



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103961977 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 06

(21) 申请号 201410174268. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 02. 01

B01D 53/14 (2006. 01)

(30) 优先权数据

09151885. 2 2009. 02. 02 EP

09159104. 0 2009. 04. 29 EP

(62) 分案原申请数据

201080006045. X 2010. 02. 01

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 H·R·加西亚安达西亚

U·利希特弗尔斯 G·西德尔

O·施普尔 S·布勒曼

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 张振军 刘金辉

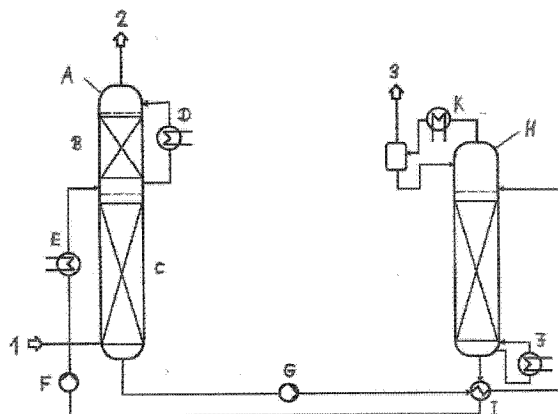
权利要求书2页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称

用于除去酸性气体的含有环状胺的吸收剂

(57) 摘要

本发明涉及一种用于从流体流动中除去酸性气体的吸收剂,所述吸收剂包含下列组分的水溶液:A)至少一种仅具有叔胺基团和/或位阻仲胺基团的环状胺化合物,和B)至少一种具有至少一个空间不受阻的仲胺基团的环状胺化合物。所述吸收剂例如包含下列组分的水溶液:A)1-羟乙基哌啶和/或三亚乙基二胺;和B)哌嗪。所述吸收剂尤其适合从烟道气中分离二氧化碳并满足下列标准:(i)在低CO₂分压下的足够容量;(ii)在低CO₂分压下的足够快的吸收速度;(iii)对氧气的稳定性;(iv)低蒸汽压以降低溶剂损失;和(v)再生吸收剂的低能量要求。



1. 一种用于从流体料流中除去酸性气体的吸收介质,所述吸收介质包含下列组分的水溶液:

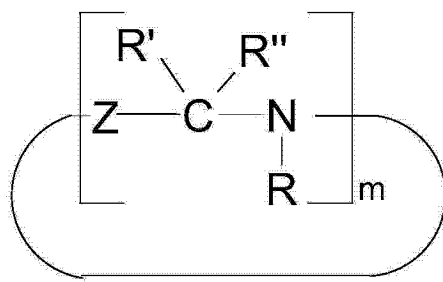
A) 至少一种仅具有叔胺基团和 / 或位阻仲胺基团的环状胺化合物,和

B) 至少一种具有至少一个空间不受阻的仲胺基团的环状胺化合物。

2. 根据权利要求 1 的吸收介质,其中 A) 与 B) 的重量比为 0.5-4。

3. 根据权利要求 1 或 2 的吸收介质,其中 A)+B) 的总浓度为 10-60 重量%。

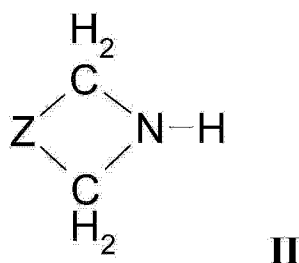
4. 根据前述权利要求中任一项的吸收介质,其中环状胺化合物 A) 具有通式 I 的 5-7 元环:



其中 m 为 1、2 或 3;R 为 H、C₁-C₄ 烷基或 C₂-C₄ 羟基烷基;或在 m 为 2 的情况下,两个部分 R 可一起形成 C₂-C₃ 亚烷基桥;R' 为 H、C₁-C₄ 烷基或 C₂-C₄ 羟基烷基;R'' 为 H 或 C₁-C₄ 烷基;Z 为键或 C₁-C₆ 亚烷基,条件是在每个重复单元中,至少一个部分 R、R' 或 R'' 不为 H。

5. 根据权利要求 4 的吸收介质,其中环状胺化合物 A) 选自:三亚乙基二胺、1-羟乙基哌啶、2-羟乙基哌啶、二(羟乙基)哌嗪、N,N'-二甲基哌嗪、2,5-二甲基哌嗪、2,4,6-三甲基-[1,3,5]三嗪烷和 1-甲基-2-吡咯烷乙醇。

6. 根据前述权利要求中任一项的吸收介质,其中环状胺化合物 B) 具有通式 II:



其中 Z 为 C₂-C₄ 亚烷基,其任选被 O 或基团 NR'' ' 间隔和任选被 C₁-C₄ 烷基或 C₂-C₄ 羟基烷基单取代或多取代,其中 R'' ' 为 H、C₁-C₄ 烷基或 C₂-C₄ 羟基烷基。

7. 根据权利要求 6 的吸收介质,其中环状胺化合物 B) 选自哌嗪、高哌嗪、1-羟乙基哌嗪、4-羟乙基哌啶、1-甲基哌嗪和 2-甲基哌嗪。

8. 根据前述权利要求中任一项的吸收介质,所述吸收介质包含下列组分的水溶液:

