

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

B01D 53/14

B01D 53/40 B01D 53/77



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99800269.0

[45] 授权公告日 2003 年 12 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1129467C

[22] 申请日 1999.4.1 [21] 申请号 99800269.0

[30] 优先权

[32] 1998.4.6 [33] JP [31] 092978/1998

[86] 国际申请 PCT/JP99/01721 1999.4.1

[87] 国际公布 WO99/51326 日 1999.10.14

[85] 进入国家阶段日期 1999.11.11

[71] 专利权人 三菱重工业株式会社

地址 日本东京

共同专利权人 日本乳化剂株式会社

[72] 发明人 新城良辅 饭岛正树 光冈薰明

田中裕士

审查员 付明星

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利

商标事务所

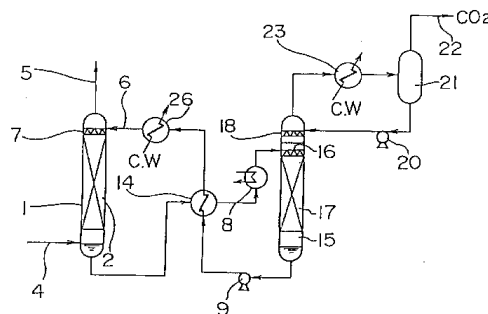
代理人 龙传红

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 9 页

[54] 发明名称 含有甲基二乙醇胺和(低级烷基)哌嗪的酸性气体吸收流体的再生方法

[57] 摘要

一种再生酸性气体吸收流体的方法，包括使含有酸性气体的气体混合物与含有甲基二乙醇胺和(低级烷基)哌嗪的吸收流体接触，将酸性气体吸收到吸收流体中，在温度不低于 40℃ 的再生塔中，通过从吸收流体中释放出酸性气体再生吸收流体。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种再生酸性气体吸收流体的方法，包括使含有酸性气体的气体混合物与含有甲基二乙醇胺和(低级烷基)哌嗪的吸收流体接触，将酸性气体吸收到吸收流体中，在再生塔中，通过从吸收流体中释放出酸性气体再生吸收流体，其中再生塔的温度为 40 - 80℃。
2. 如权利要求 1 的方法，其中所述的(低级烷基)哌嗪的浓度为 0.5-7.5 重量%。
3. 如权利要求 1 或 2 的方法，其中甲基二乙醇胺的浓度为 20 - 70 重量%。
4. 如权利要求 1 - 3 中任一项的方法，其中所述的再生的酸性气体吸收流体在长期重复吸收和释放 CO<sub>2</sub> 的期间内具有热稳定盐浓度。

## 含有甲基二乙醇胺和(低级烷基)哌嗪的 酸性气体吸收流体的再生方法

### 发明领域

本发明涉及一种有效地再生酸性气体吸收流体的方法，使酸性气体吸收流体吸收酸性气体，然后从中释放出酸性气体。

### 发明背景

US 5,618,506 中公开了含有仲胺（如哌嗪）和叔胺（如甲基二乙醇胺）的混合水溶液的液体吸收剂的再生，其中 CO<sub>2</sub> 的分离与液体吸收剂的再生是在 110℃ 的再生塔中通过汽提完成的。

现已提出各种吸收剂以从气体混合物中除去酸性气体（如 CO<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub>S），包括胺如单乙醇胺或二乙醇胺的水溶液，这些水溶液中加入了促进吸收酸性气体的促进剂。

这些酸性气体吸收剂中的一种是甲基二乙醇胺，已由 F. Vidaurri 在第 977 次气体调节会议，1900 中公开了。这种甲基二乙醇胺是特别有利的，通过断续地暴露于低压，已吸收了酸性气体的水溶液可以释放出酸性气体，因此，能节约再生吸收流体的所需的能量，而且，每摩尔甲基二乙醇胺具有高的酸性气体吸收容量，即使在高浓度下使用也不会腐蚀设备。另一方面，它也具有缺点，就是其吸收速率低。正如日本专利 198120/'94 中所公开的，这一缺点可以通过加入(低级烷基)哌嗪来克服，其结果是大大改进了酸性气体的吸收速率。因此，作为有效的酸性气体吸收剂，含有甲基二乙醇胺和(低级烷基)哌嗪的酸性气体吸收剂是已知的，它能减少吸收系统的尺寸，降低吸收剂的用量。由于酸性气体吸收剂以流体的形式使用，可以称之为吸收流体。

如果吸收流体在吸收了酸性气体后，可以在消耗少量能量的前提下容易通过释放出酸性气体而再生，并作为吸收流体重复利用，则含有甲基二乙醇胺和(低级烷基)哌嗪的吸收流体在工业上的使用量将会

大大提高。但是，现有技术中没有这样的方法。

对吸收流体再生方法，本发明人已进行了各种实验和广泛的研究，并完成了本发明。

### 发明描述

因此，本发明的目的是提供一种方法，使含有甲基二乙醇胺和(低级烷基)哌嗪的酸性气体吸收流体吸收酸性气体，然后，在相对低的温度下，通过从酸性气体吸收流体中释放出酸性气体，有效地再生酸性气体吸收流体。

也就是说，按照本发明，提供了一种再生酸性气体吸收流体的方法，包括使含有酸性气体的气体混合物与含有甲基二乙醇胺和(低级烷基)哌嗪的吸收流体接触，将酸性气体吸收到吸收流体中，在再生塔中，通过从吸收流体中释放出酸性气体再生吸收流体，其中再生塔的温度为40-80℃。

