



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 123213

(13) C2

(51) МПК

B01D 53/14 (2006.01)

B01D 53/34 (2006.01)

B01D 53/77 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО  
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ"

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2018 04234	(72) Винахідник(и):	Томазі Луїджі (ІТ)
(22) Дата подання заявки:	28.09.2016	(73) Володілець (володільці):	ГІАММАРКО-ВЕТРОКОКЕ С.Р.Л., Santa Croce 887, 30135 Venezia, Italy (ІТ)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності:	04.03.2021	(74) Представник:	Низова Інна Олександрівна, реєстр. №373
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	UB2015A004126	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	US 4035166 A, 12.07.1977 US 2014322118 A1, 30.10.2014 US 6183540 B1, 06.02.2001 DE 3445063 A1, 12.06.1986 US 3896212 A, 22.07.1975 WO 2011035896 A1, 31.03.2011 JP 2014213275 A, 17.11.2014
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	06.10.2015		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	ІТ		
(41) Публікація відомостей про заявку:	10.09.2018, Бюл.№ 17		
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію:	03.03.2021, Бюл.№ 9		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/IB2016/055792, 28.09.2016		

## (54) ГІБРИДНИЙ СПОСІБ І УСТАНОВКА ДЛЯ ВИБІРКОВОГО ПОГЛИНАННЯ ГАЗІВ ІЗ ГАЗОВОЇ СУМІШІ

### (57) Реферат:

Гібридний спосіб вибіркового поглинання газів із газових сумішей, що містять їх, який відрізняється тим, що він містить наступні етапи: - виконують первинне поглинання газів, що підлягають видаленню в процесі фізичної абсорбції, в результаті чого до 30 % газів, що видаляються, поглинається за рахунок фізичної розчинності в абсорбуючому розчині, що потім регенерується за допомогою миттєвого закипання, і - виконують кінцеве поглинання решти газів за допомогою процесу хімічної абсорбції, в результаті чого решта газів, які підлягають видаленню, хімічно поглинаються абсорбуючим розчином, що потім регенерується за допомогою зовнішньої подачі тепла й/або пари, при цьому тепло, що підводиться для регенерації хімічного абсорбуючого розчину і міститься у великій кількості в газовій суміші, що одержується на етапі регенерації, відновлюють і повторно використовують, одержуючи подвійний ефект, для поліпшення й/або завершення регенерації розчину, що використовується для фізичної абсорбції газів, що видаляються, шляхом миттєвого закипання.