A) 1-羟乙基哌啶和 / 或三亚乙基二胺;和

B) 哌嗪。

9. 一种从流体料流中除去酸性气体的方法,所述方法包括使流体料流与根据前述权利要求中任一项的吸收介质接触。

10. 根据权利要求 9 的方法,其中流体料流中二氧化碳的分压小于 500 毫巴。

11. 根据权利要求 9 或 10 的方法,其中流体料流源于:

a) 有机物质的氧化,

- b) 包含有机物质的废料的堆肥或储存,或
- c) 有机物质的细菌分解。

12. 根据权利要求 9-11 中任一项的方法,其中在存在于涤气塔内部的活性炭存在下,使流体料流与吸收介质在逆流操作的涤气塔中接触,其中在涤气塔内部形成不连续的吸收介质液相。

13. 根据权利要求 9-12 中任一项的方法,其中负载的吸收介质通过如下措施再生:

- a) 加热,
 - b) 膨胀,
 - c) 用惰性流体汽提,
- 或这些措施中两种或所有的组合。

用于除去酸性气体的含有环状胺的吸收剂

[0001] 本申请是申请号为 201080006045.X、申请日为 2010 年 2 月 1 日、发明名称为“用于除去酸性气体的含有环状胺的吸收剂”的专利申请的分案申请。

[0002] 本发明涉及一种从流体料流中除去酸性气体的方法,特别是一种从烟道气中除去二氧化碳的方法。

[0003] 由于许多原因,然而特别是为了降低二氧化碳排放,希望从烟道气中除去二氧化碳,二氧化碳排放被认为是称作温室效应的主要原因。

[0004] 在工业规模中,常使用有机碱如链烷醇胺的水溶液作为吸收介质以从流体料流中除去酸性气体如二氧化碳。当酸性气体溶解时,由碱和酸性气体组分形成离子型产物。该吸收介质可通过加热、膨胀至较低压力或通过汽提而再生,其中离子型产物发生相反反应形成酸性气体和/或借助蒸汽将酸性气体汽提出来。在再生工艺之后,可再使用吸收介质。

[0005] 烟道气具有非常低的二氧化碳分压,因为它们通常在接近大气压的压力下存在且通常包含 3-20 体积%二氧化碳。与流体如天然气或合成气相反,烟道气额外包含氧气。氧气还以痕量溶于吸收介质中并在升高的温度下可导致胺降解。用于从烟道气中分离二氧化碳的吸收介质应满足下列标准:(i) 在低 CO₂ 分压下的足够容量;(ii) 在低 CO₂ 分压下的足够快的吸收速率;(iii) 对氧气的稳定性;(iv) 低蒸汽压以降低溶剂损失;和(v) 再生该吸收介质的低能量需求。

[0006] 已知名称为 Fluor Econamine 的基于单乙醇胺(MEA)的技术用于从烟道气中分离二氧化碳(参见例如 Second National Conference on Carbon Sequestration, National Energy Technology Department of Energy, Alexandria VA, USA, 5 月 5-8 日, 2003 年, 标题: Fluor's Econamine FG PlusSM Technology; An Enhanced Amine-Based CO₂ Capture Process)。

[0007] 文献描述了 MDEA 和哌嗪的混合物作为同样适用于从烟道气中分离 CO₂ 的溶剂 (Closman, F.; Nguyen, T.; Rochelle, G. T.: MDEA/Piperazine as a solvent for CO₂ capture, GHGT-9, Washington DC, USA 2008 年, 11 月 16-20 日) 中。

[0008] 尽管基于单乙醇胺的技术的特征在于胺和二氧化碳之间的高反应性,但是高反应性不利地伴随有高吸收焓和由此再生的高能量需求。再生能量需求较低的其它链烷醇胺如二乙醇胺或甲基二乙醇胺仅限制性地适用于该分离任务,因为它们在二氧化碳和胺之间的较慢反应动力学。

[0009] EP-A558019 描述了用于从烟道气中除去二氧化碳的位阻胺的水溶液。

[0010] W02007/144372 公开了一种通过使它与脂族链烷醇叔胺和活化剂,特别是 3-甲基氨基丙胺的水溶液接触而从其中二氧化碳在气体料流中的分压小于 200 毫巴的气体料流,例如烟道气中除去二氧化碳的方法。

[0011] W02005/087349 描述了一种从其中二氧化碳在气体料流中的分压小于 200 毫巴的气体料流中除去二氧化碳的方法,其中使气体料流与液体吸收介质接触,液体吸收介质包含如下组分的水溶液:(A) 在分子中具有至少两个叔氨基的胺化合物,和 (B) 选自伯胺和仲胺的活化剂。

[0012] 本发明的目的是确定一种用于从流体料流中除去酸性气体,特别是从烟道气中除去二氧化碳的吸收介质,该吸收介质与由现有技术已知的吸收介质相比更好地满足以上要求。

[0013] 本发明提供了一种用于从流体中除去酸性气体的吸收介质,该吸收介质包含下列组分的水溶液:

[0014] A) 至少一种仅具有叔胺基团和 / 或位阻仲胺基团的环状胺化合物,和

[0015] B) 至少一种具有至少一个空间不受阻的仲胺基团的环状胺化合物。

[0016] 环状胺化合物 A) 优选具有 250g/mol 或更小的摩尔质量。环状胺化合物 B) 优选具有 200g/mol 或更小的摩尔质量。

[0017] 根据本发明所用环状胺化合物含有具有至少一个氮原子作为环原子的饱和杂环。此时叔胺基团认为是指其中氮原子与三个相邻碳原子键合的胺基团。此时位阻仲胺基团认为是指其中氮原子与两个相邻碳原子键合且至少一个与氮原子相邻的碳原子 (α -碳) 带有不多于一个氢原子的胺基团。换句话说,至少一个 α -碳带有至少一个不为氢的外向环取代基。空间不受阻的仲胺基团为其中所有 α -碳均以基团 CH_2 存在的那些。