优选地，本发明提供了一种再生酸性气体吸收流体的方法，其中，甲基二乙醇胺的含量为20-70重量%，优选40-60重量%。

(低级烷基)哌嗪是哌嗪衍生物，在杂环上具有一个或两个低级烷基取代基，低级烷基具有1-4个碳原子。在这些哌嗪衍生物中，甲基哌嗪是优选的。其中2-甲基哌嗪和2,5-二甲基哌嗪是特别优选的。

优选地，本发明提供了一种再生酸性气体吸收流体的方法，其中，(低级烷基)哌嗪的浓度为0.5-7.5重量%，优选1.5-4.5重量%。

更优选本发明提供了一种再生酸性气体吸收流体的方法，其中，所述的再生的酸性气体吸收流体在长期重复吸收和释放CO<sub>2</sub>的期间内具有热稳定盐浓度。

按照本发明，能用再生的酸性气体吸收流体处理的气体包括气化煤气、合成气、焦炉气、石油气、天然气等。可以吸收的气体包括CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S等。

正如下面所要描述的，本发明人进行了一系列实验，其中通过以适当比例混合氮气和CO<sub>2</sub>气体制备了模拟废气，废气通过高压CO<sub>2</sub>分离

和再生系统，该系统的结构如图 1 所示，使酸性气体吸收流体在如下条件下吸收  $\text{CO}_2$ ，此后，通过从中释放出  $\text{CO}_2$  再生酸性气体吸收流体。

气体流量：0.12  $\text{m}^3\text{N}/\text{h}$

吸收流体的流量：4 升/h

吸收塔中  $\text{CO}_2$  的分压：10 大气压

再生塔中  $\text{CO}_2$  的分压：1 大气压

再生塔温度：40℃

可以看到，如图 7 所示，即使在 40℃ 的相对低的再生塔温度下， $\text{CO}_2$  回收率为 60%，表明再生效果好，而且，在 60℃ 的较高再生温度下， $\text{CO}_2$  的回收率达 95% 或更高，在 80℃ 的较高再生温度下， $\text{CO}_2$  的回收率达 99% 或更高。

### 附图简述

图 1 是本发明  $\text{CO}_2$  分离和回收系统的示意图，其中使用了具有高再生能力的酸性气体吸收剂；

图 2 是说明吸收流体的蒸汽压随温度变化的曲线；

图 3 是本发明的吸收流体 (MDEA+MP) 中  $\text{CO}_2$  分压与溶解度关系的曲线；

图 4 是比较例的吸收流体 (MDEA+P) 中  $\text{CO}_2$  分压与溶解度关系的曲线；

图 5 说明再生塔温度与  $\text{CO}_2$  载量差之间关系的曲线；

图 6 说明  $\text{CO}_2$  吸收时间与吸收流体中  $\text{CO}_2$  浓度关系的曲线；

图 8 是说明以气体为基准的总容量系数 (gas-based overall

capacity coefficient) ( $K_c a$ ) 比率的曲线;

图 9 是说明吸收流体中热稳定盐浓度与时间关系的曲线。

### 实施本发明的最佳方式

以下参照图 1 描述本发明  $\text{CO}_2$  分离和回收系统的一个实例, 其中酸性气体吸收流体吸收酸性气体, 然后, 在再生塔通过释放酸性气体再生酸性气体吸收流体。

在图 1 中, 燃烧废气经含  $\text{CO}_2$  气体的入口 4 引入吸收塔 1。在其填料段 2 中, 进入吸收塔 1 的气体与由喷嘴 7 供应的吸收流体逆流接触, 吸收流体含有预定浓度的甲基二乙醇胺和(低级烷基)哌嗪。因此, 气体中的  $\text{CO}_2$  因吸收到吸收流体中而被除去, 所得到的气体从无  $\text{CO}_2$  气体的出口 5 排出。供应到吸收塔 1 中的吸收流体吸收  $\text{CO}_2$ , 通过换热器 14, 在加热器 8 中加热, 然后引入再生塔 15。

在再生塔 15 中, 吸收流体从喷嘴 16 向下流动, 通过其填料段 17。在这一过程中,  $\text{CO}_2$  从吸收流体中释放出来, 并使吸收流体再生。利用泵 9, 使再生的吸收流体通过换热器 14 和吸收流体冷却器 26, 并经吸收流体入口 6 返回吸收塔 1。

在再生塔 15 的上部, 从吸收流体中分离出来的  $\text{CO}_2$  与由喷嘴 18 供应的循环水接触, 并在再生塔回流冷凝器 23 中冷却。然后, 在循环罐 21 中, 夹带在  $\text{CO}_2$  中的水蒸汽被冷凝,  $\text{CO}_2$  从所获得的循环水中分离出来, 并经  $\text{CO}_2$  循环管线 22 输入到  $\text{CO}_2$  回收步骤中。利用循环水泵 20, 循环水被输送到再生塔 15。

应当理解, 这一形式的系统是用于说明本发明的大概情况, 一些辅助设备被省略了。

考察要按本发明再生的酸性气体吸收流体的各种性质, 获得了性质实验结果, 下面就描述这些结果。

作为要按本发明再生的酸性气体吸收流体，制备含有 45 重量%甲基二乙醇胺和 3 重量%2-甲基哌嗪的水溶液。而且，作为这些性能测试中的比较例，制备含有 45 重量%甲基二乙醇胺和 3 重量%哌嗪的水溶液。这一吸收流体(或吸收剂)用作比较例，因为它最近被用来在高压下从废气中除去  $\text{CO}_2$ 。

要按本发明再生的吸收流体和按比较使用的吸收流体的各种性能测试结果如下。

#### 每种吸收流体的腐蚀性

测定每种吸收流体的腐蚀性。样品由 SS41(碳钢)制成，其尺寸为 30.0 mm x 19.9 mm x 3.0 mm，其上有  $\text{Ø}3.00\text{mm}$  的孔，于 0.8 大气压的  $\text{CO}_2$  压力和  $60^\circ\text{C}$  下，放在每种吸收流体中 94。所获得的结果如表 1 所示。

