[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01B 17/56 (2006.01)
C01B 31/20 (2006.01)

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810178342.7

[43] 公开日 2009 年 7 月 15 日

[11] 公开号 CN 101481092A

[22] 申请日 2004.6.8
[21] 申请号 200810178342.7
分案原申请号 200480023072.2
[30] 优先权
[32] 2003.6.12 [33] US [31] 10/459519
[71] 申请人 坎索尔夫科技公司
地址 加拿大魁北克省
[72] 发明人 L·E·哈卡 M·A·欧伊梅特
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 林 森
权利要求书 2 页 说明书 35 页 附图 3 页

[54] 发明名称

从气流中回收 CO_2 的方法

[57] 摘要

一种从供料气流回收 CO_2 的方法，包括用包含至少一种氨基官能团 pK_a 为从约 6.5 到约 9 的叔胺吸收剂的再生的吸收剂处理供料气流，在抗氧化剂的存在下获得富含 CO_2 的流，随后处理此富含 CO_2 的流获得再生的吸收剂和富含 CO_2 的产物流。供料气流还可包含 SO_2 和/或 NO_x。

1. 一种从供料气流中回收 SO_2 和 CO_2 的方法，它包括:

(a) 使用 SO_2 吸收剂使供料气流经历 SO_2 去除步骤和回收贫 SO_2 流和富含 SO_2 吸收剂流;

(b) 在第一温度再生 SO_2 吸收剂，得到再生的 SO_2 吸收剂流和第一蒸汽流;

(c) 使用 CO_2 吸收剂使贫 SO_2 流经历 CO_2 去除步骤和回收贫 CO_2 的流和富含 CO_2 的吸收剂流;

(d) 在第二温度再生 CO_2 吸收剂，以得到再生的 CO_2 吸收剂流和第二蒸汽流，

其中第一温度低于第二温度，以使第二蒸汽流的至少一部分用于使 SO_2 吸收剂再生。

2. 权利要求 1 要求的方法，其中所述 SO_2 吸收剂被产生于再沸器产生的蒸气再生，并且第二蒸汽流的至少一部分用于提供热量给再沸器。

3. 权利要求 2 要求的方法，其中第二蒸汽流被用于间接供热给再沸器，并且随后被返回用于 CO_2 吸收剂的再生。

4. 权利要求 1 要求的方法，其中所述 CO_2 吸收剂包括在氧化抑制剂的存在下，含有至少一种具有氨基官能团的 pK_a 约 6.5 至约 9 的叔胺吸收剂。

5. 权利要求 4 要求的方法，该方法还包括从 N,N'-二-(2-羟基烷基)哌嗪、N,N,N',N'-四(羟基烷基)-1,6-己二胺、叔烷基氨基磺酸和其混合物中选择的至少一种叔胺。

6. 权利要求 4 要求的方法，其中所述吸收剂还包含至少一种仲胺。

7. 权利要求 6 要求的方法，其中还包含选择至少一种哌嗪作为仲胺。

8. 权利要求 6 要求的方法，其中所述的至少一种仲胺选自哌嗪、N-（2-羟基乙基）哌嗪和 N-(羟基丙基)哌嗪或其混合物。

9. 权利要求 6 要求的方法，其中所述吸收剂包含含有 10-50 wt % 的叔胺和 1-40 wt %的仲胺的水溶液。

10. 权利要求 4 要求的方法，其中所述氧化抑制剂包括自由基清除剂。

11. 权利要求 10 要求的方法，其中所述方法还包括选择醇、链烷醇胺、硫代硫酸盐及其混合物作为自由基清除剂。

12. 权利要求 10 要求的方法，其中所述方法还包括选择硫代硫酸盐作为自由基清除剂。

13. 权利要求 12 要求的方法，其中所述方法还包括选择至少一种酚胺抗氧化剂或至少一种芳胺抗氧化剂作为自由基清除剂。

14. 权利要求 4 要求的方法，其中所述氧化抑制包括氧清除剂。

15. 权利要求 14 要求的方法，其中所述方法还包括选择亚硫酸盐或亚硫酸氢盐作为氧清除剂。

16. 权利要求 4 要求的方法，其中所述氧化抑制剂包括至少一种氧清除剂和至少一种自由基清除剂的混合物。

17. 权利要求 4－16 中任一项要求的方法，其还包括在吸收剂中维持足够的氧化抑制剂的浓度以基本防止吸收剂被分子氧所氧化。

18. 权利要求 4 要求的方法，其还包括加入螯合剂以减少吸收剂的金属离子催化的氧化。

19. 权利要求 4 要求的方法，其还包括使吸收剂经历离子交换步骤以去除多价金属离子，从而减少金属离子所催化的对吸收剂的氧化作用。

20. 权利要求 4 要求的方法，其中所述吸收剂在溶液中，并且所述方法进一步包括提高在溶液中的吸收剂或盐的浓度以降低 O_2 在溶液中的溶解度。

从气流中回收 CO_2 的方法

本申请是申请号为 200480023072.2、申请日为 2004 年 6 月 8 日、同题申请的分案申请。

技术领域

[0001] 本发明涉及从可能也含有氧化氮和/或氧化硫的气流中俘获(capture) CO_2 的方法。本方法还可同时地或序贯地去除其它酸性污染物以及甚至微粒物质。一方面，本方法可同时地或序贯地去除二氧化碳和氧化氮(NO 和 NO_2)。另一方面，本方法可同时地或序贯地去除二氧化碳和氧化硫(SO_2 和 SO_3)。再一方面，本方法可去除二氧化碳、氧化氮(NO 和 NO_2)和氧化硫(SO_2 和 SO_3)的方法。所述气流可以是废气流，诸如烟道气流、窑气、反射炉气、液态催化裂化装置(FCC)催化剂再生器尾气等。

背景技术

[0002] 二氧化碳是有用的化学品，通过将其注入到油库中，其倾向于适当地溶解于油，由此降低油的粘性并使得油更具流动性而流向生产池，增强油的回收。CO_2 的其它商业用途是如在饮料中的碳酸化作用、温和的酸化化学品和以液体或固体(即“干冰”)的形式作为冷却剂。

[0003] 由于其使地球变暖的“温室效应气体”的特性，CO_2 散发进入大气中被认为是有害的。人类源性的 CO_2 的主要来源是化石燃料的燃烧。CO_2 散发的最大来源是用于发电的煤的燃烧、为了炼钢的焦炭的使用以及作为运输和供热燃料的石油产品的使用。其它来源是天然气火力发电站、产生蒸汽以及同时产生蒸汽和电的工业锅炉、液态催化裂化单位再生器尾气和作为燃料的石油焦炭的燃烧。从这些设备散发的气流可含有大量的能够被回收并用于其它工业过程的 CO_2。

