



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101918105 B

(45) 授权公告日 2014. 02. 19

(21) 申请号 200880125165. 4

(22) 申请日 2008. 11. 19

(30) 优先权数据

60/989, 269 2007. 11. 20 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 07. 20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/CA2008/002038 2008. 11. 19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/065218 EN 2009. 05. 28

(73) 专利权人 里贾纳大学

地址 加拿大萨斯喀彻温省

(72) 发明人 拉斐尔·伊丹姆

佩顿·顿蒂沃奇伍兹库尔

津达内·赛万 蒂拉德特·苏派普

普拉齐特·皮蒂普厄什

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理

有限公司 11262

代理人 阎斌斌 张春媛

(51) Int. Cl.

B01D 53/14 (2006. 01)

B01D 53/62 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2004253159 A1, 2004. 12. 16, 说明书第 3、42、50、72、77、97 段, 表 4.

US 2004253159 A1, 2004. 12. 16, 说明书第 3、42、50、72、77、97 段, 表 4.

CN 1660470 A, 2005. 08. 31, 全文.

US 2005202967 A1, 2005. 09. 15, 说明书第 2、14、82 段.

W0 9919539 A2, 1999. 04. 22, 说明书第 3 页第 11-12 行.

US 4575455 A, 1986. 03. 11, 全文.

CN 1887405 A, 2007. 01. 03, 全文.

CN 1381301 A, 2002. 11. 27, 全文.

Susan Chi and Gary T. Rochelle.

Oxidative Degradation of Monoethanolamine.

《Industrial & Engineering Chemistry

Research》. 2002, 第 41 卷 (第 17 期), 4178-4186.

审查员 李凤喜

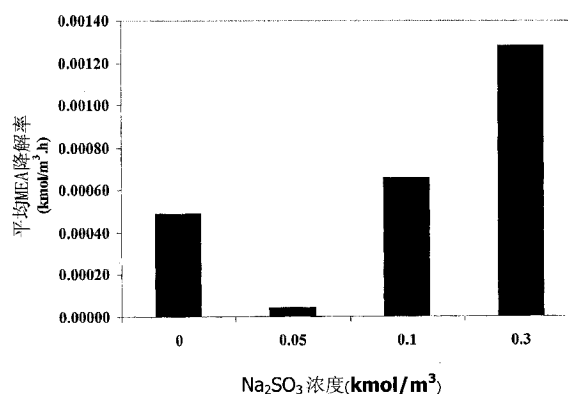
权利要求书2页 说明书12页 附图6页

(54) 发明名称

用于抑制从气流捕获 CO₂ 过程中胺降解的方法

(57) 摘要

本发明包括用于抑制从烟气流捕获 CO₂ 的过程中胺降解的方法。具体而言, 本发明公开涉及在通过胺捕获 CO₂ 的过程中, 使用亚硫酸钠 (Na₂SO₃)、酒石酸钾钠四水合物 (KNaC₄H₄O₆ · 4H₂O)、乙二胺四乙酸 (EDTA) 或羟胺 (NH₂OH) 或其类似物或混合物来抑制 O₂ 诱导的和 / 或 SO₂ 诱导的降解胺的方法。



1. 用于抑制从气流捕获 CO_2 过程中的 O_2 诱导和 / 或 SO_2 诱导的胺降解的方法, 包括加入胺吸收剂、有效量的 O_2 诱导和 / 或 SO_2 诱导的胺降解的抑制剂, 其中所述抑制剂是 Na_2SO_3 和 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的混合物, 该混合物以 0.055kmol/m^3 至 0.6kmol/m^3 的量和以 0.15 至 60 的 $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比加入。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中 $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比是 1 到 10。

3. 根据权利要求 2 的方法, 其中 $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比是 8。

4. 根据权利要求 2 的方法, 其中 $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比是 3 到 5。

5. 根据权利要求 1 的方法, 其中 Na_2SO_3 的量是 0.01kmol/m^3 至 0.05kmol/m^3 。

6. 根据权利要求 1 的方法, 其中亚硫酸钠 (Na_2SO_3) 和酒石酸钾钠四水合物 ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 的混合物以 0.05kmol/m^3 Na_2SO_3 和 0.01kmol/m^3 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的量加入。

7. 根据权利要求 1 的方法, 其中 $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为 5 的 Na_2SO_3 和 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的混合物用作抑制剂。

8. 根据权利要求 1 的方法, 其中 $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为 3 的 Na_2SO_3 和 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的混合物用作抑制剂。

9. 根据权利要求 1 的方法, 其中胺吸收剂包括单乙醇胺 (MEA)、二乙醇胺 (DEA)、甲基二乙醇胺 (MDEA)、MEA-MDEA 混合物或 DEA-MDEA 混合物。

10. 根据权利要求 9 的方法, 其中胺是单乙醇胺。

11. 根据权利要求 1 的方法, 其中胺以 2.5kmol/m^3 至 7.5kmol/m^3 的量存在。

12. 根据权利要求 11 的方法, 其中胺以 5.0kmol/m^3 的量存在。

13. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述气流的温度是 300 开尔文至 500 开尔文。

14. 根据权利要求 13 的方法, 其中所述气流的温度是 350 开尔文至 450 开尔文。

15. 根据权利要求 14 的方法, 其中所述气流的温度是 393 开尔文。

16. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述气流包含 1% 至 100% 的氧 (O_2)。

17. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述气流包含 6% 的 O_2 。

18. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述气流包含 0 至 200ppm 的量的二氧化硫 (SO_2)。

19. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述气流包含 1% 至 30% 的量的二氧化碳 (CO_2)。

20. 根据权利要求 1 的方法, 其中胺吸收剂以 0.05 至 $2.0\text{mol CO}_2/\text{mol}$ 胺的量预加载二氧化碳 (CO_2)。

21. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述气流包括燃烧废气。

22. 根据权利要求 21 的方法, 其中燃烧废气包括来自发电厂、精炼厂或水泥制造厂的气流。

23. 从气流回收 CO_2 的方法, 包括将所述气流与液体吸收剂接触, 所述液体吸收剂包含胺和有效量的 O_2 诱导和 / 或 SO_2 诱导的胺降解的抑制剂, 其中所述抑制剂是 Na_2SO_3 和 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的混合物, 该混合物以 0.055kmol/m^3 至 0.6kmol/m^3 的量和以 0.15 至 60 的 $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比加入。

24. Na_2SO_3 和 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的混合物在抑制从气流捕获 CO_2 过程中 O_2 诱导和 / 或 SO_2 诱导的胺降解中的用途, 其中该混合物的量为 0.055kmol/m^3 至 0.6kmol/m^3 , 并且 $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比为 0.15 至 60。

25. 用于从气流捕获 CO_2 的组合物, 包含胺和 O_2 诱导和 / 或 SO_2 诱导的胺降解的抑制剂,

其中所述抑制剂是 Na_2SO_3 和 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的混合物, 其中该混合物的量为 0.055kmol/m^3 至 0.6kmol/m^3 , 并且 $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比为 0.15 至 60。

用于抑制从气流捕获 CO₂ 过程中胺降解的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于抑制从气流捕获二氧化碳 (CO₂) 过程中胺降解的方法。具体而言,本发明公开涉及使用亚硫酸钠 (Na₂SO₃)、酒石酸钾钠四水合物 (KNaC₄H₄O₆ · 4H₂O)、乙二胺四乙酸 (EDTA) 或羟胺 (NH₂OH) 或其类似物或其混合物抑制氧 (O₂) 诱导的和 / 或二氧化硫 (SO₂) 诱导的胺降解的方法。

背景技术

[0002] 化石染料来源的烟气的成分通常由二氧化碳 (CO₂)、氮 (N₂)、氧 (O₂)、二氧化硫 (SO₂)、二氧化氮 (NO₂) 和无机氧化物如 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、MgO、Na₂O、K₂O 和 P₂O₅ 的粉煤灰组成¹。为了遵守环境条例,必须在向大气排放之前处理烟气流以去除已知为主要温室气体的 CO₂。已经发现,通过使用水性胺溶液的化学反应的吸收是一个非常有效的、从这些低压力烟气流分离 CO₂ 以便降低 CO₂ 至所需浓度目标的技术。然而,反应性污染物,特别是 O₂ 和 SO₂,在吸收过程中时常引起严重的胺降解。起初,在吸收器内部,在 CO₂ 吸收过程中 O₂ 和 SO₂ 首先与胺溶液接触,导致胺被破坏。然后,结构上的分解在再生器内加剧,其中高温与液流内携带的高可溶性 SO₂ 的组合促进了进一步的胺降解。降解通过降低 CO₂ 对胺的吸收能力和由于降解产物的积累引起腐蚀和气泡问题,严重影响了吸收装置。

[0003] 文献中已经提出了通过定位 O₂ 源来解决胺降解的长期方案²。然而,该方法高度复杂,因为从主要来源如烟气流中完全去除 O₂ 以及 SO₂ 是不切实际的。还有,已知检测和去除 O₂ 特别费时和费力³。为了维持 CO₂ 吸收过程的性能,然后必须包括快速阻止技术作为吸收单元的操作程序之一,以立即应对降解问题。优选的选择之一是使用降解抑制剂,因为它们具有简单性和即时效果。

[0004] Rooney 等以及 Rooney 与 Dupart 在测试和证实了多种烷醇胺,包括单乙醇胺 (MEA),二乙醇胺 (DEA) 和甲基二乙醇胺 (MDEA) 的严重氧化降解结果之后,推荐使用 O₂ 清除剂,例如亚硫酸盐类、羟胺和肼 (其有代表性地用在锅炉给水中) 以降低烷醇胺系统中的 O₂ 至 ppm 水平^{2,4}。对于选择适宜抑制剂的有用指导在后来的文献中给出⁵。根据 Veldman,烷醇胺单位中的 O₂ 浓度正常情况下低,因此只允许反应作为部分氧化反应进行以产生羧酸,而不是完全氧化烷醇胺至 CO₂ 加 NO₂⁵。他们的 DEA 降解实验显示,在温度小于 323K 和溶液中溶解的 O₂ 小于 1ppm 进行的部分氧化将 DEA 氧化为羧酸。

[0005] 还作为 O₂ 清除剂的商品化腐蚀抑制剂的使用已有报道以控制双 (2- 羟乙基) 甘氨酸 (bicine) 水平,双 (2- 羟乙基) 甘氨酸是商品化的基于 MDEA 的气体处理单元中的一种氧化降解产物⁶。为了有效控制 O₂ 将 MDEA 降解至双 (2- 羟乙基) 甘氨酸,与烟气流的气相相比,清除烷醇胺溶液液相中的 O₂ 是优选的。使用该方法,工厂中 MDEA 溶液中双 (2- 羟乙基) 甘氨酸积累率从 60ppm/ 天降低至 6ppm/ 天。不幸地是,抑制剂 /O₂ 清除剂信息在文献中没有公开。