表 1

吸收流体	腐蚀程度(mm/Y)
MDEA+MP	0.42
MDEA+P	0.42

从表 1 的结果可以看出，要按本发明再生的吸收流体的腐蚀性与传统吸收流体的腐蚀性是可比的。

#### 每种吸收流体的蒸汽压

测定每种吸收流体的蒸汽压随温度的变化。如此获得的结果如图 2 所示。在传统吸收流体(MDEA+P)与本发明吸收流体之间没有本质的差别。

#### $\text{CO}_2$ 分压与溶解度之间的相互关系

改变温度，测定  $\text{CO}_2$  分压与溶解度之间的相互关系。用要按本发明再生的吸收流体获得的结果如图 3 所示，而用比较例获得的结果如图 4 所示。在这一性质上，两种吸收流体也是相当的。

### 再生塔温度与 $\text{CO}_2$ 载量差之间的相互关系

通过改变再生塔的温度，测定再生塔温度与  $\text{CO}_2$  载量差之间的相互关系。术语“载量差”是指含于  $\text{CO}_2$  吸收塔出口处的吸收流体中的  $\text{CO}_2$  量与含于在再生塔中分离出  $\text{CO}_2$  后的吸收流体中的  $\text{CO}_2$  量之差。再生塔温度与  $\text{CO}_2$  载量差之间的相互关系如图 5 所示。与图 2、3、4 和 5 所示一样，在这一物理性质上，两种吸收流体也是相当的。

接下来，为了证实用作酸性气体吸收流体，要按本发明再生的吸收流体比传统使用的酸性气体吸收流体具有更高的  $\text{CO}_2$  吸收能力，进行了基本的  $\text{CO}_2$  吸收测试。

### $\text{CO}_2$ 吸收速率的测试

关于  $\text{CO}_2$  的吸收能力，测定  $\text{CO}_2$  吸收时间与吸收流体中  $\text{CO}_2$  浓度之间的相互关系。

在第一个实验中，使用测定气-液平衡的实验设备。每种吸收流体都放在吸收流体容器中，供应  $\text{CO}_2$ ，使总压力保持为 10 大气压。定期对流体采样，并分析测定溶解在流体中的  $\text{CO}_2$  量，进而估计吸收流体的  $\text{CO}_2$  溶解速率。吸收流体的温度维持在  $40^\circ\text{C}$ 。而且气体完全由  $\text{CO}_2$  组成，以 0.92 升 N/min 的流量供应。在反应期间，吸收流体容器以 300 rpm 的速度搅拌，加入的吸收流体量为 625 g。

所获得的结果如图 6 所示。从该图可以看出，本发明的吸收流体 (MDEA+MP) 在吸收速率上更好。

从上面的测试可以看出，与传统的吸收流体相比，要按本发明再生的吸收流体在基本性质上是相当的，在  $\text{CO}_2$  吸收速率上更好。

然后，为了证实具有优良性质的这一酸性气体吸收流体可以有效地用于 CO<sub>2</sub> 吸收和酸性气体吸收流体的再生方法，进行 CO<sub>2</sub> 吸收和再生测试。

### CO<sub>2</sub> 吸收和再生测试

在这些测试中，高压 CO<sub>2</sub> 分离和再生测试系统具有类似如图 1 所示系统的基本结构。模拟废气是将来自氮气瓶的氮气和来自 CO<sub>2</sub> 瓶的 CO<sub>2</sub> 按适当比例混合制成的，适当控制气体的性质，以确定实验条件。气体计量器安装在排出管线上。而且安装了调节再生塔和吸收塔温度的调温元件。

在 CO<sub>2</sub> 吸收和再生测试中，测定再生塔温度和 CO<sub>2</sub> 回收率之间的相互关系，以证实在相对低的温度下本发明的再生方法能有效地再生酸性气体吸收流体。测试条件如下。

气体流量：0.12 m<sup>3</sup>N/h

吸收流体流量：4 升/h

吸收塔 CO<sub>2</sub> 分压：10 大气压

再生塔中 CO<sub>2</sub> 分压：1 大气压

再生塔温度：40℃

获得的结果如图 7 所示。按照本发明的再生方法，当再生塔的温度为 40℃ 时，(MDEA+MP) 吸收流体的 CO<sub>2</sub> 回收率为 60%。而且，当再生温度为 60℃ 或更高时，CO<sub>2</sub> 回收率超过 95%，在 80℃ 时达到了 99%。因此，可以确信，本发明的酸性气体吸收流体的再生方法能有效地使用于吸收流体。从图 7 可以确信，(MDEA+MP) 吸收流体比 (MDEA+P) 吸收流体具有更优良的吸收能力和再生能力。

在 CO<sub>2</sub> 吸收和再生测试中，还测定了以气体为基准的总容量系数 (K<sub>Ga</sub>)

