

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 016209

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2012.03.30

(51) Int. Cl. B01D 53/14 (2006.01)
B01D 53/18 (2006.01)
B01D 53/62 (2006.01)
B01D 53/96 (2006.01)

(21) Номер заявки
200970638

(22) Дата подачи заявки
2007.12.14

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ИЗ ГАЗОВОГО ПОТОКА

(31) 11/616,992

(56) CA-A1-2532549

(32) 2006.12.28

CA-A1-2528205

(33) US

CA-A1-2559081

(43) 2009.12.30

WO-A2-02/13948

(86) PCT/CA2007/002341

WO-A2-02/09849

(87) WO 2008/080221 2008.07.10

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
КАНСОЛВ ТЕКНОЛОДЖИЗ ИНК.
(CA)

(72) Изобретатель:

Уиме Мишель А. (CA)

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Способ удаления кислого газа из газового потока, использующий абсорбент низкой вязкости, включающий раствор по крайней мере одного из выбранных аминов.

B1

016209

016209
B1

Область, к которой относится изобретение

Данное изобретение относится к способу отделения диоксида углерода из смесей газов и, в частности, из потоков отработанных газов, которые могут содержать более чем 1 об.% диоксида углерода.

Предыдущий уровень техники

Ископаемое топливо в промышленности обычно сжигают для получения тепла и/или электричества. Сгорание приводит к образованию потока отработанного газа, который содержит диоксид углерода и прочие компоненты. В дополнение прочие источники потоков отработанных газов, содержащие диоксид углерода, которые могут быть получены в промышленности, включают газ, образующийся при разложении отходов, доменный газ и отходящий газ электрической дуги печи с восстановительной атмосферой для алюминиевой руды.

Диоксид углерода считается парниковым газом.

Соответственно, на количество диоксида углерода, выделяемого в отработанном газе промышленным предприятием, во многих административно-территориальных единицах существуют нормативы. Поэтому потоки отработанного газа, прежде чем они попадут в атмосферу, необходимо обработать, чтобы привести к норме количество диоксида углерода, попадающего в атмосферу.

Известны методы извлечения диоксида углерода из газовой смеси. Они включают использование регенерируемых абсорбентов, низкотемпературные и мембранные технологии. Однако каждая из этих технологий является энергозатратной при использовании для улавливания диоксида углерода из газовой смеси. Поэтому для улавливания диоксида углерода требуется дополнительная энергия, которая может быть получена при сгорании ископаемого топлива. Таким образом, проведение процесса улавливания диоксида углерода может приводить к образованию дополнительных количеств отработанного газа, которые также необходимо подвергать обработке.

Хорошо известно использование различных аминсодержащих абсорбентов, которые иногда называют сольвентами, для удаления диоксида углерода из отработанного газа. Факторы, которые влияют на экономические характеристики процесса улавливания диоксида углерода при использовании сольвентов на основе аминов, включают соотношение жидкости и газа (Ж/Г), требование наличия восстановительного пара и интенсивность потери амина. Соотношение жидкости и газа - это соотношение скорости потока жидкости (т.е. скорость потока абсорбента через, например, абсорбционную колонну) к скорости потока газа (например, скорость потока газа через абсорбционную колонну в противоположном направлении к абсорбенту). Соответственно, соотношение Ж/Г это количество молей амина, прокачанных на моль диоксида углерода в потоке входящего газа. Тем самым, соотношение Ж/Г определяет размер оборудования для жидкости и мощность подачи, требуемые для получения определенного уровня удаления диоксида углерода. Оборудование для пара регенерации относится к количеству пара, которое требуется для регенерации аминсодержащего абсорбента. Чем более высокое соотношение Ж/Г и большее количество пара требуется на единицу объема абсорбента, насыщенного CO₂, тем больше требуется энергии для проведения процесса, чтобы получить определенную степень удаления диоксида углерода. Интенсивность потери амина определяется разрушением амина или его потерей за счет уноса обрабатываемым потоком газа, что требует его замены. Таким образом, были предложены различные абсорбенты и их комбинации.

Первичные и вторичные амины, такие как моноэтаноламин (МЭА) и диэтаноламин (ДЭА) являются очень реакционноспособными по отношению к CO₂ и, таким образом, они способны к удалению большого количества диоксида углерода с большой скоростью. Однако, первичные и вторичные амины имеют ограничение, состоящее в том, что их максимальная емкость загрузки диоксидом углерода, по стехиометрии, в лучшем случае составляет около 0,5 моль CO₂/моль функциональных групп амина. Далее, амины, которые образуют стабильные карбаматы, например, сильные первичные амины, очень сложно и энергетически затратно регенерировать до низкого содержания CO₂ в регенерированном амине так, что разница в загрузках часто является неприемлемо низкой в пересчете на количество функциональных групп амина. МЭА, например, имеет разницу загрузок около 0,25 моль CO₂/моль амина. Однако третичные амины, которые являются более стабильными термически и химически, такие как метилдиэтаноламин (МДЭА), имеют равновесную емкость загрузки диоксида углерода близкую к 1,0 моль CO₂/моль амина. Следовательно, удаление диоксида углерода из третичных аминов, имеющих умеренные значения pK_a, например pK_a=8,0-9,5, обычно требует значительно меньших энергетических затрат, чем это требуется для удаления диоксида углерода из первичных или вторичных аминов, таких как МЭА или ДЭА.

Таким образом, как первичные, так и вторичные амины, а также и третичные амины обладают свойствами, которые делают их пригодными для улавливания газа, содержащего диоксид углерода. Однако каждый из них имеет недостатки. В этой связи было раскрыто использование первичных и вторичных аминов в качестве активаторов для третичных аминов (см., например, US 5700437; US 5277885 и WO2005/087349), чтобы преодолеть их основной недостаток низкой реакционной способности по отношению к CO₂.

CA 2,532,549 (Schubert et. al) раскрывает способ удаления диоксида углерода из потока сырьевого газа включающий обработку потока сырьевого газа таким регенерированным абсорбентом на основе амина, в частности таким абсорбентом как N-гидроксиэтилпиперазин. Абсорбент регенерируют отгонкой

с водяным паром. Во время стадии отгонки, которую осуществляют в башне регенерации, аминовый абсорбент регенирируют посредством нагревания. Нагревание необходимо для смещения равновесия реакции между амином и диоксидом углерода в сторону исходных веществ, то есть для обеспечения обратной реакции между диоксидом углерода и амином. Растворитель, содержащий абсорбент нагревают до температуры кипения с образованием потока пара в колонне регенерации. При этом увеличение давления на стадии регенерации абсорбента свыше трех бар приводит к повышению температуры абсорбента, обуславливая существенную термическую деградацию используемых абсорбентов на основе амина, в частности гидроксиэтилпиперазина.

