



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102218254 A

(43) 申请公布日 2011. 10. 19

(21) 申请号 201110093748. 7

(22) 申请日 2011. 04. 14

(71) 申请人 重庆大学

地址 400044 重庆市沙坪坝区沙正街 174 号

申请人 中电投远达环保工程有限公司

(72) 发明人 杜云贵 辜敏 刘涛

(74) 专利代理机构 北京同恒源知识产权代理有限公司 11275

代理人 赵荣之

(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

捕集二氧化碳气体的复合胺及复合胺吸收剂

(57) 摘要

本发明属于资源环境、化工技术领域,涉及捕集二氧化碳气体的复合胺吸收剂,具体由一乙醇胺溶液和活化剂组成,所述活化剂为分子中含有两个或者两个以上的氨基/亚氨基的多胺,所述一乙醇胺溶液和所述活化剂的摩尔比为 4~1:1,本捕集二氧化碳气体的复合胺吸收剂与水混合,得复合胺吸收剂,可直接用于二氧化碳的捕集;本发明采用较廉价的 MEA 为吸收剂主体,具有成本低、吸收量大、解吸量高的特点;而且,其腐蚀性较低;适合于多种化工反应尾气、燃烧烟道气和天然混合气体中的二氧化碳,也可用于脱除城市煤气、天然气等中的二氧化碳,有利于工业应用。

1. 捕集二氧化碳气体的复合胺,其特征在于:由一乙醇胺和活化剂组成,所述活化剂为分子中含有两个或者两个以上的氨基 / 亚氨基的多胺,所述一乙醇胺和所述活化剂的摩尔比为 4 ~ 1:1。

2. 根据权利要求 1 所述的捕集二氧化碳气体的复合胺,其特征在于:所述活化剂为哌嗪、N-(2-羟乙基)乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺或四乙烯五胺中的一种或多种混合物。

3. 根据权利要求 2 所述的捕集二氧化碳气体的复合胺,其特征在于:所述一乙醇胺与活化剂的摩尔比为 1-4:1。

4. 根据权利要求 2 所述的捕集二氧化碳气体的复合胺,其特征在于:所述一乙醇胺与活化剂的摩尔比为 4:1。

5. 根据权利要求 2 所述的捕集二氧化碳气体的复合胺,其特征在于:所述一乙醇胺和四乙烯五胺的摩尔比为 1.5:1。

6. 根据权利要求 2 所述的捕集二氧化碳气体的复合胺,其特征在于:所述一乙醇胺和四乙烯五胺的摩尔比为 1:1。

7. 捕集二氧化碳气体的复合胺吸收剂,其特征在于:所述捕集二氧化碳气体的复合胺吸收剂由捕集二氧化碳气体的复合胺与水在所述复合胺的溶解范围内以任意比例混合而得。

8. 根据权利要求 7 所述的捕集二氧化碳气体的复合胺吸收剂,其特征在于:所述捕集二氧化碳气体的复合胺吸收剂中含有总胺浓度为 2mol/L 的捕集二氧化碳气体的复合胺。

捕集二氧化碳气体的复合胺及复合胺吸收剂

技术领域

[0001] 本发明属于资源环境、化工技术领域,涉及捕集二氧化碳气体的复合胺吸收剂。

背景技术

[0002] 人为引起的二氧化碳过多排放,造成全球范围内气候变暖,使整个社会蒙受巨大灾难。如何减少二氧化碳排放,降低大气中二氧化碳的浓度,是人类现在面临的最迫切需要解决的问题。目前包括我国在内的世界多数国家都已签订了《京都议定书》,在哥本哈根世界气候大会 192 个国家又达成《哥本哈根协议》,表明控制二氧化碳排放已成为世界各国关注的焦点问题。同时,二氧化碳是一种宝贵的碳源,广泛应用与食品、化工、医药、农业等领域。因此,开展捕集提纯二氧化碳的研究,能达到环境保护与经济的双赢目的。

[0003] 已报道的二氧化碳捕集方法主要有:化学吸收法、物理吸附法、膜分离法、 O_2 催化燃烧法、生物法等。工业应用的主要为前两种方法,其中物理吸收法主要用于高压且二氧化碳含量较高的气源,对设备要求高。而化学吸收法可在常压或较低的压力下进行,且对低分压二氧化碳也有很好的吸收效果,得到广泛应用。目前国内外工业上较为成熟的化学吸收法捕集分离 CO_2 的工艺主要是 MEA (乙醇胺, Ethanolamine),但存在吸收负荷低(约为 $0.5 \text{ mol } CO_2 / \text{mol MEA}$)、腐蚀性大、解吸量小以及易降解等不足。为了进一步提高吸收剂的吸收能力,降低溶液腐蚀性,减少因挥发、降解而引起的溶剂损耗以及再生能耗,开发新型高效的吸收剂一直是各学者研究的重点。

