Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу улавливания CO_2 из газовых потоков, которые могут также содержать оксиды азота и/или оксиды серы. Способ также может предусматривать одновременное или последовательное удаление других кислотных примесей и даже материала частиц. В одном из аспектов способ предусматривает одновременное или последовательное удаление двуокиси углерода и оксидов азота (NO и NO_2). В другом аспекте способ предусматривает одновременное или последовательное удаление двуокиси углерода и оксидов серы (SO_2 и SO_3). В другом аспекте способ предусматривает удаление двуокиси углерода, оксидов азота (NO и NO_2) и оксидов серы (SO_2 и SO_3). 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 псевдоожиженным 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 CO_2 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 CO_2 в атмосферу рассматриваются как вредные из-за их свойств "парникового газа", вносящего вклад в глобальное потепление. Главный источник антропогенного CO_2 представляет собой сгорание природных топлив. Самые большие источники выбросов CO_2 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 псевдоожиженным слоем катализатора и сгорание нефтяного кокса в качестве горючего.

Газовые потоки, выбрасываемые такими установками, могут содержать значительное количество CO_2, 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 CO_2, пригодного для улавливания, часто содержащий примерно 12 об.% CO_2. 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 NO_2 под действием остаточного O_2 в топочном газе. Степень протекания этой реакции обычно незначительна, и отношение NO/NO_2 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, SO_2, с гораздо меньшим количеством SO_3. SO_3 будет взаимодействовать с парами воды, присутствующими в топочном газе, с образованием серной кислоты (H_2SO_4), 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 CO_2 также помогает при контроле директивно регулируемых загрязнений. Разработаны и используются способы улавливания CO_2 и/или очистки газовых потоков до уровней, регулируемых правительством.

Разработано множество способов для улавливания CO_2 из газовых потоков, включая прохождение через полимерные и неорганические мембраны, удаление под действием адсорбентов, таких как молекулярные сита, криогенное разделение, промывка с помощью растворителя, который является химически активным по отношению к CO_2, и/или физического растворителя. Удаление CO_2 из топочного газа накладывает 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 CO_2 (например, 12 об.% CO_2 в топочном газе при атмосферном давлении или давление CO_2 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 CO_2 из топочных газов представляет собой использование водного раствора моноэтаноламина (MEA) в качестве растворителя, в регенерационном способе типа поглощение/регенерация отпариванием. Этот способ используется в промышленности для улавливания CO_2 от угольных тепловых электростанций и газовых турбин. Однако несколько недостатков, присущих поглотителю на основе MEA, препятствуют более широкому распространению технологии. Во-первых, потребление энергии в этом способе является очень высоким. Способ с использованием MEA 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 MEA подкисляет растворитель, делая его коррозионно-активным, в дополнение к этому, вызывая потерю основности, необходимой для улавливания CO_2. В частности, окисление MEA 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 MEA и дезактивировать его, подавляя или ограничивая дальнейшее поглощение. Как правило, входящий поток в способе улавливания CO_2 с помощью MEA содержит относительно высокие уровни сильных кислот, таких как диоксид серы (SO_2), туман серной кислоты, хлористый водород и NO_2, которые будут нейтрализовать основность MEA. Таким образом, могут использоваться только относительно чистые газовые потоки, либо требуется способ предварительной обработки. Соответственно, требуется стадия удаления этих сильных кислот перед стадией поглощения CO_2 или требуются средства для удаления этих кислот из раствора MEA, 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 SO_2, NO_2, серную кислоту и HCl, как правило, удаляются до улавливания CO_2 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 MEA, 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 SO_2, если является желаемым удаление SO_2 как концентрированного полезного побочного продукта.

В-четвертых, MEA имеет относительно высокое давление паров, приводящее к физическим равновесным потерям MEA в обрабатываемом газе. Давление паров MEA над 30% водным раствором при температуре промывки 60°C равно приблизительно 0,2 мм рт.ст., в то время как давление паров чистого MEA при температуре регенерации 120°C равно 120 мм рт.ст. Если не принимаются меры для отмывки MEA из обработанного газа, обработанный газ может содержать примерно 260 м.д. объемных MEA, что является неприемлемым как с экономической точки зрения, так и с точки зрения загрязнения. Таким образом, газ должен обрабатываться для отгонки водяным паром MEA, посредством, например, водной промывки, после контакта с раствором MEA для улавливания CO_2.

В-пятых, термическая и химическая деградация MEA из-за взаимодействия между MEA и CO_2 и термическая деградация MEA может сделать MEA непригодным для длительного использования, требуя значительных количеств свежего абсорбента для восполнения.

Материал частиц, если он присутствует, также обычно удаляется перед абсорбером MEA, с помощью таких средств, как циклоны, распылительные скрубберы, скрубберы 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, NO_2. Поскольку они являются ответственными за смог, желательно удалять также и их. Промывка для поглощения CO_2 с помощью MEA улавливает некоторую часть NO_2, но не удаляет главный компонент NO.

Выбросы NO_x могут контролироваться с помощью разнообразных средств, различающихся по стоимости и эффективности. Модификации сгорания, такие как горелки с низким содержанием NO_x, и рециркуляция топочного газа являются недорогими, но, как правило, не способны к восстановлению более чем 50-60% NO_x. Селективное некаталитическое восстановление (SNCR), состоящее из нагнетания такого реагента, как аммоний или мочевина, в горячий топочный газ, является несколько более дорогостоящим, но, как правило, не способно к восстановлению NO_x, превышающему 70%. Селективное каталитическое восстановление (SCR) требует температур в пределах 300-400°C и может достигать более чем 90% восстановления NO. Однако SCR является очень дорогостоящим, и на него могут отрицательно влиять другие примеси во входящем газе, которые дезактивируют катализатор. Предложены адсорбционные способы удаления NO_x, но они не нашли промышленного распространения из-за экономической неэффективности и сложности способа.

В данной области известны способы мокрой промывки для удаления NO. Оксид азота плохо растворяется в воде и других растворителях и не является кислотным, затрудняя эффективную промывку с помощью основных растворов. Для преодоления проблемы низкой растворимости используются две главных стратегии. Одно из средств представляет собой окисление NO до NO_2 или высших оксидов, таких как N_2O_5, которые являются водорастворимыми, разнообразными агентами, такими как озон, диоксид хлора (ClO_2) и перманганат калия ($KMnO_4$), за которым обычно следует основная промывка. Эти способы могут быть очень эффективными, но стоимость работ, как правило, является высокой из-за стехиометрического потребления дорогостоящего окислительного агента, вводимого в способ или генерируемого in situ, как при использовании коронного разряда в газах, содержащих O_2, для производства озона, O_3. Кроме того, стадия окисления и поглощение продуктов в щелочном растворе обычно вызывает необходимость в двух отдельных узлах оборудования, в газовом потоке, поскольку окисление и поглощение щелочью предпочтительно осуществляются как отдельные стадии.

Второе средство для увеличения растворимости NO в водных системах заключается в добавлении соединения хелата металла, которое способно связываться с NO. Например, использование суспензии известняка или извести, содержащей комплекс Fe, Си, Zn, Co или Ni с этилендиаминтетрауксусной кислотой (EDTA) или нитрилотриуксусной кислотой (NTA), согласно заявлениям, удаляет >90% SO_2 и ~70% NO (Japan Kokai, патент Японии JP 53090181 780808, Akiyama, I., Okiura, K., Ota, M., Takahashi, Y. and Tahara, H.). Многие публикации и патенты сообщают об использовании этилендиаминтетрауксусной кислоты (EDTA) и ее солей, таких как динатриевая (Na_2EDTA) или тетранатриевая соль (Na_4EDTA), в качестве предпочтительного хелатирующего агента, и двухвалентного железа (Fe^{II}), в качестве предпочтительного металла (патент США 5891408, Buisman et al., патент США 5785841, Tseng, и патент США 5695727, College et al.).

Одновременное удаление SO_2 и NO_x описывается в ожидающей совместного решения заявке на патент США № 10/211514; Hakka and Ouimet, описание которой включается сюда в качестве ссылки. В этом способе описывается способ удаления NO из газового потока. Способ включает в себя (a) взаимодействие NO с поглотителем с образованием раствора поглотителя, содержащего нитрозильный комплекс, при pH примерно от 5 до примерно 7; (b) взаимодействие нитрозильного комплекса с восстановленным реагентом серы, с получением извлекаемых продуктов реакции, содержащих атомы азота и/или серы, и с регенерацией поглотителя, при этом образуется регенерированный раствор поглотителя; и (c) выделение извлекаемых продуктов реакции из регенерированного раствора поглотителя. Нитрозильный комплекс предпочтительно представляет собой комплекс железа и нитрозила. Предпочтительно поглотитель выбирается из группы, состоящей из комплекса железа и аминополикарбоновой кислоты, комплекса нитрилоуксусной кислоты и железа, комплекса гидроксиэтила этилендиаминтриуксусной кислоты и железа и комплекса диэтилентриаминпентауксусной кислоты и железа.