Краткое описание изобретения

Когда газовый поток, содержащий диоксид углерода, приводят во взаимодействие с водным раствором амина, газ, содержащий диоксид углерода реагирует с амином с образованием растворимого кислотно-основного комплекса в абсорбционном растворе или сольвенте. Абсорбция диоксида углерода может происходить по двум различным механизмам реакции. В соответствии с первым механизмом, происходит гидролиз диоксида углерода с образованием угольной кислоты (уравнение 1).



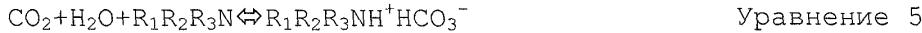
Угольная кислота, в свою очередь, диссоциирует на ион водорода и бикарбонат-ион (уравнение 2).



Бикарбонат-ион может в дальнейшем дальше распадаться на еще один ион водорода и карбонат (уравнение 3)



Затем ион водорода вступает в кислотно-основную реакцию с амином (уравнение 4), что дает суммарную реакцию, показанную уравнением 5.



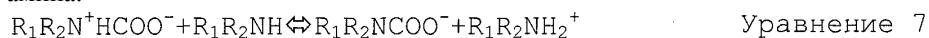
Реакция гидратации диоксида углерода (уравнение 1) идет с низкой скоростью. Однако остальные реакции идут сравнительно быстро, а реакция по уравнению 4, которая включает третичный амин, является практически мгновенной. Соответственно, уравнение 1, гидратация диоксида углерода, является лимитирующей стадией.

Второй механизм реакции показан уравнениями 6-8 и требует присутствия атома водорода, связанного с атомом азота амина. Второй механизм реакции приводит к образованию соли амина или замещенной карбаминовой кислоты (уравнение 8). Эта последовательность реакций может реализовываться при

использовании первичных и вторичных аминов. Фактически, диоксид углерода реагирует с одной молекулой первичного или вторичного амина с образованием интермедиата карбаминовой кислоты (уравнение 6).

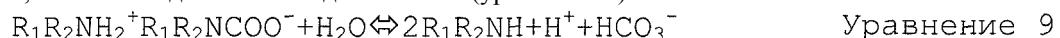


Затем интермедиат карбаминовой кислоты реагирует со второй молекулой амина с образованием соли амина.



Скорость абсорбции диоксида углерода в углекислой реакции велика, гораздо выше, чем скорость реакции гидролиза диоксида углерода.

Стехиометрия карбаматной реакции указывает на то, что емкость раствора амина по отношению к CO_2 ограничена 0,5 моль CO_2 на моль амина, при условии, что единственным продуктом реакции является карбамат амина. Однако карбамат может подвергаться частичному гидролизу с образованием бикарбоната, с высвобождением свободного амина (уравнение 9).



Ион водорода, получающийся в реакции 9, в дальнейшем реагирует с одной молекулой амина, т.е. стехиометрия реакции составляет 1 моль CO_2 на моль амина.

Таким образом, возможно использование больших загрузок CO_2 , превышающих 0,5 моль/моль, что случается при использовании ДЭА, путем гидролиза карбаматного интермедиата до бикарбоната.

В ходе реакции регенерации необходимо провести процесс абсорбции, который является экзотермическим, в обратную сторону. При использовании десорбции паром, что является предпочтительным, необходимо использовать достаточное количество пара, чтобы обеспечить необходимое количество энергии и вызвать, в общем и целом, прохождение общей реакции (уравнение 5 и/или 8) в обратную сторону. Значение pK_a , отрицательный логарифм константы ионизации, численно равно pH раствора, при котором концентрация основания и сопряженной кислоты равны между собой. В целом, чем более сильным является основание, тем более высокой является теплота реакции с диоксидом углерода. С другой стороны, для того, чтобы абсорбировать диоксид углерода, основание должно быть достаточно сильным,

чтобы обеспечить диапазон значений pH, при котором уменьшается давление паров диоксида углерода над раствором абсорбента до значения, достаточно низкого, чтобы обеспечить требуемую концентрацию диоксида углерода в очищенном газе. На практике это означает работу в диапазоне значений pH по уравнению 3 так, что равновесия по уравнениям 1 и 2 смещены достаточно сильно вправо, чтобы минимизировать концентрацию диоксида углерода.

Один из наиболее удачных промышленных процессов удаления диоксида углерода из отработанного газа включает использование водногоmonoэтаноламина (МЭА), что раскрыто в патенте US 7056482. МЭА характеризуется значением pK_a 9,5 при 25°C. Следовательно, МЭА является относительно сильным основанием. Способ улавливания диоксида углерода при использовании МЭА может привести к использованию до 30% пара, полученного в бойлере, нагретом при использовании горения ископаемого топлива, в зависимости от настройки процесса очистки и объединения теплосистем.

Поскольку первичные и вторичные амины менее стабильны, чем третичные амины, и поскольку они требуют меньшее количество пара для регенерации, то использование первичных и вторичных аминов сконцентрировано на их применении в качестве активаторов для ускорения отделения CO_2 при использовании третичного амина. Таким образом, первичные и вторичные амины используют для преодоления лимитирующей стадии гидратации диоксида углерода. Последовательность реакций, которая имеет место при использовании первичных и вторичных аминов в качестве активаторов третичных аминов может быть представлена последовательностью уравнений 6, 7, 9 и 4.

В соответствии с данным изобретением было неожиданно установлено, что при использовании выбранных аминов способ отделения CO_2 можно провести при значительно меньших энергетических затратах. В частности, способ регенерации можно проводить при использовании 1-2 фунта пара на фунт регенерируемого CO_2 , предпочтительно 1-1,5 фунта пара на фунт регенерируемого CO_2 при использовании аминов по настоящему изобретению, при этом, например, 30% растворов МЭА требует около двух фунтов пара на фунт CO_2 , при использовании исходного газа, содержащего 12% CO_2 при температуре абсорбера около 50°C и 90% отделения CO_2 . Если используют исходный газ с более низкой концентрацией CO_2 , или очистка газа происходит при более высокой температуре абсорбера, то потребление пара может вырасти до 2 фунтов на фунт CO_2 или даже еще больше.