[0006] Chi 和 Rochelle 研究了在包含和不包含 CO₂ 的铁催化的 MEA 氧化降解系统中作为潜在降解抑制剂的多种添加物⁷。添加物包含乙二胺四乙酸 (EDTA)、双 (2- 羟乙基) 甘氨酸

酸、甘氨酸和二乙基乙醇胺 (DEMEA)。据报道,只有 EDTA 和双 (2- 羟乙基) 甘氨酸在降低 MEA 的降解率中是有效的。发现当 CO_2 存在时,EDTA 降低了 MEA 的氧化率。然而,当氧化系统中缺乏 CO_2 时,其没有效果。双 (2- 羟乙基) 甘氨酸本身是一种降解产物,还发现其有效地降低 MEA 氧化降解率⁶。它降低了具有和不具有 CO_2 的系统中的降解。必须注意的是,关于 MEA 降解系统中 CO_2 加载效果,这一研究报道了矛盾的结果。发现增加 CO_2 加载增加了降解率。该结果与在其他工作中报道的那些相反^{2,8,9,10,11}。

[0007] 最近,已经评估了用于铜和铁所催化 MEA 氧化降解的降解抑制剂¹²。研究了多种化合物,包括未公开的无机抑制剂 A、亚硫酸钠 (Na_2SO_3) 和甲醛。实验均使用符合具有 $7\text{kmol}/\text{m}^3$ MEA、包含 21% O_2 的空气、贫乏 / 富含 CO_2 加载和 328K 的吸收器的顶部和底部的条件。发现抑制剂 A 成功降低了铜催化和铁催化两个系统中的 MEA 氧化率。它在贫乏 CO_2 条件的系统和富含 CO_2 条件的系统中也有效。还发现,抑制剂 A 在 Cu 催化系统和富含 CO_2 加载中比在 Fe 催化和贫乏 CO_2 加载环境中更容易地抑制 MEA 降解。 Na_2SO_3 也降低铜催化系统和铁催化系统两个系统的 MEA 降解率。对于铜催化的 MEA 降解, Na_2SO_3 降低降解率直到其浓度达到 100ppm。发现如果使用更高的浓度,降解率增加。虽然甲醛能够降低降解率,但它不如抑制剂 A 有效。 Na_2SO_3 和甲醛两者在铜催化环境中比在铁系统中更有效。还发现 Na_2SO_3 和甲醛在 MEA 降解过程中分解,与此相反,抑制剂 A 不分解。因此,在后面的过程不需要进一步加入或替换抑制剂 A。

发明内容

[0008] 本发明包括用于抑制从气流捕获二氧化碳 (CO_2) 过程中氧 (O_2) 诱导的和 / 或二氧化硫 (SO_2) 诱导的胺降解的方法。

[0009] 因此,本发明包括用于抑制从气流捕获 CO_2 过程中 O_2 诱导的和 / 或 SO_2 诱导的胺降解的方法,包括加入胺吸收剂、有效量的选自亚硫酸钠 (Na_2SO_3)、酒石酸钾钠四水合物 ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、乙二胺四乙酸 (EDTA) 和羟胺 (NH_2OH)、及其类似物和混合物的 O_2 诱导和 / 或 SO_2 诱导胺降解抑制剂。

[0010] 本发明公开还涉及用于从气流去除 CO_2 的方法,包括气流与包含胺和有效量的 O_2 诱导和 / 或 SO_2 诱导胺降解抑制剂的液体吸收剂接触,其中抑制剂选自亚硫酸钠 (Na_2SO_3)、酒石酸钾钠四水合物 ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、乙二胺四乙酸 (EDTA) 和羟胺 (NH_2OH)、及其类似物和混合物。

[0011] 本发明公开内还包括亚硫酸钠 (Na_2SO_3)、酒石酸钾钠四水合物 ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、乙二胺四乙酸 (EDTA) 或羟胺 (NH_2OH) 或其类似物或混合物抑制从气流捕获 CO_2 过程中 O_2 诱导的和 / 或 SO_2 诱导的胺降解的用途。

[0012] 本发明公开还涉及用于从气流捕获 CO_2 的组合物,所述组合物包含胺和 O_2 诱导和 / 或 SO_2 诱导胺降解的抑制剂,其中抑制剂选自亚硫酸钠 (Na_2SO_3)、酒石酸钾钠四水合物 ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、乙二胺四乙酸 (EDTA) 和羟胺 (NH_2OH)、及其类似物和混合物。

[0013] 根据详细的描述,本发明的其他特征和优势将变得显而易见。然而,应该理解,详细的描述和显示本申请优选实施方案的特定实例仅以例证方式给出,因为根据该详细描述,处于本公开精神和范围内的多种改变和修改对于本领域技术人员而言是显而易见的。

附图说明

[0014] 现在本公开将描述与附图相关的内容,其中:

[0015] 图 1 显示在 6% O_2 存在下、多种亚硫酸钠 (Na_2SO_3) 浓度时的平均单乙醇胺 (MEA) 降解率;

[0016] 图 2 显示在 6% O_2 、6ppm 和 196ppm SO_2 存在下、 $0.05\text{kmol}/\text{m}^3 Na_2SO_3$ 浓度时的平均 MEA 降解率;

[0017] 图 3 显示在 6% O_2 、6ppm 和 196ppm SO_2 存在下、不同浓度的酒石酸钾钠四水合物 ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$) 的平均 MEA 降解率;

[0018] 图 4 显示在 6% O_2 、6ppm 和 196ppm SO_2 存在下、多种乙二胺四乙酸 (EDTA) 浓度时的平均 MEA 降解率;

[0019] 图 5 显示在 6% O_2 和 6ppm SO_2 存在下、多种羟胺 (NH_2OH) 浓度时的平均 MEA 降解率;

[0020] 图 6 显示在 6% O_2 和 196ppm SO_2 存在下、在 Na_2SO_3 、 $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ 、EDTA、 Na_2SO_3 和 $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ 的混合物和 Na_2SO_3 和 EDTA 的混合物存在下的平均 MEA 降解率;

[0021] 图 7 使用 MEA 降解率-时间绘图显示 CO_2 和 $Na_2SO_3/KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O/EDTA$ 的组合效果 ($5\text{kmol}/\text{m}^3$ 、6% O_2 、196ppm SO_2 、 $0.33CO_2$ 加载、393K);和

[0022] 图 8 显示 $Na_2SO_3+CO_2$ 、 $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O+CO_2$ 和 $EDTA+CO_2$ 系统 ($5\text{kmol}/\text{m}^3$ MEA、6% O_2 、196ppm SO_2 、 $0.33CO_2$ 加载、393K) 的平均 MEA 降解率。

[0023] 图 9 显示在 CO_2 存在下,不同浓度比的 $Na_2SO_3/KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ 的平均 MEA 降解率。

具体实施方式

[0024] 没有先前报道描述 O_2 诱导和 / 或 SO_2 诱导胺降解抑制剂的开发或测试。本文已经显示,通过向胺吸收剂中加入 O_2 诱导和 / 或 SO_2 诱导胺降解过程的某些抑制剂,抑制从气流捕获 CO_2 过程中的 O_2 诱导的和 / 或 SO_2 诱导的胺降解。

[0025] 因此,本发明包括用于抑制从气流捕获 CO_2 过程中 O_2 诱导的和 / 或 SO_2 诱导的胺降解的方法,包括加入胺吸收剂、有效量的选自亚硫酸钠 (Na_2SO_3)、酒石酸钾钠四水合物 ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$)、乙二胺四乙酸 (EDTA) 和羟胺 (NH_2OH) 及其类似物和混合物的 O_2 诱导和 / 或 SO_2 诱导胺降解抑制剂。

[0026] 如本文所使用,术语“胺吸收剂”指包含用于从气流吸收 CO_2 的含胺化合物的任何液体。在本公开的实施方案中,胺是从气流捕获二氧化碳 (CO_2) 的任何胺。在另一实施方案中,胺选自单乙醇胺 (MEA)、二乙醇胺 (DEA)、甲基二乙醇胺 (MDEA)、MEA-MDEA 混合物和 DEA-MDEA 混合物。在适宜的实施方案中,胺是单乙醇胺。在从气流捕获二氧化碳 (CO_2) 的过程中,一个实施方案是胺以大约 $2.5\text{kmol}/\text{m}^3$ 至大约 $7.5\text{kmol}/\text{m}^3$ 的量存在。在适宜的实施方案中,胺以大约 $5.0\text{kmol}/\text{m}^3$ 的量存在。在进一步的实施方案中,胺吸收剂还包含二氧化碳 (CO_2)。在另一实施方案中,胺吸收剂以从大约 0.05 至大约 $2\text{mol } CO_2/\text{mol}$ 胺、更适宜大约 0.1 至 $0.5\text{mol } CO_2/\text{mol}$ 胺的量预加载 CO_2 。

[0027] 如本文所使用,术语抑制剂化合物的“有效量”是当包含于胺吸收剂组合物中时足以实现有益结果或预期结果的量,并且照此,“有效量”或其同义词取决于其所应用的环境。例如,在抑制 O_2 诱导的和 / 或 SO_2 诱导的胺降解的背景下,其是与没有化合物下所得到的响应相比足以实现此类抑制的量。对应于此类有效量的本发明公开的给定抑制剂化合物的量

将取决于多种因素而改变,包括例如吸收剂的组成、胺特性、气体组成、温度等等,但是可以由本领域技术人员常规确定。

[0028] 如本文所使用,术语“类似物”指要求专利保护的抑制剂的任何相关类似物,例如具有相似电子和结构特征的化合物。例如,可选的碱金属盐(例如 Li^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Cs^+ 和 Rb^+)可用于替代要求专利保护的盐。具有相似螯合特性的数种 EDTA 类似物在本领域中已知(包括例如乙二醇四乙酸(EGTA)和 1,2-双(2-氨基苯氧基)乙烷-N,N,N',N'-四乙酸(BAPTA))。

[0029] 在一个实施方案中,胺降解的抑制剂是亚硫酸钠(Na_2SO_3)。当 Na_2SO_3 用作抑制剂时,实施方案是以大约 $0.05\text{kmol}/\text{m}^3$ 至大约 $0.3\text{kmol}/\text{m}^3$ 的量加入至胺吸收剂中。在进一步的实施方案中, Na_2SO_3 以大约 $0.05\text{kmol}/\text{m}^3$ 的量加入。

[0030] 在另一实施方案中,胺降解的抑制剂是酒石酸钾钠四水合物($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)。当 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 用作抑制剂时,实施方案是以大约 $0.005\text{kmol}/\text{m}^3$ 至大约 $0.30\text{kmol}/\text{m}^3$ 的量加入至胺吸收剂中。在进一步的实施方案中, $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 以大约 $0.01\text{kmol}/\text{m}^3$ 的量加入。

