



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **331311**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.

B01D 53/14 (2006.01)

B01D 53/52 (2006.01)

B01D 53/62 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20044839	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2003.05.07 PCT/NL2003/00337
(22)	Inng.dag	2004.11.05	(85)	Videreføringsdag	2004.11.05
(24)	Løpedag	2003.05.07	(30)	Prioritet	2002.05.08, NL, 1020560
(41)	Alm.tilgj	2005.02.04			
(45)	Meddelt	2011.11.21			
(73)	Innehaver	Nederlandse Organisatie voor toegepast-natuurwetenschappelijk onderzoek TNO, Postbus 6080, NL-2600JA DELFT, Nederland			
(72)	Oppfinner	Paul Hubert Maria Feron, De Brug 26, NL-7325NE APELDOORN, Nederland Paramasivam Senthil Kumar, Calsiaan 1-208, NL-7522MH ENSCHEDE, Nederland Johannes Antonius Hogendoorn, Jekerstraat 214, NL-7523VV ENSCHEDE, Nederland Geert Frederik Versteeg, Singravenlaan 9, NL-7531JB ENSCHEDE, Nederland			
(74)	Fullmektig	Acapo AS, Postboks 1880 Nordnes, 5817 BERGEN, Norge			

(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte til absorpsjon av sure gasser
(56)	Anførte publikasjoner	US 3660016 A
(57)	Sammendrag	

Det beskrives en fremgangsmåte for absorpsjon av syregasser, Så som CO₂ og H₂S, fra gassblandinger. I samsvar med oppfinnelsen absorberes syregassene fra en gassblanding ved å sette denne gassblanding i forbindelse med en væske hvor det er oppløst en så høy konsentrasjon av aminosyrer eller et salt derav at et presipitat er dannet. Kontakten foregår i en kolonne av type pakkingsfri eller en kolonne egnet for prosessering av slurryer.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en ny framgangsmåte for absorpsjon av syregasser, så som CO₂ og H₂S, fra gassblandinger slik der er angitt i innledningen av krav 1.

- 5 Emisjon av syregasser er skadelige for miljøet. CO₂ forårsaker den såkalte drivhuseffekten. H₂S er skadelig for helsen, forårsaker plage og kan forårsake sur nedbør. Innen teknikkens stilling har mange framgangsmåter for selektivt å fjerne syregasser fra gassblandinger allerede blitt beskrevet. En hyppig anvendt fremgangsmåte er en gassbehandlingsprosess hvor syregassene absorberes
- 10 inn i en væske. Det har også lenge vært kjent (for eksempel fra US-A-1 990 217, USA-A-2 176 441 og US-A-3 042 483) at svake syregasser, så som CO₂, kan fjernes fra gassblandinger ved vasking med løsninger av iminosyrer, aminosyrer og tertiære N-syrer eller salter derav. Disse publikasjoner viser at, fortrinnsvis, løsninger med høye konsentrasjoner av disse syrer eller salter
- 15 burde bli tatt opp. Imidlertid, ved høye konsentrasjoner er erfaringen som en ulempe at presipitater av syrene, saltene og/eller reaksjonsproduktene dannes.

En adaptert metode for å absorbere CO₂ er beskrevet i US-A-5 749 941, hvor gassblandingen og absorpsjonsvæsken (dvs. en løsning av aminosalter)

20 separeres ved en hydrofobisk membran hvorover gassutbyggingen foregår. Her er også en høy konsentrasjon av aminosalter foretrukket, men fysisk umulig, på grunn av presipitering av aminosyrene som forårsaker tetting av membranen.

US 3660016 A omhandler fjerning av CO₂ og H₂S gasser inneholdende olefiner og acetylen ved absorpsjon i en vandig løsning av et alkalimetallsalt av en aminosyre.

25

Den foreliggende oppfinnelse vedrører således en framgangsmåte for å absorbere syregasser fra en gassblanding ved å sette denne gassblanding i

30 forbindelse med en væske hvor det er oppløst en så høy konsentrasjon av en aminosyre eller et salt derav at aminosyren eller et av reaksjonsproduktene krystalliserer etter reaksjonen med syregasskomponentene. Framgangsmåten

er kjennetegnet ved at disse settes i forbindelse med hverandre i en kolonne av typen pakkingsfri eller en kolonne egnet for prosessering av slurryer.