В соответствии с одним из аспектов по настоящему изобретению, способ извлечения CO_2 из подаваемого потока газа включает:

(a) обработку подаваемого потока газа регенерированным абсорбентом, имеющим вязкость менее 15 сСт и выбранным из одной из следующих групп:

(i) по крайней мере один полиамин, который в отсутствие эффективного количества третичных функциональных аминогрупп, имеет значение pK_a достаточное для нейтрализации карбаминовой кислоты, полиамин, имеющий pK_a для каждого из атомов азота, обладающих сорбционными свойствами, <10,0 при 25°C и поток исходного газа, содержащий менее 5 промилле по объему SO_2 ; и,

(ii) полиамин, который в отсутствие эффективного количества третичных функциональных аминогрупп, имеет значение pK_a достаточное для нейтрализации карбаминовой кислоты, полиамин, имеющий, по крайней мере, одну вторичную

функциональную аминогруппу имеющую pK_a для каждого из атомов азота, обладающих сорбционными свойствами, <10,0 при 25°C,

для получения отработанного абсорбента и потока газа, обедненного CO_2 ;

(b) перенос аминового абсорбента, обогащенного CO_2 в зону регенерации; и,

(c) регенерацию абсорбента.

Заявитель разработал способ, по которому используют первичные и вторичные амины для обратимого отделения CO_2 . Так

как эти абсорбенты быстро реагируют с CO_2 , то размер абсорбционной башни может быть уменьшен. В прошлом

признавалось, что первичные амины быстро разрушаются и требуют большого количества энергии для регенерации, и, что вторичные амины обычно используют в качестве активаторов для того, чтобы третичные амины быстрее абсорбировали CO_2 . Диэтаноламин (вторичный амин) широко использовали для абсорбции CO_2 , но он требует относительно больших энергетических затрат для регенерации и может быстро разрушаться, особенно при контакте с CO_2 . Неожиданно, в отличие от предыдущего уровня техники, нашли способ удалить или избежать этих известных недостатков первичных и вторичных аминов.

Первичные амины, используемые по настоящему изобретению, являются полиаминами, которые обратимо реагируют с CO_2 , поэтому нужно использовать лишь низкоэнергетическую часть полного теоретического абсорбционного цикла, сохраняя высокую циклическую емкость CO_2 . Эти полиамины предпочтительно имеют низкий эквивалентный вес менее 100, предпочтительно имеют давление пара чистого вещества менее 20 мм. рт. ст. при 100°C, скорость деградации предпочтительно менее 25%/год, а первичные аминогруппы имеют pK_a менее 10. Более предпочтительно, первичные аминогруппы имеют pK_a в диапазоне 10-8, и наиболее предпочтительно 9,5-8,5. Эти первичные амины предпочтительно использовать при содержании SO_2 менее 5 промилле, в отсутствие электрофильных функциональных групп, спо-

собных реагировать с амином и в отсутствии третичных функциональных аминогрупп с pK_a более 7 и более предпочтительно более 6.

Вторичные амины, использованные в соответствии с данным изобретением, обратимо реагируют с CO_2 и предпочтительно являются полиаминами, предпочтительно имеют низкий эквивалентный вес менее 150, предпочтительно имеют давление паров чистого вещества менее 20 мм.рт.ст. при $100^{\circ}C$, и предпочтительно имеют скорость деградации предпочтительно менее 25%/год. Эти вторичные амины предпочтительно использовать при содержании SO_2 менее 5 промилле, в отсутствие третичных функциональных аминогрупп с pK_a более 7 и более предпочтительно более 6. Более предпочтительно вторичные функциональные аминогруппы имеют pK_a в интервале 10-8, и наиболее предпочтительно 9,5-8,5.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения аминный абсорбент включает по крайней мере, одну первичную или вторичную функциональную группу, который предпочтительно является этиленаминсодержащим соединением и, при необходимости, может включать большое их количество. Такие амины используют в отсутствие эффективного количества третичных функциональных аминогрупп, имеющих pK_a для каждого сорбирующего атома азота предпочтительно больше 7 и еще более предпочтительно больше 6 при $20^{\circ}C$. Путем ограничения количества третичных функциональных аминогрупп и предпочтительно, при использовании абсорбента, не содержащего третичные функциональные аминогруппы, первичные и вторичные аминогруппы обеспечивают быструю абсорбцию CO_2 в абсорбере и также действуют как переносчики диоксида углерода из абсорбционной зоны в зону регенерации. Является предпочтительным, если аминовый абсорбент включает третичные аминогруппы, если третичные аминогруппы имеют pK_a , недостаточный для нейтрализации карбаминовой кислоты, предпочтительно меньше 7 и более предпочтительно меньше 6.

Под "эффективным количеством" имеется в виду что имеющееся количество третичных функциональных аминогрупп не достаточно для обеспечения массопереноса из зоны абсорбции в зону регенерации. Например, абсорбент предпочтительно содержит менее 5% мол., более предпочтительно менее 1% мол. и наиболее предпочтительно вообще не содержит третичных функциональных аминогрупп, имеющих pK_a для каждого сорбирующего атома азота больше 6,0 при $25^{\circ}C$.

Под "сорбирующим атомом азота" понимается атом азота, который реагирует с диоксидом углерода или ионом водорода с образованием соли амина. По крайней мере, один из атомов азота первичного или вторичного амина будет реагировать с диоксидом углерода с образованием соли амина. Дополнительно подобным образом могут реагировать все атомы водорода.

Предпочтительно полиэтиленамин включает по крайней мере диэтилентриамин (ДЭТА), триэтилентетрамин (ТЭТА) и тетраэтиленпентамин (ТЭПА) или их смеси и более предпочтительно по крайней мере либо ДЭТА или ТЭТА или их смеси.

В еще одном варианте осуществления в регенерированном абсорбенте отсутствуют третичные функциональные аминогруппы, имеющие pK_a сорбирующего атома азота более 7 и предпочтительно более 6 при $25^{\circ}C$.

В еще одном варианте осуществления абсорбент имеет по крайней мере один амин, который является первичным или вторичным амином и имеет по крайней мере одну третичную аминогруппу, при этом каждая третичная аминогруппа имеет значение pK_a менее 7 при $25^{\circ}C$, предпочтительно менее 6 при $25^{\circ}C$.