UA 123213 C2

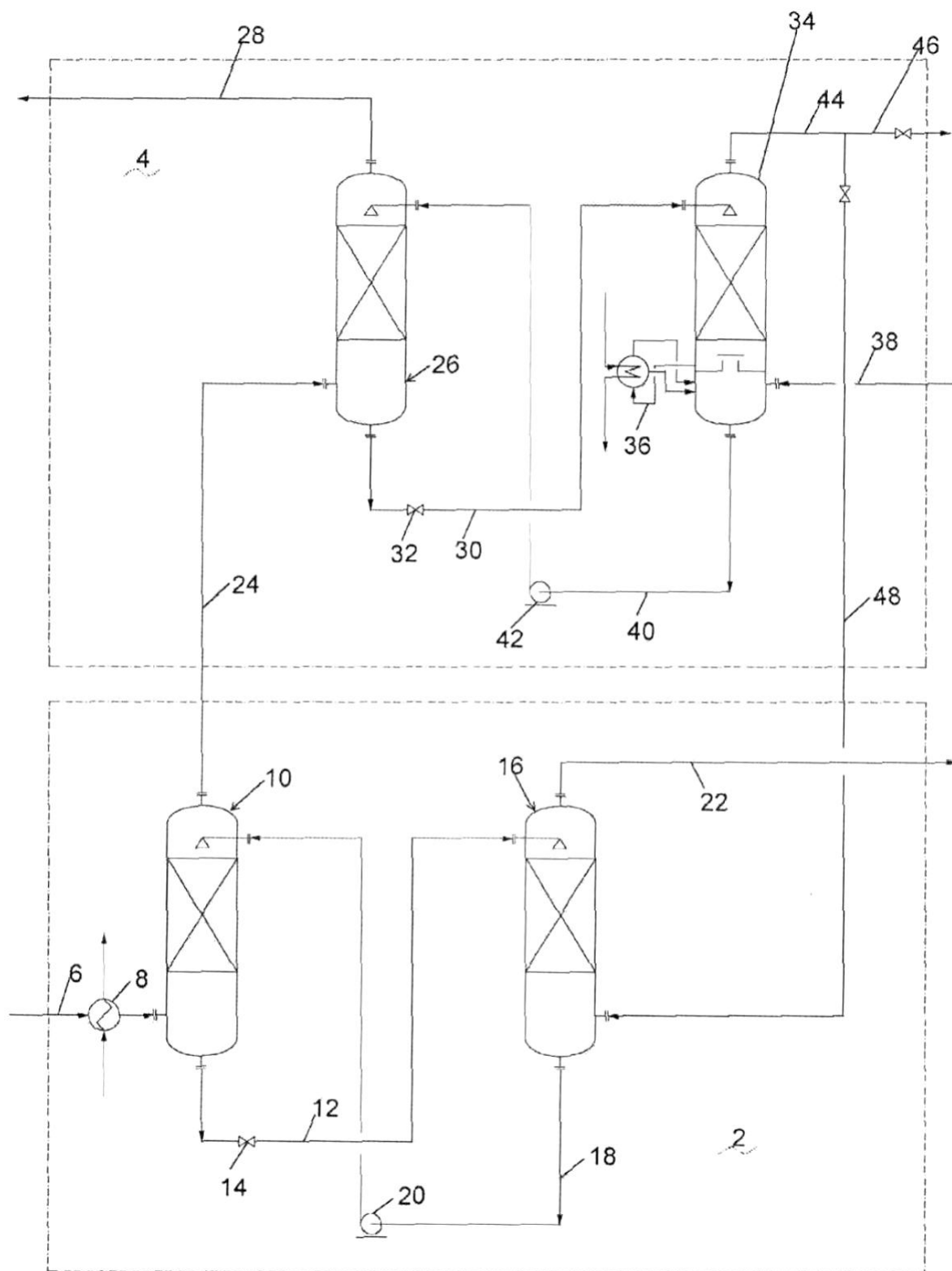


Fig.1

Даний винахід відноситься до удосконаленого способу вибіркового видалення газів із газових сумішей, що містять їх, за допомогою використання промивних розчинів, який працює з хімічно-фізичним циклом поглинання і регенерації, а також до установки для реалізації зазначеного способу.

Даний винахід являє собою удосконалення відомих способів, що використовуються для вибіркового видалення газів із газових сумішей, що містять їх. Ці відомі способи включають початковий етап поглинання у спеціальній колоні, де газ, який потрібно видалити, хімічно реагує з абсорбуючим розчином, і кінцевий етап регенерації в одній або декількох спеціальних колонах, де газ, що поглинений і хімічно пов'язаний з абсорбуючим розчином, вивільняється за допомогою зовнішньої подачі тепла й/або пари, що підводиться прямо або непрямо з метою повторного використання регенованого розчину на етапі поглинання.

Особливо важливими для промислового застосування є способи вибіркового видалення  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  і подібних домішок із газових сумішей, що містять їх, за допомогою водних розчинів карбонатів лужних металів, простих або активованих з додаванням гліцину або інших амінокислот, первинних, вторинних, третинних етаноламінів або їх сумішей, складних етаноламінів, включаючи групу стерично ускладнених амінів, неорганічних активаторів, таких як оксиди миш'яку, борати та ін.

Прикладами таких способів є Catacarb (очищення газу з абсорбцією вуглекислого калію), Benfield (очищення газу від двоокису вуглецю за допомогою гарячого розчину вуглекислого калію), Carsol (очищення водню від кислих домішок на карбонатах лужних або лужноземельних металів) і Giammarco-Vetrocoke (очищення з двоетапною системою регенерації, що використовує гліцин і діетаноламін як активатори), відомі їхні варіації та/або вдосконалення, а деякі з них розкриті в патентах:

Ейчмейер (Catacarb) US 3,851,041; US 3,896,212; US 3,932,582; US 4,271,132.

Бенсон (Benfield) US 3,563,695; US 3,642,430; US 3,685,960.

