

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246680 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **444483**

(22) Data zgłoszenia: **2023.04.19**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.10.21 BUP 43/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.02.24 WUP 08/2025**

(51) MKP:

B01D 53/14 (2006.01)

B01D 53/26 (2006.01)

B01D 1/00 (2006.01)

B01D 3/14 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**STANISŁAW NAGY, Kraków, PL
RAFAŁ SMULSKI, Kraków, PL
MARCIN BERNAT, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Sławomir Kotara, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

Instalacja i sposób dehydratacji wodnego roztworu glikolu

PL 246680 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest instalacja i sposób dehydratacji wodnego roztworu glikolu. Wynalazek dotyczy dziedziny regeneracji glikoli, stosowanych jako absorbenty w instalacjach osuszania gazu ziemnego, gazu z odmetanowania węgla, gazów wytwarzanych w procesach chemicznych oraz dwutlenku węgla.

W znanych rozwiązaniach, bogaty w wodę roztwór glikolu opuszczający instalację osuszania gazu ziemnego jest regenerowany w warniku regeneracyjnym wyposażonym w kolumnę destylacyjną. Wodny roztwór glikolu ogrzewany jest za pomocą palnika gazowego, palnika elektrycznego lub pary wodnej do temperatury bliskiej temperaturze termicznej degradacji glikolu. W rezultacie ogrzewania następuje odparowanie roztworu, którego pary posiadają znacznie wyższą koncentrację wody niż faza ciekła. Roztwór glikolu regenerowany jest zatem metodą destylacji atmosferycznej wykorzystując różną lotność względną składników mieszaniny. Znane sposoby podnoszenia koncentracji regenerowanego glikolu polegają na obniżeniu ciśnienia parcjalnego wody w kolumnie destylacji glikolu. Obniżenie ciśnienia parcjalnego wody osiągane jest na kilka sposobów, m.in. poprzez: zastosowanie gazu strippingowego, zastosowanie medium chłodzącego przepływającego przez przestrzeń gazową zbiornika wyrównawczego lub warnika powodującego kondensację mieszaniny bogatej w wodę i obniżenie ciśnienia – wytworzenie próżni w kolumnie destylacyjnej. Znane dotychczas rozwiązania przewidują obniżenie ciśnienia w kolumnie destylacyjnej za pomocą pomp próżniowych lub strumienic. W publikacji nr US3,616,598A instalacja regeneracji glikoli wyposażona jest w strumienicę umieszczoną na końcu przewodu odprowadzającego opary z kolumny destylacyjnej. Przed strumienicą na przewodzie oparowym zabudowana jest chłodnica oparów oraz separator odbierający skropliny. Para wodna oddzielona z roztworu glikolu jest skraplana i oddzielana w separatorze, natomiast opary węglowodorów uwolnione z glikolu zasysane są do króćca niskiego ciśnienia strumienicy i mieszają się z gazem napędowym. Do napędu strumienicy zastosowany został osuszony gaz ziemny, który następnie po wymieszaniu z węglowodorami oddzielonymi z glikolu, spalany jest w palniku regeneratora.

Wadą rozwiązania znanego ze stanu techniki są potencjalne problemy z pracą palnika regeneratora na skutek zmian parametrów/składu paliwa. Mogą one wystąpić w wyniku zasysania przez strumienicę cięższych węglowodorów z separatora skroplin i mieszania ich z gazem opałowym. Pary węglowodorów zasysane z separatora są nasycone wodą, dlatego ich mieszanie z gazem opałowym negatywnie wpływa na pracę palnika. Ponadto, do wytwarzania wyższych wartości podciśnienia w regeneratorze konieczne jest użycie coraz większych ilości gazu napędowego do strumienicy, natomiast planik regeneratora może zużyć tylko określoną ilość gazu. W przypadku zastosowania gazu opałowego jako gazu napędowego, możliwe do uzyskania podciśnienie ograniczone jest maksymalnym zapotrzebowaniem paliwa przez palnik regeneratora.

