



(19) Országkód

**HU**



**MAGYAR  
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR  
SZABADALMI  
HIVATAL**

## **SZABADALMI LEÍRÁS**

(11) Lajstromszám:

**218 462 B**

(21) A bejelentés ügyszám: P 96 02731

(22) A bejelentés napja: 1996. 10. 04.

(30) Elsőbbségi adatok:

08/539,554 1995. 10. 05. US

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

**C 10 G 21/20**

C 10 G 25/05

(40) A közzététel napja: 1997. 05. 28.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi  
Közlönyben: 2000. 09. 28.

(72) Feltaláló:

Schubert, Graig Norman, Belle Mead,  
New Jersey (US)

(73) Szabadalmas:

Union Carbide Chemicals & Plastics Technology  
Corp., Danbury, Connecticut (US)

(74) Képvisező:

Olchváry Gézáné, DANUBIA Szabadalmi és  
Védjegy Iroda Kft., Budapest

(54)

### **Továbbfejlesztett eljárás és készítmény cseppfolyósított olajgázok tisztítására**

#### **KIVONAT**

A találmány savas gázokat, így H<sub>2</sub>S-ot, CO<sub>2</sub>-ot és COS-t tartalmazó cseppfolyós olajgázok tisztítására, illetve kéntelenítésére alkalmas eljárásra és készítményre vonatkozik. A találmány szerinti eljárással, illetve a találmány szerinti készítmény alkalmazásával az említett savas gázok túlnyomó részét eltávolítják, és az eljá-

rás és a készítmény alkalmazásával minimalizálható az aminoknak az LPG-ben való oldhatóságuk következtében fellépő vesztesége. A találmány szerinti készítmény vizes oldatban TEA-t és legalább egy másik amint, így például MEA-t, DEA-t, MDEA-t, DIPA-t vagy ezek keverékét tartalmazza.

A találmány továbbfejlesztett eljárásra és készítményre vonatkozik, cseppfolyósított olajgázok (petróleumgázok) tisztítására, illetve kéntelenítésére.

Az olajgázok gyakran tartalmaznak különböző savas, gáz alakú szennyeződések, amelyek fő alkotója hidrogén-szulfid, merkaptánok és más különböző kénvegyületek, szén-dioxid és karbonil-szulfid (COS). Ismert, hogy a gázkezelési iparban az ilyen szennyeződések sikeresen távolítják el oly módon, hogy a gázt egy vagy több amin vizes oldatával érintkeztetik, amely vagy szelektíve vagy nem szelektíve képes a különböző savas gázokat megkötni. Az ilyen abszorpció után a savas vegyületeket az aminokról ledesztillálják, és az aminokat visszavezetik a rendszerbe, kivéve azt a részt, amely az eljárás során veszteségbe kerülhetett. Elméletileg számos különböző amin alkalmazható lehet bizonyos mértékig a savas gázok eltávolítására, de ténylegesen a gyakorlatban a felhasználásra kerülő aminok a monoetanol-amin (MEA), a dietanol-amin (DEA), a metil-dietanol-amin (MDEA) és a diizopropanol-amin (DIPA). A trietanol-amint (TEA) szintén gyakran alkalmazzák a szakterületen gázkezelésre, de a tényleges gyakorlati alkalmazása ennek azonban igen korlátozott. Az MDEA/DIPA keverékek alkalmazásáról szintén történt már említés (US 4 808 765 számú szabadalmi leírás) H<sub>2</sub>S, valamint COS eltávolítására cseppfolyósított olajgázokból (liquefied petroleumgas, LPG). Közlebbtről az US 4 808 765 számú szabadalmi leírás szerint az MDEA-t, amely egy szelektív H<sub>2</sub>S abszorbens, formulázhatják DIPA-val, amely egy COS abszorbens, és így csökkentik az LPG-ben való oldhatóság miatt fellépő aminveszteséget. Az említett szabadalmi leírásban ismertetik továbbá, hogy az MDEA kevésbé oldható folyékony szénhidrogénekben, mint a MEA vagy DEA.