В еще одном варианте осуществления абсорбент содержит N-(2-гидроксиэтил)пиперазин и предпочтительно состоит преимущественно из N-(2-гидроксиэтил)пиперазина.

Если амин выбран из группы (i) (предпочтительно полиэтиленамин), то поток входящего газа имеет концентрацию диоксида серы менее 5 объемных миллионных доли (частей на миллион по объему означает объем чистого SO_2 , содержащегося во входящем газе измеренном в частях на миллион, что для газов является тем же аналогичным молярным миллионным долям). Поток входящего газа может подвергаться стадии предварительной обработки, на которой входящий газ приводят в контакт с абсорбентом SO_2 , чтобы уменьшить концентрацию диоксида серы в нем до какого-то уровня, например, до менее, чем 5 (ppm) объемных миллионных долей.

В качестве альтернативы, или в дополнение, в случае, если абсорбент выбирают из группы (i), то регенерированный абсорбент предпочтительно включает водный раствор, имеющий концентрацию менее 1 % мол., предпочтительно менее 0,1 % мол. и наиболее предпочтительно менее 0,01 % мол. соединений имеющих электрофильные функциональные группы. Электрофильные функциональные группы включают алкилгидроксигруппы. Примеры электрофильных соединений включают алканоламины, диоксид серы, сульфиты, бисульфиты, карбонильные соединения, такие как кетоны, альдегиды и карбоновые кислоты или их соли.

В качестве альтернативы в случае, если амин выбирают из группы (ii), то он может включать или состоять преимущественно из N-(2-гидроксиэтил)пиперазина (ГЭП). ГЭП включает как вторичную функциональную аминогруппу с величиной $pK_a < 10,0$ при $25^{\circ}C$, (т.е. с величиной pK_a , равной 9,0) и третичную функциональную аминогруппу с величиной pK_a , не достаточной для нейтрализации карбаминовой кислоты (т.е. с величиной pK_a , равной 4,3). Соединение, используемое в качестве абсорбента, может включать (1) первичную и/или вторичную функциональную аминогруппу и (2) третичную аминогруппу,

при условии, что третичная аминогруппа имеет значение pK_a менее 7 и предпочтительно менее 6 при 25°C.

Поток входящего газа предпочтительно включает более 1% по объему диоксида углерода и более предпочтительно более 4% по объему диоксида углерода. Предпочтительно процесс проводят таким образом, что поток газа с пониженным содержанием диоксида углерода (т.е. поток газа, подвергшегося обработке), содержит менее 50% диоксида углерода в потоке входящего газа и более предпочтительно менее 10% диоксида углерода в потоке входящего газа и наиболее предпочтительно менее 1% диоксида углерода в потоке входящего газа. Данный способ может обеспечить улавливание более 50%, предпочтительно более 90% и наиболее предпочтительно более 90% диоксида углерода, содержащегося в потоке входящего газа. Даже если поток входящего газа содержит 4% или более диоксида углерода, то поток газа, подвергшегося обработке может содержать менее 1 объемного процента диоксида углерода.

Процесс абсорбции может быть проведен таким образом, что разность загрузок (т.е. разница загрузок CO_2 на моль абсорбента между регенерированным абсорбентом, т.е. после регенерации и отработанного абсорбента, т.е. после процесса абсорбции) составляет 0,4-1 моль CO_2 /моль амина, предпочтительно является как можно более высокой при обработке входящего газа, содержащего более 4% по объему CO_2 .

Так как вязкость абсорбента увеличивается, возрастает толщина граничного слоя жидкой фазы вследствие более низкой скорости диффузии реагентов в более вязкой жидкости. Это приводит к уменьшению коэффициента общего массопереноса компонентов из газа в абсорбент. Регенерированный абсорбент имеет вязкость менее 15 сСт при 50°C, предпочтительно менее 10 сСт и более предпочтительно менее 7 сСт.

Обычно полиамины, использованные по настоящему изобретению, применяют в виде жидкого раствора. Концентрацией амина в воде можно варьировать так, чтобы регенерированный абсорбент имел требуемую вязкость.

Одним из преимуществ настоящего изобретения является то, что требования к пару, и, следовательно, общие энергетические затраты, требуемые для проведения процесса, значительно снижаются по сравнению со способами, использующими МЭА и могут приводить к уменьшению используемого количества пара до 35% или более по сравнению с коммерческими процессами по улавливанию диоксида углерода с использованием МЭА.

При проведении процесса улавливания CO_2 желательно, чтобы аминовый абсорбент имел низкую летучесть, чтобы минимизировать потерю реагента за счет улетучивания с обрабатываемым газом в виде примеси или образования побочного продукта с CO_2 , что приведет к снижению его чистоты. Предпочтительно использовать аминовые сольвенты с давлением пара, измеренного для чистого соединения, менее 20 мм.рт.ст.

Краткое описание чертежей

Эти и иные преимущества настоящего изобретения можно более полно понять в соответствии с нижеследующим описанием предпочтительного варианта осуществления изобретения, где

на фиг. 1 схематически изображена диаграмма процесса улавливания CO_2 из входящего газа в соответствии с первым вариантом осуществления настоящего изобретения;

на фиг. 2 схематически изображена диаграмма процесса улавливания CO_2 и SO_2 (и дополнительно NO_x) одним абсорбционным веществом на каждом следующем один за другим шаге и

на фиг. 3 изображен график процента извлечения CO_2 для различных величин вязкости абсорбента.

Описание предпочтительного варианта осуществления

На фиг. 1 изображена типичная блок-схема способа варианта осуществления процесса улавливания CO_2 по настоящему изобретению. Согласно фиг. 1, входящий газ, содержащий диоксид углерода 1, обрабатывают, чтобы получить поток газа 8, обогащенный CO_2 . Входящий поток газа 1 может являться любым потоком, который содержит CO_2 на уровне, который требует его обработки для удаления CO_2 , прежде чем газ выпускают в атмосферу и предпочтительно является потоком отработанного газа, таким как отработанный газ, топочный газ, газ из отражательной печи, отработанный газ из реактора псевдоожженного катализитического крекинга (ПКК) или подобный.