У патенті Ван Хека (Carsol) US 4,035,166 розкритий спосіб видалення газу, який здійснюється виключно з використанням розчинів для хімічної абсорбції, в першому з них видаляється близько 95 % від  $\text{CO}_2$ , а в другому з них видаляються 5 %, що залишилися.

Використання двох різних розчинів для хімічної абсорбції має єдину мету – поліпшити чистоту газу, що обробляється шляхом зниження вмісту  $\text{CO}_2$ , при цьому подача тепла для регенерації залишається повністю без змін.

Гіаммарко та ін. US 3,659,401; US 3,714,327; US 3,962,404; US 4,073,863.

Для фахівця у даній галузі техніки добре відомо про існування цих способів і про те, що вони знайшли промислове застосування, про що згадувалося вище, для вибіркового видалення газів із газових сумішей, що містять їх, за допомогою фізичної абсорбції, що базується на розчинності газів, що видаляються, у воді або у водних розчинах органічних і/або неорганічних сполук різної природи і складу, у неорганічних розчинниках, таких як метанол, або в органічних розчинниках, таких як суміші поліетиленгліколю з діметилловими ефірами (DMPEG), пропіленкарбонат (PC), активовані метил-діетаноламіни (a-MDEA) та ін.

Розчинність газів підкоряється закону Генрі і поліпшується при низькій температурі поглинання і високому парціальному тиску газів, що підлягають видаленню із газових сумішей, що містять їх.

Спільною особливістю способів фізичної абсорбції є те, що регенерація розчину для вивільнення поглинених газів відбувається головним чином шляхом миттєвого закипання після зниження тиску розчину й/або абсорбуючої рідини в одній або в декількох спеціальних колонах, при цьому її можна поліпшити й/або завершити шляхом перегонки з паром, повітрям або інертним газом, таким як азот.

Прикладами цих способів є промивка з використанням води під тиском, спосіб Selexol (DMPEG), спосіб Rectisol (метанол), спосіб BASF (a-MDEA), спосіб Fluor Solvent (PC) та інші.

Що стосується способів хімічної абсорбції газів із газових сумішей, що містять їх, то проблема, що виникає при цьому, полягає у необхідності використовувати зовнішнє джерело тепла для регенерації абсорбуючого розчину, оскільки реакція десорбції для вивільнення поглинених газів, щоб повторно використовувати розчин на етапі поглинання, супроводжується поглинанням великої кількості теплоти.

Для зменшення залежності регенерації абсорбуючого розчину від подачі зовнішнього тепла й/або пари були розроблені і застосовані у промисловому масштабі низькоенергетичні схеми регенерації, що використовують дві або більше регенеруючих колони, що працюють при різних тисках, або схеми з внутрішнім виробництвом пара за допомогою миттєвого закипання абсорбуючого розчину з рекомпресією пари, що виробляється за допомогою ежекторів.

Мета винаходу полягає в усуненні всіх цих недоліків і здійсненні вибіркового видалення газів із газових сумішей, що містять їх, за допомогою способу, який оптимальним чином використовує переваги, що отримані з різних галузей застосування вищезазначених способів, за рахунок чого суттєво знижується потреба у подачі зовнішнього тепла для регенерації розчинів, що використовуються для поглинання газів із газових сумішей, що містять їх.

Далі даний винахід розкривається додатково у переважному варіанті його виконання, а також в іншому варіанті виконання, що приводяться виключно як приклади, які не мають обмежувального характеру, з посиланням на креслення, що додаються, де:

на Фіг. 1 показане схематичне креслення установки для здійснення способу відповідно до даного винаходу, і

на Фіг. 2 показаний альтернативний варіант її виконання.

Як видно із креслень, спосіб відповідно до винаходу реалізований за допомогою установки, що в цілому позначена посилальним номером 2 і складається з секції 2 для здійснення процесу фізичної абсорбції та регенерації та секції 4 для здійснення процесу хімічної абсорбції і регенерації.

Зокрема, секція 2 містить трубопровід 6, що входить після проходження крізь теплообмінник 8 у колону 10 фізичної абсорбції, що забезпечена всередині трубопроводом 12, де встановлений пластинчастий клапан 14, вихід якого з'єднаний з головкою колони 16 регенерації.

Колона 16 має всередині трубопровід 18 з насосом 20, вихід якого з'єднаний з верхньою частиною абсорбційної колони 10.