[0004] 作为实例，从焦炭燃烧的热能发电站或蒸汽锅炉出来的烟道气是适于俘获 CO_2 的丰富的来源，常常含有约 12 %体积的 CO_2。所述烟道气通常还含有残余的氧(2-5 %体积)、氧化氮和氧化硫以及微粒物质(“飞尘”)。NO 产生于含氮的燃料与氧之间的反应的燃烧过程，也由在高的燃烧温度时助燃空气的氮的氧化过程产生。然后 NO 可被烟道气中残余的 O_2 部分地氧化成为 NO_2。这个反应的程度通常是十分小的，所以在此之前讨论的大部分的废气流中 NO/NO_2 比例是十分大的，在烟道气中特别是如此。大部分的煤源性的烟道气也含有氧化硫，特别是 SO_2，伴有很少量的 SO_3。在低于约 339 °C 时，SO_3 将与在烟道气中的水蒸汽反应形成硫酸(H_2SO_4)，并且之后当烟道气冷却时会凝缩形成细的小滴(“酸雾”)。还有，其它的酸性污染物，如氯化氢和氢氟酸也可存在于某些烟道气流中。固体污染物如 FCC 催化剂细粉、未燃烧的碳或金属氧化物也常存在于某些烟道气中。

[0005] 所有这些小的污染物的散发通常被控制以保护空气质量以及预防酸雨和烟雾。通常，俘获 CO_2 的方法还有助于控制对污染的控制。方法已有进展并且用于俘获 CO_2 和/或纯化气流以达到政府控制的水平。

[0006] 已经开发出许多从气流中俘获 CO_2 的方法，包括聚合物和无机膜渗透、通过如分子筛的吸附剂去除、深冷分离、使用与 CO_2 的反应的化学溶剂和/或物理溶媒洗涤。从烟道气中去除 CO_2 采用了必需条件，其限制可行方法的选择仅为少数。在选择商业上的方法方面限制现行选择的实施条件包括：(1) 低 CO_2 分压(例如，在大气压下，烟道气中 12%体积的 CO_2，或约 90 mm Hg CO_2 压力)、(2) 在该气体中存在能够引起溶剂氧化降解的氧，(3) 需要溶剂很低的挥发性以最大限度地降低进入被处理的气体中的该气体的大流速，和(4)使用该方法的低能量消耗的需求。此外，任何被提议的方法要求低的资本和运行成本、安全和利于环境，并且还必须是高效的和易于操作。

[0007] 一种最成功的从烟道气中分离 CO_2 的商业方法是在吸收/气提类型的再生方法中使用单乙醇胺(MEA)水溶液作为溶剂。此方法正被商业用于从燃煤火力发电厂和气压涡轮中俘获 CO_2。然而，MEA 吸收剂的几个内在缺陷阻碍了此项技术的广泛采用。第一，此方法的能耗十分高。根据其配置和能源综合，MEA 方法可消耗由消耗化石燃料加热的锅炉所产生的 10-30 %的蒸汽。

[0008] 第二，MEA 吸收剂的氧化使溶剂酸化，除了引起对俘获 CO_2 的可利用的碱度的损失之外，还使得它具腐蚀性。特别地，MEA 的氧化引起氨和作为副产物的多种有机酸的形成。有机酸副产物非常具腐蚀性，需要使用抗腐蚀性的构造材料和/或腐蚀抑制剂。

[0009] 第三，在烟道气中的任何强酸杂质将与 MEA 起反应并使 MEA 失效，阻碍或限制其进一步吸收。典型的是，对 MEA CO_2 俘获方法的供料气流(feed gas stream)含有相对高水平的将会中和 MEA 的碱性的强酸如二氧化硫(SO_2)、硫酸雾、氯化氢和 NO_2。因此，或者仅可使用相对清洁的气流，或者需要预处理过程。从而，在典型的烟道气中，由于其含有丰富的这些成分，需要在 CO_2 吸收步骤的上游去除这些强酸的步骤，或当设法形成所谓的热稳定的胺盐(HSAS)时，从 MEA 溶液中去除这些酸的方法。在从气流中俘获 CO_2 之前，通过与易于溶解其中的碱性液体接触，典型地将这些酸性污染物，包括 SO_2、NO_2、硫酸和 HCl 俘获。在 MEA 吸收/气提过程的上游所使用的化学计量的或不可逆的反应剂的实例是苛性碱、苏打灰(碳酸钠)、石灰和石灰石的水溶液或浆液。如果想要回收作为浓缩的可用的副产物的 SO_2，可将包含胺溶液的可再生的或平衡吸收剂用于 SO_2 的去除。

[0010] 第四，MEA 具有导致 MEA 的物理平衡失去进入到已处理的气体中的相对高的蒸汽压。在 60 °C 的涤气温度的 30 %水溶液之上的 MEA 蒸汽压大约为 0.2 mm Hg，而在 120 °C 的再生温度的纯 MEA 蒸汽压为 120 mm Hg。除非在将 MEA 从可含有约 260 ppmv

的 MEA 的被处理的气体中洗去时测量，但这是无论从经济还是污染观点上都是无法接受的。因此，为回收 MEA，该气体必须被处理，通过如与用于俘获 CO_2 的 MEA 溶液接触后水洗。

[0011] 第五，由于 MEA 与 CO_2 反应致 MEA 的热的和化学的降解以及 MEA 的热的降解能够致使 MEA 不适合于继续使用，因而需要使用大量的新鲜的候补吸收剂。

[0012] 微粒物质，如果存在，也通常使用诸如旋风器、喷雾涤气器、文丘里(venturi)涤气器、滤袋集尘器(baghouse filters)和湿或干静电集尘器在 MEA 吸收器的上游被去除。去除微粒物质的方法是基于经济和尘粒的大小、数量和性质进行挑选的。

[0013] 第六，烟道气一般还包含氧化氮，NO_x，主要是一氧化氮，NO，和小比例的二氧化氮，NO_2。因为这些物质会产生雾，故也值得将它们去除。用于 CO_2 俘获的 MEA 清洗掉一些 NO_2，但不去除主要的 NO 成分。

