

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу улавливания CO₂ из газовых потоков, которые содержат оксиды серы и которые также могут содержать оксиды азота. Газовый поток может представлять собой отходящие газовые потоки, такие как потоки топочных газов, печные газы, газы от отражательных печей, хвостовые газы регенератора катализатора крекинг-установки с псевдоожженным слоем катализатора (FCC) и т.п.

Уровень техники

Двуокись углерода представляет собой полезный химический продукт для интенсификации добычи нефти посредством ее нагнетания в нефтяной резервуар, где она стремится к растворению в нефти на месте, тем самым понижая ее вязкость и, таким образом, делая ее более подвижной при движении в направлении промышленной скважины. Другие коммерческие применения CO₂ представляют собой, например, насыщение углекислотой напитков, химический продукт для мягкого подкисления и охлаждающий агент в форме жидкости или твердого продукта (т.е. "сухого льда").

Выбросы CO₂ в атмосферу рассматриваются как вредные из-за их свойств "парникового газа", вносящего вклад в глобальное потепление. Главный источник антропогенного CO₂ представляет собой сгорание природных топлив. Самые большие источники выбросов CO₂ представляют собой сжигание угля для производства электрической энергии, использование кокса для производства стали и использование нефтепродуктов в качестве горючего для транспортных средств и обогрева. Другие источники представляют собой тепловые электрические станции, работающие на сжигании природного газа, промышленные бойлеры для генерирования водяного пара и для совместного генерирования водяного пара и электрической энергии, хвостовой газ от регенераторов установок каталитического крекинга с псевдоожженным слоем катализатора и сгорание нефтяного кокса в качестве горючего.

Газовые потоки, выбрасываемые такими установками, могут содержать значительное количество CO₂, который мог бы извлекаться и использоваться в других промышленных процессах.

В качестве примера, топочный газ из тепловых электрических станций, работающих на сжигании угля, или паровые бойлеры представляют собой устойчивый источник CO₂, пригодного для улавливания, часто содержащий примерно 12 об.% CO₂. Топочный газ обычно также содержит остаточный кислород (2-5 об.%), оксиды азота и серы и материал частиц ("летучая зола"). NO получается во время процесса сгорания посредством взаимодействия азота, содержащегося в топливе, с кислородом, а также посредством окисления азота в воздухе для сгорания при высокой температуре сгорания. NO может затем частично окисляться до NO₂ под действием остаточного O₂ в топочном газе. Степень протекания этой реакции обычно незначительна, и отношение NO/NO₂ в большинстве отходящих газовых потоков, обсуждающихся здесь ранее, является очень большим, и в особенности это верно для топочного газа. Большая часть топочных газов, полученных из угля, также содержит оксиды серы, в основном, SO₂, с гораздо меньшим количеством SO₃. SO₃ будет взаимодействовать с парами воды, присутствующими в топочном газе, с образованием серной кислоты (H₂SO₄), при температурах примерно ниже 339°C, а затем будет конденсироваться в виде мелкодисперсных капель ("кислотного тумана"), когда топочный газ охлаждается. Кроме того, другие кислотные примеси, такие как хлористый водород и фтористо-водородная кислота, также могут присутствовать в некоторых потоках топочного газа. Твердые примеси, такие как мелкодисперсные частицы катализатора FCC, несгоревший углерод или оксиды металлов, также часто присутствуют в некоторых топочных газах.

Выбросы всех этих второстепенных примесей, как правило, регулируются для сохранения качества воздуха и предотвращения кислотного дождя и смога. Часто процесс улавливания CO₂ также помогает при контроле директивно регулируемых загрязнений. Разработаны и используются способы улавливания CO₂ и/или очистки газовых потоков до уровней, регулируемых правительством.

Разработано множество способов для улавливания CO₂ из газовых потоков, включая прохождение через полимерные и неорганические мембранны, удаление под действием адсорбентов, таких как молекулярные сита, криогенное разделение, промывка с помощью растворителя, который является химически активным по отношению к CO₂, и/или физического растворителя. Удаление CO₂ из топочного газа налагивает требования, которые ограничивают выбор используемых способов всего лишь до нескольких. Рабочие условия, которые ограничивают современный выбор промышленного способа, включают в себя (1) низкое парциальное давление CO₂ (например, 12 об.% CO₂ в топочном газе при атмосферном давлении, или давление CO₂ примерно 90 мм рт.ст.), (2) присутствие кислорода в газе, которое может вызвать окислительную деградацию растворителя, (3) большие скорости потока газа, которые требуют очень низкой летучести растворителя, для сведения к минимуму потерь обрабатываемого газа, и (4) необходимость низкого потребления энергии. В дополнение к этому, любой предложенный способ требует низких капитальных вложений и эксплуатационных затрат, он должен быть безопасным и благоприятным для окружающей среды, а также должен быть надежным и простым при работе.

Один из наиболее успешных промышленных способов удаления CO₂ из топочных газов представляет собой использование водного раствораmonoэтаноламина (MEA), в качестве растворителя, в регенерационном способе типа поглощение/регенерация отпариванием. Этот способ используется в промышленности для улавливания CO₂ от угольных тепловых электростанций и газовых турбин. Однако не-

сколько недостатков, присущих поглотителю на основе МЕА, препятствуют более широкому распространению технологии. Во-первых, потребление энергии в этом способе является очень высоким. Способ с использованием МЕА может потреблять 10-30% водяного пара, генерируемого бойлером, нагреваемым посредством сгорания природного топлива, в зависимости от исполнения и энергетической интеграции.

Во-вторых, окисление абсорбента на основе МЕА подкисляет растворитель, делая его коррозионно-активным, в дополнение к этому, вызывая потерю основности, необходимой для улавливания CO₂. В частности, окисление МЕА вызывает образование аммония и различных органических кислот, в качестве побочных продуктов. Побочные продукты - органические кислоты - являются очень коррозионно-активными и требуют использования коррозионно-стойких материалов конструкции и/или ингибиторов коррозии.

В-третьих, любые примеси сильных кислот в топочном газе будут реагировать с МЕА и дезактивировать его, подавляя или ограничивая дальнейшее поглощение. Как правило, входящий поток в способе улавливания CO₂ с помощью МЕА содержит относительно высокие уровни сильных кислот, таких как диоксид серы (SO₂), туман серной кислоты, хлористый водород и NO₂, которые будут нейтрализовать основность МЕА. Таким образом, могут использоваться только относительно чистые газовые потоки, либо требуется способ предварительной обработки. Соответственно, требуется стадия удаления этих сильных кислот перед стадией поглощения CO₂ или требуются средства для удаления этих кислот из раствора МЕА, где они образуют так называемые термически стабильные аминовые соли (HSAS), для типичных топочных газов, поскольку они содержат значительное количество этих компонентов. Эти кислотные примеси, включая SO₂, NO₂, серную кислоту и HCl, как правило, удаляются до улавливания CO₂ из газового потока взаимодействием с основной жидкостью, в которой они легко растворяются. Примеры стехиометрических или необратимых реагентов, которые могут использоваться перед способом поглощения/отпарки с помощью МЕА, представляют собой водные растворы или суспензии каустической соды, кальцинированной соды (карбоната натрия), извести и известняка. Регенерируемые или равновесные поглотители, содержащие растворы аминов, могут использоваться для удаления SO₂, если является желаемым удаление SO₂ как концентрированного полезного побочного продукта.

В-четвертых, МЕА имеет относительно высокое давление паров, приводящее к физическим равновесным потерям МЕА в обрабатываемом газе. Давление паров МЕА над 30% водным раствором при температуре промывки 60°C равно приблизительно 0,2 мм рт.ст., в то время как давление паров чистого МЕА при температуре регенерации 120°C равно 120 мм рт.ст. Если не принимаются меры для отмычки МЕА из обработанного газа, обработанный газ может содержать примерно 260 м.д. объемных МЕА, что является неприемлемым как с экономической точки зрения, так и с точки зрения загрязнения. Таким образом, газ должен обрабатываться для отгонки водяным паром МЕА, посредством, например, водной промывки, после контакта с раствором МЕА для улавливания CO₂.

В-пятых, термическая и химическая деградация МЕА из-за взаимодействия между МЕА и CO₂ и термическая деградация МЕА может сделать МЕА непригодным для длительного использования, требуя значительных количеств свежего абсорбента для восполнения.

Материал частиц, если он присутствует, также обычно удаляется перед абсорбером МЕА, с помощью таких средств, как циклоны, распылительные скруббера, скруббера Вентури, рукавные фильтры и влажные или сухие электростатические осадители. Способ удаления частиц выбирается из экономических соображений и размера, количества и природы пыли.

