



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 27. XI. 1964 (P 106 408)

Pierwszeństwo: 04. XII. 1963 Stany
Zjednoczone
Ameryki

Opublikowano: 10. XII. 1969

Kl. 12 e, 3/03

MKP B 01 d

53/14

UKD

Twórca wynalazku: inż. Homer Edwin Benson

Współwłaściciele patentu: Homer Edwin Benson, Joseph Herman Field,
William Madigan Epes, Malvern (Stany Zjed-
noczone Ameryki)

Sposób usuwania dwutlenku węgla z mieszanin gazowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania dwutlenku węgla z mieszanin gazowych.

W wielu procesach przemysłowych konieczne jest usuwanie w wielkich ilościach dwutlenku węgla z mieszanin gazowych. Konieczność taka zachodzi na przykład przy wytwarzaniu gazu opałowego sztucznego, przy wytwarzaniu mieszanin gazowych dwutlenek węgla — wodór do syntezy Fischer — Tropsha, do syntezy Oxo, lub do syntezy metanolu, albo przy wytwarzaniu wodoru do syntezy amoniaku lub do reakcji uwodornienia.

Surowy gaz zawiera w dużych ilościach, zwykle w zakresie od 15 do 35% dwutlenku węgla, który przed dalszym użyciem gazu należy usunąć. Podobnie również naturalny gaz ziemny z wielu złóż zawiera duże ilości dwutlenku węgla, zazwyczaj w granicach od 10 do 75%, który należy usunąć co najmniej częściowo aby gaz nadawał się do praktycznego użytku.

W pewnych przypadkach na przykład przy wytwarzaniu wodoru do syntezy amoniaku, stężenie dwutlenku węgla należy obniżyć do bardzo niskich wartości — rzędu kilku dziesięciotysięcznych części procenta — przed dostarczeniem wodoru do działu syntezy. Najbardziej ekonomicznie można tego dokonać w procesie dwustopniowym, w którym w pierwszym stopniu usuwa się główną ilość dwutlenku węgla, podczas gdy w drugim stopniu przeprowadza się dokładne oczyszczenie, w celu usu-

2

nięcia pozostałych drobnych ilości aż do kilku dziesięciotysięcznych części procenta.

Szeroko obecnie stosowana metoda usuwania głównej ilości dwutlenku węgla polega na wymywaniu gazu zawierającego dwutlenek roztworami węglanu potasowego. Proces tego rodzaju charakteryzuje się wysokimi współczynnikami sprawności cieplnej i niskimi kosztami produkcyjnymi. Obejmuje on etap absorpcji, w którym surowy gaz pod ciśnieniem wyższym od 1 at poddaje się kontaktowi z wodnym roztworem węglanu potasowego, w celu absorpcji CO₂ oraz etap regeneracji, w którym zaabsorbowany dwutlenek węgla desorbuje się z roztworu pod ciśnieniem w zasadzie atmosferycznym, przy czym w obu etapach pracuje się w temperaturze wrzenia roztworu pod ciśnieniem atmosferycznym lub w temperaturze zbliżonej do tej temperatury.

Ponieważ zasadniczo proces ten jest izotermiczny, roztworu nie poddaje się ogrzewaniu i kolejno chłodzeniu pomiędzy obu etapami, dzięki czemu uzyskuje się znaczne oszczędności ciepła. Dalszymi zaletami tego procesu są: wyeliminowanie wymiennicy ciepła, zmniejszenie lub eliminacja chłodnic i niezbędnej wody chłodzącej, zmniejszenie rozmiarów urządzeń do ponownego odparowania skroplin w wieżach do odpędzania parą wodną, ponieważ można stosować parę ostrą w zwiększonych ilościach nie powodując przy tym nadmierne go rozcieńczenia roztworu wymywającego.

Ten izotermiczny proces, nazywany często gorącym procesem potasowo-węglanowym, z powodu tej specyficznej cechy, że operację wymywania przeprowadza się w temperaturze wrzenia roztworu pod ciśnieniem atmosferycznym lub w temperaturze zbliżonej, jest szczegółowo przedstawiony w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki Nr 2 886 405 z dnia 12 maja 1959 r.

Aczkoiwick powyższy proces izotermiczny jest szczególnie odpowiedni i ekonomiczny przy usuwaniu głównej ilości dwutlenku węgla z mieszanin gazowych zawierających stosunkowo duże ilości tego zanieczyszczenia, aż do otrzymania gazu zawierającego w normalnych warunkach produkcyjnych resztkowy dwutlenek węgla zwykle w ilości rzędu 1 do 2% objętościowych, to jednakże obecnie odczuwa się coraz bardziej potrzebę procesów, w których można by w sposób ekonomiczny w jednym etapie obniżyć zawartość dwutlenku węgla do niższego poziomu, na przykład rzędu 0,1 do 0,5% objętościowo.

W przypadku ekonomicznego obniżenia stężenia dwutlenku węgla w oczyszczonym gazie do rzędu na przykład 0,1% z jednoczesnym usunięciem głównej ilości CO₂, można by uzyskać znaczne oszczędności w następnym etapie ultra-dokładnego ostatecznego oczyszczania, w którym zawartość CO₂ obniża się do poziomu kilku dziesięciotysięcznych procenta.

W celu uzyskania tak niskich stężeń końcowych CO₂, należy w zwykle stosowanych zakresach ciśnienia w absorberze na przykład od 14 do 42,3 at obniżyć ciśnienie cząstkowe w oczyszczonym gazie do poniżej 0,2 at, a często nawet poniżej 0,07 at. Na przykład ciśnienie cząstkowe CO₂ w oczyszczonym gazie zawierającym 0,1% CO₂ i znajdującym się pod ciśnieniem ogólnym 21,2 at, wynosi 0,02 at.

W przypadku stosowania gorącego roztworu wymywającego, trudności przy obniżaniu końcowego stężenia CO₂ do tego poziomu znacznie wzrastają przez to, że przeciwcisnienie CO₂ nad gorącym roztworem, zwłaszcza w temperaturze wrzenia roztworu pod ciśnieniem atmosferycznym jest znacznie wyższe niż przeciwcisnienie CO₂ nad roztworem chłodniejszym. Końcowe stężenie dwutlenku węgla osiągnięte w jakiegokolwiek danej temperaturze jest oczywiście określone przez równowagowe cząstkowe ciśnienie dwutlenku węgla nad zregenerowanym roztworem podawanym do szczytu absorbera.

