



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115805003 A

(43) 申请公布日 2023. 03. 17

(21) 申请号 202211031933.8

B01D 53/18 (2006.01)

(22) 申请日 2022.08.26

(30) 优先权数据

2021-150538 2021.09.15 JP

(71) 申请人 株式会社东芝

地址 日本东京都

申请人 东芝能源系统株式会社

(72) 发明人 中野义彦 铃木昭子 吉村玲子

近藤亚里 村井伸次 半田优介

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

专利代理师 吴倩

(51) Int. Cl.

B01D 53/14 (2006.01)

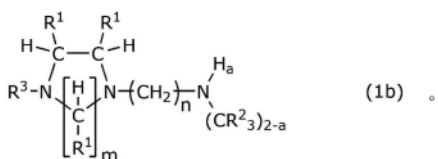
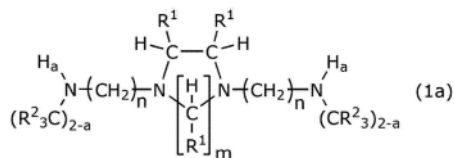
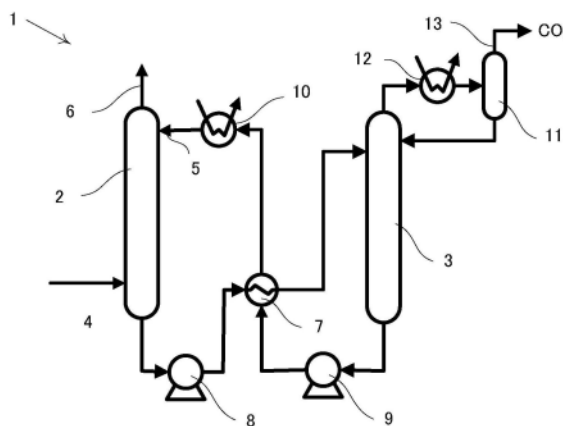
权利要求书2页 说明书19页 附图1页

(54) 发明名称

新型胺化合物、酸性气体吸收剂、酸性气体的除去方法及酸性气体除去装置

(57) 摘要

本发明提供酸性气体的吸收量多且氧化耐性强的胺化合物和提供包含该胺化合物的吸收剂、以及酸性气体的除去方法及酸性气体除去装置。本发明涉及包含式(1a)或(1b)的胺化合物的酸性气体吸收剂、使用这些吸收剂的酸性气体的除去方法及装置。[式中，R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>分别独立地是氢、烷基，R<sup>2</sup>分别独立地是烷基且是一个-CR<sup>2</sup><sub>3</sub>中所含的R<sup>2</sup>中的至少两个不为氢所表示的取代基，a分别独立地为0或1，m为1~3的数，n分别独立地为1~4的数]



CN 115805003 A



项所述的酸性气体吸收剂接触,从所述的含有酸性气体的气体中除去酸性气体。

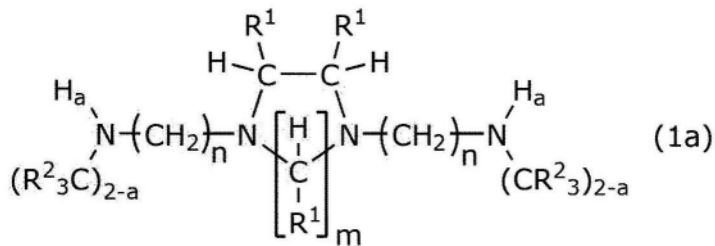
9. 一种酸性气体除去装置,其具有:

吸收器,其通过含有酸性气体的气体与权利要求1~7中任一项所述的酸性气体吸收剂的接触,使该酸性气体吸收剂吸收酸性气体,从而从含有酸性气体的气体中除去酸性气体;  
和

再生器,其使酸性气体从吸收了该酸性气体的酸性气体吸收剂中解吸,对该酸性气体吸收剂进行再生;

所述酸性气体除去装置将在所述再生器中再生了的所述酸性气体吸收剂在所述吸收器中进行再利用。

10. 一种式(1a)表示的胺化合物,



式中,

$\text{R}^1$ 分别独立地是氢、碳数为3以下的无取代或取代烷基, $\text{R}^2$ 分别独立地是氢或碳数为3以下的无取代或取代烷基且一个 $-\text{CR}^2_3$ 中所含的 $\text{R}^2$ 中的至少两个不为氢所表示的取代基,

$a$ 分别独立地为0或1,

$m$ 为1~3的数,

$n$ 分别独立地为1~4的数。

## 新型胺化合物、酸性气体吸收剂、酸性气体的除去方法及酸性气体除去装置

### 技术领域

[0001] 本发明的实施方式涉及新型胺化合物、酸性气体吸收剂、酸性气体的除去方法及酸性气体除去装置。

### 背景技术

[0002] 近年来,作为地球温暖化现象的一个原因,指出了因二氧化碳(CO<sub>2</sub>)浓度的上升而导致的温室效应,以地球规模保护环境的国际性对策成为当务之急。CO<sub>2</sub>的产生大多是因产业活动所导致的,抑制其向环境的排放的机会提高。

[0003] 作为用于抑制以CO<sub>2</sub>为代表的酸性气体的浓度上升的技术,有节能制品的开发、酸性气体的作为资源的利用和隔离储存的技术、向不排放酸性气体的自然能量、原子能等替代能量的转换等,作为其一,已知有排放的酸性气体的分离回收技术。

[0004] 作为到目前为止研究过的酸性气体分离技术,有吸收法、吸附法、膜分离法、或深冷法等。其中,吸收法适于对气体进行大量且高效率的处理,是经济的,除去装置的大型化是容易的,因此研究了在工厂、发电厂中的应用。

[0005] 作为主要以使用化石燃料的火力发电厂等为对象的方法,已知有以下方法:使燃烧化石燃料(煤炭、石油、天然气等)时产生的废气与化学吸收剂接触、将燃烧废气中的CO<sub>2</sub>除去而回收的方法,进而对所回收的CO<sub>2</sub>进行储存的方法。此外,提出了使用化学吸收剂、除CO<sub>2</sub>以外还除去硫化氢(H<sub>2</sub>S)等酸性气体的方案。

[0006] 一般来说,作为吸收法中使用的化学吸收剂,已知有由单乙醇胺(MEA)代表的烷醇胺类。这样的烷醇胺类从1930年代时期起被开发,现在也在使用。作为吸收法中使用的通常的烷醇胺,有2-氨基-2-甲基丙醇胺、甲基氨基乙醇、乙基氨基乙醇、丙基氨基乙醇、二乙醇胺、甲基二乙醇胺、二甲基乙醇胺、二乙基乙醇胺、三乙醇胺或二甲基氨基-1-甲基乙醇等。

[0007] 在单独使用这些以往一直使用的烷醇胺的情况下,有时CO<sub>2</sub>吸收速度不充分,通常并用具有反应促进效果的化合物的情况较多。作为这样的具有反应促进效果的化合物,已知环状的二胺,但其通常蒸气压高且容易扩散,有时操作性差。另外,在二氧化碳的回收中,高效率地进行二氧化碳向胺水溶液中的吸收工序、以及从吸收了二氧化碳的水溶液解吸二氧化碳的工序,也要求其间的二氧化碳回收中消耗的回收能量低。为了响应该要求,作为吸收剂,吸收量多的吸收剂是有效的。另外,从对环境的影响的观点出发,要求尽力抑制同时放出到大气中的胺的扩散。例如专利文献1中公开了用于从流体中除去酸性气体的吸收剂。该吸收剂包含叔烷醇胺和羟乙基哌嗪等的组合。

[0008] 另一方面,在上述的CO<sub>2</sub>回收系统中,在废气(酸性气体)中包含氧,从吸收了酸性气体的吸收剂中放出(回收)CO<sub>2</sub>时,以100℃以上进行加热的情况较多。已知在这样的环境中,吸收剂中的胺被氧化,加热温度越高,越会劣化。