В-шестых, топочные газы, как правило, также содержат оксиды азота, NO_x, в основном, оксид азота, NO, и незначительную долю диоксида азота, NO₂. Поскольку они являются ответственными за смог, желательно удалять также и их. Промывка для поглощения CO₂ с помощью МЕА улавливает некоторую часть NO₂, но не удаляет главный компонент NO.

Сущность изобретения

В соответствии с одним из аспектов настоящего изобретения, предусматривается способ удаления CO₂ и SO₂, включающий

способ для отгонки SO₂ и CO₂ водяным паром из входящего газового потока, включающий в себя:

(а) воздействие на входящий газовый поток стадии удаления SO₂ с использованием поглотителя SO₂ и удаления потока, обедненного SO₂, и потока поглотителя, обогащенного SO₂;

(б) регенерацию поглотителя SO₂ при первой температуре, с получением регенерированного потока поглотителя SO₂ и первого потока водяного пара;

(с) воздействие на поток, обедненный SO₂, стадии удаления CO₂ с использованием поглотителя CO₂ и удаления потока, обедненного CO₂, и потока поглотителя, обогащенного CO₂;

(д) регенерацию поглотителя CO₂ при второй температуре с получением регенерированного потока поглотителя CO₂ и второго потока водяного пара, в котором первая температура является меньшей, чем вторая температура, так что по меньшей мере часть второго потока водяного пара используется для регенерации поглотителя SO₂.

Потребление энергии в способе улавливания CO₂ с регенерируемым химическим поглотителем представляет собой в основном тепло для осуществления регенерации растворителя, обедненного CO₂. Энергия на стадии регенерации потребляется при:

1) обращении экзотермической реакции поглощения, включая теплоту конденсации CO₂ из газовой фазы в раствор, в жидкой фазе;

2) генерации технологического пара для отвода из верхней части регенерационной колонны CO₂, выделяющегося из жидкой фазы, в газовую фазу;

3) обеспечении скрытой теплоты для нагрева поглотителя, обогащенного CO₂, до температуры регенерации; и

4) компенсации потерь тепла из регенерационной колонны и связанного с ней оборудования.

Для осуществления этих стадий может быть использован любой способ, известный в данной области. Отгонка водяным паром в колонне представляет собой особенно предпочтительный способ.

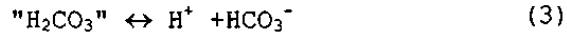
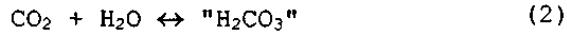
Первые два пункта обычно соответствуют большей части общего потребления тепла, и оба они связаны с теплотой реакции между поглотителем и CO₂. Энергия, требуемая для десорбции CO₂, равна теплоте реакции на стадии поглощения. Как правило, теплота реакции выше для более сильных оснований. Сила основности щелочи может быть выражена как ее значение pK_a, которое равно отрицательному логарифму константы равновесия для обратимой ионизации кислоты, сопряженной с основанием (реакция 1), при стандартных условиях единичной активности для участвующих в ней частиц:



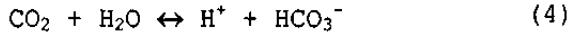
$$K_a = [\text{B}] [\text{H}^+] / [\text{BH}^+]$$

$$pK_a = -\log_{10} K_a$$

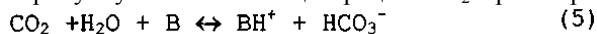
pK_a численно равен pH раствора, при котором концентрация свободного основания и сопряженной кислоты равны. Чем сильнее основание, тем больше теплота реакции с CO₂. С другой стороны, для поглощения CO₂ основание должно быть достаточно сильным, чтобы быть буфером в диапазоне pH, получаемом при ионизации CO₂ (реакции 2 и 3).



Суммарная реакция



pK_a гипотетической угольной кислоты, "H₂CO₃", равен 6,4 при 25°C. Угольная кислота является настолько нестабильной по отношению к образованию ионов, что она не может однозначно наблюдаться как таковая; CO₂ называют ангидридом угольной кислоты. Бикарбонатный ион, HCO₃⁻, может дополнительно ионизироваться до карбонатного иона, CO₃⁼ и протона, H⁺, но pK_a при этом равен 10,25, что потребовало бы значений pH, выходящих за пределы работы способа промывки CO₂. В практическом способе улавливания CO₂ щелочь (представленная как B в реакции 5) добавляется к технологической жидкости для взаимодействия с протонами, образующимися при поглощении CO₂, при этом сдвигая равновесие реакции 4 вправо сторону и увеличивая концентрацию CO₂ в растворителе



Чем сильнее основание B, тем больше теплота реакции и тем дальше точка равновесия реакции 5 сдвигается вправо. Однако это означает также, что труднее обратить направление реакции из-за более низкого давления паров CO₂. Более низкое давление паров CO₂ требует, чтобы большее количество водяного пара использовалось для регенерации поглотителя и создания потока CO₂. Пар, который отводится из верхней части в конденсатор на верху колонны, где большая часть водяного пара конденсируется, направляется назад в регенерационную башню в качестве орошения. Кроме того, больше энергии должно подаваться для получения дополнительного пара, необходимого для обращения теплоты реакции 5.

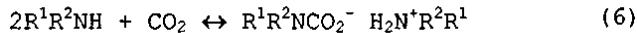
MEA имеет pK_a 9,5 при 25°C. Для уменьшения потребности в энергии при улавливании CO₂ более слабое основание должно использоваться как буфер (смесь поглотителей) для понижения теплоты реакции и потребности в технологическом паре. Очень слабый буфер будет приводить к такой низкой концентрации поглощенного CO₂ на объем растворителя (поглотителя), что это приведет к более высокому удельному потреблению энергии (кг используемого водяного пара/кг CO₂, захваченного поглотителем и высвобожденного из него), из-за увеличения доли потерь скрытого тепла и большого количества технологического пара на заданное количество CO₂. Авторы неожиданно обнаружили, что буфера в диапазоне pK_a примерно от 6,5 до 8,5 приводят к способу с наименьшим удельным потреблением энергии. Соответствующие буфера, имеющие pK_a в этих пределах, перечислены в табл. 1.

В одном из вариантов осуществления способа дополнительно включает в себя выбор по меньшей мере одного поглотителя на основе третичного амина из группы, состоящей из метилдиэтаноламина, триэтаноламина, N,N'-ди(гидроксиалкил)пiperазина, N,N,N',N'-тетракис-(гидроксиалкил)-1,6-гександиамина, трет-алкиламинсульфоновых кислот и их смесей.

В другом варианте осуществления способа дополнительно включает в себя выбор по меньшей мере одного поглотителя на основе третичного амина из группы, состоящей из метилдиэтаноламина, N,N'-ди(2-гидроксиэтил)пiperазина, N,N'-ди(3-гидроксипропил)пiperазина, N,N,N',N'-тетракис-(2-гидроксиэтил)-1,6-гександиамина, N,N,N',N'-тетракис-(2-гидроксипропил)-1,6-гександиамина, трет-алкиламинсульфоновых кислот, триэтаноламина и их смесей. Предпочтительно трет-алкиламинсульфоновая кисло-

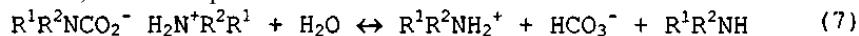
та выбирается из группы, состоящей из 4-(2-гидроксиэтил)-1-пiperазинэтансульфоновой кислоты, 4-(2-гидроксиэтил)-1-пiperазинпропансульфоновой кислоты, 4-(2-гидроксиэтил)-1-пiperазинбутансульфоновой кислоты, 4-(2-гидроксиэтил)пiperазин-1-(2-гидроксипропансульфоновой кислоты), 1,4-пiperазинди(этансульфоновой кислоты) и их смесей.

Преимуществом настоящего изобретения является то, что третичные амины имеют высокую емкость поглощения CO₂. Третичные амины имеют более высокую поглотительную емкость, в терминах молей CO₂, поглощенных на моль амина, чем вторичный и первичные амины. Это связано с тем, что первичные и вторичные амины стремятся к образованию аминовых карбаматов, иначе называемых аминовыми солями карбаминовых кислот, в которых один CO₂ потребляет 2 моля амина

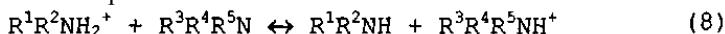


Третичные амины, которые не имеют атома водорода на азоте, не образуют стабильных карбаматов, но действуют только как буферы, посредством взаимодействия с протонами, образующимися в реакции 4, как иллюстрируется в реакции 5. Полученные аминобикарбонатные соли содержат отношение CO₂ к амину 1:1, таким образом, потенциально достигая более высокой нагрузки, чем первичные или вторичные амины. Нагрузка CO₂ в различных растворителях, в единицах молей CO₂/моли поглотителя, приводится в табл. 2.

