



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102151458 A

(43) 申请公布日 2011.08.17

(21) 申请号 201110047835.9

(22) 申请日 2011.02.28

(71) 申请人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区清华园北京
100084-82 信箱

(72) 发明人 费维扬 汤志刚 陈健 骆广生
郭栋 桂霞 李铁枝

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限
公司 11002

代理人 王加岭 张庆敏

(51) Int. Cl.

B01D 53/14 (2006.01)

C01B 31/20 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

一种捕集和分离 CO₂ 的吸收剂及其应用

(57) 摘要

本发明提供一种捕集和分离 CO₂ 的吸收剂,所述吸收剂以重量百分数计含有 5~95% 碳酸二甲酯和 95~5% 有机溶剂;所述有机溶剂为烃类、醇类、醚类或酯类溶剂中的一种或几种。本发明的优点在于,本发明通过碳酸二甲酯与有机溶剂混合制得吸收剂,能够降低碳酸二甲酯的凝固点,同时保证其吸收 CO₂ 的效果不变,甚至有所增强,解决了在较低温度下使用碳酸二甲酯时粘度迅速增加或凝固而影响其使用效果的问题,从而有效简化了工艺,降低了成本。

1. 一种捕集和分离 CO₂ 的吸收剂,其特征在于,所述吸收剂以重量百分数计含有 5 ~ 95%碳酸二甲酯和 95 ~ 5%有机溶剂;所述有机溶剂为烃类、醇类、醚类或酯类溶剂中的一种或几种。

2. 根据权利要求 1 所述的吸收剂,其特征在于,所述吸收剂以重量百分数计含有 60 ~ 80%碳酸二甲酯和 40 ~ 20%有机溶剂。

3. 根据权利要求 2 所述的吸收剂,其特征在于,所述吸收剂以重量百分数计含有 75%碳酸二甲酯和 25%有机溶剂。

4. 根据权利要求 1-3 任意一项所述的吸收剂,其特征在于,所述烃类溶剂选自己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷或二乙氧基甲烷中的一种或几种。

5. 根据权利要求 1-3 任意一项所述的吸收剂,其特征在于,所述醇类溶剂选自正丙醇、异丙醇、正丁醇、正戊醇、异戊醇、正己醇、2-己醇、正庚醇、正辛醇、正壬醇、正癸醇、乙二醇或 1,2-丙二醇中的一种或几种。

6. 根据权利要求 1-3 任意一项所述的吸收剂,其特征在于,所述醚类溶剂选自乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、乙二醇单甲醚、三乙二醇单甲醚、二乙二醇二乙醚、乙二醇丁醚或二乙二醇丁醚中的一种或几种。

7. 根据权利要求 1-3 任意一项所述的吸收剂,其特征在于,所述酯类溶剂选自碳酸二乙酯、丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、琥珀酸二甲酯、琥珀酸二乙酯、己二酸二甲酯、己二酸二乙酯或二乙二醇丁醚醋酸酯中的一种或几种。

8. 权利要求 1-7 任意一项所述的吸收剂在捕集或分离 CO₂ 中的应用。

一种捕集和分离 CO₂ 的吸收剂及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种 CO₂ 吸收剂,具体地说,涉及一种用于从气体混合物中捕集和分离 CO₂ 的吸收剂以及该吸收剂的应用。

背景技术

[0002] 全球气候变暖已经成为毫无争议的事实。温室气体 CO₂ 的排放是造成气候变暖的一个主要因素。如何从富含 CO₂ 的气体混合物中,包括合成气、变换气以及 IGCC 气体中捕集、分离 CO₂ 极为重要。

[0003] 根据不同的应用场合和原料气的压力高低,脱碳方法可分为干法和湿法。干法包括吸附法和膜法,一般适用于 CO₂ 浓度较低的场合;湿法可分为化学吸收法和物理吸收法,化学吸收法多用于原料气压力较低的场合。

[0004] 本发明所针对的原料气,如合成气、变换气以及 IGCC 气体,含有 30 ~ 50% 的 CO₂, 浓度较高,压力较高,一般大于 2000KPa,适合采用物理吸收法吸收 CO₂ 气体。

[0005] 目前国内外工业上较为成熟的物理吸收法脱碳工艺有低温甲醇洗法(国外称为 Rectisol 法,CN 94101447.9)、碳酸丙烯酯法(国外称为 Flour 法,CN 91101928)和聚乙二醇二甲醚法(国外称为 Selexol 法,CN 200710015805)。

