



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **326645**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.

B01D 53/14 (2006.01)

B01D 53/62 (2006.01)

B01D 53/96 (2006.01)

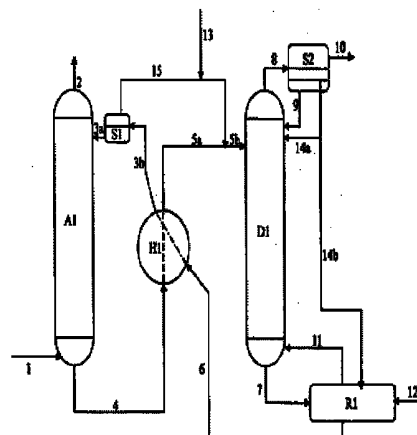
B01D 53/64 (2006.01)

B01D 53/52 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20053148	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr
(22)	Inng.dag	2005.06.28	(85)	Videreføringsdag
(24)	Løpedag	2005.06.28	(30)	Prioritet
(41)	Alm.tilgj	2006.12.29		
(45)	Meddelt	2009.01.26		
(73)	Innehaver	NTNU Technology Transfer AS, SP Andersens vei 5, 7491 TRONDHEIM		
(72)	Oppfinner	Hallvard F Svendsen, Frydenbergveien 20D, 7050 TRONDHEIM Thor Mejdell, Margretes gate 1, 7030 TRONDHEIM Finn Andrew Tobiesen, Schøyens gate 10B, 7030 TRONDHEIM Karl Anders Hoff, Nordslettveien 18, 7038 TRONDHEIM Olav Juliussen, Ole Norgaards vei 32B, 7049 TRONDHEIM		
(74)	Fullmektig	Bryn Aarflot AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO		
(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte og apparatur for å fjerne og gjenvinne sure gasser, CO2 og/eller H2S.		
(56)	Anførte publikasjoner	EP 0139449 A1 GB 484714 A1 NO 317578 B1 Tilleggsgranskningsrapport		
(57)	Sammendrag			

Foreliggende oppfinnelse omhandler en ny fremgangsmåte for å fjerne og gjenvinne sure gasser fra en gassformig blanding i et absorpsjonsanlegg ved å tilsette en organisk syre til en strøm av den rike absorbenten i desorberen for å frigi sur gass ved å forskyve sur gass likevekten mot gassiden, og den organiske syren blir deretter separert fra absorbenten. Med denne metoden blir prosessens energiforbruk vesentlig redusert. Oppfinnelsen omhandler også en apparatur for å utføre denne fremgangsmåten.



Oppfinnelsens område

Det er i dag allmenn enighet om at store utslipp av drivhusgasser, og spesielt CO₂, er én av hovedårsakene til global oppvarming. Absorpsjon er den mest anvendte teknologien for å fjerne CO₂, men storskala rensing av gasser med 5 lave CO₂ partialtrykk er begrenset av økonomiske hensyn. Absorpsjonen av CO₂ og H₂S fra naturgass, prosessgasser og spesielt avgasser fra for eksempel kraftverk basert på fossilt brensel, jern- og stålanlegg, er forbundet med høyt energibehov i forbindelse med regenereringen av absorbenten.

Foreliggende oppfinnelse omhandler dette spesielle problemet siden den 10 introduserer en ny metode og apparatur for å redusere energibehovet for absorbent regenerering ved å tilsette en komponent som forenkler regenereringen, men samtidig har begrenset innvirkning på driften av absorbereren.

Kjent teknologi

15 Den konvensjonelle utformingen av et absorpsjonsanlegg for fjerning av sur gass (f.eks. CO₂ eller H₂S) fra f.eks. avgasser er gitt i figur 1 i forenklet form. Gassen som skal behandles 1 kommer inn i absorberbunnen og stiger opp gjennom absorbereren A1. Den magre absorbenten 3 kommer inn i absorbereren A1 på et sted over kolonnens pakningsmateriale og renner nedover i motstrøm til gassen. God 20 kontakt mellom fasene samt egenskapene til absorbenten medfører at den sure gassen forlater gassfasen og blir absorbert i absorbenten, vanligvis også delvis forårsaket av en eksoterm kjemisk reaksjon i væskefasen. For å begrense absorbenttapene, kan absorbereren utstyres med en vann-vask seksjon i toppen, men dette er irrelevant for oppfinnelsen.

25 Den rensede gassen 2 forlater absorbereren A1 i toppen, mens væsken som nå er rik på sur gass 4, forlater absorbereren A1 i bunnen. Den rike absorbentløsningen 4 blir deretter ført gjennom en varmeveksler H1 hvor den varmes til en temperatur nær den i desorbereren, og deretter føres som strøm 5 til desorbereren D1.

30 I desorbereren reverseres likevektene som gir absorpsjon av den sure gassen, inkludert de kjemiske reaksjonene, ved en økning i temperaturen. Den økede temperaturen blir oppnådd ved å introdusere direkte eller indirekte oppvarming til desorberkokeren R1, strøm 12, som vist i figur 1. Etter reversering av likevekten

og desorpsjon av de sure gassene, forlater absorbenten desorbereren som strøm 7 og som mager absorbent 6 fra kokeren R1 som også genererer dampstrøm 11 til desorbereren. Mager(dvs. mager på sur gass, absorbent 6) passerer gjennom varmeveksleren H1 samtidig som den varmer den rike absorbenten, før den kan
5 avkjøles og føres tilbake til absorbereren A1 som strøm 3. CO₂ fra desorbereren, sammen med vanndamp 8 passerer til en kondensator C1 hvor temperaturen reduseres og vann kondenseres ut og returneres til desorbereren 9. Gassfasen som inneholder hovedsakelig CO₂ 10 er produktet.