Колона 16 забезпечена трубопроводом 22 для відведення поглинених газів.

Секція 4 головним чином містить колону 26 для хімічної абсорбції, що всередині з'єднана з трубопроводом 24, який виходить з головки абсорбційної колони 10.

Колона 26 всередині забезпечена трубопроводом 30, де встановлений пластинчастий клапан 32, вихід якого з'єднаний з головкою колони 34 регенерації.

Колона 34 регенерації має всередині трубопровід 40 з насосом 42, вихід якого з'єднаний з верхньою частиною абсорбційної колони 26.

Колона 26 додатково забезпечена трубопроводом 28 для відведення газової суміші, позбавленої газів, що підлягають видаленню. Колона 34 регенерації з'єднана з двома трубопроводами 36, 38, відповідно, для подачі пари.

Зверху колона 34 забезпечена трубопроводом 44, що відводить і розгалужується на два трубопроводи 46 і 48, причому останній з'єднаний з колоною 16.

Установка функціонує наступним чином: газова суміш, яка містить гази, які підлягають вибіркового видаленню, після відповідного охолодження в теплообміннику 8 подається в колону 10 фізичної абсорбції, де вона взаємодіє у протитечії з розчином для фізичної абсорбції, що подається до головки колони по трубопроводу 18, і де відбувається видалення до 30 % газів, що підлягають видаленню. Зокрема, розчин для фізичної абсорбції може складатися з води або водних розчинів органічних і/або неорганічних сполук різної природи і складу, неорганічних розчинників, таких як метанол, або органічних розчинників, таких як суміші поліетиленгліколю з діметилловими ефірами (DMPEG), пропіленкарбонат (PC), активовані метил-діетаноламіни (a-MDEA) та ін.

Газова суміш, що виходить з колони 10 крізь трубопровід 24, подається в колону 26 хімічної абсорбції, де вона взаємодіє у протитечії з розчином для хімічної абсорбції, що подається крізь трубопровід 40, і де відбувається повне видалення газів, що підлягають видаленню. Зокрема, розчин для хімічної абсорбції може складатися з водних розчинів карбонатів лужних металів, простих або активованих з додаванням гліцину або інших амінокислот, первинних, вторинних, третинних етаноламінів або їх сумішей, складних етаноламінів, включаючи групу стерично ускладнених амінів, неорганічних активаторів, таких як оксиди миш'яку, борати та ін.

Газова суміш, що позбавлена газів, що підлягають видаленню, виходить з колони 26 по трубопроводу 28.

Розчин, що фізично абсорбує газ, що підлягає видаленню з газової суміші в колоні 10, виходить з нижньої частини і після зниження тиску в клапані 14 трубопроводу 12 подається в колону 16 зверху.

У колоні 16 гази, що фізично абсорбовані розчином, вивільняються головним чином за допомогою миттєвого закипання і виходять з головки колони крізь отвір 22.

Розчин, що регенерується після викиду поглинених газів, витягується з нижньої частини колони 16 і направляється крізь трубопровід 18 і насос 20 до головки абсорбційної колони 10.

Розчин, що хімічно абсорбує гази, що підлягають видаленню з газової суміші, в колоні 26, після зниження тиску в клапані 32, подається в колону 34 регенерації.

У цій колоні хімічно поглинені гази вивільняються з розчину шляхом перегонки з паром, що

генерується за рахунок тепла, одержуваного від теплообмінника 36, або з парою, що безпосередньо подається крізь трубопровід 38, і виходять з головки колони 34 по трубопроводу 44.

5 Десорбована газова і парова суміш, що виходить з головки колони 34, частково або повністю подається в нижню частину колони 16 крізь трубопровід 48 для завершення й/або поліпшення видалення газів, фізично поглинених в колоні 10, шляхом миттєвого закипання.

Розчин, що регенерується після викиду поглинених газів, витягується з нижньої частини колони 34 для підведення до циркуляційного насоса 42 і повторної подачі всередину головки абсорбційної колони 26.

10 Варіант здійснення винаходу, що показаний на Фіг. 2, передбачає дві колони 34 і 34' регенерації, відповідно, що з'єднані послідовно, при цьому колона 34 працює при більш високому тиску, ніж колона 34'.

