



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) UTLEGNINGSSKRIFT (11) Nr. 166920

(51) Int. Cl.⁵ B 01 D 53/14

(83)

(21) Patentsøknad nr. 872756
(22) Inngivelsesdag 01.07.87
(24) Løpedag 01.07.87
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(86) Int. inngivelsesdag og int. søknads nr. -

(85) Videreføringsdag -

(41) Alment tilgjengelig fra 08.01.88

(44) Utlegningsdag 10.06.91

(71)(73) Søker/Patenthaver SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V.,
Carel van Bylandtlaan 30,
NL-2596 HR Haag, NL

(72) Oppfinner MARTIN MAERSK SUENSON, Haag, NL

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 07.07.86, GB, nr 8616508.

(54) Oppfinnelsens benevnelse FREMGANGSMÅTE FOR Å FJERNE H₂S OG CO₂
FRA EN GASSBLANDING.

(57) Sammendrag Ved en fremgangsmåte for å fjerne H₂S og CO₂ fra en gassblanding som innbefatter H₂S og CO₂, blir gassblandingen i en første kontaktsone (1) bragt i kontakt med en vandig reaktantoppløsning som inneholder en effektiv mengde av en oxyderende reaktant, slik at det dannes en delvis rensset gassblanding og en vandig oppløsning som omfatter svovel og redusert reaktant. Den delvis rensede gassblanding blir i en annen kontaktsone (6) bragt i kontakt med en flytende og regenerbar absorbent, slik at det dannes en rensset gassblanding og brukt absorbent.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Den foreliggende oppfinnelse angår fjernelse av H₂S og CO₂ fra en gassblanding som innbefatter H₂S og CO₂, spesielt fjernelse av disse sure komponenter fra en gassblanding inneholdende hydrocarboner, mellom 10 og 50 volum% CO₂ og bare en liten mengde H₂S, hvor for eksempel volumforholdet mellom H₂S og CO₂ er mellom 10⁻⁶ og 0,1. Et eksempel på en slik gassblanding er naturgass.

Det tas ved oppfinnelsen sikte på å tilveiebringe en fleksibel prosess for sterk fjernelse av H₂S og fjernelse av mesteparten av CO₂.

Den foreliggende fremgangsmåte for å fjerne H₂S og CO₂ fra en gassblanding som innbefatter H₂S og CO₂, er særpreget ved at den omfatter de trinn at

a) gassblandingen bringes i en første kontaktzone i kontakt med en vandig reaktantoppløsning som inneholder en effektiv mengde av et koordinasjonskompleks av Fe(III) med en egnet organisk syre som en oxyderende reaktant, for å danne en delvis rensede gassblanding og en vandig oppløsning som omfatter svovel og redusert reaktant, og den delvis rensede gassblanding blir overført til en annen kontaktzone, og b) den delvis rensede gassblanding blir i den annen kontaktzone bragt i kontakt med en flytende og regenererbar absorbent i form av en vandig oppløsning av et tertiært amin, slik at det dannes en rensede gassblanding og brukt absorbent.

Svovel som fås i trinn a) kan fjernes fra den vandige oppløsning dannet i trinn a) før eller etter regenerering av i det minste endel av den reduserte reaktant ved å oxydere reaktanten.

Den delvis rensede gassblanding blir uten ytterligere behandling eller omvandling ledet over i den annen kontaktzone selv om den delvis rensede gassblanding kan oppvarmes eller avkjøles dersom dette skulle være nødvendig.

Ifølge en egnet utførelsesform av den foreliggende fremgangsmåte anvendes som den vandige reaktantoppløsning en oppløsning som omfatter et koordinasjonskompleks av Fe(III) med for eksempel nitriltrieddiksyre (NTA) eller ethylen-diamintetraeddiksyre (EDTA).

Ifølge en foretrukken utførelsesform anvendes som den vandige reaktantopløsning en oppløsning av en ammoniumform av et koordinasjonskompleks av Fe(III) med NTA og en ammoniumform av et koordinasjonskompleks av Fe(II) med NTA. Den vandige reaktantopløsning kan dessuten inneholde vandig ammoniakk. Oppløsningens pH er med fordel mellom 5 og 8,5, og molforholdet mellom koordinasjonskomplekset av Fe(III) med NTA og ammoniumformen av et koordinasjonskompleks av Fe(II) med NTA i oppløsningen er med fordel mellom 0,2 og 6. Den vandige reaktantopløsning omfatter 2-15 mol av en ammoniumform av et koordinasjonskompleks av Fe(III) med NTA pr. mol H₂S som skal fjernes.

