De waterige reactiecomponentoplossing bevat ongeveer 2-15 mol van een ammoniumvorm van een coördinatiecomplex van Fe(III) met NTA per mol te verwijderen H_2S .

Het gedeeltelijk gezuiverde gasmengsel bevat CO_2 dat in stap b zal worden verwijderd door middel van het vloeibare en regenereerbare absorbeermiddel. Voor het in stap b verwijderen van CO_2 uit het beladen
15 absorbeermiddel, wordt het beladen absorbeermiddel ten minste één maal afgedampt door het verlagen van de druk tot een niveau beneden de partiële druk van CO_2 bij de heersende temperatuur. Indien het gewenst is mede-geabsorbeerde koolwaterstoffen te verwijderen, dan kan deze stap worden voorafgegaan door het ten minste éénmaal afdampen van het beladen absorbeermiddel door de druk te verlagen tot een niveau tussen de druk die er heerst bij het in contact brengen in stap b en de partiële druk van CO_2 bij de
20 heersende temperatuur.

In een andere geschikte uitvoeringsvorm is het vloeibare en regenereerbare absorbeermiddel een waterige oplossing van een amine, bijvoorbeeld een tertiaire amine, zoals methyldiethanolamine (MDEA).

Het vloeibare en regenereerbare absorbeermiddel kan verder een fysisch oplosmiddel bevatten, bijvoorbeeld sulfolaan.

25 Het vloeibare en regenereerbare absorbeermiddel bevat op geschikte wijze een waterige oplossing van 10-60 gew.% MDEA, 15-55 gew.% sulfolaan en 5-35 gew.% water.

De uitvinding zal thans nader worden toegelicht aan de hand van de figuur welke op schematische wijze de inrichting toont voor het uitvoeren van de werkwijze volgens de uitvinding.

30

De inrichting omvat een eerste contactzone 1, een zwavelterugwinningszone 3, een eerste regeneratiezone 5, een tweede contactzone 6, een eerste afdampvat 8 en een tweede afdampvat 9.

Met de eerste contactzone 1 is een toevoerleiding 10 voor zuur gas verbonden. De eerste contactzone 1 is verbonden met de zwavelterugwinningszone 3 d.m.v. leiding 12, en met de tweede contactzone 6 d.m.v.
35 leiding 14. De zwavelterugwinningszone 3 is voorzien van een zwaveluitlaat 15 en de zone 3 is verbonden met de eerste regeneratiezone 5 d.m.v. leiding 16. Met de eerste regeneratiezone zijn een oxidanttoevoerleiding 17 en een afvoerleiding 19 voor afgewerkt gas verbonden, en de eerste regeneratiezone 5 is verbonden met de eerste contactzone 1 d.m.v. leiding 20.

De tweede contactzone 6 heeft een uitlaat 21 voor gezuiverd gas, en de zone 6 is verbonden met het
40 eerste afdampvat 8 d.m.v. leiding 22, welke voorzien is van drukreducceerklep 23. Het eerste afdampvat 8 heeft een gasuitlaat 25, en is d.m.v. leiding 26 welke voorzien is van drukreducceerklep 27 verbonden met het tweede afdampvat 9. Het tweede afdampvat 9 heeft een gasuitlaat 30, en is verbonden met de tweede contactzone 6 d.m.v. leiding 31.

45 Voorbeeld

Een koolwaterstofhoudend zuur gasmengsel dat 15 vol.% CO_2 en 250 vdpm (volumedelen per miljoen) H_2S bevat, wordt toegevoerd naar de eerste contactzone 1 via de toevoerleiding 10 voor zuur gas. In de eerste contactzone 1 wordt het zure gasmengsel in contact gebracht met een waterige reactiecomponentoplossing welke 0,65 mol/l van een ammoniumvorm van een coördinatiecomplex van Fe(III) met NTA bevat,

50 waardoor een gedeeltelijk gezuiverd gasmengsel dat 12 vol.% CO_2 en 2 vdpm H_2S bevat, en een waterige oplossing die zwavel en gereduceerde reactiecomponent bevat, worden gevormd, welke waterige oplossing een aanvullende hoeveelheid van een ammoniumvorm van een coördinatiecomplex van Fe(II) met NTA bevat. De waterige oplossing, die zwavel en gereduceerde reactiecomponent bevat, wordt via leiding 12 toegevoerd naar de zwavelterugwinningszone 3, uit welke zone zwavel wordt verwijderd door leiding 15, en
55 de nagenoeg zwavelvrije waterige oplossing wordt via leiding 16 toegevoerd naar de eerste regeneratiezone 5, waar ten minste een deel van de gereduceerde reactiecomponent wordt geoxideerd door de waterige oplossing in contact te brengen met lucht die wordt toegevoerd door de oxidanttoevoerleiding 17. De

geregenereerde waterige reactiecomponentoplossing wordt toegevoerd naar de eerste contactzone 1 via leiding 20 en niet gebruikte lucht wordt uit de eerste regeneratiezone 5 verwijderd via uitlaat 19 voor afgewerkt gas.