[0004] 巴斯夫公司开发了在 MEA 溶液中加入 N-甲基二乙醇胺(MDEA),可以生成一种具有极好的吸收特性又有极佳的解吸特性的溶剂(Chem. Eng. Prog. 81(4) 1985),但未解决吸收速率低与腐蚀性问题。

[0005] 2002 年中国专利(CN1381301A)公开了一种抑制 MEA 降解的抗氧化剂,抗氧化剂由固体金属氧化物及其盐类组成,金属离子为第四周期和第五周期的元素。能降低 MEA 的降解率和溶剂对设备的腐蚀。

[0006] 2002 年中国专利(CN1354036A)公开了一种从气体混合物中除去二氧化碳的方法,其吸收剂为 MEA 与氮原子上具有空间位阻效应的非线性碳链醇胺化合物组成的复合水溶液。此复合胺溶液与传统的 MEA 溶液相比,吸收能力提高 40%。

[0007] 2009 年中国专利(CN101612509A)公开了从含 CO_2 的混合气体中脱除 CO_2 的复合胺脱碳溶液,其中主吸收组分是 10.0 至 35% 一乙醇胺、羟乙基乙二胺,助吸收组分为 5 至 30% 2-氨基-2-羟甲基-1,3-丙二醇、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、N-甲基二乙醇胺和三乙醇胺,活化组分是 1 至 10% 哌嗪、羟乙基哌嗪、氨乙基哌嗪和二乙醇胺,缓蚀剂为 0.05 至 1.0% 钒酸钠,抗氧化剂为 0.05 至 1.0% 亚硫酸钠和醋酸铜。其溶液吸收 CO_2 的能力为 $35 \sim 50 \text{ NM}^3 \text{ CO}_2 / \text{M}^3$ 溶液,解吸温度低,时间短。

[0008] 从目前国内外发表的文献、专利看,以吸收速率较快的 MEA 等为主体的吸收剂,一

般配合助吸收剂,防腐剂、缓蚀剂等组成复合脱碳吸收液,但其综合脱碳能力普遍较低,再生能耗高,设备腐蚀性强,且复合吸收剂使得吸收速率下降,不能使经济效益达到最优化。

发明内容

[0009] 有鉴于此,本发明的目的在于提供一种用于 CO_2 捕集回收的新型高效化学吸收剂原料,该原料只需与水混合,即可实现对 CO_2 高效捕集。

[0010] 为实现上述目的,本发明的技术方案为:

1、捕集二氧化碳气体的复合胺,由一乙醇胺和活化剂组成,所述活化剂为分子中含有两个或者两个以上的氨基/亚氨基的多胺,所述一乙醇胺和所述活化剂的摩尔比为4~1:1。

[0011] 2、进一步所述活化剂为哌嗪、N-(2-羟乙基)乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺或四乙烯五胺中的一种或多种混合物;

3、进一步,所述一乙醇胺与活化剂的摩尔比为1-4:1;

4、进一步,所述一乙醇胺与活化剂的摩尔比为4:1;

5、进一步,所述一乙醇胺和四乙烯五胺的摩尔比为1.5:1;

6、进一步,所述一乙醇胺和四乙烯五胺的摩尔比为1:1。

[0012] 本发明的目的之二在于提供一种复合胺吸收剂,该复合胺溶液可直接用于吸收二氧化碳,其吸收速率及吸收量高,腐蚀性低。

[0013] 为实现上述目的,本发明的技术方案为:

7、捕集二氧化碳气体的复合胺吸收剂,由捕集二氧化碳气体的复合胺与水在所述复合胺的溶解范围内以任意比例混合而得。

[0014] 8、进一步,所述捕集二氧化碳气体的复合胺吸收剂中含有总胺浓度为2mol/L的捕集二氧化碳气体的复合胺。

[0015] 本发明的有益效果在于:本发明捕集二氧化碳气体的复合胺采用较廉价的MEA为吸收剂主体,具有成本低的特点,有利于工业应用;本捕集二氧化碳气体的复合胺吸收剂具有大吸收量,可以达到0.65~1.3mol CO_2 /mol胺,远远高于单组分吸收剂MEA,吸收能力较MEA最高可提高至86%(实例7);具有高解吸量0.5~0.85mol CO_2 /mol,与MEA溶液相比,解吸量较MEA可提高到77%(实例7);此外,不通过加入缓蚀剂其腐蚀性就能低于MEA的优点。适合于多种化工反应尾气、燃烧烟道气和天然混合气体中的二氧化碳,也可用于脱除城市煤气、天然气等中的二氧化碳。

