



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
B01D 53/00 (2020.08); B01D 53/62 (2020.08)

(21)(22) Заявка: 2020106740, 13.02.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.02.2020

Дата регистрации:
06.10.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 13.02.2020

(45) Опубликовано: 06.10.2020 Бюл. № 28

Адрес для переписки:

443031, Самарская обл., г. Самара, ул.
Демократическая, 24А, пом. 2, ООО "ДЕЛЬТА-
ПРОМ"

(72) Автор(ы):

Волков Владимир Анатольевич (RU),
Афанасьев Сергей Васильевич (RU),
Афанасьев Алексей Сергеевич (RU),
Турапин Алексей Николаевич (RU),
Прохоров Петр Эдуардович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью
"ДЕЛЬТА-ПРОМ" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2624297 C1, 03.07.2017. RU
2206375 C1, 20.06.2003. RU 2689620 C1,
28.05.2019. RU 2371238 C2, 27.10.2009. RU
2371239 C2, 27.10.2009. RU 2453357 C1,
20.06.2012. RU 2537858 C2, 10.01.2015. US
4498911 A1, 12.02.1985. RU 2473379 C2,
27.01.2013.

(54) СПОСОБ ВЫДЕЛЕНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ИЗ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ СПОСОБА

(57) Реферат:

Изобретение относится к производству диоксида углерода с использованием в качестве сырья дымовых газов, образующихся при сжигании природного газа и жидких углеводородов. Способ включает стабилизацию температуры дымовых газов, их очистку от оксидов азота, абсорбцию и десорбцию углекислого газа тройной этаноламинной композицией, очистку и регенерацию абсорбента, компримирование диоксида углерода с его охлаждением, осушкой и переводом в сжиженное состояние. Устройство для осуществления способа содержит проточный реактор каталитической очистки дымовых газов от

оксидов азота, теплообменник для испарения сжиженного аммиака и поддержания оптимальной температуры ведения процесса, газодувку, абсорберы, десорбер, компрессор диоксида углерода, аппараты для осушки газа, конденсатор и холодильную машину. В него входят два абсорбера, кипятильник-конденсатор и два аппарата очистки абсорбента от смолистых соединений и продуктов коррозии. Технический результат - повышение эффективности выделения диоксида углерода из дымовых газов при снижении воздействия образующихся отходов на окружающую среду и повышении ресурса работы устройства. 2 н.п. ф-лы, 1 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11)**2 733 774**⁽¹³⁾ **C1**(51) Int. Cl.
B01D 53/62 (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

B01D 53/00 (2020.08); B01D 53/62 (2020.08)(21)(22) Application: **2020106740, 13.02.2020**(24) Effective date for property rights:
13.02.2020Registration date:
06.10.2020

Priority:

(22) Date of filing: **13.02.2020**(45) Date of publication: **06.10.2020 Bull. № 28**

Mail address:

**443031, Samarskaya obl., g. Samara, ul.
Demokraticeskaya, 24A, pom. 2, OOO "DELTA-
PROM"**

(72) Inventor(s):

**Volkov Vladimir Anatolevich (RU),
Afanasev Sergej Vasilevich (RU),
Afanasev Aleksej Sergeevich (RU),
Turapin Aleksej Nikolaevich (RU),
Prokhorov Petr Eduardovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennostyu
"DELTA-PROM" (RU)****(54) METHOD OF EXTRACTING CARBON DIOXIDE FROM FLUE GASES AND DEVICE FOR REALIZING SAID METHOD**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to production of carbon dioxide using fume gases produced as a raw material during combustion of natural gas and liquid hydrocarbons. Method includes stabilization of temperature of flue gases, their purification from nitrogen oxides, absorption and desorption of carbon dioxide with a triple ethanolamine composition, cleaning and regeneration of absorbent, compression of carbon dioxide with its cooling, drying and conversion into liquefied state. Device for implementing the method comprises a flow reactor for catalytic purification of flue gases from nitrogen oxides, heat

exchanger for liquefied ammonia evaporation and maintenance of optimum process temperature, gas blower, absorbers, desorber, carbon dioxide compressor, gas drying devices, condenser and refrigerating machine. It includes two absorbers, a boiler-condenser and two apparatus for cleaning absorbent from resin compounds and corrosion products.