Из сырья перед удалением SO_x/NO_x обычно удаляют частицы материалов, включая туман серной кислоты, посредством различных стандартных способов, таких как сухие электростатические осадители, мокрые электростатические осадители, рукавные фильтры, нагнетание извести в газовый поток для улавливания кислотного тумана, скрубберы с орошаемой насадкой и скрубберы с трубками Вентури.

Сущность изобретения

В соответствии с одним из аспектов настоящего изобретения предусматривается способ отгонки CO_2 водяным паром из входящего газового потока, включающий в себя обработку входящего газового потока с помощью регенерированного поглотителя, содержащего по меньшей мере один поглотитель на основе третичного амина, имеющий pK_a для функциональной аминогруппы примерно от 6,5 до примерно 9, в присутствии ингибитора окисления, с получением потока, обогащенного CO_2, и последующую обработку потока, обогащенного CO_2, с получением регенерированного поглотителя и потока продукта, обогащенного CO_2.

Одним из преимуществ настоящего изобретения является повышенный кпд способа.

Использование новых поглотителей, описанных здесь, приводит к уменьшению потребления энергии при улавливании CO_2 химическим растворителем. В способе CO_2 сначала абсорбируется поглотителем, обедненным CO_2, с получением поглотителя, обогащенного CO_2. Затем поглотитель, обогащенный CO_2, подвергается стадии тепловой обработки, предпочтительно отгонке водяным паром, для регенерации поглотителя, обедненного CO_2.

Потребление энергии в способе улавливания CO_2 с регенерируемым химическим поглотителем представляет собой в основном тепло для осуществления регенерации растворителя, обедненного CO_2. Энергия на стадии регенерации потребляется при:

1) обращении экзотермической реакции поглощения, включая теплоту конденсации CO_2 из газовой фазы в раствор, в жидкой фазе;

2) генерации технологического пара для отвода из верхней части регенерационной колонны CO_2, выделяющегося из жидкой фазы, в газовую фазу;

3) обеспечении скрытой теплоты для нагрева поглотителя, обогащенного CO_2, до температуры регенерации;

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 CO_2. Энергия, требуемая для десорбции CO_2, 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

$$BH^+ \leftrightarrow B + H^+ \qquad (1)$$

$$K_a = [B][H^+]/[BH^+]$$

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

pKa численно равен pH раствора, при котором концентрация свободного основания и сопряженной кислоты равны. Чем сильнее основание, тем больше теплота реакции с CO_2. С другой стороны, для поглощения CO_2 основание должно быть достаточно сильным, чтобы быть буфером в диапазоне pH, получаемом при ионизации CO_2 (реакции 2 и 3).

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow "H_2CO_3" \qquad (2)$$

$$"H_2CO_3" \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \qquad (3)$$

Суммарная реакция

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \qquad (4)$$

pK_a гипотетической угольной кислоты, "H_2CO_3", равен 6,4 при 25°C. Угольная кислота является настолько нестабильной по отношению к образованию ионов, что она не может однозначно наблюдаться как таковая; CO_2 называют ангидридом угольной кислоты. Бикарбонатный ион, HCO_3^-, может дополнительно ионизироваться до карбонатного иона, CO_3^{--} и протона, H^+, но pK_a при этом равен 10,25, что потребовало бы значений pH, выходящих за пределы работы способа промывки CO_2. В практическом способе улавливания CO_2 щелочь (представленная как B в реакции 5) добавляется к технологической жидкости для взаимодействия с протонами, образующимися при поглощении CO_2, при этом сдвигая равновесие реакции 4 в правую сторону и увеличивая концентрацию CO_2 в растворителе

$$CO_2 + H_2O + B \leftrightarrow BH^+ + HCO_3^- \qquad (5)$$

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 CO_2. Более низкое давление паров CO_2 требует, чтобы большее количество водяного пара использовалось для регенерации поглотителя и создания потока CO_2. Пар, который отводится из верхней части в конденсатор наверху 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 CO_2 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 CO_2 на объем растворителя (поглотителя), что это приведет к более высокому удельному потреблению энергии (кг используемого водяного пара/кг CO_2, захваченного поглотителем и высвобожденного из него), из-за увеличения доли потерь скрытого тепла и большого количества технологического пара на заданное количество CO_2. Авторы неожиданно обнаружили, что буферы в диапазоне pK_a примерно от 6,5 до 8,5 приводят к способу с наименьшим удельным потреблением энергии. Соответствующие буферы, имеющие pK_a в этих пределах, перечислены в табл. 1.

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

В другом варианте осуществления способ дополнительно включает в себя выбор по меньшей мере одного поглотителя на основе третичного амина из группы, состоящей из метилдиэтаноламина, N,N'-ди(2-гидроксиэтил)пиперазина, N,N'-ди(3-гидроксипропил)пиперазина, 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 кислота выбирается из группы, состоящей из 4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинэтансульфоновой кислоты, 4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинпропансульфоновой кислоты, 4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинбутансульфоновой кислоты, 4-(2-гидроксиэтил)пиперазин-1-(2-гидроксипропансульфоновой кислоты), 1,4-пиперазинди(этансульфоновой кислоты) и их смесей.

Другим преимуществом настоящего изобретения является то, что третичные амины имеют высокую емкость поглощения CO_2. Третичные амины имеют более высокую поглотительную емкость, в терминах молей CO_2, 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 CO_2 потребляет 2 моля амина

$$2R^1R^2NH + CO_2 \leftrightarrow R^1R^2NCO_2^- \; H_2N^+R^2R^1 \qquad (6)$$

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 аминбикарбонатные соли содержат отношение CO_2 к амину 1:1, таким образом, потенциально достигая более высокой нагрузки, чем первичные или вторичные амины. Нагрузка CO_2 в различных растворителях, в единицах молей CO_2/моли поглотителя, приводится в табл. 2.

Водные поглотители CO_2 на основе третичных аминов имеют относительно медленные скорости массопереноса из-за того факта, что гидратирование CO_2 (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 CO_2 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

$$R^1R^2NCO_2^- \; H_2N^+R^2R^1 + H_2O \leftrightarrow R^1R^2NH_2^+ + HCO_3^- + R^1R^2NH \qquad (7)$$

Если в растворе также присутствует третичный амин, тогда протонированный вторичный и третичный амин уравновешивают друг друга, давая суммарный результат катализа гидратирования CO_2 и образования бикарбонатной соли третичного амина

$$R^1R^2NH_2^+ + R^3R^4R^5N \leftrightarrow R^1R^2NH + R^3R^4R^5NH^+ \qquad (8)$$

Как рассматривалось ранее, третичные амины потенциально могут взаимодействовать с CO_2, 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 CO_2 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 пиперазин.

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

В другом варианте осуществления по меньшей мере один вторичный амин выбирается из группы, состоящей из пиперазина, N-(2-гидроксиэтил)пиперазина 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.% пиперазина, 1-30 мас.% N-(2-гидроксиэтил)пиперазина, при этом остаток составляет вода.

Другим преимуществом настоящего изобретения является то, что абсорбенты имеют относительно низкую летучесть, таким образом, уменьшая потери поглотителя CO_2 в обработанном газе и продукте CO_2. Если используемый абсорбент является летучим, тогда он будет теряться из системы улавливания CO_2 как вместе с обработанным входящим газом (т.е. с обработанным газом, который покидает поглотительную колонну), так и с продуктом CO_2 (т.е. с выходящим потоком газа, который покидает разделительную колонну). Водный раствор MEA, например 30 мас.%, имеет давление паров MEA примерно 0,2 мм рт.ст. при 60°C. Это означает, что газ, который обрабатывается для удаления CO_2 водным раствором MEA, 30 мас.%, при 60°C, содержит приблизительно 260 м.д. объемных MEA 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. Подобным же образом, побочный продукт газообразного CO_2, производимый в регенерационной башне, будет также загрязняться MEA, если секция ректификации посредством отгонки с обратным холодильником не будет присутствовать в регенерационной колонне выше точки ввода обогащенного амина. Поглотители CO_2 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 CO_2. Табл. 3 перечисляет давление паров представленных соединений. Предпочтительно абсорбент на основе третичных аминов имеет давление паров при 120°C, меньшее чем примерно

5 мм рт.ст., более предпочтительно меньшее чем примерно 1 мм рт.ст. и наиболее предпочтительно меньшее чем примерно 0,5 мм рт.ст., в виде чистого соединения.

Если давление паров всего поглотителя или его части (например, вторичного амина, такого как пиперазин) 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 CO_2, 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 введения воды сверху, или она может представлять собой туманоуловитель со слоем сетки, орошаемой водой. Водная промывка, как правило, требуется для аминов, имеющих давление паров, большее чем примерно 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 потерь 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 CO_2 в потоке продукта или его загрязнения.

Другим преимуществом настоящего изобретения является то, что поглотители CO_2, которые используются, являются более стойкими к химической деградации и окислению, чем растворители, известные из литературы. Деградация аминовых растворителей является главной проблемой для способов улавливания CO_2 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 CO_2, деградации, вызываемой взаимодействием поглотителя с SO_2, 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 и деалкилирование 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 CO_2 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 понижению концентраций таких кислот, а, следовательно, к понижению кислотно-катализируемой деградации.