Az LPG kezelése különös problémákat vet fel annyiban, hogy az aminok szignifikáns mértékben hajlamosak oldódni az LPG-ben, és ez a megfelelő gazdasági hátrányhoz vezet, mivel szükségessé válik az aminveszteség pótlása. Számos tisztítási eljárásnál alkalmaznak vizes DIPA-t vagy MDEA-t az LPG-ből a savas szennyeződések eltávolítására, azonban ezen aminok koncentrációja általában a 20–35 tömeg% értékre korlátozódik a vizes áramban, amelyben az eljárásnál felhasználásra kerülnek. Azonban a magasabb koncentrációval végzett műveletek, amelyek szükségesek lennének kapacitási megfontolásokból, általában az LPG-aminokkal való kedvezőtlenül nagy szennyeződését eredményezik. A probléma különösen akut olyan tisztítási műveleteknél, amelyeknél krakkolt (azaz nagymértékben telítetlen) LPG-t tisztítanak. Gyakran az MDEA veszteségének mértéke elegendő ahhoz, hogy a gazdasági megfontolásokat elvessék, hogy a DEA-t MDEA-val helyettesítsék. Továbbá a nagy aminveszteség miatt fellépő költségek mellett speciális berendezés is szükséges, ami tovább növeli a gazdasági korlátok számát. Továbbá ha az oldott MDEA-t nem távolítják el, az negatívan befolyásolja az áramlásiirányú eljárásokat, azaz mérgezi az alkilezőkatalizátor-ágyat stb.

A fentiek alapján igen nagy szükség van egy aminkészítményre, amely maximalizálja a hatáson aminkon-

centrációt az LPG-rendszerben, miközben minimalizálja az LPG-ben való oldhatóság következtében fellépő aminveszteséget, és növeli a kívánatos CO<sub>2</sub>-szlipet.

A találmány szerinti megoldással ezek az előnyök kielégíthetők. Ennek megfelelően a találmány egy eljárásra vonatkozik különböző savas gáztartalmú, így H<sub>2</sub>S-, CO<sub>2</sub>- és COS-tartalmú cseppfolyósított petrologázok tisztítására, illetve kéntelenítésére, amely eljárásnál az említett savas gázok túlnyomó részét eltávolítjuk, mimellett az LPG-ben való oldhatóság következtében fellépő aminveszteséget minimalizáljuk, és emeljük a CO<sub>2</sub>-szlipet, és ennél az eljárásnál az említett folyékony olajgázokat egy, valamely következőket tartalmazó abszorbens keverékkel érintkeztetjük: vizes TEA-oldat és legalább egy másik, valamely következő amin: MEA, DEA, MDEA, DIPA vagy ezek keveréke. A találmány vonatkozik továbbá az ennél az eljárásnál alkalmazható készítményre is.

Az 1. és 2. ábrán összehasonlítjuk az MDEA- és DEA-krakkolt LPG-ben való oldhatóságát különböző koncentrációknál.

A 3. ábrán összehasonlítjuk az MDEA és TEA oldhatóságát krakkolt LPG-ben.

Mint azt már említettük, a technika állása szerint ismert aminalkalmazásnak a hátránya az, hogy az aminok relatíve nagymértékben oldhatók az LPG-ben. A találmány szerinti megoldással ezt a problémát úgy oldjuk meg, hogy a relatíve nagy oldhatóságú aminok egy részét TEA-val helyettesítjük. Az MDEA és DIPA nagy oldhatóságát az 1. és 2. ábrán mutatjuk be. Azt találtuk azonban, hogy a TEA oldhatósága meglepően alacsony (lásd a 3. ábrát). Azt találtuk továbbá, hogy ha TEA-val helyettesítjük a többi amin legalább egy részét, akkor megnöveljük a kapacitást, és ugyanakkor csökkentjük az aminoknak az LPG-ben való oldhatóságuk következtében fellépő veszteséget.

A legtöbb olajfinomító esetében az össz-aminkoncentráció nem több mint 35 tömeg% a kezelésre alkalmazott amintartalmú vizes készítményben. Azonban előnyös, ha az össz-aminkoncentráció 40 tömeg% vagy akár 50 tömeg%, mivel a nagyobb koncentrációjú oldatokkal alacsonyabb költség mellett növelhető a savas gázokra vonatkozó tisztítási kapacitás. Nagyon valószínű továbbá, hogy a jövőben a nyersolajok kéntartalma növekedni fog, és ennek megfelelően annak érdekében, hogy a termelést fenntartani vagy növelni lehessen, a finomítóknak átlagban több ként kell eltávolítani. Azonban mivel a nagyobb koncentrációknál az aminveszteség megnövekszik, a legtöbb esetben gazdaságilag nem előnyös a 35 tömeg%-os koncentrációsint felett dolgozni. A találmány szerinti megoldásunk előnye, hogy lehetővé teszi, hogy a finomítókat gazdaságosan üzemeltessük magasabb össz-aminkoncentrációknál is, anélkül, hogy az egyébként az aminpótlással összefüggő költségek fellépnének.