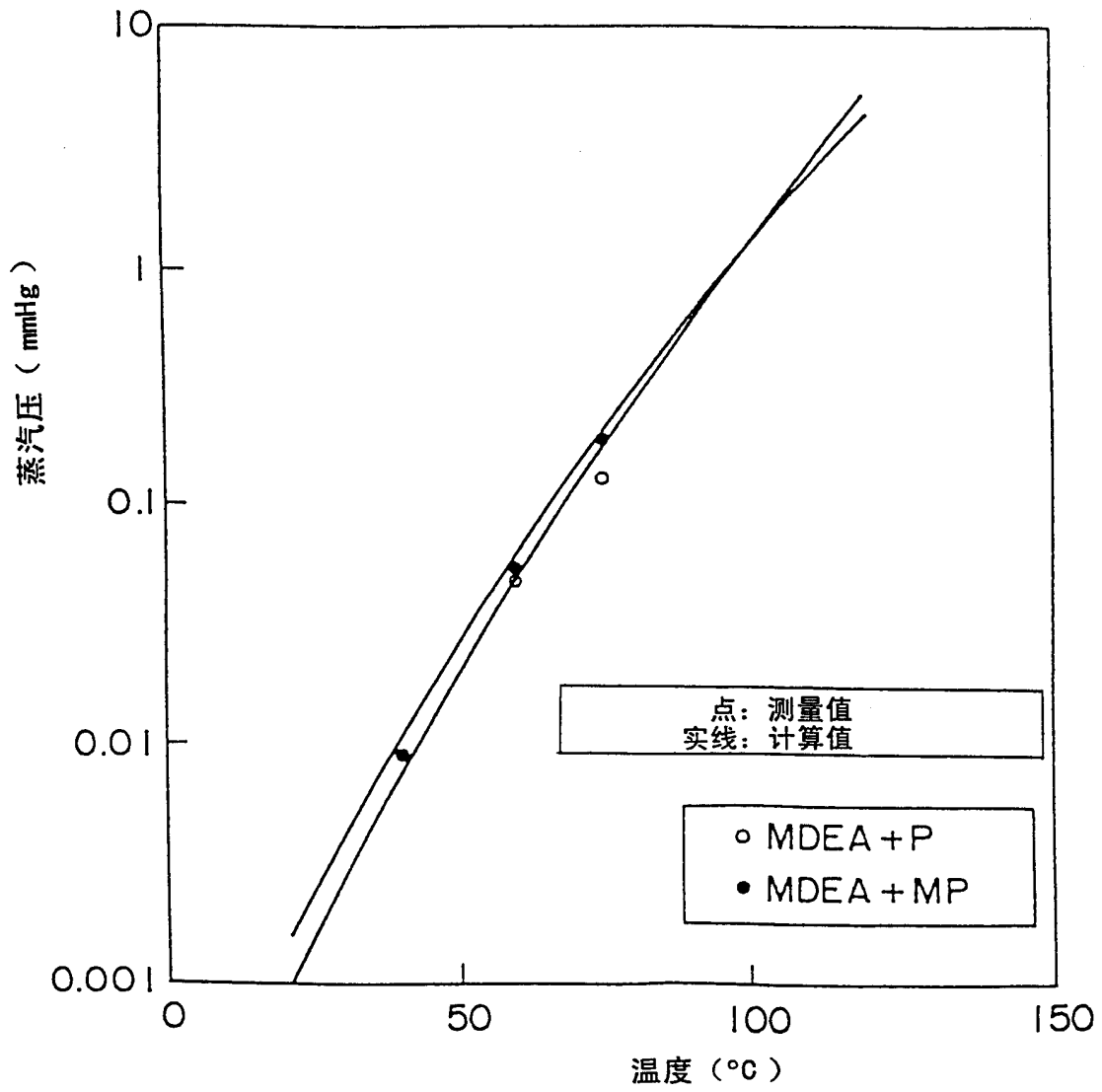
比率。这一  $K_G a$  比率是吸收能力的一项指数。获得的结果如图 8 所示。其实验条件与测定再生塔温度与  $\text{CO}_2$  回收率之间相互关系时的条件相同，例外的是再生塔温度固定在  $40^\circ\text{C}$ 。因此，可以确信，与 (MDEA+P) 吸收流体相比，本发明的 (MDEA+MP) 吸收流体提高了约 70%。

接下来，测定热稳定盐浓度随时间的变化，以证实在长期重复吸收和释放  $\text{CO}_2$  的期间内，按本发明再生的吸收流体能保持稳定的性质。这一实验提供了吸收流体的退化指数。获得的结果如图 9 所示。其实验条件与测定再生塔温度与  $\text{CO}_2$  回收率之间相互关系时的条件相同，例外的是再生塔温度固定在  $60^\circ\text{C}$ 。因此，可以看出，本发明的 (MDEA+MP) 吸收流体与 (MDEA+P) 吸收流体相当。

综合考虑上述测试结果后，可以看出，即使在  $40^\circ\text{C}$  的相对低的温度下，本发明的酸性气体吸收剂再生方法可以有效地再生含有甲基二乙醇胺和(低级烷基)哌嗪的酸性气体吸收剂，在  $60^\circ\text{C}$  或更高的温度下能更有效地再生。