Cząstkowe ciśnienie CO₂ w gazie odpływającym u szczytu absorbera nie może być więc mniejsze niż równowagowe ciśnienie cząstkowe nad zregenerowanym roztworem w temperaturze i przy składzie roztworu u szczytu wieży. W praktyce pomiędzy tymi obydwojma ciśnieniami cząstkowymi musi istnieć wyraźna różnica, w celu wytworzenia nieodzownej siły napędowej umożliwiającej proces absorpcji w kolumnie o niezbyt dużych wymiarach.

Równowagowe ciśnienie cząstkowe CO₂ nad zregenerowanym roztworem zależy z kolei od tego jak dokładna była jego regeneracja, to jest do jakiego stopnia została obniżona w nim zawartość kwaśnego węglanu potasowego w roztworze przez

odpędzanie parą w kolumnie regeneracyjnej. Im dokładniej roztwór zostanie zregenerowany, tym niższa jest w nim zawartość CO₂ (i odpowiednio — tym niższa zawartość kwaśnego węglanu potasowego) oraz tym niższe równowagowe ciśnienie cząstkowe CO₂ nad roztworem.

Chociaż zawartość CO₂ (i odpowiednio — kwaśnego węglanu potasowego) nad zregenerowanym roztworem teoretycznie można obniżyć do dowolnie niskiej wartości, stosując długotrwałe odpędzanie parą w ściśle określonych warunkach i w ten sposób uzyskać dowolną żadaną czystość gazu wylotowego, to jednak ilość pary odpędzającej potrzebna dla wytworzenia roztworów o tak wysokim stopniu regeneracji rośnie bardzo szybko stając się wkrótce zbyt dużą, ponieważ w miarę obniżania się zawartości kwaśnego węglanu potasowego odpędzanie dwutlenku węgla z roztworem staje się stopniowo trudniejsze.

Wiadomo, że można absorbować dwutlenek węgla za pomocą wodnych roztworów etanoloaminy. Jednakże nie jest możliwe przeprowadzenie absorpcji dwutlenku węgla za pomocą roztworów etanoloaminy przy wyższych temperaturach, zbliżonych, do temperatury wrzenia roztworów, ponieważ przeciwcisnienie dwutlenku węgla w roztworach etanoloaminy jest tak wysokie, że nie pozwala zaabsorbować dwutlenku węgla aż do bardzo niskiej, resztkowej jego zawartości.

W przypadku zatem, gdy pożądané jest uzyskanie gazu o wyższym stopniu oczyszczenia od dwutlenku węgla, konieczne jest stosowanie chłodnych roztworów etanoloaminy. Jednakże oznacza to konieczność podgrzewania tego roztworu w czasie trwania etapu regeneracji dla wyparcia z niego dwutlenku węgla, po czym powtórnego chłodzenia. Ciągłe ogrzewanie i chłodzenie roztworu między etapami absorpcji i regeneracji zwiększa ilość zużywanej energii cieplnej w porównaniu do izotermicznego procesu absorpcji za pomocą gorącego węglanu.

Celem wynalazku jest stworzenie takiego sposobu absorpcji dwutlenku węgla z mieszanin gazowych, aby przy stosowaniu izotermicznego procesu absorpcji uzyskiwać w jednym etapie bardzo znaczne obniżenie resztkowego ciśnienia cząstkowego dwutlenku węgla, poniżej 0,1 at, korzystnie do granic 0,05 at.

Wynalazek opiera się na stwierdzeniu, że dodatek małych ilości etanoloaminy, zwłaszcza dwuetanoloaminy, do roztworu węglanu potasowego stosowanego w opisanym wyżej cyklicznym izotermicznym procesie wymywania, zmniejsza całkowite zapotrzebowanie ciepła w procesie tak, że cząstkowe ciśnienie dwutlenku węgla w oczyszczonym gazie zostaje zmniejszone do poniżej 0,1 at.

W sposobie według wynalazku konieczne są tylko małe ilości etanoloaminy mieszczące się w zakresie od około 0,3 do około 10% wagowo w stosunku do roztworu, najkorzystniej od 1 do około 6% wagowo. Najbardziej odpowiednia jest dwuetanoloamina HN(CH₂CH₂OH)₂ zarówno z powodu ceny, stosunkowo małej lotności, jak i efektywności. Jednak, w razie potrzeby można również stosować monoetanoloaminę H₂NCH₂CH₂OH lub trójetanoloaminę

$N(CH_2CH_2OH)_3$, albo mieszaniny dowolnych dwu lub wszystkich trzech wymienionych etanoloamin.

Dodatek etanoloaminy aktywuje roztwór w sposób którego mechanizm nie jest dotychczas w pełni poznany, czyniąc go zdolnym — bez konieczności dokładnej regeneracji — do pochłaniania dalszych ilości CO_2 , nawet przy niskich resztkowych ciśnieniach cząstkowych CO_2 .

Korzystne efekty uzyskane przez użycie w sobie według wynalazku dodatku etanoloaminy przy wymywaniu CO_2 do tak niskiego zakresu końcowej zawartości w oczyszczonym gazie, są zupełnie nieoczekiwane. Ulepszeń tych nie można uzasadniać jedynie wzrostem szybkości absorpcji na skutek obecności dodatku etanoloaminy (co umożliwiłoby dokładniejsze zbliżenie się do równowagowego stężenia CO_2), lecz raczej są one rezultatem istotnego obniżenia stężenia CO_2 nad roztworem w stanie równowagi, co umożliwia większe obniżenie resztkowego stężenia CO_2 przy danej zawartości kwaśnego węglanu potasowego w roztworze zregenerowanym.

W wielu przypadkach stwierdzono, że w obecności dodatku etanoloaminy ciśnienie cząstkowe dwutlenku węgla w oczyszczonym gazie jest znacznie mniejsze od ciśnienia cząstkowego CO_2 w stanie równowagi z nieaktywowanym roztworem o takiej samej zawartości kwaśnego węglanu potasowego. Może to wynikać tylko z obniżenia równowagowego ciśnienia cząstkowego CO_2 . To korzystne przesunięcie równowagi spowodowane dodatkiem etanoloaminy znajduje się w sprzeczności ze wszystkimi oczekiwaniami, bowiem równowagowe ciśnienie cząstkowe CO_2 nad roztworami czystej etanoloaminy w stosowanych w praktyce wysokich temperaturach absorpcji są większe nawet niż nad roztworami kwaśnego węglanu potasowego o takiej samej zawartości CO_2 . Zgodnie z tym, po dodaniu etanoloaminy należałoby oczekiwać raczej podwyższenia a nie obniżenia równowagowego cząstkowego ciśnienia CO_2 .