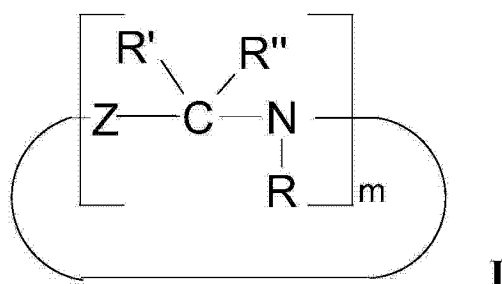
[0018] A) 与 B) 的重量比优选为 0.5-4,特别是 1-3。

[0019] A)+B) 的总浓度通常为 10-60 重量%,优选 20-45 重量%。

[0020] 胺化合物以它们的水溶液形式使用。该溶液可额外包含物理溶剂,其例如选自环四亚甲基砜(环丁砜)和其衍生物、脂族酸酰胺(乙酰基吗啉, N-甲酰基吗啉)、正烷基化吡咯烷酮和相应的哌啶酮如 N-甲基吡咯烷酮(NMP)、碳酸异丙酯、甲醇、聚乙二醇的二烷基醚和其混合物。在某些实施方案中,吸收介质不包含物理溶剂,即吸收介质基本包含胺化合物 A) 和 B) 以及水。

[0021] 在优选的实施方案中,环状胺化合物 A) 具有通式 I 的 5-7 元环:

[0022]

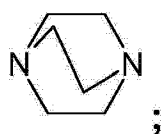


[0023] 其中 m 为 1、2 或 3; R 为 H、 C_1 - C_4 烷基或 C_2 - C_4 羟基烷基;或在 m 为 2 的情况下,两个部分 R 可一起形成 C_2 - C_3 亚烷基桥; R' 为 H、 C_1 - C_4 烷基或 C_2 - C_4 羟基烷基; R'' 为 H 或 C_1 - C_4 烷基; Z 为键或 C_1 - C_6 亚烷基,条件是在每个重复单元中,至少一个部分 R、R' 或 R'' 不为 H。

[0024] 环状胺化合物 A) 的具体实例为:

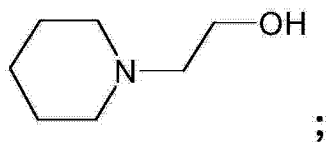
[0025] 三亚乙基二胺:

[0026]



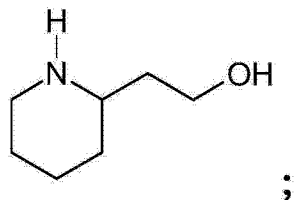
[0027] 1-羟乙基哌啶:

[0028]



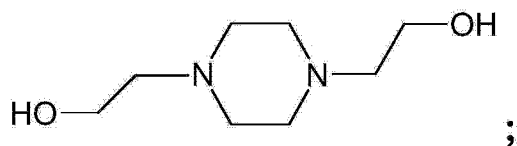
[0029] 2-羟乙基哌啶：

[0030]



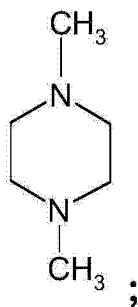
[0031] 二(羟乙基)哌嗪：

[0032]



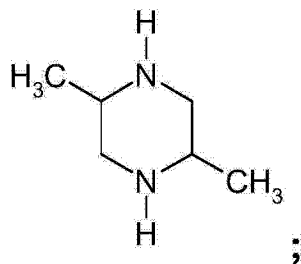
[0033] N, N' - 二甲基哌嗪：

[0034]



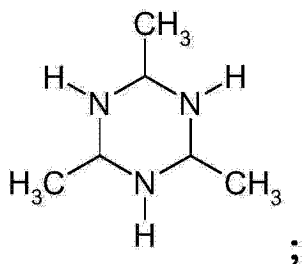
[0035] 2, 5- 二甲基哌嗪：

[0036]



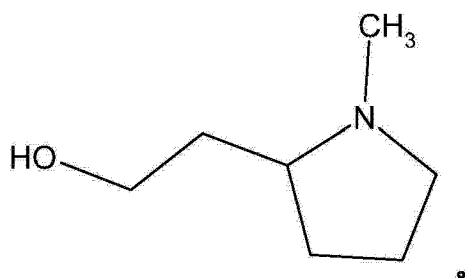
[0037] 2, 4, 6- 三甲基 -[1, 3, 5] 三嗪烷：

[0038]



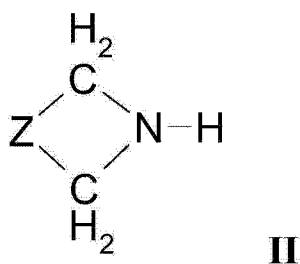
[0039] 1-甲基-2-吡咯烷乙醇：

[0040]



[0041] 在优选的实施方案中,环状胺化合物 B) 具有通式 II：

[0042]

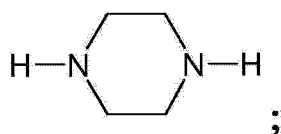


[0043] 其中 Z 为 C₂-C₄ 亚烷基,其任选被 0 或基团 NR'' ' 间隔和任选被 C₁-C₄ 烷基或 C₂-C₄ 羟基烷基单取代或多取代,其中 R'' ' 为 H、C₁-C₄ 烷基或 C₂-C₄ 羟基烷基。