[0009] 例如,报道了由酸性气体吸收工序中的烷醇胺的氧化、以及加热温度上升导致的劣化增大。

[0010] 这样,至今为止的吸收剂由于耐久性(耐氧化)低,所以存在吸收特性随着时间经过而降低的问题。因此,作为酸性气体的吸收剂,谋求同时满足耐久性和酸性气体吸收量的新的吸收剂。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1:日本特表2006-518662号公报

[0014] 非专利文献

[0015] 非专利文献1:Alexander K.Voice等,Energy Procedia 37 (2013) 2118-2132

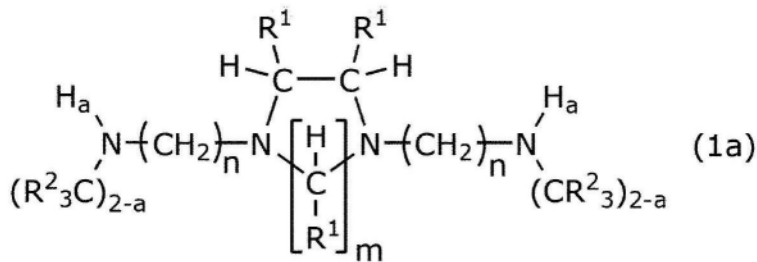
## 发明内容

[0016] 发明所要解决的问题

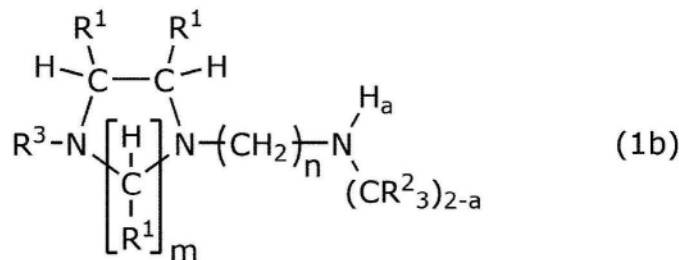
[0017] 本实施方式的目的,在于,提供耐氧化性高的胺化合物和使用了该胺化合物的耐久性高的酸性气体吸收剂、及使用了该酸性气体吸收剂的酸性气体的除去方法、以及酸性气体除去装置。

[0018] 用于解决问题的手段

[0019] 实施方式的酸性气体吸收剂包含:溶剂、以及选自式(1a)及式(1b)表示的胺化合物中的至少一种以上的胺化合物,



[0020]



[0021] 式中,

[0022]  $\text{R}^1$ 分别独立地是氢、碳数为3以下的无取代或取代烷基, $\text{R}^2$ 分别独立地是氢或碳数为3以下的无取代或取代烷基且是一个 $-\text{CR}^2_3$ 中所含的 $\text{R}^2$ 中的至少两个不为氢所表示的取代基,

[0023]  $\text{R}^3$ 是碳数为4以下的无取代或取代烷基,

[0024] a分别独立地为0或1,

[0025] m为1~3的数,

[0026] n分别独立地为1~4的数。

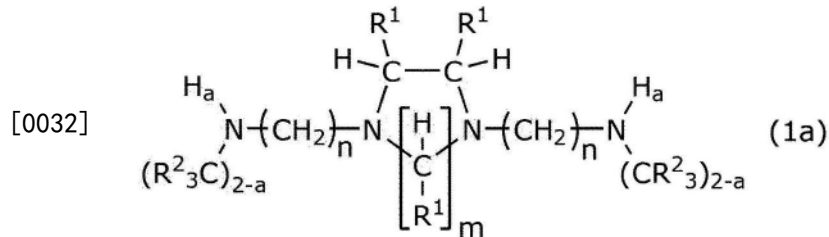
[0027] 另外,实施方式的酸性气体的除去方法包括:使含有酸性气体的气体与上述酸性气体吸收剂接触,从上述的含有酸性气体的气体中除去酸性气体。

[0028] 另外,实施方式的酸性气体除去装置具有:吸收器,其通过含有酸性气体的气体与上述酸性气体吸收剂的接触,使该酸性气体吸收剂吸收酸性气体,从而从含有酸性气体的气体中除去酸性气体;和

[0029] 再生器,其使酸性气体从吸收了该酸性气体的酸性气体吸收剂中解吸,对该酸性气体吸收剂进行再生;

[0030] 上述酸性气体除去装置将在上述再生器中再生了的上述酸性气体吸收剂在上述吸收器中进行再利用。

[0031] 此外,实施方式的胺化合物是式(1a)表示的化合物,



[0033] 式中,

[0034]  $\text{R}^1$ 分别独立地是氢、碳数为3以下的无取代或取代烷基, $\text{R}^2$ 分别独立地是氢或碳数为3以下的无取代或取代烷基且是一个 $-\text{CR}^2_3$ 中所含的 $\text{R}^2$ 中的至少两个不为氢所表示的取代基,

[0035]  $a$ 分别独立地为0或1,

[0036]  $m$ 为1~3的数,

[0037]  $n$ 分别独立地为1~4的数。

## 附图说明

[0038] 图1是实施方式的酸性气体除去装置的概略图。

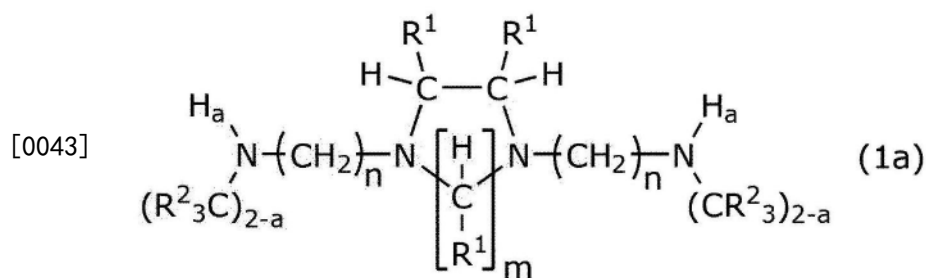
[0039] 符号说明

[0040] 1...酸性气体除去装置、2...吸收器、3...再生器、4...气体供给口、5...酸性气体吸收剂供给口、6...气体排出口、7...热交换器、8...富液泵、9...贫液泵、10...吸收剂冷却器、11...回流罐、12...回流冷却器、13...回收酸性气体线路

## 具体实施方式

[0041] 以下,对本发明的实施方式进行详细说明。在以下的实施方式中,将酸性气体为二氧化碳的情况作为例子进行说明,但本发明的实施方式的酸性气体吸收剂对于硫化氢等其他酸性气体也能得到同样的效果。实施方式的酸性气体吸收剂特别适于二氧化碳、硫化氢等酸化性气体的吸收。

[0042] 实施方式的酸性气体吸收剂包含:溶剂、和特定的胺化合物。可以用作该特定的胺化合物的环状二胺化合物之一是式(1a)表示的化合物。



[0044] [式中,

[0045]  $\text{R}^1$ 分别独立地是氢、碳数为3以下的无取代或取代烷基,  $\text{R}^2$ 分别独立地是氢或碳数为3以下的无取代或取代烷基且是一个  $-\text{CR}^2_3$ 中所含的  $\text{R}^2$ 中的至少两个不为氢所表示的取代基,