Водные поглотители CO₂ на основе третичных аминов имеют относительно медленные скорости массопереноса из-за того факта, что гидратирование CO₂ (реакция 2) лимитирует скорость. Этот недостаток может быть уменьшен или устранен посредством катализатора, который также может рассматриваться как функционирующий в качестве "активатора". Вторичные амины являются особенно предпочтительными катализаторами. Стерически незатрудненные вторичные и первичные амины быстро взаимодействуют с CO₂ путем образования карбаматов (реакция 6). Карбаматы первичных аминов являются, как тенденция, относительно стабильными, в то время как карбаматы вторичных аминов легче гидролизуются до бикарбоната и протонированного амина, так что в водном растворе сосуществуют как карбамат вторичного амина, так и бикарбонатная соль амина



Если в растворе также присутствует третичный амин, тогда протонированный вторичный и третичный амин уравновешиваются друг друга, давая суммарный результат катализа гидратирования CO₂ и образования бикарбонатной соли третичного амина



Как рассматривалось ранее, третичные амины потенциально могут взаимодействовать с CO₂, скорее как 1:1, чем 2:1, как в случае с первичными и вторичными аминами. Таким образом, посредством использования по меньшей мере одного третичного амина и по меньшей мере одного вторичного амина, недостаток медленной скорости реакции третичных аминов может быть уменьшен или устранен. Другое преимущество настоящего изобретения заключается в том, что вторичные амины поглощают CO₂ быстро, тем самым сводя к минимуму количество необходимого оборудования для массопереноса. Понятно, что чем выше скорость массопереноса, тем меньше размер поглотительной колонны и, таким образом, ниже необходимые капитальные затраты.

Соответственно, в другом варианте осуществления поглотитель также дополнительно содержит по меньшей мере один вторичный амин. Вторичный амин может представлять собой по меньшей мере один пiperазин.

В другом варианте осуществления по меньшей мере один вторичный амин выбирается из группы, состоящей из пiperазина, N-(2-гидроксиэтил)пiperазина, N-(гидроксипропил)пiperазина и их смесей.

В другом варианте осуществления по меньшей мере один вторичный амин выбирается из группы, состоящей из пiperазина, N-(2-гидроксиэтил)пiperазина и их смесей.

В другом варианте осуществления поглотитель содержит водный раствор, содержащий 10-50 мас.% третичного амина и 1-40 мас.% вторичного амина.

В другом варианте осуществления поглотитель содержит 10-50 мас.% третичного амина, 0-8 мас.% пiperазина, 1-30 мас.% N-(2-гидроксиэтил)пiperазина, при этом остаток составляет вода.

Другим преимуществом настоящего изобретения является то, что абсорбенты имеют относительно низкую летучесть, таким образом, уменьшая потери поглотителя CO₂ в обработанном газе и продукте CO₂. Если используемый абсорбент является летучим, тогда он будет теряться из системы улавливания CO₂, как вместе с обработанным входящим газом (т.е. с обработанным газом, который покидает поглотительную колонну), так и с продуктом CO₂ (т.е. с выходящим потоком газа, который покидает разделительную колонну). Водный раствор МЕА, например 30 мас.%, имеет давление паров МЕА примерно 0,2 мм рт.ст. при 60°C. Это означает, что газ, который обрабатывается для удаления CO₂ водным раствором МЕА, 30 мас.% при 60°C, содержит приблизительно 260 м.д. объемных МЕА в обработанном газе. Для предотвращения этих потерь поглотителя и выбросов в окружающую среду должна использоваться стадия водной промывки перед направлением обработанного газа в хранилище. Это требование увеличивает капитальные затраты на установку для промывки и дополнительную стоимость работы, питания вентилятора для преодоления дополнительного перепада давления в секции водной промывки. Подоб-

ным же образом, побочный продукт газообразного CO₂, производимый в регенерационной башне, будет также загрязнятьсяMEA, если секция ректификации посредством отгонки с обратным холодильником не будет присутствовать в регенерационной колонне выше точки ввода обогащенного амина. Поглотители CO₂ на основе третичного амина, используемые в соответствии с настоящим изобретением, имеют очень низкую летучесть, поэтому не является необходимым удаление паров растворителя из обработанного газа или побочного продукта CO₂. Табл. 3 перечисляет давление паров представленных соединений. Предпочтительно абсорбент на основе третичных аминов имеет давление паров при 120°C, меньшее примерно чем 5 мм рт.ст., более предпочтительно меньшее примерно чем 1 мм рт.ст. и наиболее предпочтительно меньшее примерно чем 0,5 мм рт.ст., в виде чистого соединения.

Если давление паров всего поглотителя или его части (например, вторичного амина, такого как пищеразин) является относительно высоким, так что имеют место значительные потери амина в течение процесса, или требования по охране окружающей среды требуют уменьшения количества амина, высвобождаемого из способа, тогда способ может дополнительно включать в себя обработку потока, обедненного CO₂, из стадии поглощения, для удаления амина до такого уровня, чтобы поток обработанного газа, который высвобождается из способа, находился ниже уровня, который установлен правилами по охране окружающей среды, регулирующими количество амина, которое может выпускаться в атмосферу. Амин может удаляться водной промывкой. Это может достигаться добавлением короткой секции массопереноса, выше точки ввода обедненного амина в поглотительную башню, и введением воды сверху, или она может представлять собой туманоуловитель со слоем сетки, орошаемой водой. Водная промывка, как правило, требуется для аминов, имеющих давление паров, большее примерно чем 1 мм рт.ст., при 120°C, так что обработанный газ, который высвобождается в атмосферу, не содержит неприемлемых количеств амина, с точки зрения либо загрязнения, либо потеря амина. Соответственно, как приведено в табл. 3, благодаря давлениям их паров, предпочтительные поглотители представляют собой N,N'-ди(2-гидроксиэтил)пиперазин (DIHEP), триэтаноламин (TEA) и сульфоновые кислоты. Сходный способ может использоваться для предотвращения потерь CO₂ в потоке продукта или его загрязнения. Другим преимуществом настоящего изобретения является то, что поглотители CO₂, которые используются, являются более стойкими к химической деградации и окислению, чем растворители, известные из литературы. Деградация аминовых растворителей является главной проблемой для способов улавливания CO₂ из топочного газа. Деградация не только вызывает потерю поглотительной емкости и необходимость в замене растворителя, но деградировавший раствор имеет тенденцию к увеличению коррозионной активности, в особенности по отношению к углеродистой стали. Деградация может происходить посредством кислотно катализируемой деградации, деградации, вызываемой взаимодействием поглотителя с CO₂, деградации, вызываемой взаимодействием поглотителя с SO₂, и окислительной деградации. Различные аминовые растворители по-разному реагируют на различные типы деградации.

Кислотно катализируемые реакции, которые в водных системах, как правило, означают катализ ионами водорода, могут в различной степени влиять на различные поглотители. Типы взаимодействий, которые катализируются посредством кислотности, представляют собой дегидратацию спиртов с образованием олефина иdealкилирование азота амина. Деградировавшие растворы аминов могут содержать соединения, содержащие другие функциональные группы, такие как двойные связи, карбонильные соединения и карбаматы, которые являются восприимчивыми к другим кислотно катализируемым реакциям. При водной промывке CO₂ pH поглотителя, как правило, находится в щелочных пределах. Однако введение сильных кислот, таких как серная или хлористо-водородная, или образование органических кислот посредством окисления поглотителя может обеспечить достаточную кислотность для ускорения определенных реакций при высокой температуре, таких как дегидратация спиртов. Использование поглотителей, рассматриваемых здесь, приводит к снижению концентраций таких кислот, а, следовательно, к понижению кислотно катализируемой деградации.