A találmány szerinti megoldásnál a TEA-t vizes oldatban elkeverjük vagy MDEA-val, vagy DIPA-val vagy MDEA és DIPA-keverékével és/vagy más ami-

okkal, és a kapott keveréket közvetlenül alkalmazzuk a korábban a kezelési eljárásnál alkalmazott MDEA-vagy más aminoldat helyett. A szakterületen jártas szakember számára nyilvánvaló, hogy a TEA-t közvetlenül is beadagolhatjuk az eljárási folyamatba, és így a találmány szerinti TEA/amin keverékeket in situ állítjuk elő.

A találmány szerinti eljárást igen könnyen kivitelezhetjük úgy, hogy az LPG-t a TEA-keverékkel érintkeztetjük egy szokásos folyadék-folyadék érintkeztető berendezésben olyan műveleti körülmények között, amelyek az ilyen berendezésekre általában elő vannak írva. Bár a szakterületen jártas szakember számára nyilvánvalóan néhány körülményt előnyösen optimalizálni kell, várható, hogy már a meglévő műveleti körülmények között is az amin oldhatósága következtében fellépő veszteségek csökkennek. Egy további előnye a találmány szerinti megoldásnak ezért, hogy nem igényel a berendezésekben lényeges helyettesítéseket vagy módosításokat, továbbá a töltési és műveleti körülmények megváltoztatását. Ennek megfelelően a találmány szerinti megoldás különösen előnyös olyan finomítóknál történő felhasználásra, amelyeknél szükséges a savas gázok eltávolítási kapacitásának megnövekedése, de nem kívánják a költségek növelését emiatt.

Egy további előnye a találmány szerinti megoldásnak, hogy a műveleti körülmények nem kritikusak. Általánosságban kimondhatjuk, hogy minél magasabb a rendszerben a TEA koncentrációja, annál kisebb lesz az aminveszteség. Bár nem ismert egy közelebbi felső határ a TEA koncentrációjára vonatkozóan, előnyös, ha a TEA koncentrációját nem több mint 95 tömeg% értéken tartjuk az aminkeverékben (vízmentes alapra számolva) annak érdekében, hogy különböző műveleti problémákat, így például a nem megfelelő H<sub>2</sub>S-eltávolítást elkerülhessük. Egy hasznos módszer a maximálisan alkalmazható TEA-koncentráció meghatározására egy adott rendszerben az, hogy fokozatosan növeljük a TEA tartalmát addig, amíg problémák jelentkeznek, majd ezután csökkentjük a TEA-koncentrációt addig, amíg az ilyen problémák eltűnnek. Hasonlóképpen nincs egy előírászerű minimális koncentrációérték a TEA-ra; ezt rutinkísérlettel lehet meghatározni. Javasolt azonban, hogy a TEA-koncentráció kiindulási értéke legalább 20% legyen. Úgy gondoljuk, hogy a legtöbb esetben az alkalmas TEA-koncentráció-intervallum 20–90 tömeg%, előnyösen 30–80 tömeg%, még előnyösebben 40–60 tömeg% közötti érték az aminkeverékben vízmentes anyagra számolva.

A műveleti hőmérséklet az LPG- és TEA-tartalmú aminkeverék-érintkeztetésnél nem kritikus, de az értéke általában 10–90 °C, előnyösen 25–70 °C, még előnyösebben 32–60 °C közötti érték. Általában minél alacsonyabb hőmérséklet az előnyös annak érdekében, hogy minimalizálhassuk az oldhatóság miatti veszteséget. Mivel a legtöbb finomító nem rendelkezik elegendő flexibilitással ezzel kapcsolatban, a találmány szerinti megoldás előnye, hogy szignifikáns mértékű csökkenést tudunk biztosítani az aminveszteségben bármilyen adott műveleti hőmérsékleten.