Celem niniejszego wynalazku jest zapewnienie sposobu i instalacji do dehydratacji wodnego roztworu glikolu, które są pozbawione powyższych wad.

Przedmiotem wynalazku jest instalacja do dehydratacji wodnego roztworu glikolu, charakteryzująca się tym, że zawiera warnik do odparowywania wody z roztworu glikolu połączony z kolumną destylacyjną do rozdzielania odparowanej wody i odparowanych węglowodorów od glikolu, chłodnicę połączoną z kolumną destylacyjną za pomocą rurociągu odprowadzającego parę wodną i pary węglowodorów z kolumny destylacyjnej do chłodnicy, separator połączony z chłodnicą za pomocą rurociągu odprowadzającego wodę i pary węglowodorów z chłodnicy do separatora oraz strumienicę podłączoną do rurociągu odprowadzającego pary węglowodorów z separatora do atmosfery, przy czym strumienica napędzana jest sprężonym, osuszonym powietrzem doprowadzanym przewodem, tworząc podciśnienie w warniku, kolumnie destylacyjnej, chłodnicy i separatorze oraz w łączących je rurociągach. W korzystnym wariantcie instalacji, do przewodu dołączony jest przepływomierz oraz zawór regulacyjny, regulujący ilość powietrza doprowadzanego do strumienicy. Opcjonalnie, do rurociągu odprowadzającego parę wodną i pary węglowodorów z kolumny destylacyjnej do chłodnicy dołączony jest przetwornik ciśnienia. Przepływ powietrza napędowego sterowany jest w zależności od wskazań wartości wytwarzanego podciśnienia. W innym wariantcie instalacji, rurociąg odprowadzający wodę i pary węglowodorów z chłodnicy do separatora wyposażony jest w zawór zwrotny oraz obejście rurociągowie z dołączonymi pełoprzelotowymi zaworami odcinającymi.

W instalacji według wynalazku odparowywanie wody z roztworu glikolu w warniku 1.1 prowadzi się w temperaturze od 180°C do 204°C dla roztworu glikolu trietylenowego i w temperaturze od 200°C

do 235°C dla roztworu glikolu tetraetylenowego. Podciśnienie wytwarzane przez strumienicę 4 wynosi od -0,6 barg do 0 barg.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób dehydratacji wodnego roztworu glikolu, charakteryzujący się tym, że obejmuje odparowywanie wody z roztworu glikolu w warniku, w temperaturze mniejszej od temperatury termicznego rozkładu glikolu oraz w warunkach podciśnienia, rozdzielanie odparowanej wody i odparowanych węglowodorów od glikolu w kolumnie destylacyjnej, odprowadzanie pary wodnej i par węglowodorów z kolumny destylacyjnej do chłodnicy, skraplanie pary wodnej w chłodnicy, odprowadzanie wody i par węglowodorów z chłodnicy do separatora, oddzielanie wody od par węglowodorów w separatorze oraz odprowadzanie par węglowodorów z separatora do atmosfery za pomocą strumienicy, przy czym podciśnienie w warniku wytwarzane jest przez strumienicę napędzaną powietrzem atmosferycznym. Pary węglowodorów, oddzielane w kolumnie destylacyjnej 1.2, są to węglowodory rozpuszczone w roztworze glikolu w kolumnie osuszania gazu. Są one uwalniane z roztworu glikolu w wyniku obniżenia ciśnienia i ogrzewania roztworu. Korzystnie, odparowywanie wody z roztworu glikolu w warniku prowadzi się w temperaturze od 180°C do 204°C dla roztworu glikolu trietylenowego oraz w temperaturze od 200°C do 235°C dla roztworu glikolu tetraetylenowego. Korzystne podciśnienie wytwarzane przez strumienicę wynosi od -0,6 barg do 0 barg.