[0044] 环状胺化合物 B) 的具体实例为：

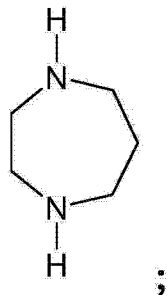
[0045] 哌嗪：

[0046]



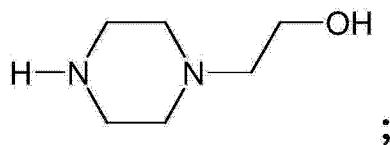
[0047] 高哌嗪：

[0048]



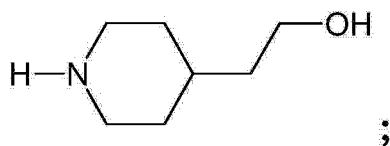
[0049] 1-羟乙基哌嗪：

[0050]



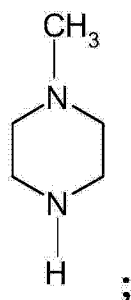
[0051] 4-羟乙基哌啶：

[0052]



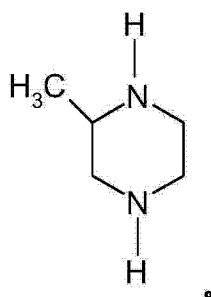
[0053] 1-甲基哌嗪：

[0054]



[0055] 2-甲基哌嗪：

[0056]



[0057] 根据本发明特别优选的吸收介质包含下列组分的水溶液：

[0058] A) 1-羟乙基哌啶和 / 或三亚乙基二胺；和

[0059] B) 哌嗪。

[0060] 吸收介质还可包含添加剂如腐蚀抑制剂、酶等。该类添加剂的量通常为吸收介质的约 0.01-3 重量%。

[0061] 本发明还涉及一种从流体料流中除去酸性气体，特别是二氧化碳的方法，该方法包括使流体料流与以上定义的吸收介质接触。

[0062] 根据本发明的方法或吸收介质适用于处理流体，特别是所有类型的气体料流。酸性气体特别是 CO₂、H₂S、COS 和硫醇。此外，还可除去 SO₃、SO₂、CS₂ 和 HCN。

[0063] 包含酸性气体的流体首先为气体如天然气、合成气、焦炉气、裂化气、煤气化气体、循环气、填埋气和燃烧气，其次为基本与吸收介质不混溶的液体如 LPG（液化石油气）或 NGL（天然气液体）。

[0064] 根据本发明的方法或吸收介质特别适用于处理含氧流体料流。

[0065] 在优选的实施方案中,流体料流源于:

[0066] a) 有机物质的氧化,

[0067] b) 包含有机物质的废料的堆肥或储存,或

[0068] c) 有机物质的细菌分解。

[0069] 在一些实施方案中,二氧化碳在流体料流中的分压小于 500 毫巴,例如 30-150 毫巴。

[0070] 氧化可利用火焰即以常规燃烧进行,或不利用火焰氧化,例如以催化氧化或部分氧化的形式。进行燃烧的有机物质为常规化石燃料如煤、天然气、石油、汽油、柴油、残油或煤油、生物柴油或具有一定量有机物质的废料。催化(部分)氧化的原料例如为甲醇或甲烷,可使其反应形成甲酸或甲醛。

[0071] 进行氧化、堆肥或储存的废料通常为家庭废物、塑料废料或包装废料。

[0072] 通常在常规燃烧装置中利用空气将有机物质燃烧。包含有机物质的废料的堆肥和储存通常在废物填埋地进行。该类装置的废气和/或排放空气可有利地通过根据本发明的方法处理。

[0073] 作为用于细菌分解的有机物质,通常使用稳定的肥料、稻草、液体肥料、下水道污泥、发酵残渣等。细菌分解例如在常规生物气体装置中进行。该类装置的排放空气可有利地通过根据本发明的方法处理。

[0074] 该方法也适用于处理用于(部分)氧化有机物质的燃料电池或化学合成装置的废气。

[0075] 以上来源 a)、b) 或 c) 的流体料流的压力可例如为大约对应于环境空气的压力,也就是说例如大气压,或偏离大气压至多 1 巴。

[0076] 适于进行根据本发明的方法的装置包括至少一个涤气塔,例如堆积填充、规则填料填充和板式塔,和/或其它吸收器如膜接触器、径流涤气器、喷射涤气器、文丘里涤气器和旋转式喷液涤气器。此时用吸收介质优选在涤气塔中以逆流处理气体料流。此时通常将气体料流供入塔底部区域并将吸收介质供入塔顶部区域。

[0077] 在吸收步骤中,吸收介质的温度通常为约 30-70°C,例如当使用塔时,塔顶部为 30-60°C,而塔底部为 40-70°C。得到酸性气体组分含量低即这些组分贫化的产物气体(伴生气)和负载有酸性气体组分的吸收介质。