Hovedproblemet med å ta denne teknologien i bruk på verdensbasis til
10 f.eks. bulk CO₂-fjerning, er mengden energi som kreves for å regenerere absorbenten i desorbereren. For eksempel vil konvensjonell teknologi, slik som Fluor Econamine prosessen typisk bruke omkring 3850 MJ termisk energi per tonn CO₂ fjernet for absorpsjon av CO₂ fra avgass fra et kullfyrt kraftverk (S. Reddy et al. Proceedings 2nd national conference on Carbon Sequestration, side 1-11,
15 Alexandria USA, Ma 2003). Forbedringer av disse prosessene har blitt gjort, og Fluor Econamine Plus prosessen hevdes å ha et regenererings energibehov på omkring 3250 MJ/tonn CO₂ fjernet (S. Reddy et al. Foredragssamling fra 2nd national conference on Carbon Sequestration, side 1-11, Alexandria USA, Ma 2003). Mitsubishi har også utviklet nye prosesser og deres nye absorbent KS1
20 hevdes å ha et behov på omkring 3250 MJ/tonn CO₂ fjernet (S. Reddy et al. Proceedings 2nd national conference on Carbon Sequestration, side 1-11, Alexandria USA, Ma 2003 og Mimura et al. Energy Convers. Mgmt. 36 (1995), side 397-400 og Chem. Eng. Comm., 170 (1998), side 245-260)).

Disse reduksjonene i energibehov er imidlertid ikke nok til å gjøre absorp-
25 sjon akseptert som en fullgod teknologi for f.eks. CO₂-fjerning fra avgasser. Intet eksakt tall for den nødvendige reduksjonen i regenereringsenergikrav kan gis, men det antas at området 1500-1800 MJ/tonn CO₂ fjernet kunne være akseptabelt.

Det er kjent at organiske syrer kan dannes som nedbrytningsprodukter når
30 aminer anvendes som absorbenter i prosessen. Dette er tilfellet også for de fleste systemer med tilsatte nedbrytningsinhibitorer, siden disse ikke er fullstendig resistente mot oksidering. Når spor av oksygen er til stede, vil aminer, slik som MEA reagere med dette for å danne for eksempel glysin, glykolsyre og oksalsyre.

(Disse forbindelsene kan videre reagere med seg selv for å danne andre nedbrytningsprodukter) (ref: Leci og Goldthorpe; Energy Convers. Mgmt. 33, 5-8, 477-485, 1992). Disse og andre syrer akkumuleres i løsningen og sirkulerer både gjennom absorberen og desorberen. Disse syrene forskyver likevektskurvene for både sur gass absorpsjon og for desorpsjon, men den totale effekten kan være positiv fordi en liten reduksjon i energiforbruket derved kan oppnås. Denne måten å drive anlegget på har den ulempen at syrene, som forskyver likevektskurvene, er tilstedeværende i hele prosessen. De kan derfor ikke forkomme i store konsentrasjoner og en operasjon med gjenvinning av absorbent må gjennomføres på regulær basis for å fjerne disse syrene og andre nedbrytningsprodukter som varmemestabile salter.

Det er kjent at syre kan tilsettes til desorberseksjonen og fjernes fra kretsen ved utfelling (ref: O. Erga, Ind. Eng. Chem. Fundam., 25 (1986), side 692-695) i en prosess for fjerning av SO₂ fra røkgasser. I den prosessen blir den magre løsningen varmet opp og løsemiddelet fordampet. På denne måten kan overmetning av adipinsyre oppnås og utfelling resulterer i en lavere konsentrasjon av syren. Dette forbedrer absorpsjonen.

GB 484714 A1 omhandler en adsorpsjons- desorpsjonsprosess for fjerning av SO₂ fra avgass ved å bruke en bisulfitt-sulfitt løsning. Denne sure løsningen tilføres organiske syrer for å forbedre frigivelse av SO₂.

Beskrivelse av oppfinnelsen

Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer en fremgangsmåte for å fjerne og gjenvinne sure gasser, CO₂ og /eller H₂S, fra en gassformig blanding i et absorpsjonsanlegg hvor den gassformige blandingen passerer gjennom en basisk absorbent i en absorber A1, og hvor den rike absorbenten 4 (dvs. absorbent med sur gass) passerer gjennom en varmeveksler H1, og deretter gjennom en desorber D1, og hvor den sure gassen blir strippet fra den rike absorbenten ved at organisk(e) syre(r) 13 tilsettes til en rik absorbentstrømmen 4, 5a, i eller før desorberen, for å forbedre frigivelsen av sur gass ved å forskyve gass/væske likevektene mot gass-siden, og hvor de(n) organiske syren(e) deretter separeres fra den magre absorbenten som en separat flytende fase, ved ekstraksjon i et organisk løsemiddel før den magre absorbenten 6 returneres til absorberen.