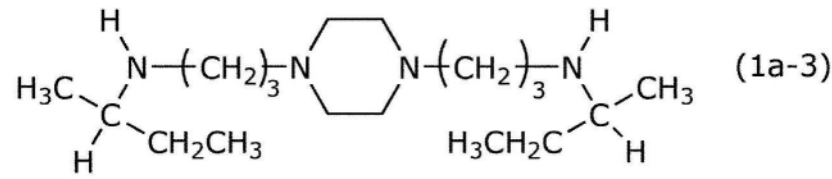
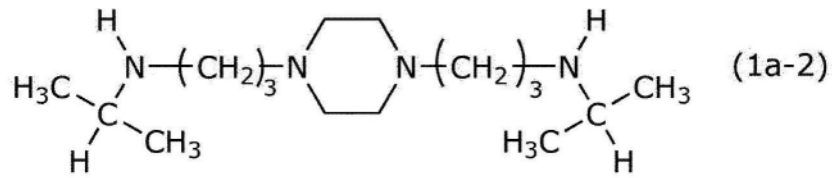
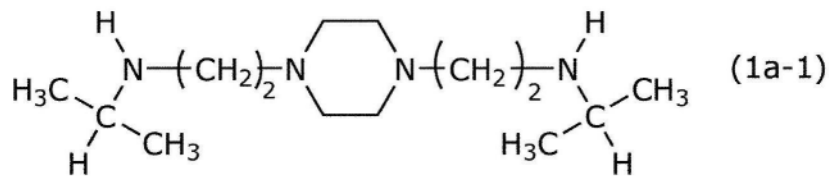
[0046]  $a$ 分别独立地为0或1,

[0047]  $m$ 为1~3的数,

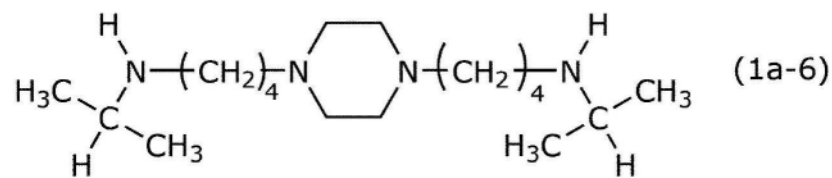
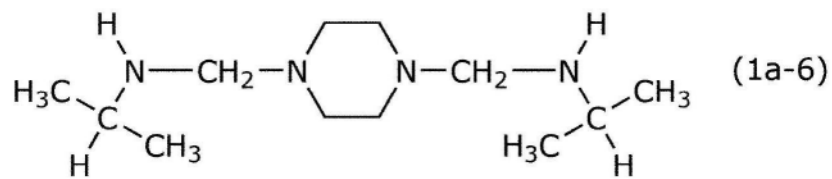
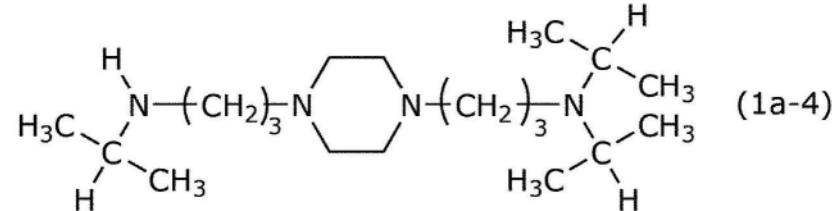
[0048]  $n$ 分别独立地为1~4的数]

[0049] 更具体而言,  $\text{R}^1$ 为氢、甲基、乙基、丙基、或异丙基,  $\text{R}^2$ 为氢、甲基、或乙基。另外,  $n$ 为1~4, 优选为2~3,  $m$ 为1~3, 优选为2。

[0050] 这样的式(1a)表示的胺化合物是以往未知的胺化合物。作为其具体例, 可举出以下的胺化合物。



[0051]





[0057]  $R^3$ 是碳数为4以下的无取代或取代烷基，

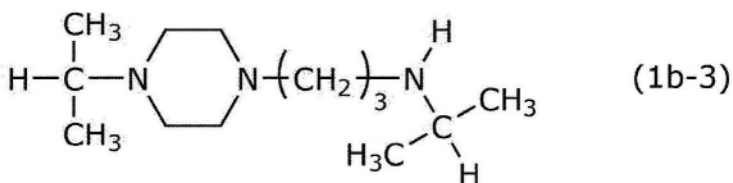
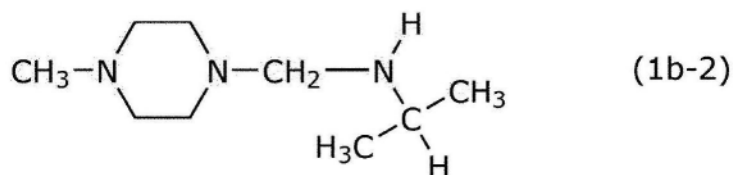
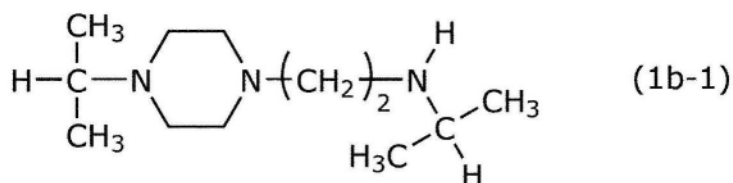
[0058] a分别独立地为0或1，

[0059] m为1~3的数，

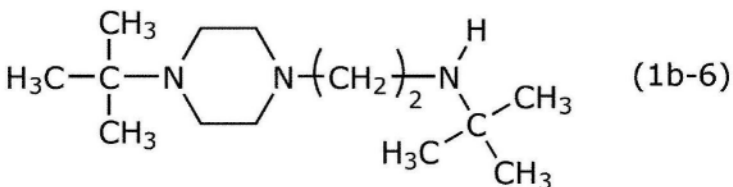
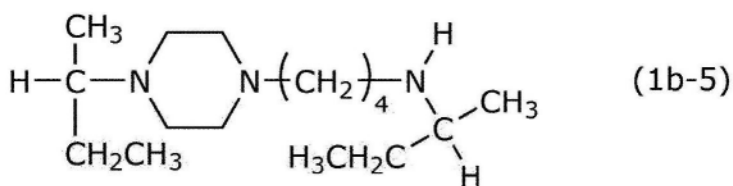
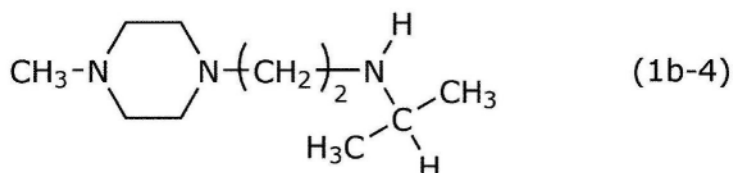
[0060] n分别独立地为1~4的数]

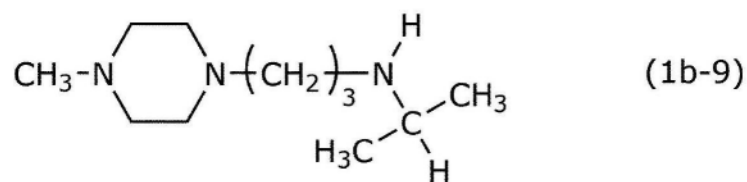
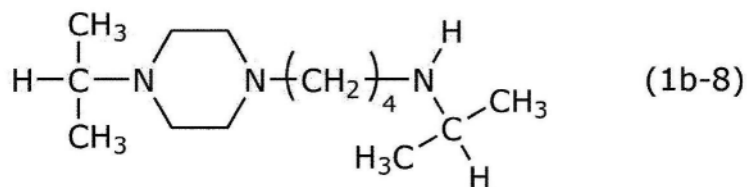
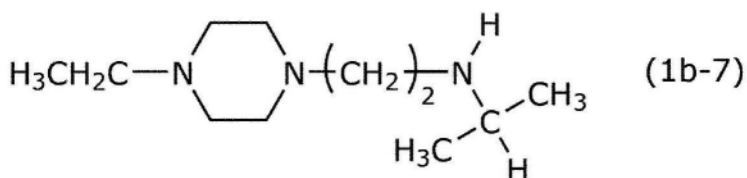
[0061] 更具体而言， $R^1$ 为氢、甲基、乙基、正丙基、或异丙基， $R^2$ 为氢、甲基、或乙基， $R^3$ 为氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、或叔丁基。另外，n为1~4，优选为2~3，m为1~3，优选为2。