[0006] 低温甲醇洗法具有吸收能力大、选择性好、气体净化度高、吸收剂稳定性好的特点,但是存在工艺流程长、设备投资大(需要耐 -30℃ 以下的低温材质)、吸收剂毒性大和需要支付国外高额专利技术费等缺点;碳酸丙烯酯法由于碳酸丙烯酯具有在较高的分压下能有效地吸收 CO₂,而在较低的压力下可以不需要热量而容易解吸的特点,其工艺流程,尤其是解吸工艺可以得到相当的简化,但是由于吸收容量有限,因而吸收剂循环量较大,能耗较大;聚乙二醇二甲醚法具有吸收能力强、吸收剂损失小(蒸汽压低)的特点,但是聚乙二醇二甲醚必须通过人工合成,吸收剂成本高,而且该吸收剂分子量较大,在再生过程中容易发生聚合而造成损失。

[0007] 针对现有低温甲醇洗法工艺流程长、设备投资大,碳酸丙烯酯法吸收剂吸收容量小、循环量大,以及聚乙二醇二甲醚法成本高、容易发生聚合损失的不足和缺陷,本发明人提出了一种采用碳酸二甲酯作为吸收剂的脱碳工艺(公开号 CN101254388,一种采用碳酸二甲酯作为吸收剂的脱碳工艺),可有效简化工艺,降低成本。但是碳酸二甲酯的凝固点较高(2℃),在为了增强吸收效果而于较低温度下使用时,会出现由于碳酸二甲酯的粘度迅速增加或凝固而影响其使用效果的问题。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种凝固点低、可在低温下捕集和分离 CO₂ 的吸收剂。

[0009] 本发明的目的还在于提供上述吸收剂的应用。

[0010] 为了实现本发明的目的,本发明的捕集和分离 CO₂ 的吸收剂,其以重量百分数计含有 5 ~ 95% 碳酸二甲酯和 95 ~ 5% 有机溶剂;所述有机溶剂为烃类、醇类、醚类或酯类溶剂

中的一种或几种。

[0011] 其中,所述吸收剂优选含有 60 ~ 80%碳酸二甲酯和 40 ~ 20%有机溶剂;更优选含有 75%碳酸二甲酯和 25%有机溶剂。

[0012] 其中,所述烃类溶剂选自己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷或二乙氧基甲烷中的一种或几种。

[0013] 所述醇类溶剂选自正丙醇、异丙醇、正丁醇、正戊醇、异戊醇、正己醇、2-己醇、正庚醇、正辛醇、正壬醇、正癸醇、乙二醇或 1,2-丙二醇中的一种或几种。

[0014] 所述醚类溶剂选自乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、乙二醇单甲醚、三乙二醇单甲醚、二乙二醇二乙醚、乙二醇丁醚或二乙二醇丁醚中的一种或几种。

[0015] 所述酯类溶剂选自碳酸二乙酯、丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、琥珀酸二甲酯、琥珀酸二乙酯、己二酸二甲酯、己二酸二乙酯或二乙二醇丁醚醋酸酯中的一种或几种。

[0016] 本发明所述的吸收剂,其是将碳酸二甲酯充分溶解于有机溶剂中制得的。

[0017] 此外,本发明还提供所述吸收剂在捕集或分离 CO₂ 中的应用,所述应用包括在吸收-减压解吸-换热和压缩、常规的吸收-加热解吸或吸收-惰性气体气提;或在捕集或分离 CO₂ 的同时吸收分离 SO₂、H₂S 和 / 或有机硫等工艺中的应用。

[0018] 具体地说,所述应用的工艺条件可以为:吸收温度 0 ~ 25℃、压力 0.5 ~ 4MPa;解吸温度 0 ~ 50℃、压力 100 ~ 300kPa。

[0019] 本发明的优点在于,本发明将碳酸二甲酯与有机溶剂混溶制得吸收剂,能够降低吸收剂的凝固点,使吸收温度可维持在较低的温度下进行,增加了 CO₂ 在吸收剂中的溶解度,解决了在较低温度下碳酸二甲酯粘度迅速增加或凝固而影响其使用效果的问题;同时在碳酸二甲酯中添加有机溶剂,不仅不会改变吸收 CO₂ 的效果,甚至有所增强,降低了吸收过程中的溶剂循环用量,从而降低能耗。

具体实施方式

[0020] 以下实施例用于说明本发明,但不用来限制本发明的范围。

[0021] 实施例 1

[0022] 将 75g 碳酸二甲酯溶于 10g 二乙氧基甲烷、10g 辛烷、5g 十一烷中,制得 CO₂ 吸收剂。该吸收剂的凝固点为 -6.42℃。

[0023] 取三份各 150g 上述吸收剂,其中碳酸二甲酯均为 75% (重量),将温度为 0℃,气相 CO₂ 分压为 1.5MPa、2.0MPa 和 2.5MPa 的含有 CO₂ 和 N₂ 的混合气体分别通入上述三份吸收剂中,在气液两相达到平衡后,停止通气。