Med denne metoden blir prosessens energiforbruk vesentlig redusert. Den organiske syren kan være en naftensyre, en C₁-C₁₈ karboksylsyre eller en blanding derav. Den organiske syren er slik at den i en blanding med mager absorbent (dvs. absorbent etter stripping av den sure gassen) vil danne to separate faser etter frigivelse av den sure gassen, én rik på organisk syre 14 a,b, c og en annen rik på absorbent og vann 9, og de to fasene separeres S2. Separasjonen kan oppnås ved f.eks. avkjøling av rent amin eller ved anvendelse av et organisk løsemiddel for delvis oppløsning av den organiske syren. Den magre absorbenten tilsatt til absorbereren vil derved ha lavt innhold av organisk syre.

De(n) tilsatte organiske syren(e) kan binde og fjerne tungmetaller fra løsningen.

Et annet aspekt ved foreliggende oppfinnelse er en apparatur for å utføre metoden ifølge ethvert av kravene 1 til 5, som omfatter en absorber (A1), en varmeveksler (H1), en desorber (D1) og en fraksjoneringskoker (R1) hvor minst én tilførsel av organisk syre 5b, 13, 14a (fig. 2) plassert før desorbereren D1 eller før krysstrømsvarmeveksleren H1 og en separator/kondensator S1 plassert i en resirkuleringsstrøm mellom varmeveksleren H1 og absorbereren A1 for å separere den organiske syren 15 fra den magre absorbenten 3b.

En separator S2 på toppen av desorbereren kan inkluderes for å separere de tre fasene, og likeledes rørledninger for resirkulering av den organiske rike fasen og en fase rik på vann og absorbent.

Videre omfatter foreliggende oppfinnelse apparatur med resirkuleringsrørledninger 14a, 14b og 14c for den organiske syren og en separator S3 for organisk løsemiddel plassert etter krysstrømsvarmeveksleren med et returrør 16 for løsemiddel til den magre aminstrømmen 6.

Beskrivelse av figurene

Figur 1 viser et konvensjonelt absorpsjonsanlegg for CO₂-fjerning. I figur 2 er det vist et eksempel på et typisk flytskjema for et CO₂-fjerningsanlegg som opererer i henhold til den nye oppfinnelsen. Figur 3 viser et alternativ til konfigurasjonen i figur 2 hvor løsningen som inneholder organisk syre returneres til den rike og magre aminløsningen før krysstrømsvarmeveksleren. Figur 4 viser effekten av delvis nøytralisasjon på partialtrykket av CO₂ over en MEA løsning ved 120°C.

Figur 5 er en alternativ konfigurasjon hvor den organiske syren tilsettes sammen med et organisk løsemiddel og hvor det organiske løsemiddel separeres fra den rike aminstrømmen før den entrer desorbereren og returneres til den magre aminstrømmen før krysstrømsvarmeveksleren. Figur 6 viser tilfellet med fjerning av tungmetall, f.eks. kvikksølv, fra gasstrømmen som skal behandles ved ekstraksjon til væskefasen som inneholder organisk syre, og den etterfølgende fjerningen av metallet i en separat vasking av en avtapning fra absorpsjonsprosessen.

Detaljert beskrivelse av oppfinnelsen

Foreliggende oppfinnelse omhandler hvordan en skal forandre likevektsskurver for desorpsjon i desorbereren, uten å påvirke i stor grad, likevektsskurvene i absorbereren.

Basis for oppfinnelsen er å tilsette en delvis eller fullstendig oppløselig bestanddel, foretrukket en organisk syre, f.eks. en naftensyre eller en karboksylsyre til den rike aminstrømmen ved posisjoner eksemplifisert i figurene 2 og 3 ved strøm 13 som er like før rikt amin innløpet til desorber eller like før innløpet til rikt amin krysstrømsvarmeveksleren H1. Disse posisjonene er bare eksempler og ikke-begrensede. Syren(e) kan tilsettes i ren form eller som en blanding av et organisk løsemiddel og de(n) organiske syren(e). Syren(e) skal ha den egenskapen at de er økende løselige i den vandige absorbentløsningen med økende temperatur. Derfor er det en høy løselighet av syren i desorbereren.

Tilsetning av syre til absorbentene, som er basiske, vil nøytralisere absorbenten og forskyve sur gass likevekten mot gassiden. Dette vil øke partialtrykket av den sure gassen i desorbereren D1 sammenlignet med den opprinnelige prosessen. Endringen av partialtrykk vil avhenge av mengden organisk syre som er oppløst i den vandige absorbenten, og av den tilsatte mengden. Et eksempel på virkningen av delvis nøytralisasjon på likevektsskurvene er gitt i figur 4. En økning i partialtrykket av CO₂ vil lette desorpsjonen og gjøre den mindre energikrevende. Et eksempel er gitt i tabell 1 som er et resultat av en simulering. Her brukes CO₂-absorpsjon til absorbenten MEA (monoetanolamin) som et eksempel. Absorbenten nøytraliseres i forskjellige grad av en organisk syre og dette vil endre kravet til energi signifikant. En kan se at en 25% nøytralisering reduserer kravet til energimengde for CO₂-absorpsjon fra den normale størrelsen 3890 MJ/tonn CO₂

til mindre enn 2000 MJ/tonn CO₂. En ytterligere økning av nøytralisasjonsgraden reduserer energikravet ytterligere, og ved 32% nøytralisasjon er energimengden godt under 1500 MJ/tonn CO₂.