[0062] 作为这样的式(1b)表示的胺化合物的具体例，可举出以下的胺化合物。

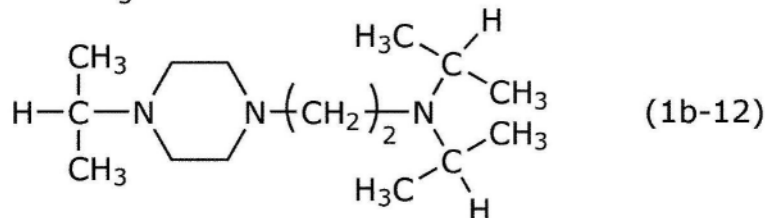
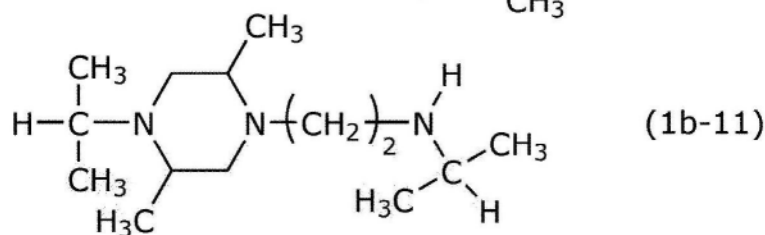
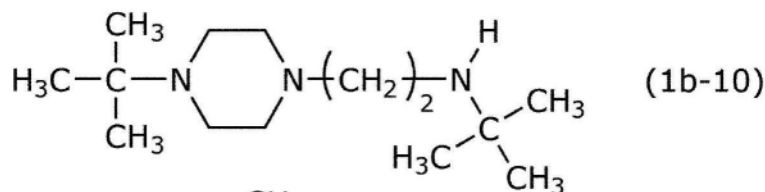


[0063]





[0064]

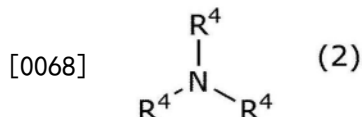


[0065] 实施方式的酸性气体吸收剂包含式(1a)或(1b)中的任意化合物。此处,可以将两种以上式(1a)表示的化合物组合,也可以将两种以上式(1b)表示的化合物组合,此外,还可以将式(1a)与式(1b)的化合物组合。此外,式(1a)或(1b)的化合物的制造方法后述,但在它们的制造过程中,有时会成为式中的a为1的化合物与a为0的化合物混和存在的混合物。在这样的情况下,也可以不将它们分离而直接以混合物的形态用于实施方式的酸性气体吸收剂。

[0066] 实施方式的酸性气体吸收剂中所含的式(1a)或式(1b)表示的环状二胺化合物的含有率的合计以酸性气体吸收剂的总质量为基准计优选为10~60质量%,更优选为20~50质量%。一般而言,胺化合物的含有率高者每单位容量的二氧化碳的吸收量、解吸量多,而且二氧化碳的吸收速度、解吸速度快,因此,在能量消耗量、处理效率的方面是优选的。此外,一般而言,如果酸性气体吸收剂中的胺化合物的含有率过高,则容易发生吸收剂的粘度

的上升等。然而,在实施方式中,式(1a)或式(1b)的胺化合物的含有率为60质量%以下时,观察不到那样的倾向。另外,通过使式(1a)或(1b)的胺化合物的含有率为10质量%以上,能够得到充分的二氧化碳的吸收量、吸收速度,能够得到优异的处理效率。式(1a)或(1b)的胺化合物的含有率在上述的范围内的酸性气体吸收剂在作为二氧化碳回收用途来使用的情况下,不仅二氧化碳吸收量高,而且氧化耐久性也高,因此,在长期运转方面是有利的。

[0067] 实施方式的酸性气体吸收剂除了上述的环状二胺化合物以外,还可以包含下述的式(2)表示的追加胺化合物。



[0069] [式中, $\text{R}^4$ 分别独立地是氢或无取代或取代烷基,三个 $\text{R}^4$ 中的至少一个不是氢,而且两个 $\text{R}^4$ 可以采取相互连接而成的环状结构。]

[0070] 作为 $\text{R}^4$ 的具体例,可举出氢、甲基、乙基、异丙基、叔丁基、仲丁基、羟基乙基、羟基丙基、羟基戊基、羟基己基、羟基庚基、或羟基辛基、氨基丙基、氨基戊基、氨基己基、氨基庚基、或氨基辛基等。另外,两个 $\text{R}^4$ 也可以相互连接而形成哌嗪环、吡咯烷环、吗啉环、哌啶环等。

[0071] 作为式(2)表示的胺化合物的具体例,可举出:

[0072] 1-(2-羟乙基)哌嗪、

[0073] 1-(2-氨基乙基)哌嗪、

[0074] 1,4-双[3-氨基丙基]哌嗪、

[0075] N-异丙基二乙醇胺、

[0076] N-异丙基二丙醇胺、

[0077] N-异丙基二丁醇胺、

[0078] N-异丙基二戊醇胺、

[0079] N-异丙基二己醇胺、

[0080] 3-[(2-羟乙基)(丙烷-2-基)氨基]丙烷-1-醇、

[0081] 4-[(2-羟乙基)(丙烷-2-基)氨基]丁烷-1-醇、5-[(2-羟乙基)(丙烷-2-基)氨基]戊烷-1-醇、

[0082] 6-[(2-羟乙基)(丙烷-2-基)氨基]己烷-1-醇、

[0083] N-仲丁基二乙醇胺、

[0084] N-仲丁基二丙醇胺、

[0085] N-仲丁基二丁醇胺、

[0086] N-仲丁基二戊醇胺、

[0087] N-仲丁基二己醇胺、

[0088] 3-[(2-羟乙基)(丁烷-2-基)氨基]丙烷-1-醇、4-[(2-羟乙基)(丁烷-2-基)氨基]丁烷-1-醇、5-[(2-羟乙基)(丁烷-2-基)氨基]戊烷-1-醇、6-[(2-羟乙基)(丁烷-2-基)氨基]己烷-1-醇、N-环戊基二乙醇胺、

[0089] N-环戊基二丙醇胺、

[0090] N-环戊基二丁醇胺、

- [0091] N-环戊基二戊醇胺、
- [0092] N-环戊基二己醇胺、
- [0093] 3-[(2-羟乙基)(环戊基)氨基]丙烷-1-醇、
- [0094] 4-[(2-羟乙基)(环戊基)氨基]丁烷-1-醇、
- [0095] 5-[(2-羟乙基)(环戊基)氨基]戊烷-1-醇、
- [0096] 6-[(2-羟乙基)(环戊基)氨基]己烷-1-醇、
- [0097] 2-氮杂环丁烷甲醇、
- [0098] 2-(2-氨基乙基)氮杂环丁烷、
- [0099] 2-吡咯烷甲醇、
- [0100] 2-(2-氨基乙基)吡咯烷、
- [0101] 2-哌啶甲醇、
- [0102] 3-哌啶乙醇、
- [0103] 2-(2-氨基乙基)吡咯烷、
- [0104] 1-(2-羟乙基)哌嗪、
- [0105] 2-(羟基甲基)哌嗪、3-羟基吡咯烷、
- [0106] 3-吡咯烷甲醇、
- [0107] 2-(2-羟乙基)吡咯烷、
- [0108] 4-哌啶乙醇、
- [0109] 3-羟基哌啶、4-羟基哌啶、
- [0110] 4-(羟基甲基)哌啶、以及
- [0111] 3-氨基哌啶等。
- [0112] 此外,追加胺化合物不限于于这些。
- [0113] 这些之中,优选:
- [0114] 1-(2-羟乙基)哌嗪、
- [0115] 1-(2-氨基乙基)哌嗪、
- [0116] 1,4-双[3-氨基丙基]哌嗪、
- [0117] N-异丙基二乙醇胺、
- [0118] N-异丙基二丙醇胺、
- [0119] 3-[(2-羟乙基)(丙烷-2-基)氨基]丙烷-1-醇、
- [0120] N-仲丁基二乙醇胺、
- [0121] N-仲丁基二丙醇胺、
- [0122] N-仲丁基二丁醇胺、
- [0123] 3-[(2-羟乙基)(丁烷-2-基)氨基]丙烷-1-醇、N-环戊基二乙醇胺、
- [0124] N-环戊基二丙醇胺、以及
- [0125] 3-[(2-羟乙基)(环戊基)氨基]丙烷-1-醇。
- [0126] 酸性气体吸收剂中所含的式(1a)或(1b)表示的环状二胺化合物与式(2)表示的追加胺化合物的胺总含有率优选为10~60质量%,更优选为20~50质量%。另外,式(2)表示的化合物的以酸性气体吸收剂的总质量为基准计的含有率优选为1~40质量%,更优选为5~30质量%。酸性气体吸收剂中所含的式(2)表示的化合物的含有率小于1质量%时,存在