5 I en foretrukket utførelse er den pakkingsfrie kolonne en spraykolonne eller platekolonne.

Videre er det foretrukket at gassblandingen som skal renses inneholder H₂S og CO₂ og hvor nevnte aminosyre eller salt derav er en sterisk hindret aminosyre eller salt derav.

10

Det er også foretrukket at saltet av aminosyren er kaliumtaurat.

Særlig foretrukket er at konsentrasjonen av kaliumtaurat er større enn 0,2 M.

15 Nå omfatter oppfinnelsen en fremgangsmåte for å absorbere syregasser fra en gassblanding ved å sette gassblandingen i forbindelse med en væske hvor det er oppløst en så høy konsentrasjon av en aminosyre eller et salt derav at aminosyren eller en av de andre reaksjonsproduktene krystalliserer etter reaksjon med syregasskomponentene, kjennetegnet ved at kontakten foregår i
20 en kolonne av typen "pakkefri" eller en kolonne med en pakking egnet for å bli drevet med slurryene.

En fordel med denne framgangsmåten er at høyere konsentrasjoner av aminosyrer eller aminosalter er mulig, slik at en høyere applisering av absorpsjonsvæsken blir mulig. Videre, CO₂-likevektstrykket stiger med appliseringen, også i
25 en løsning hvor presipitatet dannes.

Reaksjonen av aminosyrene eller aminosaltene i løsning med den CO₂ som passerer gjennom, foregår i samsvar med det følgende reaksjonsskjema:

30



hvor halvdel av aminosyren foreliggende i løsning reagerer med CO₂ for å danne carbamat. Ved tilstrekkelig høy konsentrasjon vil aminosyren
35 krystallisere (RNH₃⁺↓), slik at likevektsreaksjonen (1) vil skifte til høyre. Videre, carbamatet som dannes kan undergå hydrolyse i samsvar med:



hvor bikarbonatet som dannes kan danne salter, som også presipiterer.

Reaksjonen med H₂S foregår analogt:

5



Også, i dette tilfelle vil aminosyren (RNH₃⁺) krystalliseres. Bisulfidet (HS⁻) forblir i løsning.

10

Ulempen som beskrevet innen teknikkens stilling at et presipitat av aminosyrer dannes, fjernes ifølge oppfinnelsen ved å muliggjøre at denne reaksjon foregår i en kolonne hvor presipitatet ikke forårsaker skade på pakningen eller andre konstruksjonsmaterialer. Således, reaksjonen kan fortrinnsvis foregå i en

15

kolonne uten pakninger for eksempel i en spraykolonne eller i en platekolonne. Det er således mulig å enkelt fjerne fra kolonnen presipitatet som dannes som en slurry på bunnen av kolonnen, og valgfritt avgasse det på utsiden av kolonnen og returnere det som rensset aminosyre til den opprinnelige løsning.

20

I samsvar med foreliggende oppfinnelse er en mye høyere konsentrasjon av aminosaltet i løsningen mulig, og således kan mer CO₂ fjernes fra gassfasen. Denne effekt forsterkes på grunn av at likevekten av reaksjonen forskyves til høyre.

25

Videre, CO₂ kan enkelt fjernes på utsiden av kolonnen fra CO₂-mettet væske (med enhver krystallisert, men ennå ikke presipitert aminosyre).

30

Regenereringstrinnet kan for eksempel utføres med en direkte regenerering av slurryen. I denne direkte regenerering økes temperaturen av slurryen slik at, på den ene side, CO₂ går ut av løsning, på den andre side, presipitatet går tilbake i løsningen. Begge prosessene styrker hverandre. Selv om temperaturen ikke økes, vil denne prosess skride fremover, selv om langsomt. Denne utførelse av regenereringstrinnet er spesielt fordelaktig dersom presipitatet består av

35

bikarbonat eller en karbonatforbindelse, på grunn av CO₂ deretter bindes i presipitatet.

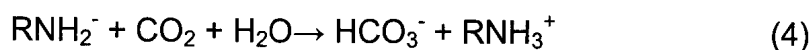
En annen mulighet for å utføre regenereringstrinnet er separering av slurryen til en væskefraksjon inneholdende CO₂ og en fortykket væske inneholdende aminosyre, slik at regenereringstrinnet kan utføres med en mindre mengde væske, som resulterer i sparing av energi. Væsken kan underlegges en termisk regenerering. Denne utførelse er spesielt egnet dersom presipitatet i hovedsak består av presipiterte aminosyrer.