Dehydratacja roztworu glikolu polega na wykorzystaniu różnicy prężności par dwóch składników wody i glikolu. Temperatura odparowania wody jest znacznie niższa niż glikolu, dlatego faza gazowa nad roztworem jest bogata w wodę. Sposób i instalacja według wynalazku pozwalają wytwarzać podciśnienie w warniku i kolumnie destylacyjnej glikolu, dzięki któremu uzyskiwany jest wyższy stopień regeneracji glikolu. Warnik, kolumna destylacyjna, chłodnica, separator są połączone, tworząc jedną przestrzeń, a zatem będzie w nich utrzymywana ta sama wartość podciśnienia. Wyższa koncentracja glikolu kierowanego do kolumny osuszania gazu pozwala z kolei na uzyskiwanie niższej temperatury punktu rosy osuszanego gazu – jego lepsze osuszenie. Działanie strumienicy nie powoduje wzrostu emisji zanieczyszczeń gazowych z instalacji regeneracji glikolu, natomiast zastosowanie powietrza zmniejsza zagrożenia pożarowe instalacji. Do atmosfery odprowadzana jest mieszanina powietrza napędowego oraz niewielkich ilości węglowodorów, które były rozpuszczone w regenerowanym glikolu.

Wynalazek został przedstawiony za pomocą poniższego przykładu oraz na rysunku, który przedstawia schemat instalacji do dehydratacji wodnego roztworu glikolu według wynalazku.

Instalacja do dehydratacji wodnego roztworu glikolu zbudowana jest z warnika 1.1 do ogrzewania i odparowywania wody z roztworu glikolu połączonego z kolumną destylacyjną 1.2 do rozdzielania odparowanej wody i odparowanych węglowodorów od glikolu, chłodnicy 2 połączonej z kolumną destylacyjną 1.2 za pomocą rurociągu 9.1 odprowadzającego parę wodną i pary węglowodorów z kolumny destylacyjnej 1.2 do chłodnicy 2, separatora 3 połączonego z chłodnicą 2 za pomocą rurociągu 9.2 odprowadzającego wodę i pary węglowodorów z chłodnicy 2 do separatora 3 oraz strumienicy 4 podłączonej do rurociągu 12.1 odprowadzającego pary węglowodorów z separatora 3 do atmosfery. Chłodnica 2 skrapla parę wodną. Temperaturę na wylocie kolumny destylacyjnej utrzymuje dodatkowa chłodnica refluksu 1.3. Strumienica 4 napędzana jest sprężonym, osuszonym powietrzem, którego źródło stanowi instalacja powietrza sterowniczego. W przykładowej instalacji według wynalazku, na przewodzie 10 doprowadzającym sprężone powietrze do strumienicy 4 zabudowany został przepływomierz 6 oraz zawór regulacyjny 5 pozwalający regulować ilość doprowadzanego powietrza. Stopień otwarcia zaworu 5, a co za tym idzie ilość dostarczanego powietrza napędowego regulowana jest w zależności o wymaganego poziomu podciśnienia w warniku 1.1 i kolumnie destylacyjnej 1.2. Na rurociągu 9.1 odprowadzającym opary z kolumny 1.2 do chłodnicy 2 i dalej do separatora 3 zabudowany został przetwornik podciśnienia 7, którego sygnał pozwala sterować zaworem regulacyjnym 5. W wyniku działania strumienicy, w separatorze 3, chłodnicy 2, przewodach 9.1, 9.2, 12.1 oraz warniku 1.1 i kolumnie destylacyjnej 1.2 wytwarzane jest podciśnienie, którego wartość zależy od ilości użytego powietrza napędowego. Mieszanina powietrza napędowego oraz par węglowodorów o ciśnieniu zbliżonym do ciśnienia atmosferycznego odprowadzana jest do atmosfery przewodem 12.2. Na rurociągu 9.2 doprowadzającym skropliny i opary węglowodorów do separatora 3 zabudowany został zawór zwrotny 11 oraz obejście rurociągowie 13 z pełnoprzelotowymi zaworami odcinającymi 8. Zawór zwrotny 11 zabezpiecza instalację warnika 1.1 przed przypadkowym dopływem powietrza w przypadku wadliwej pracy strumienicy 4, natomiast obejście rurociągowie 13 pozwala na pracę kolumny destylacyjnej 1.2 w trybie destylacji atmosferycznej.