Первичные и вторичные амины являются восприимчивыми к деградации посредством взаимодействия с CO₂, с образованием карбаматов, которые могут дополнительно взаимодействовать с получением замещенных мочевин, оксазолидонов, имидазолидонов и продуктов сочетания диаминов и полiamинов. Преимущественно третичные амины имеют тенденцию гораздо более высокой стабильности по отношению к этому типу химической деградации. Атомы азота первичных и вторичных аминов являются хорошими нуклеофильными реагентами, которые дают им возможность взаимодействовать с CO₂, с образованием карбаматов и оксазолидинонов. Эта тенденция к нуклеофильному взаимодействию будет также приводить к образованию продуктов сочетания двух молекул аминов, вместе с более высокой молекулярной массой, например, посредством нуклеофильного замещения гидроксильной группы первичным или вторичным азотом. Преимущественно атомы третичного азота не являются примерно такими же химически активными, поскольку им не хватает атома водорода, который при таком взаимодействии представляет собой очень эффективную уходящую группу, а также из-за более высокой в целом стерической затрудненности взаимодействия с третичным азотом. Хотя при экстремальных условиях CO₂ может ускорять деградацию даже третичных аминов, предполагается, что механизм реакции представляет собой скорее общий кислотный катализ ионами водорода, генерируемыми при ионизации угольной кислоты, чем вовлечение карбонатного или бикарбонатного иона в качестве реагента, как в случае с первич-

ными и вторичными аминами.

Диоксид серы образует сернистую кислоту, умеренно сильную кислоту при растворении в воде. Она будет взаимодействовать со щелочным абсорбентом CO_2 с получением так называемой термически стабильной соли (HSS), которая не регенерируется паром и которая, по этой причине, нейтрализует поглотитель. По этой причине, способы, известные из литературы, требуют, чтобы как можно больше SO_2 , который образуется при горении природного топлива, содержащего серу, удалялось до обработки топочного газа для улавливания CO_2 . SO_2 , кроме того, что является кислотой, может взаимодействовать с гидроксильной группой алканоламина, с образованием сульфоновой кислоты, которая представляет собой сильную кислоту и, по этой причине, будет образовывать термически стабильную соль. Сульфоновая кислота может также взаимодействовать далее посредством отщепления, с получением олефина, как при кислотно катализируемой реакции дегидратации.

Преимущество настоящего изобретения состоит в том, что определенные третичные амины, используемые в соответствии с настоящим изобретением, являются стабильными по отношению к SO_2 , а также могут использоваться для его удаления из входящего газа. Третичный амин может представлять собой один или несколько третичных аминов, перечисленных здесь. Таким образом, входящий газ, для улавливания CO_2 , может содержать SO_2 без деградации поглотителя, из-за взаимодействия SO_2 . Например, входящий поток может содержать до 500 м.д. объемных, более предпочтительно до 200 м.д. объемных, а наиболее предпочтительно до 100 м.д. объемных SO_2 . При таких уровнях не требуется стадий предварительной обработки для уменьшения уровня SO_2 , чтобы предотвратить излишнюю деградацию поглотителя. В то же самое время присутствие SO_2 может использоваться для ограничения или предотвращения окислительной деградации поглотителя. В соответствии с этим аспектом настоящего изобретения достаточное количество SO_2 может либо отбираться на предварительной стадии способа удаления диоксида серы ("способ De SO_x "), либо добавляться к входящему газу для способа или к жидкому поглотителю, для поддержания достаточного количества сульфита в поглотителе CO_2 , для эффективного поглощения и взаимодействия с молекулярным кислородом, который поглощается из входящего газа, с тем чтобы сделать его недоступным для окисления аминового растворителя.

Соответственно, входящий газ, который обрабатывается для удаления CO_2 , может содержать от 0 до 1000 м.д. объемных, предпочтительно от 0 до 400 м.д. объемных, а наиболее предпочтительно от 0 до 200 м.д. объемных SO_2 .

В соответствии с вариантом осуществления в соответствии с этим аспектом настоящего изобретения предусматривается способ для отгонки водяным паром SO_2 и CO_2 из входящего газового потока, включающий в себя:

- (a) воздействие на входящий газовый поток стадии удаления SO_2 с использованием поглотителя SO_2 и отгонки водяным паром потока, обедненного SO_2 , и потока поглотителя, обогащенного SO_2 ;
- (b) регенерацию поглотителя SO_2 при первой температуре предпочтительно от 80 до 110°C с получением потока регенерированного поглотителя SO_2 и первого потока водяного пара;
- (c) воздействие на поток, обедненный SO_2 , стадии удаления CO_2 с использованием поглотителя CO_2 и отгонки водяным паром потока, обедненного CO_2 , и потока поглотителя, обогащенного CO_2 ;
- (d) регенерацию поглотителя CO_2 при второй температуре предпочтительно от 120 до 140°C с получением потока регенерированного поглотителя CO_2 и второго потока водяного пара, в котором первая температура ниже, чем вторая температура, так что по меньшей мере часть второго потока водяного пара используется для регенерации поглотителя SO_2 .

В одном из вариантов осуществления поглотитель SO_2 регенерируется водяным паром, производимым в ребайлере, и по меньшей мере часть второго потока водяного пара используется для обеспечения теплом ребайлера.

В другом варианте осуществления второй поток водяного пара используется для опосредованного нагрева ребайлера поглотителя SO_2 и впоследствии возвращается в сепаратор поглотителя CO_2 с обратным холодильником.

Другим преимуществом настоящего изобретения является то, что выбор поглотителя и ингибитора окисления химически стабилизирует поглотитель CO_2 против окисления под действием O_2 , содержащегося во входящем газе. Добавление ингибитора окисления делает возможным подбор аминового поглотителя на основе функционально важных критериев, таких как соответствующий pK_a для оптимизации потребления энергии и химической стабильности, для предотвращения потерь амина. В дополнение к этому, третичные алканоламины являются более стойкими к окислению, чем первичные или вторичные амины, так что поглотитель использует эти типы буферных химических продуктов в качестве главного компонента. Небольшие доли относительно стабильных вторичных аминов, таких как пиперазин и/или N-2-гидроксиэтилпиперазин, используются для увеличения скорости поглощения CO_2 . Окислительная деградация органических молекул в присутствии кислорода часто представляет собой результат свободнорадикальной цепной реакции. Скорость деградации может быть уменьшена добавлением в систему ингибитора окисления, такого как свободнорадикальный поглотитель кислорода, который уменьшает длину цепи в каждой реакции посредством захвата и дезактивирования радикальных частиц, распространяющих деградацию. Тиосульфат представляет собой предпочтительный свободнорадикальный поглоти-

тель кислорода. Он может добавляться в систему в виде тиосульфата натрия или он может генерироваться *in situ* посредством взаимодействия сульфида (например, либо от H_2S , либо от Na_2S) или элементарной серы с сульфитом. Гидроксильные группы спиртов или алканоламинов также являются эффективными антиоксидантами, обрывающими свободнорадикальные цепи при условиях способа.

Соответственно, в одном из вариантов осуществления ингибитор окисления содержит свободнорадикальный поглотитель кислорода. Этот свободнорадикальный поглотитель кислорода может выбираться из группы, состоящей из спиртов, алканоламинов, тиосульфата и их смесей, а предпочтительно выбирается из группы, состоящей по меньшей мере из одного антиоксиданта на основе фенольного амина, по меньшей мере одного антиоксиданта на основе ароматического амина, тиосульфата и их смесей. Предпочтительно свободнорадикальный поглотитель кислорода представляет собой тиосульфат. Альтернативно или в дополнение к этому ингибитор окисления может содержать поглотитель кислорода. Поглотитель кислорода может выбираться из группы, состоящей из сульфита, бисульфита и их смесей.

В одном из вариантов осуществления способа дополнительно включает в себя поддержание концентрации ингибитора окисления в поглотителе, достаточной для предотвращения или по существу предотвращения окисления поглотителя молекулярным кислородом. "По существу предотвращение" используется для упоминания ограничения окислительных потерь поглотителя до промышленно разумного уровня (например, когда менее чем 5% от общей загрузки амина деградирует до частиц, неэффективных для улавливания CO_2 , в месяц).

В особенно предпочтительном варианте осуществления, ингибитор окисления содержит смесь по меньшей мере одного поглотителя кислорода и по меньшей мере одного свободнорадикального поглотителя кислорода. Определено, что сочетание поглотителя кислорода, такого как сульфит, и свободнорадикального поглотителя кислорода, такого как тиосульфат, обеспечивает наилучшую защиту против окисления. Поглотитель кислорода, если он присутствует в достаточных количествах, будет взаимодействовать с большей частью кислорода, и только малое непоглощенное количество O_2 осуществляется окисление по свободнорадикальной цепной реакции, которая эффективно гасится свободнорадикальным поглотителем кислорода.