具体实施方式

[0016] 为了使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面对本发明的优选实施例进行详细的描述。

[0017] 实施例1

将100ml摩尔浓度为2mol/L的MEA(一乙醇胺)溶液作为吸收液,装入配有恒温油浴搅拌器的反应器中,在温度为40℃条件下,以400ml/min流速通入压力为0.1MPa浓度为99%

的 CO_2 ,用气体质量流量计进行在线监测,由此计算出 CO_2 的吸收速率和吸收量。测得平均吸收速率为 3.25×10^{-5} mol/s,吸收量为0.13mol。

[0018] 在溶液吸收达到饱和后,利用电化学工作站监测碳钢电极在吸收饱和 CO_2 溶液中的腐蚀速率,由此评判吸收液的腐蚀性。测得饱和吸收液对碳钢电极的塔菲尔腐蚀电流密度为 8.14×10^{-5} A·cm⁻²。

[0019] 将吸收饱和的溶液在110℃条件下进行解吸,并测定其完全解吸量和解吸速率,测得平均解吸速率为 1.25×10^{-5} mol/s,解吸量为0.095mol。

[0020] 实施例 2

本实施例中捕集二氧化碳气体的复合胺:由摩尔比为4:1的MEA与PZ(哌嗪)组成;捕集二氧化碳气体的复合胺吸收剂:为总胺浓度为2mol/L的捕集二氧化碳气体的复合胺。

[0021] 将100mL捕集二氧化碳气体的复合胺吸收剂装入配有恒温油浴搅拌器的反应器中,在温度为40℃条件下,以400ml/min流速通入压力为0.1MPa浓度为99%的 CO_2 ,用气体质量流量计进行在线监测,由此计算出 CO_2 的吸收速率和吸收量。测得平均吸收速率为 4.21×10^{-5} mol/s;吸收量为0.136mol,较实例1提高4.6%。

[0022] 在复合胺吸收剂吸收达到饱和后,利用电化学工作站监测碳钢电极在吸收饱和 CO_2 溶液中的腐蚀速率,由此评判吸收液的腐蚀性。测得饱和吸收液对碳钢电极的塔菲尔腐蚀电流密度为 7.86×10^{-5} A·cm⁻²,较相同浓度的MEA吸收剂的腐蚀速度降低。

[0023] 将吸收饱和的复合胺吸收剂在110℃条件下进行解吸,并测定其完全解吸量和解吸速率,测得平均解吸速率为 2.03×10^{-5} mol/s;解吸量为0.099mol,较实例1提高4.2%。

[0024] 实施例 3

本实施例中捕集二氧化碳气体的复合胺:由摩尔比为4:1的MEA与AEEA(N-(2-羟乙基)乙二胺)组成;捕集二氧化碳气体的复合胺吸收剂:为总胺浓度为2mol/L的捕集二氧化碳气体的复合胺。

[0025] 将100ml总胺摩尔浓度为2mol/L的捕集二氧化碳气体的复合胺吸收剂装入配有恒温油浴搅拌器的反应器中,在温度为40℃条件下,以400ml/min流速通入压力为0.1MPa浓度为99%的 CO_2 ,用气体质量流量计进行在线监测,由此计算出 CO_2 的吸收速率和吸收量。测得平均吸收速率 3.81×10^{-5} mol/s;吸收量为0.134mol,较实例1提高3.0%。

[0026] 将复合胺吸收剂吸收饱和的溶液在110℃条件下进行解吸,并测定其完全解吸量和解吸速率,测得平均解吸速率为 1.95×10^{-5} mol/s;解吸量为0.102mol,较实例1提高7.4%。

[0027] 在复合胺吸收剂吸收达到饱和后,利用电化学工作站监测碳钢电极在吸收饱和 CO_2 溶液中的腐蚀速率,由此评判复合胺吸收剂的腐蚀性。测得饱和复合胺吸收剂对碳钢电极的塔菲尔腐蚀电流密度为 7.64×10^{-5} A·cm⁻²。较相同浓度的MEA吸收剂的腐蚀速度降低。

[0028] 实施例 4

本实施例中捕集二氧化碳气体的复合胺 :由摩尔比为 4 :1 的 MEA 与 DETA (二乙烯三胺) 组成 ;捕集二氧化碳气体的复合胺吸收剂 :为总胺浓度为 2mol/L 的捕集二氧化碳气体的复合胺。