- Het gedeeltelijk gezuiverde gasmengsel wordt, zonder te zijn behandeld, via leiding 14 doorgevoerd naar de tweede contactzone 6, waar het in contact wordt gebracht met een vloeibaar en regenereerbaar absorbeermiddel in de vorm van een waterige oplossing die 30 gew.% MDEA bevat, onder zodanige omstandigheden, dat CO_2 verwijderd wordt uit het gedeeltelijk gezuiverde gasmengsel, waardoor een gezuiverd gasmengsel en beladen absorbeermiddel worden verkregen. Het gezuiverde gasmengsel, dat 1 vol.% CO_2 en 1,5 vdpm H_2S bevat, wordt uit de tweede contactzone 6 verwijderd via uitlaat 21 voor gezuiverd gas, en het beladen absorbeermiddel wordt via leiding 22 toegevoerd naar het eerste afdampvat 8. In het eerste afdampvat 8 worden mede-geabsorbeerde koolwaterstoffen verwijderd door afdamping van het beladen absorbeermiddel door het verlagen van de druk tot een niveau tussen de druk die in de tweede contactzone 6 heerst en de partiële druk van CO_2 bij de heersende temperatuur. Het gedesorbeerde koolwaterstofhoudende gasmengsel, dat nagenoeg vrij van CO_2 is, wordt uit het eerste afdampvat 8 verwijderd via gasuitlaat 25. Het gedeeltelijk beladen absorbeermiddel, dat verkregen is in het eerste afdampvat 8, wordt via leiding 26 toegevoerd naar het tweede afdampvat 9. In het tweede afdampvat 9 wordt CO_2 verwijderd uit het gedeeltelijk beladen absorbeermiddel door het verlagen van de druk tot een niveau beneden de partiële druk van CO_2 bij de heersende temperatuur, waardoor een geregenereerd absorbeermiddel wordt verkregen, dat toegevoerd wordt naar de tweede contactzone 6 via leiding 31. Het gedesorbeerde CO_2 , dat nagenoeg vrij van H_2S is, wordt uit het tweede afdampvat 9 verwijderd via gasuitlaat 30.

De eerste contactzone 1 en de eerste regeneratiezone 5 kunnen kolommen zijn die geschikt zijn voor het in tegenstroomrichting met elkaar in contact brengen van gas en vloeistof, of kolommen voor het in gelijkstroomrichting met elkaar in contact brengen van gas en vloeistof.

25

Conclusies

1. Werkwijze voor het verwijderen van H_2S en CO_2 uit een gasmengsel dat H_2S en CO_2 in een lage $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ -volumeverhouding bevat, welke werkwijze omvat het in contact brengen van het gasmengsel met een waterige reactiecomponentoplossing die een doeltreffende hoeveelheid van een oxiderende reactiecomponent bevat ter verkrijging van een gezuiverd gasmengsel en een waterige oplossing die zwavel en gereduceerde reactiecomponent bevat, en welke werkwijze alsmede omvat het gebruik van een vloeibaar en regenereerbaar absorbeermiddel ter verkrijging van een gezuiverd gasmengsel en een beladen absorbeermiddel, met het kenmerk, dat de werkwijze de volgende stappen omvat:
 - a. het in een eerste contactzone in contact brengen van het gasmengsel met de waterige reactiecomponentoplossing ter verkrijging van een gedeeltelijk gezuiverd gasmengsel, en het doorvoeren van het gedeeltelijk gezuiverde gasmengsel naar een tweede contactzone; en
 - b. het in de tweede contactzone in contact brengen van het gedeeltelijk gezuiverde gasmengsel met het vloeibaar en regenereerbaar absorbeermiddel ter verkrijging van een gezuiverd gasmengsel en een beladen absorbeermiddel.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij het beladen absorbeermiddel in ten minste één stap afgedampt wordt door het verlagen van de druk tot een niveau beneden de druk die er heerst bij het in contact brengen in stap b en de partiële druk van CO_2 bij de heersende temperatuur ter verkrijging van een gedeeltelijk beladen absorbeermiddel, en waarbij het gedeeltelijk beladen absorbeermiddel in ten minste één stap afgedampt wordt door het verlagen van de druk tot een niveau beneden de partiële druk van CO_2 bij de heersende temperatuur ter verkrijging van een geregenereerd absorbeermiddel dat geschikt is voor gebruik in stap b.

Hierbij 1 blad tekening