В соответствии с другим аспектом настоящего изобретения хелатирующие агенты, такие как амин- или полиаминполикарбоновые кислоты, могут необязательно добавляться к растворителю для ингибирования окисления, катализируемого ионами металла. Хелатирующий агент выбирается таким образом, что он объединяет присутствующий металл или металлы в форму, которая не является каталитически активной.

В соответствии с другим аспектом настоящего изобретения способ дополнительно включает в себя воздействие на поглотитель стадии ионного обмена, для удаления многовалентных ионов металлов, чтобы уменьшить окисление поглотителя, катализируемое ионами металлов. Использование стадии ионного обмена является предпочтительным в дополнение к хелатирующему агенту, поскольку любая передозировка хелатирующего агента могла бы увеличить коррозию.

В любом из предыдущих вариантов осуществления ионная сила поглотителя CO_2 может быть увеличена посредством поддержания высокого уровня амина или неорганических солей в растворе. Водные растворы с высокой ионной силой уменьшают растворимость O_2 , тем самым сводя к минимуму его отрицательные воздействия. Это иллюстрируется с помощью растворимости кислорода в водных растворах сульфата натрия. При $37^\circ C$ растворимость O_2 в воде, при парциальном давлении кислорода 1 атм, составляет примерно 35 мг/л. В 1,5 молярном растворе Na_2SO_4 растворимость составляет примерно 10,5 мг/л. (Данные из "Handbook of Chemistry and Physics, 71st Edition, CRC Press). Таким образом, общая концентрация соли предпочтительно поддерживается в пределах примерно между 0,1 моль/л и примерным пределом растворимости. Поглотитель может находиться в растворе, и способ дополнительно включает в себя увеличение концентрации поглотителя или солей в растворе для уменьшения растворимости O_2 . Соли могут образовываться в результате добавления каустической соды для нейтрализации HSS и высвобождения амина для промывки добавлением каустической соды. Например, соли сульфита амина, когда нейтрализуются с помощью каустической соды, будут образовывать сульфит натрия. Он затем будет окисляться до сульфата натрия, когда сульфит поглощает кислород.

Для некоторых аминов преимущественной для потребления энергии и высокой чистоты обработанного газа является работа при уровнях HSS, больших, чем нулевой. Таким образом, хотя в любом из предыдущих вариантов осуществления способ может дополнительно включать в себя удаление термически стабильных аминовых солей из поглотителя CO_2 , предпочтительно способ дополнительно включает в себя обработку поглотителя CO_2 для удаления только части термически стабильных аминовых солей, например, обработкой только части регенерированного поглотителя, для удаления термически стабильных солей. Таким образом, некоторые термически стабильные соли будут оставаться в регенерированном поглотителе, который используется в поглотительной колонне. Соответственно, способ удаления HSS предусматривает обработанный амин, который содержит мало HSS, так что он является пригодным для целей удаления CO_2 , что требует по существу свободного основания амина или диамина, за исключением предпочтительно малого количества HSS (например, примерно от 0,001 примерно до 0,25 эквивалента HSS амина на моль амина), для улучшения рабочих характеристик.

Предпочтительные эквиваленты аминовой HSS, как доля от общего количества амина, зависят от используемого амина и рабочих условий для улавливания CO₂.

Краткое описание чертежей

Эти и другие преимущества настоящего изобретения станут более полно и полностью понятны в соответствии со следующим далее описанием предпочтительных вариантов осуществления настоящего изобретения, в котором:

фиг. 1 представляет собой блок-схему способа для улавливания CO₂ и SO₂ (плюс, необязательно, NO_x) с помощью одного буферного агента на последовательных стадиях, в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения; и

фиг. 2 представляет собой блок-схему последовательного удаления SO₂ и CO₂, показывающую использование водяного пара от регенерации CO₂ для обеспечения теплом регенерации SO₂.

Подробное описание изобретения

В соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения способ используется для удаления из входящего газа как SO_x, так и CO₂, с использованием одного и того же поглотителя. В известных способах, если SO₂ присутствует в газе, вводимом в способ обратимого улавливания CO₂ на основе аминового буфера, он должен удаляться на стадии предварительной обработки для предотвращения нейтрализации поглотителя CO₂ в виде термически стабильных сульфитных солей. Поскольку CO₂ представляет собой гораздо более слабую кислоту, чем SO₂, для улавливания CO₂ должны использоваться гораздо более сильные основания, чем для SO₂. Это с необходимостью делает соль SO₂ и амина для улавливания CO₂ настолько стабильной, что регенерация SO₂ с отгонкой водяным паром из потока является неэффективной, и по этой причине одновременное улавливание с регенерацией паром как SO₂, так и CO₂, является непрактичным. Как правило, по этой причине, в известных способах, удаление SO₂ осуществляют до контакта с поглотителем CO₂ посредством использования одного из способов, известных в данной области, таких как каустическая промывка, известняковая промывка или промывка SO₂ с регенерацией. Работа двух отдельных и различных способов увеличивает стоимость улавливания CO₂ и делает работу более сложной.

Неожиданно авторы обнаружили, что удаление с регенерацией как SO₂, так и CO₂, может осуществляться с помощью буферного амина, описанного здесь, используемого на двух различных стадиях. Этот результат достигается посредством использования соответствующего диаминового поглотителя в растворе при двух различных условиях. Удаление SO₂ осуществляется, как описано в патенте США 5019361, описание которого включается сюда в качестве ссылки, с более сильной функциональной аминовой группой в форме термически стабильной соли, то есть в виде так называемой "полусоли". После этого более слабый амин представляет собой эффективный буфер для поглощения SO₂ в диапазоне pH примерно 3-6. Улавливание CO₂ осуществляется с помощью буферного агента в диапазоне pH примерно 6-9, благодаря более слабой кислотности CO₂ по сравнению с SO₂. Использование того же диамина в форме свободного основания, которая выбирается так, чтобы иметь его более сильный pK_a в этих пределах, делает возможным эффективное улавливание CO₂ водяным паром, с регенерацией.

Раствор абсорбента содержит воду, по меньшей мере один третичный алканоламин (10-50 вес.%, более предпочтительно 20-45 вес.%, наиболее предпочтительно 20-40 вес.%), по меньшей мере один вторичный амин (1-40 вес.%, более предпочтительно 3-35 вес.%, наиболее предпочтительно 10-30 вес.%), по меньшей мере один поглотитель кислорода и необязательно инертную соль (0-10 вес.%), такую как сульфат, полученный в результате окисления сульфита или тиосульфата. Если не указано другого, все весовые проценты даны в пересчете на общую массу раствора абсорбента. Третичный амин предпочтительно выбран из группы, состоящей из метилдиэтаноламина, N,N'-ди(2-гидроксиэтил)пиперазина и их смесей. Вторичный амин предпочтительно представляет собой смесь пиперазина (0-8 вес.%, более предпочтительно 1-8 вес.%, наиболее предпочтительно 3-6 вес.%) и N-(2-гидроксиэтил)пиперазина (1-30 вес.%, более предпочтительно 2-25 вес.%, наиболее предпочтительно 5-25 вес.%). Поглотитель кислорода предпочтительно содержит поглотитель свободных радикалов, предпочтительно тиосульфат (предпочтительно 0,1-3 вес.%).

Преимущества этого варианта осуществления являются следующими.

(а) Обе стадии поглощения могут осуществляться в одной емкости, разделенной, например, тарелкой с патрубком для отвода газа, поскольку один и тот же тип контакта газ-жидкость был бы пригоден для обеих.

(б) Необходимо хранилище только для одного химического продукта поглотителя.

(с) Поглощение SO₂ в контуре удаления SO₂ не должно быть полным, сокращая капитальные затраты и эксплуатационные затраты, благодаря менее жестким требованиям к удалению. Любой SO₂ в газе, вступающем в контакт с поглотителем контура улавливания CO₂, будет улавливаться полностью, благодаря высокому pH, и будет оставаться в растворителе в виде термически стабильной соли, то есть он не будет загрязнять побочный продукт CO₂.

(д) Контроль контура улавливания CO₂ по отношению к термически стабильной соли, благодаря участию SO₂ и, возможно, других сильных кислот, осуществляется недорого, посредством протекания поглотителя, содержащего HSS, из контура CO₂ в контур SO₂ и замены его с помощью поглотителя на

основе свободного основания из контура улавливания SO₂ узла удаления HSS.