[0031] 在一个实施方案中,胺降解的抑制剂是乙二胺四乙酸(EDTA)。当 EDTA 用作抑制剂时,实施方案是以大约 $0.00125\text{kmol}/\text{m}^3$ 至大约 $0.1\text{kmol}/\text{m}^3$ 的量加入至胺吸收剂中。在进一步的实施方案中,EDTA 以大约 $0.0025\text{kmol}/\text{m}^3$ 的量加入。

[0032] 在另一实施方案中,胺降解的抑制剂是羟胺(NH_2OH)。当 NH_2OH 用作抑制剂时,实施方案是以大约 $0.025\text{kmol}/\text{m}^3$ 至大约 $1.0\text{kmol}/\text{m}^3$ 的量加入至胺吸收剂中。在进一步的实施方案中, NH_2OH 以大约 $0.025\text{kmol}/\text{m}^3$ 的量加入。

[0033] 在另一实施方案中,胺降解的抑制剂 Na_2SO_3 、 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、EDTA 和 NH_2OH 中一种或多种的混合物。在进一步的实施方案中,胺降解的抑制剂是 Na_2SO_3 和 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的混合物。当 Na_2SO_3 和 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的混合物用作抑制剂时,实施方案是以大约 $0.055\text{kmol}/\text{m}^3$ 至大约 $0.6\text{kmol}/\text{m}^3$ 的量并且以大约 0.15 至大约 60 的 $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比加入至胺吸收剂中。在又一实施方案中, $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比是大约 1 到大约 10,适宜的是大约 8,更适宜的是大约 3 到 5。在本公开的另一实施方案中,所使用的、具体而言在 Na_2SO_3 加 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的抑制剂混合物中使用的 Na_2SO_3 的量是大约 $0.01\text{kmol}/\text{m}^3$ 至大约 $0.05\text{kmol}/\text{m}^3$ 。

[0034] 本发明公开的抑制剂在气流中所观察到的升高的温度下维持了它们作为胺降解抑制剂的活性。在本发明公开的一个实施方案中,气流温度是大约 300 开尔文(Kelvin)至大约 500 开尔文。在另一实施方案中,是大约 350 开尔文至大约 450 开尔文。在进一步的实施方案中,气流温度是大约 393 开尔文。

[0035] 本发明公开的抑制剂在气流中所存在不同浓度 O_2 下抑制氧(O_2)诱导的胺降解。在一个实施方案中,当气流包含大约 1% 至大约 100% 的氧(O_2)时,抑制剂能够抑制氧(O_2)诱导的胺降解。在进一步的实施方案中,当气流包含大约 6% 的氧(O_2)时,抑制剂能够抑制氧(O_2)诱导的胺降解。

[0036] 本发明公开的抑制剂在气流中所存在不同浓度 SO_2 下抑制二氧化硫(SO_2)诱导的胺降解。在一个实施方案中,当气流包含大约 0ppm 至大约 200ppm 二氧化硫(SO_2)时,抑制剂能够抑制二氧化硫(SO_2)诱导的胺降解。在进一步的实施方案中,当气流包含大约 0-196ppm

二氧化硫 (SO_2) 时,抑制剂能够抑制二氧化硫 (SO_2) 诱导的胺降解。

[0037] 本发明公开的气流通常是燃烧废气。在一个实施方案中,燃烧废气将是来自发电厂、精炼厂或水泥制造厂排出的气流。由于气流通常是燃烧废气,它们将具有可变水平的 CO_2 。在一个实施方案中,本发明公开的气流将具有大约 1 至大约 30% 的 CO_2 加载。

[0038] 本发明公开还涉及用于从气流去除 CO_2 的方法,其包括将包含 CO_2 的气流与包含胺和有效量的 O_2 诱导和 SO_2 诱导胺降解抑制剂的液体吸收剂接触,其中抑制剂选自 Na_2SO_3 、 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、EDTA 和 NH_2OH 及其类似物和混合物。

[0039] 本发明公开还包括抑制剂抑制从气流捕获二氧化碳 CO_2 过程中 O_2 诱导的和 SO_2 诱导的胺降解的用途。因此,本发明公开涉及选自 Na_2SO_3 、 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、EDTA 和 NH_2OH 及其类似物和混合物的化合物抑制从气流捕获二氧化碳 CO_2 过程中 O_2 诱导的和 SO_2 诱导的胺降解的用途。

[0040] 本发明公开还涉及用于从气流捕获 CO_2 的组合物。组合物包含胺吸收剂和 O_2 诱导和 SO_2 诱导胺降解的抑制剂,其中抑制剂选自亚硫酸钠 (Na_2SO_3)、酒石酸钾钠四水合物 ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、乙二胺四乙酸 (EDTA) 和羟胺 (NH_2OH) 及其类似物和混合物。

[0041] 当术语“捕获”和“进行捕获”应用至气流中的 CO_2 时,它们可互换使用。如本文所使用,这些术语指通过例如分离或者吸收剂与 CO_2 反应以致于 CO_2 从气流中去除,来提供气流中 CO_2 水平的任何可测量降低的过程。

[0042] 适宜用于本发明公开的方法的溶剂包括使胺吸收剂溶解和充当 CO_2 吸收剂的那些。适宜溶剂的实例包括水、醇及其组合。在本发明公开的特定实施方案中,溶剂是水,例如去离子水。在本发明公开的另一实施方案中,溶剂是醇,例如甲醇或乙醇。

[0043] 当本发明公开的抑制剂用于抑制从气流捕获 CO_2 过程中的 O_2 诱导的和 / 或 SO_2 诱导的胺降解时,抑制剂被混合进入胺吸收剂溶液中。在一个实施方案中,胺与水混合,适宜地与去离子水混合,这产生水性胺溶液。然后抑制剂还混合入胺溶液中,以产生混合预期抑制剂的水性胺溶液。当混合物抑制剂,例如 Na_2SO_3 和 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的混合物用作抑制剂时,抑制剂可以预先混合或者可以独立地加入至胺溶液中。一旦已经制备了具有预期浓度胺和抑制剂的混合有抑制剂的胺溶液,溶液可以用于从气流捕获 CO_2 。

[0044] 本发明公开的方法可以在用于从气流去除 CO_2 的任何常规装置中开展,并且详细的操作是本领域技术人员众所周知的。根据本发明公开的方法可以在任何适宜的吸收器或吸收柱 / 塔中开展,如例如填料塔、板式塔或喷雾塔。虽然某些特定条件会使一种类型吸收器胜过另一种,但是这些吸收器在相当大的程度上互换。除了上面指出的常规吸收器之外,也可以得到专门的吸收塔以满足特定的工艺需求。这些专门的吸收塔包括冲板洗涤塔和湍流接触洗涤塔。适宜用于本发明公开的方法的吸收器还可以包含可以增强本发明方法的其它外围设备。此种外围设备将包括入口气体隔离器、处理气体聚结器、溶剂闪蒸槽、微粒过滤器和碳床纯化器。入口气体流速将随设备的大小变化。用于开展本发明公开方法的吸收器、汽提塔和外围设备是本领域技术人员已知的。

[0045] 在理解本发明公开的范围中,如本文所使用,术语“包含”及其衍生物,旨在是开放式的术语,其说明存在所陈述的特征、元件、成分、组、整数和 / 或步骤,但是不排除存在其它未陈述的特征、元件、成分、组、整数和 / 或步骤。上述情况也适用于具有相似含义的词,例如术语“包括”、“具有”及其它们的衍生物。最后,如本文所使用,程度的术语如“基本

上”、“大约”和“近似”意味着所限制术语的合理量的偏差以致于最终结果没有显著性改变。这些程度的术语应该解释为包括所限制术语的至少 $\pm 5\%$ 的偏差,如果该偏差没有否定所限定词的含义的话。

[0046] 下列非限定性实例例证本公开。

[0047] 实施例

[0048] 实验

[0049] 使用包含 $6\% \text{O}_2$ (N_2 平衡) 和在 $0\text{--}196\text{ppm}$ 之间的可变浓度的 SO_2 、 $100\% \text{O}_2$ 和 CO_2 的研究纯度的气体混合物。所有的气体混合物由 Praxair (Regina, Saskatchewan, 加拿大) 供应。 Na_2SO_3 (98% 纯度)、 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99% 纯度)、EDTA ($99.4\text{--}100.06\%$ 纯度) 和 NH_2OH 均为试剂纯并且购自加拿大的 Sigma-Aldrich。试剂纯的浓 MEA ($> 99\%$ 纯度; Fisher Scientific, Nepean, 安大略, 加拿大) 用于通过以去离子水稀释预定体积的 MEA 来制备所需浓度的水性 MEA 溶液。使用容量滴定技术以 1kmol/m^3 盐酸 (HCl ; Fisher Scientific, Nepean, 安大略, 加拿大) 为标准溶液证实 MEA 浓度。甲基橙指示剂用于指示滴定终点。

[0050] 600ml 体积大小 (型号 5523, Parr Instrument Co., Moline, IL) 的分批不锈钢反应器用于开展在 CO_2 存在或缺乏下的 MEA- O_2 - SO_2 - H_2O 系统的降解运行。反应器主要包括圆筒状管和可移动的顶部装置。反应器顶部由磁驱动 (其连接至不锈钢的有 2 个叶轮的 (T316) 搅拌轴)、 $0\text{--}300\text{psi}$ Bourdon 型压力读表、气体入口、气体净化和液体取样阀、预置的额定在 295K 、 $6,895\text{kPa}$ 下的安全破裂盘、J 型热电偶、用于气体引入和样品去除的浸管和通过电磁阀调节的冷却盘管构成。通过 $\pm 0.1\%$ 温度准确度的温度-速度控制器 (型号 4836, Parr Instrument Co., Moline, IL) 调节的电炉向反应器供热。通过使用 J 型热电偶的温度-速度控制器设置并监测降解混合物的温度。而且, 搅拌器速度也通过温度-速度控制器控制和显示。

[0051] 采用折光检测器的高效液相色谱技术 (HPLC-RID) 用于 MEA 测定¹³。HPLC 仪器 (1100 系列) 装备有联机脱气设备、四元泵、具有 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 温度准确度的恒温器柱室和折光检测器 (RID) (Agilent Technologies 加拿大, 密西沙加, 安大略, 加拿大; 型号 G1322A/G1311A/G1316A/G1362A)。色谱柱是包含 250mm 长度 $\times 4.6\text{mm}$ 内径的强阳离子磺酸交换器 (Macherey-Nagel, 德国) 的 NucleosilTM 100-5SA。系统流动相是通过加入 $85\% \text{w/w}$ 磷酸 (H_3PO_4) 调整至 $\text{pH } 2.6$ 的 0.05kmol/m^3 磷酸二氢钾溶液 (KH_2PO_4)。使用对于 $5\text{--}100 \mu\text{l}$ 注射范围精确度为峰面积 0.5% RSD 的自动液体取样器 (型号 G1313A) (Agilent Technologies 加拿大, 密西沙加, 安大略, 加拿大) 实现液体样品的注射。所有化学品为试剂纯的并且由 Sigma-Aldrich (密西沙加, 安大略, 加拿大) 提供。