无法充分地得到提高酸性气体的吸收速度的效果担忧。如果上述的含有率超过30质量%，则存在吸收剂的氧化耐久性大幅降低的担忧。

[0127] 实施方式的酸性气体吸收剂包含溶剂，溶解或分散有上述的胺化合物。作为溶剂，可以使用水、有机溶剂、或它们的混合溶剂、例如水性溶剂。从安全性、成本的观点考虑，优选使用水或水性溶剂作为溶剂。然而，为了改善胺化合物等的溶解性，也可以使用有机溶剂、有机溶剂的含量比较多的混合溶剂。水性溶剂主要包含水而成，且包含少量的有机溶剂。然而，如果有有机溶剂的沸点低，则也存在在酸性气体吸收装置内挥发、而成为装置的损伤的原因的担忧。因此，有机溶剂为水的沸点、即100℃以上。在使用水作为溶剂时，其含有率以酸性气体吸收剂的总质量为基准计优选为40~90质量%，特别优选为50~80质量%。在水的含有率在该范围内的情况下，从抑制吸收剂的粘度的上升、并且抑制吸收二氧化碳时的起泡的方面考虑是优选的。另外，水性溶剂包含少量的有机溶剂，但是其含有率以酸性气体吸收剂为基准计优选为1质量%以下。

[0128] 另外，任意成分中例如包含抗氧化剂、pH调节剂、消泡剂、防蚀剂等。

[0129] 作为抗氧化剂的优选的具体例，可举出例如：二丁基羟基甲苯(BHT)、丁基羟基苯甲醚(BHA)、异抗坏血酸钠、亚硝酸钠、二氧化硫、2-巯基咪唑、2-巯基苯并咪唑等。在使用抗氧化剂的情况下，以酸性气体吸收剂的总质量为基准计的含有率优选为0.01~1质量%，特别优选为0.1~0.5质量%。抗氧化剂能够防止酸性气体吸收剂的劣化，提高其寿命。

[0130] 作为消泡剂的优选的具体例，能够列举出例如硅酮系消泡剂、有机系消泡剂。在使用消泡剂的情况下，以酸性气体吸收剂的总质量为基准计的含有率优选为0.00001~0.001质量%，特别优选为0.0005~0.001质量%。消泡剂能够防止酸性气体吸收剂起泡，抑制酸性气体的吸收效率、解吸效率的降低，防止酸性气体吸收剂的流动性或循环效率的降低等。

[0131] 作为防蚀剂的优选的具体例，能够列举出例如磷酸酯类、甲苯基三唑类、苯并三唑类。在使用防蚀剂的情况下，以酸性气体吸收剂的总质量为基准计的含有率优选为0.00003~0.0008质量%，特别优选为0.00005~0.005质量%。这样的防蚀剂能够防止工厂设备的腐蚀，提高其寿命。

[0132] 此外，实施方式的酸性气体吸收剂优选不包含低沸点的材料，具体而言，不包含沸点小于100℃的化合物。这是因为酸性气体吸收剂在酸性气体的除去、或酸性气体的回收的过程中被加热，因此，低沸点的材料蒸发而放出到大气中，其浓度降低，酸性气体的除去效率变化。具体而言，沸点小于100℃的材料的含有率以酸性气体吸收剂的总质量为基准计优选为1质量%以下，更优选为0.1质量%以下。

[0133] 如上所述，根据本实施方式的酸性气体吸收剂，能够提高二氧化碳等酸性气体的吸收量，并且能够减小反应促进剂的扩散性。而且，酸性气体的回收所需要的能量较少。另外，使用在分子中具有多个作为极性基团的羟基的胺化合物，抑制了扩散性，因此抑制了向反应装置外的扩散。由此，即使在将蒸气压低的反应促进剂组合使用时，也能长时间稳定地进行酸性气体的处理。而且，对酸性气体(例如二氧化碳(CO<sub>2</sub>)、硫化氢(H<sub>2</sub>S)、硫化羰(COS))具有高反应性，并且相对于水的溶解性优异，因此在酸性气体吸收时不易析出。本发明的实施方式的酸性气体吸收剂的每单位摩尔的酸性气体(特别是二氧化碳)的吸收量、酸性气体吸收剂的每单位体积的酸性气体吸收量及酸性气体吸收速度更进一步提高。而且，能够减少从吸收塔、再生塔放出的胺的量。

[0134] <酸性气体的除去方法>

[0135] 本发明的实施方式的酸性气体的除去方法包括：使含有酸性气体的气体与上述的第一或第二酸性气体吸收剂接触，从上述的含有酸性气体的气体中除去酸性气体。

[0136] 本发明的实施方式的酸性气体的除去方法以相对于上述的本发明的实施方式的酸性气体吸收剂中吸收酸性气体的工序(吸收工序)、以及使酸性气体从吸收了该酸性气体的上述的本发明的实施方式的酸性气体吸收剂中解吸的工序作为基本的构成。即，本发明的实施方式的酸性气体的除去方法的基本的构成包括：使含有酸性气体的气体(例如废气等)与酸性气体吸收剂接触，而使酸性气体吸收剂吸收酸性气体的工序(酸性气体吸收工序)；以及将在上述的酸性气体吸收工序中得到的吸收了酸性气体的酸性气体吸收剂加热，而将酸性气体解吸、除去的工序(酸性气体分离工序)。

[0137] 使含有酸性气体的气体与含有上述酸性气体吸收剂的水溶液接触的方法没有特别限定，例如可以通过以下方法来进行：将含有酸性气体的气体在酸性气体吸收剂中鼓泡而使吸收剂中吸收酸性气体的方法；将酸性气体吸收剂以雾状降落至含有酸性气体的气流中的方法(喷雾或喷射方式)；或者在装有磁制、金属网制的填充材料的吸收器内使含有酸性气体的气体与酸性气体吸收剂对流接触的方法等。

[0138] 使含有酸性气体的气体吸收至水溶液中时的酸性气体吸收剂的温度通常优选从室温到60℃以下。更优选50℃以下，特别优选20~45℃。越在低温度下进行，酸性气体的吸收量越增加，但处理温度的下限值可以根据工艺上的气体温度、热回收目标等来确定。

[0139] 酸性气体吸收时的压力通常大致为大气压。为了提高吸收性能，还可以加压至更高的压力，但为了抑制因压缩所需要的能量消耗，优选在大气压下进行。

[0140] 作为从吸收了酸性气体的酸性气体吸收剂中将酸性气体分离、将纯的或高浓度的二氧化碳回收的方法，可列举出：与蒸馏同样地对酸性气体吸收剂进行加热并在釜中进行起泡、解吸的方法；在板式塔、喷雾塔、装有磁制、金属网制的填充材料的再生塔内扩大液体界面并进行加热的方法等。由此，酸性气体从氨基甲酸阴离子、碳酸氢根离子中游离而被释放。