图 2



每种吸收流体的蒸汽压

图 3

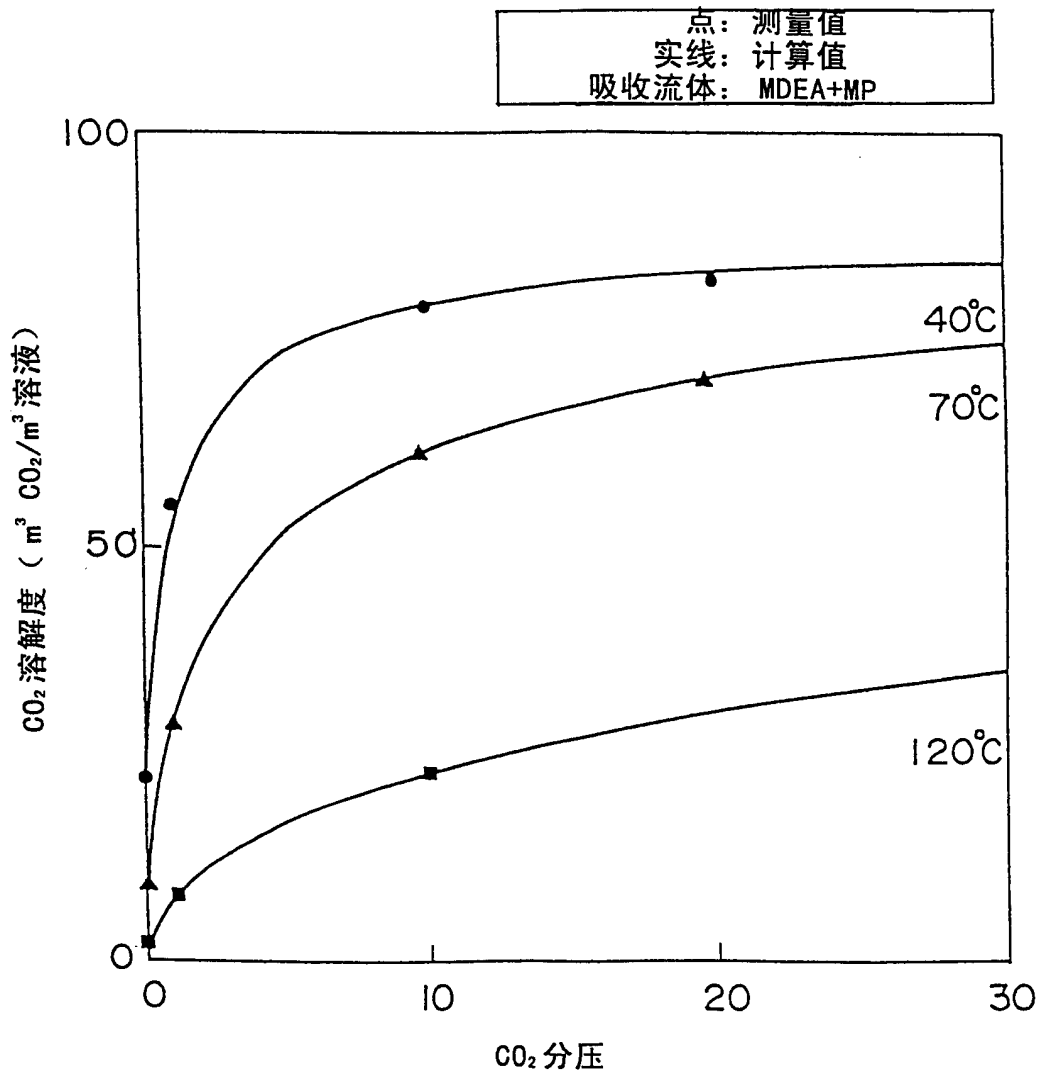
CO<sub>2</sub>分压与溶解度之间的相互关系

图 4