[0052] 实施例 1: 非 CO_2 加载的降解 (MEA- H_2O - O_2 有 / 无 SO_2)

[0053] 对于典型运行, 反应器容器以 450ml 的、混合有预期浓度抑制剂的 MEA 溶液填充。通过以十字交叉的方式紧固 6 颗六角螺栓来小心装配反应器顶部和容器, 以防止渗漏。将单元置于炉内。磁驱动搅拌器连接至电动机, 而 J 型热电偶连接至温度-速度控制器。加热溶液并且在整个实验过程中以 500rpm 的恒定速度搅拌。给予时间以允许温度达到并稳定在设定点。在该阶段, 如先前研究所测定, 反应器内部的大部分压力仅来源于水蒸汽压^{8, 9, 13}。这使得我们忽略 MEA 气压, 因此允许降解被描述为一种均匀的液相过程。通过调节适宜的气体槽, 将在 250kPa 下预定压力的 O_2/N_2 或 $\text{O}_2/\text{N}_2/50\text{O}_2$ 气体混合物通过气体入口阀引入

到溶液中。这导致水蒸汽压和反应物气体的 250kPa 的组合作为反应器压力。由于降解的放热性质,电磁阀调节的冷却水系统用于去除热以保持系统的等温条件。这还用于意外的温度过冲的情况下。还为了维持等压环境,由于 O_2 或 O_2/SO_2 在 MEA 溶液中的最初溶解导致的过程压降通过经贮气筒调节器提高压力被快速补充。由于小的压力损失,所以该步骤还可以在每一取样过程之后进行。为了真实表示特定降解时间时的 MEA 溶液,通过气体采样阀排出少量溶液以在每次采样之前清洗旧的样品。通过排出大约 2.5ml 样品至 5ml 玻璃瓶中实现取样。通过快速地将瓶与流水接触淬灭样品中的任何反应和进一步的 MEA 降解。随后,使用 HPLC-RID 技术分析样品的 MEA 浓度。

[0054] 实施例 2 : CO_2 加载的降解 (MEA- H_2O - O_2 - CO_2 有 / 无 SO_2)

[0055] 一旦将 MEA 溶液置于容器内并且放置好反应器顶部装置,通过打开其圆筒和气体入口阀将调节成 250kPa 的 CO_2 引入到 MEA 溶液中。需要加载 CO_2 的时间取决于 MEA 溶液中预期的溶解 CO_2 浓度从 0.25 至 2 小时变动。通过打开液体采样阀,取出 4ml 样品并且使用 HCl 容量滴定和 NaCl/NaHCO₃/ 甲基橙混合物中 CO_2 置换的技术测量 CO_2 加载。这通过以过量的 1kmol/ m^3 HCl 滴定已知体积的 CO_2 加载 MEA 样品以保证 CO_2 从 MEA 完全释放来实现。收集所释放的 CO_2 并且测量置换溶液中的量,并且然后表示为每摩尔 MEA 的 CO_2 摩尔数 (CO_2 加载)。将混合物增加至预期温度并且再次确定最终 CO_2 加载。在该阶段,反应器的压力是非溶解 CO_2 压力和水蒸汽压的组合。又向系统引入调节至 250kPa 的 O_2/N_2 或 $O_2/N_2/SO_2$, 导致 CO_2 蒸汽压、水蒸汽压和 250kPa O_2/N_2 或 $O_2/N_2/SO_2$ 压力的和作为总的反应器压力。然后通过按照对于非 CO_2 加载实验所述的过程开展剩下的过程。

[0056] 实施例 3 :HPLC 方法

[0057] 用于测定 MEA 浓度的 HPLC 方法详细描述于文献中¹³。简言之,包含 pH 2.6 的 0.05kmol/ m^3 的流动相在超声波浴中脱气 3 小时,然后通过 0.20 μm 尼龙滤膜过滤以分别去除溶解的 O_2 和固体颗粒。在注射之前,降解的样品用 nanopure 水以 1 : 40 比例稀释,然后用 0.20 μm 尼龙滤膜过滤。如前所述,通过自动液体取样器实现自动地注射 8 μl 样品。将柱控制在 303K 等温下。自始使用 1ml/ 分钟流动相的等度模式完成分析。用于检测 MEA 峰的 RID 的光学单元控制在 303K 并且 RID 以正模式运行。

[0058] 实施例 4 :MEA 浓度的测定

[0059] 使用制备的在 2-8kmol/ m^3 范围内多种已知浓度 MEA 标准溶液制作校正曲线。每一标准通过 HPLC 分析三次。得到 MEA 峰面积并将其平均。然后将每一标准的平均峰面积对其 MEA 浓度作图以得到校正曲线。为了测定降解样品中的 MEA 浓度,关于标准校准采用了相似的方法,其中使用 HPLC 分析降解样品的平均 MEA 峰面积。然后借助于校准曲线方程,使用峰面积计算确切的 MEA 浓度。

[0060] 实施例 5 :在氧 (O_2) 存在下使用亚硫酸钠 (Na_2SO_3) 抑制胺降解

[0061] 在 SO_2 缺乏下的 MEA 的氧化降解最初用于确定 Na_2SO_3 的抑制效应和最小化 MEA 降解率所需要的最佳浓度。降解运行使用 5kmol/ m^3 MEA 溶液和 6% O_2 模拟的烟气流开展。所选择的降解温度是 393K 以模拟汽提塔内的极端条件。

[0062] 如图 1 中所示,0.05kmol/ m^3 浓度的 Na_2SO_3 提供显著的胺降解抑制。在该浓度时,MEA 的平均降解率测定为 4.10×10^{-5} kmol/ $m^3 \cdot h$, 其比在缺乏 Na_2SO_3 下开展运行 (例如 4.89×10^{-4} kmol/ $m^3 \cdot h$ 降解率) 低近似 11 倍。方程 (1) 用于计算 Na_2SO_3 的抑制百分数。所

得到的数值为 91%。

[0063]

$$\% \text{抑制} = \frac{|r_{w/o} - r_w|}{r_{w/o}} \times 100 \quad (1)$$

[0064] 其中 $r_{w/o}$ 和 r_w 分别是无和有抑制剂下的 MEA 降解率 ($\text{kmol}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$)。

[0065] 如图 1 中所示,使用 $0.1 \text{ kmol}/\text{m}^3$ 的更高浓度 Na_2SO_3 开展的进一步实验得到了相反的效应。发现 MEA 降解率是 $6.56 \times 10^{-4} \text{ kmol}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$,其比无 Na_2SO_3 运行高 1.3 倍。当 Na_2SO_3 浓度增加至 $0.3 \text{ kmol}/\text{m}^3$ 时观察到 $1.28 \times 10^{-3} \text{ kmol}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ 的更高的降解率。降解率比在缺乏 Na_2SO_3 下开展的运行快 2.6 倍。

[0066] 实施例 6 :使用亚硫酸钠 (Na_2SO_3) 在氧 (O_2) 和二氧化硫 (SO_2) 存在下对胺降解的抑制

[0067] 由于 $0.05 \text{ kmol}/\text{m}^3$ 浓度的 Na_2SO_3 明显地提供了对 MEA 被 O_2 降解的抑制,因此该浓度被选择用于使用还包含 SO_2 的更加现实的系统进一步评估。使用 $5 \text{ kmol}/\text{m}^3$ MEA 运行,并且最初在没有 Na_2SO_3 条件下、用包含 6% O_2 和 6 和 196ppm SO_2 的模拟烟气流运行用于比较。随后,以气体反应物中 6ppm 和 196ppm 的 SO_2 分别开展混合有 $0.05 \text{ kmol}/\text{m}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_3$ 的另外两个运行。所有实验在 393K 下开展。

[0068] 发现对于 6ppm 和 196ppm 下的运行在无 Na_2SO_3 情况下的降解率分别是 4.74×10^{-4} 和 $7.60 \times 10^{-4} \text{ kmol}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ 。对于 6ppm SO_2 系统,当存在 Na_2SO_3 时,降解率急剧降低至 $1.43 \times 10^{-4} \text{ kmol}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ 。包含 196ppm SO_2 且有抑制剂的运行也导致产生更低的降解率,经测量为 $1.14 \times 10^{-4} \text{ kmol}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ 。这表明有效浓度的 Na_2SO_3 在最小化 O_2 和 SO_2 对 MEA 的降解中具有强的抑制效应。图 2 显示在 6ppm 和 196ppm 浓度 SO_2 存在下,作为 Na_2SO_3 浓度函数的平均 MEA 降解率。在 6ppm 和 196ppm SO_2 的系统中,使用方程 (1) 计算的 Na_2SO_3 的抑制百分数分别为 70 和 85%。

[0069] 实施例 7 :使用酒石酸钾钠四水合物 ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

[0070] 对氧 (O_2) 和二氧化硫 (SO_2) 存在下胺降解的抑制

[0071] 与对于 Na_2SO_3 所使用方法相似的方法也用于鉴定将显著降低 O_2 和 SO_2 对 MEA 的降解影响的 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的浓度。如先前在 Na_2SO_3 实验中所使用的、以 $5 \text{ kmol}/\text{m}^3$ MEA 和包含 6% O_2 和 6ppm SO_2 的 393K 下的模拟气流开展的运行也用作基础运行,以评价 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在 MEA- H_2O - O_2 - SO_2 降解系统中的浓度效应。使用 $0.005 \text{ kmol}/\text{m}^3 \text{ KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 时的 O_2 - SO_2 诱导的 MEA 降解率是 $5.71 \times 10^{-4} \text{ kmol}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ 。这比无化合物运行时高 1.2 倍。以该化合物的 0.01、0.06、0.1 和 $0.3 \text{ kmol}/\text{m}^3$ 的浓度开展运行。MEA 降解率分别为 2.58×10^{-5} 、 1.02×10^{-4} 、 8.04×10^{-5} 和 $1.88 \times 10^{-4} \text{ kmol}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ 。这些浓度的 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 将成功地分别降低 MEA 降解率 8、5、6 和 3 倍。如图 3 中所给出,平均 MEA 降解率用于比较 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的浓度效应。对于 $0.01 \text{ kmol}/\text{m}^3$ 浓度 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 所计算的抑制百分数高达 95%。

[0072] 当在模拟气体反应物中存在 196ppm SO_2 时, $0.01 \text{ kmol}/\text{m}^3$ 浓度的 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 也有效工作。还如图 3 中所示,当 $0.01 \text{ kmol}/\text{m}^3 \text{ KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加入至 $5 \text{ kmol}/\text{m}^3$ MEA 溶液中时,达到了 91% 的抑制。该抑制剂浓度下的降解率为 $6.48 \times 10^{-5} \text{ kmol}/\text{m}^3$,与此相比,无该抑制剂时开展运行的降解率为 $7.60 \times 10^{-4} \text{ kmol}/\text{m}^3$ 。