Как показано на фиг. 1, которая представляет собой упрощенный чертеж оборудования, способ может работать следующим образом. Входящий газовый поток 50, содержащий как SO₂, так и CO₂, поступает в необязательный предварительный скруббер 51, где он насыщается посредством распыления воды, подаваемой посредством насоса 52, и при этом охлаждается, например, до температуры его адиабатического насыщения. Распыление воды также удаляет из входящего газа, по меньшей мере, некоторую часть материала частиц и сильных кислот, таких как хлористо-водородная кислота и серная кислота. Предварительно обработанный газ протекает из предварительного скруббера 51 в секцию удаления SO₂ башни 54 через тарелку 53 с патрубком для прохода газа, которая служит для предотвращения поступления потока 60, обогащенного SO₂, в предварительный скруббер 51. Необходимо, если газ является не слишком горячим и/или грязным, охлаждение и насыщение воды может также осуществляться одновременно с удалением SO₂ в секции 55 башни с насадкой, если это желательно.

Газ, который необязательно предварительно обрабатали, обрабатывают в цикле промывки SO₂ с помощью первого потока поглотителя, с получением потока 60, обогащенного SO₂, и потока, обедненного SO₂. Как показано на фиг. 1, затем необязательно предварительно обработанный поток газа протекает, например, через тарелку 53 с патрубком для прохода газа, в контур удаления SO₂ башни, имеющей секцию 55 башни с насадкой, где газ протекает в противотоке с потоком 76 обедненного диаминового поглотителя, где диаминовый поглотитель находится в форме так называемой "полусоли", как описано в патенте США 5019361. Предпочтительно большая часть SO₂ во входящем газе удаляется и покидает башню в потоке 60 растворителя, обогащенного SO₂. Поток 60, обогащенный SO₂, обрабатывают, с получением первого потока 61 регенерированного поглотителя, который используется в цикле промывки SO₂ (то есть в секции 55 башни с насадкой). Поток 60, обогащенный SO₂, может регенерироваться с помощью любых средств, известных в данной области, например, отгонки водяным паром.

Как показано на фиг. 1, регенерационная башня 68 производит поток обедненного раствора 61 аминовой полусоли и поток 64 побочного продукта SO₂. Башня 68 может быть или насадочной или тарельчатой. Обогащенный растворитель, обедненный SO₂, стекает вниз по башне и попадает в ребойлер (описанный ниже с ссылкой на фиг. 2). Ребойлер нагревается любыми средствами, известными из уровня техники. Кипение водного растворителя (абсорбента) обеспечивается потоком пара, текущим в регенерационную башню 68. Поток проходит через колонну, нагревая нисходящий растворитель и поднимая вверх SO₂, извлекаемый из растворителя.

Предпочтительно поток 64 подвергается обработке с целью удаления содержащегося в нем избытка паров воды. Предпочтительно водяной пар удаляется конденсацией (посредством охлаждения с использованием хладагента) как описано ниже со ссылкой на фиг. 2.

Предпочтительно горячий обедненный поток амина 61 используют для предварительного нагревания потока 60, обогащенного SO₂, например используя теплообменник, как показано на фиг. 2. Однако следует принять во внимание, что поток 60 может быть нагрет другими средствами (например, прохождением через ребойлер).

Предпочтительно первый поток 61 регенерированного поглотителя обрабатывают для удаления термически стабильных солей. Предпочтительно, таким образом, только часть первого потока 61 регенерированного поглотителя обрабатывается, при этом остаток возвращается в секцию 55 башни с насадкой для поглощения дополнительного SO₂. Количество термически стабильной соли, которое удаляется, выбирается так, чтобы предотвратить нежелательное накопление соли в поглотителе. Таким образом, способ удаления HSS является таким, что очищенный поглотитель в потоке 67 является пригодным для улавливания CO₂, а это означает, что общий уровень соли в потоке 67 предпочтительно является меньшим чем 0,5, более предпочтительно меньшим чем 0,25 и наиболее предпочтительно меньшим чем 0,15 эквивалента кислоты на моль диамина.

В предпочтительном варианте осуществления (фиг. 1) часть обедненного потока 61 раствора диаминовой полусоли отбирается в качестве входящего потока 63 для удаления анионов кислот, не регенируемых паром, таких как сульфат и хлорид, в узле 65 удаления термически стабильной соли (HSS). Удаленные анионы уходят в выходящем потоке 66. Может использоваться любой пригодный способ для удаления HSS, известный в данной области, такой как электродиализ, ионный обмен и т.п. Затем очищенный поток 67 поглотителя, за исключением части, показанной как поток 69, соединяется с остатком первого потока 61 регенерированного поглотителя, с получением рециклированного потока 62.

Как показано на фиг. 1, два цикла поглощения осуществляются последовательно на входящем потоке газа 50. Два цикла работают отдельно, с перекрестным перетеканием, для регулировки содержания HSS в потоках 76 и 77 рециклированного поглотителя. Таким образом, поток 69 добавляется к потоку 72 поглотителя, обедненного CO₂, чтобы уравновесить поглотитель, протекающий из контура удаления CO₂ в контур удаления SO₂ как поток 75. Скорость потока 69 и общее содержание HSS в нем, по сравнению с потоком 75, выбирается таким образом, чтобы сбалансировать образование HSS в поглотителе CO₂, которая, по большей части из-за улавливания SO₂, не удаляется из контура удаления SO₂. Будет понятно, что пути потоков будут изменяться, если узел 65 удаления HSS расположен, например, в контуре удаления SO₂. Если оба цикла имеют, каждый, узел 65 удаления HSS, тогда каждый контур работал бы незави-

сimo (то есть без перекрестного потока поглотителя между циклами).

Обработка газа для удаления SO₂ в секции 55 башни с насадкой приводит к получению потока, обедненного SO₂. Этот поток, обедненный SO₂, затем обрабатывают в цикле промывки CO₂ с помощью второго потока 77 поглотителя, с получением потока 70, обогащенного CO₂. Поток 70, обогащенный CO₂, впоследствии обрабатывают, с получением второго потока 72 регенерированного поглотителя, который используется в цикле промывки CO₂. Цикл промывки CO₂ может работать в башне, иной чем для цикла промывки SO₂. В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения, показанном на фиг. 1, цикл промывки CO₂ работает в той же башне, что и цикл промывки SO₂. В соответствии с этим вариантом осуществления, газ, обработанный для удаления SO₂ в секции 55 башни с насадкой, затем протекает, например, через тарелку 57 с патрубком для отвода газа и промывается в противотоке с помощью потока 77 CO₂ поглотителя в секции 56 с насадкой. Поток 70 поглотителя, обогащенного CO₂, протекает в регенератор, например, в регенерационную башню 71, которая предпочтительно имеет конструкцию, эквивалентную регенерационной башне 68, упомянутой выше. Поток продукта CO₂, который покидает башню 71, может обрабатываться для удаления избытка поглотителя или воды, например, посредством сборника флегмы (не показан), с получением потока 73 продукта CO₂ и потока 72 поглотителя, обедненного CO₂, который протекает в поглотительную башню, объединенного с потоком 69, как поток 77. Обработанный входящий газовый поток 50, теперь, с пониженным содержанием SO₂ и CO₂ вытекает из башни 54 абсорбера как поток 58, для дальнейшей обработки, использования или высвобождения в атмосферу. Содержание SO₂ потока 58, как правило, будет очень низким, поскольку он дважды подвергался отгонке водяным паром для удаления SO₂, промывка в секции 56 с насадкой является особенно эффективной, поскольку поглотитель 77 находится при таком высоком значении pH, чтобы он имел большую емкость и сродство к SO₂. Уровень удаления CO₂ зависит от рабочих параметров способа, таких как степень обеднения (содержание CO₂) потока 77 обедненного амина, коэффициент массопереноса поглотителя 77 для CO₂, со стороны жидкости, отношение молей поглотителя, протекающего в потоке 77, к молям CO₂ в газовом потоке, подвергающемся отгонке водяным паром, температура и давление, при которых осуществляется удаление CO₂, и эффективность и время контакта газ-жидкость в секции 56 с насадкой. В некоторых случаях, таких как улавливание CO₂ из топочного газа от сгоревшего природного топлива, для таких применений, как повышение добычи нефти или удерживание для уменьшения выбросов тепличных газов, степень удаления CO₂ не должна быть высокой.

Предпочтительные поглотители, пригодные для использования в этом варианте осуществления, представляют собой N,N'-ди(2-гидроксиэтил)пиперазин (ДИНЕР), который функционирует в качестве третичного амина для контура улавливания CO₂, и N-2-гидроксиэтилпиперазин (НЕР) и/или пиперазин, в качестве катализатора с переносом массы на основе вторичного амина.

