



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110052117 A

(43)申请公布日 2019.07.26

(21)申请号 201910378327.5

(22)申请日 2019.05.08

(71)申请人 华能国际电力股份有限公司

地址 100000 北京市西城区复兴门内大街6
号华能大厦

申请人 中国华能集团清洁能源技术研究院
有限公司

(72)发明人 郭东方 汪世清 王金意 刘练波
郜时旺

(74)专利代理机构 西安通大专利代理有限责任
公司 61200

代理人 徐文权

(51)Int.Cl.

B01D 53/14(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种用于二氧化碳捕集的液-液相变吸收剂
及应用

(57)摘要

本发明提供一种用于二氧化碳捕集的液-液相变吸收剂及应用,按质量百分含量计,包括以下各组分:20%~60%的协萃剂、10%~50%的有机胺、0%~5%的助剂、余量为水;本发明在无需额外能耗的情况下,吸收剂负载一定量的CO₂后可自动分层为液-液两相,其中CO₂集中于富相层,贫相层几乎不负载CO₂,有效实现了CO₂在富相中的浓缩,通过解吸CO₂富相从而减少进入再生塔的总液量,降低再生能耗和捕集成本。

1. 一种用于二氧化碳捕集的液-液相变吸收剂,其特征在于,按质量百分含量计,包括以下各组分:20%~60%的协萃剂、10%~50%的有机胺、0%~5%的助剂、余量为水。

2. 根据权利要求1所述的一种用于二氧化碳捕集的液-液相变吸收剂,其特征在于,所述协萃剂为二甲亚砜、四亚甲基砜、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺中的一种或多种混合。

3. 根据权利要求1所述的一种用于二氧化碳捕集的液-液相变吸收剂,其特征在于,所述有机胺为伯胺、仲胺、环胺中的一种或多种混合。

4. 根据权利要求3所述的一种用于二氧化碳捕集的液-液相变吸收剂,其特征在于,所述有机胺为一乙醇胺、二乙醇胺、N-甲基乙醇胺、乙二胺、N-乙基乙二胺、N-(2-羟乙基)乙二胺、1,4-丁二胺、二异丙醇胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、哌嗪、N-甲基哌嗪和吗啉中的一种或多种混合。

5. 根据权利要求1所述的一种用于二氧化碳捕集的液-液相变吸收剂,其特征在于,所述助剂为消泡剂、抗氧化剂和缓蚀剂中的一种或多种。

6. 根据权利要求5所述的一种用于二氧化碳捕集的液-液相变吸收剂,其特征在于,消泡剂为有机硅氧烷或、脂肪醇;抗氧化剂为酒石酸钾、酒石酸钠、酒石酸锶钾或硫代硫酸钠;缓蚀剂为铬酸盐、硝酸盐或钼酸盐。

7. 一种用于二氧化碳捕集的液-液相变吸收剂的应用,其特征在于,包括以下步骤:

含有CO₂的混合气体进入吸收塔内,与来自吸收塔塔顶喷淋的基于权利要求1-6中任一项所述的一种用于二氧化碳捕集的液-液相变吸收剂充分逆向接触生成CO₂富液,CO₂富液离开吸收塔后,在分相澄清槽内完成CO₂的再分配,自动形成不互溶的液-液两相,即富集CO₂的富相层和几乎不负载CO₂的贫相层;

其中,不负载CO₂的贫相层返回到溶液储槽,富集CO₂的富相层与来自再生塔的热贫液充分换热后进入再生塔进行加热解吸,再生成为贫液并产生高纯度CO₂气体;

再生的热贫液经换热冷却后进入溶液储槽,与不含CO₂的贫相层溶液进行混合形成CO₂吸收溶液,用于吸收塔中的CO₂捕集,形成吸收-分相-再生-吸收循环。

8. 根据权利要求7所述的一种用于二氧化碳捕集的液-液相变吸收剂的应用,其特征在于,所述吸收剂捕集CO₂的工艺条件:吸收温度:30~50℃;吸收压力:0.1~5MPa;再生温度80~160℃。

一种用于二氧化碳捕集的液-液相变吸收剂及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及气体净化和分离工程技术领域,特别涉及一种用于二氧化碳捕集的液-液相变吸收剂及应用。

背景技术

[0002] 二氧化碳(CO₂)等温室气体的排放是造成全球气候变化的主要因素之一,如何从富含CO₂的气体混合物中捕集或分离CO₂显得尤为重要。目前针对燃煤电厂、炼化厂、钢铁厂等大型排放源,一般选用化学吸收法捕集CO₂。典型的CO₂吸收法分离技术采用碱性醇胺类物质作为吸收剂,在吸收塔中与酸性气体CO₂反应形成化合物,使其从气相中分离出来,随富液离开吸收塔。在再生塔中对富液进行加热,CO₂与醇胺形成的化合物发生分解释放CO₂并实现醇胺再生。