Поток газа, обогащенный CO_2 , подготавливают приведением в контакт потока входящего газа 1 с любым пригодным для этого абсорбентом CO_2 . Как показано на фиг. 1, поток входящего газа 1 подают в устройство для приведения в контакт жидкости и газа 2, где осуществляют тесный контакт между потоком входящего газа 1 и потоком обедненного абсорбента 7. Устройство 2 может быть любым устройством для приведения в контакт жидкости и газа или абсорбционной колонной, известной из уровня техники, такой как колонна с распылительным орошением или набивная колонна. На Фиг. 1 изображена насадочная колонна, в которой контакт жидкости с газом промотируют подходящей случайной или структурированной насадкой 3 в колонне. CO_2 абсорбируют обедненным абсорбентом 7, с получением абсорбента, обогащенного CO_2 , который покидает устройство 2 в виде потока 8, обогащенного CO_2 .

Поток входящего газа 1, с пониженным содержанием CO_2 можно по желанию промыть водой (поток 6) так, как это происходит в еще одной насадочной части 4, чтобы удалить абсорбент, брызги или пары которого могли попасть в поток газа, подвергающегося обработке, который движется вверх через устройство 2. Вода в потоке 6 может быть частью потока конденсата 33 или это может быть добавляемая

вода, которую вводят в процесс. Баланс воды всего процесса можно поддерживать добавлением воды, например, через поток 6 или удалением воды из процесса, например, направляя часть потока 33 в отходы. Затем газ покидает устройство 2 в виде потока обработанного входящего газа 5 либо для выпуска в атмосферу или для дальнейшей обработки или использования.

Для того чтобы сэкономить энергию нагретые потоки могут быть использованы для предварительного нагрева более холодных потоков, которые в дальнейшем подают в оборудование процесса. Например, как показано на фиг. 1, поток газа 8, обогащенного CO_2 , протекает через рекуператор 9, в котором его нагревают потоком 34 через стенку (нагретый поток, обедненный амином, который в дальнейшем восстанавливают для абсорбции CO_2) и затем вводят в башню регенерации 20 в виде потока 10.

Поток 8, обогащенный CO_2 , затем подвергают обработке при температуре, выше температуры абсорбции в устройстве 2 для регенерации абсорбента. На этой стадии CO_2 в абсорбенте, движущемся вниз, удаляют при помощи поглотительного газа или пара, движущегося вверх с получением конечного потока 28, обогащенного CO_2 , и регенерированного абсорбента (поток, обедненного абсорбента 22). Поглощение при помощи инертного газа может быть также осуществлено для поглощения CO_2 из потока, обогащенного CO_2 в башне 20. Абсорбент можно нагреть любыми способами известными для уровня техники. Предпочтительно абсорбент подвергают повторному нагреву при помощи пара, как, например, в башне пароотделения 20, но можно использовать иные источники тепла, такие как горячий газ, тепло-передающие жидкости и прямой нагрев.

Башня 20 может быть надсадочной или тарельчатой. Насадочная башня с секцией насадки 21 показана на Фиг. 1 под уровнем подачи обогащенного сольвента (поток 10). Обогащенный сольвент освобождают от CO_2 по мере того как он течет вниз по башне в ребайлере 23. Ребайлера нагревают любыми известными способами. Предпочтительно ребайлера 23 нагревают через стенку потоком 24 (который может быть паром и может быть получен из любого источника) при помощи, например, теплопереноса или пучком труб, с образованием потока парового конденсата 25, который может быть повторно использован для получения дополнительного пара или использован где-либо еще на заводе. Кипячение водного сольвента (абсорбента) в ребайлере 23 дает поток пара 26 в регенерационную башню 20. Поток поднимается по колонне, нагревая поток сольвента, идущий вниз, и унося вверх CO_2 , извлеченный из сольвента. Смесь пара и CO_2 выходит из башни в виде потока 28.

Предпочтительно поток 28 обрабатывают для удаления избытка паров воды, содержащихся в нем. Предпочтительно пары воды удаляют конденсацией (например, при помощи охлаждения охлаждающей жидкостью). Как показано на фиг. 1, поток охлаждающей воды 30 через конденсатор наверху колонны 2 9 вызывает конденсацию большей части пара в поток 28 с образованием двухфазной смеси, которую направляют в аккумулятор конденсата 31. Газообразную фазу, которая представляет собой воду, насыщенную CO_2 , удаляют в виде потока продукта 32 для дальнейшего использования. Конденсированную воду возвращают в башню 20 в виде потока 33, где он течет вниз через необязательную набитую секцию 27. Охлажденный конденсат потока 33 используют для промывки улетучившегося абсорбента из паров, прежде чем они покинут башню 20 в виде потока 28. Это позволяет уменьшить потери вещества абсорбента с потоком 32 газообразного CO_2 . Нужно принять во внимание, что можно применять шаги по дополнительной обработке для дальнейшего ограничения потери абсорбента в ходе процесса.

Предпочтительно, горячий поток 34, обедненный амином, использован для предварительного нагрева потока, обогащенного CO_2 . Однако нужно принять во внимание, что поток 8 может быть нагрет иными способами (например, путем его пропусканием через ребайлера 23 или нагревающий поток 8 после впуска в башню 20 или любой комбинацией методов). Как показано на фиг. 1 обедненный амин покидает регенерационную башню 20 в виде потока 22 и попадает в ребайлера 23. Затем сольвент покидает ребайлера 23 через затвор сливного отверстия в виде нагретого потока обедненного абсорбента 34, который проходит через крестообразный теплообменник 9 с превращением в предварительно нагретый поток 8. Обедненный сольвент покидает теплообменник 9 в виде охлажденного потока обедненного абсорбента 11, который можно по желанию далее охладить при помощи подстроичного охладителя обедненного сольвента (не показан).

Спутная струя 12 от потока 11 может быть использована для удаления термически стабильных солей (TCC) и возвращена, например, в поток 11. Удаление TCC может быть проведено любым известным способом, таким как электрокаталитический или ионный обмен. Поток 7 попадает в абсорбционную башню 2 для отделения CO_2 от входящего газа 1.