Поглотитель для CO₂ может представлять собой любой поглотитель на основе третичного амина, имеющий рК_a для функциональной аминогруппы примерно от 6,5 примерно до 9, например, алканоламин в табл. 1.

Нитрозильная группа взаимодействует с сульфитом, образующимся посредством поглощения SO₂ в растворителе, возможно, приводящим к образованию, в качестве конечных продуктов, сульфатных и дитионатных солей и молекулярного азота из захваченного NO_x и SO₂. Хелат металла может представлять собой любое соединение, которое будет образовывать такую нитрозильную группу. Хелат металла предпочтительно выбирается из группы, состоящей из железо-нитрилоуксусной кислоты, железо-этилендиаминтетрауксусной кислоты, железо-дигильтентриаминпентауксусной кислоты и их смесей.

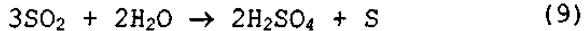
CO₂ улавливается (поглощается) алканоламиновым буфером и регенерируется с помощью любых средств, известных в данной области, а предпочтительно посредством отгонки водяным паром в регенерационной башне, как здесь описано, с получением потока продукта CO₂ и регенерированного поглотителя. Регенерированный поток предпочтительно также обрабатывают для удаления сульфатных и/или дитионатных ионов. pH регенерированного поглотителя предпочтительно регулируется примерно от 7 примерно до 9,5.

Необязательно, поглотитель также содержит ингибитор окисления или сочетание ингибиторов (особенно предпочтительно один или несколько поглотителей кислорода и один или несколько свободнорадикальных поглотителей кислорода), и/или других реагентов и восстанавливающих агентов, для взаимодействия с NO_x, с получением продуктов реакции, содержащих молекулярный азот, химические продукты на основе сульфонированного аммония и сульфатные и/или дитионатные ионы.

Сульфатные и дитионатные соли могут устраниться из растворителя с помощью различных средств, таких как различные типы электродиализа, или посредством добавления гидроксида натрия, гидроксида калия или какой-либо другой пригодной для использования щелочи, с последующей низкотемпературной кристаллизацией и отделением солей натрия. Денитрозирование и другие реакции, необходимые для регенерации реагента, удаляющего NO_x, и преобразования так называемых N,S продуктов, могут осуществляться до их завершения или

- (а) в танке дигестера перед башней для отгонки водяным паром поглотителя CO₂; либо
- (б) в башне и ребойлере башни для регенерации CO₂; либо
- (с) в танке дигестера после башни для регенерации CO₂.

В соответствии с другим аспектом настоящего изобретения, новый способ повышения коэффициента полезного действия является возможным при осуществлении удаления SO_2 водяным паром, с регенерацией, с последующим улавливанием CO_2 водяным паром, с регенерацией. Имеется возможность тепловой интеграции двух стадий регенерации растворителя водяным паром для сбережения энергии. Давление и температура регенерации растворителя SO_2 ограничены до максимумов примерно 50 кПа и 110°C, соответственно, из-за тенденции SO_2 подвергаться реакции дипропорционирования при более высоких температурах:



Регенерация CO_2 не имеет подобного ограничения, так что растворитель CO_2 может регенерироваться при более высокой температуре. Тогда это сделает возможным использование более горячего водяного пара из верхней части колонны от регенерации CO_2 , который должен использоваться в качестве источника тепла для генерации водяного пара, для отгонки водяным паром при регенерации SO_2 . Генерируемый конденсат затем возвращается обратно как флегма, в колонну CO_2 . Фиг. 3 иллюстрирует энергосберегающее объединение стадий регенерации SO_2 и CO_2 . Входящий газ 100, содержащий SO_2 и CO_2 , поступает в башню скруббера, и сначала в нем понижается концентрация SO_2 , посредством противоточного контакта с регенерируемым паром раствором 102, поглощающим SO_2 , в контактной секции 101 газ-жидкость, с получением растворителя 103, обогащенного SO_2 .

Затем входящий газ протекает через контактную секцию 106 газ-жидкость, в противотоке с регенерируемым паром растворителем CO_2 108, с получением растворителя 109, обогащенного CO_2 , который вводится в башню 112 паровой регенерации, все, способом, подобным варианту осуществления, иллюстрируемому на фиг. 1.

Водяной пар и пары CO_2 , покидающие верхнюю часть башни 112 в виде потока 114, протекают внутри труб ребойлера 105 в виде труб с кожухом, который генерирует водяной пар для башни 104, для регенерации SO_2 . Пары и конденсированный водяной пар потока 114 затем протекают через необязательный конденсатор 118 в сепаратор 119 газ-жидкость. Газообразный продукт CO_2 вытекает из сепаратора 119 в виде потока 122, а конденсат водяного пара необязательно возвращается в башню 112 в виде потока 123, для поддержания водного баланса в поглотителе CO_2 .

Башня 112 работает при давлении более высоком, чем башня 104, например, при давлении до 80 фунт/кв.дюйм (примерно 300°F), более предпочтительно до 65 фунт/кв.дюйм (примерно 280°F), а наиболее предпочтительно примерно до 60 фунт/кв.дюйм (примерно 275°F). Это приводит к тому, что рабочая температура башни и головного потока 114 должна быть выше, чем рабочая температура, то есть температура кипения, башни 104. Башня 104 работает при давлении до 40 фунт/кв.дюйм (примерно 240°F), более предпочтительно до 35 фунт/кв.дюйм (примерно 230°F), а наиболее предпочтительно до 30 фунт/кв.дюйм (примерно 214°F). Таким образом, поток 114 способен переносить тепло к растворителю SO_2 в ребойлере 105, вызывая кипение и генерацию водяного пара для регенерации растворителя 103. Если поток 114 не способен обеспечивать достаточное количество тепла для полной регенерации растворителя 103, дополнительное тепло может обеспечиваться посредством дополнительного змеевика для водяного пара, снабженного паром из бойлера.

Предпочтительно обедненный поток амина 108 используют для предварительного нагревания обогащенного CO_2 потока 109. Однако следует отметить, что поток 109 может быть нагрет другими средствами (например, проходя через ребойлер или подачей потока 109 в башню 112 или комбинацией упомянутых способов). Как показано на фиг. 2, обедненный амина поток 22 покидает башню 112 и входит в ребойлер 23. Затем сольвент покидает ребойлер сверху в виде нагретого обедненного потока абсорбента 108, который проходит через рекуперативный теплообменник 9 для обеспечения предварительного нагревания потока 109. Обедненный растворитель покидает теплообменник 9 в виде более холодного обедненного потока абсорбента, который может быть необязательно далее охлажден обедненным растворителем в концевом холодильнике (не показан).

Специалисты в данной области заметят, что по отношению к способам, описанным здесь, могут быть проделаны различные модификации и дополнения, и все они находятся в рамках следующей далее формулы изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ отгонки SO_2 и CO_2 водяным паром из входящего газового потока, включающий в себя:
 - (a) воздействие на входящий газовый поток стадии удаления SO_2 с использованием поглотителя SO_2 и удаления потока, обедненного SO_2 , и потока поглотителя, обогащенного SO_2 ;
 - (b) регенерацию поглотителя SO_2 с получением регенерированного потока поглотителя SO_2 и первого потока водяного пара;
 - (c) воздействие на поток, обедненный SO_2 , стадии удаления CO_2 с использованием поглотителя CO_2 и удаления потока, обедненного CO_2 , и потока поглотителя, обогащенного CO_2 ;
 - (d) регенерацию поглотителя CO_2 при второй температуре с получением регенерированного потока поглотителя CO_2 и второго потока водяного пара,

в котором регенерацию поглотителя SO₂ осуществляют при меньшей температуре, чем температура, при которой осуществляют регенерацию поглотителя CO₂, при этом по меньшей мере часть второго потока водяного пара используется для регенерации поглотителя SO₂.

2. Способ по п.1, в котором поглотитель SO₂ регенерируется посредством водяного пара, получаемого в ребойлере, и по меньшей мере часть второго потока водяного пара используется для снабжения теплом ребойлера.

3. Способ по п.2, в котором второй поток водяного пара используется для опосредованного нагрева ребойлера и впоследствии возвращается для использования при регенерации поглотителя CO₂.

4. Способ по п.1, где поглотитель CO₂ содержит по меньшей мере один поглотитель на основе третичного амина, имеющий pK_a для функциональной аминогруппы примерно от 6,5 примерно до 9, в присутствии ингибитора окисления.