### Példák

Annak érdekében, hogy a krakkolt LPG-vel végzett vizsgálatokhoz egy modellkészítményt tudjunk meghatározni, különböző mintákat gyűjtöttünk be különböző amerikai és európai finomítókból. Az összetételeket átlagoltuk, így a következő összetételt kaptuk, és ezt alkalmazzuk a példáink során:

Komponens	Koncentráció, mol%
Propán	14
Propilén	30
n-Bután	24
1-Butén	32

### 1. példa

A vizsgálandó találmány szerint felhasználásra kerülő amin vagy keveréket vízben oldjuk, és egy egyensúlyi cellába adagoljuk, majd ugyancsak beadagoljuk a cellába a fentiek szerinti szénhidrogén-összetételt, majd a cella hőmérsékletét konstans értékre beállítjuk. A cella tartalmát 2 órán át keverjük, majd 6 órán át hagyjuk, hogy a fázisok szétváljanak. A folyékony szénhidrogénmintát egy mintahengerbe visszük, és gázkromatográfiával meghatározzuk az amintartalmat. Ezen vizsgálatok eredményeit ábrázoltuk az ábrákon, a görbékben bemutatjuk az amin oldhatóságát a vizes fázisban lévő koncentrációjának függvényében. Az adatokból kitűnik, hogy az MDEA oldhatósága hasonló a DIPA-hoz, és ez mindkettő nagyobb, mint a TEA oldhatósága.

### 2. példa

A technika állása szerint ismert 44 tömeg% MDA-t tartalmazó vizes aminoldat alkalmazását hasonlítjuk össze a találmány szerinti, 22 tömeg% MDEA-t és 35 tömeg% TEA-t tartalmazó oldat alkalmazásával, ez megfelel 39 tömeg% MDEA-nak és 61 tömeg% TEA-nak vízmentes anyagra számolva. A szokásos olajfinomítókkal dolgozva acélcsőveket helyeztünk el azért, hogy lehetővé tegyünk, hogy a minta egy kúposan kialakított kamrába kerüljön a koaguláló szer be- és kivezetése előtt, ez körülbelül 45 °C hőmérsékleten üzemel. Mivel minden helyszíni mintavételt nehéz pontosan elvégezni, több tartályt töltöttünk meg és analizáltunk GC-vel. A mérési eredmények átlagát a következő táblázatban foglaljuk össze:

Oldószer	Átlagos amintartalom az LPG-ben (ppm)	
	Koagulálószer-bevezetés	Koagulálószer-kivezetés
A technika állása szerinti	303	311
Találmány szerinti	119	110

A technika állása szerinti oldószerek esetén a magasabb és alacsonyabb értékek közötti eloszlás standard eltérése 23 ppm; a standard eltérés a találmány szerinti oldószer esetén 48 ppm. Mivel a bevezetési és kivezetési értékek lényegében azonosak, ez jelzi, hogy az aminkoncentráció már az oldhatósági határánál volt, amikor az LPG-t bevezettük a tartályba. A legfontosabb megfigyelés az, hogy a találmány szerinti oldószer alkalmazása csökkenti az aminveszteséget az olefináramban, a csökkenés mértéke körülbelül kétharmad, és ez még akkor is bekövetkezik, amikor az aminkoncentráció a ta-

lálmány szerinti oldószerben lényegesen magasabb, mint a technika állása szerint ismert kompozíciók esetében. Megfigyeltük azt is, hogy a kívánatos CO<sub>2</sub>-szlip esetén egy igen jellegzetes növekedés következett be a találmány szerinti oldószer esetén.

#### SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás savas gázok, így H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> és COS jelentős részének eltávolítására ilyen gázokat tartalmazó cseppfolyós olajgázokból az LPG-ben való oldhatóság következtében bekövetkező aminvesztés minimalizálásával és a CO<sub>2</sub>-szlip növelésével, *azzal jellemezve*, hogy a cseppfolyós olajgázt egy abszorbens keverékkel érintkeztetjük, amely TEA vizes oldatát és legalább egy másik amint, így MEA-t, DEA-t, MDEA-t, DIPA-t vagy ezek keverékét tartalmazza.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az érintkeztetést 10–90 °C hőmérsékleten végezzük.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a TEA-t az aminkeverékben 20–90 tömeg% mennyiségben használjuk vízmentes anyagra számolva.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a TEA-t MDEA-val keverjük el.

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a TEA-t DIPA-val keverjük el.

6. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a TEA-t MDEA és DIPA keverékével együttesen alkalmazzuk.

7. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a vizes oldatban az aminok koncentrációja nagyobb mint 35 tömeg%.