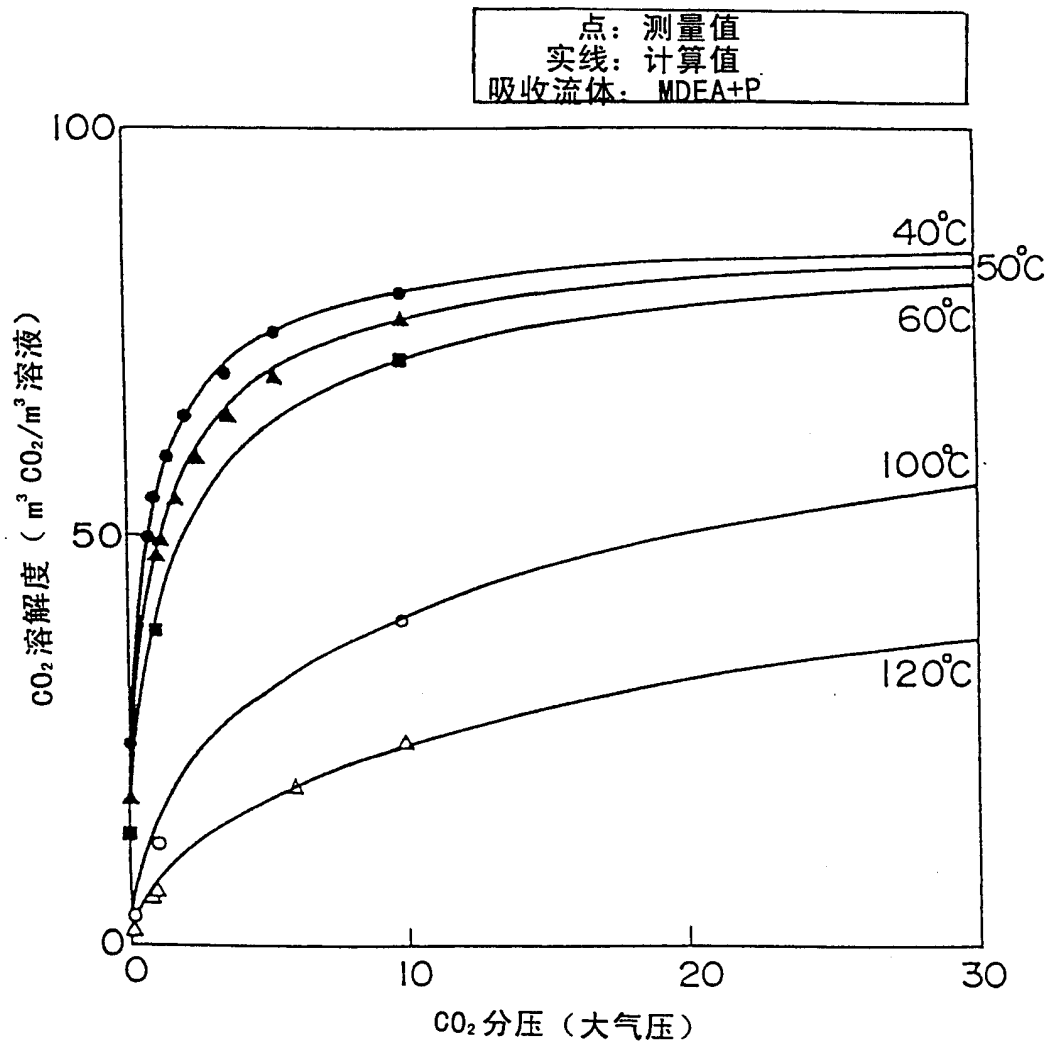
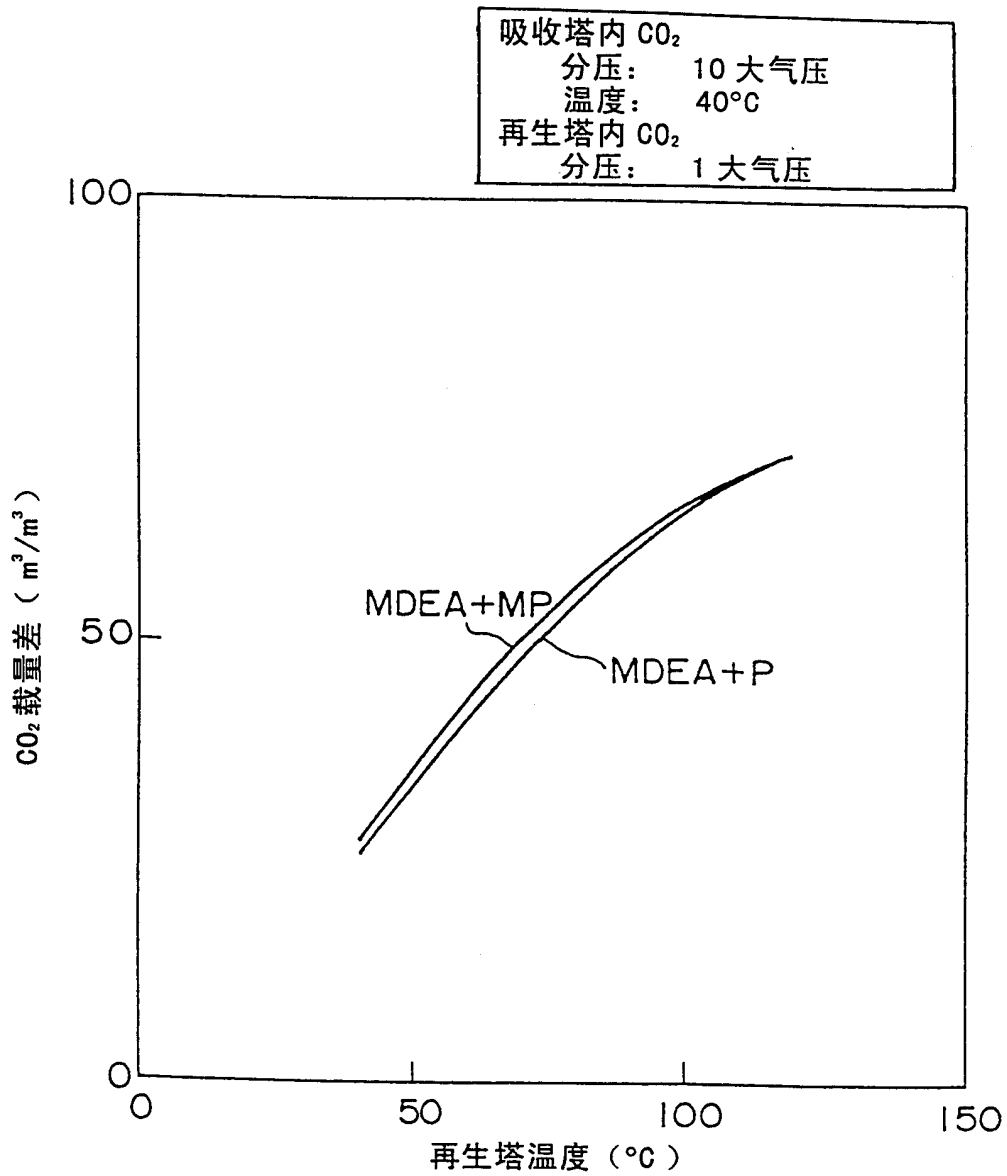
CO<sub>2</sub>分压与溶解度之间的相互关系