Wpływ dodatku etanoloaminy jest zaskakujący i nieoczekiwany z wielu względów. Po pierwsze chociaż uzyskuje się tylko nieznaczne i stosunkowo stałe polepszenie sprawności cieplnej przy wymywaniu CO_2 do cząstkowego ciśnienia około 0,1 at w oczyszczonym gazie, to przy wymywaniu do wartości niższych polepszenie sprawności cieplnej jest znacznie większe i gwałtownie wzrasta w miarę jak cząstkowe ciśnienie CO_2 maleje do coraz niższego poziomu. Po drugie, okazuje się, że dodanie etanoloaminy przesuwa równowagowe ciśnienie cząstkowe nad roztworem węglanu potasowego i kwaśnego węglanu potasowego wbrew faktowi, że w wysokich temperaturach, stosowanych w sposobie według wynalazku czysta etanoloamina ma mniej korzystną równowagę niż układ węglan potasowy — kwaśny węglan potasowy.

Sposób według wynalazku jest bardziej szczegółowo przedstawiony w przykładach wykonania oraz na załączonych rysunkach, na których fig. 1 przedstawia schemat jednego z korzystnych wariantów stosowania sposobu według wynalazku, fig. 2 przedstawia wykres wpływu dodania małych ilości dwuetanoloaminy do roztworu węglanu po-

tasowego na zużycie pary, przy różnych ciśnieniach cząstkowych CO_2 w gazie oczyszczonym a fig. 3 przedstawia wykres różnicy pomiędzy zużyciem pary przez roztwór aktywowany i przez roztwór nieaktywowany, w zależności od końcowego stężenia dwutlenku węgla w oczyszczonym gazie.

W schemacie na fig. 1 surowy gaz zawierający dwutlenek węgla doprowadza się przewodem 1 na spód kolumny absorpcyjnej 2. Kolumnę 2 zasila się wodnym roztworem węglanu potasowego o doprowadzanym do szczytu kolumny przewodem 3.

Kolumna 2 może być odpowiednim skrubierem przeciuprądowym dowolnego typu, w którym uzyskuje się bezpośredni kontakt pomiędzy roztworem wymywającym i oczyszczanym gazem. Kolumna 2 jest wyposażona w sekcję „P”, która zawiera środki stwarzające taki bezpośredni kontakt, na przykład wypełnienie, jak pierścienie Raschiga lub siodełka Berla, albo kształtki innego typu wytwarzające dużą powierzchnię cieczy w stosunku do strumienia gazu płynącego w górę poprzez materiał wypełniający to jest w przeciwnym kierunku do spływającego roztworu wymywającego. W sekcji „P” można również stosować półki wyposażone w dzwony lub dowolne inne środki zapewniające dokładne zetknięcie gazu z cieczą.

Kolumna absorpcyjna 2 pracuje pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego: co najmniej około 3,5 at najkorzystniej zaś ponad 7 at ciśnienia całkowitego. Aby proces przebiegał sprawnie ciśnienie cząstkowe dwutlenku węgla na spodzie wieży powinno wynosić co najmniej 1,05 at, a korzystnie, co najmniej 2,1 at. W większości typowych zastosowań sposobu według wynalazku ciśnienie całkowite w absorberze mieści się w zakresie od około 14 do około 42 at, przy czym cząstkowe ciśnienie dwutlenku węgla w dostarczonym surowym gazie wynosi od około 2,1 do około 7 at.

Po zetknięciu się z roztworem wymywającym w kolumnie absorpcyjnej 2 oczyszczony gaz, z którego została usunięta większość zawartego CO_2 , opuszcza szczyt absorbera przez przewód 4. W razie potrzeby gaz przeprowadza się przez chłodnicę 5, w której para wodna zostaje skroplona w celu utrzymania właściwego bilansu wody w roztworze. Wodny kondensat z chłodnicy 5 można zawrócić do szczytu absorbera przewodem 6. Oczyszczony gaz wychodzi ze skraplacza przewodem 7.

Po spłynięciu poprzez absorber, przeciuprądowo do wznoszącego się w górę strumienia gazu, wymywający roztwór węglanu potasowego, zawierający zaabsorbowany CO_2 odprowadza się z dołu wieży przewodem 8 i podaje na szczyt kolumny regenerującej 9 po przeprowadzeniu przez zawór redukcyjny 10, w którym ciśnienie zostaje obniżone do ciśnienia zbliżonego do atmosferycznego.

Na skutek obniżenia ciśnienia nad roztworem, część zaabsorbowanego CO_2 , łącznie z pewną ilością pary wodnej, gwałtownie ulatnia się z roztworu natychmiast po jego dotarciu do szczytu kolumny odpędzającej 9. Roztwór spływa następnie poprzez kolumnę 9 w przeciwnym kierunku do wtłaczanej lub wytwarzanej na dnie wieży pary wodnej, która odpędza z roztworu dodatkową ilość CO_2 . Mieszaninę pary i desorbowanego CO_2 odbiera się

ze szczytu kolumny 9 przewodem 11, przeprowadza się przez skraplacz 12, w którym zostaje skroplona para wodna w ilości odpowiedniej dla zachowania właściwego bilansu wodnego w układzie, po czym kondensat wodny zawraca się przewodem 13 do szczytu kolumny odpędzającej. Gaz odlotowy ze skraplacza, składający się głównie z CO₂, odprowadza się przewodem 14.

Część „P” kolumny 9 zawiera materiał wypełniający, jak pierścień Raschiga lub siodełka Berla lub inne odpowiednie środki jak na przykład półki dzwonowe, w celu zapewnienia dokładnego kontaktu spływającego roztworu z płynącą w górę parą. Odpędzająca para wodna może być wprowadzana bezpośrednio lub pośrednio, albo w sposób kombinowany. To znaczy para może być wytwarzana w dnie kolumny, na przykład za pomocą zamkniętej węzownicy grzejnej 15, która pośrednio ogrzewa roztwór, powodując jego wrzenie, można też wtłaczać ostrą parę bezpośrednio do roztworu w dnie kolumny, albo też w razie potrzeby, parę odpędzającą można wytwarzać jednocześnie w kolumnie przy pomocy węzownicy grzejnej i dodatkowo doprowadzać parę. Dobór tych wariantów zależy od wymagań praktycznych takich jak ciśnienie otrzymywanej pary, = zachowanie właściwego bilansu wody itp.