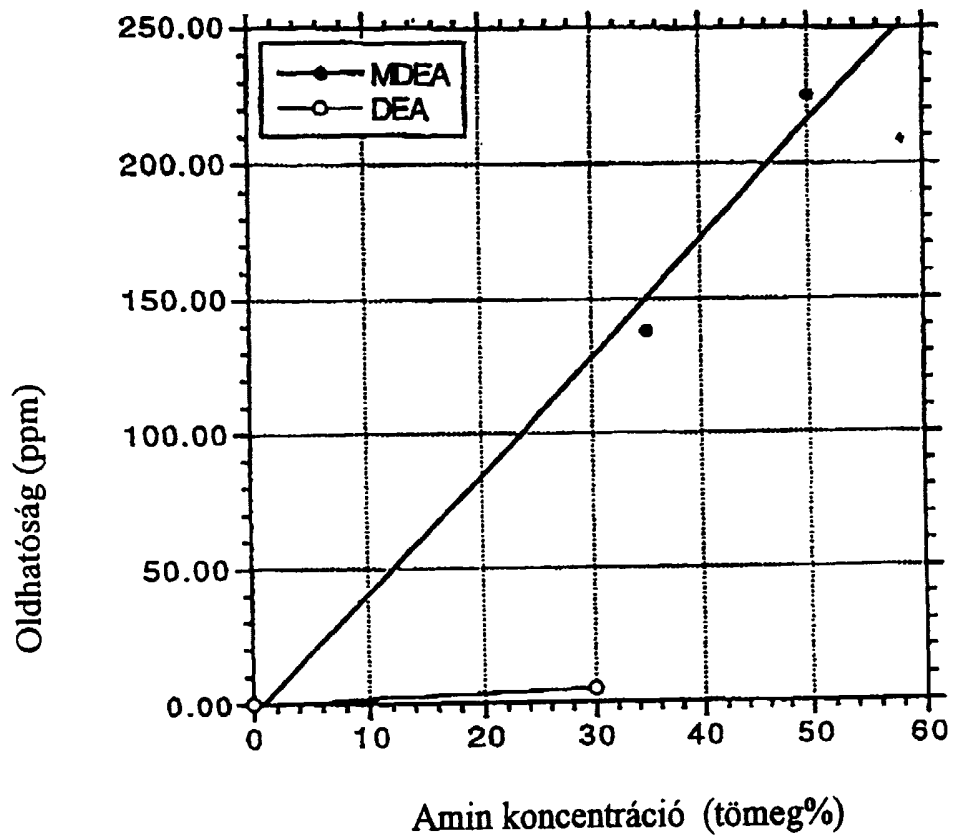
8. Egy aminkészítmény savas LPG tisztítására az aminvesztés csökkentésével és a CO<sub>2</sub>-szlip jelentős növelésével, amely kompozíció TEA vizes oldatát és legalább egy másik amint, így MEA-t, DEA-t, MDEA-t, DIPA-t vagy ezek keverékét tartalmazza.

9. A 8. igénypont szerinti készítmény, amely TEA és MDEA keverékét tartalmazza.

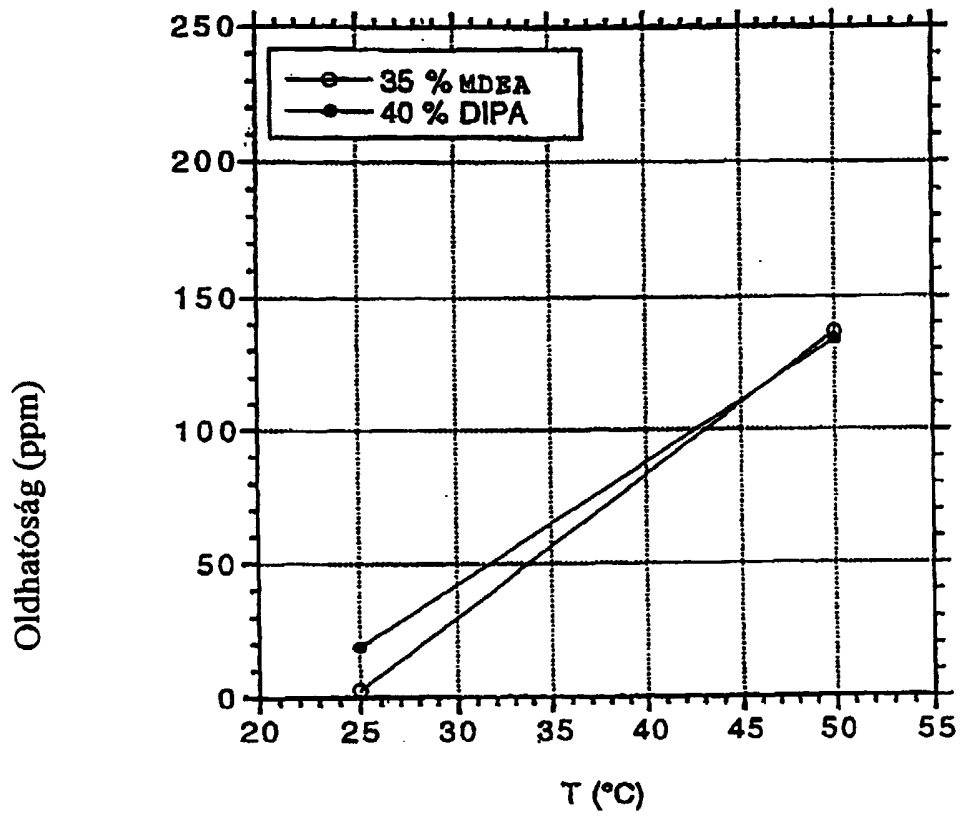
10. A 8. igénypont szerinti készítmény, amely TEA és DIPA keverékét tartalmazza.