[0073] 实施例 8 :使用乙二胺四乙酸 (EDTA) 对氧 (O_2) 和

[0074] 二氧化硫 (SO_2) 存在下胺降解的抑制

[0075] 最初使用 $5\text{kmol}/\text{m}^3$ MEA、6% O_2 、6ppm SO_2 和 393K 降解温度的降解系统评估 EDTA。所使用的 EDTA 浓度在 0 和 $0.1\text{kmol}/\text{m}^3$ 之间变动。首先向基础运行中加入 $0.00125\text{kmol}/\text{m}^3$ 浓度的 EDTA, 并且发现降解率从 4.74×10^{-4} 降低至 $3.41 \times 10^{-4}\text{kmol}/\text{m}^3$ 。表示平均降解率对抑制剂浓度的条形图的图 4 还清楚地显示在该浓度将达到 28% 抑制。

[0076] 加入 $0.0025\text{kmol}/\text{m}^3$ 的更高浓度 EDTA, 目标是进一步降低 O_2 和 SO_2 对 MEA 降解的影响。在该浓度下, 降解率降低至 1.44×10^{-4} , 这导致 69% 的抑制。此外, 测试了 0.005 和 $0.1\text{kmol}/\text{m}^3$ 下的更高浓度 EDTA。然而, 对于 0.005 和 $0.1\text{kmol}/\text{m}^3$ 系统均观察到负效应, 降解率分别增加至 5.29×10^{-4} 和 $1.48 \times 10^{-3}\text{kmol}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ 。

[0077] $0.0025\text{kmol}/\text{m}^3$ 的浓度还应用至 196ppm SO_2 实验中。图 4 还显示相应的平均降解率对 EDTA 浓度。在该系统中, 当存在 EDTA 时测量的降解率为 $8.93 \times 10^{-5}\text{kmol}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ 。降解率低于无抑制剂开展运行的 $7.60 \times 10^{-4}\text{kmol}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ 。对于该降解率降低 EDTA 所贡献的抑制百分数是 88%。

[0078] 实施例 9 : 使用羟胺 (NH_2OH) 对氧 (O_2) 和

[0079] 二氧化硫 (SO_2) 存在下的胺降解抑制

[0080] 由 $5\text{kmol}/\text{m}^3$ MEA、6% O_2 、6ppm SO_2 和 393K 构成的降解系统也用于测定作为抑制剂的 NH_2OH 。图 5 使用平均 MEA 降解率阐明了 NH_2OH 的浓度效应。向 MEA 溶液中加入 $0.025\text{kmol}/\text{m}^3$ NH_2OH 导致 $5.96 \times 10^{-5}\text{kmol}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ 的平均 MEA 降解率。在该浓度下, 与基础运行 (无抑制剂) 相比, 降解率降低 87%。还发现使用 0.5 和 $1\text{kmol}/\text{m}^3$ 的更高浓度的 NH_2OH 分别降低降解率至 3.76×10^{-4} 和 $2.14 \times 10^{-4}\text{kmol}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ 。然而, 这些浓度不如 $0.025\text{kmol}/\text{m}^3$ 有效, 因为它们仅导致 21 和 55% 的降解抑制。总之, 在抑制 O_2 - SO_2 诱导的 MEA 降解中最有效的 NH_2OH 最佳浓度是 $0.025\text{kmol}/\text{m}^3$ 。

[0081] 实施例 10 : 使用抑制剂混合物对氧 (O_2) 和

[0082] 二氧化硫 (SO_2) 存在下胺降解的抑制

[0083] 为了测试混合的抑制剂, 使用 196ppm SO_2 的更强的条件用于开展降解实验, 而其余的降解参数仍然与以 6ppm SO_2 运行所使用参数相同。图 6 总结了对于每各混合物组合的平均 MEA 降解率。明显地, Na_2SO_3 - $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 混合物 ($0.05\text{kmol}/\text{m}^3$ Na_2SO_3 和 $0.01\text{kmol}/\text{m}^3$ $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 使 MEA 降解降到最低, 降解率从 7.60×10^{-4} 降低至 $1.44 \times 10^{-5}\text{kmol}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ 。这导致 98% 的降解抑制。混合物比单独的 Na_2SO_3 或 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 有效的多, Na_2SO_3 或 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的抑制百分数分别为 85 和 91%。虽然 Na_2SO_3 -EDTA 混合物显示降解率降低 41%, 但是其效应不如使用各个化合物时强。 Na_2SO_3 和 EDTA 作为单独的化合物均比它们的混合物表现更好, 分别得到 85% 和 88% 的较高抑制百分数。

[0084] 实施例 11 : 具有 CO_2 加载的 Na_2SO_3 、 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、EDTA、 NH_2OH 、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ 或其混合物的抑制有效性

[0085] CO_2 将始终存在于贫胺或富胺的胺溶液中。而且, CO_2 本身促进胺降解的抑制。该部分证明 CO_2 对 O_2 - SO_2 诱导的胺降解的抑制性效应。还证明 CO_2 与 Na_2SO_3 、 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、EDTA、 NH_2OH 、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ 或其混合物的组合的抑制效应。以 100% O_2 开展的降解实验最初用于显示 CO_2 对极端情况的 O_2 诱导 MEA 降解的抑制效应。包含 0.22CO_2 加载的运行导致 $4.63 \times 10^{-3}\text{kmol}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ 的降解率。当 CO_2 加载增加至 0.42 时, 降解率降低 1.2 倍。当系统

中存在 0.52CO_2 时,降解率甚至进一步降低至 $2.52 \times 10^{-3} \text{kmol/m}^3 \cdot \text{h}$ 。

[0086] 以模拟气流中存在 $6\% \text{O}_2$ 和 6ppm 或 $11\text{ppm} \text{SO}_2$ 的更加现实的情况进一步评价 CO_2 加载效应。图 7 证实了 CO_2 在 SO_2 存在下的抑制效应。首先使用 $5\text{kmol/m}^3\text{MEA}$ 、 $6\text{ppm} \text{SO}_2$ 和 393K 降解温度开展无 CO_2 的运行。 MEA 降解率为 $4.74 \times 10^{-4} \text{kmol/m}^3 \cdot \text{h}$ 。向系统加入 0.33CO_2 加载导致 MEA 降解率降低至 $4.28 \times 10^{-4} \text{kmol/m}^3 \cdot \text{h}$ 。与 $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{EDTA}/\text{NH}_2\text{OH}$ 的 $70\text{--}95\%$ 的抑制相比由 0.33CO_2 加载所导致的降解率的降低贡献了近乎 10% 的抑制。还使用 $7\text{kmol/m}^3\text{MEA}$ 、 $11\text{ppm} \text{SO}_2$ 和 393K 的不同条件测试了 0.24 的 CO_2 加载。在该加载时,测量的平均降解率为 $7.11 \times 10^{-4} \text{kmol/m}^3 \cdot \text{h}$ 。在无 CO_2 开展的可比运行显示降解率为 $8.15 \times 10^{-4} \text{kmol/m}^3 \cdot \text{h}$ 。甚至使用更强的条件(例如更高浓度的 MEA 和 SO_2)， CO_2 仍有效地降低 MEA 降解率。 CO_2 效应背后的机制先前已经在文献中讨论过²。比 O_2 和 SO_2 更易于溶于 MEA 溶液中的 CO_2 的存在降低了这些诱导降解的种类的溶解度,如此降低了 MEA 降解率。虽然 CO_2 的抑制百分数(10%)不如 Na_2SO_3 、 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 EDTA 和 NH_2OH (例如 70% 、 95% 、 50% 和 87%)高。实际上它可以对 MEA 提供一些防止 O_2 – SO_2 诱导的降解的保护。

[0087] 为了更好地代表对发电厂烟气的 CO_2 净化的更加现实的情况,还研究了抑制剂化合物(例如 Na_2SO_3 、 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 EDTA 和 NH_2OH) 在 CO_2 存在下的效应。在降解实验之前, MEA 溶液以 0.33 摩尔 CO_2 /摩尔 MEA 预加载,并且与先前确定的最佳浓度的每一抑制剂混合,其中 Na_2SO_3 、 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 EDTA 最初选择用于该测试。然后所配制的溶液经受最强的降解条件,即使用 $6\% \text{O}_2$ – $196\text{ppm} \text{SO}_2$ 的模拟烟气流和 393K 。图 8 显示对于包含 $\text{Na}_2\text{SO}_3+\text{CO}_2$ 、 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ 和 $\text{EDTA}+\text{CO}_2$ 的运行的 MEA 降解率特性。为了比较的目的,无任何抑制剂和有 Na_2SO_3 、 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 或 EDTA 之一的运行也在同一图中给出。相应的平均 MEA 降解率示于图 8 中。明显地,包含 CO_2 和 Na_2SO_3 、 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 或 EDTA 之一的系统均显示降解率比无任何抑制剂的相应运行的降解率低。基于平均降解率, $\text{Na}_2\text{SO}_3+\text{CO}_2$ 、 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ 和 $\text{EDTA}+\text{CO}_2$ 组合分别使无任何抑制剂的运行的 MEA 降解率从 $7.60 \times 10^{-4} \text{kmol/m}^3 \cdot \text{h}$ 降低至 3.77×10^{-4} 、 1.32×10^{-4} 和 $2.39 \times 10^{-4} \text{kmol/m}^3 \cdot \text{h}$ 。对应于这些各个降解率的抑制百分数是 50% 、 83% 和 69% 。因此, CO_2 与 Na_2SO_3 、 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 或 EDTA 的组合成功地使 MEA 降解最小化。

[0088] 实施例 12 : Na_2SO_3 和 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

[0089] 混合物与 CO_2 加载的抑制有效性

[0090] 然后检查了 Na_2SO_3 和 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的混合物加 CO_2 加载的有效性。 $5\text{kmol/m}^3\text{MEA}$ 起初混合浓度分别为 0.05 和 0.01kmol/m^3 的 Na_2SO_3 和 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5 比 1 的比例)。随后,溶液以 0.33CO_2 /摩尔 MEA 加载。随后其被包含 $196\text{ppm} \text{SO}_2$ 和 $6\% \text{O}_2$ 的 393K 的供气降解。如图 9 中所例证,测量的平均 MEA 降解率为 $1.57 \times 10^{-4} \text{kmol/m}^3 \cdot \text{h}$ 。经测定, MEA 降解比仅 CO_2 存在的相比运行缓慢。仅含 CO_2 的运行的降解率为 $4.40 \times 10^{-4} \text{kmol/m}^3 \cdot \text{h}$ 。对于无抑制剂或 CO_2 的运行的降解率为 $7.60 \times 10^{-4} \text{kmol/m}^3 \cdot \text{h}$,如图 9 中所示,并且用作计算抑制性能的基础。基于该运行,具有 0.05 比 0.01 摩尔比的 Na_2SO_3 与 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 混合物的抑制百分数计算为 79% ,而单独的 CO_2 仅产生 42% 的抑制效应。