[0078] 在有利的实施方案中,在存在于涤气塔内部的活性炭存在下,在其中在内部形成不连续液相的逆流操作的涤气塔中除去酸性气体。要使用的涤气塔额外包括常用内部构件如堆积填料或规则填料。活性炭优选具有大于 90 重量%的碳含量且 BET 表面积为 300-2000m²/g。其浓度通常为 1-2000g 活性炭/m³ 涤气塔体积。可以各种方式供入活性炭。在优选实施方案中,将它悬浮于液体吸收介质中。此时其粒度优选为 0.1-1000 μm,特别优选 0.1-50 μm。基于液体吸收介质,悬浮的活性炭的浓度优选为 0.01-20kg/m³,特别优选 1-10kg/m³。在其它优选的实施方案中,将它以空间固定的形式应用于涤气塔内。此时活性炭例如位于固定的液体和气体可渗透容器中(例如以活性炭颗粒的形式)或位于涂覆有活性炭并固定于涤气塔的规则填料或堆积填料中。基于涤气塔的面积,固定的活性炭的浓度优选为 1g/m²-2kg/m²,特别优选 100g/m²-1kg/m²。活性炭的存在提高了液体吸收介质的吸收速率,这导致还要更有效的工艺程序。关于活性炭在将酸性气体吸收在含水碱性吸收介质

中的用途的其它细节描述于申请号为 EP09154427.0 的欧洲专利中。

[0079] 二氧化碳可在再生步骤中由负载有酸性气体组分的吸收介质释放,其中获得再生的吸收介质。在再生步骤中,吸收介质的负载降低,所得再生的吸收介质优选随后再循环至吸收步骤。

[0080] 通常,负载的吸收介质通过如下方式再生:

[0081] a) 加热至例如 70-130℃,

[0082] b) 膨胀,

[0083] c) 用惰性流体汽提,

[0084] 或这些措施中两种或所有的组合。

[0085] 通常例如在解吸塔中加热负载的吸收介质以再生,并分离释放的二氧化碳。在将再生的吸收介质再引入吸收器之前,将它冷却至合适的吸收温度。为了利用存在于热再生吸收介质中的能量,优选通过与热再生吸收介质热交换而预热来自吸收器的负载的吸收介质。借助热交换,使负载的吸收介质达到较高温度从而在再生步骤中需要较低的能量输入。同样地,借助热交换,可能已进行负载的吸收介质的部分再生,并释放二氧化碳。将所得气-液混合相料流通入相分离容器,从其中取出二氧化碳;将液相通入解吸塔以完全再生吸收介质。

[0086] 在根据本发明处理吸收介质之前,烟道气优选用水液体,特别是水进行洗涤从而冷却烟道气并将其湿润(骤冷)。在洗涤过程中,还可除去灰尘或气态杂质如二氧化硫。

[0087] 将通过下文的附图和实施例更详细地阐述本发明。

[0088] 图 1 显示了适合实施根据本发明的方法的装置。

[0089] 图 2 显示了用于测定各种吸收介质的相对吸收速率的双搅拌釜的示意图。

[0090] 在图 1 中,所用附图标记具有下列含义:

[0091] 1 = 烟道气

[0092] 2 = 二氧化碳含量低的烟道气

[0093] 3 = 分离的二氧化碳

[0094] A = 吸收塔

[0095] B = 水涤气器

[0096] C = 吸收

[0097] D = 冷却器

[0098] E = 冷却器

[0099] F = 泵

[0100] G = 泵

[0101] H = 解吸塔

[0102] I = 热交换器

[0103] J = 蒸发器(再沸器)

[0104] K = 冷凝器

[0105] 根据图 1,将烟道气 1 通入吸收塔 A 底部且以逆流与吸收介质接触。将贫含二氧化碳的烟道气在吸收塔顶部用水洗涤,并以料流 2 在顶部从塔中放出。在吸收塔 A 底部取出负载有二氧化碳的吸收介质,并经由泵 G 和热交换器 I 通入解吸塔 H。在解吸塔底部,经由

蒸发器 J 加热负载的吸收介质。借助温度升高,部分吸收的二氧化碳再次转化为气相。该气相在解吸塔 H 顶部取出且在冷凝器 K 中冷却。将冷凝出来的吸收介质再循环回顶部。以料流 3 取出气态二氧化碳。将再生的吸收介质经由泵 F 和冷却器 E 再循环回吸收塔 A。

[0106] 在图 2 中,所用附图标记具有下列含义:

[0107] A = 二氧化碳储存器

[0108] B = 双搅拌釜

[0109] C = 恒温器

[0110] D = 计量阀

[0111] E = 压力计

[0112] 在双搅拌釜 B 中,存在着测试中的吸收介质的底部液相,所述底部液相与其上的气相经由相界面接触。液相和气相可各自通过搅拌器混合。将双搅拌釜 B 经由计量阀 D 连接到二氧化碳储存器。双搅拌釜 B 中的压力可使用压力计 E 测定。在测量中,记录二氧化碳的体积流速,进行该设置从而在双搅拌釜 B 中保持预设的压力。

[0113] 在实施例中,使用下列缩写:

[0114] MEA = 单乙醇胺

[0115] MDEA = 甲基二乙醇胺

[0116] TEDA = 三亚乙基二胺

[0117] 1-HEPi = 1-羟乙基哌啶

[0118] PIP = 哌嗪

[0119] MPE = 1-甲基-2-吡咯烷乙醇

[0120] AC = 活性碳

[0121] 实施例 1:根据本发明和不根据本发明再生吸收介质的相对循环容量和相对蒸汽速率要求

[0122] 为了测定二氧化碳循环容量和再生要求,使用各种负载有二氧化碳的吸收介质进行实验室实验。所用对比碱是浓度为 30 重量%的单乙醇胺在水以及哌嗪活化的甲基二乙醇胺溶剂中的溶液。