[0024] 吸收剂中 CO₂ 的溶解度如表 1 所示。

[0025] 表 1 0℃时吸收剂的吸收效果

	CO ₂ 分压, MPa	平衡温度, °C	吸收剂中 CO ₂ 溶解度, g/L
[0026]	1.5	0	268.5
	2.0	0	392.1
	2.5	0	514.2

[0027] 实施例 2

[0028] 将 75g 碳酸二甲酯溶于 10g 二乙氧基甲烷、10g 辛烷、5g 十一烷中，制得 CO₂ 吸收剂。该吸收剂的凝固点为 -6.42℃。

[0029] 取三份各 150g 上述吸收剂，其中碳酸二甲酯均为 75%（重量），将温度为 50℃，气相 CO₂ 分压为 110kPa、150kPa 和 200kPa 的含有 CO₂ 和 N₂ 的混合气体分别通入所述三份吸收剂，在气液两相达到平衡后，停止通气。

[0030] 吸收剂中 CO₂ 的溶解度如表 2 所示。

[0031] 表 250℃时吸收剂的吸收效果

	CO ₂ 分压, kPa	平衡温度, °C	吸收剂中 CO ₂ 溶解度, g/L
[0032]	110	50	6.61
	150	50	9.07
	200	50	12.1

[0033] 实施例 3

[0034] 将 60g 碳酸二甲酯溶于 15g2-己醇、15g 正癸醇、10g 乙二醇中，制得 CO₂ 吸收剂。该吸收剂的凝固点为 -14.2℃。

[0035] 取三份各 150g 上述吸收剂，其中碳酸二甲酯均为 60%（重量），将温度为 5℃，气相 CO₂ 分压为 1.5MPa、2.0MPa 和 2.5MPa 的含有 CO₂ 和 N₂ 的混合气体分别通入所述三份吸收剂，在气液两相达到平衡后，停止通气。

[0036] 吸收剂中 CO₂ 的溶解度如表 3 所示。

[0037] 表 3 5℃时吸收剂的吸收效果

	CO ₂ 分压, MPa	平衡温度, °C	吸收剂中 CO ₂ 溶解度, g/L
[0038]	1.5	5	251.8
	2.0	5	372.2
	2.5	5	492.5

[0039] 实施例 4

[0040] 将 60g 碳酸二甲酯溶于 15g2-己醇、15g 正癸醇、10g 乙二醇中，制得 CO₂ 吸收剂。该吸收剂的凝固点为 -14.2℃。

[0041] 取三份各 150g 上述吸收剂，其中碳酸二甲酯均为 60%（重量），将温度为 45℃，气相 CO₂ 分压为 110kPa、150kPa 和 200kPa 的含有 CO₂ 和 N₂ 的混合气体分别通入所述三份吸收剂，在气液两相达到平衡后，停止通气。

[0042] 吸收剂中 CO₂ 的溶解度如表 4 所示。

[0043] 表 445℃时吸收剂的吸收效果

	CO ₂ 分压, kPa	平衡温度, °C	吸收剂中 CO ₂ 溶解度, g/L
[0044]	110	45	5.36
	150	45	7.57
	200	45	10.3

[0045] 实施例 5

[0046] 将 45g 碳酸二甲酯溶于二乙二醇丁醚 20g、乙二醇丁醚 20g、乙二醇二甲醚 15g 中，制得 CO₂ 吸收剂。该吸收剂的凝固点为 -28.6℃。

[0047] 取三份各 150g 上述吸收剂，其中碳酸二甲酯均为 45%（重量），将温度为 10℃，气相 CO₂ 分压为 1.5MPa、2.0MPa 和 2.5MPa 的含有 CO₂ 和 N₂ 的混合气体分别通入所述三份吸收剂，在气液两相达到平衡后，停止通气。

[0048] 吸收剂中 CO₂ 的溶解度如表 5 所示。

[0049] 表 5 10℃时吸收剂的吸收效果

	CO ₂ 分压, MPa	平衡温度, °C	吸收剂中 CO ₂ 溶解度, g/L
[0050]	1.5	10	215.4
	2.0	10	334.3
	2.5	10	455.5

[0051] 实施例 6

[0052] 将 45g 碳酸二甲酯溶于二乙二醇丁醚 20g、乙二醇丁醚 20g、乙二醇二甲醚 15g 中，制得 CO₂ 吸收剂。该吸收剂的凝固点为 -28.6℃。

[0053] 取三份各 45g 上述吸收剂，其中碳酸二甲酯均为 45%（重量），将温度为 40℃，气相 CO₂ 分压为 110kPa、150kPa 和 200kPa 的含有 CO₂ 和 N₂ 的混合气体分别通入所述三份吸收剂，在气液两相达到平衡后，停止通气。