[0141] 酸性气体分离时的酸性气体吸收剂的温度通常为70℃以上，优选为80℃以上，更优选为90~120℃。温度越高，酸性气体的解吸量越增加，但如果提高温度，则吸收剂的加热所需要的能量增加，因此，其温度可以根据工艺上的气体温度、热回收目标等来确定。

[0142] 酸性气体分离时的压力通常可以设定为1~3个大气压左右。为了提高分离性能，还可以减压至更低的压力，但为了抑制因减压所需要的能量消耗，优选在该范围内进行。分离了酸性气体后的酸性气体吸收剂可以再次被送至酸性气体吸收工序中循环使用(再利用)。此外，为了在水溶液的再利用过程中预热注入到再生器中的水溶液，在吸收酸性气体时产生的热通常利用换热器进行热交换而被冷却。

[0143] 如此回收的酸性气体的纯度通常为95~99体积%左右，纯度极高。该纯的酸性气体或者高浓度的酸性气体可以作为化学品或者高分子物质的合成原料、食品冷冻用冷却剂等来使用。另外，还可以将回收的酸性气体隔离储存至目前正在进行技术开发的地下等。

[0144] 在上述工序中，从酸性气体吸收剂中分离酸性气体、对酸性气体吸收剂进行再生的工序是消耗最多量的能量的部分，在该工序中，有时消耗整体工序的约50~80%左右的能量。因此，通过减少酸性气体吸收剂的再生工序中的消耗能量，可以降低酸性气体的吸收

分离工序的成本,可以在经济上有利地效率良好地进行从废气中除去酸性气体。根据本实施方式,通过使用上述的实施方式的酸性气体吸收剂,能够降低酸性气体分离(再生工序)所需要的能量。因此,能够在经济上有利的条件下效率良好地进行二氧化碳的吸收分离工序。

[0145] 另外,上述实施方式涉及的胺化合物与从以往作为酸性气体吸收剂使用的2-氨基乙醇等烷醇胺类相比,对于碳钢等金属材料,具有显著高的防腐蚀性。因此,通过设定为使用了这样的酸性气体吸收剂的酸性气体除去方法,例如在工厂建设中,没有必要使用高成本的高级耐蚀钢,在成本方面是有利的。

[0146] <酸性气体除去装置>

[0147] 本发明的实施方式的酸性气体除去装置具有:吸收器,其通过使含有酸性气体的气体与上述第一或第二酸性气体吸收剂接触,使该酸性气体吸收剂吸收酸性气体,从而从上述的含有酸性气体的气体中除去酸性气体;和再生器,其使酸性气体从吸收了该酸性气体的酸性气体吸收剂中解吸,将该酸性气体吸收剂进行再生;上述酸性气体除去装置将在上述的再生器中再生了的上述的酸性气体吸收剂在上述的吸收器中进行再利用。图1是实施方式的酸性气体除去装置的概略图。

[0148] 该酸性气体除去装置1具备:吸收器2,其通过使含有酸性气体的气体(例如废气)与酸性气体吸收剂接触,从该含有酸性气体的气体中将酸性气体吸收而除去;和再生器3,其将酸性气体从吸收了酸性气体的酸性气体吸收剂中分离并对酸性气体吸收剂进行再生。以下,以酸性气体为二氧化碳的情况为例进行说明。

[0149] 如图1所示的那样,从火力发电厂等排放的燃烧废气等含有二氧化碳的废气通过气体供给口4导入到吸收器2下部。该废气被压入吸收器2中,与从吸收器2上部的酸性气体吸收剂供给口5供给的酸性气体吸收剂接触。作为酸性气体吸收剂,使用上述实施方式的酸性气体吸收剂。

[0150] 另外,该酸性气体吸收剂中,除了上述的胺系化合物及水等溶剂以外,也可以以任意的比例含有提高二氧化碳的吸收性能的含氮化合物、抗氧化剂、pH调节剂等其他化合物。

[0151] 这样,通过废气与酸性气体吸收剂接触,该废气中的二氧化碳被酸性气体吸收剂吸收而除去。除去了二氧化碳后的废气从气体排出口6排出到吸收器2外部。

[0152] 吸收了二氧化碳的酸性气体吸收剂通过富液泵8被送液至热交换器7,进而被送液至再生器3。送液至再生器3内部的酸性气体吸收剂从再生器3的上部移动至下部,在此期间,酸性气体吸收剂中的酸性气体发生解吸,酸性气体吸收剂再生。

[0153] 在再生器3中再生了的酸性气体吸收剂通过贫液泵9被送液至换热器7、吸收剂冷却器10,从酸性气体吸收剂供给口5返回至吸收器2中。

[0154] 另一方面,从酸性气体吸收剂中分离出的酸性气体在再生器3上部与从回流罐11供给的回流水接触,排出至再生器3的外部。

[0155] 溶解有二氧化碳的回流水在回流冷却器12中被冷却后,在回流罐11中与伴有二氧化碳的水蒸汽冷凝而成的液体成分分离。该液体成分通过回收酸性气体线路13导入至酸性气体回收工序中。另一方面,分离了酸性气体的回流水被送液至再生器3中。

[0156] 根据本实施方式的酸性气体除去装置1,通过使用酸性气体的吸收特性及解吸特性优异的酸性气体吸收剂,能够进行效率高的酸性气体的吸收除去。

[0157] 另外,分离了酸性气体的回流水利用回流水泵14被送液至再生器3。根据本实施方式的酸性气体除去装置1,通过使用酸性气体的吸收特性及解吸特性优异的酸性气体吸收剂,能够进行效率高的酸性气体的吸收除去。

[0158] 以下,用实例对本发明的实施方式更详细地进行说明。

[0159] [合成例]1,4-双(2-异丙基氨基乙基)哌嗪(1a-1)的合成

[0160] (i) 1-氯-2-(N-异丙基)氨基)乙烷(M1)的合成

[0161] 在烧杯中量取氢氧化钠36.4g(0.91mol),用水溶解,将溶液制成300ml,向其中添加通过上述的方法合成的1-氯-2-(N-异丙基)氨基)乙烷·盐酸盐(2·HCl)0.6mol,充分地搅拌使其溶解,然后用醚萃取三次,用无水硫酸钠对醚相进行了干燥后,浓缩至醚少量残留的状态为止,得到了1-氯-2-(N-异丙基)氨基)乙烷(M1)。(然而,如果将醚全部去除,则化合物2缓慢地发生自分解反应。)

[0162] 对于合成的化合物,400MHz NMR装置使用JEOL公司制造的机型(JMTC0-400/54/SS、JELO型式NM-SCM40SS/AL)进行测定,对化合物进行了鉴定。

[0163] M1的NMR光谱

[0164]  $^1\text{H-NMR}$ , ( $\text{CDCl}_3$ 、ppm)  $\delta$ : 1.08 (d、6H、 $J=6.4\text{Hz}$ )、2.84 (m、1H)、2.95 (t、2H、 $J=5.7\text{Hz}$ )、3.66 (t、2H、 $J=5.7\text{Hz}$ )、

[0165]  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ 、ppm)  $\delta$ : 22.95、45.12、48.02、48.45