[0091] 进一步检查以确定改变 Na_2SO_3 和 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比是否影响混合物的抑制性能。发现如果单独用于非 CO_2 加载的 $196\text{ppm} \text{SO}_2$ 系统中时,与 Na_2SO_3 相比, $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 是更有效的抑制剂。因此,决定最初仅将 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 摩尔浓度从 0.01kmol/m^3 增加至

0.015kmol/m³ 和增加至 0.025kmol/m³, 而 Na₂SO₃ 浓度保持在 0.05kmol/m³。如图 9 中所示, Na₂SO₃ 和 KNaC₄H₄O₆ · 4H₂O 的比率从 5 : 1 (0.05 比 0.01 摩尔比) 至 3.3 : 1 (0.05 比 0.015 的摩尔比) 的变化增加了混合物的抑制性性能。MEA 降解率降低至 8.24×10^{-5} kmol/m³ · h, 导致 89% 抑制。在另一方面, KNaC₄H₄O₆ · 4H₂O 增加至 0.025kmol/m³ (比率为 2 : 1 或 0.05 比 0.025 的摩尔比) 导致混合物的抑制性能降低至 63%。

[0092] 还检查了混合物中 Na₂SO₃ 摩尔浓度的增加。在该测试中, Na₂SO₃ 浓度从 0.05kmol/m³ 增加至 0.075kmol/m³。然后, 该浓度 Na₂SO₃ 与先前对于混合配方所确定的 KNaC₄H₄O₆ · 4H₂O 最佳浓度的 0.015kmol/m³ KNaC₄H₄O₆ · 4H₂O 混合。如图 9 中所示, 0.075kmol/m³ Na₂SO₃ 与 0.015kmol/m³ KNaC₄H₄O₆ · 4H₂O 的混合物 (5 : 1 的比例) 产生相反的效果, MEA 降解率加速了。对于该摩尔比, 降解率增加至 1.06×10^{-3} kmol/m³ · h。

[0093] 虽然本发明公开已经通过当前考虑为优选的实施例进行了描述, 但是应当理解, 本公开不限于所公开的实施例。恰恰相反, 本公开旨在涵盖处于所附权利要求书的精神和范围之内的多种修改和等效配置。

[0094] 对于在说明书中提到的文献的全部引文

[0095] 1) Idem, R. ; Wilson, M. ; Tontiwachwuthikul, P. ; Chakma, A. ; Veawab, A. ; Aroonwilas, A. ; Gelowitz, D. (2006). Pilot Plant Studies of the CO₂ Capture Performances of Aqueous MEA and Mixed MEA/MDEA Solvents at the University of Regina CO₂ Capture Technology Development Plant and the Boundary Dam CO₂ Capture Demonstration Plant Industrial & Engineering Chemistry Research 45(8) 2414-2420.

[0096] 2) Rooney, P. C ; Dupart, M. S. ; Bacon, T. R. (1998). Oxygen ' s Role in Alkanolamine Degradation. Hydrocarbon Processing (International Edition), 77(7), 109-113.

[0097] 3) McKnight, J. E. (1988). Air Exclusion Key to Gathering-System Upkeep. Oil & Gas Journal, Feb, 41-42.

[0098] 4) Rooney, P. C. ; Dupart, M. S. (2000). Corrosion in Alkanolamine Plants : Causes and Minimization. Corrosion 2000 ; NACE International Annual Conference and Exposition (美国, 奥兰多) 报告论文。

[0099] 5) Veldman, R. R. (2000). Alkanolamine Solution Corrosion Mechanisms and Inhibition for Heat Stable Salts and CO₂. Corrosion 2000 ; NACE International Annual Conference and Exposition (美国, 奥兰多) 报告论文。

[0100] 6) Howard, M ; Sargent, A. (2001). Operating Experiences at Duke Energy Field Services Wilcox Plant with Oxygen Contamination and Amine Degradation. The 51st Annual Laurance Reid Gas conditioning Conference (美国, 俄克拉荷马, 俄克拉荷马大学) 报告论文。

[0101] 7) Chi, S. ; Rochelle, G. T. (2002). Oxidative Degradation of Monoethanolamine. Industrial & Engineering Chemistry Research, 41(17), 4178-4186.

[0102] 8) BeIllo, A. ; Idem, R. O. (2005). Pathways for the Formation of Products of the Oxidative Degradation of CO₂-Loaded Concentrated

Aqueous Monoethanolamine Solutions During CO_2 Absorption from Flue Gases. Industrial & Engineering Chemistry Research, 44(4), 945–969.

[0103] 9) Lawal, A. O. ; Bellio, A. ; Idem, R. O. (2005). The Role of Methyl Diethanolamine (MDEA) in Preventing the Oxidative Degradation of CO_2 -Loaded and Concentrated Aqueous Monoethanolamine (MEA)-MDEA Blend During CO_2 Absorption from Flue Gases. Industrial & Engineering Chemistry Research, 44(6), 1874–1896.

[0104] 10) Supap, T. ; Idem, R. ; Tontiwachwuthikul, P. ; Saiwan, C. (2007). Kinetics of Sulfur Dioxide and Oxygen Induced Degradation of Aqueous Monoethanolamine Solution During CO_2 Absorption from Power Plant Flue Gas Streams. Paper Submitted for Publication with Industrial & Engineering Chemistry Research.

[0105] 11) Uyanga, I. J. ; Idem, R. O. (2007). Studies of SO_2 - and O_2 -Induced Degradation of Aqueous MEA during CO_2 Capture from Power Plant Flue Gas Streams. Industrial & Engineering Chemistry Research, 46(8), 2558–2566.

[0106] 12) Goff, G. S. ; Rochelle, G. T. (2006). Oxidation Inhibitors for Copper and Iron Catalyzed Degradation of Monoethanolamine in CO_2 Capture Processes. Industrial & Engineering Chemistry Research, 45(8), 2513–2521.

[0107] 13) Supap, T. ; Idem, R. ; Tontiwachwuthikul, P. ; Saiwan, C. (2006). Analysis of Monoethanolamine and Its Oxidative Degradation Products During CO_2 Absorption from Flue Gases: a Comprehensive Study of GC-MS, HPLC-RID, and CE-DAD Analytical Techniques and Possible Optimum Combinations. Industrial & Engineering Chemistry Research, 45(8), 2437–2451.