Zregenerowany roztwór ubogi teraz w CO₂, odprowadza się z dna kolumny przewodem 16 i poprzez pompę obiegową 17 i przewód 3, zawraca na szczyt absorbera.

W trakcie procesu prowadzonego sposobem według wynalazku zarówno etap absorpcji jak i etap regeneracji odbywają zasadniczo w tej samej temperaturze. Mianowicie w temperaturze zbliżonej do temperatury wrzenia roztworu pod ciśnieniem atmosferycznym, ze słabym ogrzewaniem lub ochładzaniem roztworu pomiędzy obydwoma etapami, albo nawet bez tych zabiegów. Pod tym względem sposób według wynalazku różni się zasadniczo od znanych konwencjonalnych sposobów, w których absorpcja odbywa się w stosunkowo niskich temperaturach, zaś regenerację przeprowadza się w temperaturze wrzenia roztworu. W sposobach konwencjonalnych pomiędzy etapami procesu, roztwór kolejno ogrzewa się i ochładza za pomocą układu wymienników ciepła, uzupełnianego przez chłodnice oraz przez dodatkowe podgrzewacze w kolumnie regeneracyjnej.

W schemacie przedstawionym na fig. 1 pomiędzy kolumną odpędzającą 9 i kolumną absorpcyjną 2 roztwór nie podlega ochładzaniu, to jest wprowadza się go do szczytu absorbera w temperaturze zbliżonej do temperatury wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym. Aczkolwiek obydwa etapy procesu w sposobie według wynalazku przebiegają zasadniczo w warunkach izotermicznych, to jednak dopuszczalne jest, a w pewnych przypadkach może być nawet pożądane, lekkie ochładzanie roztworu pomiędzy kolumnami — regeneracyjną i absorpcyjną.

Na ogół jednak, roztwory jako całości — nie należy ochładzać przy przejściu z kolumny wymywającej do kolumny absorpcyjnej o więcej niż około 15°C, bowiem silniejsze schładzanie pro-

wadzi do zmniejszenia sprawności cieplnej procesu, w znacznym stopniu. W przypadku, gdy stosuje się ochładzanie roztworu, zwykle — zamiast ochładzać całość w niewielkim stopniu, — korzystniej jest ochładzać tylko jego mniejszą część lecz w stopniu większym, na przykład do temperatury niższej o 20 do 40°C od temperatury roztworu opuszczającego kolumnę regeneracyjną, nie obniżając jednak przy tym temperatury całości roztworu o więcej niż około 15°C.

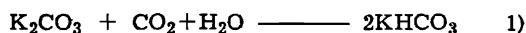
Tę mniejszą, dosyć silnie schłodzoną część roztworu wprowadza się następnie do szczytu kolumny absorpcyjnej, podczas gdy część większą nie chłodzoną podaje się do kolumny absorpcyjnej w punkcie pośrednim. Opisana metoda umożliwia znaczne obniżenie cząstkowego ciśnienia CO₂ w szczycie absorbera, pozwalając przy tym na zachowanie zasadniczo izotermicznego charakteru procesu.

Ponieważ kolumna regeneracyjna pracuje pod ciśnieniem atmosferycznym lub pod ciśnieniem bardzo zbliżonym do atmosferycznego, temperatura roztworu mierzona w dnie kolumny odpowiada temperaturze wrzenia roztworu pod ciśnieniem atmosferycznym lub jest do niej zbliżona.

W pewnych przypadkach może być pożądane, aby kolumna regeneracyjna pracowała pod ciśnieniem nieco wyższym lub nieco niższym od ciśnienia atmosferycznego, a ponieważ temperatura wrzenia roztworu zmienia się w pewnym stopniu w zależności od stosowanego stężenia węglanu potasowego, to temperatura roztworu mierzona na dnie kolumny może wynosić od co najmniej 95°C do najwyżej około 140°C, lecz w większości przypadków mieści się w zakresie od około 105°C do około 120°.

Aczkolwiek stężenie węglanu potasowego w wodnym roztworze wymywającym nie ma znaczenia decydującego, to korzystniej jest stosować roztwory stosunkowo stężone, mianowicie o normalności w stosunku do potasu od około 3 do 11, najkorzystniej od 4 do 8, co odpowiada stężeniom węglanu potasowego od 18 do 50% wagowo, najkorzystniej od 22 do 40% wagowo, (powyższe stężenie wagowe wyliczono przy założeniu, że wszystkie potas znajduje się w postaci węglanu potasowego).

W sposobach dotychczas znanych, końcowa czystość gazu jaką można osiągnąć, zależy od równowagowego ciśnienia cząstkowego CO₂ nad roztworem w szczycie absorbera, przy założeniu, że wielkość absorbera oraz inne czynniki związane z procesem dobrano tak, aby osiągnąć, mające wartość praktyczną, zbliżenie do stanu równowagi. Z kolei równowagowe ciśnienie cząstkowe CO₂ w szczycie absorbera, dla danej temperatury roztworu, zależy od zawartości kwaśnego węglanu potasowego w roztworze. W procesie absorpcji węglan potasowy zostaje przeprowadzony w kwaśny węglan potasowy zgodnie z reakcją:



W etapie regeneracji, w którym CO₂ odpędza się z roztworu, zachodzi odwrotna reakcja, mia-

nowicie kwaśny węglan potasowy przeprowadza się w węglan potasowy zgodnie z równaniem:



W absorberze nie wszystkich węglan potasowy przechodzi w kwaśny węglan i podobnie w kolumnie regeneracyjnej nie wszystkich kwaśny węglan potasowy ponownie przemienia się w węglan. W ten sposób absorber zasila się roztworem stosunkowo bogatym w węglan potasowy a ubogim w kwaśny (węglan potasowy, którego zawartość stopniowo wzrasta w miarę jak roztwór przesuwany się w dół kolumny. Odwrotnie jest w kolumnie regeneracyjnej, zasilanej roztworem bogatym w kwaśny węglan potasowy, który staje się stopniowo bogatszy w węglan potasowy, w miarę stopniowego odpędzania dwutlenku węgla z roztworu.