[0029] 将 100mL 总胺摩尔浓度为 2mol/L 的捕集二氧化碳气体的复合胺吸收剂装入配有恒温油浴搅拌器的反应器中,在温度为 40℃ 条件下,以 400ml/min 流速通入压力为 0.1MPa 浓度为 99% 的 CO_2 ,用气体质量流量计进行在线监测,由此计算出 CO_2 的吸收速率和吸收量。测得平均吸收速率 6.07×10^{-5} mol/s ;吸收量为 0.146mol,较实例 1 提高 12.3%。

[0030] 将复合胺吸收剂吸收饱和的溶液在 110℃ 条件下进行解吸,并测定其完全解吸量和解吸速率,测得平均解吸速率为 1.77×10^{-5} mol/s ;解吸量为 0.110mol,较实例 1 提高 15.8%。

[0031] 在复合胺吸收剂吸收达到饱和后,利用电化学工作站监测碳钢电极在吸收饱和 CO_2 溶液中的腐蚀速率,由此评判吸收液的腐蚀性。测得饱和吸收液对碳钢电极的塔菲尔腐蚀电流密度为 6.65×10^{-5} A · cm⁻²。较相同浓度的 MEA 吸收剂的腐蚀速度降低。

[0032] 实施例 5

本实施例中捕集二氧化碳气体的复合 :由摩尔比为 4 :1 的 MEA 与 TETA (三乙烯四胺) 组成 ;捕集二氧化碳气体的复合胺吸收剂 :为总胺浓度为 2mol/L 的捕集二氧化碳气体的复合胺吸收剂。

[0033] 将 100mL 总胺摩尔浓度为 2mol/L 的捕集二氧化碳气体的复合胺吸收剂装入配有恒温油浴搅拌器的反应器中,在温度为 40℃ 条件下,以 400ml/min 流速通入压力为 0.1MPa 浓度为 99% 的 CO_2 ,用气体质量流量计进行在线监测,由此计算出 CO_2 的吸收速率和吸收量。测得平均吸收速率 7.27×10^{-5} mol/s ;吸收量为 0.164mol,较实例 1 提高 26.1%。

[0034] 将复合胺吸收剂吸收饱和的溶液在 110℃ 条件下进行解吸,并测定其完全解吸量和解吸速率,测得平均解吸速率为 2.02×10^{-5} mol/s ;解吸量为 0.119mol,较实例 1 提高 25.3%。

[0035] 在复合胺吸收剂吸收达到饱和后,利用电化学工作站监测碳钢电极在吸收饱和 CO_2 溶液中的腐蚀速率,由此评判吸收液的腐蚀性。测得饱和吸收液对碳钢电极的塔菲尔腐蚀电流密度为 5.74×10^{-5} A · cm⁻²,较相同浓度的 MEA 吸收剂的腐蚀速度降低。

[0036] 实施例 6

本实施例中捕集二氧化碳气体的复合胺 :由摩尔比为 4 :1 的 MEA 与 TEPA(四乙烯五胺) 组成 ;捕集二氧化碳气体的复合胺吸收剂 :为总胺浓度为 2mol/L 的捕集二氧化碳气体的复合胺。

[0037] 将 100mL 总胺摩尔浓度为 2mol/L 的捕集二氧化碳气体的复合胺吸收剂装入配有恒温油浴搅拌器的反应器中,在温度为 40℃ 条件下,以 400ml/min 流速通入压力为 0.1MPa 浓度为 99% 的 CO_2 ,用气体质量流量计进行在线监测,由此计算出 CO_2 的吸收速率和吸收量。测得平均吸收速率 5.20×10^{-5} mol/s ;吸收量为 0.192mol,较实例 1 提高 49.7%。

[0038] 将吸收饱和的溶液在 110℃ 条件下进行解吸,并测定其完全解吸量和解吸速率,测得平均解吸速率为 2.2×10^{-3} mol/s;解吸量为 0.132mol,较实例 1 提高 38.9%。

[0039] 在复合胺吸收剂吸收达到饱和后,利用电化学工作站监测碳钢电极在吸收饱和 CO_2 溶液中的腐蚀速率,由此评判吸收液的腐蚀性。测得饱和吸收液对碳钢电极的塔菲尔腐蚀电流密度为 4.955×10^{-5} A · cm⁻²。较相同浓度的 MEA 吸收剂的腐蚀速度降低。