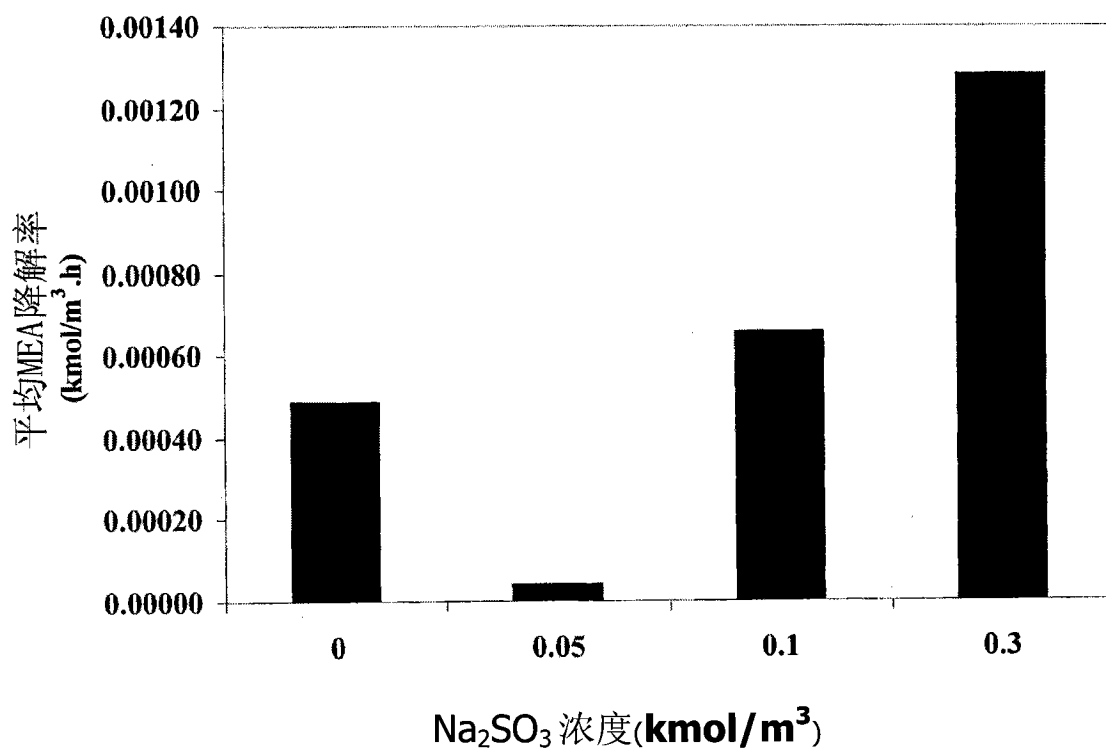


图 1

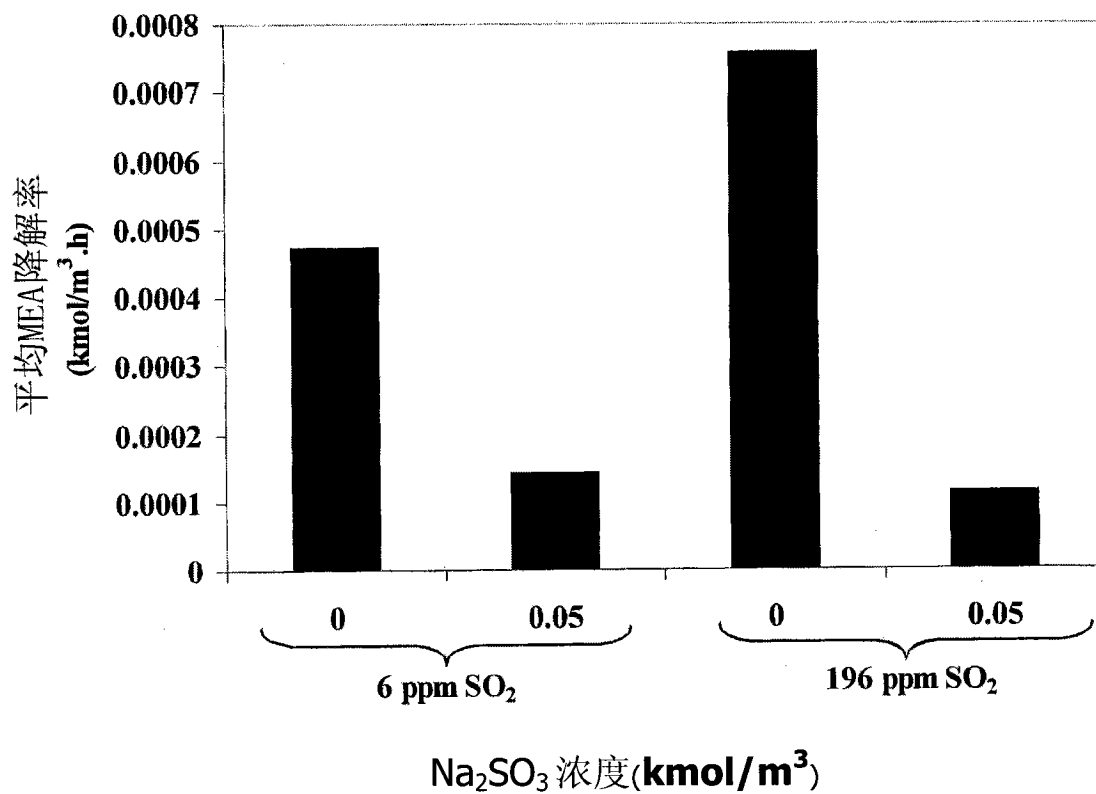


图 2

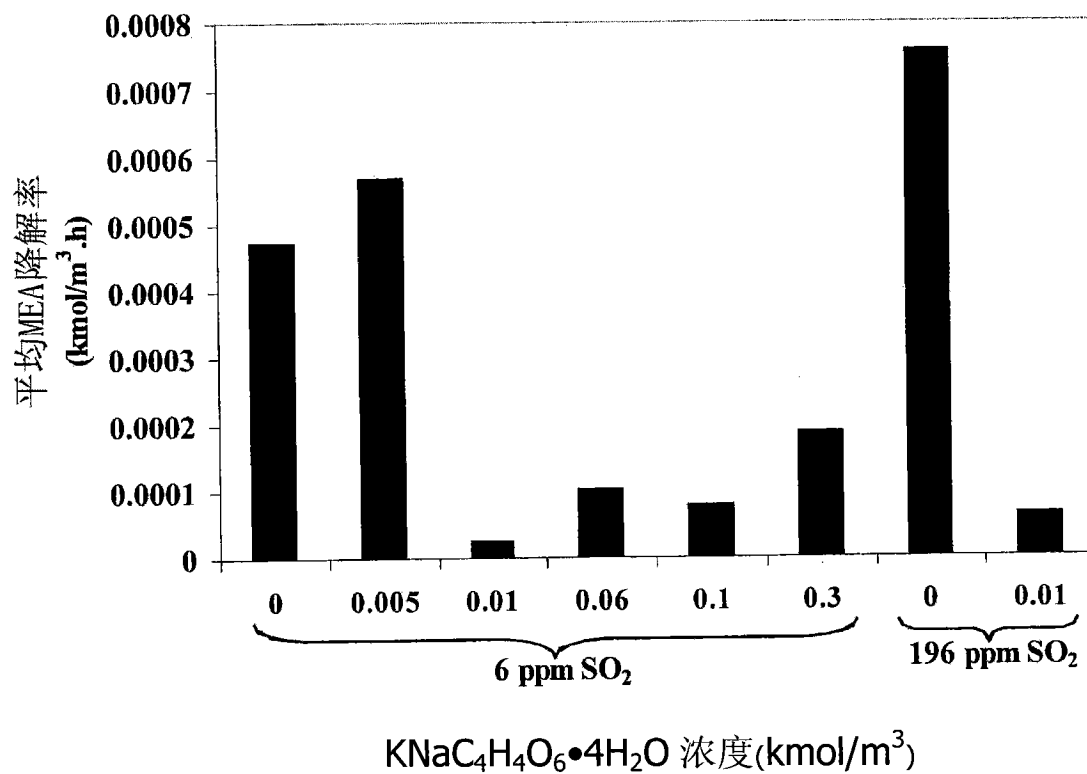


图 3

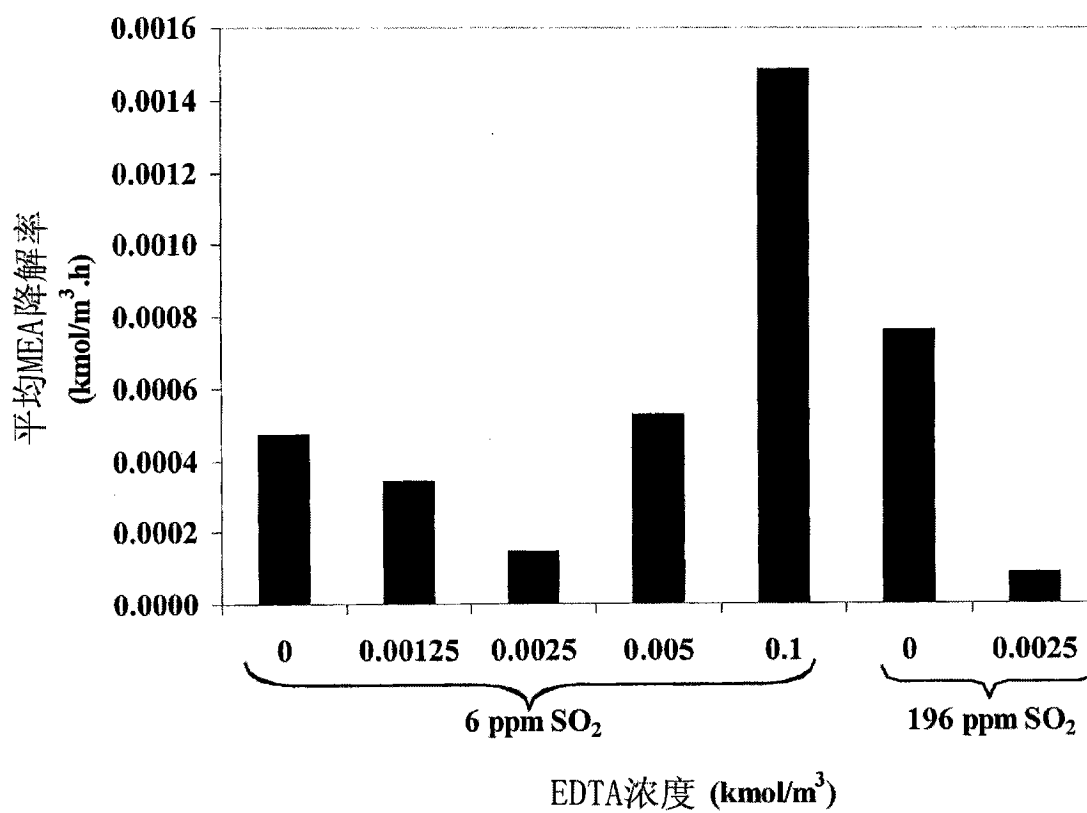


图 4

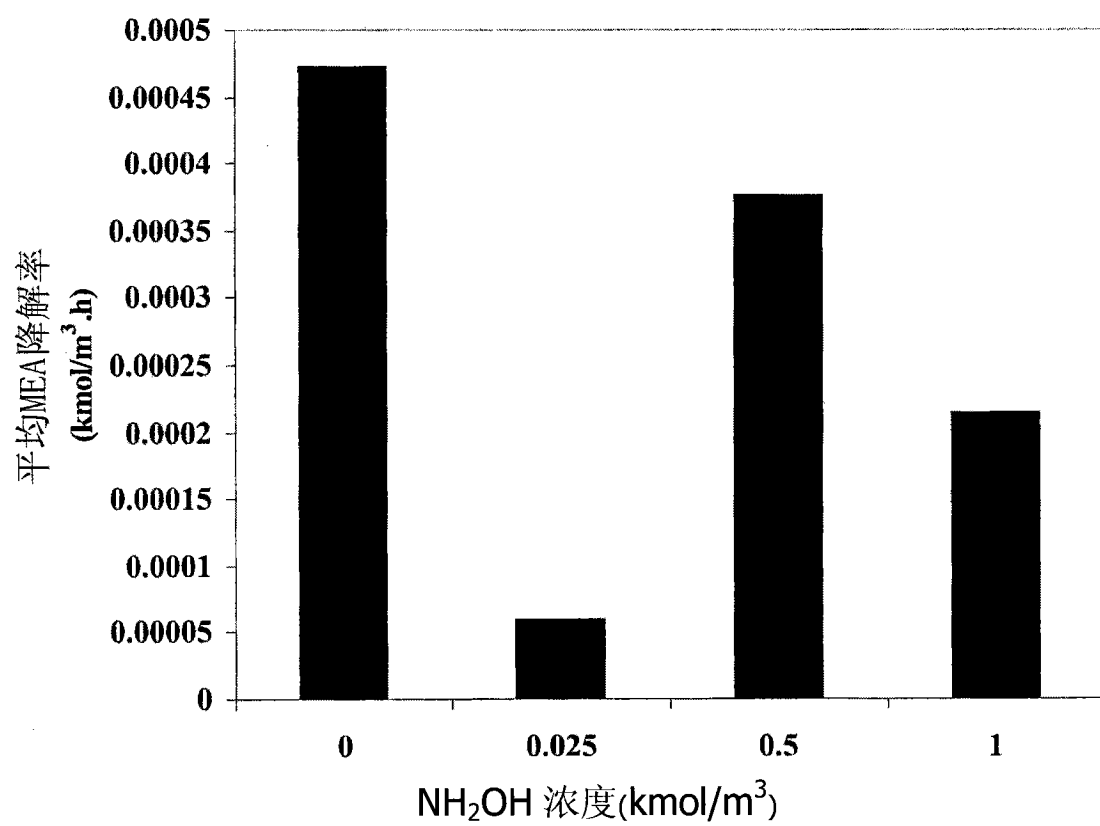