5. Способ по п.4, в котором третичный амин выбирают из группы, состоящей из метилдиэтаноламина, триэтаноламина, N,N'-ди(гидроксиалкил)пiperазина, N,N,N',N'-тетракис-(гидроксиалкил)-1,6-гександиамина, трет-алкиламинсульфоновых кислот и их смесей.

6. Способ по п.4, в котором поглотитель дополнительно содержит по меньшей мере один вторичный амин.

7. Способ по п.6, дополнительно включающий в себя выбор по меньшей мере одного пiperазина в качестве вторичного амина.

8. Способ по п.6, в котором по меньшей мере один вторичный амин выбирается из группы, состоящей из пiperазина, N-(2-гидроксиэтил)piperазина и N-(гидроксипропил)piperазина и их смесей.

9. Способ по п.6, в котором поглотитель содержит водный раствор, содержащий 10-50 мас.% третичного амина и 1-40 мас.% вторичного амина.

10. Способ по п.4, в котором ингибитор окисления содержит свободнорадикальный поглотитель кислорода.

11. Способ по п.10, в котором способ дополнительно включает в себя использование спирта, алканоламина, тиосульфата и их смесей в качестве свободнорадикального поглотителя кислорода.

12. Способ по п.10, в котором способ дополнительно включает в себя использование тиосульфата в качестве свободнорадикального поглотителя кислорода.

13. Способ по п.12, в котором способ дополнительно включает в себя использование по меньшей мере одного антиоксиданта на основе фенольного амина или антиоксиданта на основе ароматического амина в качестве свободнорадикального поглотителя кислорода.

14. Способ по п.4, в котором ингибитор окисления включает в себя поглотитель кислорода.

15. Способ по п.14, который дополнительно включает в себя использование сульфита или бисульфита в качестве поглотителя кислорода.

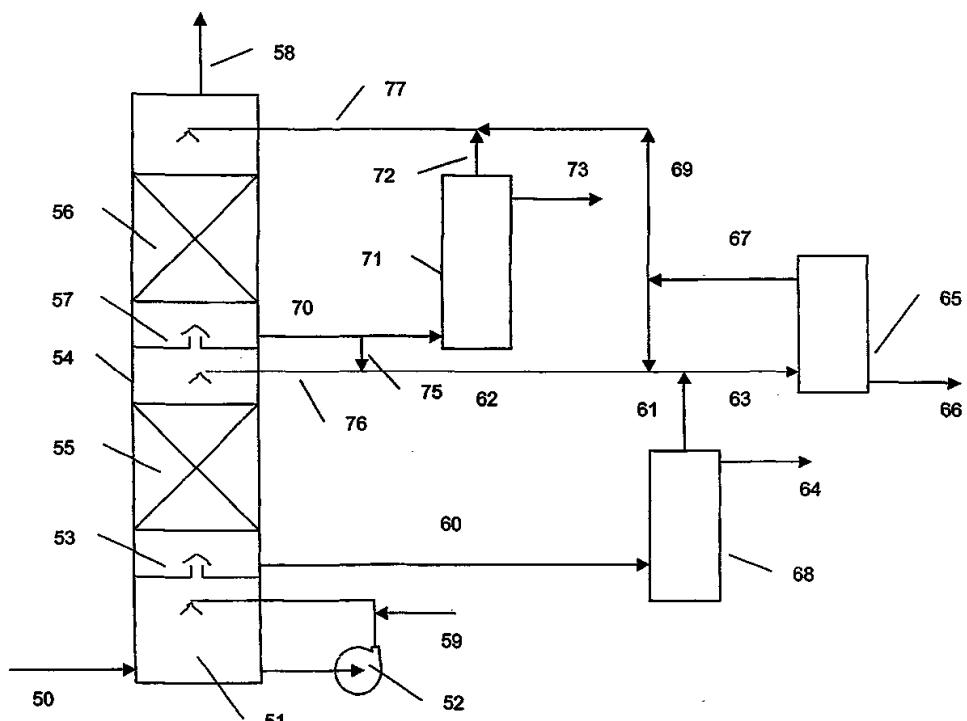
16. Способ по п.4, в котором ингибитор окисления содержит смесь по меньшей мере одного поглотителя кислорода и по меньшей мере одного свободнорадикального поглотителя кислорода.

17. Способ по пп.4-16, дополнительно включающий в себя поддержание концентрации ингибитора окисления в поглотителе, достаточной для предотвращения, по существу, окисления поглотителя молекулярным кислородом.

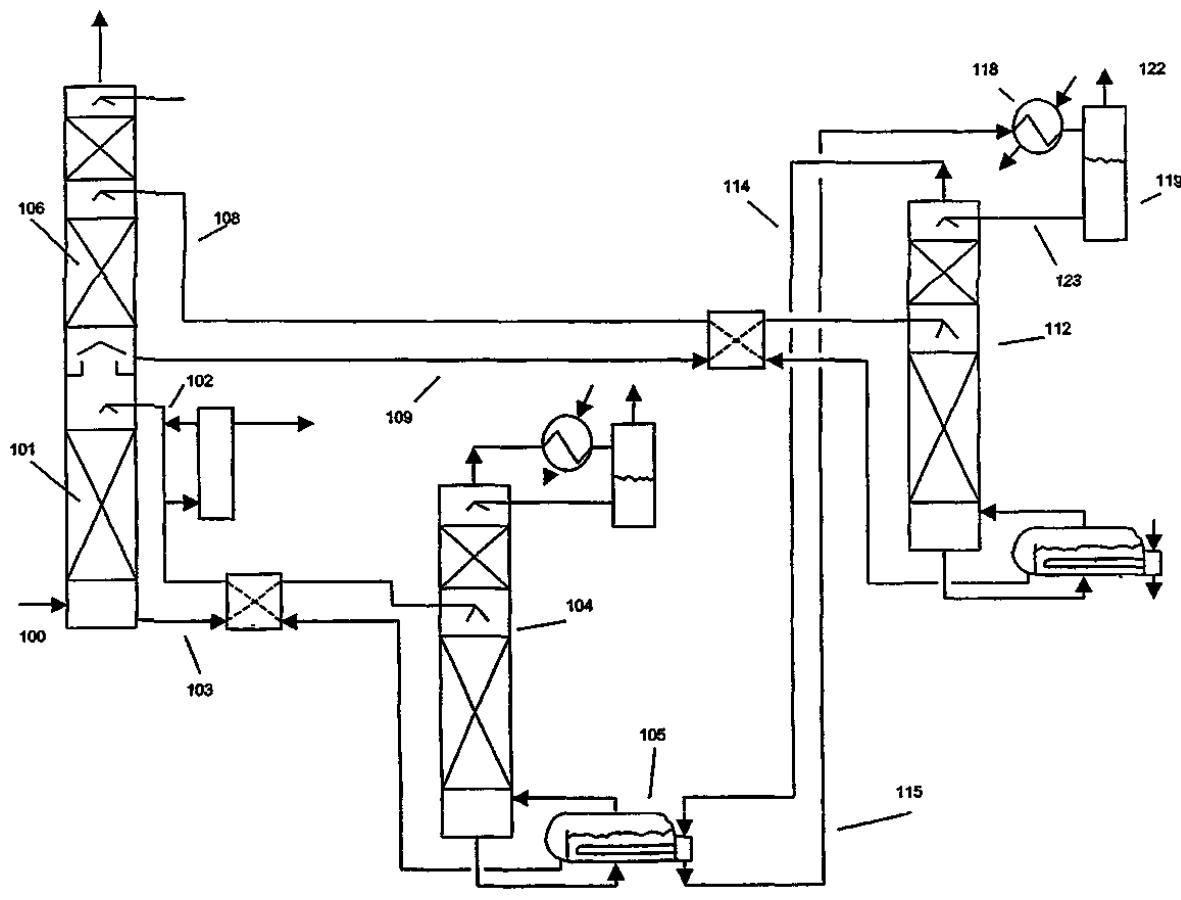
18. Способ по п.4, дополнительно включающий в себя добавление хелатирующего агента для уменьшения окисления поглотителя, катализируемого ионами металлов.

19. Способ по п.4, дополнительно включающий осуществление стадии ионного обмена для удаления многовалентных ионов металла, чтобы уменьшить окисление поглотителя, катализируемое ионами металлов.

20. Способ по п.4, в котором поглотитель находится в растворе, и способ дополнительно включает в себя увеличение концентрации поглотителя или солей в растворе для уменьшения растворимости O₂ в растворе.



Фиг. 1



Фиг. 2