[0040] 实施例 7

本实施例中捕集二氧化碳气体的复合胺:由摩尔比为 1.5:1 的 MEA 与 TEPA(四乙烯五胺)组成;捕集二氧化碳气体的复合胺吸收剂:为总胺浓度为 2mol/L 的捕集二氧化碳气体的复合胺。

[0041] 将 100mL 捕集二氧化碳气体的复合胺吸收剂装入配有恒温油浴搅拌器的反应器中,在温度为 40℃ 条件下,以 400ml/min 流速通入压力为 0.1MPa 浓度为 99% 的 CO_2 ,用气体质量流量计进行在线监测,由此计算出 CO_2 的吸收速率和吸收量。测得平均吸收速率 4.29×10^{-3} mol/s;吸收量为 0.242mol,较实例 1 提高 86.2%。

[0042] 将吸收饱和的复合胺吸收剂在 110℃ 条件下进行解吸,并测定其完全解吸量和解吸速率,测得平均解吸速率为 2.48×10^{-3} mol/s;解吸量为 0.154mol,较实例 1 提高 62.1%。

[0043] 在复合胺吸收剂吸收达到饱和后,利用电化学工作站监测碳钢电极在吸收饱和 CO_2 溶液中的腐蚀速率,由此评判吸收液的腐蚀性。测得饱和吸收液对碳钢电极的塔菲尔腐蚀电流密度为 3.257×10^{-5} A · cm⁻²。较相同浓度的 MEA 吸收剂的腐蚀速度降低。

[0044] 实施例 8

本实施例中捕集二氧化碳气体的复合胺:由摩尔比为 1:1 的 MEA 与 TEPA(四乙烯五胺)组成;捕集二氧化碳气体的复合胺吸收剂:为总胺浓度为 2mol/L 的捕集二氧化碳气体的复合胺。

[0045] 将 100mL 总胺摩尔浓度为 2mol/L 的捕集二氧化碳气体的复合胺吸收剂装入配有恒温油浴搅拌器的反应器中,在温度为 40℃ 条件下,以 400ml/min 流速通入压力为 0.1MPa 浓度为 99% 的 CO_2 ,用气体质量流量计进行在线监测,由此计算出 CO_2 的吸收速率和吸收量。测得平均吸收速率 4.60×10^{-3} mol/s,吸收量为 0.260mol,较实例 1 提高 100%。

[0046]

将吸收饱和的复合胺吸收剂在 110℃ 条件下进行解吸,并测定其完全解吸量和解吸速率,测得平均解吸速率为 2.26×10^{-3} mol/s 解吸量为 0.169mol,较实例 1 提高 77.9%。

[0047] 在复合胺吸收剂吸收达到饱和后,利用电化学工作站监测碳钢电极在吸收饱和 CO_2 溶液中的腐蚀速率,由此评判吸收液的腐蚀性。测得饱和吸收液对碳钢电极的塔菲尔腐蚀电流密度为 2.405×10^{-5} A · cm⁻²。较相同浓度的 MEA 吸收剂的腐蚀速度降低。

[0048]

由附表可见,在 MEA:活化剂=4:1 的实例 2、3、4、5、6 中,比单组分 MEA 实例 1 有着更高的吸收速率与吸收量,表明活化剂能较好的提高复合胺吸收剂的吸收效果,其中实例 6 拥

有最高的吸收速率和吸收量。从腐蚀电流密度可以看出混合配方的腐蚀电流密度更低,说明复合配方的防腐效果更佳。使吸收饱和溶液在 110℃ 进行解吸可以看出,实例 2、3、4、5 在初始阶段解吸速率比实例 1 高,但随之降低较快,但最终解吸量大于实例 1,证明有较好的解吸效果。

[0049] 改变主吸收剂与活化剂的配比,从实例 6、7、8 可以看出,提高活化剂的量可以提高负荷配方的吸收量与解吸量,且腐蚀电流密度也较低,但从价格因素考虑,认为还是以少量活化剂活化 MEA 有利于工业应用。实施例中,均以浓度为 2mol/L 的 MEA 为主吸收剂,但并不限于该浓度范围,任何在水溶溶解范围内的浓度均可实现。

[0050] 本发明的复合胺吸收剂拥有较好的吸收效果、解吸效果以及不添加缓蚀剂就可降低吸收剂的腐蚀性,且整个吸收剂采用低成本的 MEA 为吸收主体,能降低实际运行的费用,具有一定的社会效益和经济效益。

[0051] 最后说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管通过参照本发明的优选实施例已经对本发明进行了描述,但本领域的普通技术人员应当理解,可以在形式上和细节上对其作出各种各样的改变,而不偏离所附权利要求书所限定的本发明的精神和范围。