15 Робота установки в цьому варіанті здійснення винаходу передбачає, що регенерований розчин пропускають крізь трубопровід 40, де тиск знижується за допомогою клапана 50, створюючи пар при миттєвому випаровуванні в колоні 34', причому пар, який використовується для регенерації частини розчину, виходить з колони 26, що регулюється клапаном 51.

20 Кількість зовнішнього тепла для регенерації, що подається крізь теплообмінник 36 і/або з використанням пари, що безпосередньо підводиться крізь трубопровід 38, буде зменшуватися пропорційно частці розчину, що подається до головки колони 34' і регенерується виключно з використанням пари, що вивільняється шляхом миттєвого випаровування розчину, що підводиться до нижньої частини колони 34'.

25 Десорбовані газові суміші й пара, що виходять з трубопроводу 44 у верхній частині колони 34 і трубопроводу 44' у верхній частині колони 34', частково або повністю подаються до нижньої частини колони 16 регенерації, щоб завершити й/або поліпшити видалення газів, що фізично поглинені в колоні 10, шляхом миттєвого закипання.

Весь регенерований розчин витягується з нижньої частини колони 34' і крізь трубопровід 40' і насос 42 повторно використовується в головці абсорбційної колони 26.

30 З вищенаведеного опису ясно, що автор винаходу припускав ефективно використовувати процеси фізичної абсорбції тільки тоді, коли парціальний тиск газів, що видаляються, вище, а, отже, саме на ранній стадії процесу абсорбції, коли властивість розчинності газів, що видаляються, що підкоряється закону Генрі, використовується у найбільш підходящій галузі застосування.

35 Поглинання газів, що підлягають видаленню, потім завершується процесом хімічної абсорбції, яка більш ефективна при наявності низького парціального тиску газів, що видаляються, і, отже, це дозволяє досягти дуже низького залишкового вмісту газів, що підлягають видаленню, із газових сумішей, що містять їх.

З вищезазначеного випливає, що спосіб відповідно до винаходу має ряд переваг, зокрема:

40 - суттєве скорочення потреби у подачі зовнішнього тепла для регенерації розчинів для поглинання газу, що підлягає видаленню, так як тепло, що підводиться для регенерації розчину, що використовується для хімічної абсорбції, зменшується пропорційно тій частці газу, яка буде поглинена в хімічному процесі,

45 - можливість повторного використання як подвійного ефекту суміші пари і десорбованих газів, що відходять, які виходять на етапі регенерації в рамках хімічного процесу, для завершення й/або поліпшення регенерації газів, поглинених за допомогою фізичного процесу, шляхом миттєвого закипання, за рахунок чого зменшується або усувається необхідність у додатковому введенні тепла й/або зовнішньої пари, й/або інертних газів, що зазвичай використовуються для цієї мети.

Приклад 1

50 З технологічного газу з витратою 280 000 Нм<sup>3</sup>/год. при тиску 30 бар, що являє собою газову суміш, яка містить в основному 61,0 % Н<sub>2</sub>, 21,0 % N<sub>2</sub> і 18,0 % CO<sub>2</sub>, необхідно вибірково видалити CO<sub>2</sub> з витратою 50 000 Нм<sup>3</sup>/год. для одержання газової суміші, яка не містить CO<sub>2</sub> і має склад, що підходить для виробництва NH<sub>3</sub>.

55 Для досягнення вищезазначеної мети технологічний газ, що відповідним чином охолоджений у теплообміннику, спочатку подається в колону фізичної абсорбції, де CO<sub>2</sub>, що міститься в газовій суміші, частково поглинається в кількості від 18,5 до 12,5 % з використанням розчину для фізичної абсорбції, призначеного для цієї мети, при цьому ефективно використовується високий парціальний тиск CO<sub>2</sub> у газовій суміші технологічного газу, що змінюється в діапазоні від 5,4 до 3,8 бар між входом і виходом абсорбційної колони. Таким чином, фізична абсорбція застосовується саме в тій галузі, де використання закону Генрі є 60 більш підходящим. CO<sub>2</sub> з витратою 16 500 Нм<sup>3</sup>/год., що становить 33 % від CO<sub>2</sub>, що міститься в

технологічному газі та підлягає видаленню, попередньо поглинається за рахунок фізичного процесу.