Tabell 1.

Nøytralisert fraksjon av absorbent	Energikrav (MJ/tonn CO ₂)	Absorbent mager ladning mol CO ₂ /mol abs.	Absorbent rik ladning mol CO ₂ /mol abs
0,0	3890	0,2000	0,457
0,05	3440	0,2100	0,457
0,07	3200	0,2160	0,457
0,09	2990	0,2310	0,457
0,17	2480	0,2400	0,457
0,25	1950	0,2666	0,457
0,32	1440	0,2960	0,457

5

Tilsetningen av organisk(e) syre(r) til desorberer vil, hvis de(n) ikke fjernes før retur av den rene absorbentløsningen til absorberer, ha en ugunstig effekt på absorpsjonskapasiteten.

Den andre delen av oppfinnelsen omhandler derfor fremgangsmåten for å
 10 fjerne syre fra den rene absorbentløsningen. Dette oppnås ved å velge egenskaperne til den tilsatte organiske syren slik at når den rene absorbentløsningen avkjøles, som i krysstrømsvarmeveksleren H1, så danner blandingen to faser. Én fase vil være rik på absorbent og vann og inneholde noe gjenværende organisk syre, mens den andre fasen vil være rik på organisk syre og inneholde noe
 15 absorbent og vann. Som vist i figur 3, separeres en syrerik fase 15 i en konvensjonell separator S1 og fjernes fra den absorbentrike fasen 3b. S1 er plassert på den magre aminstrømmen 3b-3a og kan være en separator eller en kombinert kjøler og separator. Den absorbentrike fasen 3a passerer så til absorberer A1. Fasen rik på organisk syre 15 kan returneres ved en rekke steder,
 20 foretrukket inn i den varme rike absorbentstrømmen 5a før den entrer desorberer D1, som vist i figur 2, eller til den rike absorbentstrømmen 4 før den entrer krysstrømsvarmeveksleren H1, som vist i figur 3. Sistnevnte kan ha den tilleggsfordelen at mer varme kan overføres i krysstrømsvarmeveksleren.

En del av den organiske syren vil, avhengig av dens flyktighet, fordampe i desorbereren og strømme med CO₂, vann og absorbent 8 til desorberens kondensator S2 og kjøles og kondenseres der. I kondensatoren S2 vil tre faser dannes. Gassfasen 10 vil inneholde hovedsakelig CO₂ og er produktet. Væsken vil danne to faser hvor én vil være rik på organisk syre 14 og den andre rik på vann og absorbent 9. Fasen rik på organisk syre vil returneres, som et ikke-begrensende eksempel, til desorbertoppen 14a eller kokeren 14b, som vist i figur 2, eller som strøm 14c til den rike absorbentstrømmen 4 som vist i figur 3. En kombinasjon av disse kan også anvendes.

Proessen vil fungere med organiske basiske komponenter, f.eks. aminer, anvendt som absorbenter, men like godt med uorganiske absorbenter slik som karbonater. Den vil også fungere i blandede systemer basert både på fysiske og kjemiske absorbenter.

Som eksempler på organiske syrer kan det gis karboksylsyrer i området C₁-C₁₈. I disse er det også inkludert naftensyrene i det samme karbonområdet. Også blandinger av karboksylsyrer kan anvendes, f.eks. den kommersielt tilgjengelige blandingen Versatic 911.

Hvis karboksylsyren anvendes i blanding med et organisk løsemiddel, som vist i figur 5, kan det være at blandingen ikke er fullstendig løselig i absorbentløsningen ved desorber D1 temperaturen. I dette tilfellet vil en alternativ driftsmåte være å legge til en separator S3 på den rike aminstrømmen 5a-5b og å separere av det organiske løsemiddelet med dets innhold av karboksylsyre. Derved unngås tilstedeværelsen av to væskefaser i desorbereren. Det organiske løsemiddel med noe organisk syre 16 vil returneres til den magre aminstrømmen 6 før krysstrømsvarmeveksleren H1.

Et annet aspekt ved den foreliggende oppfinnelse er at karboksylsyrer og naftensyrer har evnen til å binde seg til og fjerne tungmetaller fra løsningen og derved fra gassen. Tungmetaller, og spesielt kvikksølv (Hg) er en svært farlig forurensning fra kullfyrte kraftverk. Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen har tilleggspotensialet til å fjerne dette kvikksølvet. Dette aspektet er vist i figur 6. Her blir avtapningsstrømmer 17 og/eller 18 av fasene som er rike på organisk syre, tatt ut og vasket med en uorganisk syre/vann løsning¹⁹. Kvikksølvet, og andre tungmetaller som ekstraheres ut av den organiske syren, vil overføres til den

vanlige løsningen og håndteres separat 20. De rensede avtapningsstrømmene 21 og 22 returneres til den magre aminstrømmen, enten til strøm 6 eller 3a eller 3b.