[0123] 为了测定再生吸收介质的相对循环容量要求和估计再生吸收介质的相对蒸汽速率要求,测定二氧化碳在吸收介质中的平衡负载作为在 40℃(对吸收器底部而言)和 120℃(对解吸器底部而言)下二氧化碳分压的函数。对表 1 中所列的所有体系进行这些测量。为了测定平衡负载,使用体积约为 100cm³ 的玻璃压力容器。向其加入定义量的吸收介质,排空容器,并在恒定的温度下经由定义的气体体积逐步加入二氧化碳。计算溶于液相中的二氧化碳的量,考虑经由上部气相的气体空间校正。

[0124] 为了估计吸收介质的循环容量,进行下列假定:

[0125] 1. 在 1 巴的总压下将含二氧化碳的烟道气加入吸收器,其中二氧化碳分压为 130hPa(在烟道气中在大气压下约等于 13 体积%二氧化碳)。

[0126] 2. 在吸收器底部,温度一般为 40℃。

[0127] 3. 在再生过程中,在解吸器底部温度一般为 120℃。

[0128] 4. 在吸收器底部,达到平衡状态。因此二氧化碳平衡分压等于 130hPa 的进料气体分压。

[0129] 5. 在解吸过程中,在解吸器底部二氧化碳分压一般为 100hPa。

[0130] 6. 在解吸过程中,达到平衡状态。

[0131] 由 40℃平衡曲线与进料气体二氧化碳恒定分压为 13kPa 的线的交点(负载的溶液在吸收器底部平衡)下的负载(以 $\text{m}^3(\text{S. T. P.})$ 二氧化碳/t 吸收介质计)和由 120℃平衡曲线与恒定分压为 100hPa 的线的交点(再生的溶液在解吸器底部平衡)下的负载测定吸收介质的容量。两种负载之差为各溶剂的循环容量。高容量意味着需要循环较少溶剂,装置如泵、热交换器以及管路可因此尺寸更小。此外,循环速率还影响着再生所需的能量。

[0132] 吸收介质的应用性能的其它度量为解吸器的 McCabe-Thiele 图中操作线的梯度。对于解吸器底部的条件而言,工作线通常非常接近于平衡线,因此平衡曲线的梯度可约等于工作线的梯度。在恒定的液体负载下,对再生平衡曲线梯度高的吸收介质而言,需要较小汽提蒸汽速率。产生汽提蒸汽的能量需求明显有助于二氧化碳吸收工艺的总能量需求。

[0133] 方便地提出梯度的倒数,因为这直接与每千克吸收介质所需蒸汽速率成比例。如果将所述倒数除以吸收介质容量,则得到对比值,这直接能相对说明每单位量吸收的二氧化碳所需的蒸汽量。

[0134] 表 1 显示了根据本发明吸收介质的相对循环容量和相对蒸汽速率要求的数值(以 MEA 为标准)。

[0135] 当使用根据本发明的溶剂时,相对循环容量与 30 重量% MEA 相比高 3-46%。根据本发明的溶剂的相对蒸汽速率要求显著低于对比溶剂 MEA,这在工业应用中代表着巨大的潜在节约。MDEA 和哌嗪的对比吸收剂就容量和能量要求而言同样显示出与单乙醇胺相比显著的改善。

[0136] 实施例 2:根据本发明和不根据本发明的吸收介质的相对吸收速率

[0137] 为了测定二氧化碳由气体料流至吸收介质的传质速率,在双搅拌釜(图 2)中进行测量。在反应性吸收的情况下,传质速率不仅包括物理传质,而且包括吸收介质和二氧化碳之间的反应动力学。这两个变量可在双搅拌釜中作为概括性参数测量。所用对比碱为在水中的 31.2 重量%单乙醇胺(MEA)以及在水中的 25 重量%甲基二乙醇胺与 15 重量%哌嗪。根据本发明的吸收介质包含 15-30 重量%环状叔胺和 15 重量%哌嗪。

[0138] 双搅拌釜的内径为 85mm 且体积为 509ml。在实验过程中,将该釜恒温至 50℃。为了混合气相和液相,该釜装有两个根据示意图的搅拌器。在实验开始之前,排空双搅拌釜。将定义体积的脱气吸收介质通入双搅拌釜并恒温至 50℃。在未负载的吸收介质的加热过程中,已打开搅拌器。搅拌器的旋转速度以使得在液相和气相之间形成平相界面的方式选择。在相界面必须避免波浪形成,因为结果这不是定义的相界面。在达到所需实验温度之后,将二氧化碳经由控制阀引入反应器。体积流速以使得在双搅拌釜中在实验过程中恒定压力一般为 50hPa(绝对)(对应于二氧化碳分压)的方式控制。随着实验时间的增加,二氧化碳的体积流速降低,因为吸收介质随着时间变得饱和,因此吸收速率降低。记录在整个实验期间的流入双搅拌釜中的二氧化碳的体积流速。一旦二氧化碳不再流入双搅拌釜中,就结束实验。吸收介质在实验结束时基本处于平衡状态。

[0139] 为了评估实验,测定以 $\text{mol CO}_2/(\text{m}^3 \text{吸收介质} \cdot \text{分钟})$ 计的吸收速率作为吸收介质的负载的函数。由记录的二氧化碳的体积流速和加入的吸收介质的体积计算吸收速率。由供入双搅拌釜的二氧化碳的累积量和加入的吸收介质的质量测定负载。

[0140] 表 2 显示了各吸收介质的相对吸收速率中值,以浓度为 25 重量%的 MDEA/浓度为 15 重量%的 PIP 的吸收速率中值为标准。吸收速率中值如下测定:由吸收介质的最大负载(在 CO_2 分压为 50hPa 和温度为 50°C 下的基本平衡状态)开始,在最大负载的 75、50 和 20% 负载下测定吸收速率并取平均值。在取平均值中不考虑在小于 20% 负载下的吸收速率,因为在工业方法中,将具有 CO_2 残留负载的吸收介质通入吸收装置中。