Після виходу з колони фізичної абсорбції технологічний газ подається в колону хімічної абсорбції, де завершується видалення  $\text{CO}_2$ , що поглинається в кількості від 12,5 до 0,1 % з використанням розчину для хімічної абсорбції, призначеного для цієї мети.  $\text{CO}_2$  з витратою 33 500  $\text{Нм}^3/\text{год.}$ , що становить 67 % від  $\text{CO}_2$ , що міститься в технологічному газі та підлягає видаленню, поглинається за рахунок хімічного процесу, щоб завершити видалення  $\text{CO}_2$  з технологічного газу.

Технологічний газ виходить з абсорбційної колони, що практично не містить  $\text{CO}_2$  і зі складом, що підходить для виробництва  $\text{NH}_3$ .

Розчин для фізичної абсорбції, що виходить з колони фізичної абсорбції, подається в першу колону регенерації, де за рахунок зниження тиску  $\text{CO}_2$  з витратою 16 500  $\text{Нм}^3/\text{год.}$ , що поглинений фізичним розчином, вивільняється головним чином шляхом миттєвого закипання і витягується при високому ступені очищення з головки зазначеної колони регенерації.

Регенований фізичний розчин після видалення поглиненого  $\text{CO}_2$  повертається за допомогою насоса до головки колони фізичної абсорбції, тим самим замикаючи фізичний абсорбційно-регенераційний цикл.

Розчин для хімічної абсорбції, що виходить з колони хімічної абсорбції, подається в другу колону регенерації, де  $\text{CO}_2$  з витратою 33 000  $\text{Нм}^3/\text{год.}$ , що поглинений хімічним розчином, вивільняється шляхом перегонки з парою, що утворюється за рахунок тепла, що підводиться непрямым чином за допомогою ребойлера, й/або з парою, що подається прямо, і витягується при високому ступені очищення з головки другої колони регенерації.

Регенований хімічний розчин після видалення поглиненого  $\text{CO}_2$  повертається за допомогою насоса до головки колони хімічної абсорбції, тим самим замикаючи хімічний абсорбційно-регенераційний цикл.

Кількість зовнішнього тепла для регенерації розчину, що використовується для хімічної абсорбції, яке підводиться непрямым чином і/або прямо, суттєво скорочується на 33 % у порівнянні з використанням одного процесу хімічної абсорбції, оскільки зовнішнє тепло подається в кількості, що необхідна для видалення тільки 67 %  $\text{CO}_2$ , що підлягає видаленню з газової суміші.

Крім того, суміш  $\text{CO}_2$  і пари, що виходить з головки другої колони регенерації, ефективно використовується, даючи подвійний ефект, для завершення й/або поліпшення регенерації на основі миттєвого закипання шляхом її подачі в нижню частину першої колони регенерації, таким чином усувається необхідність у додатковому введенні тепла, й/або зовнішньої пари, й/або інертних газів, що зазвичай використовуються для цієї мети у першій колоні регенерації.

#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Гібридний спосіб вибіркового поглинання газів із газових сумішей, що містять їх, який **відрізняється** тим, що містить наступні етапи:

- виконують первинне поглинання газів, що підлягають видаленню в процесі фізичної абсорбції, із забезпеченням поглинання до 30 % газів, що видаляються, за рахунок фізичної розчинності в абсорбуючому розчині, що потім регенерується за допомогою миттєвого закипання, і

- виконують кінцеве поглинання решти газів за допомогою процесу хімічної абсорбції, із забезпеченням хімічного поглинання решти газів абсорбуючим розчином, що потім регенерується за допомогою зовнішньої подачі тепла й/або пари, при цьому тепло, що підводиться для регенерації хімічного абсорбуючого розчину і міститься у великій кількості в газовій суміші, що одержується на етапі регенерації, відновлюють і повторно використовують, одержуючи подвійний ефект, для поліпшення й/або завершення регенерації розчину, що використовується для фізичної абсорбції газів, що видаляються, шляхом миттєвого закипання.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що тепло, що міститься в газовій суміші, яка одержується після етапу регенерації розчину для хімічної абсорбції, використовують на етапі фізичної абсорбції для поліпшення й/або завершення регенерації шляхом миттєвого закипання за рахунок безпосереднього контакту з розчином для фізичної абсорбції.