Patentkrav

1. Fremgangsmåte for å fjerne og gjenvinne sure gasser, CO₂ og /eller H₂S fra en gassformig blanding i et absorpsjonsanlegg, hvor den gassformige blandingen passerer gjennom en basisk absorbent i en absorber (A1), og hvor den rike
5 absorbenten (4) (dvs. absorbent med sur gass) passerer gjennom en varmeveksler (H1) og deretter gjennom en desorber (D1) hvor den sure gassen blir strippet av fra den rike absorbenten,
karakterisert ved at organisk(e) syre(r) (13) tilsettes til en rik absorbentstrøm (4, 5a) i eller før desorberen for å forbedre frigivelsen av sur gass ved å
10 forskyve gass/væske likevektene mot gassiden, og hvor de(n) organiske syren(e) deretter separeres fra den magre absorbenten som en separat flytende fase, ved ekstraksjon i et organisk løsemiddel, før den magre absorbenten (6) returneres til absorberen.
- 15 2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvori den organiske syren (13) er en naftensyre eller en C₁-C₁₈ karboksylsyre eller en blanding derav.
3. Fremgangsmåte ifølge ethvert av kravene 1-2, hvori den organiske syren er slik at en blanding derav med mager absorbent (dvs. absorbent etter stripping av
20 den sure gassen) vil danne to separate faser etter frigivelse av den sure gassen, én rik på organisk syre (14a, b, c) og en annen rik på absorbent og vann (9), og de to fasene separeres (S2).
4. Fremgangsmåte ifølge ethvert av kravene 1-3, hvori et organisk løsemiddel
25 anvendes for delvis oppløsning av den organiske syren og hvor det organiske løsemiddel (16) separeres fra den rike absorbentstrømmen ved ekstraksjon (S3) før desorberen (D1) og returneres til den magre absorbentstrømmen (6).
5. Fremgangsmåte ifølge ethvert av kravene 1-4, hvori en del av den orga-
30 niske syren fordampet i desorberen (D1) separeres i en kondensator (S2) hvor tre faser vil dannes.

6. Fremgangsmåte ifølge ethvert av kravene 1-4, hvori den organiske syren anvendes for å binde og fjerne tungmetaller fra løsningen.

7. Apparat for å utføre fremgangsmåten ifølge ethvert av kravene 1-5, som
5 omfatter en absorber (A1), en varmeveksler (H1), en desorber (D1) og en fraksjo-
neringskoker (R1),

karakterisert ved minst én tilførsel av organisk syre (5b, 13, 14a) plas-
sert før desorberen eller før krysstrømsvarmeveksleren og en

separator/kondensator (S1) plassert i en resirkuleringsstrøm mellom

10 varmeveksleren og absorberen for å separere den organiske syren (15) fra den
magre absorbenten (3b).

8. Apparat ifølge krav 7, hvori en desorber toppseparator (S2) inkluderes for
å separere de tre dannede fasene, og rørledninger for resirkulering av fasen rik på
15 organisk syre (14a, 14b, 14c) og en fase rik på vann og absorbent er installert (9).

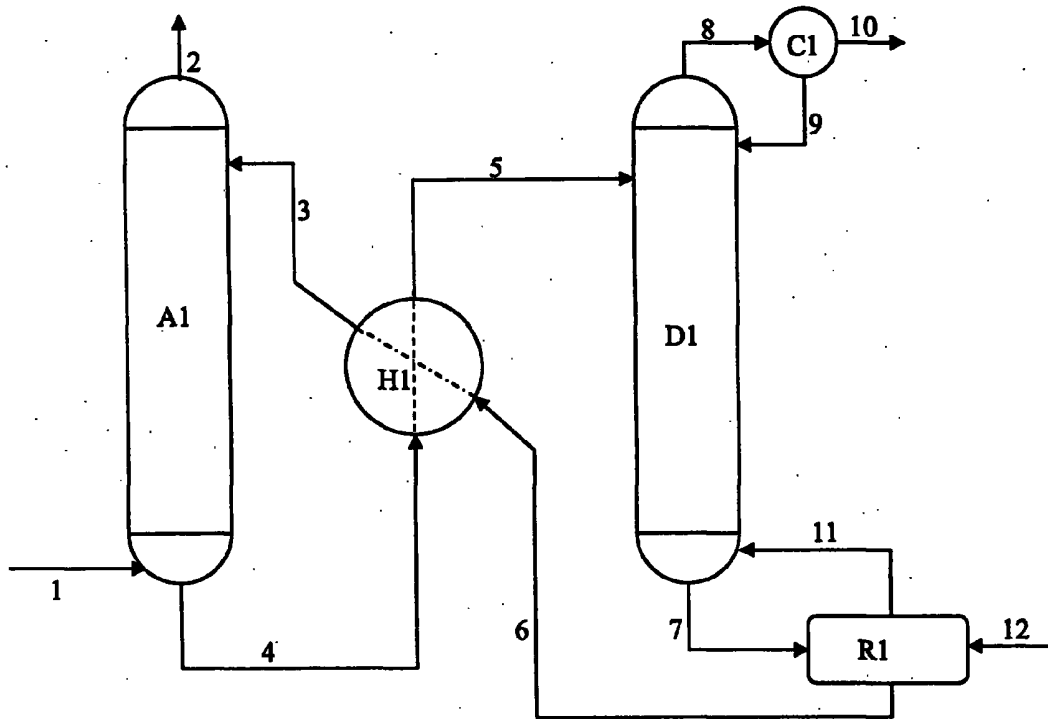
9. Apparat ifølge krav 7 eller 8, hvori den organiske syren (13) tilføres og
blandes med den organiske syren (15) fra separatorens (S1) like før innløpet til rik
absorbent krysstrømsvarmeveksleren (H1).