图 5



再生塔温度与 CO<sub>2</sub> 载量差之间的相互关系

图 6

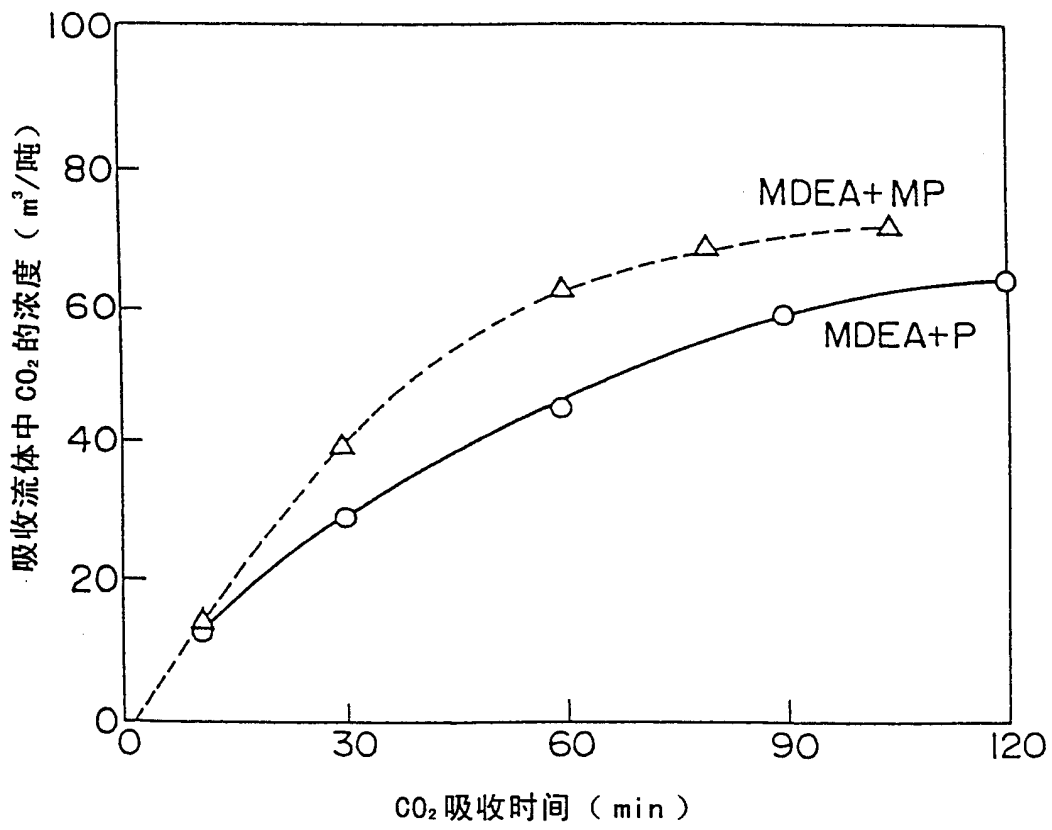
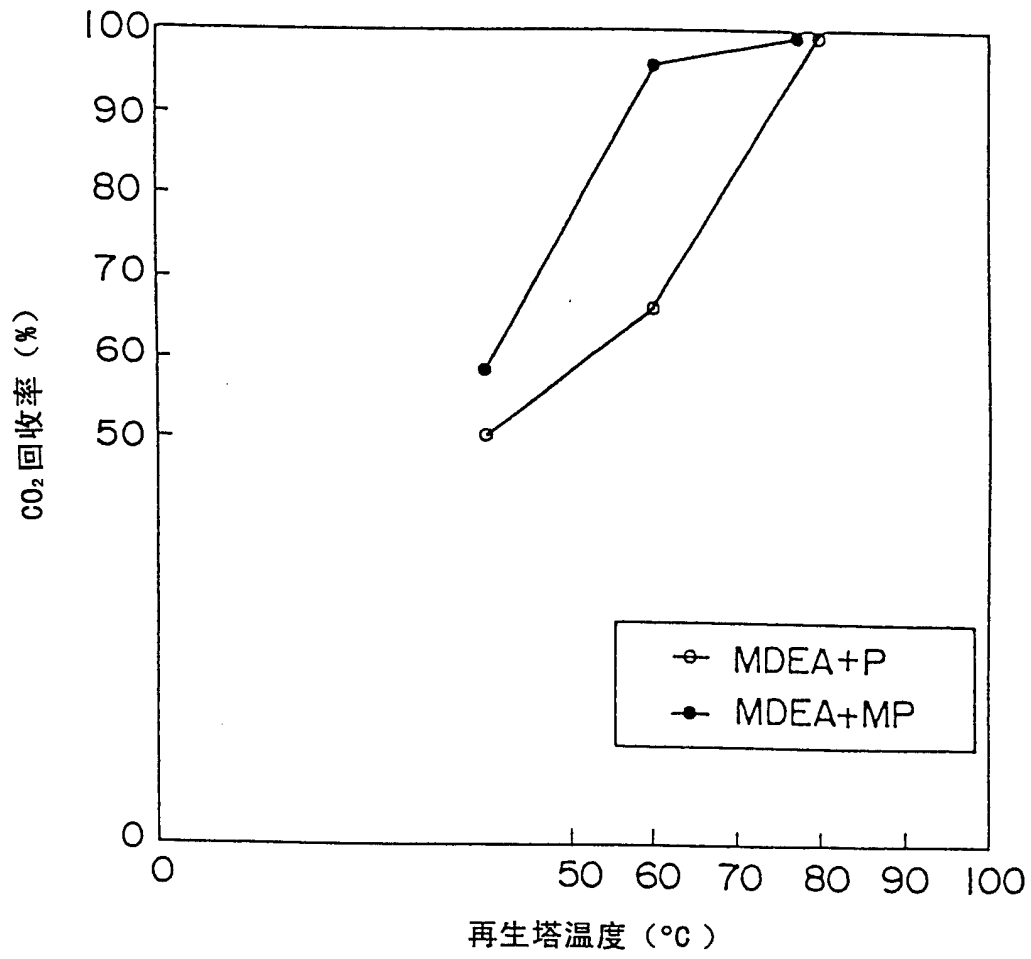
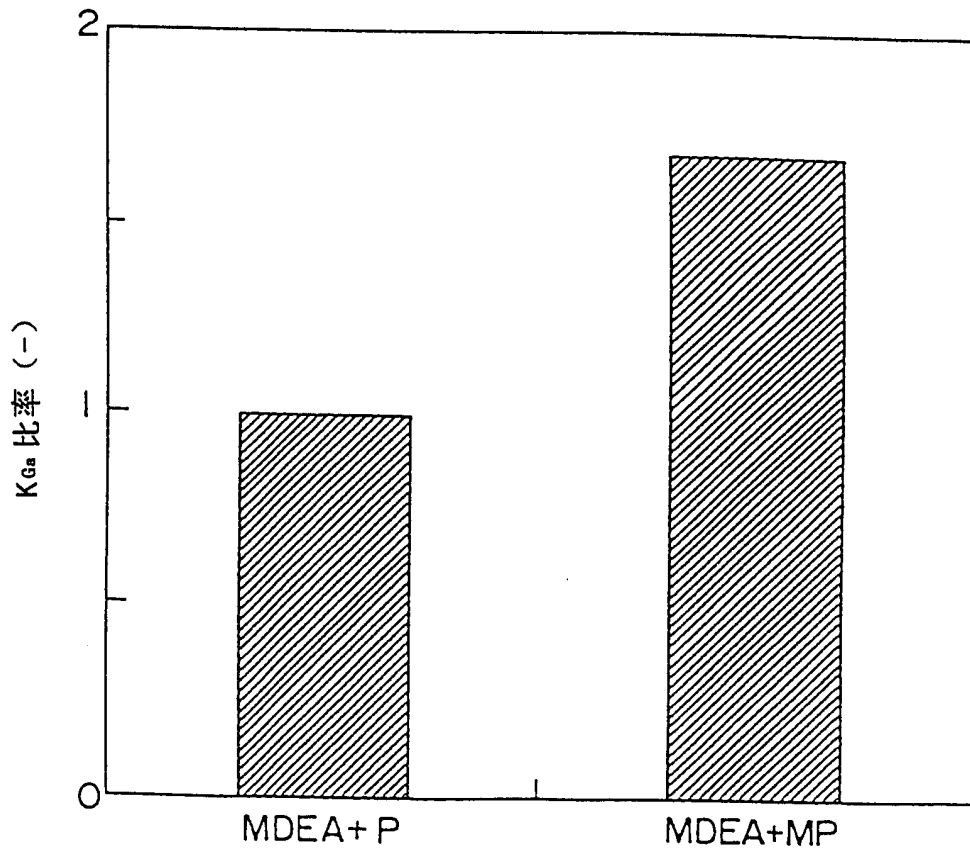