EFFECT: technical result is higher efficiency of removing carbon dioxide from flue gases while reducing the effect of waste on the environment and increasing service life of the device.

2 cl, 1 dwg

RU 2 733 774 C1

RU 2 733 774 C1

Изобретение относится к полустационарному производству диоксида углерода с использованием в качестве сырья дымовых газов, образующихся при сжигании природного газа и жидких углеводородов.

Интерес к данной технологии вызван тем, что для повышения нефтеотдачи месторождений применяют закачку в пласты значительных количеств углекислого газа. Нефтяная скважина обычно собирает приблизительно 30% ее нефти из подземного нефтяного резервуара во время стадии первичного извлечения. Дополнительные 20% нефти могут быть получены применением технологий вторичной добычи, таких как закачивание воды, которое повышает подземное давление. Использование диоксида углерода обеспечивает извлечению ещё 20%, или более, нефти из подземного резервуара.

Данный эффект обусловлен способностью углекислого газа растворяться в подземной нефти и существенно снижать её динамическую вязкость.

Из уровня техники известны различные способы удаления CO₂ из отработавшего газа сгорания (в дальнейшем именуемого «отработанным газом»), генерируемого оборудованием системы сжигания топлива (например, паровым котлом и газовой турбиной, печью риформинга производства аммиака и др.).

Описан способ получения диоксида углерода из дымовых газов (RU №2624297, МПК В01D 53/62, опубл.2016), включающий предварительную их очистку от диоксида серы на сорбенте, содержащем двуокись марганца, нейтрализацию оксидов азота и окиси углерода в каталитическом реакторе проточного типа, адсорбцию диоксида углерода на активированном угле и десорбцию с получением товарного углекислого газа.

Недостатком предложенной технологии являются высокие энергозатраты на осуществление процесса и пониженная сорбционная способность активированного угля.

Известен метод получения газообразной товарной двуокиси углерода (RU №2206375, МПК В01D 53/92, С01В 31/20, опуб. 2003), предусматривающий очистку дымовых газов от двуокиси серы, адсорбцию и десорбцию CO₂ на цеолитовом сорбенте, осушку газа на силикагеле.

Предлагаемый метод непригоден при наличии в дымовых газах оксидов азота и его использование предусматривает частые остановки на замену отработанных сорбентов.

В патентной литературе описаны способ и устройство для очистки дымовых газов с утилизацией тепла, вредных примесей и диоксида углерода (RU №2371238, МПК В01D 53/62, В01D 53/75, опубл. 2009).

Для удаления оксидов азота предложена обработка дымовых газов озоносодержащей смесью с последующим удалением образующегося водного раствора нитрата натрия с помощью ионообменных фильтров. Диоксид углерода выделяют абсорбцией моноэтаноламином, с последующей десорбцией углекислого газа.

К недостаткам данного процесса можно отнести его сложность, невысокую эффективность озонной очистки газа от оксидов азота.

В случае применения моноэтаноламина также отмечено сильное смолообразование в растворе, приводящее к потерям абсорбента и к коррозии технологического оборудования. В качестве побочных продуктов методом ЯМР идентифицированы оксазолон-2 и 1-(2-оксиэтил) имидазолон-2, забивающие оборудование. Наряду с ними подтверждено появление в эксплуатируемом абсорбенте и других соединений, в частности, N, N/ - ди - (2 – гидроксиэтил)- мочевины, щавелевой и муравьиной кислот.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению являются технические решения, приведённые в (RU №2689620, МПК В01D 53/14, В01D 53/56, В01D 53/62, В01D 53/75, опубл.2018).

Предлагаемый метод заключается в том, что отработанный газ направляют в абсорбционную колонну CO₂ и приводят в контакт с абсорбирующей его жидкостью, которую подают затем на стадию десорбции (регенерации) в другой аппарат путём её подогрева водяным паром, генерируемым ребойлером. Таким образом, достигают

5 получение чистого CO₂, а сорбент подвергают циркуляции и повторному использованию.

В том случае, когда в отработанном газе содержится нежелательная примесь оксида азота (NO_x), предусмотрено её удаления путем включения в описанную схему технологического блока, включающего абсорбер и десорбер с циркулирующим между ними аминосоединением.