Первичные и вторичные амины являются восприимчивыми к деградации посредством взаимодействия с CO_2, с образованием карбаматов, которые могут дополнительно взаимодействовать с получением замещенных мочевин, оксазолидонов, имидазолидонов и продуктов сочетания диаминов и полиаминов. Преимущественно, третичные амины имеют тенденцию к 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 CO_2, 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 CO_2 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 первичными 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 гид-

роксильной 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.

Другим преимуществом настоящего изобретения является то, 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 $DeSO_x$"), 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 этим аспектом настоящего изобретения предусматривается способ для отгонки SO_2 и CO_2 водяным паром из входящего газового потока, включающий в себя:

(a) обработку входящего газового потока в цикле промывки SO_2 с помощью первого потока поглотителя, с получением потока, обогащенного SO_2, и потока, обедненного SO_2, и последующую обработку потока, обогащенного SO_2, с получением первого потока регенерированного поглотителя, который используется в цикле промывки SO_2;

(b) обработку потока, обедненного SO_2, в цикле промывки CO_2 с помощью второго потока поглотителя, с получением потока, обогащенного CO_2, и последующую обработку потока, обогащенного CO_2, с получением второго потока регенерированного поглотителя, который используется в цикле промывки CO_2;

(c) обработку по меньшей мере части одного или обоих из первого и второго потоков регенерированного поглотителя для удаления термически стабильных солей,

в котором поглотитель, используемый в каждом из циклов промывки, содержит по меньшей мере один третичный амин и по меньшей мере один вторичный амин в качестве активатора.

В одном из вариантов осуществления способ дополнительно включает в себя выбор третичного амина из N,N'-ди(2-гидроксиэтил)пиперазина, N,N'-ди(3-гидроксипропил)пиперазина или их смесей и выбор вторичного амина из N-2-гидроксиэтилпиперазина, пиперазина, N-(гидроксипропил)пиперазина или их смесей в качестве активатора. Альтернативно или в дополнение к этому, только первый поток регенерированного поглотителя обрабатывается для удаления термически стабильных солей, и отводимый поток обработанного амина отводится в контур удаления CO_2, и отводимый поток из цикла промывки CO_2 доставляется в цикл промывки SO_2.

Предпочтительно для промывки SO_2 и CO_2 используется одна система поглотителей. Система поглотителей предпочтительно содержит диамины, которые в одной форме могут осуществлять промывку SO_2, а в другой осуществлять промывку CO_2. Предпочтительные диамины представляют собой смесь третичных и вторичных пиперазинов и, в частности, либо гидроксиэтил-, либо гидроксипропилпиперазинов, либо их обоих.

Если оба контура (т.е. контуры поглощения и регенерации) поддерживаются отдельно, без переноса растворителя между ними, тогда растворитель для двух контуров может выбираться независимо, и активатора для улавливания SO_2 не требуется. Соответственно, система поглотителей может представлять собой один или несколько третичных аминов.

В другом варианте осуществления способ дополнительно включает в себя регулировку обработки входящего газового потока в цикле промывки SO_2 таким образом, что газовый поток, обедненный SO_2, имеет такую концентрацию SO_2, чтобы поддерживать концентрацию сульфита в цикле промывки CO_2, достаточную, по существу, для предотвращения окисления поглотителя молекулярным кислородом.

В другом варианте осуществления способ дополнительно включает в себя осуществление стадий (a) и (b) в единой поглотительной колонне, где тарелка с патрубком для прохода газа поддерживает разделение растворителей в двух циклах промывки.

В другом варианте осуществления способ дополнительно включает в себя выбор одинаковых аминов для каждого контура.

В другом варианте осуществления способ дополнительно включает в себя регулировку обработки входящего газового потока в цикле промывки SO_2 таким образом, чтобы газовый поток, обедненный SO_2, имел такую концентрацию SO_2, чтобы поддерживать концентрацию сульфита в цикле промывки CO_2, достаточную, по существу, для предотвращения окисления поглотителя молекулярным кислородом.

В соответствии с другим 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 ребойлере, и по меньшей мере часть второго потока водяного пара используется для обеспечения теплом ребойлера.

В другом варианте осуществления второй поток водяного пара используется для опосредованного нагрева ребойлера 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 поглотитель 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 способ 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 осуществляет окисле-

ние 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°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 экв. 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 CO_2.

В соответствии с настоящим изобретением предусматриваются также композиции и способы для одновременного улавливания CO_2, SO_2 и NO_x (например, последовательно, в одной и той же поглотительной колонне). Соответственно, в любом из предыдущих вариантов осуществления входящий газовый поток может дополнительно содержать NO_x, и способ может дополнительно включать в себя обработку входящего газового потока для удаления по меньшей мере части NO_x.

В одном из таких вариантов осуществления способ дополнительно включает в себя создание реагента для взаимодействия с NO_x с получением продуктов реакции, содержащих молекулярный азот, химические продукты сульфонированного аммония и сульфатные и/или дитионатные ионы, обработку потока, обогащенного CO_2, для удаления сульфатных и/или дитионатных ионов и регенерации реагента и регулировку pH регенерированного поглотителя примерно от 7 до примерно 9,5. Реагент может выбираться из группы, состоящей из хелата металла, сульфита и их смесей. Хелат металла может выбираться из группы, состоящей из железонитрилоуксусной кислоты, железоэтилендиаминтетрауксусной кислоты, железодиэтилентриаминпентауксусной кислоты и их смесей.

В соответствии с другим таким вариантом осуществления предусматривается способ для удаления CO_2 и NO_x из газового потока, содержащего SO_2 при молярном отношении, превышающем менее чем в 5 раз содержание NO_x, включающий в себя обработку входящего газового потока регенерированным поглотителем, содержащим по меньшей мере один поглотитель на основе третичного амина, имеющий pK_a для функциональной аминогруппы примерно от 6,5 до примерно 9, с получением потока, обогащенного CO_2, и последующую обработку потока, обогащенного CO_2, с получением регенерированного поглотителя, в котором усовершенствование включает в себя ингибитор окисления или сочетание ингибиторов и дополнительно включает создание хелата металла и сульфита, и/или других реагентов и восстанавливающих агентов для взаимодействия с NO_x, с получением продуктов реакции, содержащих молекулярный азот, химические продукты сульфонированного аммония и сульфатные и/или дитионатные ионы,

обработку потока, обогащенного CO_2, для удаления термически стабильных солей, содержащих сульфатные и/или дитионатные ионы, и регулировку pH регенерированного поглотителя примерно от 7 до примерно 9,5.

Предпочтительно регенерированный поглотитель содержит более чем 0,5 мас.%, более предпочтительно более чем 1 мас.% и наиболее предпочтительно более чем 2 мас.% сульфита. Предпочтительно регенерированный поглотитель содержит более чем 0,05 мас.%, более предпочтительно более чем 0,5 мас.% и наиболее предпочтительно более чем 1 мас.% тиосульфата. Предпочтительно регенерированный поглотитель содержит более чем 0,005, более предпочтительно более чем 0,05 и наиболее предпочтительно более чем 0,1% молярного FeEDTA.

Предпочтительно регенерированный поглотитель имеет pH в пределах 6-9,5, а предпочтительно в пределах 7-9,5. Предпочтительно максимальные концентрации хелата металла и сульфита и/или других реагентов и восстанавливающих агентов являются каждая равными их пределу растворимости при 20°C.

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 CO_2 из входящего газового потока в соответствии с первым вариантом осуществления настоящего изобретения;

фиг. 2 представляет собой блок-схему способа для улавливания CO_2 и SO_2 (плюс, необязательно, NO_x) с помощью одного буферного агента на последовательных стадиях в соответствии со вторым вариантом осуществления настоящего изобретения; и

фиг. 3 представляет собой блок-схему последовательного удаления SO_2 и CO_2, показывающую использование водяного пара от регенерации CO_2 для обеспечения теплом регенерации SO_2.

Подробное описание изобретения

Блок-схема способа для одного из вариантов осуществления способа улавливания CO_2 в соответствии с настоящим изобретением показана на фиг. 1. Обращаясь к фиг. 1, входящий газовый поток 1, содержащий двуокись углерода, обрабатывается с получением потока 8, обогащенного CO_2. Входящий газовый поток 1 может представлять собой любой поток, который содержит CO_2 при уровнях, которые требуют обработки для удаления CO_2 перед выбросом газа в атмосферу, и предпочтительно представляет собой поток отходящего газа, такой как потоки топочного газа, печной газ, газ от отражательной печи, хвостовой газ регенератора катализатора крекинг-установки с псевдоожиженным слоем катализатора (FCC) и т.п.

Поток 8, обогащенный CO_2, получают контактированием входящего газового потока 1 с любым из поглотителей CO_2, рассмотренных здесь, и предпочтительно с одним или несколькими из тех, которые приведены в табл. 1. Как видно на фиг. 1, входящий газовый поток 1 втекает в контактное устройство 2 типа газ-жидкость, где осуществляется тесный контакт между входящим газовым потоком 1 и обедненным потоком 7 поглотителя. Устройство 2 может представлять собой любой контактный аппарат или поглотительную башню типа газ-жидкость, известную в данной области, такую как распылительную башню или башню с насадкой. Фиг. 1 иллюстрирует башню с насадкой, где контакт газ-жидкость в колонне облегчается посредством соответствующей случайной или структурированной насадки 3. CO_2 поглощается в обедненном поглотителе 7, образуя обогащенный абсорбент, содержащий CO_2, который выходит из устройства 2 в виде обогащенного CO_2 потока 8.