[0054] 吸收剂中 CO₂ 的溶解度如表 6 所示。

[0055] 表 6 40℃时吸收剂的吸收效果

	CO ₂ 分压, kPa	平衡温度, °C	吸收剂中 CO ₂ 溶解度, g/L
[0056]	110	40	4.42
	150	40	6.41
	200	40	8.85

[0057] 实施例 7

[0058] 将 30g 碳酸二甲酯溶于二乙二醇丁醚醋酸酯 30g、碳酸二乙酯 30g、琥珀酸二乙酯 10g 中，制得 CO₂ 吸收剂。该吸收剂的凝固点为 -43.1℃。

[0059] 取三份各 150g 上述吸收剂，其中碳酸二甲酯均为 30%（重量），将温度为 15℃，气相 CO₂ 分压为 1.5MPa、2.0MPa 和 2.5MPa 的含有 CO₂ 和 N₂ 的混合气体分别通入所述三份吸收剂，在气液两相达到平衡后，停止通气。

[0060] 吸收剂中 CO₂ 的溶解度如表 7 所示。

[0061] 表 7 15℃时吸收剂的吸收效果

	CO ₂ 分压, MPa	平衡温度, °C	吸收剂中 CO ₂ 溶解度, g/L
[0062]	1.5	15	207.9
	2.5	15	355.6
	2.5	15	505.7

[0063] 实施例 8

[0064] 将 30g 碳酸二甲酯溶于二乙二醇丁醚醋酸酯 30g、碳酸二乙酯 30g、琥珀酸二乙酯 10g 中, 制得 CO₂ 吸收剂。该吸收剂的凝固点为 -43.1℃。

[0065] 取三份各 150g 上述吸收剂, 其中碳酸二甲酯均为 30% (重量), 将温度为 35℃, 气相 CO₂ 分压为 110kPa、150kPa 和 200kPa 的含有 CO₂ 和 N₂ 的混合气体分别通入所述三份吸收剂, 在气液两相达到平衡后, 停止通气。

[0066] 吸收剂中 CO₂ 的溶解度如表 8 所示。

[0067] 表 8 35℃时吸收剂的吸收效果

	CO ₂ 分压, kPa	平衡温度, °C	吸收剂中 CO ₂ 溶解度, g/L
[0068]	110	35	6.84
	150	35	9.32
	200	35	12.4

[0069] 实施例 9

[0070] 将 75g 碳酸二甲酯溶于 25g 二乙氧基甲烷中, 制得 CO₂ 吸收剂。该吸收剂的凝固点为 -7.38℃。

[0071] 取三份各 150g 上述吸收剂, 其中碳酸二甲酯均为 75% (重量), 将温度为 0℃, 气相 CO₂ 分压为 1.5MPa、2.0MPa 和 2.5MPa 的含有 CO₂ 和 N₂ 的混合气体分别通入上述三份吸收剂中, 在气液两相达到平衡后, 停止通气。

[0072] 吸收剂中 CO₂ 的溶解度如表 9 所示。

[0073] 表 9 0℃时吸收剂的吸收效果

	CO ₂ 分压, MPa	平衡温度, °C	吸收剂中 CO ₂ 溶解度, g/L
[0074]	1.5	0	233.8
	2.0	0	371.7
	2.5	0	498.6

[0075] 实施例 10

[0076] 将 75g 碳酸二甲酯溶于乙二醇二甲醚 15g、碳酸二乙酯 10g 中, 制得 CO₂ 吸收剂。该吸收剂的凝固点为 -31.2℃。

[0077] 取三份各 150g 上述吸收剂, 其中碳酸二甲酯均为 75% (重量), 将温度为 0℃, 气相 CO₂ 分压为 1.5MPa、2.0MPa 和 2.5MPa 的含有 CO₂ 和 N₂ 的混合气体分别通入上述三份吸收剂中, 在气液两相达到平衡后, 停止通气。

[0078] 吸收剂中 CO₂ 的溶解度如表 10 所示。

[0079] 表 10 0℃时吸收剂的吸收效果

	CO ₂ 分压, MPa	平衡温度, °C	吸收剂中 CO ₂ 溶解度, g/L
[0080]	1.5	0	237.2
	2.0	0	381.9
	2.5	0	585.6

[0081] 虽然, 上文中已经用一般性说明及具体实施方案对本发明作了详尽的描述, 但在

本发明基础上,可以对之作一些修改或改进,这对本领域技术人员而言是显而易见的。因此,在不偏离本发明精神的基础上所做的这些修改或改进,均属于本发明要求保护的范围。