På grunn av at på utsiden av kolonnen vil ingen CO₂-dampspenning foreligge over væsken, vil CO₂en diffundere fra væsken via den reverse reaksjon av (1). Den krystalliserte aminosyre vil således gå inn igjen i løsnings, og forårsake at likevektsreaksjon (I) skifter videre til venstre, og i denne prosessen vil mer CO₂ bli fjernet fra karbamatet og vil diffundere fra væsken. Denne prosess kan akselereres ved å oppvarme væsken. Effektene av varming er todelt: en høyere drivkraft for desorpsjon oppnås, og hurtigere reaksjoner og en hurtigere substansoverføring foregår idet temperaturen stiger. Den således CO₂-reduerte uranum kan deretter returneres til kolonnen igjen.

Som aminosalter kan alle konvensjonelle vannløselige salter av aminosyrer anvendes. Aminosyrer defineres som alle organiske substanser som inneholder én eller flere aminogruupper og én eller flere karboksylsyregrupper eller sulfonsyregrupper. Syregruppene kan være bundet til det ene og samme atom i den organiske substans (som i tilfellet med de naturlige forekommende aminosyrer, eller til forskjellige atomer). Foretrukne anvendte aminosyrer er de hvor aminogruppen er fjernet fra syregruppen med minst to eller flere atomer, så som karbonatomer.

Aminosyrer i samsvar med oppfinnelsen kan inndeles i aminosyrer som ikke har en indre sterisk hindring (med hensyn til tilgjengeligheten for aminogruppen) og aminosyrer som har en indre sterisk hindring. For å fjerne kun CO₂ foretrekkes aminosyrer uten sterisk hindring å anvendes på grunn av at de vil reagere med CO₂ i samsvar med reaksjon (I). Eksempler på ikke-sterisk hindrede aminosyrer i samsvar med oppfinnelsen er taurin, metyltaurin, metyl- α -aminopropionsyre, N-(β -etoksy)taurin og N-(β -aminoetyl)taurin, og likeledes alle andre aminosyrer beskrevet i US-A-3 042 483, hvis publikasjon heri innsettes med henvisning, og likeledes beskrivelsene av disse forbindelser.

I tilfeller av sterisk hindrende aminosyrer, vil absorpsjonen av CO₂ gå via dannelse av bikarbonat i samsvar med følgende reaksjonsmekanisme:



Også her vil presipitaddannelsen gi den fordel at likevekten av reaksjonen går mot høyre og at således, med balanse, vil mer CO₂ være absorberbar. Videre kan bikarbonatet danne salter som også presipiterer.

Dersom gassblandingen som skal renses inneholder både H₂S og CO₂, benyttes fortrinnsvis en sterisk hindret aminosyre. På grunn av at H₂O reagerer hurtigere enn CO₂ med aminosyren, oppnås kinetisk selektivitet med hensyn til H₂S. Reaksjonen terminerer gjennom krystalliseringen, og aminosyrekrySTALLENE kan filtreres av, mens den resterende bisulfidløsning kan prosesseres videre, for eksempel elektrokjemisk eller oksidativt. Aminosyren kan anvendes på nytt, uten nødvendighet av å ødelegge den for et termisk regenereringstrinn. Som et resultat, er ingen spesielle krav påtvunget aminosyren med hensyn til termisk stabilitet.

Eksempler på sterisk hindrede aminosyrer er de naturlige forekommende aminosyrer (aminosyrene som er en del av naturlig forekomne proteiner), hvor tilgjengeligheten av aminogruppen er begrenset ved nærvær av en karboksylsyregruppe ved det samme C-atom. Eksempler derav er analin og glycin og derivater derav, så som N-metylanalin og dimetylglycin. Vandige løsninger med slike aminosyrer er kommersielt tilgjengelige under varemerkenavnet Alkazyd N (analín), Alkazyd M (N-metylanalin) og Alkazyd di-K (dimetylglycin). Det er også mulig å anvende aminosyrer som inneholder flere aminogruPPER per molekyl, så som asparagin, glutamin, lysin og histidin.

De sterisk hindrede aminosyrer og deres salter vil absorbere CO₂ i et forhold av 1 mol CO₂ pr mol aminogruppe; mens for ikke-sterisk hindrede aminosyrer og deres salter vil forholdet være 0,5:1 på grunn av at karbamatet forblir i løsning. Imidlertid, de ikke-sterisk hindrede aminosyrer og salter gir den fordel at de generelt har en lavere bindingsenergi for CO₂ og således er enklere å regenerere.