Входящий газовый поток 1, который является обедненным CO_2, необязательно промывают водой (поток 6), например, в другой секции 4 с насадкой, для удаления поглотителя, который может испариться или улетучиться в обработанный поток газа, перемещающийся вверх через устройство 2. Вода потока 6 может представлять собой часть потока 33 конденсата или она может представлять собой восполняющую воду, вводимую в способ. Водный баланс в способе в целом может поддерживаться добавлением воды, например, посредством потока 6 или удалением воды из способа, например, посредством направления части потока 33 в отходы. Затем газ покидает устройство 2 в качестве обработанного входящего газового потока 5 либо для выброса в атмосферу, либо для дальнейшей обработки или использования.

Для сохранения энергии нагретые потоки могут использоваться для предварительного нагрева более холодных потоков, которые впоследствии вводятся в оборудование способа. Например, как показано на фиг. 1, поток 8, обогащенный CO_2, проходит через перекрестный теплообменник 9, где он опосредованно нагревается потоком 34 (нагретого обедненного потока амина, который рециклируется для поглощения CO_2), а затем вводится в регенерационную башню 20 в качестве потока 10.

Затем поток 8, обогащенный CO_2, обрабатывается при температуре, более высокой, чем температура поглощения в устройстве 2, для регенерации поглотителя. На этой стадии CO_2 в поглотителе, перемещающемся сверху вниз, удаляют посредством движущегося вверх технологического газа или пара, с получением потока 28 продукта, обогащенного CO_2, и регенерированного поглотителя (потока 22 обедненного поглотителя). Отгонка с помощью инертного газа может также осуществляться для отгонки CO_2 из потока, обогащенного CO_2, в башне 20. Абсорбент может нагреваться с помощью любых средств, известных в данной области. Предпочтительно поглотитель предварительно нагревается посредством во-

дяного пара, например технологического пара, в башне 20, но могут использоваться и другие источники нагрева, такие как горячий газ, жидкие теплоносители и прямое сжигание.

Башня 20 может иметь конструкцию либо с насадкой, либо с тарелками. Башня с насадкой, с секцией 21 насадки показана на фиг. 1 ниже уровня ввода обогащенного растворителя (поток 10).

Из обогащенного растворителя извлекается CO_2, когда он стекает вниз в башне и в ребойлер 23. Ребойлер нагревается с помощью любых средств, известных в данной области. Предпочтительно ребойлер 23 опосредованно нагревается с помощью потока 24 (который может представлять собой пар и может быть получен из любого источника), например, посредством связки труб для теплопереноса, производя поток 25 парового конденсата, который может рециклироваться, с получением дополнительного водяного пара или использоваться где-либо еще в установке. Кипение водного растворителя (поглотителя) в ребойлере 23 производит поток 26 водяного пара в регенерационной башне 20. Пар восходит через колонну, нагревая стекающий вниз растворитель и перенося вверх CO_2, выделившийся из растворителя. Смесь водяного пара и CO_2 покидает башню в виде потока 28.

Предпочтительно поток 28 обрабатывают для удаления избыточных паров воды, содержащихся в них. Предпочтительно пары воды удаляются конденсацией (например, посредством охлаждения с помощью охлаждающей жидкости). Как показано на фиг. 1, поток 30 охлаждающей воды в конденсаторе 29 наверху колонны вызывает конденсацию большей части паров в потоке 28, создавая 2-фазную смесь, которая проходит в сборник 31 для конденсата. Газовая фаза, которая представляет собой воду, насыщенную CO_2, уходит для использования как поток 32 продукта. Сконденсировавшаяся вода возвращается в башню 20 как поток 33, где она проходит вниз через необязательную секцию 27 с насадкой. Холодный конденсат из потока 33 служит для промывки улетучившегося поглотителя от паров до того, как они покинут башню 20, как поток 28. Это помогает уменьшить потери поглотителя вместе с потоком 32 газообразного CO_2. Заметим, что дополнительные стадии обработки могут использоваться для дополнительного ограничения потерь поглотителя из способа.

Предпочтительно горячий обедненный поток 34 амина используют для предварительного нагрева потока 8, обогащенного CO_2. Однако заметим, что поток 8 может нагреваться с помощью других средств (например, посредством прохождения его через ребойлер 23, или нагрева потока 8 на входе в башню 20, или их сочетания). Как показано на фиг. 1, обедненный амин покидает регенерационную башню 20 как поток 22 и поступает в ребойлер 23. Затем растворитель покидает ребойлер 23, перетекая через переливное устройство в виде нагретого потока 34 обедненного поглотителя, который проходит через перекрестный теплообменник 9 для предварительного нагрева потока 8. Обедненный растворитель покидает теплообменник 9 в виде более холодного потока 11 обедненного поглотителя, который необязательно может дополнительно охлаждаться посредством конечного охладителя обедненного растворителя (не показан).

Отведенный поток 13 из потока 11 поступает в узел 12 удаления термически стабильной соли (HSS), и поток 14, который представляет собой растворитель с пониженным содержанием HSS, объединяется с потоком 11, с формированием потока 7 (поток обедненного поглотителя, который вводится в башню 2). Удаление HSS может осуществляться с помощью любого способа, известного в данной области, например электродиализа или ионного обмена. Поток 7 поступает в поглотительную башню 2 для улавливания CO_2 из входящего потока 1.

Способ может работать при любом удобном давлении в абсорбере 2. Если входящий газовый поток 1 представляет собой топочный газ из бойлера, который обычно работает при давлении вблизи атмосферного, тогда башня 2 может работать примерно при атмосферном давлении или чуть ниже давления входящего потока 1, с тем, чтобы способствовать протеканию входящего газа 1 в башню 2. Регенерационная башня 20 часто работает при давлении, чуть ниже атмосферного, как правило, не превышающем абсолютное давление 3 бара. Давление, превышающее атмосферное, в регенераторе, помогает извлечь настолько много CO_2, насколько это возможно, благодаря более высоким температурам, которые могут быть достигнуты. Кроме того, побочный продукт CO_2 будет находиться при более высоком давлении, помогающем ему протекать в следующий узел без помощи вентилятора или компрессора.

Предпочтительно раствор поглотителя содержит воду, по меньшей мере один третичный алканоламин (10-50 мас.%, более предпочтительно 20-45 мас.%, наиболее предпочтительно 25-40 мас.%), по меньшей мере один вторичный амин (1-40 мас.%, более предпочтительно 3-35 мас.%, наиболее предпочтительно 10-30 мас.%), по меньшей мере один поглотитель кислорода (0,1-10 мас.%) и необязательно инертные соли (0-10 мас.%), такие как сульфатные соли, получаемые посредством окисления сульфита и тиосульфата. Если не указано иного, все массовые проценты относятся к общей массе раствора поглотителя. Третичный амин предпочтительно выбирается из группы, состоящей из метилдиэтаноламина, триэтаноламина, N,N'-ди(2-гидроксиэтил)пиперазина и их смесей. Вторичный амин предпочтительно представляет собой смесь пиперазина (0-8 мас.%, более предпочтительно 1-8 мас.%, наиболее предпочтительно 3-6 мас.%) и N-(2-гидроксиэтил)пиперазина (1-30 мас.%, более предпочтительно 2-25 мас.%, наиболее предпочтительно 5-25 мас.%). Поглотитель кислорода предпочтительно содержит свободнорадикальный поглотитель кислорода, предпочтительно тиосульфатную соль (предпочтительно 0,1-3 мас.% тиосульфата, $S_2O_3^{--}$), и поглотитель кислорода, предпочтительно сульфитную соль (0,1-5 мас.% сульфита).

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения способ используется для удаления из входящего газа как SO_x, так и CO_2 с использованием одного и того же поглотителя. В известных способах, если SO_2 присутствует в газе, вводимом в способ обратимого улавливания CO_2 на основе аминового буфера, он должен удаляться на стадии предварительной обработки для предотвращения нейтрализации поглотителя CO_2 в виде термически стабильных сульфитных солей. Поскольку CO_2 представляет собой гораздо более слабую кислоту, чем SO_2, для улавливания CO_2 должны использоваться гораздо более сильные основания, чем для SO_2. Это с необходимостью делает соль SO_2 и амина для улавливания CO_2 настолько стабильной, что регенерация SO_2 с отгонкой водяным паром из потока является неэффективной, и по этой причине одновременное улавливание с регенерацией паром как SO_2, так и CO_2 является непрактичным. Как правило, по этой причине, в известных способах, удаление SO_2 осуществляют до контакта с поглотителем CO_2 посредством использования одного из способов, известных в данной области, таких как каустическая промывка, известняковая промывка или промывка SO_2 с регенерацией. Работа двух отдельных и различных способов увеличивает стоимость улавливания CO_2 и делает работу более сложной.