[0166] (ii) 1,4-双(2-异丙基氨基乙基)哌嗪(1a-1)的合成

[0167] 接下来,在安装有回流冷却管、机械搅拌器、温度计、滴液漏斗的四口烧瓶中,添加哌嗪51.71g(0.60mol)、三乙胺72.88g(0.72mol)及乙腈200ml,加热至70℃。从滴液漏斗向其中添加在通过上述的方法合成的1-氯-2-(N-异丙基)氨基)乙烷(M1)0.6mol的醚溶液中添加乙腈100ml、将醚除去、并进行了溶剂交换而得到的物质。滴加后,在70℃下反应13小时,然后冷却至室温。从反应混合物中将沉淀物过滤并除去,将滤液浓缩,然后使浓缩物再溶解于醚中,进一步将沉淀物过滤。用无水硫酸钠对滤液进行干燥,然后进行浓缩,得到了反应混合物(橙色液体)37.49g。通过柱色谱法(活性氧化铝,以展开溶剂体积比计,氯仿:己烷=85:15)对该反应产物进行纯化,得到了目标化合物(1a-1)的黄色透明液体15.62g(以原料2为基准计为19.8%)、和1-(2-异丙基氨基乙基)哌嗪(M2)的黄色透明液体9.75g(9.5%)。

[0168] 1a-1的NMR光谱

[0169]  $^1\text{H-NMR}$ , ( $\text{CDCl}_3$ 、ppm)  $\delta$ : 1.06 (d、12H、 $J=5.9\text{Hz}$ )、2.49 (t、4H、 $J=6.4\text{Hz}$ )、2.4~2.7 (m、8H)、2.69 (t、4H、 $J=6.4\text{Hz}$ )、2.76 (m、2H)

[0170]  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ 、ppm)  $\delta$ : 23.03、44.13、48.90、53.30、58.04

[0171] M2的NMR光谱

[0172]  $^1\text{H-NMR}$ , ( $\text{CDCl}_3$ 、ppm)  $\delta$ : 1.07 (d、6H、 $J=6.4\text{Hz}$ )、2.48 (t、2H、 $J=6.4\text{Hz}$ )、2.3~2.6 (m、4H)、2.70 (t、2H、 $J=6.4\text{Hz}$ )、2.78 (m、1H)、2.89 (t、 $J=6.4\text{Hz}$ 、4H)、

[0173]  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ 、ppm)  $\delta$ : 23.07、44.97、46.20、48.92、54.69、58.72

[0174] • 1,4-双[3-(N-异丙基氨基)丙基]哌嗪(1a-2)的合成

[0175] 在安装有带氩气导入管的回流冷却管、机械搅拌器、温度计、滴液漏斗的四口烧瓶中,在氩气气氛下添加1,4-双(3-氨基丙基)哌嗪100.33g(0.500mol)、碳酸钾165.9g

(1.20mol)、无水乙腈200ml。加热至约70℃。从滴液漏斗向其中滴加将2-溴丙烷147.7g (1.18mol) 溶解于无水乙腈50ml中而得到的溶液。滴加后,在70℃下反应8h,然后进一步追加滴加使2-溴丙烷36.94g (0.30mol) 溶解于无水乙腈50ml而得到的溶液。进一步在70℃下反应12小时,冷却至室温。从反应混合物中将沉淀物过滤并除去,将滤液浓缩,然后使浓缩物再溶解于醚中,进一步将沉淀物过滤。用无水硫酸钠对滤液进行了干燥后,进行浓缩,得到了1,4-双[3-(N-异丙基氨基)丙基]哌嗪(1a-2)的淡黄色透明液体120.7g (收率84.7%)。

[0176] 1a-2的NMR光谱

[0177]  $^1\text{H-NMR}$ , ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 1.05 (d, 6H,  $J=6.4\text{Hz}$ )、1.67 (m, 4H)、2.39 (t, 2H,  $J=7.3\text{Hz}$ )、2.3~2.6 (m, 8H)、2.63 (t, 2H,  $J=7.1\text{Hz}$ )、2.78 (m, H)

[0178]  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 22.88、27.27、46.31、48.63、55.22、57.08

[0179] 1,4-双[3-(N-仲丁基氨基)丙基]哌嗪(1a-3)的合成

[0180] 在安装有带氩气导入管的回流冷却管、机械搅拌器、温度计、滴液漏斗的四口烧瓶中,在氩气气氛下添加1,4-双(3-氨基丙基)哌嗪100.33g (0.500mol)、碳酸钾165.8g (1.20mol)、无水乙腈200ml。加热至约70℃。从滴液漏斗向其中滴加将2-溴丁烷164.54g (1.18mol) 溶解于无水乙腈50ml而得到的溶液。滴加后,在70℃下反应24h,然后冷却至室温。从反应混合物中将沉淀物过滤并除去,将沉淀物用氯仿清洗后浓缩滤液。使该浓缩物再溶解于己烷,将沉淀物过滤并除去,用无水硫酸钠对滤液进行了干燥后,将滤液浓缩。通过柱色谱法(二氧化硅,展开溶剂己烷)对该反应产物进行分离,进行浓缩,得到了1,4-双[3-(N-仲丁基氨基)丙基]哌嗪(1a-3)的淡黄色透明液体95.2g。化合物通过NMR进行了鉴定。

[0181] 1a-3的NMR光谱

[0182]  $^1\text{H-NMR}$ , ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 0.88 (t, 6H,  $J=7.3\text{Hz}$ )、1.02 (d, 6H, 6.9Hz)、1.30 (m, 2H)、1.47 (m, 2H)、1.67 (m, 4H)、2.2~2.9 (m, 14H)、2.39 (t, 4H,  $J=7.3\text{Hz}$ )、

[0183]  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 10.34、19.83、27.36、29.53、46.21、53.33、54.74、57.21

[0184] 1-[3-(N-异丙基氨基)丙基]-4-[3-(N-二异丙基氨基)丙基]哌嗪(1a-4)的合成

[0185] 在安装有带氩气导入管的回流冷却管、机械搅拌器、温度计、滴液漏斗的四口烧瓶中,在氩气气氛下加入10.1g (0.0355mol) 化合物1a-2、碳酸钾11.77g (0.0852mol) 和2-溴丙烷20.2g (0.164mmol),向其中添加无水乙腈10ml,在回流温度下反应16h,冷却至室温。从反应混合物中将沉淀物过滤除去,将滤液浓缩后,使浓缩物再溶解于己烷,进一步将沉淀物过滤。通过柱色谱法(二氧化硅,展开溶剂己烷)将该反应产物分离,进行浓缩,得到了1-[3-(N-异丙基氨基)丙基]-4-[3-(N-二异丙基氨基)丙基]哌嗪(1a-4)的淡黄色透明液体5.21g (收率45%)。化合物通过NMR进行了鉴定。

[0186] 1a-4的NMR光谱

[0187]  $^1\text{H-NMR}$ , ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 0.99 (d, 12H,  $J=6.4\text{Hz}$ )、1.05 (d, 6H,  $J=6.4\text{Hz}$ )、1.58 (m, 4H)、1.67 (m, 2H)、2.32 (t, 2H,  $J=7.3\text{Hz}$ )、2.39 (t, 1H,  $J=7.3\text{Hz}$ )、2.3~2.7 (m, 8H)、2.63 (t, 2H,  $J=7.1\text{Hz}$ )、2.78 (m, 1H)、3.0 (m, 2H)

[0188]  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$ : 20.67、22.96、27.34、28.46、43.15、46.37、48.32、48.87、53.35、56.70、57.15

[0189] 1-异丙基-4-[2-(N-异丙基氨基)乙基]哌嗪(1b-1)的合成

[0190] 在安装有带氩气导入管的回流冷却管、温度计、滴液漏斗及机械搅拌器的四口烧

瓶中添加1-(2-氨基乙基)哌嗪38.76g (0.300mol), 添加无水乙腈150ml使其溶解。向其中添加碳酸钾( $K_2CO_3$ ) 99.59g (0.720mol)。在氩气气氛下, 在室温下通过滴液漏斗缓慢地滴加溶解于无水乙腈40ml的2-溴丙烷49.29g (0.401mol)。滴加结束后, 用油浴进行加热, 在65℃下反应4小时, 但是反应几乎未进行。将反应溶液冷却至室温后, 将沉淀物过滤, 用氯仿对沉淀物进行清洗, 清洗液与之前的滤液合并, 用蒸发器将溶剂浓缩。向该残留物中添加二乙醚, 使其溶解, 进行了过滤。用无水硫酸钠将滤液干燥后, 用蒸发器将溶剂浓缩, 得到了淡黄色透明的液体51.17g作为产物。进一步通过减压蒸馏进行了纯化, 得到了作为蒸馏成分(蒸馏温度85-89℃ (220Pa))的产物(15.6g)。