[0003] 化学吸收法工艺中,一般吸收溶液中水的比重较大,吸收剂质量浓度不高于30%,而且CO₂吸收阶段和富液再生阶段,吸收剂的浓度基本恒定不变。再生塔内CO₂热解吸过程中,水的升温与挥发将消耗大量的能量,导致再生能耗升高。以一乙醇胺为例,50%以上的再生热耗是由溶液中的水、吸收剂、CO₂等组分在加热过程中的显热以及水沸腾的气化潜热造成的。采用物理或化学手段实现富液或者负载CO₂组分的浓缩,减少进入再生塔的富液量,将有助于大大降低CO₂的再生热耗。

[0004] 中国专利申请“一种胺吸收剂和捕集CO₂的方法”(申请号201280031688.9)公布了DIPAE/MAPA、DIPAE/DAB、N-TBDEA/DiAP、DEEA/DMPDA吸收CO₂后形成液-液两相,负载CO₂的富集相进入再生塔,该专利吸收剂可以降低吸收剂升温以及水气化的能耗,但吸收剂浓度高、粘度大、不宜合成、价格昂贵,工业实用性小。中国专利申请“用于CO₂分离系统的联合CO₂相变吸收剂”(申请号201310212240.3)公布了氨基-硅酮吸收剂负载CO₂后形成液-固两相,CO₂富集于氨基甲酸酯固相层,该专利吸收剂使用中形成的固体易堵塞管道,给工业应用带来不便。中国专利申请“用于酸性气体分离的自浓缩吸收剂”(申请号201610256672.8)公布了一种有效脱除酸性气体的工艺,该专利所采用的吸收剂在吸收酸性气体后形成浓缩胺相,且浓缩胺相与剩余的吸收剂机械分离后进入再生塔解吸,剩余吸收剂回收并返回吸收单元,唯一的示例是一乙醇胺/异辛醇溶液,该专利未指明引起预期的相分离溶剂,未明确吸收剂组成及各组分浓度,未明确吸收剂相变后的浓缩富集比例。中国专利申请“一种用于酸性气体分离的液-液相变吸收剂”(申请号201510933372.4)公布了一种液-液相变吸收剂,为一乙醇胺与其他水溶性有机物的水溶液,该专利吸收剂中的反应物一乙醇胺易于挥发且氧化降解严重,工业应用中的损耗成本较大。中国专利申请“一种CO₂吸收液”(申请号201611079857.2)公布了以端氨基聚醚为吸收介质溶于有机溶剂形成吸收液,吸收CO₂后可达到液-液分相的效果,但端氨基聚醚粘度较大,不利于工业应用。

发明内容

[0005] 本发明提供一种用于二氧化碳捕集的液-液相变吸收剂及应用,解决了现有的

捕集或分离CO₂的工艺中存在的不足。

[0006] 为了达到上述目的,本发明采用的技术方案是:

[0007] 本发明提供一种用于二氧化碳捕集的液-液相变吸收剂,按质量百分含量计,包括以下各组分:20%~60%的协萃剂、10%~50%的有机胺、0%~5%的助剂、余量为水。

[0008] 优选地,所述协萃剂为二甲亚砜、四亚甲基砜、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺中的一种或多种混合。

[0009] 优选地,所述有机胺为伯胺、仲胺、环胺中的一种或多种混合。

[0010] 优选地,所述有机胺为一乙醇胺、二乙醇胺、N-甲基乙醇胺、乙二胺、N-乙基乙二胺、N-(2-羟乙基)乙二胺、1,4-丁二胺、二异丙醇胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、哌嗪、N-甲基哌嗪和吗啉中的一种或多种混合。

[0011] 优选地,所述助剂为消泡剂、抗氧化剂和缓蚀剂中的一种或多种。

[0012] 优选地,消泡剂为有机硅氧烷或、脂肪醇;抗氧化剂为酒石酸钾、酒石酸钠、酒石酸锶钾或硫代硫酸钠;缓蚀剂为铬酸盐、硝酸盐或钼酸盐。

[0013] 一种用于二氧化碳捕集的液-液相变吸收剂的应用,包括以下步骤:

[0014] 含有CO₂的混合气体进入吸收塔内,与来自吸收塔塔顶喷淋的基于所述的一种用于二氧化碳捕集的液-液相变吸收剂充分逆向接触生成CO₂富液,CO₂富液离开吸收塔后,在分相澄清槽内完成CO₂的再分配,自动形成不互溶的液-液两相,即富集CO₂的富相层和几乎不负载CO₂的贫相层;

[0015] 其中,不负载CO₂的贫相层返回到溶液储槽,富集CO₂的富相层与来自再生塔的热贫液充分换热后进入再生塔进行加热解吸,再生成为贫液并产生高纯度CO₂气体;

[0016] 再生的热贫液经换热冷却后进入溶液储槽,与不含CO₂的贫相层溶液进行混合形成CO₂吸收溶液,用于吸收塔中的CO₂捕集,形成吸收-分相-再生-吸收循环。