Неожиданно, авторы обнаружили, что удаление с регенерацией как SO_2, так и CO_2 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 SO_2 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, т.е. в виде так называемой "полусоли". После этого более слабый амин представляет собой эффективный буфер для поглощения SO_2 в диапазоне pH примерно 3-6. Улавливание CO_2 осуществляется с помощью буферного агента в диапазоне pH примерно 6-9, благодаря более слабой кислотности CO_2 по сравнению с SO_2. 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 CO_2 водяным паром, с регенерацией.

Преимущества этого варианта осуществления являются следующими.

(a) 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.

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

(c) Поглощение SO_2 в контуре удаления SO_2 не должно быть полным, сокращая капитальные затраты и эксплуатационные затраты, благодаря менее жестким требованиям к удалению. Любой SO_2 в газе, вступающем в контакт с поглотителем контура улавливания CO_2, будет улавливаться полностью, благодаря высокому pH, и будет оставаться в растворителе в виде термически стабильной соли, т.е. он не будет загрязнять побочный продукт CO_2.

(d) Контроль контура улавливания CO_2 по отношению к термически стабильной соли, благодаря участию SO_2 и, возможно, других сильных кислот, осуществляется недорого, посредством протекания поглотителя, содержащего HSS, из контура CO_2 в контур SO_2 и замены его с помощью поглотителя на основе свободного основания из контура улавливания SO_2 узла удаления HSS.

Как показано на фиг. 2, которая представляет собой упрощенный чертеж оборудования, способ может работать следующим образом. Входящий газовый поток 50, содержащий как SO_2, так и CO_2, 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 SO_2 башни 54 через тарелку 53 с патрубком для прохода газа, которая служит для предотвращения поступления потока 60, обогащенного SO_2, в предварительный скруббер 51. Необязательно, если газ является не слишком горячим и/или грязным, охлаждение и насыщение воды может также осуществляться одновременно с удалением SO_2 в секции 55 башни с насадкой, если это желательно.

Газ, который необязательно предварительно обработали, обрабатывают в цикле промывки SO_2 с помощью первого потока поглотителя, с получением потока 60, обогащенного SO_2, и потока, обедненного SO_2. Как показано на фиг. 2, затем необязательно предварительно обработанный поток газа протекает, например, через тарелку 53 с патрубком для прохода газа, в контур удаления SO_2 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 SO_2 во входящем газе удаляется и покидает башню в потоке 60 растворителя, обогащенного SO_2. Поток 60, обогащенный SO_2, обрабатывают с получением первого потока 61 регенерированного поглотителя, который используется в цикле промывки SO_2 (т.е. в секции 55 башни с насадкой). Поток 60, обогащенный SO_2, может регенерироваться с помощью любых средств, известных в данной области, например отгонки водяным паром. Как показано на фиг. 2, регенерационная башня 68 функционирует подобно регенерационной башне 21 на фиг. 1 и производит

поток обедненного раствора 61 аминовой полусоли и поток 64 побочного продукта SO_2. Периферийное оборудование, ребойлер, конденсатор наверху колонны и барабан для орошения не показаны на фиг. 2, но предпочтительно располагаются, как показано на фиг. 1.

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 SO_2. 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 CO_2, 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. 2 часть обедненного потока 61 раствора диаминовой полусоли отбирается в качестве входящего потока 63 для удаления анионов кислот, не регенерируемых 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 тому подобное. 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. 2, 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 CO_2, чтобы уравновесить поглотитель, протекающий из контура удаления CO_2 в контур удаления SO_2 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 CO_2, которая, по большей части, из-за улавливания SO_2, не удаляется из контура удаления SO_2. Будет понятно, что пути потоков будут изменяться, если узел 65 удаления HSS расположен, например, в контуре удаления SO_2. Если оба цикла имеют каждый узел 65 удаления HSS, тогда каждый контур работал бы независимо (т.е. без перекрестного потока поглотителя между циклами).

Обработка газа для удаления SO_2 в секции 55 башни с насадкой приводит к получению потока, обедненного SO_2. Этот поток, обедненный SO_2, затем обрабатывают в цикле промывки CO_2 с помощью второго потока 77 поглотителя, с получением потока 70, обогащенного CO_2. Поток 70, обогащенный CO_2, впоследствии обрабатывают с получением второго потока 72 регенерированного поглотителя, который используется в цикле промывки CO_2. Цикл промывки CO_2 может работать в башне, иной чем для цикла промывки SO_2. В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения, показанном на фиг. 2, цикл промывки CO_2 работает в той же башне, что и цикл промывки SO_2. В соответствии с этим вариантом осуществления газ, обработанный для удаления SO_2 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 CO_2 поглотителя в секции 56 с насадкой. Поток 70 поглотителя, обогащенного CO_2, протекает в регенератор, например в регенерационную башню 71, которая предпочтительно имеет конструкцию, эквивалентную регенерационной башне 20, показанной на фиг. 1. Поток продукта CO_2, который покидает башню 71, может обрабатываться для удаления избытка поглотителя или воды, например, посредством сборника флегмы (не показан), с получением потока 73 продукта CO_2 и потока 72 поглотителя, обедненного CO_2, который протекает в поглотительную башню, объединенного с потоком 69, как поток 77.

Обработанный входящий газовый поток 50, теперь с пониженным содержанием SO_2 и CO_2, вытекает из башни 54 абсорбера как поток 58 для дальнейшей обработки, использования или высвобождения в атмосферу. Содержание SO_2 потока 58, как правило, будет очень низким, поскольку он дважды подвергался отгонке водяным паром для удаления SO_2, 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 SO_2. Уровень удаления CO_2 зависит от рабочих параметров способа, таких как степень обеднения (содержание CO_2) потока 77 обедненного амина, коэффициент массопереноса поглотителя 77 для CO_2, со стороны жидкости, отношение молей поглотителя, протекающего в потоке 77, к молям CO_2 в газовом потоке, подвергающемся отгонке водяным паром, температура и давление, при которых осуществляется удаление CO_2, и эффективность и время контакта газ-жидкость в секции 56 с насадкой. В некоторых случаях, таких как улавливание CO_2 из топочного газа от сгоревшего природного топлива, для таких применений, как повышение добычи нефти или удерживание для уменьшения выбросов тепличных газов, степень удаления CO_2 не должна быть высокой.

Предпочтительные поглотители, пригодные для использования в этом варианте осуществления, представляют собой N,N'-ди(2-гидроксиэтил)пиперазин (DIHEP), который функционирует в качестве третичного амина для контура улавливания CO_2, и N-2-гидроксиэтилпиперазин (HEP) и/или пиперазин в качестве катализатора с переносом массы на основе вторичного амина.

Содержание воды в контурах улавливания CO_2 и SO_2 не должно быть идентичным. Композиция растворителя и рабочие условия, которые используются в контуре улавливания CO_2, как правило, должны быть сходными с теми, которые описаны для улавливания одного лишь CO_2, в соответствии с фиг. 1, как описано ранее. Рабочие условия для контура удаления SO_2 предпочтительно представляют собой давление абсорбера, примерно равное атмосферному, и температуру примерно от 50 до 70°C, если в способ вводится топочный газ. Регенерация потока, обогащенного SO_2, предпочтительно осуществляется при давлении, примерно равном атмосферному, и предпочтительно при максимальной температуре примерно 110°C. Поглотитель предпочтительно используется в форме "полусоли", т.е. при содержании термически стабильных солей примерно при 0,9 эквивалента кислоты на моль диамина.

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения способ используется для удаления SO_x, CO_2 и NO_x из входящего газа, который имеет низкое содержание SO_2, с использованием одного и того же поглотителя. Используемые в настоящее время способы улавливания CO_2 на основе аминов, как правило, требуют удаления диоксида серы перед стадией удаления CO_2, чтобы предотвратить нейтрализацию поглотительной емкости поглотителя CO_2 посредством SO_2, который представляет собой сильную кислоту, которая не может быть удалена из поглотителя посредством регенерации паром (например, отгонки водяным паром). Кроме того, в свете директив по охране окружающей среды, часто является также желательным или необходимым удаление из газового потока любых оксидов азота (оксид азота NO и диоксид азота NO_2, коллективно называемых NO_x). NO_x представляет собой загрязнитель воздуха, ответственный за генерирование смога и оказывающий отрицательное воздействие на здоровье.

Неожиданно обнаружено, что является возможным одновременное удаление CO_2, SO_2 и NO_x (т.е. посредством использования одной и той же композиции поглотителя в одном или нескольких последовательных циклах промывки, предпочтительно, в одной и той же колонне). Это достигается посредством объединения поглотителя для CO_2 и хелата железа, способного взаимодействовать с NO, с образованием нитрозильного комплекса железа, как описывается в ожидающей совместного решения заявке на патент США № 10/211514, описание которого включается сюда в качестве ссылки.

Поглотитель для CO_2 может представлять собой любой поглотитель на основе третичного амина, имеющий pK_a для функциональной аминогруппы примерно от 6,5 до примерно 9, например алканоламин в табл. 1.

Нитрозильная группа взаимодействует с сульфитом, образующимся посредством поглощения SO_2 в растворителе, возможно, приводящим к образованию, в качестве конечных продуктов, сульфатных и дитионатных солей и молекулярного азота из захваченного NO_x и SO_2. Хелат металла может представлять собой любое соединение, которое будет образовывать такую нитрозильную группу. Хелат металла предпочтительно выбирается из группы, состоящей из железонитрилоуксусной кислоты, железоэтилендиаминтетрауксусной кислоты, железодиэтилентриаминпентауксусной кислоты и их смесей.