[0014] 可用多种在成本和效力上不同的方法控制 NO_x 散发。改进燃烧，如低 NO_x 火炉、过热的空气以及烟道气再循环是便宜的，但是一般不能使 NO_x 的减少大于约 50-60 %。选择性的非催化还原(SNCR)，包括将诸如氨水或尿素的反应剂注射入热的烟道气中，这样稍微比较贵，但是一般不能使 NO_x 的减少超过 70 %。选择性的催化还原(SCR)，需要在 300-400 °C 的温度范围进行，且能达到使 NO 的减少超过 90 %。然而，SCR 十分贵且能被供料气体中的使催化剂失活的其它污染物的不利影响。用于去除 NO_x 的吸附方法已被提出，但由于其太差的成本-效益指标和高度的过程复杂性尚未发现被商业上所接受。

[0015] 去除 NO 的湿的涤气方法为本领域所已知。氧化氮不太溶解于水和其它溶剂且其不是酸性的，妨碍了用碱性溶液有效净化。使用两种主要的策略解决低溶解性的问题，一种方法是采用多种试剂诸如臭氧、二氧化氯(ClO_2)和高锰酸钾($KMnO_4$)使 NO 氧化为 NO_2

或水溶性的较高价的氧化物如 N_2O_5，通常随后用碱洗涤。这些方法可能是高效的，但由于加入到该方法中的或在原位产生的化学计量的贵重氧化剂的消耗，如用于使气流中含有的 O_2 电晕放电，以产生臭氧，O_3，通常这些方法的运行成本高。此外，在气流中，产物的氧化步骤和吸收入碱性溶液通常必需需要两个分开装置部件，因为氧化和碱吸收优选以分开的步骤实施。

[0016] 第二种增加 NO 在水系统中的溶解度的方法是加入能够结合 NO 的金属螯合化合物。例如，使用含有 Fe、Cu、Zn、Co 或 Ni 与乙二胺四乙酸(EDTA)或氮三乙酸(NTA)的复合物的石灰石或石灰浆液，据称能去除 ＞90 %的 SO_2 和 ~ 70 %的 NO (Japan Kokai, JP 53090181 780808, Akiyama, I., Okiura, K. , Ota, M. , Takahashi, Y.和 Tahara, H.)。许多出版物和专利报告了乙二胺四乙酸(EDTA)及其盐如其二钠盐(Na_2EDTA)或四钠盐(Na_4EDTA)作为优选的螯合剂和亚铁(Fe^{11})作为优选的金属的用途(U.S. 5,891,408,Buisman 等,U.S. 5,785,841,Tseng,和 U.S. 5,695,727,学院等)。

[0017] 同时去除 SO_2 和 NO_x 在同时待审的美国专利申请号 10/211,514; Hakka 和 Ouimet 的专利申请中有描述，其公开通过引用结合于此。在那个方法中，公开了从气流中去除 NO 的方法。所述方法包括(a) 在 pH 约 5 至约 7 下，使 NO 与吸收剂反应形成含有亚硝酰基复合物的吸收剂溶液; (b) 使亚硝酰基复合物与还原的硫磺试剂反应生成可回收的含有氮和/或硫原子的反应产物，并使吸收剂再生，由此形成再生的吸收剂溶液; 以及(c) 从再生的吸收剂溶液中分离可回收的反应产物。亚硝酰基复合物优选铁的亚硝酰基复合物。优选地吸收剂选自聚羧酸铁胺复合物、氮三乙酸铁复合物、羟基乙基乙二胺三乙酸铁复合物和二乙三胺五乙酸铁复合物。

[0018] 供料给 SO_x/NO_x 的去除过程通常采用多种标准方法诸如干静电集尘器、湿静电集尘器、滤袋集尘器、为俘获酸雾注射石灰

至气流中、水喷雾涤气器和文丘里涤气器，预处理去除包括硫酸雾的微粒物质。

发明内容

[0019] 按照本发明的一方面，这里提供了从供料气流中回收CO_2的方法，所述方法包括在氧化抑制剂的存在下，用含有至少一种具有对氨基官能团的pK_a约6.5至约9的叔胺吸收剂的再生吸收剂处理供料气流，得到富含CO_2的流，随后处理该富含CO_2的流得到再生的吸收剂和富含CO_2的产物流。

[0020] 本发明的一个优点是该方法的提高的能量效率。在此公开的新的吸收剂的应用导致化学溶剂CO_2俘获过程的能量消耗的减少。在此过程中，CO_2首先是被贫(lean)CO_2吸收剂所吸收形成富含CO_2的吸收剂，富含CO_2的吸收剂然后经过加热处理步骤，优选蒸汽汽提(stripping)步骤，再生为贫CO_2吸收剂。

[0021] 可再生的化学吸收剂CO_2俘获方法的能量需求主要是为了加热促使贫CO_2吸收剂再生。再生步骤所用能量消耗在:

1. 逆转吸热反应，包括对CO_2从气相冷凝成液相的溶液进行加热;

2. 产生气提用水蒸汽(stripping steam)，从再生柱的顶部带走从液相气化为气相的CO_2;

3. 提供可感觉的热量将富含CO_2的吸收剂升温至再生温度；和

4. 提供热量以补充从再生柱和相关设备的热量损失。

可使用任何本领域中已知的实施这些步骤的方法。在气提柱中用蒸气气提是特别优选的方法。

[0022] 前面的两条通常说明总热量需求的大部分，且两者都涉及吸收剂与CO_2反应的热量。解吸CO_2所需的能量与吸收步骤中反应的热量相等。一般地，碱较强时反应的热量较高。碱的碱强度可

以其 pK_a 值表示，后者等于在标准条件下，针对下列种类单位活性碱的共轭酸(反应 1)的可逆离子化平衡常数的负对数:

$$BH^+ <=> B + H^+ \quad (1)$$

$$K_a = [B]\,[H^+]/\,[BH^+]$$

$$pK_a = -\log_{10} K_a$$

[0023] pK_a 在数值上等于游离碱与共轭酸相等时溶液的 pH 值。碱越强，与 CO_2 反应的热量越高。另一方面，为了吸收 CO_2，碱必须足够地强，以便在由 CO_2 离子化(反应 2 和 3)中生产的 pH 范围内进行缓冲。