20

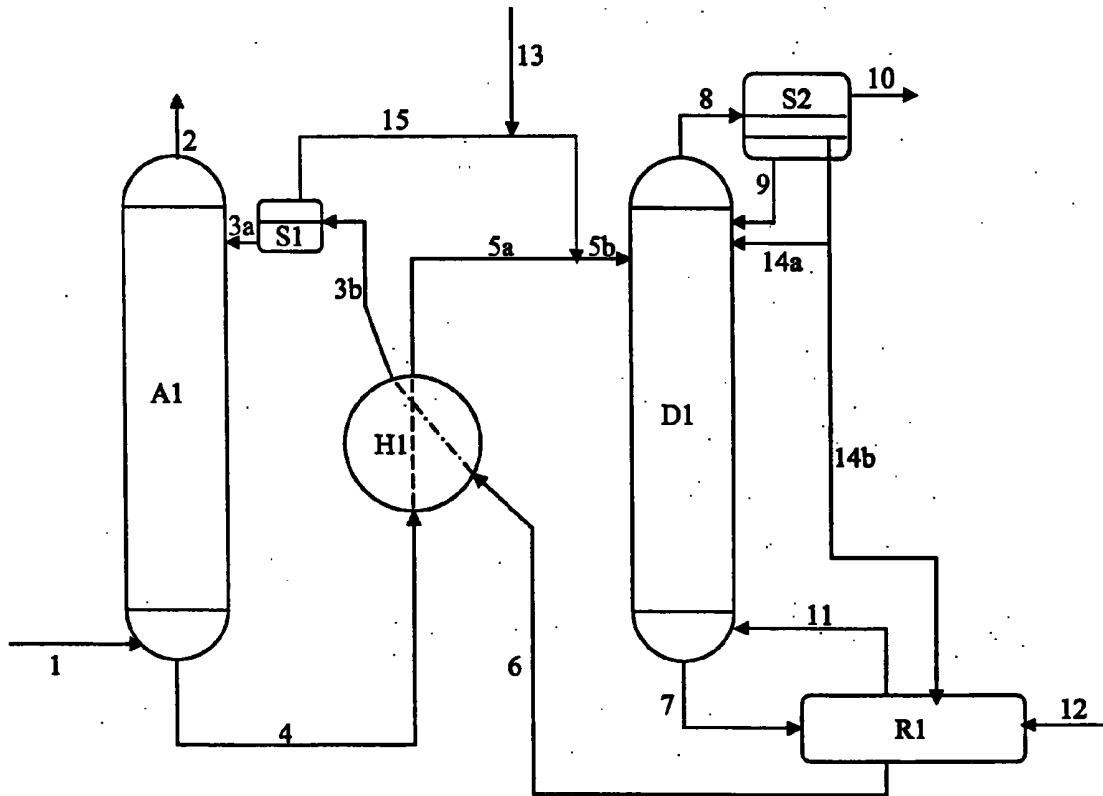
10. Apparat ifølge ethvert av kravene 7-9, hvori en separator (S3) plasseres
mellom varmeveksleren (H1) og desorber (D1) innløpet for å separere en andre
væskefase omfattende organisk løsemiddel med noe organisk syre som skal
returneres til den magre absorbenten (6) før varmeveksleren.

25

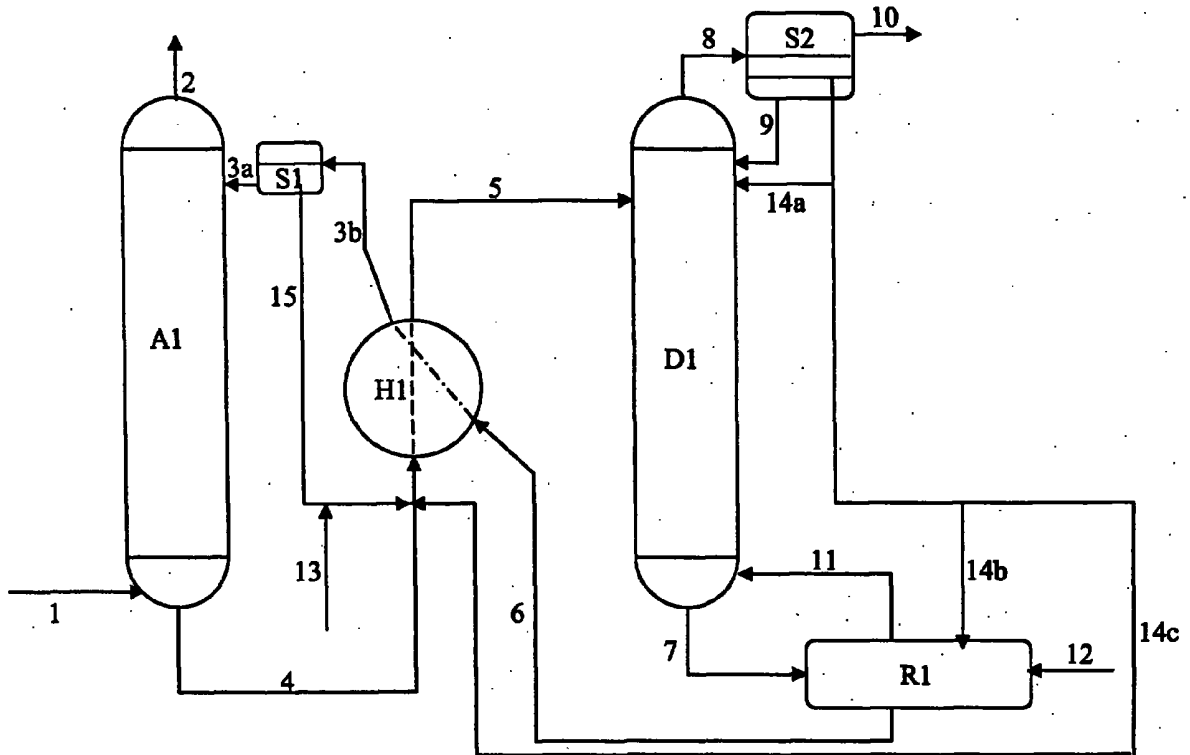
11. Apparat ifølge ethvert av kravene 7-10, hvori en syrevaskanordning
(AW1) for fjerning av tungmetall fra den organiske syrefasen er plassert slik at
metallholdig organisk syre kan fjernes, vaskes og returneres.