CO_2 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 CO_2 и регенерированного поглотителя. Регенерированный поток предпочтительно также обрабатывают для удаления сульфатных и/или дитионатных ионов. pH регенерированного поглотителя предпочтительно регулируется примерно от 7 до примерно 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 устраняться 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

(a) в танке дигестера перед башней для отгонки водяным паром поглотителя CO_2, либо

(b) в башне и ребойлере башни для регенерации CO_2, либо

(c) в танке дигестера после башни для регенерации CO_2.

Возможность (a) была бы привлекательной, когда выбранный поглотитель NO и рабочие условия, и концентрации растворителя являются такими, что получаемый CO_2 загрязнялся бы нежелательно выделяющимися NO и/или N_2. Если загрязнение побочного продукта CO_2 не является очень важным, и/или N_2 или NO не выделяются в течение способа регенерации CO_2, тогда наиболее привлекательной могла бы быть альтернатива (b). Если реакции регенерации являются настолько медленными, что для завершения реакций требуется дополнительное время при повышенной температуре, тогда вариант осуществления (c) мог бы представлять собой предпочтительную возможность.

SO_2 представляет собой реагент для регенерации поглотителя NO. Если его концентрация является недостаточной для полного завершения регенерации, тогда дополнительный SO_2 или другой реагент, такой как сернистый водород, H_2S, может добавляться к растворителю, нагруженному NO, перед стадией регенерации. Если SO_2 во входящем газе присутствует в избытке от того количества, что требуется для реакций $DeNO_x$, он может удаляться из растворителя как соль натрия вместе с регенерацией продуктов реакции.

Блок-схема способа этого варианта осуществления настоящего изобретения является почти идентичной фиг. 1 для случая, где реакции регенерации агента для удаления NO доходят до завершения в башне для регенерации CO_2 и в ребойлере. Композиция растворителя для этого варианта осуществления содержит водный раствор поглотителя CO_2 и хелат металла, способный улавливать NO. В башне 2 абсорбера SO_2, CO_2 и NO_x поглощаются из входящего потока 1 посредством растворителя 7. Затем обогащенный растворитель вводится в регенерационную башню, где отгонка водяным паром удаляет CO_2 из растворителя для CO_2. В то же время, повышенная температура в башне 20 и ребойлере 23 вызывает осуществление реакций регенерации поглотителя NO, потребляющих содержание сульфита растворителя и образующих молекулярный азот и сульфатные и дитионатные анионы. В узле 12 удаления термически стабильных солей анионы сильных кислот, включая сульфит, удаляются, возвращая алканоламин в растворителе в форму свободного основания. Гидроксид натрия или другие щелочи, пригодные для образования солей, пригодных для удаления в узле удаления HSS или посредством кристаллизации, могут добавляться в растворитель в любой удобной или преимущественной точке в способе, такой как поток 8 или поток 7.

Диоксид азота (NO_2), который может присутствовать во входящем потоке 1, легко поглощается щелочными растворами. В растворе он, видимо, взаимодействует с получением азота, возможно, посредством нитрозирования сульфаминовой кислоты, получаемой посредством гидролиза N,S продукта, с получением N-нитрозосоединения первичного амина, которое разлагается до молекулярного азота.

Удаление термически стабильных солей в узле 12 может осуществляться с помощью любых пригодных средств, таких как электродиализ, ионный обмен или низкотемпературная кристаллизация. Для последней, к растворителю добавляется каустическая сода или другая пригодная для использования щелочь, преобразуя термически стабильные соли аминов в соли натрия, если используется натриевая щелочь, и высвобождая амин в виде свободного основания. Сульфат и дитионат натрия предпочтительно осаждаются из раствора. Затем растворитель опять возвращается в активную форму для улавливания CO_2, SO_2 и NO_x.

Композиция растворителя для этого варианта осуществления является подобной той, которая используется для удаления одного лишь CO_2, но с добавлением хелата железа, способного улавливать NO_x. Заметим, что хелат металла может добавляться для обработки входящего газа, содержащего CO_2 и NO_x и не содержащего или по существу не содержащего SO_2.

Если входящий газовый поток имеет большой избыток SO_2 по сравнению с тем, что требуется для реакций регенерации $DeNO_x$ (например, денитрозирования хелата металла и восстановления любого окисленного Fe^{III} EDTA до Fe^{II} EDTA), входящий газовый поток может обрабатываться для удаления SO_x, NO_x и CO_2 посредством, сначала, удаления избытка SO_2 (т.е. понижения концентрации SO_2, до контакта с поглотителем, до уровня, достаточного, равного или меньшего, чем тот, который необходим для обеспечения требований к реагентам для последующих реакций $DeNO_x$) с помощью любых средств, известных в данной области, а затем используя способ удаления SO_x, NO_x и CO_2, описанный здесь. Требуемому количеству SO_2 для осуществления реакций регенерации $DeNO_x$ может быть позволено оставаться в газе, обработанном для удаления SO_2, посредством регулировки эффективности улавливания SO_2 в более раннем процессе. Альтернативно, по существу весь SO_2 может удаляться на первой стадии, и требования к реагентам реакций $DeNO_x$ обеспечиваются посредством добавления соответствующих химических продуктов в контур удаления NO_x и CO_2.

Выбор поглотителя CO_2 оказывает главное воздействие на общее потребление энергии для работы способа улавливания. После того как выбор сделан, инженерные возможности для конструирования способа могут дополнительно существенно влиять на потребление энергии. Ряд сберегающих энергию конструкций описан в современной литературе:

(1) Использование абсорбера с разделенным потоком, в который вводится обедненный поглотитель, получаемый посредством обычной отгонки водяным паром в верхней части, и введение, несколько ниже в абсорбер, полуобедненного поглотителя, получаемого посредством испарения обогащенного растворителя при низком давлении и несколько повышенной температуре.

(2) Использование абсорбера с разделенным потоком и регенератора, как описано Kohl and Nielsen in "Gas Purification", A. Kohl and R. Nielsen, Eds., Fifth Ed., (1997), Gulf Publishing Company, p. 59.

(3) Отгонка водяным паром при более высоком давлении, а, следовательно, и температуре, поскольку давление паров CO_2 над обогащенным раствором имеет тенденцию к более быстрому повышению, чем давление паров воды.

(4) Использование конфигурации многократной отгонки водяным паром, где головные пары в одном процессе используются для обеспечения теплом другого процесса, работающего при более низком

давлении, т.е. температуре.

(5) Использование механической рекомпрессии паров для увеличения температуры и потока водяного пара/паров CO_2, вытекающего из абсорбера, а затем протекания горячих паров через трубы ребойлера, чтобы вызвать кипение растворителя в ребойлере. Водяной пар частично конденсируется посредством теплопереноса. Двухфазная смесь дополнительно охлаждается в теплообменнике, с конденсацией дополнительного водяного пара. Конденсированная вода отделяется в емкости сборника флегмы и возвращается в регенерационную колонну, предпочтительно на входную тарелку, чтобы помочь в поддержании водного баланса растворителя.

В соответствии с другим аспектом настоящего изобретения новый способ повышения кпд 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

$$3SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + S \qquad (9)$$

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, 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, т.е. 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, снабжаемого паром из бойлера.

Примеры

Пример 1.

Растворы амина исследуются на способность к растворению CO_2 посредством барботирования 2 молярных водных растворов амина чистым CO_2 через распределитель из спеченного стекла. Образец амина поддерживают при постоянной температуре (25 либо 50°C) до тех пор, пока масса образца не станет постоянной. Концентрация CO_2 вычисляется как моли CO_2 на моль амина. Данные представлены в табл. 2.

Пример 2.

Поглотители исследуют в лабораторной пилотной установке с использованием синтетической смеси газов, полученной посредством смешивания потоков отдельных чистых газов, контролируемых по массе, из газовых баллонов. Устройство для исследований состоит из стеклянной поглотительной башни наружным диаметром 1 дюйм, содержащей 12-дюймовый слой седловидной насадки из проволочной сетки. Исследуемые поглотители закачиваются в поглотительную башню с помощью измерительного насоса с изменяемой скоростью. Поглотитель в нижней части башни собирают в колбу, погруженную в термостатированную баню, установленную при 60°C. Уровень жидкости на нижнем поддоне контролируют посредством другого измерительного насоса с изменяемой скоростью, который закачивает обога-

щенный растворитель в верхнюю часть регенерационной башни с 5 тарелками в виде сит. Нижний поддон регенерационной башни погружают в другую термостатированную баню, установленную примерно при 130°C, которую затем снабжают технологическим паром. Конденсатор наверху колонны конденсирует большую часть паров воды в головном потоке CO_2 и водяного пара и возвращает воду в регенерационную башню для поддержания водного баланса в растворителе. Результаты представлены в табл. 4.

Пример 3.