Chociaż teoretycznie zawartość kwaśnego węglanu potasowego można obniżyć do dowolnie niskiej wartości przez bardziej dokładne odpędzanie go z roztworu parą lub/ oraz przez odpędzanie parą w warunkach zwiększonego ciśnienia i temperatury, to jednak odpędzanie dalszych ilości CO_2 a więc i dalsze obniżenie zawartości kwaśnego węglanu w roztworze, staje się coraz bardziej trudne w miarę jak zawartość kwaśnego węglanu staje się coraz niższa i niższa.

Na ogół regeneracja roztworu parą do wartości ułamka wodorowęglanowego mniejszej niż około 20% jest niepraktyczna; zwykle zaś ułamka wodorowęglanowego nie zmniejsza się poniżej około 30%.

Przez określenie ułamek wodorowęglanowy należy rozumieć, wyrażoną w procentach część początkowego zawartego węglanu potasowego (K_2CO_3), która została przeprowadzona w kwaśny węglan potasowy na drodze reakcji z CO_2 . Na przykład roztwór o ułamku wodorowęglanowym równym 25%, otrzymuje się przez przeprowadzenie 25% molowych węglanu potasowego zawartego w roztworze, w kwaśny węglan potasowy tak, że stosunek liczby atomów potasu w postaci węglanu potasu do kwaśnego węglanu wynosi 3:1. Ponieważ dwa mole kwaśnego węglanu potasowego otrzymuje się z jednego mola węglanu potasowego (zgodnie z równaniem 1), stosunek molowy K_2CO_3 : KHCO_3 przy ułamku wodorowęglanowym równym 25% wynosi 3:2.

Ułamek wodorowęglanowy nie podaje więc procentowo wagowej zawartości kwaśnego węglanu potasowego w roztworze, lecz określa proporcję kwaśnego węglanu w stosunku do węglanu potasowego. Przy ułamkach wodorowęglanowych roztworu regenerowanego tego rzędu, oraz w typowych temperaturach w zakresie od 105 do 115°C równowagowe ciśnienia cząstkowe CO_2 nad zregenerowanym roztworem są rzędu 0,04 do 0,11 at. Naturalnie, obniżenie stężenia CO_2 w oczyszczonym gazie do tych wartości równowagowych jest niepraktyczne i z tego względu w praktyce odpowiednie stężenia CO_2 są znacznie wyższe, zwykle rzędu od 0,08 do 0,18 at.

Wykresy na fig. 2 i 3 ilustrują dużą i szybko wzrastającą poprawę sprawności cieplnej, przy

obniżeniu cząstkowego ciśnienia CO_2 w oczyszczonym gazie do mniej niż 0,1 at. Krzywe na fig. 2 przedstawiają graficznie wyniki uzyskane z szeregu prób w urządzeniu przedstawionym schematycznie na fig. 1. We wszystkich przypadkach stosowano to samo wyposażenie, taką samą szybkość obiegu roztworu i tę samą szybkość doprowadzenia gazu do absorbera, dzięki czemu otrzymane wyniki są bezpośrednio porównywalne.

We wszystkich przypadkach surowy gaz zawierał 20% CO_2 , zaś absorber pracował pod ciśnieniem 21,1 at, to jest ciśnienie cząstkowe CO_2 w gazie wlotowym wynosiło 4,22 at. Kolumna do odpędzania parą pracowała pod ciśnieniem atmosferycznym, a gorący zregenerowany roztwór podawano do szczytu absorbera bez ochładzania to jest w tej samej temperaturze, w której opuszczał dno kolumny regeneracyjnej.

Przeprowadzono cztery serie prób. W serii pierwszej stosowano wodny roztwór węglanu potasowego zawierający 30% wagowo węglanu to jest 5,6 n w stosunku do potasu. W serii tej nie stosowano dodatku.

Wyniki przedstawia krzywa 20. W serii drugiej stosowano roztwór o takim samym stężeniu węglanu potasowego (to jest 30%), zawierający dodatek 1% wagowo dwuetanoloaminy w stosunku do całkowitej ilości roztworu. Wyniki uzyskane w tej serii przedstawia krzywa 21. W serii trzeciej stosowano 30%-owy wagowo roztwór węglanu potasowego zawierający dodatek 3% wagowo dwuetanoloaminy; uzyskane wyniki przedstawia krzywa 22. W czwartej serii stosowano roztwór zawierający 30% wagowo węglanu potasowego i dodatek 6% wagowo dwuetanoloaminy. Wyniki przedstawia krzywa 23.

W każdej z serii prób określono pobór pary w kilogramach na metr³ dwutlenku węgla usuniętego z doprowadzonego gazu, przy obniżaniu do różnych wartości cząstkowego ciśnienia CO_2 w oczyszczonym gazie. Pobór pary odłożono na osi rzędnych, w kilogramach na cm² (0,0703 at), zaś poniżej — zawartość procentową objętościowo CO_2 w gazie oczyszczonym.

Jak wynika z krzywej 20, w nieobecności dodatku zużycie pary wzrasta stosunkowo powoli w miarę obniżania ciśnienia cząstkowego CO_2 w oczyszczonym gazie do 0,11 at od 0,53 at, podczas gdy poniżej 0,11 at zużycie pary wzrasta bardzo gwałtownie, odzwierciedlając nagły wzrost trudności towarzyszących obniżeniu ułamka wodorowęglanowego w regenerowanym roztworze.

Z drugiej strony, przy roztworze uaktywnionym, zawierającym tylko 1% dwuetanoloaminy (krzywa 21), gwałtowny wzrost zużycia pary nie następuje dopóty, dopóki końcowa zawartość CO_2 w oczyszczonym gazie nie zostanie zmniejszona do znacznie niższego poziomu rzędu 0,02 at. Podobne efekty wykazują roztwory zawierające 3% do 6% wagowo dwuetanoloaminy (krzywa 22 i 23), przy czym wyniki uzyskane przy użyciu większych ilości dodatku są nieco lepsze, lecz zasadniczo równoległe.