图 5

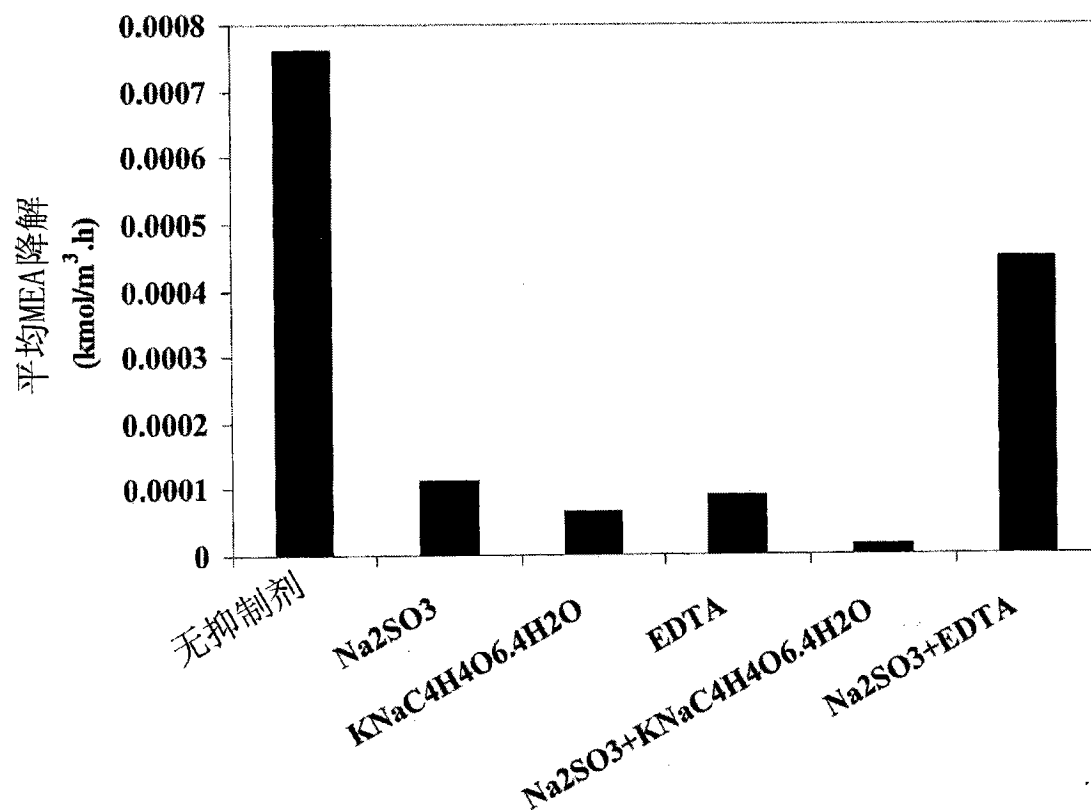


图 6

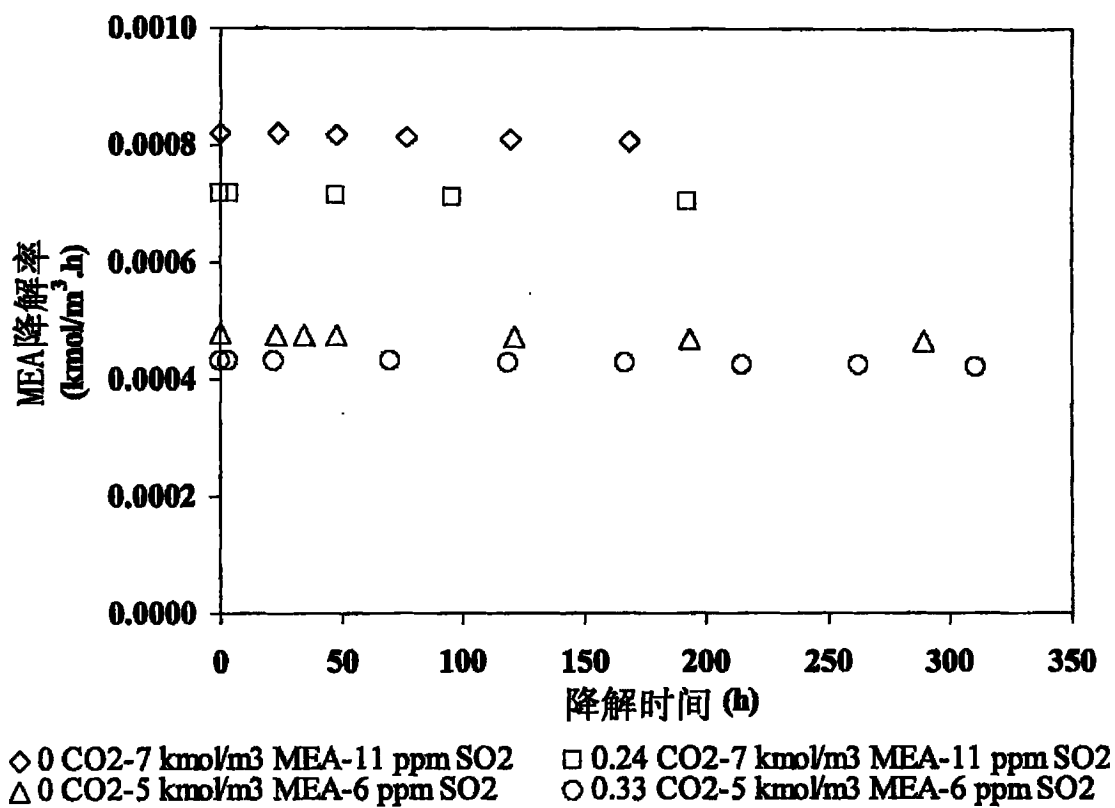


图 7

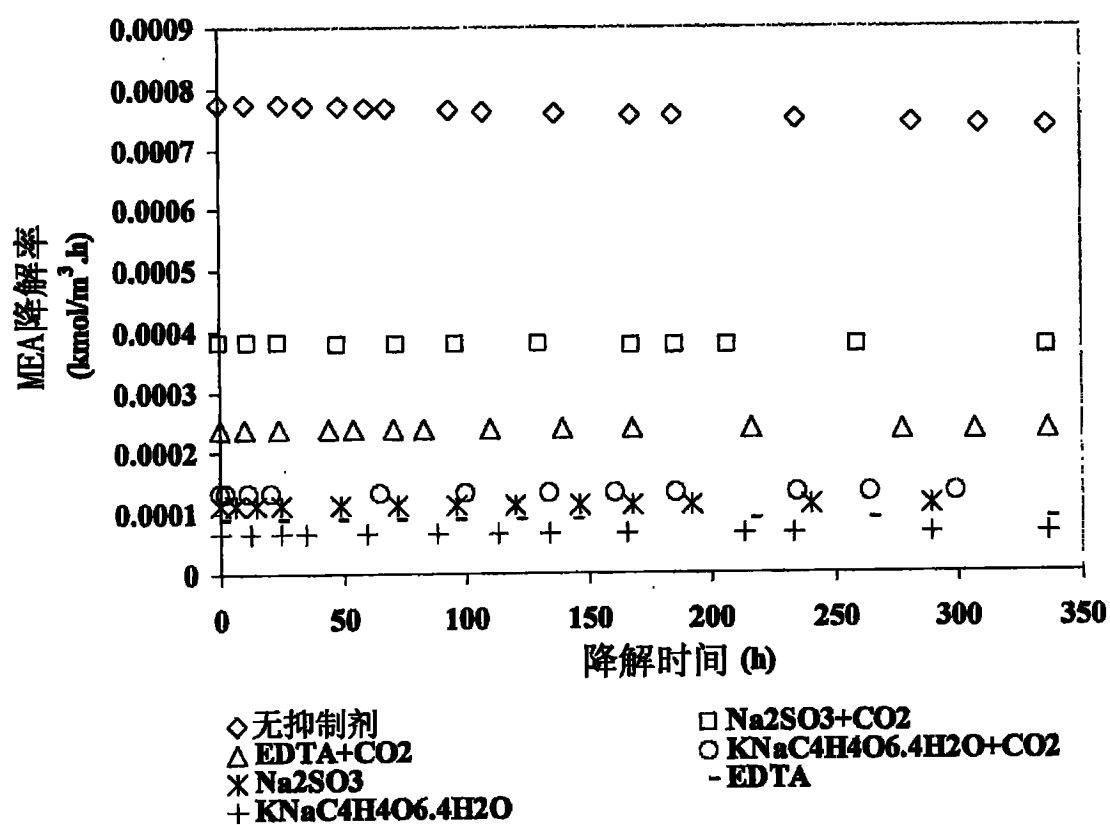


图 8

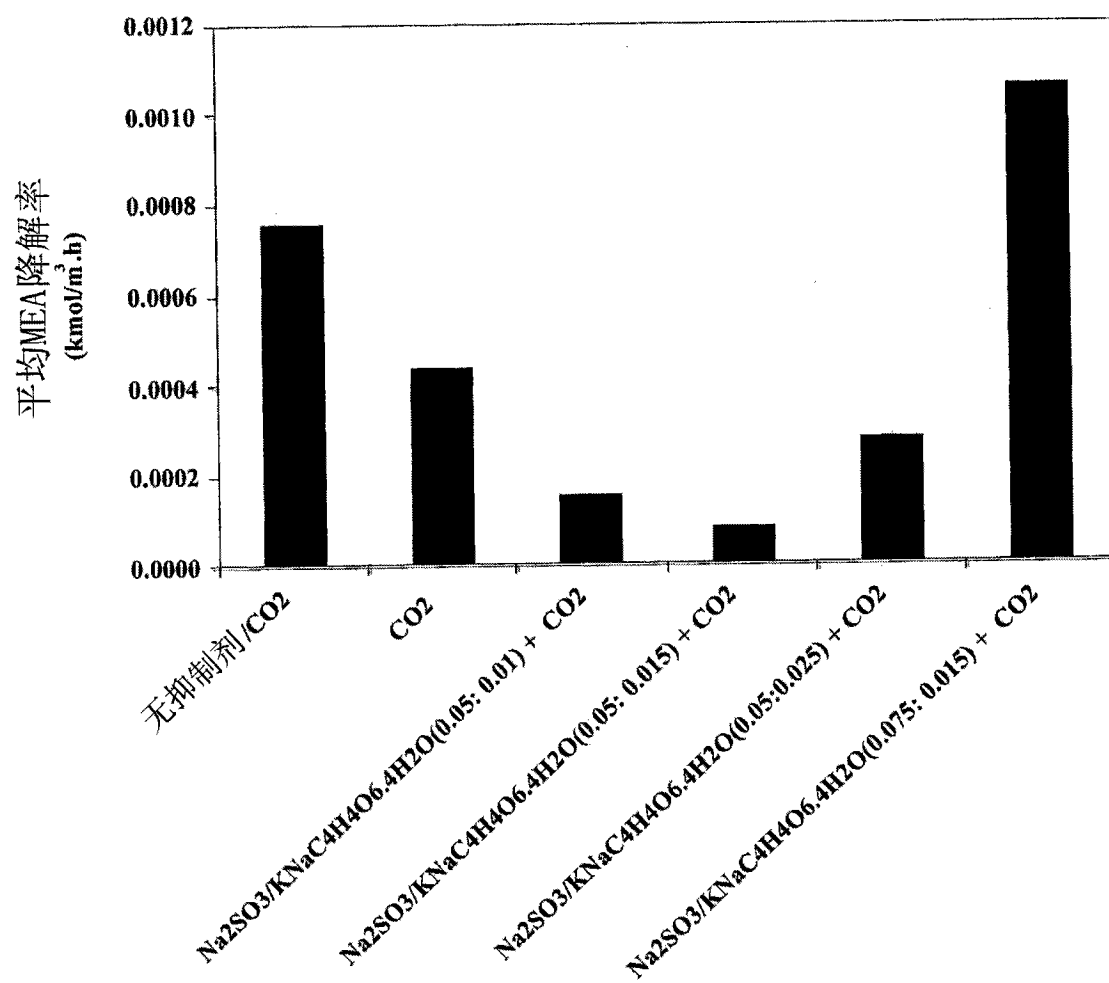


图 9