Устройство примера 2 используют для исследования одновременного удаления CO_2 и оксида азота, NO. Жидкий поглотитель представляет собой 3 моля триэтаноламина, 0,05 моля FeEDTA и содержит 2% сульфита натрия, при этом остаток составляет вода. Входящий газовый поток, 1,9 л/мин, содержит 9 об.% CO_2 и 360 м.д. объемных NO, при этом остаток представляет собой азот. Анализ на NO осуществляют с помощью недисперсионного инфракрасного газоанализатора, а CO_2 определяют с помощью детекторных трубок Gastec. Используют скорость потока поглотителя 15 мл/мин. Нижнюю часть башни абсорбера термостатируют при 60°C, и нижний поддон регенератора поддерживают примерно при 100°C. Давление абсорбера равно давлению окружающей среды. Исследование осуществляют в течение 5 ч. Удаление NO и CO_2 остается, по существу, постоянным в течение всего исследования. В конце, выходная концентрация NO равна 17 м.д. объемных при удалении 95%. Выход CO_2 равен 5% для удаления 44%.

Таблица 1

Третичные амины для улавливания CO_2

Соединение	Молекулярная масса	pK_a
N-метилдиэтаноламин (MDEA)	119d	8,5
N,N'-ди-(2-гидроксиэтил)пиперазин (DIHEP)	174	7,7
N,N'-ди-(3-гидроксипропил)пиперазин	202	8,2[1]
N,N,N',N'-тетракис-(2-гидроксиэтил)-1,6-гександиамин	294	8,0
N,N,N',N'-тетракис-(2-гидроксипропил)-1,6-гександиамин	322	8,5[1]
4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинэтансульфоновая кислота	238	7,5
4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинпропансульфоновая кислота	252	8,0
4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинбутансульфоновая кислота	266	8,3
4-(2-гидроксиэтил)пиперазин-1-(2-гидроксипропансульфоновая кислота)	268	7,8
1,4-пиперазинди(этансульфоновая кислота)	302	6,8
Триэтаноламин	149	7,8

Примечание: 1 указывает значение, оцениваемое по корреляциям структура-свойство

Таблица 2

Примеры низкоэнергетических буферов для улавливания CO_2

Буфер	Нагрузка CO_2[1], моль/моль	
	25°C	50°C
95% N-метилдиэтаноламина+5% пиперазина		0,7
92% N,N'-ди-(2-гидроксиэтил)пиперазина+5% N-(2-гидроксиэтил)пиперазина	0,75	0,55
92% масс. N,N'-ди-(3-гидроксипропил)пиперазина+5% масс. N-(3-гидроксипропил)пиперазина		
N,N,N',N'-тетракис(2-гидроксиэтил)-1,6-гександиамин		
N,N,N',N'-тетракис(2-гидроксипропил)-1,6-гександиамин		
4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинэтансульфоновая кислота	0,5	0,4
1-пиперазинэтансульфоновая кислота		
4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинпропансульфоновая кислота		
4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинбутансульфоновая кислота		
4-(2-гидроксиэтил)пиперазин-1-(2-гидроксипропансульфоновая кислота)		
1,4-пиперазинди(этансульфоновая кислота)		
Триэтаноламин	0,40[4]	

Примечания:

2 - нагрузка в молях CO_2/моль поглотителя, насыщенного чистым CO_2, при указанной температуре; исследуют как 2 молярный раствор в воде.

3 - давление паров буферного реагента, без воды.

4 - нагрузка для 5M TEA (68 мас.%). При 32 мас.% нагрузка составляет примерно 0,65 моль/моль.

Таблица 3

Давление паров чистых аминов

Буфер	Молекулярная масса	pKa	Давление паров
Моноэтаноламин	61	9,5	120 мм @ 120°C
N-метилдиэтаноламин	117	8,5	6 мм @ 120°C
Пиперазин	86	9,8	310 мм @ 120°C
N-(2-гидроксиэтил)пиперазин	130	9	12 мм @ 120°C
N,N'-ди-(2-гидроксиэтил)пиперазин	172	7,7	0,55 мм @ 120°C
Триэтаноламин	149	7,8	0,13 мм @ 120°C

Таблица 4

Исследования на пилотной установке для улавливания CO_2

		Поглотитель 1	Поглотитель 2	Поглотитель 3	Поглотитель 4	Поглотитель 5
Входящий газовый поток	мл/мин	2000	2000	1000	2000	2000
O_2	% объемн.	2,8	3,1	0	3,1	3,1
Температура абсорбера	°C	60	60	60	60	60
Баня регенератора	°C	113	120	120	115	115
Амин в регенераторе	°C	98	101	101	101	101
Общая концентрация амина	моль/л	2,68	2,52	2,52	2,98	2,82
Поток поглотителя	мл/мин	15	15	7,5	15	15
Поток амина	ммоль/мин	40,2	37,8	18,9	44,7	42,3
Вход CO_2	%	12	9	9	9	9
Выход CO_2	%	6	6,5	6	4	2,5
Удаленный CO_2	ммоль/мин	5,36	2,2	1,34	4,5	5,8
Обогащенная нагрузка CO_2/амин	моль/моль	0,13	0,06	0,07	0,10	0,14
pH обедненного поглотителя		9,6	10,0	10,3	9,84	9,74
pH обогащенного поглотителя		9,0	9,0	8,8	9,0	9,1

Поглотитель 1: 250 г/л MDEA + 50 г/л пиперазин
Поглотитель 2: 397 г/л DIHEP + 21,6 г/л HEP
Поглотитель 3: 397 г/л DIHEP + 21,6 г/л HEP
Поглотитель 4: 373 г/л DIHEP + 20,3 г/л HEP + 50 г/л пиперазин
Поглотитель 5: 207 г/л DIHEP + 211 г/л HEP

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 CO_2 водяным паром из входящего газового потока, включающий в себя обработку входящего газового потока регенерированным поглотителем, содержащим по меньшей мере один поглотитель на основе третичного амина, имеющий pK_a для функциональной аминогруппы примерно от 6,5 до примерно 9, в присутствии ингибитора окисления с концентрацией в абсорбенте, достаточной для предотвращения окисления абсорбента молекулярным кислородом, с получением потока, обогащенного CO_2, и с последующей обработкой потока, обогащенного CO_2, с получением регенерированного поглотителя и потока продукта, обогащенного CO_2.

2. Способ по п.1, в котором способ дополнительно включает в себя выбор по меньшей мере одного поглотителя на основе третичного амина из группы, состоящей из метилдиэтаноламина, триэтаноламина, N,N'-ди(гидроксиалкил)пиперазина, N,N,N',N'-тетракис(гидроксиалкил)-1,6-гександиамина, трет-алкиламинсульфоновых кислот и их смесей.

3. Способ по п.1, в котором способ дополнительно включает в себя выбор по меньшей мере одного поглотителя на основе третичного амина из группы, состоящей из метилдиэтаноламина, N,N'-ди(2-гидроксиэтил)пиперазина, N,N'-ди(3-гидроксипропил)пиперазина, 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.

4. Способ по п.3, в котором трет-алкиламинсульфоновая кислота выбирается из группы, состоящей из 4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинэтансульфоновой кислоты, 4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинпропансульфоновой кислоты, 4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинбутансульфоновой кислоты, 4-

(2-гидроксиэтил)пиперазин-1-(2-гидроксипропансульфоновой кислоты), 1,4-пиперазин-ди(этансульфоновой кислоты) и их смесей.

5. Способ по п.1, в котором способ дополнительно включает в себя выбор поглотителя на основе третичного амина, имеющего давление паров, меньшее примерно чем 1 мм рт.ст., при 120°C, как чистое соединение.

6. Способ по п.1, 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 пиперазина в качестве вторичного амина.

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

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

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

11. Способ по п.6, в котором поглотитель содержит 10-50 мас.% третичного амина, 0-8 мас.% пиперазина, 1-30 мас.% N-(2-гидроксиэтил)пиперазина, при этом остаток составляет вода.

12. Способ по п.1, в котором поток, обогащенный CO_2, обрабатывают паром для регенерации поглотителя.

13. Способ по п.1, дополнительно включающий в себя удаление только части термически стабильных солей из поглотителя.

14. Способ по п.1, в котором ингибитор окисления содержит свободнорадикальный поглотитель кислорода.

15. Способ по п.14, в котором способ дополнительно включает в себя выбор спирта, алканоламина, тиосульфата и их смесей в качестве свободнорадикального поглотителя кислорода.

16. Способ по п.14, в котором способ дополнительно включает в себя выбор тиосульфата в качестве свободнорадикального поглотителя кислорода.

17. Способ по п.1, в котором способ дополнительно включает в себя выбор по меньшей мере одного антиоксиданта на основе фенольного амина или антиоксиданта на основе ароматического амина в качестве свободнорадикального поглотителя кислорода.

18. Способ по п.1, в котором ингибитор окисления включает в себя поглотитель кислорода.

19. Способ по п.18, в котором способ дополнительно включает в себя выбор сульфита или бисульфита в качестве поглотителя кислорода.

20. Способ по п.1, в котором ингибитор окисления содержит смесь по меньшей мере одного поглотителя кислорода и по меньшей мере одного свободнорадикального поглотителя кислорода.

21. Способ по п.1, дополнительно включающий в себя обработку регенерированного абсорбента до содержания тиосульфата более чем 0,05 мас.%.