10 Данный метод производства диоксида углерода сопряжён с большими энергозатратами и сложен в управлении. К тому же он непригоден для утилизации отработанного газа, в котором содержатся различные оксиды азота из-за их неодинаковой склонности к абсорбции.

Технической задачей предлагаемого изобретения является совершенствование

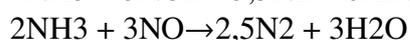
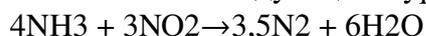
15 технологической схемы получения сжиженного углекислого газа с устранением отмеченных недостатков в известных решениях.

Поставленная задача достигается тем, что технологический процесс получения товарной двуокиси углерода из дымовых газов, предусматривает доведение их температуры до 250 – 300 оС, селективную каталитическую очистку на вольфрам-

20 ванадиевом оксидном катализаторе от оксидов азота с использованием аммиаксодержащего восстановительного компонента, абсорбцию и десорбцию углекислого газа этаноламинной композицией, очистку и регенерацию абсорбента от продуктов коррозии и деградации, компримирование газообразного диоксида углерода с последующим его охлаждением, осушкой и переводом в сжиженное состояние

25 Для её реализации поток дымового газа стабилизируют в теплообменнике 1 до температуры 250 – 350 оС и направляют в проточный реактор с катализатором блочного типа, изготавливаемом путем пропитки волокнисто-керамического носителя на основе TiO₂ соединениями ванадия и вольфрама с последующей термической обработкой носителя для их перевода в оксидную форму V₂O₅ и WO₃, соответственно (см. фиг).

30 Параллельно с этим в технологическую линию с помощью насоса подают жидкий аммиак, который испаряется и смешивается за пределами теплообменника с отработанным газом. Вместо него можно использовать и другие аммиаксодержащие восстанавливающие компоненты, например, танковые газы с агрегатов аммиака. В реакторе 2 происходит превращение оксидов азота в молекулярный азот и воду в соответствии со следующими уравнениями



В качестве восстановителя оксида азота может выступить и оксид углерода в случае его присутствия в дымовом газе.



Степень удаления оксидов азота по предложенному способу составит не менее 95 %.

Выходящий из реактора газовый поток охлаждается до температуры 45 – 50 о С (узел охлаждения на схеме не приведён) и с помощью газодувки 3 направляется на узел

45 абсорбции, включающий не менее двух параллельно установленных аппаратов, в которых в качестве абсорбента применяется композиционный водный раствор метилдиэаноламина, активатора хемосорбции и антикоррозионной добавки, взятых в массовом соотношении 7: (1 – 3): (0,01 – 0,03). Количество работающих абсорберов

определяется видом сжигаемого топлива и концентрацией в отходящем газе диоксида углерода. Учёт этого фактора позволяет увеличить производительность технологической установки, улучшить абсорбционные показатели используемой композиции и снизить до минимума коррозионные процессы и деградацию (смолообразование)

5 метилдиэтанолamina в системе.

Абсорбер 4 представляет двухсекционный аппарат с колпачковыми тарелками в верхней секции, орошаемые флегмой с температурой 50 – 65 оС. Нижняя выполнена в виде ситчатых тарелок с высокими барботажными слоями жидкости.

10 Подобная конструкция аппарата гарантирует правильное распределение абсорбента, хорошее смачивание насадки и необходимый его контакт с дымовыми газами, содействующий эффективному поглощению СО₂. Благодаря этому снижены до минимума потери диоксида углерода с отходящими абгазами (0,5 % по сравнению с другими системами, где они составляют 1,0-3,0%) и соответственно на столько же вырастет производительность установки.

15 Непоглощённые газы (преимущественно азот) выбрасывают в атмосферу.

Насыщенный углекислым газом абсорбент с помощью насоса 5 через теплообменник 6 подают в десорбер 7, который по устройству аналогичен абсорберу 4. В его верхней секции размещены ситчатые тарелки с U-образными теплообменными элементами для подъёма температуры 70 – 90 оС за счёт тепла дымового газа. Грубо регенерированный 20 и охлаждённый абсорбент направляют в нижнюю часть абсорбера, а в верхнюю – глубоко регенерированный поглотитель диоксида углерода. Повышенную степень десорбции раствора достигают в кипятильнике-конденсаторе 9 при температуре не ниже 110 оС. После её снижения в холодильнике 10 до оптимального уровня, он поступает в верхнюю секцию абсорбера 4.