W przykładowym sposobie dehydratacji wodnego roztworu glikolu, odparowywano wodę z roztworu glikolu trietylenowego (TEG) w temperaturze 180°C oraz z roztworu glikolu tetraetylenowego

(TREG) w temperaturze 210°C. Stosowany warnik 1.1 został wypełniony do wysokości 0,7 średnicy roztworem glikolu i wody, w którym zanurzona była całkowicie rura płomieniowa z podłączonym palnikiem. W kolumnie destylacyjnej 1.2, w której zachodził rozdział wody od glikolu, zastosowano wypełnienie strukturalne i usypowe. W symulatorze procesowym (Chemcad) przygotowano model absorpcyjnej instalacji osuszania gazu wraz z instalacją regeneracji glikolu. Model testowano dla dwóch różnych glikoli TEG i TREG. Dla potrzeb symulacji instalacji używającej TEG przyjęto model TEG do obliczania wartości stałych równowagi K oraz model SRK do obliczeń entalpii. Dla instalacji używającej TREG przyjęto natomiast model PSRK. W właściwościach termodynamicznych modeli założono również, że woda i węglowodory nie mieszają się. Symulacje polegały na badaniu wpływu obniżenia ciśnienia na stężenie masowe regenerowanego L-TEG/L-TREG (L – oznacza glikol ubogi/zregenerowany) oraz uzyskiwane temperatury wodnego punktu rosy gazu. Symulacje wykazały, że dla TEG obniżenie ciśnienia regeneracji do -50 kPag pozwala na uzyskanie zregenerowanego L-TEG o stężeniu ok. 99,33% wagowego podczas gdy dla destylacji atmosferycznej uzyskiwano stężenie ok. 98,5% wagowy. Dla TREG obniżenie ciśnienia regeneracji do -50 kPag pozwala na uzyskanie zregenerowanego L-TREG o stężeniu ok. 99,63% wagowego podczas gdy dla destylacji atmosferycznej uzyskiwano stężenie ok. 99,2% wagowy. Symulacje przeprowadzono dla czterech wartości ciśnień roboczych osuszanego gazu 30, 26, 20 i 15 barg oraz dla ciśnień regeneracji TEG/TREG w zakresie od -50 kPag do +7 kPag. Dokładne wyniki uzyskiwanego stężenia zregenerowanych glikoli L-TEG/L-TREG zależą również od ciśnienia osuszanego gazu ze względu na to, że przy różnych ciśnieniach z gazu usuwane są różne ilości wody, którą oddzielamy potem z roztworu glikolu. Sprawdzone także, jaki jest wpływ wielkości strumienia L-TEG/L-TREG w obiegu na uzyskiwane temperatury wodnego punktu rosy gazu. Modele testowano dla dwóch wartości strumieni L-TEG/L-TREG. Pierwszy strumień wynosił 280 kg/h, tzn. jest wartością optymalną dla przyjętego strumienia osuszanego gazu i średnicy kolumny osuszającej 0,6 m. Drugi strumień wynosił 450 kg/h co stanowi maksymalną wydajność przyjętego modelu pompy dozującej. W przypadku TEG wzrost strumienia TEG powodował niewielką zmianę uzyskiwanej temperatury punktu rosy gazu. Poprawa wynosiła od ok. 1,2°C do ok. 2,7°C w zależności od ciśnienia osuszanego gazu. W przypadku TREG wzrost strumienia glikolu w obiegu powodował bardziej znaczący efekt w postaci uzyskiwanych temperatur punktu rosy gazu, tj. od ok. 6,8°C do ok. 8,8°C.