Aminosaltene er foretrukne salter med kalium og natrium, hvor kalium er den mest foretrukne.

- Foretrukket for oppfinnelsen er løsninger av aminosalter, på grunn av at de er mer løselig ved en høyere konsentrasjon enn den korresponderende aminosyre. Det foretrekkes konsentrasjoner hvor saltene er løselige, men hvor den korresponderende aminosyre krystalliseres som et resultat av reaksjonen med CO₂. Ved hjelp av for eksempel NaOH eller KOH, vil pH i løsningen av saltet bli brakt til en alkalisk verdi, fortrinnsvis en pH i området 9-13, på grunn av at det alkaliske miljø tilveiebringer tilgjengelighet av aminogrupeer i en fri, det vil si ikke-protonert form.
- 10 Fortrinnsvis anvendes en løsning av kaliumtaurat hvor løsningen inneholder en konsentrasjon av mer enn 0,2 mol/l av saltet.

Eksempel

- Løsninger av 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, og 4,0 M kaliumtaurat ble fremstilt ved å nøytralisere den korresponderende aminosyre (taurin, Merck) oppløst i deionisert vann med en noe mindre enn ekvimolar, kjent mengde KOH (Merck). Den resterende mengde av KOH ble tilsatt ved potensiometrisk titrering av løsningen ved anvendelse av en vandig KOH-løsning av kjent styrke. De justerte konsentrasjoner ble bekreftet ved midler av tilbaketitrering av prøver av løsningene med standard HCl-løsninger. Løsningene (i hvert tilfelle ca. 500 ml) ble testet i et dobbeltvegget glasskar (innhold ca. 1,6 dm³), en fortynt CO₂-gasstrøm flytende gjennom løsningen under kraftig agitering. Konsentrasjonen av CO₂ ble variert fra 0 til 6,0 vol% for å utføre målingene vist i fig. 1. Testene ble utført ved en temperatur av 25 °C. CO₂-konsentrasjonen ble kontinuerlig målt ved hjelp av en R-gassanalyserer hvorunder omkobling ble utført mellom utslipp og innmating. Hver test ble utført inntil likevekt ble oppnådd (inngang og utgang CO₂-konsentrasjon lik).

- Fig. 1 viser mengden av absorbert CO₂ uttrykt i mol CO₂ pr molamin (α) plottet mot partiell CO₂-tensjon av den overliggende atomsfære uttrykt i kPa. Det er synlig at målingene tilhørende konsentrasjonene av 0,5 og 1,0 M salt ble oppfylt med en α av respektivt 0,55 og 0,6. Dette er forklarlig på grunn av at aminene er ansvarlig for en absorpsjon av 0,5 mol CO₂ pr molamin, hvor restverdien av α forklares på grunn av at CO₂ også i seg selv partielt oppløses i vann. Med 2M-løsningen, foregår utflatningen av kurvene ved en α av 0,55, som forklares på grunn av at momentet av taurin i løsningen krystalliseres slik at en virtuelt høyere applisering blir mulig. Med løsningene av 3 og 4M salt foregår

krystallisering allerede tidligere, og $\alpha=0,5$ oppnås mens en partiell CO_2 -tensjon knapt har blitt oppnådd.

5 Dette viser at gjennom krystalliseringen av aminosyren er en høyere CO_2 -applisering mulig.

Patentkrav:

1. Fremgangsmåte for å absorbere syregasser fra en gassblanding ved å sette denne gassblanding i forbindelse med en væske hvor det er oppløst en så høy konsentrasjon av en aminosyre eller et salt derav at aminosyren eller et av reaksjonsproduktene krystalliserer etter reaksjonen med syregasskomponentene, k a r a k t e r i s e r t v e d at disse settes i forbindelse med hverandre i en kolonne av typen pakkingsfri eller en kolonne egnet for prosessering av slurryer.
5
2. Fremgangsmåte i samsvar med krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den pakkingsfrie kolonne er en spraykolonne eller platekolonne.
10
3. Fremgangsmåte i samsvar med ett av kravene 1-2, k a r a k t e r i s e r t v e d at gassblandingen som skal renses inneholder H₂S og CO₂ og hvor nevnte aminosyre eller salt derav er en sterisk hindret aminosyre eller salt derav.
15
4. Fremgangsmåte i samsvar med krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at saltet av aminosyren er kaliumtaurat.
20
5. Fremgangsmåte i samsvar med krav 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at konsentrasjonen av kaliumtaurat er større enn 0,2 M.