Z porównania krzywych na fig. 2 wynika, że wszystkie cztery krzywe biegną w zasadzie rów-

noległe do siebie, gdy cząstkowe ciśnienie CO_2 w oczyszczonym gazie obniża się od 0,53 at do około 0,11 at. Aczkolwiek zastosowanie dodatku dwuetanoloaminy powoduje w tym zakresie zwiększenie zużycia pary w porównaniu z czystym roztworem węglanu potasowego (krzywa 20), to polepszenie to jest stosunkowo stałe, niewielkie w porównaniu z różnicami w zużyciu pary przez roztwory z dodatkiem i bez dodatku, występującymi gdy cząstkowe ciśnienie CO_2 w oczyszczonym gazie zostaje zmniejszone poniżej 0,11 at.

Gwałtowną zmianę względnych szybkości zużycia pary przez roztwór nieaktywowany w porównaniu z roztworem uaktywnionym przy cząstkowych ciśnieniach CO_2 w gazie oczyszczonym poniżej 0,11 at, bardziej wyraźnie przedstawia fig. 3, na której podano różnicę poboru pary przez roztwór bez dodatku (krzywa 20) i przez roztwór zawierający 1% dwuetanoloaminy (krzywa 21), w zależności od początkowego ciśnienia CO_2 w gazie oczyszczonym. Krzywa jest stosunkowo płaska w zakresie od 0,53 at do około 0,11 at, lecz przy cząstkowym ciśnieniu CO_2 około 0,11 at odchyła się ostro w górę, dowodząc znacznych i nieoczekiwanych korzyści wynikłych z zastosowania dodatku przy wymywywaniu do tych niskich końcowych zawartości CO_2 .

Jak wynika z fig. 3 szczególnie korzystne względne polepszenie sprawności cieplnej uzyskuje się przy obniżeniu cząstkowego ciśnienia CO_2 w oczyszczonym gazie poniżej 0,06 at. Z tego też względu stosowanie dodatku etanoloaminy ma szczególnie dużą wartość, gdy pożądane końcowe stężenie CO_2 w oczyszczonym gazie wynosi około 0,06 at lub mniej, zwłaszcza zaś gdy mieści się w zakresie od około 0,0004 do około 0,035 at.

Przykład I—VII. Na poniższych przykładach objaśniono kilka typowych zastosowań sposobu według wynalazku i bezpośrednio wykazano nieoczekiwane obniżenie pozornego równowagowego cząstkowego ciśnienia CO_2 nad roztworem wbrew oczekiwaniu, że dodatek etanoloaminy podwyższy równowagowe ciśnienie cząstkowe.

W celu uzyskania danych porównywalnych, w każdym z przykładów I—VII stosowano aparaturę tego samego typu i tej samej wielkości schematycznie przedstawioną na fig. 1. We wszystkich przypadkach stosowano wodny roztwór zawierający wagowo 30% węglanu potasowego (5,6 n w stosunku do potasu) i różne ilości dodatku podane w tablicy I. Absorber pracował w zasadzie w jednokowej temperaturze (to jest temperatura roztworu wprowadzonego do absorbera wynosiła 110 do 114°C) i pod takim samym ciśnieniem ogólnym (to jest 21,1 at). Również stężenie CO_2 w surowym gazie zasilającym było zasadniczo jednakowe we wszystkich przypadkach, mianowicie wynosiło około 20%, co odpowiada cząstkowemu ciśnieniu CO_2 na dnie absorbera około 4,2 at. Kolumna do odpędzania parą we wszystkich przypadkach pracowała pod ciśnieniem atmosferycznym i przy tej samej szybkości doprowadzania ciepła do wężownicy grzejnej umieszczonej w dnie kolumny.

Przeprowadzono dwie serie prób: w pierwszej szybkość gazu zasilającego wynosiła około 22 do 25 objętości /godz, zaś szybkość roztworu wymywającego 1,13 objętości /godz. We wszystkich przypadkach dokonywano pomiaru objętości CO_2 zaabsorbowanego przez jednostkę objętości roztworu, procentowej zawartości objętościowo CO_2 i odpowiadającego jej cząsteczkowego ciśnienia CO_2 w gazie oczyszczonym, oraz ułamka wodorowęglanowego w zregenerowanym roztworze wprowadzanym do kolumny absorpcyjnej. Zestawione dane dla przykładów od I do VII zawiera tablica I.

Tablica I

Przykład	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	bez dod.	1% DEA *	8% DEA	bez dod.	8% DEA	6% DEA	3% MEA **			
% wagowy etanoloaminy										
% objętościowy CO_2 w gazie zasilającym	19,3	20,9	19,5	18,4	19,7	17,5	17,1			
Szybkość gazu zasilającego objętość/godz.	15,6	15,95	17,5	23,4	21,9	24,4	25,2			
Szybkość roztworu wymywającego objętość/godz.	0,9	0,9	0,9	1,13	1,13	1,13	1,13			
Temperatura roztworu doprowadzanego do absorbera $^{\circ}\text{C}$.	110	112,5	113	113	113,5	114,5	114			
CO_2 zaabsorbowany m^3/m^3 roztworu	24,1	27,6	28,2	24,0	28,4	28,0	25,8			
% objętościowy CO_2 w gazie oczyszczonym	0,79	0,10	0,09	3,5	0,24	0,10	0,19			
Cząstkowe ciśnienie CO_2 w gazie oczyszczonym at	0,106	0,021	0,019	0,738	0,051	0,021	0,040			
Ułamek wodorowęglanowego zregenerowanego roztworu	32	21	25	38	31	23	22			
Równowagowe ciśnienie cząstkowe CO_2 nad roztworem o ułamku wodorowęglanowym wg kol. 9, bez dodatku at	0,116	0,077	0,070	0,173	0,116	0,080	0,056			

*) DEA = dwuetanoloamina
**) MEA = monoetanoloamina

Kolumna 10 w tablicy I podaje równowagowe ciśnienie cząstkowe CO_2 nad roztworem węglanu potasowego i kwaśnego węglanu potasowego o ułamku wodorowęglanowym według kolumny 9, w temperaturze roztworu wprowadzanego do absorbera i przy założeniu, że roztwór nie zawiera dodatku etanoloaminy. Tak więc w przykładzie I

i IV, w których nie stosowano dodatku, równowagowe ciśnienie cząstkowe CO_2 przedstawia rzeczywiste równowagowe stężenie cząstkowe nad roztworem. Natomiast w przykładach II, III oraz V do VII podane równowagowe ciśnienie cząstkowe przedstawia równowagowe ciśnienie cząstkowe nad ekwiwalentnym, nie zawierającym dodatku roztworem węglanu potasowego i kwaśnego węglanu potasowego o podanym ułamku wodorowęglanowym.