$$CO_2 + H_2O <=> \text{“}H_2CO_3\text{”} \quad (2)$$

$$\text{“}H_2CO_3\text{”} <=> H^+ + HCO_3^- \quad (3)$$

最终反应

$$CO_2 + H_2O <=> H^+ + HCO_3^- \quad (4)$$

[0024] 假设碳酸，“H_2CO_3”的 pK_a 于 25 °C 是 6.4。碳酸对于离子是如此不稳定的以至于其明确地未被观察到，CO_2 被称为碳酸的酐。碳酸氢根离子，HCO_3^-，能够进一步离子化形成碳酸根离子，$CO_3^=$，和质子，H^+，但是 pK_a 是 10.25，这需要 pH 值在 CO_2 涤气方法的操作范围之外。在实际的 CO_2 俘获过程中，碱(在反应 5 中以 B 表示)加入到涤气液体中以便与由 CO_2 的吸收形成的质子反应，从而使反应 4 向右边进行并增加溶剂中的 CO_2 浓度:

$$CO_2 + H_2O + B <=> BH^+ + HCO_3^- \quad (5)$$

[0025] 碱 B 越强，反应热量越高，并且反应 5 向右移动达到平衡点越快。然而，这也表示由于较低的 CO_2 蒸汽压，反应越难以逆转。较低的 CO_2 蒸气压要求必须使用更多的蒸汽，使吸收剂再生并产生 CO_2 气流和被在顶部带走至高端冷凝器的蒸汽，在那里大部分的蒸汽被冷凝并在回流时被送回到再生塔。此外，必须提供更多的能量以产生逆转反应 5 所需的热量的额外蒸汽。

[0026] MEA 在 25 °C 时的 pK_a 为 9.5。为了降低 CO_2 俘获时的能量需求，必须使用较弱的碱作为缓冲剂(吸收剂的混合物)以便减少反应的热量和气提蒸汽的需求。由于可察觉的热量损失的比例增长

和每容量 CO_2 中的高容量的气提蒸汽的增加，非常弱的缓冲剂将导致如此低的每体积溶剂(吸收剂)吸收的 CO_2 的浓度，以至于产生更高的特别的能量消耗(所用的蒸汽 kg/所收集的和从吸收剂中所释放的 CO_2 kg)。我们惊讶地发现 pK_a 在约 6.5 至 8.5 范围内的缓冲剂导致最少的特别能量消耗的过程，具有此范围的 pK_a's 的适合的缓冲剂列于表 1 中。

[0027] 在一个实施方案中，该方法进一步包括从甲基二乙醇胺、三乙醇胺、N,N'-二-(羟烷基)哌嗪、N,N,N',N'-四(羟烷基)-1,6-己二胺、叔烷基胺磺酸及其混合物中选择至少一种叔胺吸收剂。

[0028] 在另一个实施方案中，该方法进一步包括从甲基二乙醇胺、N,N'-二-(2-羟基乙基)哌嗪、N,N'-二-(3-羟基丙基)哌嗪、N,N,N',N'-四(2-羟基乙基)-1,6-己二胺、N,N,N',N'-四(2-羟基丙基)-1,6-己二胺、叔烷基胺磺酸、三乙醇胺及其混合物中选择至少一种叔胺吸收剂。优选地，叔烷基胺磺酸选自 4-(2-羟基乙基)-1-哌嗪乙磺酸、4-(2-羟基乙基)-1-哌嗪丙磺酸、4-(2-羟基乙基)-1-哌嗪丁磺酸、4-(2-羟基乙基)哌嗪-1-(2-羟基丙磺酸)、1,4-哌嗪二(乙磺酸)及其混合物。

[0029] 本发明的另一个优点是叔胺具有高 CO_2 吸收能力。按照每摩尔的胺所吸收 CO_2 的摩尔数，叔胺具有比仲胺和伯胺更高的 CO_2 吸收能力。这是由于伯胺和仲胺倾向于形成氨基甲酸盐胺(amine carbamates)，或称为氨基甲酸胺盐这样的事实，其中一摩尔 CO_2 消耗 2 摩尔的胺:

$$2\,R^1R^2NH + CO_2 <=> R^1R^2NCO_2^- H_2N^+R^2R^1 \qquad (6)$$

[0030] 如在反应 5 中所述，氮上不含氢原子的叔胺，不形成稳定的氨基甲酸盐，但是仅作为缓冲剂通过与在反应 4 中形成的质子反应。碳酸氢盐的胺盐产生与胺成 1:1 比例的 CO_2，因此较伯胺或仲胺更有效地达到较高的负荷。以摩尔 CO_2/摩尔吸收剂为单位的不同溶剂中 CO_2 的负荷在表 2 中给出。

[0031] 由于 CO_2 的水合作用(反应 2)是限速的事实，叔胺 CO_2 吸收剂水溶液有相对低的传质速率。这个缺点可被催化剂减弱或消除，这也可被认为是作为“激活剂”的功能。仲胺是特别有优势的催化剂。空间排位不受阻碍的仲胺和伯胺迅速与 CO_2 反应形成氨基甲酸盐(反应 6)。伯胺的氨基甲酸盐趋向为相对稳定，而那些仲胺的氨基甲酸盐易于水解为碳酸氢根和质子化的胺，所以仲胺的氨基甲酸盐和胺的碳酸氢盐都共同存在于水溶液中：

$$R^1R^2NCO_2^- H_2N^+R^2R^1 + H_2O <=> R^1R^2NH_2^+ + HCO_3^- + R^1R^2NH \quad (7)$$

[0032] 如果叔胺也存在于溶液中，那么质子化的仲胺和叔胺两者相互平衡，得出催化 CO_2 的水合作用并形成叔胺碳酸氢盐的最终结果：

$$R^1R^2NH_2^+ + R^3R^4R^5N <=> R^1R^2NH + R^3R^4R^5NH^+ \quad (8)$$

[0033] 如之前所提到的，叔胺可有效地以 1:1，而不是如同伯胺和仲胺那样的情况以约 2:1 与 CO_2 反应。因此，通过使用至少一种叔胺和至少一种仲胺，叔胺反应速率低的缺点可被减弱或消除。本发明的另一个优点是仲胺迅速吸收 CO_2，从而将传质设备(mass transfer equipment)所需的量减至最低。应该理解，传质速率越快，吸收柱的尺寸越小，因此，所需的资本成本越低。

[0034] 因此，在另一个实施方案中，吸收剂还进一步包括至少一种仲胺。所述仲胺可以是至少一种哌嗪。

[0035] 在另一个实施方案中，所述的至少一种仲胺选自哌嗪、N-(2-羟基乙基)哌嗪和 N-(羟基丙基)哌嗪及其混合物。

[0036] 在另一个实施方案中，所述的至少一种仲胺选自哌嗪、N-(2-羟基乙基)哌嗪及其混合物。

[0037] 在另一个实施方案中，吸收剂包含 10-50 wt %的叔胺和 1-40 wt %的仲胺的水溶液。

[0038] 在另一个实施方案中，吸收剂包含10-50 wt %的叔胺、0-8 wt %的哌嗪、1-30 wt %的N-(2-羟基乙基)哌嗪仲胺，以及其余的包括水。