25 Включение в технологическую схему кипятильника-конденсатора 9 позволяет удалять лишнюю влагу, присутствующую в перерабатываемом дымовом газе, поддерживать тем самым концентрацию абсорбента на уровне 35 – 40 % мас. Выделяющиеся в нём пары углекислого газа возвращаются в технологический цикл.

30 Температурный режим в средней зоне десорбера 7 регулируют выносным или встроенным теплообменником 8 за счёт подвода тепла с каталитического реактора 3.

Это решение позволяет сократить энергозатраты по сравнению с прототипом на 25 – 30 %.

35 Подавлению нежелательного вспенивания абсорбента способствует включение в линию каждого из абсорберов аппарата очистки поглощающей композиции 11 от смол и продуктов коррозии.

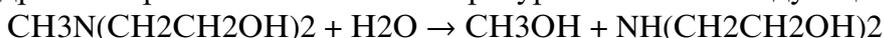
40 Поток газообразного диоксида углерода из десорбера 7 направляют в компрессор 12 и далее в холодильник 13. Охлаждённый газ подвергают осушке в блоке 14, включающем два абсорбера, один из которых находится в работе, а второй на регенерации. В конденсаторе 15 и в холодильной машине 16 с винтовым компрессором, углекислый газ переводят в жидкое агрегатное состояние и перекачивают в ёмкость 17.

45 Таким образом, в отличие от известного технического решения предлагаемый способ получения диоксида углерода предусматривает использование более совершенного селективного каталитического способа удаления оксидов азота из дымовых газов, а также применение абсорбента, в состав которого входит абсорбирующее вещество – метилдиэтанолamin, активатор процесса хемосорбции – пиперазин и ингибитор коррозии технологического оборудования, взятые в оптимальном соотношении.

Реализация предлагаемого способа достигается благодаря включению в

технологическую схему двух параллельно работающих абсорберов, кипятильника - конденсатора и аппаратов очистки этаноламинной композиции от смолистых соединений и продуктов коррозии.

Образование последних обусловлено деградацией метилдиэтаноламина из-за его гидролиза при повышенных температурах согласно следующей реакции



В дальнейшем присутствующий в абсорбенте диэтаноламин образует с диоксидом углерода труднорастворимые в воде смолистые соединения, которые ухудшают массообмен и вызывают вспенивание.

Метанол в условиях ведения процесса окисляется кислородом до формальдегида и далее до муравьиной кислоты, что способствует коррозии оборудования из нелегированных сталей. Для её ингибирования в состав этаноламинной композиции введён ИКФ-1 по ТУ 2433-022-0206492-03, являющийся продуктом взаимодействия карбамидоформальдегидного концентрата марки КФК-85 и аммиачной воды.

Образующиеся в небольшом количестве жидкие отходы выводят в ходе регенерации абсорбента с использованием аппаратов его очистки и применяют в качестве одного из сырьевых компонентов при получении нейтрализатора сероводорода для нефтей. Тем самым исключено воздействие вредных отходов на окружающую среду.

Наиболее предпочтительными в предлагаемой технологии являются дымовые газы с содержанием диоксида углерода не менее 5 % об.

Предлагаемое техническое решение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. Поток дымового газа, образующийся при сжигании попутного углеводородного газа, содержащий 8 об % диоксида углерода и 0,1 об. % оксида азота, стабилизируют в теплообменнике до температуры 250 – 350 оС, смешивают со стехиометрическим количеством аммиака и направляют в проточный реактор с вольфрамо-ванадиевым оксидным катализатором. Очищенный от оксида азота газ на выходе из реактора охлаждают до 50 оС и подают на узел абсорбции в количестве 1005 кг/час в расчёте на углекислый газ. Для извлечения СО₂ из дымового газа с эффективностью не ниже 99,5 % в узле абсорбции подвергается непрерывной циркуляции 14 тн/час водный раствор композиции концентрации 40 % масс., приготовленной смешением метилдиэтаноламина, активатора и ингибитора коррозии ИКФ-1 в массовом соотношении - метилдиэтаноламин : активатор : ИКФ-1 = 7 : 1 : 0,01.