11. A 8. igénypont szerinti készítmény, amely TEA, MDEA és DIPA keverékét tartalmazza.

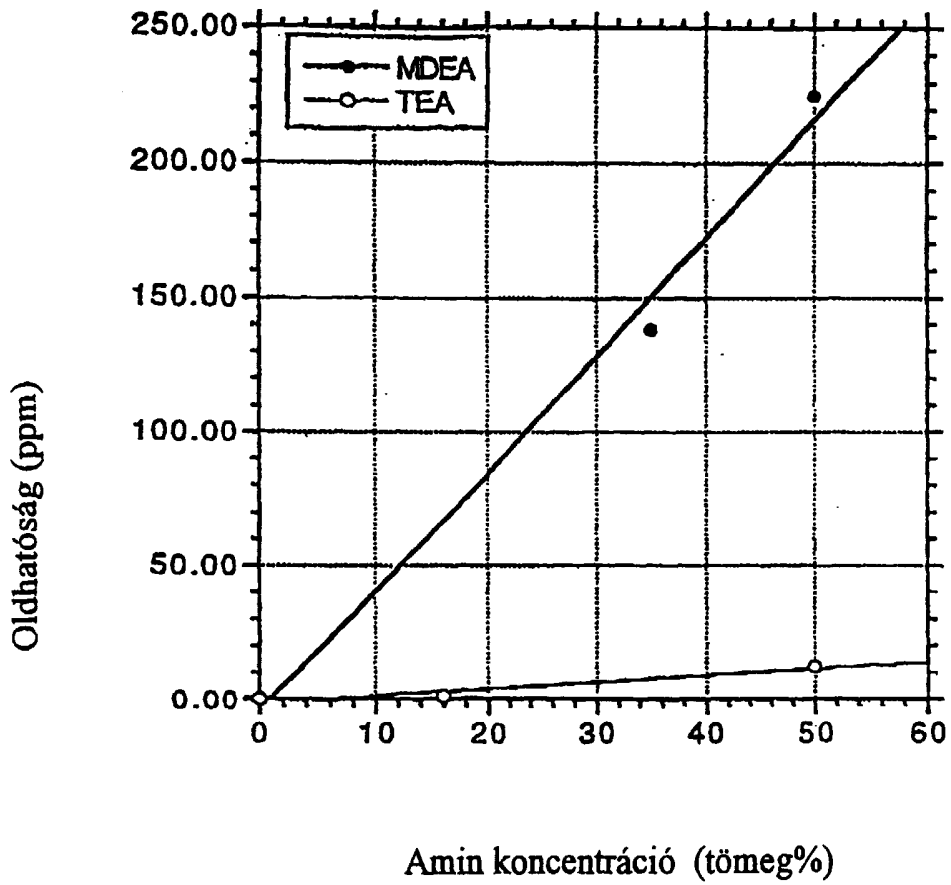
12. A 8. igénypont szerinti készítmény, amelyben az aminok koncentrációja a vizes oldatban nagyobb mint 35 tömeg%.



1. ábra



2. ábra



3. ábra