[0039] 本发明的另一个优点是吸收剂具有相对低的挥发度，从而减少进入已处理的气体和产生CO_2的CO_2吸收剂的损失。如果所使用的吸收剂是挥发性的，那么将倾向于随着已处理的供料气体(即离开吸附柱的已处理的气体)和产生CO_2(即离开气提柱的离去的气流)从CO_2收集俘获系统中流失。例如于60 °C，以重量计30 %的MEA水溶液具有约0.2 mm Hg的MEA蒸汽压。这意味着于60 °C，为去除CO_2，用30 %重量的MEA水溶液处理的气体，在已处理的气体中含有约260 ppmv的MEA。为了防止这样的吸收剂的损失和散发到环境中去，在将已处理的气体送进烟道之前必须采用水洗步骤。这需要增加资本成本在涤气单元上和在鼓风动力上的额外的运行成本以克服通过水洗工序的额外的压力损失。相似地，在再生塔生成的气态CO_2副产物将也被MEA污染，除非在富含胺供料点的上面的再生柱存在回流精馏工序。按照本发明所使用的叔胺CO_2吸收剂具有非常低的挥发性，所以不需要从已处理的气体或CO_2副产物中去除溶剂蒸汽。表3列出了典型化合物的蒸汽压。优选地，作为纯化合物的叔胺吸收剂于120 °C的蒸汽压小于约5 mm Hg、更优选小于约1 mm Hg、最优选小于约0.5 mm Hg。

[0040] 如果吸收剂(例如像哌嗪那样的仲胺)的全部或部分蒸汽压相对高，则在过程中有明显的胺的损失或者环保条例需要减少从过程中释放的胺的量，于是该方法可进一步包括从吸收步骤处理贫CO_2的流以去除胺至某一水平，即是调节可排到大气中的胺的量，使从过程中释放的已处理的气流低于环保条例规定的水平。可通过水洗去除胺。这样可通过下述方法达到，在吸收塔中在贫胺进料点(the lean amine feed point)上增加短缺传质区(short mass transfer section)，并且从上面供水或可简单地为水冲洗的网垫消雾器(water

irrigated mesh pad mist eliminator)。水洗一般要求胺在120℃具有大于1 mm Hg的蒸汽压，这样，无论是从污染的观点还是从胺损失的观点看，释放到大气中的已处理的气体就不含不可接受的量的胺。因此，如在表3中所列，由于其蒸汽压，N,N'-二-(2-羟基乙基)哌嗪(DIHEP)、三乙醇胺(TEA)和磺酸是优选的吸收剂。类似的方法可用于防止进入CO_2产物流的损失或污染CO_2产物流。

[0041] 本发明的另一个优点是所使用的CO_2吸收剂对于化学降解和氧化较现有技术中的溶剂稳定。胺溶剂的降解一直是从烟道气中俘获CO_2的方法的主要问题。降解不仅引起涤气容量的损失和溶剂置换的需求，而且已降解的溶液还趋向变得更具腐蚀性，特别是对碳钢。降解可通过酸催化的降解、由吸收剂与CO_2反应引起的降解、由吸收剂与SO_2反应引起的降解和氧化降解的形式发生。不同的胺溶剂经历不同类型的降解反应。

[0042] 在水性系统中的酸催化反应，常意味着由氢离子催化，可对不同的吸收剂产生不同程度的影响。由酸性催化的反应的类型是乙醇脱水形成烯烃和胺氮的脱烷基化作用。已降解的胺溶液可含有包含其它官能团如双键的化合物、羰基化合物和易于被进一步的酸催化反应的氨基甲酸盐。在CO_2净化中，吸收剂的pH通常在碱性范围内。可是，强酸如硫酸或盐酸的进入或通过吸收剂的氧化形成的有机酸可提供足够的酸度，以便在高温下加速某些反应，如醇的脱水。在此处所述的吸收剂的应用导致降低这样的酸的浓度并因此在酸催化降解中的减少。

[0043] 伯胺和仲胺通过与CO_2反应形成氨基甲酸盐易于被降解，所述的氨基甲酸盐可进一步反应形成被取代的尿素、噁唑烷酮、咪唑啉酮和二胺以及聚胺偶连产物。有利的是，对于此种类型的化学降解，叔胺趋向于更稳定。伯胺和仲胺的氮原子是好的亲核剂，能够使它们与CO_2反应形成氨基甲酸盐和噁唑烷酮。这种亲核性的攻击趋向也将导致偶连两个胺分子在一起的较高分子量产物的形

成，例如，通过被伯胺或仲胺氮所亲核性置换的羟基。有利的是，叔胺氮原子几乎是不反应的，因为它们缺少在这个反应中是非常有效的离去基团的氢原子，也由于通常对于叔氮攻击有较高的位阻。在极端的条件下，CO_2可加速即使是叔胺的降解，可以相信，反应机制是由氢离子催化的普通的酸催化反应，所述氢离子由碳酸，而不是如在与涉及伯胺和仲胺的情况中作为反应剂的碳酸根或碳酸氢根离子的离子化产生。

[0044] 二氧化硫溶解于水中形成硫磺酸，一种相当强的酸。它将与碱性的CO_2吸收剂反应产生所谓的热稳定的盐(HSS)，后者不是蒸汽可再生(steam regenerable)的并且由此中和吸收剂。为此，现有技术的方法需要在烟道气被CO_2俘获处理之前，去除尽可能多的在燃烧含有化石燃料的硫磺时所产生的SO_2。另外，SO_2是一种酸，可与链烷醇胺的羟基反应生成为强酸的磺酸，并由此将形成热稳定的盐。所述磺酸还可在酸催化的脱水反应中通过进一步的消除反应生成烯烃。