[0141] 与 MDEA/PIP 吸收介质相比,根据本发明的吸收介质的吸收速率较大,有时甚至大于对 CO_2 具有高反应性的单乙醇胺。

[0142] 对包含 15 重量% PIP、25 重量% TEDA 和 0.1 重量%活性碳的吸收介质而言,与包含 15 重量% PIP 和 25 重量% TEDA 的吸收介质相比可观察到吸收速率的进一步增加。加入活性碳,吸收速率提高 2 倍以上。

[0143] 考虑到实施例 1,清楚的是当考虑所有三个标准(循环容量、再生要求和吸收速率)时,根据本发明的吸收介质不仅相对于 MEA,而且相对于包含 MDEA 和 PIP 的混合物显示出的优势。例如,尽管 MEA 水溶液具有非常高的吸收速率,但是同样具有高的再生能量要求。反之亦然,MDEA 和 PIP 的含水混合物仅具有不十分低的吸收速率,当转化为工业规模时其需要明显更大的吸收塔。实施例 1 和 2 证实通过使用相应的混合物,令人惊奇地获得了非常平衡的吸收介质,所述吸收介质不仅具有高吸收速率,还要求非常低的再生能量要求。

[0144] 实施例 3:根据本发明和不根据本发明的吸收介质的氧气稳定性

[0145] 为了研究含水胺混合物的氧气稳定性,进行下文所述研究。将约 150ml 吸收介质加入可通过油浴加热的高压釜中。在 40°C 的温度下,将包含 33 体积% CO_2 、14 体积%氧气和 53 体积%氮气的气体混合物($V = 7.5\text{L (S.T.P.) / h}$)通入该样品,此外,将液体用 10L (S.T.P.) / h 氮气保护。使用金属玻璃料将气体分布到整个液体中。将在 4°C 下操作的回流冷却器置于高压釜上以防止吸收损失。回流冷却器出口的 CO_2 浓度借助 IR 探针测定。一旦吸收介质完全负载 CO_2 ,通过 IR 探针测量的 CO_2 浓度就突然增加。停止气体进料并将样品加热至 100°C 。为了汽提样品,单独将氮气引入吸收介质。在样品汽提过程中,回流冷却器出口的浓度同样由 IR 探针监测。一旦 CO_2 浓度基本为 0,就将高压釜的内容物冷却至 40°C 并再次重复该循环。吸收过程和解吸过程借助该循环调整。在各循环之后,取出少量吸收介质样品并借助气相色谱分析其组成(胺含量)。这些实验进行几百个小时,由此允许说明吸收介质的稳定性。由此测定稳定性的多个参数,因为不仅氧气稳定性,还测定了热稳定性以及胺对 CO_2 的稳定性。

[0146] 对表 3 中所列实施例而言,在每种情况下进行其中并行操作至少 2 个高压釜的系列实验。一个高压釜以浓度为 30 重量%的单乙醇胺溶液操作,另一个以测试吸收介质操作。作为度量,将胺化合物 A) 相对于 MEA 损失的相对胺损失作图。也就是说在 100% 下,胺化合物 A) 正如 MEA 一样稳定,而在 10% 下,稳定性增加 10 倍。

[0147] Freeman 等已经研究了哌嗪的稳定性。结果尤其描述于 Freeman, S. A. ;Dugas, R. van Wagener, D., Nguyen, T. ;Rochelle G. T. :Carbon dioxide capture with concentrated, aqueous piperazine, GHGT-9, 2008 年,11 月 16-20 日, Washington DC, USA。在这些研究中,发现哌嗪对氧气的稳定性为单乙醇胺的 4 倍,且与单乙醇胺相比没有显示出热降解。

[0148] 表 1:以 MEA 为标准的相对循环容量和蒸汽速率要求

[0149]

组成,以重量%计	相对循环容量	相对蒸汽速率要求
30% MEA	100%	100%
25% MDEA+15% PIP	116%	48%
15% TEDA+15% PIP	103%	60%
25% TEDA+15% PIP	124%	52%
15% 1-HEPi+15% PIP	108%	61%
30% 1-HEPi+15% PIP	146%	39%
30% 2-HEPi+15% PIP	135%	73%
30% MPE+15% PIP	143%	45%

[0150] 表 2 :以 25 重量% MDEA 和 15 重量% PIP 为标准的

[0151] 各吸收介质的相对吸收速率中值

[0152]

组成,以重量%计	相对吸收速率中值
30%MEA	181%
25%MDEA+15%PIP	100%
30%1-HEPi+15%PIP	156%
15%1-HEPi+15%PIP	203%
15%TEDA+15%PIP	167%
25%TEDA+15%PIP	112%
25%TEDA+15%PIP+0.1%AC*	253%

[0153] *Norit SA Super (BET 表面积为 1150m²/g)

[0154] 表 3 :与 MEA 相比环状叔胺的相对稳定性

[0155]