Wynalazek pozwolił na zwiększenie efektywności procesu regeneracji glikoli, co przełożyło się bezpośrednio na zwiększenie skuteczności osuszania gazów w instalacjach glikolowych. Wynalazek też zwiększa bezpieczeństwo w instalacjach regeneracji glikoli.

Zastrzeżenia patentowe

1. Instalacja do dehydratacji wodnego roztworu glikolu, **znamienna tym**, że zawiera warnik (1.1) do odparowywania wody z roztworu glikolu połączony z kolumną destylacyjną (1.2) do rozdzielania odparowanej wody i odparowanych węglowodorów od glikolu, chłodnicę (2) połączoną z kolumną destylacyjną (1.2) za pomocą rurociągu (9.1) odprowadzającego parę wodną i pary węglowodorów z kolumny destylacyjnej do chłodnicy, separator (3) połączony z chłodnicą (2) za pomocą rurociągu (9.2) odprowadzającego wodę i pary węglowodorów z chłodnicy (2) do separatora (3) oraz strumienicę (4) podłączoną do rurociągu (12.1) odprowadzającego pary węglowodorów z separatora (4) do atmosfery, przy czym strumienica (4) napędzana jest sprężonym, osuszonym powietrzem doprowadzanym przewodem (10), tworząc podciśnienie w warniku (1.1), kolumnie destylacyjnej (1.2), chłodnicy (2) i separatorze (3) oraz w łączących je rurociągach (9.1, 9.2, 12.1).
2. Instalacja według zastrzeżenia 1, **znamienna tym**, że do przewodu (10) dołączony jest przepływomierz (6) oraz zawór regulacyjny (5), regulujący ilość powietrza doprowadzanego do strumienicy (4).
3. Instalacja według zastrzeżenia 2, **znamienna tym**, że do rurociągu (9.1) odprowadzającego parę wodną i pary węglowodorów z kolumny destylacyjnej (1.2) do chłodnicy (2) dołączony jest przetwornik ciśnienia (7).
4. Instalacja według zastrzeżeń 1–3, **znamienna tym**, że rurociąg (9.2) odprowadzający wodę i pary węglowodorów z chłodnicy (2) do separatora (3) wyposażony jest w zawór zwrotny (11) oraz obejście rurociągowe (13) z dołączonymi pełnoprzelotowymi zaworami odcinającymi (8).

5. Sposób dehydratacji wodnego roztworu glikolu, **znamienny tym**, że obejmuje odparowywanie wody z roztworu glikolu w warku (1.1), w temperaturze mniejszej od temperatury termicznego rozkładu glikolu oraz w warunkach podciśnienia, rozdzielanie odparowanej wody i odparowanych węglowodorów od glikolu w kolumnie destylacyjnej (1.2), odprowadzanie pary wodnej i par węglowodorów z kolumny destylacyjnej (1.2) do chłodnicy (2), skraplanie pary wodnej w chłodnicy (2), odprowadzanie wody i par węglowodorów z chłodnicy (2) do separatora (3), oddzielanie wody od par węglowodorów w separatorze (3) oraz odprowadzanie par węglowodorów z separatora (3) do atmosfery za pomocą strumienicy (4), przy czym podciśnienie w warku (1.1) wytwarzane jest przez strumienicę (4) napędzaną sprężonym, osuszonym powietrzem.
6. Sposób według zastrzeżenia 5, **znamienny tym**, że odparowywanie wody z roztworu glikolu w warku (1.1) prowadzi się w temperaturze od 180°C do 204°C dla roztworu glikolu trietylenowego.
7. Sposób według zastrzeżenia 5, **znamienny tym**, że odparowywanie wody z roztworu glikolu w warku (1.1) prowadzi się w temperaturze od 200°C do 235°C dla roztworu glikolu tetraetylenowego.
8. Sposób według zastrzeżeń 5–7, **znamienny tym**, że podciśnienie wytwarzane przez strumienicę (4) wynosi od -0,6 barg do 0 barg.

Rysunek