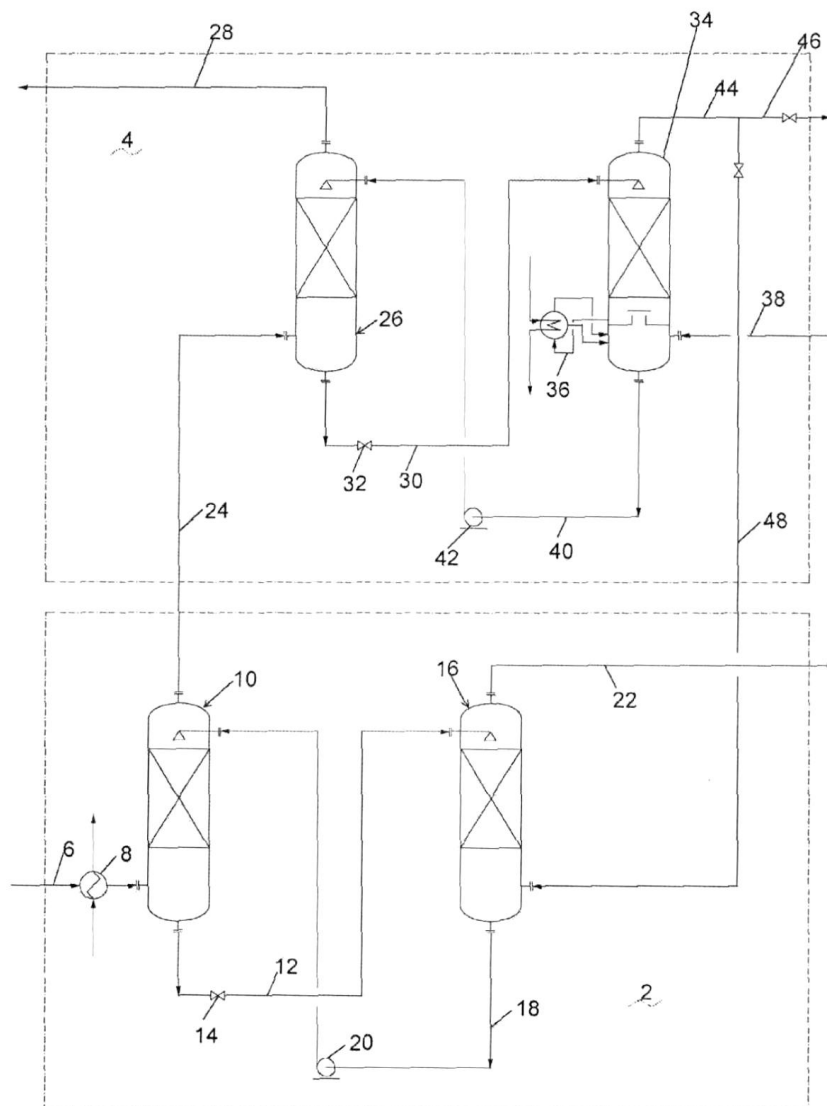
3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що тепло, що міститься в газовій суміші, яка одержується після етапу регенерації розчину для хімічної абсорбції, використовують на етапі фізичної абсорбції для поліпшення й/або завершення регенерації шляхом миттєвого закипання за рахунок теплообміну з розчином для фізичної абсорбції.

4. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що кінцевий процес хімічної абсорбції газів, що