Przykłady I do III, przeprowadzone przy zasadniczo takiej samej szybkości gazu zasilającego i przy jednakowej szybkości gazu przepływu roztworu wymywającego, są bezpośrednio porównywalne. W przykładzie I, w którym nie stosowano dodatku, zawartość CO_2 w oczyszczonym gazie wynosi 0,79% objętościowo, co odpowiada końcowemu ciśnieniu cząstkowemu CO_2 0,166 at. W przykładzie 2 i 3, w których użyto dodatku 1 i 3% wagowo dwuetanoloaminy, zawartość resztkowego CO_2 uległa obniżeniu do rzędu 0,1% objętościowo lub do 0,02 at, przy tej samej szybkości doprowadzenia ciepła do układu. Końcowa zawartość CO_2 w oczyszczonym gazie w przykładzie II i III stanowi w przybliżeniu 1/8 wartości uzyskiwanej w przykładzie I. Należy podkreślić, że w przykładzie I równowagowe ciśnienie cząstkowe CO_2 nad roztworem jest znacznie niższe od rzeczywistego ciśnienia cząstkowego CO_2 w gazie oczyszczonym.

Natomiast w przykładzie II i III równowagowe ciśnienie cząstkowe nad ekwiwalentnym roztworem $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{KHCO}_3$ jest znacznie wyższe od rzeczywistego ciśnienia cząstkowego w gazie oczyszczonym, co dowodzi, że dodatek dwuetanoloaminy wywołuje znaczne i korzystne przesunięcie równowagowego ciśnienia cząstkowego CO_2 . Rezultat ten znajduje się w sprzeczności z prawidłowymi oczekiwaniami, opartymi na znanym fakcie, że równowagowe ciśnienia cząstkowe CO_2 nad wodnymi roztworami dwuetanoloaminy w stosowanych temperaturach są znacznie wyższe niż nad równoważnymi roztworami węglanu potasowego. Należy więc oczekiwać, że dodatek etanoloaminy raczej podwyższy niż obniży równowagowe ciśnienie cząstkowe CO_2 .

Porównanie przykładów IV, V i VI przeprowadzanych w warunkach podobnych jak w przykładzie I, II i III, lecz przy nieco większych szybkościach przepływu gazu zasilającego oraz roztworu, świadczy, że wpływ dodatku etanoloaminy ma taki sam charakter. W przykładzie IV, bez użycia dodatku, zawartość CO_2 w oczyszczonym gazie ulega obniżeniu tylko do 3,5% objętościowo to jest do ciśnienia cząstkowego 0,736 at. Natomiast w przykładach V i VI, w których użyto odpowiednio 3 i 6% wagowo dwuetanoloaminy w tych samych warunkach i przy takim samym doprowadzeniu ciepła do układu, końcowa zawartość CO_2 obniżyła się do 0,24 i 0,10% objętościowo, co odpowiada około 0,05 i 0,02 at to jest zmniejszyła się odpowiednio dziesięć i trzydziestokrotnie w porównaniu z przykładem IV. Również i tutaj porównanie równowagowych stężeń cząstkowych CO_2 w kolumnie 10 z rzeczywistymi ciśnieniami cząstkowymi

w kolumnie 7 wskazuje na nieoczekiwane korzystne przesunięcie równowagowego ciśnienia cząstkowego pod wpływem dodatku dwuetanoloaminy.

W przykładzie VII przeprowadzonym w warunkach podobnych jak w przykładzie IV do VI, lecz z użyciem dodatku 3% wagowo monoetanoloaminy, uzyskano rezultaty podobne.

Z powyższego wynika, że znacznie lepsze rezultaty uzyskane przy oczyszczaniu gazu do niskich końcowych stężeń CO_2 wynikają w pierwszym rzędzie z nieoczekiwane korzystnego przesunięcia równowagi, na skutek zastosowania dodatku etanoloaminy. Należy podkreślić, że dzięki dodatkowi etanoloaminy zmniejsza się rzeczywisty ułamek wodorowęglanowy zregenerowanego roztworu, co dowodzi, że dodatek ten wywiera korzystny wpływ na zwiększenie szybkości desorpcji CO_2 w etapie odpędzania. Jednak efekt ten tylko częściowo uzasadnia uzyskiwaną niską końcową zawartość CO_2 , która we wszystkich przypadkach jest znacznie niższa od zawartości jakie uzyskiwałoby się gdyby równowaga nie została znacznie przesunięta.

Innym korzystnym efektem użycia dodatku etanoloaminy jest wzrost zdolności absorpcyjnej roztworu, jak to przedstawia kolumna 6 tablicy I. W każdym przypadku, w jednakowych warunkach, pojemność absorpcyjna roztworu z dodatkiem etanoloaminy jest znacznie większa niż u roztworów bez dodatku — przykład I i IV. Naturalnie, dzięki dużej pojemności absorpcyjnej można stosować mniejsze kolumny absorpcyjne.

Aczkolwiek sposób według wynalazku dotyczy w pierwszym rzędzie usuwania z mieszanin gazowych CO_2 , to może on być również stosowany gdy surowy gaz zawiera stosunkowo małe albo też znaczne ilości innych składników gazowych, które są także absorbowane przez roztwory węglanu potasowego, jak H_2S lub COS . Obecność dodatku etanoloaminy nie wpływa na absorpcję tych innych składników gazowych ujemnie, a nawet może nieco zwiększać ich absorpcję w roztworze. Siarkowodor ulega absorpcji bezpośrednio, podczas gdy tlenosiarczki węgla najpierw hydrolizuje na H_2S i CO_2 , które z kolei zostają zaabsorbowane przez roztwór.

Sposób według wynalazku opisano konkretnie w odniesieniu do układu przedstawionego na fig. 1, lecz nadaje się on do stosowania również w różnych modyfikacjach układu na fig. 1, o ile zostaje tylko zachowany izotermiczny w zasadzie charakter układu. Na przykład dodatek etanoloaminy można stosować w każdym z różnych zmodyfikowanych układów przedstawionych w patentowym opisie Stanów Zjednoczonych Ameryki Nr 2 886 405. W szczególności w niektórych przypadkach może być pożądaną, aby mniejszą część zregenerowanego roztworu nieco ochładzać i podawać ją na szczyt kolumny absorpcyjnej, zaś większą część roztworu bez chłodzenia doprowadzić poniżej szczytu kolumny. Jak już nadmieniono, modyfikacja ta prowadzi do jeszcze dalszego obniżenia cząstkowego ciśnienia CO_2 w szczycie kolumny absorpcyjnej umożliwiając uzyskanie jeszcze niższej zawartości końcowej CO_2 w oczyszczonym gazie.