[0045] 本发明的另一个优点是按照本发明所使用的某些叔胺是稳定的并且也可被用于去除烟道气中的SO_2。因此，由于与SO_2反应，用于不伴吸收剂降解的CO_2俘获的供料气体可含有SO_2。例如，供料气流可含有最高至500 ppmv，更优选最高至200 ppmv，且最优选最高至100 ppmv的SO_2。在这样的水平上，不需要为了防止吸收剂的过量降解而进行预处理步骤以降低SO_2的水平。同时，存在的SO_2可被用于限制或防止吸收剂的氧化降解。按照本发明的这个方面，足够的SO_2既可从上游的二氧化硫除去过程("$DeSO_x$"过程)中减除，也可加至供料气体到过程中或液体吸收剂以维持在CO_2吸收剂中足够的亚硫酸盐，有效地清除并与从供料气体吸收的分子氧反应，使得它难以获得将胺溶剂氧化。因此，用于CO_2去除而处理的供料气体可含有从0至1000 ppmv、优选从0至400 ppmv、最优选从0至200 ppmv的SO_2。

[0046] 按照本发明这个方面，这里提供了从供料气流中回收SO_2和CO_2的方法，包括:

[0047] (a) 在SO_2涤气环路中，用第一吸收剂流处理供料气流得到富含SO_2的流和贫SO_2(SO_2 lean)的流，随后处理此富含SO_2的流得到用于SO_2涤气环路中的第一再生的吸收剂流;

[0048] (b) 在CO_2涤气环路中，用第二吸收剂流处理贫SO_2的流，得到富含CO_2的流，随后处理此富含CO_2的流，得到用于CO_2涤气环路中的第二再生的吸收剂流；和

[0049] (c) 处理第一和第二再生的吸收剂流之一或两者的至少一部分，去除热稳定性盐

[0050] 其中在此每个涤气环路中使用的吸收剂包括至少一种叔胺和至少一种仲胺作为活化剂。

[0051] 在一个实施方案中，该方法进一步包括从N,N'-二-(2-羟基乙基)哌嗪、N,N'-二-(3-羟基丙基)哌嗪或其混合物中选择叔胺，以及从N-2-羟基乙基哌嗪、哌嗪、N-(羟基丙基)哌嗪或其混合物中选择仲胺作为活化剂。作为选择，或另外地，仅第一再生的吸收剂流被处理去除热稳定性盐，已处理的胺的排出流被送到CO_2去除环路中，从CO_2去除环路排出的蒸气被提供给SO_2去除环路。

[0052] 优选地，单一吸收剂系统用于净化SO_2和CO_2。吸收剂系统优选包括二胺，其以一种形式可净化SO_2和另一种形式可净化CO_2。优选的二胺是叔哌嗪和仲哌嗪(tertiary and secondary piperazines)的混合物，且具体是羟基乙基或羟基丙基哌嗪之一或两者的混合物。

[0053] 如果两条环路(即吸收和再生环路)为分开的、两者之间溶剂互不传递的，那么两个环路的溶剂可独立选择，并且对于SO_2俘获不需要活化剂。因此，吸收剂系统可为一种或多种叔胺。

[0054] 在另一个实施方案中，该方法进一步包括调节在SO_2涤气环路中供料气流的处理，如此则贫含贫SO_2的流具有这样的SO_2

的浓度以便维持亚硫酸盐在 CO_2 涤气环路中的浓度，该浓度足以基本上防止吸收剂被分子氧所氧化。

[0055] 在另一个实施方案中，该方法进一步包括在单一吸收柱中进行步骤(a)和(b)，其中烟囱隔盘(chimney tray)维持在两个涤气环路中溶剂的分开。

[0056] 在另一个实施方案中，该方法进一步包括为每个环路选择同样的胺。

[0057] 在另一个实施方案中，该方法进一步包括调节在 SO_2 涤气环路中供料气流的处理，如此则贫 SO_2 的流具有这样的 SO_2 的浓度以便维持亚硫酸盐在 CO_2 涤气环路中的浓度，该浓度足以基本上防止吸收剂被分子氧所氧化。

[0058] 依照本发明的这个方面的另一个实施方案，提供从供料气流中回收 SO_2 和 CO_2 的方法，包括:

[0059] (a) 使用 SO_2 吸收剂使供料气流经历 SO_2 去除步骤和回收贫 SO_2 的流和富含 SO_2 吸收剂流;

[0060] (b) 在第一温度，优选从 80 至 110 °C，使 SO_2 吸收剂再生，得到再生的 SO_2 吸收剂流和第一蒸汽流;

[0061] (c) 使用 CO_2 吸收剂使贫 SO_2 的流经历 CO_2 去除步骤和回收贫 CO_2 的流和富含 CO_2 的吸收剂流;

[0062] (d) 在第二温度，优选从 120 至 140 °C，使 CO_2 吸收剂再生，得到再生的 CO_2 吸收剂流和第二蒸汽流，

[0063] 其中第一温度低于第二温度，因此第二蒸汽流的至少一部分用于使 SO_2 吸收剂再生。

[0064] 在一个实施方案中，SO_2 吸收剂被产生于再沸器的蒸汽再生，并且第二蒸汽流的至少一部分用于提供热量给再沸器。

[0065] 在另一个实施方案中，第二蒸汽流被用于间接加热 SO_2 吸收剂再沸器并且随后返回到 CO_2 吸收剂的回流离析器(separator)。

[0066] 本发明的另一个优点是吸收剂的选择和氧化抑制剂对抗由供料气体中的 O_2 内容物的氧化使 CO_2 吸收剂化学品稳定。外加的氧化抑制剂允许在官能度上的重要性的标准诸如适当的 pK_a 的基础上选择胺吸收剂，使能源利用和化学稳定性最优化，以防止胺损失。此外，叔链烷醇胺抗氧化作用较伯胺或仲胺强，所以吸收剂将这些类型的缓冲化学品作为主要的成分使用。相对稳定的仲胺如哌嗪和/或 N-2-羟基乙基哌嗪的次要的性质被用于加速 CO_2 吸收的速率。存在氧气中的有机分子的氧化降解常常是自由基连锁反应的结果。降解的速率可被加入系统中的氧化抑制剂如自由基清除剂减低，后者通过捕获和使降解繁殖活性基团(radical species)失活减少每次连锁反应的长度。硫代硫酸盐是优选的自由基清除剂，它可以作为硫代硫酸钠被加入到系统中或它可通过硫化物(从例如或者 H_2S 或者 Na_2S)或元素硫与亚硫酸盐的反应在原位产生。在本方法的条件下，醇或链烷醇胺的羟基也是有效的自由基链终止剂(chain terminator)抗氧化剂。