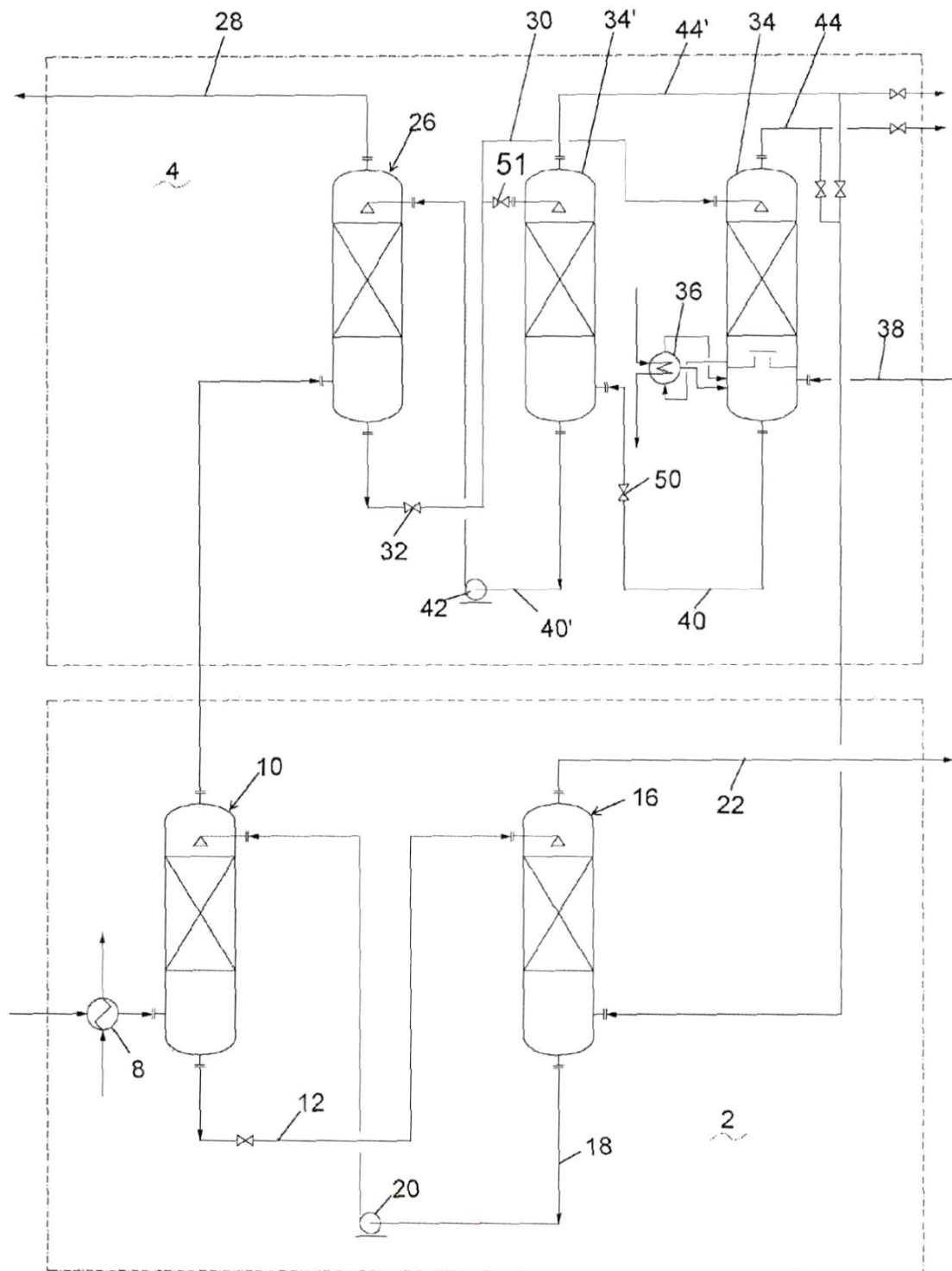
підлягають видаленню із газових сумішей, що містять їх, використовує низькоенергетичну схему регенерації щонайменше з двома колонами регенерації розчину, що працюють при різному тиску, при цьому тепло, що міститься в газовій суміші, що виходить з колони регенерації при більш низькому тиску, використовують на етапі фізичної абсорбції для поліпшення й/або для завершення регенерації шляхом миттєвого закипання.

5. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що кінцевий процес хімічної абсорбції газів, що підлягають видаленню із газових сумішей, що містять їх, використовує низькоенергетичну схему регенерації щонайменше з двома колонами регенерації розчину, що працюють при різному тиску, і де тепло, що міститься в газовій суміші, що виходить з колони регенерації при більш високому тиску, використовують в процесі фізичної абсорбції для поліпшення й/або для завершення регенерації шляхом миттєвого закипання.

6. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що кінцевий процес хімічної абсорбції газів, що підлягають видаленню із газових сумішей, що містять їх, використовує низькоенергетичну схему регенерації з внутрішнім виробництвом пари шляхом багатоступінчастого миттєвого закипання абсорбуючого розчину і рекомпресії пари, що виробляється за допомогою ежекторів, і де тепло, що міститься в газовій суміші, що виходить з колони регенерації, використовується в процесі фізичної абсорбції для поліпшення й/або для завершення регенерації шляхом миттєвого закипання.



Фіг.1



Фіг.2