Den delvis rensede gassblanding omfatter CO₂ som vil bli fjernet i trinn b) ved hjelp av den flytende og regenererbare adsorbent. For å fjerne CO₂ fra den brukte adsorbent som fås i trinn b), blir den brukte adsorbent "flashet" minst én gang ved å oppheve trykket til et nivå under partialtrykket for CO₂ ved den herskende temperatur. Dersom det er nødvendig å fjerne koabsorberte hydrocarboner, kan dette trinn gå forut for flashing av den belagte adsorbent minst én gang ved å oppheve trykket inntil et nivå som ligger mellom det trykk som hersker ved kontakten i trinn b) og partialtrykket for CO₂ ved den herskende temperatur.

I henhold til oppfinnelsen er væsken og den regenererbare adsorbent en vandig oppløsning av tertiært amin, som f.eks. metyldiethanolamin (MDEA).

Væsken og den regenererbare adsorbent kan dessuten omfatte et fysikalsk oppløsningsmiddel, for eksempel sulfolan.

Væsken og den regenererbare adsorbent omfatter med fordel en vandig oppløsning med 10-60 vekt% MDEA, 15-55 vekt% sulfolan og 5-35 vekt% vann.

Oppfinnelsen vil nå bli nærmere beskrevet under henvisning til den vedføyede Figur som skjematisk viser et apparat for utførelse av den foreliggende fremgangsmåte.

Det viste apparat omfatter en første kontaktsone 1, en svovelutvinningsone 3, en første regenereringsone 5,

- en annen kontaktsone 6, en første flashbeholder 8 og en annen flashbeholder 9.

En tilførselsledning 10 for en sur gass står i forbindelse med den første kontaktsone 1. Den første kontaktsone 1 står i forbindelse med svovelutvinningssonen 3 via en ledning 12 og med den annen kontaktsone 6 via en ledning 14. Svovelutvinningssonen 3 er forsynt med et svovelutløp 15, og sonen 3 står i forbindelse med den første regenererings-sone 5 via en ledning 16. En ledning 17 for tilførsel av oxydasjonsmiddel og et utløp 19 for brukt gass står i forbindelse med den første regenererings-sone 5, og denne står i forbindelse med den første kontaktsone 1 via en ledning 20.

Den annen kontaktsone 6 har et utløp 21 for rensset gass, og sonen 6 står i forbindelse med den første flashbeholder 8 via en ledning 22 som er forsynt med en trykkreduksjonsventil 23. Den første flashbeholder 8 har et gassutløp 25 og står via en ledning 26 som er forsynt med en trykkreduksjonsventil 27, i forbindelse med den annen flashbeholder 9. Den annen flashbeholder 9 har et gassutløp 30 og står i forbindelse med den annen kontaktsone 6 via en ledning 31.

Eksempel

En hydrocarbonholdig sur ("sour") gassblanding som innbefatter 15 volum% CO_2 og 250 ppmv (deler pr. million, basert på volum) H_2S blir tilført til den første kontaktsone 1 via tilførselsledningen 10 for sur gass. I den første kontaktsone 1 blir den sure gassblanding bragt i kontakt med en vandig reaktantoppløsning som inneholder 0,65 mol/l av en ammoniumform av et koordinasjonskompleks av Fe(III) med NTA, for å danne en delvis rensset gassblanding som inneholder 12 volum% CO_2 og 2 ppmv H_2S , og en vandig oppløsning som omfatter svovel og redusert reaktant som omfatter en ytterligere mengde av en ammoniumform av et koordinasjonskompleks av Fe(II) med NTA. Den vandige oppløsning som omfatter svovel og redusert reaktant, blir via ledningen 12 overført til svovelfjernelsessonen 3 fra hvilken svovel blir fjernet via ledningen 15, og den i det vesentlige svovelfrie vandige oppløsning blir via ledningen 16 overført til den første

166920

4

regenereringszone 5 hvori minst endel av av den reduserte reaktant blir oxydert ved kontakt av den vandige oppløsning med luft som tilføres via ledningen 17 for tilførsel av oxydasjonsmiddel. Den regenererte vandige reaktantoppløsning blir overført til den første kontaktsone 1 via ledningen 20, og brukt luft blir fjernet fra den første regenereringszone 5 via utløpet 19 for brukt gass.