Способ можно проводить при любом подходящем давлении в абсорбере 2. Если входящий поток газа 1 это поток отработанного газа из нагревателя, который обычно работает при давлении близком к атмосферному, то башню 2 можно использовать при давлении близком к атмосферному или немного ниже давления входящего газа 1, так, чтобы способствовать потоку входящего газа 1 в башню 2. Башню регенерации 20 обычно используют при давлении немного выше атмосферного, обычно не превосходящем 3 бар по абсолютному значению. Побочный продукт CO_2 будет находиться при более высоком давлении, что будет способствовать его течению нисходящим потоком без использования вентилятора или компрессора.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления настоящего изобретения в случае, если аб-

сорбент представляет собой первичный этиленамин, то используют процесс удаления SO_2 из входящего газа до шага извлечения CO_2 . Можно использовать любой известный способ.

Способ, представленный в виде примера на фиг. 2, который представляет собой схематичный чертеж оборудования, может работать следующим образом. Поток входящего газа 50, содержащий как SO_2 , так и CO_2 , попадает в необязательный предварительный газоочиститель 51, в котором его насыщают распыленной водой, подаваемой насосом 52 и, тем самым, охлаждают до, например, температуры адиабатического насыщения. Распыленная вода также приводит к удалению из входящего газа, по крайней мере, части частиц твердого вещества и сильных кислот, таких как соляная и серная кислоты. Предварительно обработанный газ течет из предварительного газоочистителя 51 в секцию удаления SO_2 башни 54, например, через желоб трубы 53, который предотвращает попадание потока, богатого SO_2 60, в предварительный газоочиститель 51. Необязательно, в случае если газ не является слишком горячим и/или загрязненным, то охлаждение и насыщение водой может быть проведено одновременно с удалением $\text{SC}>2$ в набивной башне 55, если это требуется.

Газ, который при необходимости подвергся предварительной обработке, течет через, например, желоб трубы 53 в контур извлечения SO_2 башни, имеющей секцию набивной башни 55, в которой газ течет противотоком к потоку обедненного диаминового абсорбента 76, в котором диамин находится в виде так называемой "полусоли", как это описано в патенте US 5019361.

Предпочтительно, чтобы большая часть SO_2 входящего газа была удалена и покинула башню с потоком сольвента, обогащенного SO_2 60. Поток, обогащенный SO_2 60, обрабатывают для получения первого регенерированного потока абсорбента 61, который используют в цикле очистки от SO_2 (т.е. в секции набивной башни 55). Поток, обогащенный SO_2 , 60 может быть регенерирован любым известным способом, таким как паровая очистка. Как показано на фиг. 2, башня регенерации 68 действует аналогично башне регенерации 20 на фиг. 1 и производит поток раствора обедненной полусоли амина 61 и поток 64 побочного продукта SO_2 . Периферийное оборудование, ребайлер, конденсатор наверху колонны и сборник орошающей фракции не показаны на фиг. 2, но они предпочтительно организованы как показано на фиг. 1. Любой известный абсорбент SO_2 может быть использован, даже нерегенерируемые абсорбенты, такие как каустическая сода, в этом случае регенерационное оборудование 68 не требуется.

Предпочтительно, чтобы поток первого регенерированного абсорбента 61 подвергался обработке для удаления термически стабильных солей. Предпочтительно, чтобы только часть потока первого регенерированного абсорбента 61 подвергалась обработке таким образом, что оставшуюся часть возвращают в секцию насадочной башни 55 для поглощения больших количеств SO_2 .

Как показано на фиг. 2, оба абсорбционных цикла проводят последовательно с потоком входящего газа 50. Обработка газа для отделения SO_2 в секции насадочной колонны 55 приводит к получению потока, обедненного SO_2 . Этот поток, обедненный SO_2 , в дальнейшем используют и в контуре удаления CO_2 из второго потока абсорбента 77 с получением потока 70, обогащенного CO_2 . Поток 70, обогащенный CO_2 , в дальнейшем обрабатывают для получения второго потока регенерированного абсорбента 72, который используют в контуре удаления CO_2 . Контур удаления CO_2 можно использовать в другой башне, не там где реализован контур удаления SO_2 . В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения, приведенного в качестве примера на фиг. 2, контур удаления CO_2 проводят в той же башне, что и контур удаления SO_2 . В соответствии с этим вариантом осуществления газ, подвергшийся очистке от SO_2 в секции набивной башни 55 затем течет через, например, желоб трубы 57 и промывается противоточным потоком 77 абсорбента CO_2 в набивной секции 56. Поток абсорбента 70, обогащенного CO_2 , течет в регенератор, например, в башню регенерации 71, которая предпочтительно имеет строение аналогичное башне регенерации, показанной на фиг. 1. Получающийся поток CO_2 , который покидает башню 71 может быть использован для удаления избытка абсорбента или воды при помощи сборника орошающей фракции (не показан) для получения потока 73 CO_2 и потока 72 обедненного абсорбента, который течет в абсорбционную башню в виде потока 77.

Предпочтительно, второй поток 72 регенерированного абсорбента обрабатывают для удаления термически стабильных солей. Предпочтительно, лишь часть второго потока 72 регенерированного абсорбента обрабатывают таким образом, чтобы оставшуюся часть вернуть в секцию насадочной башни 56 для поглощения больших количеств CO_2 .

Поток обработанного входящего газа 50, теперь уже с пониженным содержанием SO_2 и CO_2 вытекает из башни абсорбции 54 в виде потока 58 для дальнейшей обработки, использования или выпуска в атмосферу.

Пример 1.

Для того чтобы определить максимальную загрузочную емкость различных аминовых абсорбентов, водные растворы аминов были распылены при 50°C газом, содержащим CO_2 , при помощи керамического стеклянного барботера до момента, пока вес образца был постоянным. Были получены результаты для загрузочной емкости, выраженные в моль CO_2 на моль амина, они даны в табл. 1.