Figur 1



Figur 2



Figur 3

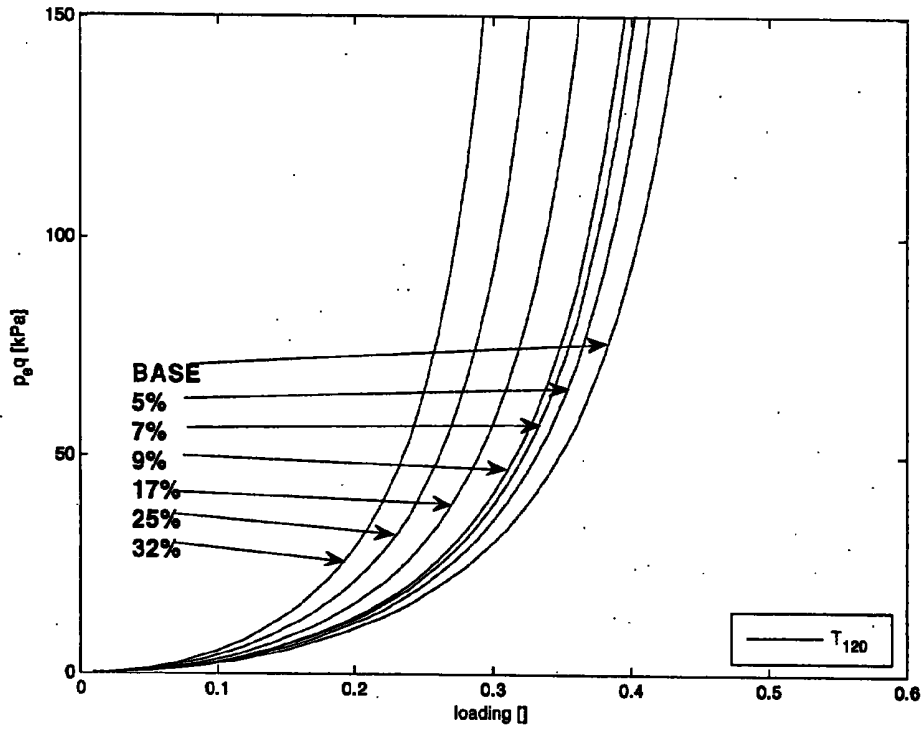
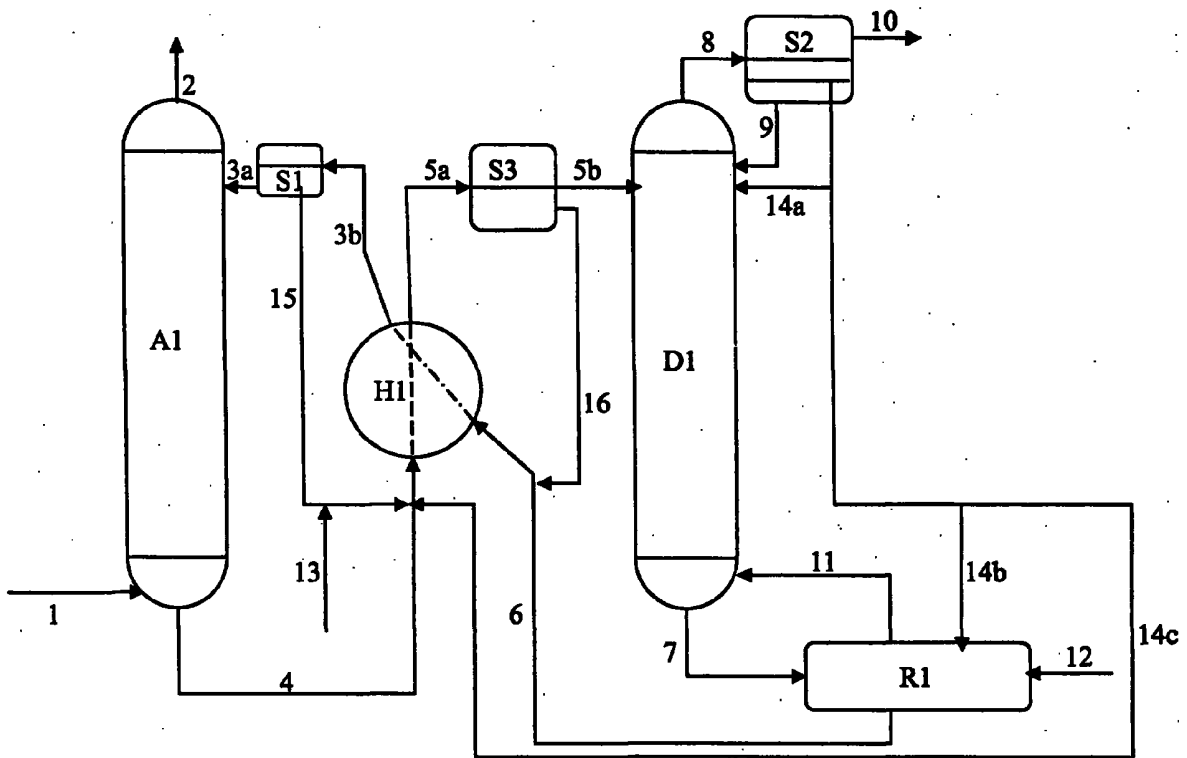