Den delvis rensede gassblanding blir uten å bli behandlet overført via ledningen 14 til den annen kontaktsone 6 hvori den blir bragt i kontakt med en flytende og regenererbar absorbent i form av en vandig oppløsning som inneholder 30 masse% MDEA, under slike betingelser at CO_2 blir fjernet fra den delvis rensede gassblanding slik at det dannes en rensed gassblanding og brukt absorbent. Den rensede gassblanding som inneholder 1 volum% CO_2 og 1,5 ppmv H_2S , blir fjernet fra den annen kontaktsone 7 via utløpet 21 for rensed gass, og den brukte absorbent blir via ledningen 22 overført til den første flashbeholder 8. I den første flashbeholder 8 blir koabsorberte hydrocarboner fjernet ved å flashe av den brukte absorbent ved å oppheve trykket til et nivå som ligger mellom det trykk som hersker i den annen kontaktsone 6 og partialtrykket for CO_2 ved den herskende temperatur. Den desorberte hydrocarbonholdige gassblanding som er i det vesentlige fri for CO_2 , blir fjernet fra den første flashbeholder 8 via gassutløpet 25. Den delvis brukte absorbent som fås i den første flashbeholder 8, blir via ledningen 26 overført til den annen flashbeholder 9. I den annen flashbeholder 9 blir CO_2 fjernet fra den delvis brukte absorbent ved å oppheve trykket til et nivå under partialtrykket for CO_2 ved den herskende temperatur for å oppnå en regenerert absorbent som tilføres til en annen kontaktsone 6 via ledningen 31. Det desorberte CO_2 som er i det vesentlige fritt for H_2S , blir fjernet fra den annen flashbeholder 9 via gassutløpet 30.

Den første kontaktsone 1 og den første regenereringszone 5 kan utgjøres av kolonner som er egnede for motstrømskontakt mellom gass og væske eller de kan være kolonner som er egnede for medstrømskontakt mellom gass og væske.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for å fjerne H_2S og CO_2 fra en gassblending som innbefatter H_2S og CO_2 ,

5 k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter de trinn at

a) gassblandingen bringes i en første kontaktsone i kontakt med en vandig reaktanopløsning som inneholder en effektiv mengde av et koordinasjonskompleks av $Fe(III)$ med en egnet organisk syre som en oxyderende reaktant, for å danne en delvis rensed gassblending og en vandig oppløsning som omfatter svovel og redusert reaktant, og den delvis rensede gassblending blir overført til en annen kontaktsone, og

15 b) den delvis rensede gassblending blir i den annen kontaktsone bragt i kontakt med en flytende og regenererbar absorbent i form av en vandig oppløsning av et tertiært amin, slik at det dannes en rensed gassblending og brukt absorbent.

20 2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en vandig reaktantopløsning som inneholder en ammoniumform av et koordinasjonskompleks av $Fe(III)$ med nitriltriaddiksyre, og en ammoniumform av et koordinasjonskompleks av $Fe(II)$ med nitriltriaddiksyre.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2,

k a r a k t e r i s e r t v e d at metyldiethanolamin anvendes som det tertiære amin.

30 4. Fremgangsmåte ifølge krav 1-3,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den brukte absorbent blir flashet i minst ett trinn ved å oppheve trykket til et nivå under partialtrykket for CO_2 ved den herskende temperatur, slik at det dannes en regenerert absorbent for anvendelse i framgangsmåtettrinnet b).

166920

6

5 . Fremgangsmåte ifølge krav 1-3,
k a r a k t e r i s e r t v e d a t d e n b r u k t e a b s o r b e n t
blir flashet i minst ett trinn ved å oppheve trykket til
5 et nivå mellom trykket som hersker ved kontakten i trinn b)
og partikaltrykket for CO₂ ved den herskende temperatur,
slik at det dannes en delvis brukt absorbent, og at den
delvis brukte absorbent blir flashet i minst ett trinn ved
10 å oppheve trykket til et nivå under partialtrykket for CO₂
ved den herskende temepratur, slik at det dannes en regene-
rert absorbent for anvendelse i fremgangsmåtetetrinnet b).

15

20

25

30

35

166920