[0017] 优选地,所述吸收剂捕集CO₂的工艺条件:吸收温度:30~50℃;吸收压力:0.1~5MPa;再生温度80~160℃。

[0018] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0019] 本发明提供一种用于二氧化碳捕集的液-液相变吸收剂,在无需额外能耗的情况下,吸收剂负载一定量的CO₂后可自动分层为液-液两相,其中CO₂集中于富相层,贫相层几乎不负载CO₂,有效实现了CO₂在富相中的浓缩,通过解吸CO₂富相从而减少进入再生塔的总液量,降低再生能耗和捕集成本。

[0020] 本发明提供一种用于二氧化碳捕集的液-液相变吸收剂的应用,所述吸收剂负载CO₂后分相速度快,相界面明显,再分配度高,负载的CO₂集中于富相层,再分配度达95%以上,最高可达99.7%,贫相层几乎不负载CO₂,有效实现了CO₂在富相层中的浓缩;再生过程中仅需解吸CO₂富相层,贫相层可直接返回吸收塔,从而减少进入再生塔的总液量,可减小再生塔尺寸,降低固定投资;富相层中CO₂负载浓度提高,更有利于解吸反应,同时溶液总量减少,可降低溶液升温显热和水汽化潜热,减少再生能耗,降低运行成本。

具体实施方式

[0021] 下面对本发明进一步详细说明。

[0022] 本发明提供一种用于二氧化碳捕集的液-液相变吸收剂,按质量百分含量计,包

括以下各组分:20%~60%的协萃剂、10%~50%的有机胺、0%~5%的助剂、余量为水。

[0023] 其中,所述协萃剂为二甲亚砜、四亚甲基砜、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺中的一种或多种混合。

[0024] 所述有机胺为伯胺、仲胺、环胺中的一种或多种混合。

[0025] 具体包括一乙醇胺、二乙醇胺、N-甲基乙醇胺、乙二胺、N-乙基乙二胺、N-(2-羟乙基)乙二胺、1,4-丁二胺、二异丙醇胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、哌嗪、N-甲基哌嗪或吗啉。

[0026] 所述助剂为消泡剂、抗氧化剂和缓蚀剂中的一种或多种,其中,消泡剂为有机硅氧烷或、脂肪醇;抗氧化剂为酒石酸钾、酒石酸钠、酒石酸锶钾或硫代硫酸钠;缓蚀剂为铬酸盐、硝酸盐或钼酸盐。

[0027] 一种用于二氧化碳捕集的液-液相变吸收剂的制备方法,包括以下步骤:

[0028] 按质量百分含量计,称取以下各组分,20%~60%的协萃剂、10%~50%的有机胺、0%~5%的助剂、余量为水,将各组分进行混合均匀,即得到液-液相变吸收剂。

[0029] 本发明所述的吸收剂可用于电厂烟道气、天然气、炼化气、变换气、制氢气或合成气等气源中的CO₂的捕集。

[0030] 实施例1:

[0031] 按质量百分含量计,称取以下各组分,20%的二乙烯三胺、40%的四亚甲基砜、40%的水,将各组分进行混合均匀,得到液-液相变吸收剂,在40℃下,100g的液-液相变吸收剂吸收11.4g的CO₂后形成液-液两相;其中,富相层质量63.5g,贫相层质量36.5g;富相层中CO₂负载量为11.358g,占总CO₂吸收量的99.6%。

[0032] 实施例2:

[0033] 按质量百分含量计,称取以下各组分,10%的二乙烯三胺、20%的N,N-二甲基乙酰胺的、3%的有机硅氧烷和37%的水,得到液-液相变吸收剂,在40℃下,100g的液-液相变吸收剂吸收CO₂量11.4g后形成液-液两相,其中,富相层质量46.8g,贫相层质量53.2g;富相层中CO₂负载量为11.07g,占总CO₂吸收量的97.1%。

[0034] 实施例3:

[0035] 按质量百分含量计,称取以下各组分,50%的N-甲基哌嗪、60%的N-甲基吡咯烷酮、5%的酒石酸钠和35%的水,得到液-液相变吸收剂,在40℃下,100g的液-液相变吸收剂吸收CO₂量11.4g后形成液-液两相,其中,富相层质量49.2g,贫相层质量50.8g;富相层中CO₂负载量为11.128g,占总CO₂吸收量的97.6%。

[0036] 一种用于二氧化碳捕集的液-液相变吸收剂的应用:

[0037] 含有CO₂的混合气体进入吸收塔内,与来自吸收塔塔顶喷淋的吸收溶液充分逆向接触生成CO₂富液,CO₂富液离开吸收塔后,在分相澄清槽内完成CO₂的再分配,自动形成不互溶的液-液两相,即富集CO₂的富相层和几乎不负载CO₂的贫相层。不负载CO₂的贫相层返回到溶液储槽,富集CO₂的富相层与来自再生塔的热贫液充分换热后进入再生塔进行加热解吸,再生成为贫液并产生高纯度CO₂气体。再生的热贫液经换热冷却后进入溶液储槽,与不含CO₂的贫相层溶液进行混合形成CO₂吸收溶液,用于吸收塔中的CO₂捕集,形成吸收-分相-再生-吸收循环。

[0038] 其中,吸收温度:30~50℃;吸收压力:0.1~5MPa;再生温度80~160℃。