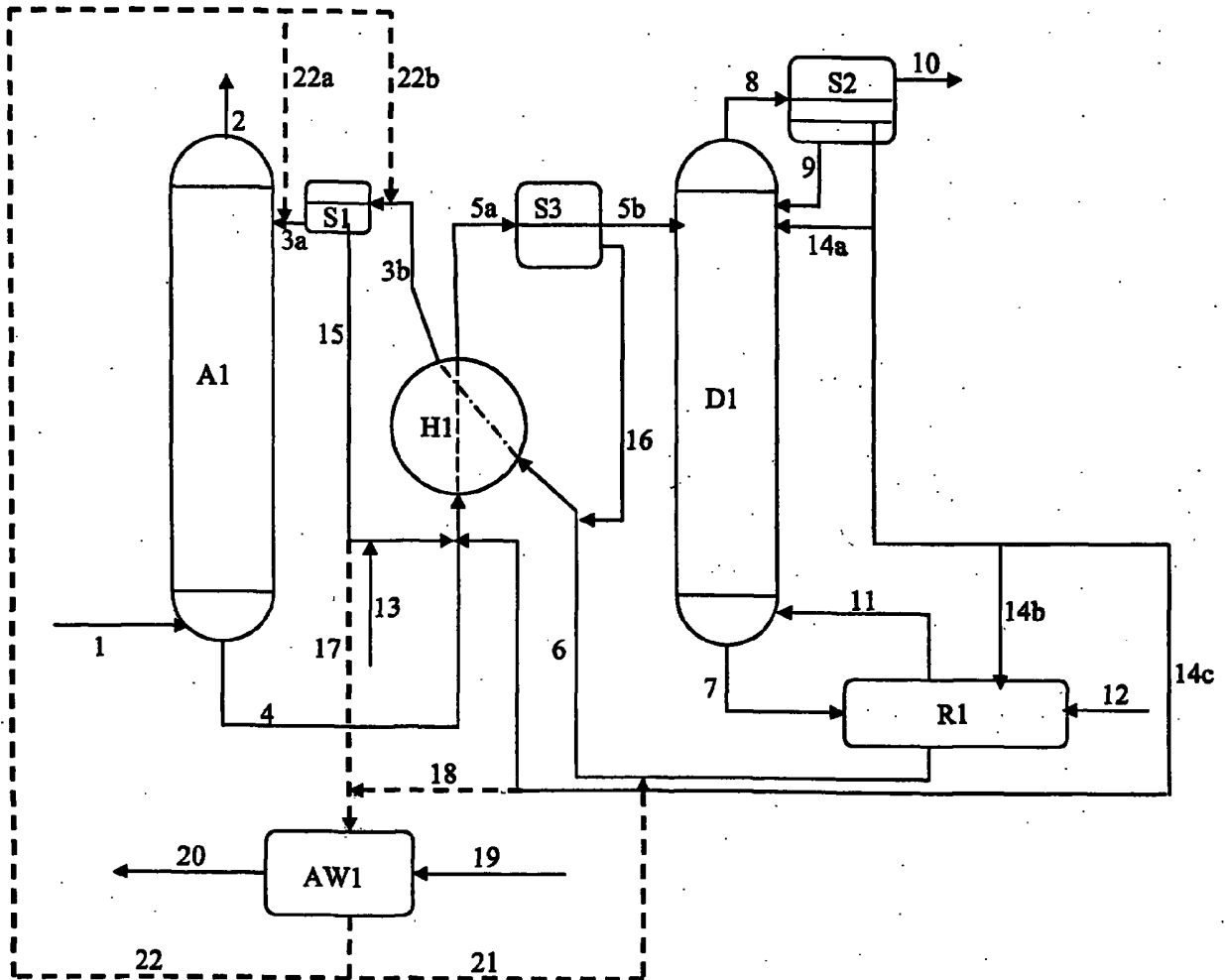


Figure 4



Figur 5



Figur 6