[0067] 因此，在一个实施方案中，氧化抑制剂包括自由基清除剂。自由基清除剂可选自醇、链烷醇胺、硫代硫酸盐及其混合物，且优选选自包括至少一种酚胺抗氧化剂、至少一种芳胺抗氧化剂、硫代硫酸盐及其混合物。自由基清除剂优选硫代硫酸盐。作为选择，或者另外，氧化抑制剂可包括氧清除剂。氧清除剂可选自亚硫酸盐、亚硫酸氢盐及其混合物。

[0068] 在一个实施方案中，该方法进一步包括在吸收剂中维持足够的氧化抑制剂的浓度以防止或基本防止吸收剂被分子氧所氧化。所用的“基本防止”指的是将吸收剂的氧化损失限制在商业上合理的水平(例如为 CO_2 俘获的总胺负荷降解为无效物质(species ineffective)小于每月 5 %)。

[0069] 在特别优选的实施方案中，氧化抑制剂包含至少一种氧清除剂和至少一种自由基清除剂的混合物。已经确定的是，氧清除

剂如亚硫酸盐和自由基清除剂如硫代硫酸盐的组合产生最好的抗氧化保护。如果存在有足够的量，清除剂将与大部分的氧反应并且较少量不被清除的O_2通过有效地被自由基清除剂淬灭的自由基连锁反应进行氧化。

[0070] 按照本发明的另一个方面，螯合剂如胺或聚胺聚羧酸可任选被加到溶剂中以抑制金属离子催化的氧化。选择所述螯合剂经以使其与存在的一种或多种金属结合成为无催化活性的形式。

[0071] 按照本发明的另一个方面，该方法进一步包括使吸收剂经历离子交换步骤以去除多价金属离子，以减少金属离子所催化的对吸收剂的氧化作用。离子交换步骤的应用是优选加入螯合剂，因为任何螯合剂过量将会增加腐蚀。

[0072] 在任何前述的实施方案中，CO_2吸收剂的离子强度可被在溶液中持续高水平的胺或无机盐所加强。高离子强度水溶液降低O_2的溶解度，因此最大限度地减少其负面作用，这由氧在硫酸钠水溶液中的溶解度作出说明。于 37 °C，在氧分压为 1 个大气压时，O_2在水中的溶解度约为每升 35 毫克，在 1.5 摩尔 Na_2SO_4 溶液中，溶解度约为 10.5 mg/l (数据源自"Handbook of Chemistry and Physics"，第 71 版，CRC 出版社)。总盐浓度因而优选维持在约 0.1 摩尔/升至最高达约溶解高限之间。吸收剂可在溶液中并且该方法进一步包括提高在溶液中的吸收剂或盐的浓度以降低O_2在溶液中的溶解度。盐可由加入苛性碱去中和 HSS 生成以及通过加入苛性碱释放用于净化的胺。例如当用苛性碱中和亚硫酸胺盐时可生成亚硫酸钠，然后在所述亚硫酸盐清除氧时将被氧化为硫酸钠。

[0073] 在 HSS 水平高于 0 时，使用某些胺反应对于能源消耗和高纯度的已处理气体是有利的。从而，在任何前述的实施方案中，该方法可进一步包括从CO_2吸收剂中去除热稳定胺盐，优选该方法进一步包括处理CO_2吸收剂，以仅仅去除一部分的热稳定胺盐，如通过处理仅一部分的再生的吸收剂以去除热稳定盐。这样，一些热

稳定盐将被留在吸收柱中所用的再生吸收剂中。因此，HSS 去除方法提供在 HSS 中是低的已处理的胺，因而适合于基本需要游离碱胺或二胺的 CO_2 去除之责，除了优选少量的 HSS(如每摩尔胺从约 0.001 至约 0.25 当量的胺 HSS 等价物)以改善该操作。作为总体胺的一部分，优选的胺 HSS 的等价物依在使用的胺和 CO_2 俘获的操作条件而定。

[0074] 按照本发明，也提供同时俘获 CO_2、SO_2 和 NO_x(如在相同的吸收柱中序贯进行)的组合物和方法。因此，在任何前述的实施方案中，供料气流可进一步包含 NO_x 且所述方法可进一步包括处理供料气流以去除至少一部分的 NO_x。

[0075] 在一个这样的实施方案中，所述方法进一步包括提供反应剂以与 NO_x 反应生成包括分子氮、磺酸氨化学品和硫酸根和/或连二硫酸根离子的反应产物，处理富含 CO_2 的流以去除硫酸根和/或连二硫酸根离子以及使反应剂再生和调节再生的吸收剂的 pH 从约 7 至约 9.5。所述反应剂可选自金属螯合物、亚硫酸盐及其混合物。金属螯合物可选自氮三乙酸铁、乙二胺四乙酸铁、二乙三胺五乙酸铁及其混合物。

[0076] 在另一个这样的实施方案中，提供从含有摩尔比率＜5 倍于 NO_x 含量的 SO_2 的气流中去除 CO_2 和 NO_x 的方法，包括用包含至少一种具有对氨基官能团的 pK_a 从约 6.5 至约 9 的叔胺吸收剂的再生吸收剂处理供料气流，得到富含 CO_2 的流，随后处理此富含 CO_2 的流得到再生的吸收剂，其中的改进包括氧化抑制剂或抑制剂的组合，并且进一步包括提供金属螯合物和亚硫酸盐和/或其它反应剂以及与 NO_x 反应，生成包括分子氮、磺化氨(sulfonated ammonia)化学品和硫酸根和/或连二硫酸根离子的反应产物的还原剂，处理富含 CO_2 的流以去除包括硫酸根和/或连二硫酸根离子的热稳定性盐以及调节再生吸收剂的 pH 从约 7 至约 9.5。

[0077] 优选再生的吸收剂包含大于 0.5 wt.%，更优选大于 1 wt.%，最优选大于 2 %的亚硫酸盐。优选再生吸收剂包括大于 0.05 wt.%，更优选大于 0.5 wt.%，最优选大于 1 wt.%的硫代硫酸盐。优选再生吸收剂包含大于 0.005、更优选大于 0.05、最优选大于 0.1 摩尔的 FeEDTA。优选再生吸收剂具有的 pH 在 6-9.5 范围内，更优选在 7-9.5 范围内。优选地，金属螯合物和亚硫酸盐和/或其它反应剂和还原剂的最大浓度各自等于它们在 20 °C 时的溶解限度。