Таблица 1

Амин	РКа	Концентрация % масс.	CO ₂ % об.	Статистичес- кая загрузка 50°C моль CO ₂ /моль амина
Пиперазин	9,5	5,6	20	100 0,91
Молекулярная масса 86			50	20 0,75
			20	12 0,66
Моноэтаноламин	9,5		25	12 0,46
Молекулярная масса 61				
Триэтилэтилен- диамин	9,9	6,8	20	12 0,7
Молекулярная масса 144				
N,N'-бис(2- гидроксиэтил) этилендиамин	9,2	6,3	20	12 0,6
Молекулярная масса 146				
N-(2- гидроксиэтил) пиперазин	8,9	4,3	40	12 0,55
ГЕП				
Молекулярная масса 130				
Дизопропанол- амин	8,7		20	12 0,38
Триэтилен- тетрамин	9,9	9,2	30	12 1,84
TETA			6,7	
Молекулярная масса 146			3,3	
Триметиленди- пиперидин	10,9	10,9	10	Вспенива- ние
ТМП				
Молекулярная масса 210				
1,3- бис(аминометил) циклогексан	10,2	10,2	30	12 0,85
Молекулярная масса 142				
N,N'-бис(трет- бутил) этилен- диамин	10,4	7,5	Не растворимый	
Молекулярная масса 172				
Диэтилентриамин (ДЭТА)	9,9	9,1	30	12 1,01
			4,3	
Молекулярная масса 103				
Тетраэтиленпен- тамин ТЭПА	9,9	9,1	30	12 2,45
			7,9 4,3, 2,7	
Молекулярная масса 189				

На основании данных табл. 1 при равновесных условиях для нескольких абсорбентов были получены высокие величины загрузки. Было отмечено, что некоторые абсорбенты достигают уровня полной загрузки быстрее, чем остальные, что говорит об изменении кинетики абсорбции.

Пример 2.

Использовали стендовую пилотную установку для оценки динамики производительности различных растворов аминов в воде. Поток входящего газа скоростью 2 л/мин из баллонов газообразного воздуха, азота и диоксида углерода регулировали для получения газовой смеси, состоящей из 12% диоксида углерода. Входящий газ тек в трехгорлую колбу с абсорбционной колонкой диаметром один дюйм, установленной в центральное горло. В колбе находилась магнитная мешалка, и она была установлена в масляную баню на нагревательном столике с мешалкой. Температуру масляной бани поддерживали на уровне 50°C. Абсорбционную колонну с внешним диаметром 1 дюйм наполняли седельной насадкой 0,16 дюйма 316 SS Поралак до высоты 12 дюймов. Верхняя часть колонки имела выходное отверстие для очищенного газа и отверстие для подачи обедненного сольвента. Обогащенный сольвент из трехгорлой колбы закачивали в верхнюю часть регенерационной колонны с различной скоростью. Регенерационная колонна, содержащая пять ситчатых тарелок, была оснащена входом для обогащенного абсорбента в верхней части и обратный холодильник с выходным отверстием для отходящего газа над ним.

Регенерационная колонна, установленная в центральное горло трехгорлой колбы, которую поместили в масляную баню, установленную на нагревательном столике с мешалкой, так, чтобы поддерживать температуру масла на уровне 140-150°C. В колбе находилась магнитная мешалка. Регенерированный абсорбент (обедненный сольвент) перекачивали из колбы в колонну абсорбера через холодильник при различной скорости накачивания.

Полный объем абсорбента в устройстве составлял 600 мл. Скорость потока абсорбента составляла 5 мл/мин. Эксперимент повторили при использовании наборов различных абсорбентов. Разница загрузок (моль CO₂/моль абсорбента) абсорбента была рассчитана исходя из соотношения количества моль уловленного CO₂ деленного на молярную скорость потока амина. Концентрация CO₂ во входящем и обработанном газах измеряли при помощи анализатора Horiba PG-250. Отношение жидкости к газу в данных экспериментах составляло 17 галлонов/1000 кубических футов входящего газа. Результаты приведены в табл. 2. Эти данные показывают, что первичные и вторичные амины быстро абсорбируют CO₂, в то время как третичный амин, даже с добавкой для облегчения массопереноса (или "активатора") реагирует более медленно.

Таблица 2

Амин	Функциональные группы амина	Масса, %	Молярность, моль/литр	Разность загрузок CO ₂ , моль/моль	Удаление CO ₂ , %	Вязкость при 50°C, сСт
ДЭТА	2 первичные 1 вторичная	30 40	2,9 3,88	0,6 0,5	90 87	1,98 3,27
ТЭТА	2 первичные	23,2	1,59	1,10	80	1,9
	2 вторичные	40,7 47 51,8 62,7	2,7 3,22 3,54 4,29	0,65 0,35 0,23 0,15	79 50 25 23	6,88 10,7 17 23,32
	3 вторичные	52,5	2,9	0,07	9	41,22
МЭА	1 первичная	21,4	3,5	0,32	38	1,11
Пиперазин	2 вторичные				Кристаллы	
ГЭА	1 вторичная	38	2,9	0,55	80	3,07
	1 третичная	50	3,85	0,40	68	6,66
ДЭА	1 вторичная	30,5	2,9	0,43	55	1,98
34% МДЭА +6% пиперазина		40	3,6	0,22	47	3,68

Пример 3. Эффект воздействия образцов - производных диоксида серы на стабильность растворов первичных аминов был проверен путем добавления 1 мас.% Na_2SO_3 и 0,2% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ к раствору первично-го амина ДЭТА для удаления CO_2 , который без добавок демонстрировал стабильную производительность по удалению CO_2 . С этими добавками удаление CO_2 при тестовых условиях, сходными с использо-ванными в примере 2, продемонстрировали падение степени извлечения от 74% в начале до 53% через 47 часов работы.

Пример 4. Эффект изменения вязкости на удаление диоксида углерода был изучен при использова-нии входящего газа, содержащего 12% диоксида углерода. Абсорбент включал раствор ТЭТА в воде с молярностью от 1,08 до 3,0. Испытания проводили при 50°C при использовании пилотной лабораторной установки, описанной в примере 2. Вязкость растворов измеряли при помощи вискозиметров фирмы Ubbelohde. Конечные результаты представлены на фиг. 3. Не ограничиваясь теориями, предполагается, что падение эффективности абсорбции CO_2 при увеличении вязкости сольвента выше переделенного значе-ния - следствие ограничения скорости диффузии через все возрастающую толстую часть жидкого гра-ничного слоя.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ извлечения CO_2 из потока входящего газа, включающий:

а) обработку подаваемого потока газа регенерированным абсорбентом, имеющим вязкость менее 15 сСт и выбранным из одной из следующих групп:

и) по меньшей мере один полиамин, имеющий по меньшей мере одну первичную функциональную аминогруппу, имеющую $\text{pK}_a < 10,0$ при 25°C, не содержащий эффективного количества третичных функциональных аминогрупп, имеет значение pK_a , достаточное для нейтрализации карбаминовой кислоты, причем поток исходного газа содержит менее 5 промилле по объему SO_2 , и

ii) полиамин, имеющий по крайней мере одну вторичную функциональную аминогруппу, имеющую pK_a для каждого из атомов азота, обладающих сорбционными свойствами, менее 10,0 при 25°C, не со-деляющий эффективного количества третичных функциональных аминогрупп, имеет значение pK_a , дос-таточное для нейтрализации карбаминовой кислоты,

с получением отработанного абсорбента и потока газа, обедненного CO_2 ;

б) перенос аминового абсорбента, обогащенного CO_2 , в зону регенерации и

с) регенерацию абсорбента при давлении до 3 бар.