[0191]  $^1H$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm)  $\delta$ : 1.06 (d, J=6.7Hz, 6H)、1.09 (d, J=6.2Hz, 6H)、2.4~2.8 (m, 14H)

[0192]  $^{13}C$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm)  $\delta$ : 18.62、22.84、44.07、48.67、48.82、53.34、54.34、58.03

[0193] [实施例1~10、比较例1~6]

[0194] 使用如合成例所示地合成的胺(1a-1~1a-4)、1-异丙基-4-[2-(N-异丙基氨基乙基)哌嗪(1b-1)、2-(N-甲基氨基)乙醇(MEA)、甲基二乙醇胺(MDEA)、2-甲基-2-氨基-1-丙醇(AMP)、1-(2-羟乙基)哌嗪(HEPZ)、1-(2-氨基乙基)哌嗪(AEPZ), 按照如表1所示的浓度溶解于水中, 制成酸性气体吸收剂。另外, 使用1a-2与1-(2-羟基乙基)哌嗪(HEPZ)及1-(2-氨基乙基)哌嗪(AEPZ)、1,4-双(3-氨基丙基)哌嗪(bisAPPZ)的混合物, 以成为30~50质量%的方式溶解于水中, 制成水溶液(以下表示为吸收剂)。

[0195] [二氧化碳的吸收量的评价]

[0196] 将这些酸性气体吸收剂填充至试管中, 加热至40℃, 将含有二氧化碳(CO<sub>2</sub>) 10体积%、氮(N<sub>2</sub>)气90体积%的混合气体以流速400mL/min通气到该酸性气体吸收剂中。使用红外线式气体浓度测定装置(株式会社岛津制作所制、商品名“CGT-700”)测定试管出口的气体中的二氧化碳(CO<sub>2</sub>)浓度, 评价了吸收性能。得到的结果如表1所示。

[0197] [加速劣化试验(耐氧化性试验)]

[0198] 在再生塔中, 以比通常假设的温度120℃更高的温度进行了酸性气体吸收剂的劣化试验。在容积50ml的耐压密闭容器内封入在上述的例子中吸收了CO<sub>2</sub>的酸性气体吸收剂20ml和氧气, 在140℃、氧气气氛的密闭条件下静置一周, 调查了胺的残存状况。使用GC/MS对劣化试验前后的吸收剂进行分析, 根据色谱的积分值的减少计算出每1kg吸收剂的胺消失重量(k/kg)作为消失量。所选的结果如表1所示。

[0199] 表1



为3以下的无取代或取代烷基且是一个 $-CR^2_3$ 中所含的 $R^2$ 中的至少两个不为氢所表示的取代基，

[0211]  $R^3$ 是碳数为4以下的无取代或取代烷基，

[0212] a分别独立地为0或1，

[0213] m为1~3的数，

[0214] n分别独立地为1~4的数。]

[0215] 技术方案2

[0216] 根据技术方案1所述的酸性气体吸收剂，其中，上述n为2或3。

[0217] 技术方案3

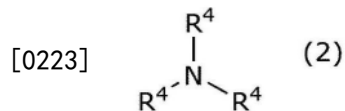
[0218] 根据技术方案1或2所述的酸性气体吸收剂，其中，上述m为2。

[0219] 技术方案4

[0220] 根据技术方案1~3中任一项所述的酸性气体吸收剂，其中，上述a全部为1。

[0221] 技术方案5

[0222] 根据技术方案1~4中任一项所述的酸性气体吸收剂，其中，进一步包含式(2)表示的追加胺化合物，



[0224] [式中， $R^4$ 分别独立地是氢或无取代或取代烷基，三个 $R^4$ 中的至少一个不是氢，而且两个 $R^4$ 可以采用相互连接而成的环状结构。]

[0225] 技术方案6

[0226] 根据技术方案1~5中任一项所述的酸性气体吸收剂，其中，以上述酸性气体吸收剂的总量为基准计，上述式(1a)或式(1b)表示的胺化合物的含有率为10~60质量%，上述式(2)表示的追加胺化合物的含有率为1~50质量%。

[0227] 技术方案7

[0228] 根据技术方案1~6中任一项所述的酸性气体吸收剂，其中，进一步包含选自抗氧化剂、pH调节剂、消泡剂、以及防蚀剂中的添加剂。

[0229] 技术方案8

[0230] 一种酸性气体的除去方法，其包括：使含有酸性气体的气体与技术方案1~7中任一项所述的酸性气体吸收剂接触，从上述的含有酸性气体的气体中除去酸性气体。

[0231] 技术方案9

[0232] 一种酸性气体除去装置，其具有：

[0233] 吸收器，其通过含有酸性气体的气体与技术方案1~7中任一项所述的酸性气体吸收剂的接触，使该酸性气体吸收剂吸收酸性气体，从而从含有酸性气体的气体中除去酸性气体；和

[0234] 再生器，其使酸性气体从吸收了该酸性气体的酸性气体吸收剂中解吸，对该酸性气体吸收剂进行再生；

[0235] 所述酸性气体除去装置将在上述再生器中再生了的上述酸性气体吸收剂在上述吸收器中进行再利用。



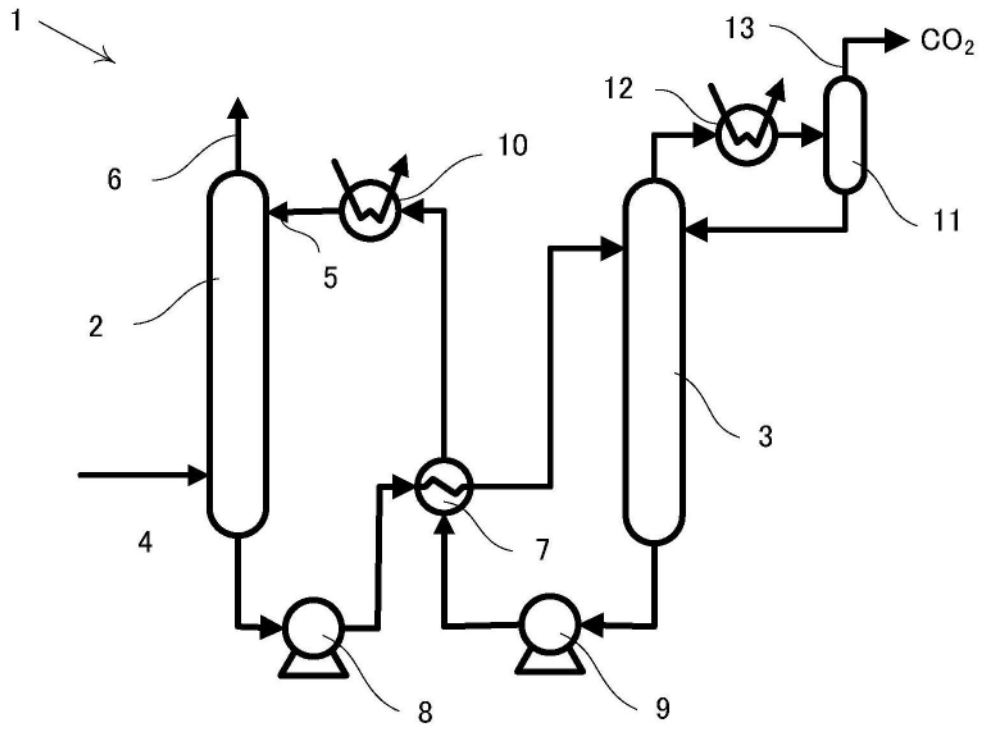


图1