图 7



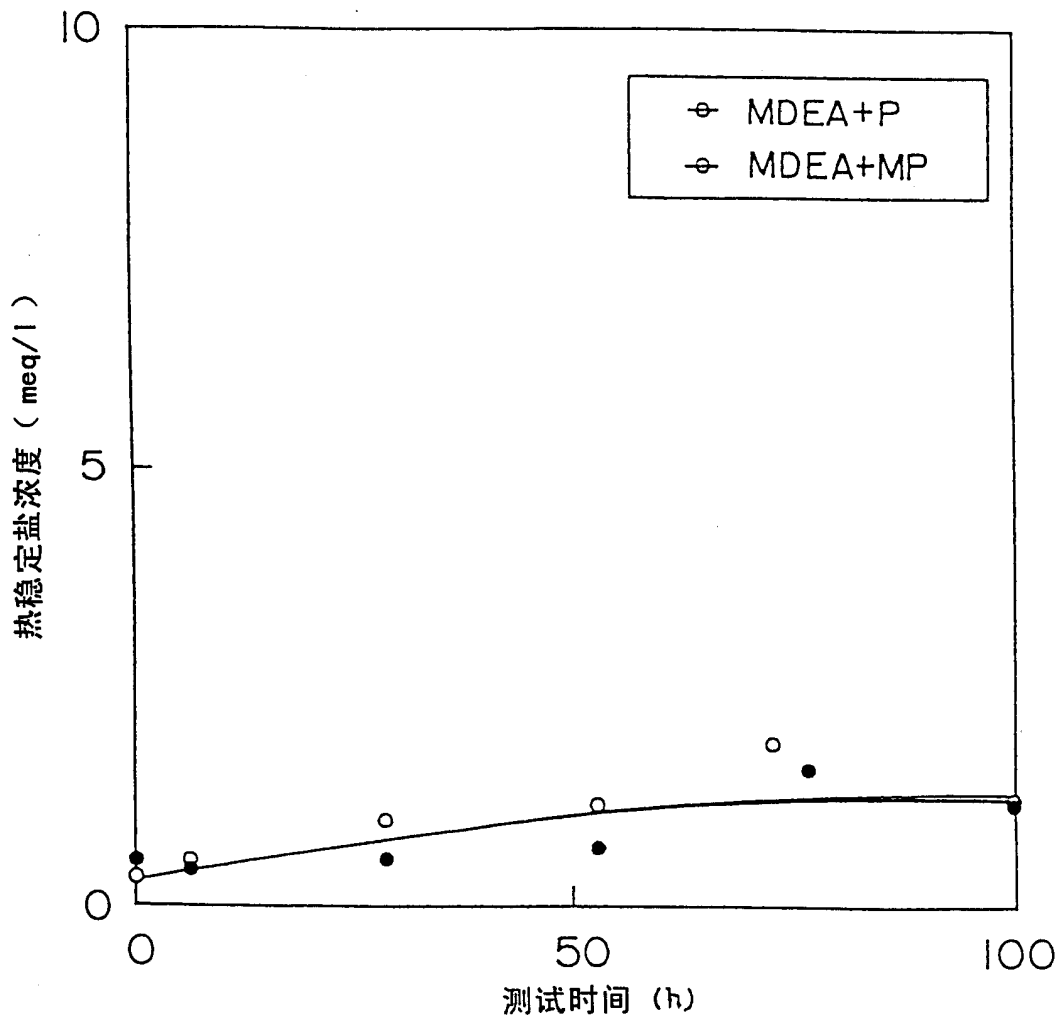
再生塔温度与 CO<sub>2</sub> 回收率之间的关系

图 8



$K_{Ga}$  : 以气体为基准的总容量系数 (  $\text{kg mol/m}^3\text{-h-atm}$  )

图 9



热稳定盐浓度随时间的变化