Выход чистого углекислого газа с установки составляет одна тонна в час, а его выбросы в атмосферу - 5 кг/час. Коррозия оборудования не установлена.

Полученный диоксид углерода далее переводится в сжиженное состояние.

Пример 2. Условия осуществления способа аналогичны примеру 1.

Использован дымовой газ с содержанием диоксида углерода 12 об. % и оксида азота 0,2 мас. %. После удаления из него оксида азота каталитическим методом подача очищенного газа на узел абсорбции составила 1507,5 кг/час в расчёте на углекислый газ. Объём циркуляции 42 %-ного водного абсорбента составил 21 тн/час, а массовое соотношение метилдиэтаноламин : активатор : ИКФ-1 = 7 : 1,1 : 0,02.

Выход товарного жидкого диоксида углерода оказался равным 1500 кг /час или 12000 тн/год. Коррозия технологических аппаратов не установлена.

Пример 3. Условия реализации способа аналогичны примеру 1.

Использован дымовой газ с содержанием диоксида углерода 15 об. % и оксида азота 0,12 мас. %. После удаления из него оксида азота каталитическим методом подача очищенного газа на узел абсорбции составила 1884 кг/час в расчёте на углекислый газ. Объём циркуляции 42 %-ного водного абсорбента составил 18 тн/час, а массовое

соотношение метилдиэтанолламин : активатор : ИКФ-1 = 7 : 2,3 : 0,03.

Выход товарного жидкого диоксида углерода оказался равным 1875 кг /час или 15000 тн/год. Коррозия технологического оборудования не выявлена.

5 При строгом соблюдении условий осуществления предлагаемого метода и оптимизации технологической схемы получаемая жидкая двуокись углерода будет соответствовать требованиям ГОСТ 8050-85.

Достижимый технический результат от внедрения изобретения - повышение эффективности выделения диоксида углерода из дымовых газов при снижении воздействия образующихся отходов на окружающую среду и повышении ресурса работы 10 устройства, осуществляющего способ.

(57) Формула изобретения

1. Способ выделения диоксида углерода из дымовых газов, включающий стабилизацию их температуры на уровне 250-350° С, очистку от оксидов азота с 15 использованием восстановительного компонента на оксидном вольфрамо-ванадиевом катализаторе, абсорбцию и десорбцию углекислого газа этаноламинной композицией, очистку и регенерацию абсорбента от продуктов коррозии и деградации, компримирование газообразного диоксида углерода с последующим его охлаждением, 20 осушкой и переводом в сжиженное состояние, отличающийся тем, что очистка от оксидов азота осуществляется за счет гетерогенного селективного катализа на оксидном вольфрамо-ванадиевом катализаторе, а в качестве абсорбента диоксида углерода выступает композиция, включающая метилдиэтанолламин, активатор процесса хемосорбции пиперазин и ингибитор коррозии технологического оборудования ИКФ- 1, взятые в соотношении 7:(1-3):(0,01-0,03).

25 2. Устройство для осуществления способа по п.1, включающее последовательно размещённые теплообменник стабилизации температуры дымового газа и нейтрализатор содержащихся в нём оксидов азота, отличающееся тем, что в качестве нейтрализатора используют проточный каталитический реактор с волокнисто-керамическим носителем 30 блочного типа на основе TiO_2 с нанесёнными на него V_2O_5 и WO_3 , причём реактор связан с узлом охлаждения получаемого очищенного газового потока, газодувкой и системой абсорберов, состоящей из параллельно размещённых двухсекционных аппаратов, снабжённых колпачковыми и ситчатыми тарелками в верхней и нижней частях соответственно, при этом насыщенный углекислым газом абсорбент подают 35 насосом через теплообменник в десорбер газа с выносным или встроенным теплообменником и далее в кипятильник-конденсатор, холодильник и аппарат очистки абсорбента от смол и продуктов коррозии, а выходящий из десорбера газообразный диоксид углерода направляют в компрессор, холодильник, блок осушки и на линию 40 ожижения, включающую конденсатор, холодильную машинус винтовым компрессором и ёмкость для жидкого углекислого газа.