2. Способ по п.1, в котором абсорбент выбирают из группы (i) и поток входящего газа обрабатыва-ют абсорбентом SO_2 до обработки регенерированным абсорбентом.

3. Способ по п.1, в котором абсорбент выбирают из группы (i), а регенерированный абсорбент включает водный раствор, имеющий концентрацию менее 0,001 моль соединений, имеющих электро-фильные функциональные группы.

4. Способ по п.3, в котором электрофильные функциональные группы включают алкилгидрокси-группы.

5. Способ по п.3, в котором соединения, имеющие электрофильные группы, включают алканолами-ны, сульфиты диоксида серы, бисульфиты и карбонильные соединения.

6. Способ по п.1, в котором абсорбент регенерируют отгонкой с паром.

7. Способ по п.1, в котором отгонку с паром проводят с использованием от 1,0 до 2,0 фунтов пара на фунт абсорбента.

8. Способ по п.1, в котором регенерированный и отработанный абсорбенты имеют разницу в за-грузке CO_2 на моль абсорбента от 0,4 до 1,0 моль CO_2 /моль амина при обработке газа, содержащего бо-лее 4% CO_2 .

9. Способ по п.1, в котором поток газа, обедненного CO_2 , содержит менее 1% CO_2 .

10. Способ по п.1, в котором поток газа, обедненного CO_2 , содержит менее 10% CO_2 в потоке вхо-дящего газа.

11. Способ по п.1, в котором поток газа, обедненного CO_2 , содержит менее 50% CO_2 в потоке вхо-дящего газа.

12. Способ по п.1, в котором амин реагирует с CO_2 с образованием аммониевой соли.

13. Способ по п.1, в котором абсорбент выбирают из групп (i), а процесс в дальнейшем включает выбор в качестве абсорбента по крайней мере одного из аминов диэтилентриамин (ДЭТА), триэтилен-тетрамин (ТЭТА) и тетраэтиленпентамин (ТЭПА) или их смесей.

14. Способ по п.1, в котором регенерированный абсорбент не содержит третичных функциональных аминогрупп, имеющих величину pK_a сорбирующего азота более 6,0 при 25°C.

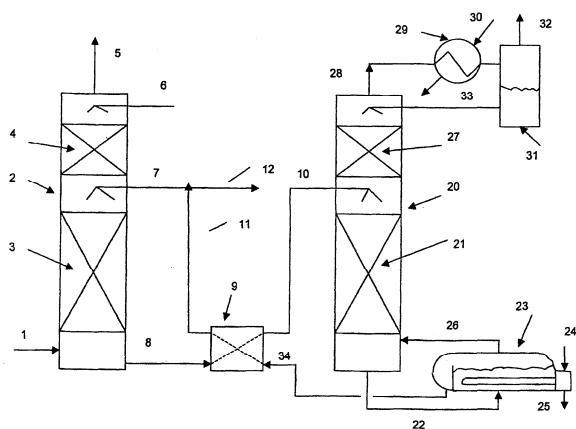
15. Способ по п.1, в котором абсорбент не содержит третичных функциональных аминогрупп с ве-личиной pK_a более 7,0 при 25°C.

16. Способ по п.1, в котором абсорбент имеет по крайней мере одну аминогруппу, которая является первичным или вторичным амином и имеет по крайней мере одну третичную функциональную аминогруппу, при этом каждая третичная функциональная аминогруппа имеет величину pK_a менее 7,0 при 25°C.

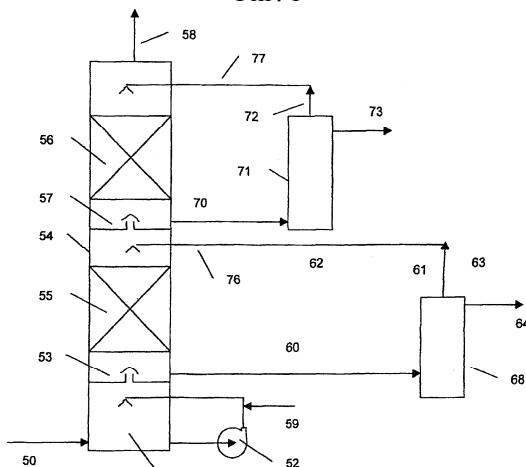
17. Способ по п.16, в котором каждая третичная функциональная аминогруппа имеет величину pK_a менее 6,0 при 25°C.

18. Способ по п.1, в котором абсорбент содержит N-(2-гидроксиэтил)пиперазин.

19. Способ по п.1, в котором абсорбент состоит преимущественно из N-(2-гидроксиэтил)-пиперазина.

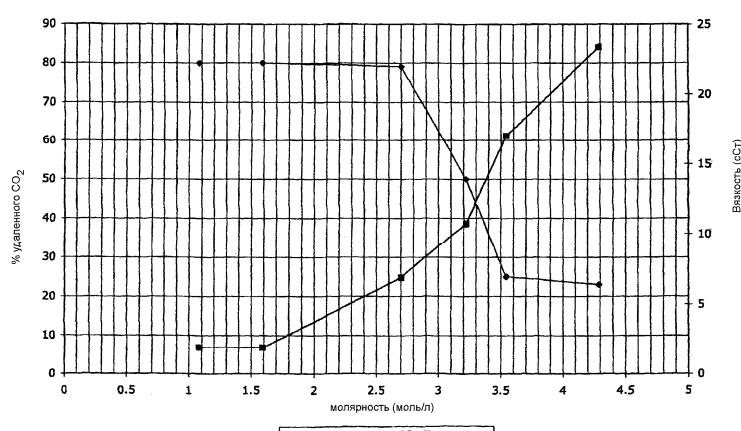


Фиг. 1



Фиг. 2

ТЭТА производительность
входящий газ CO_2 12% Ж/Г=17 колонна 12 дюймов



Фиг. 3



Евразийская патентная организация, ЕАПО

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2