W innej modyfikacji, posiadającej szczególne znaczenie, mniejszą część roztworu regeneruje się bardziej dokładnie i następnie podaje na szczyt kolumny absorpcyjnej, podczas gdy główną, mniej dokładnie zregenerowaną część roztworu wprowadza się do kolumny w jej pośrednim punkcie. Dzięki temu gaz w szczycie kolumny styka się z roztworem o niższym ułamku wodorowęglanowym, a więc powstaje możliwość jeszcze dalszego obniżenia zawartości CO_2 w oczyszczonym gazie.

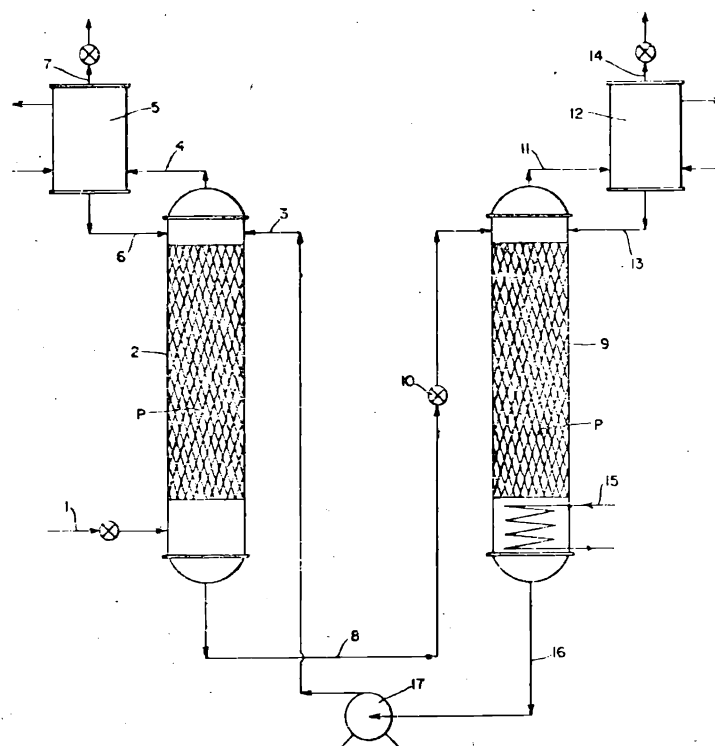
Sposób według wynalazku nie ogranicza się do konkretnych rozwiązań opisanych i ilustrowanych powyżej, lecz zgodnie z jego istotą w ramach zakresu ochrony możliwe są liczne inne modyfikacje i odmiany.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób usuwania dwutlenku węgla z mieszanin gazowych aż do osiągnięcia resztkowego ciśnie-

nia cząstkowego dwutlenku węgla wynoszącego poniżej 0,1 at korzystnie poniżej 0,05 at za pomocą wodnego roztworu węglanu potasowego, znajdującego się w ciągłym obiegu pomiędzy etapem absorpcji, w którym dwutlenek węgla usuwa się z mieszaniny gazowej przez absorpcję w roztworze pod ciśnieniem wyższym od ciśnienia atmosferycznego, oraz pomiędzy etapem regeneracji, w którym roztwór pod ciśnieniem w zasadzie atmosferycznym, poddaje się regeneracji przez odpędzanie parą wodną, przy czym oba etapy prowadzi się w temperaturach bliskich temperatury wrzenia roztworu pod ciśnieniem atmosferycznym, znamienny tym, że roztwór węglanu potasowego aktywuje się przez dodanie niewielkiej ilości od 0,3 do 10% najkorzystniej od 1 do 6% wagowych etanoloaminy.

2. Sposób według zastrzeżenia 1, znamienny tym, że jako etanoloaminę stosuje się dwuetanoloaminę.

*Fig. 1*

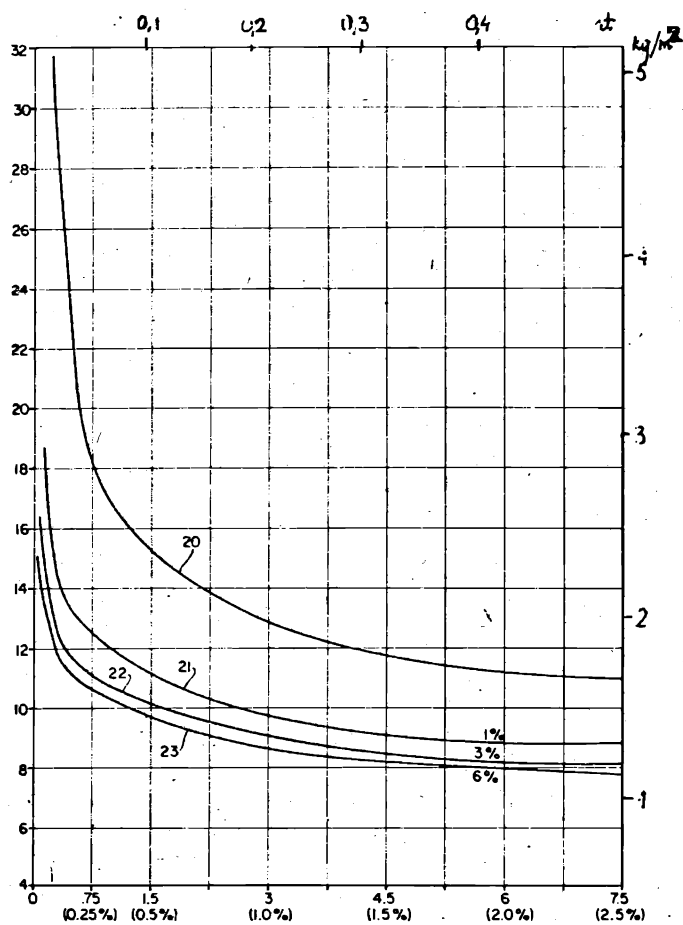


Fig. 2

Fig. 3