叔胺	实验时间	稳定性=与 MEA 相比的相对胺损失
	[小时]	-
1-HEPi	650	11%
TEDA	350	3%
MPE	300	47%

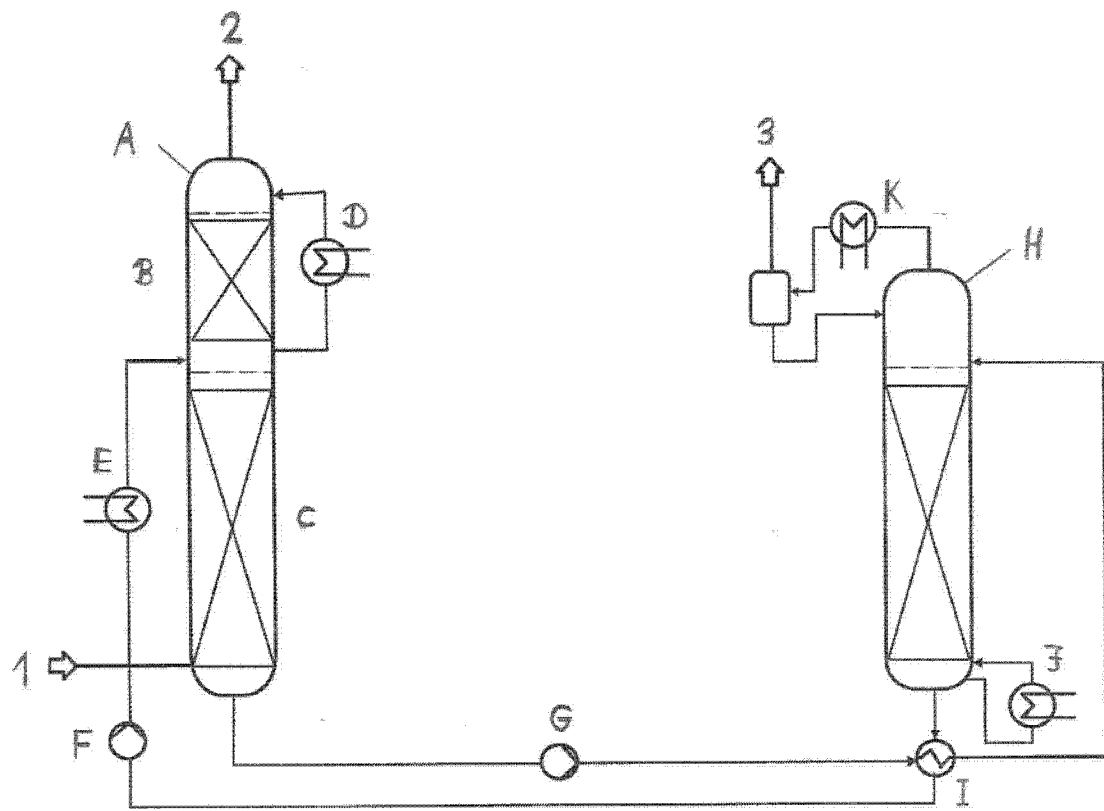


图 1

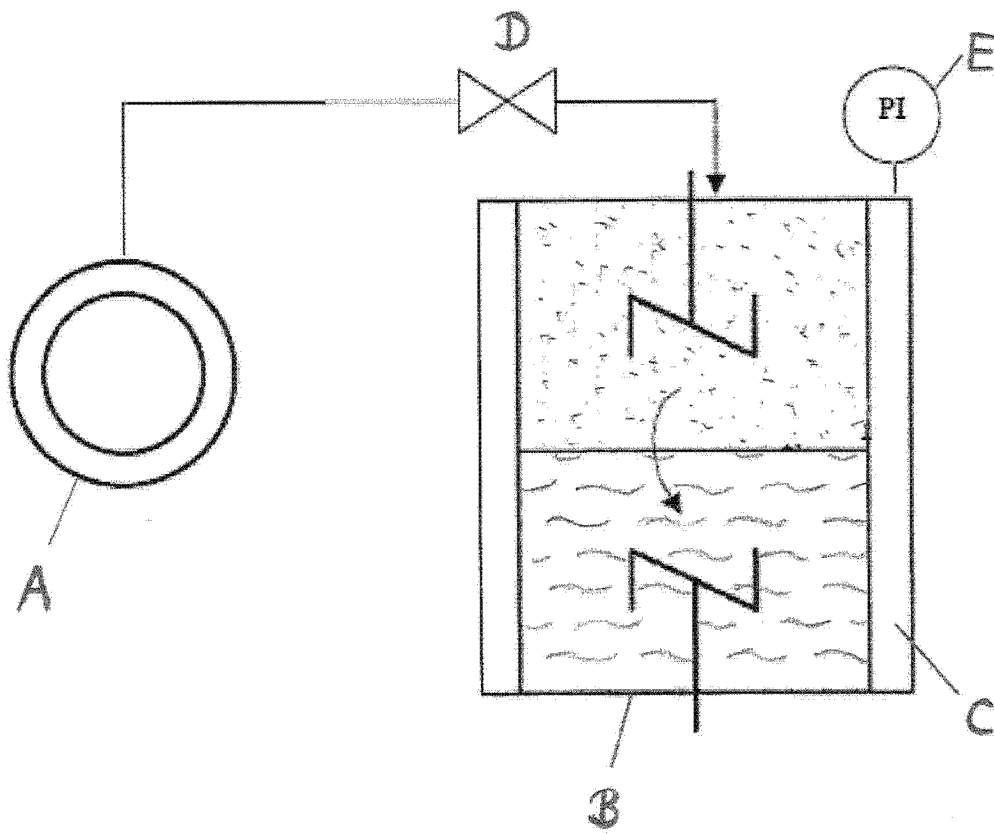


图 2