22. Способ по п.1, дополнительно включающий в себя добавление хелатирующего агента для уменьшения окисления поглотителя, катализируемого ионами металлов.

23. Способ по п.1, дополнительно включающий в себя воздействие на поглотитель стадии ионного обмена для удаления многовалентных ионов металла, чтобы уменьшить окисление поглотителя, катализируемое ионами металлов.

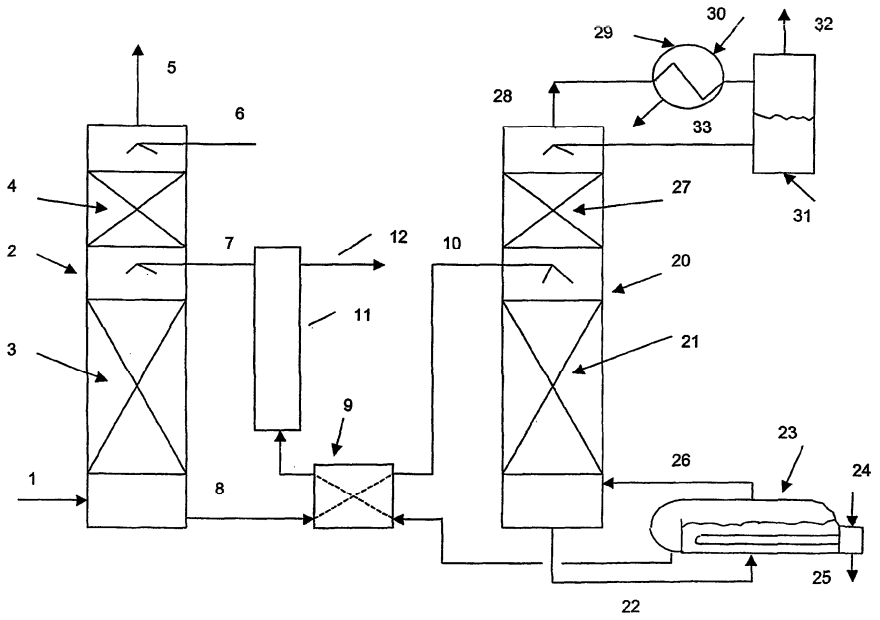
24. Способ по п.1, в котором поглотитель находится в растворе, и дополнительно включает в себя увеличение концентрации поглотителя или солей в растворе для уменьшения растворимости O_2 в растворе.

25. Способ по п.1, в котором входящий газовый поток дополнительно содержит NO_x, дополнительно включает в себя обработку входящего газового потока для удаления по меньшей мере части NO_x.

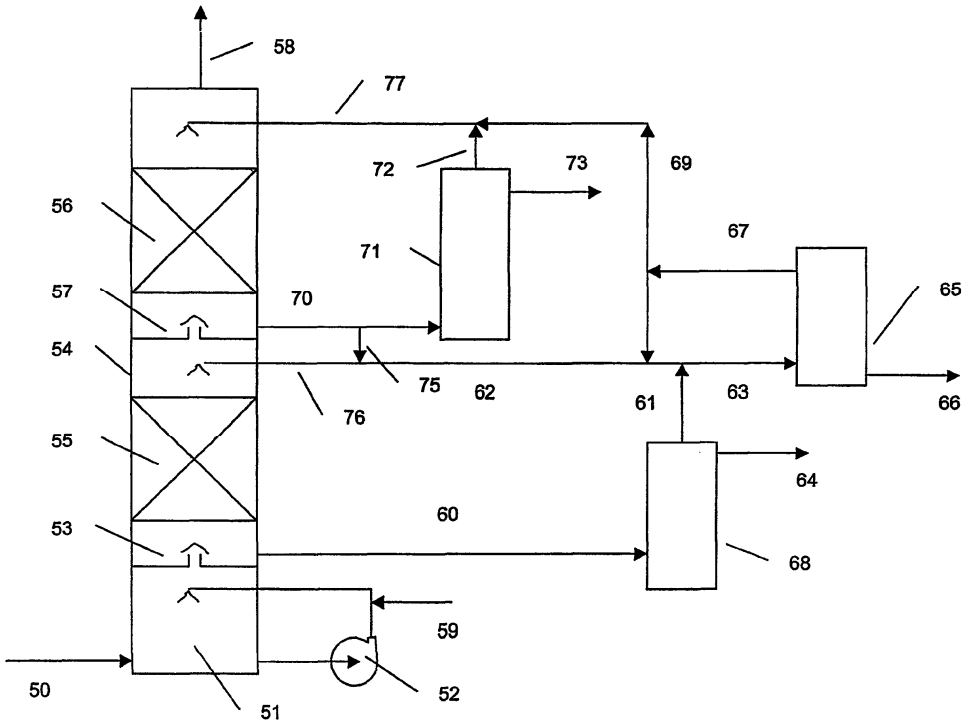
26. Способ по п.1, в котором входящий газовый поток дополнительно содержит NO_x, дополнительно включает в себя создание реагента для взаимодействия с NO_x с целью получения продуктов реакции, содержащих молекулярный азот, химические продукты сульфонированного аммония и сульфатные и/или дитионатные ионы, обработку потока, обогащенного CO_2, для удаления сульфатных и/или дитионатных ионов и регенерации реагента и регулировку pH регенерированного поглотителя примерно от 7 до примерно 9,5.

27. Способ по п.26, дополнительно включающий в себя выбор реагентов из группы, состоящей из хелата металла, сульфита и их смесей.

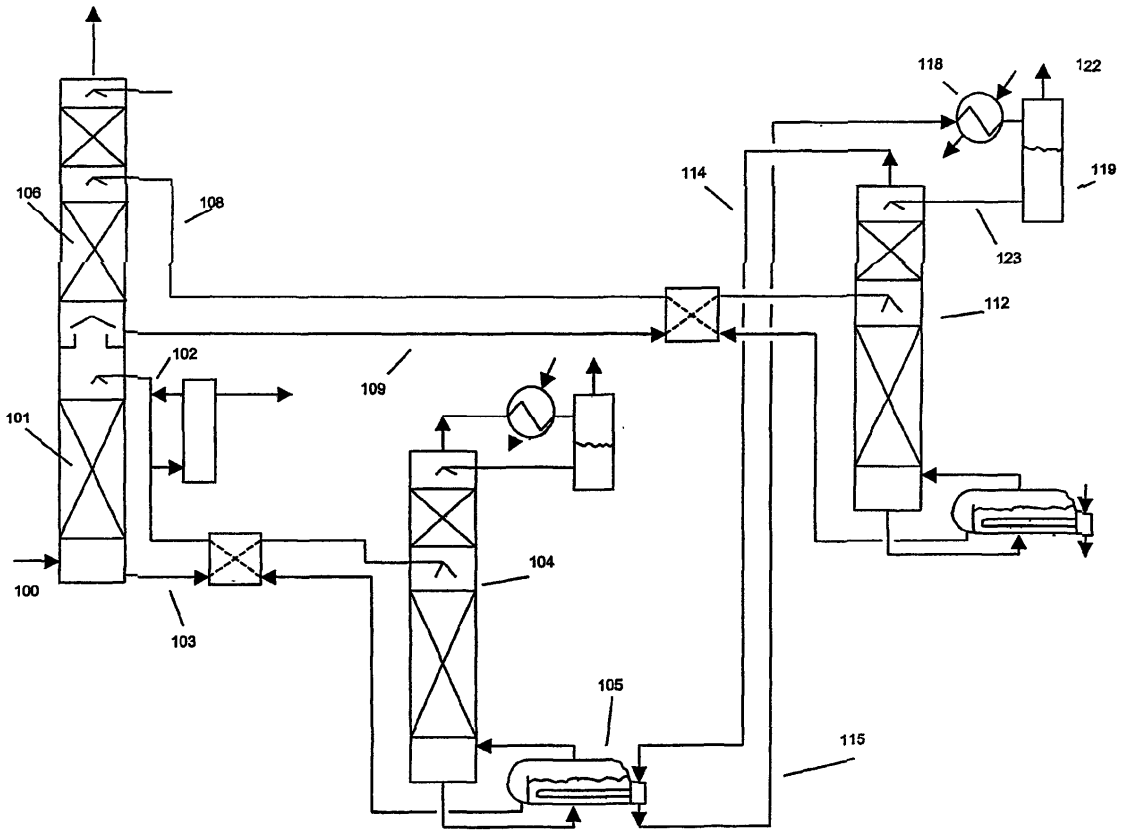
28. Способ по п.27, дополнительно включающий в себя выбор хелата металла из группы, состоящей из железонитрилоуксусной кислоты, железоэтилендиаминтетрауксусной кислоты, железодиэтилентриаминпентауксусной кислоты и их смесей.


5
6
4
2
3
1
7
12
11
9
8
10
28
29
30
32
33
31
27
20
21
23
26
24
25
22

Фиг. 1


58
77
72
73
69
56
71
67
57
70
65
54
75
62
61
63
66
76
55
64
53
60
68
59
50
52
51

Фиг. 2



Фиг. 3

Евразийская патентная организация, ЕАПВ
Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2/6