Tilføring av CO₂ ved 25 °C

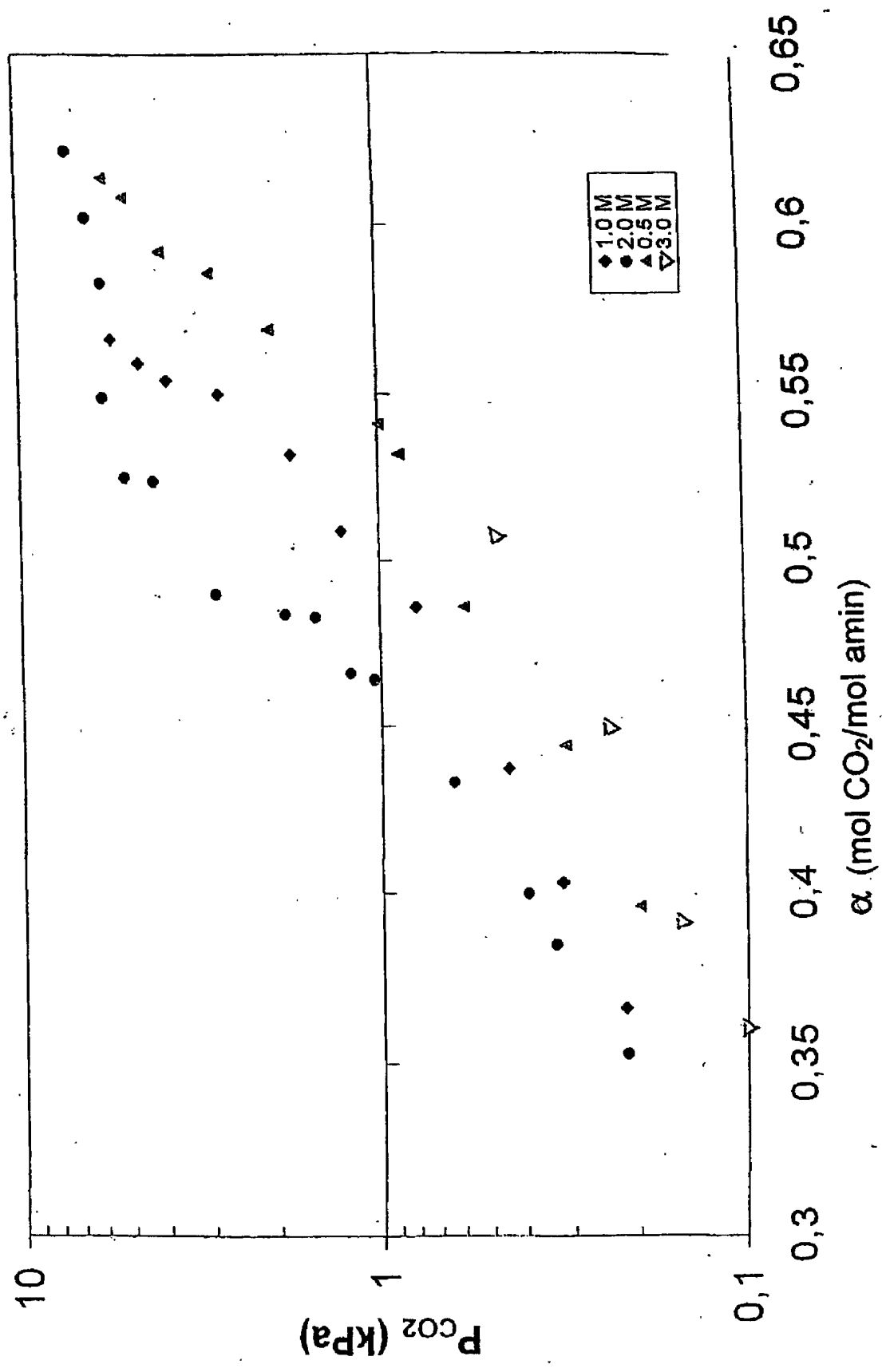


Fig. 1