附图说明

[0078] 依据下述优选的本发明的实施方案，可更加充分地和完全地理解本发明的这些和其它的优点，其中：

[0079] 图 1 是依据本发明的第一实施方案从供料气流中俘获 CO_2 方法的示意图；

[0080] 图 2 是依据本发明的第二实施方案，在连续的步骤中用一种缓冲剂俘获 CO_2 和 SO_2(任选加上 NO_x)的方法的示意图；以及

[0081] 图 3 是序贯地去除 SO_2 和 CO_2 的示意图，显示使用从 CO_2 再生中的蒸气提供用于 SO_2 再生的热量。

具体实施方案

[0082] 依据本发明的俘获 CO_2 的方法的一种实施方案的工艺流程图示于图 1。参考图 1，含二氧化碳的供料气流 1 经处理得到富含 CO_2 的流 8，供料气流 1 可以是任何含有 CO_2 的水平必需在气体释放到大气之前要处理去除 CO_2 的气流，并且优选废气流，诸如烟道气流、窑气、反射炉气、液态催化裂化装置(FCC)催化剂再生器尾气等。

[0083] 以任何的在此叙述的、优选那些列于表 1 的一种或多种的 CO_2 吸收剂接触供料气流 1 制备富含 CO_2 的流 8。如在图 1 中所示，供料气流 1 流进气-液接触装置 2，在那里供料气流 1 与贫吸收

剂的流 7 发生密切接触。装置 2 可以是任何气-液接触器或本领域已知的吸收塔如喷雾或填充塔。图 1 图解说明了填充塔，其中气体液体接触通过在柱中的适合的随机的或有结构的填料 3 促进。CO_2 被吸收入贫吸收剂 7 中，生成富含 CO_2 的吸收剂，其作为富含 CO_2 的流 8 从装置 2 排出。

[0084] 已经耗竭 CO_2 的供料气流 1 任选用水洗涤(水流 6)，如在另一个填充区 4 中，以去除可能喷溅或挥发入已处理的通过装置 2 向上行进的气流的吸收剂。水流 6 可能是冷凝液流 33 的一部分或它可能是引入该过程的补充的水。在整个过程中水的平衡可通过例如经由水流 6 加水，或如引导流 33 的一部分消耗，从过程中撤去水来维持。然后气体作为已处理的供料气流 5 离开装置 2 或者排放进入大气或者用于进一步处理或应用。

[0085] 为了使能量守恒，热流可用于预先加热随后将填进加工设备的较冷的流。例如，如在图 1 中所示，富含 CO_2 的流 8 流经交叉的热交换器 9，在那里被流 34 (再循环吸收 CO_2 的热的贫胺流)间接加热，然后作为流 10 被引导进入再生塔 20。

[0086] 然后在装置 2 中在高于吸收温度的温度下处理富含 CO_2 的流 8 以再生吸收剂。在此阶段，在向下移动的吸收剂中的 CO_2 被向上移动的洗提气体或气流带走生成富含 CO_2 的产物气流 28 和再生的吸收剂(贫吸收剂流 22)。惰性气体气提也可在塔 20 中实施，用于从富含 CO_2 的流中气提 CO_2。可用本领域已知的任何方法加热吸收剂。优选地，用蒸气，如在蒸气气提塔 20 中，但也可使用诸如热气、热转移液体和直接燃烧的其它热源再加热吸收剂。

[0087] 塔 20 可为或者填充式(packed)或者隔盘式(trayed)设计。在富含溶剂供料水平(流 10)之下的具有填料区 21 的填充塔示于图 1 中。富含的溶剂在其在塔中向下流动时被气提 CO_2 并且进入再沸器 23。再沸器可用本领域已知的任何方法加热。再沸器 23 优选由气流 24 (可以是蒸气和可从任何来源获得)通过如产生可再循环产生额外

的蒸汽或用于工厂其它地方的蒸气冷凝液流25的热传递管束间接加热。在再沸器23中水性溶剂(吸收剂)的沸腾产生气流26的流动进入再生塔20。气流通过柱上升，加热向下流动的溶剂并从溶剂中向上带走发生的CO_2。蒸气和CO_2的混合物以气流28从塔中排出。

[0088] 优选处理气流28，以去除其中所含有的多余的水蒸汽。水蒸汽优选采取冷凝的办法(如用冷却的液体冷却的方法)去除。如在图1中所示，冷却水流30从冷凝器29的顶部进入，引起气流28中的大部分蒸气冷凝，产生2相混合物，流向冷凝物蓄积器31。水饱和的CO_2气相作为备用的产物气流32离开。作为流33的冷凝水流回到塔20，在那里它通过任选的填料区27向下流动。流33的冷凝物用于洗涤在它们作为气流28离开塔20之前从水蒸汽中挥发的吸收剂。这有助于减少含有气态CO_2气流32的吸收剂化学品的损失。可以理解，可采用另外的处理步骤，以进一步限制吸收剂从该过程中的损失。

[0089] 优选地，热的贫胺流34被用于预热富含CO_2的流8。然而，可以理解，流8可用其它的方法(如采用将其通过再沸器23的办法或在塔20的入口处加热流8或者这两者的任何组合)加热。如在图1中所示，贫胺作为流22离开再生塔20并且进入再沸器23。然后溶剂以热的贫吸附剂流34通过挡流坝(weir)溢出，离开再沸器23，流过交叉的热交换器9以预热流8。贫的溶剂作为较冷的贫吸收剂流11，可任选进一步由贫的溶剂修饰的冷却器(trim cooler)(未显示)冷却，离开热交换器9。

[0090] 从流11流出的冲流13进入热稳定性盐(HSS)去除单元12和在HSS中还原的溶剂的气流14，再加入流11以形成流7(被引导入塔2的贫吸收剂流)。HSS去除可由任何本领域已知的方法诸如电渗析或离子交换进行。流7进入吸收塔2，以从供料气流1俘获CO_2。

[0091] 该过程可在任何方便的压力下在吸收器 2 中进行。如果供料气流 1 是从通常在近似大气压下运转的锅炉出来的烟道气，则塔 2 可在供料气流 1 约为大气压或稍低于此压力下运转，以致促成供料气体 1 流入塔 2。再生塔 20 经常在稍高于大气压的压力下运转，一般不超过 3 巴绝对值。在再生器中由于在大气压之上能够达到较高的温度，有助于尽可能多地气提 CO_2。此外，副产物 CO_2 将处于较高的压力下，有助于它在没有风扇或压缩机的帮助下流向下游单位。

[0092] 吸收剂溶液优选包含水、至少一种叔链烷醇胺(10-50 wt %、更优选 20-45 wt %、最优选 25-40 wt %)、至少一种仲胺(1-40 wt %、更优选 3-35 wt %、最优选 10-30 wt %)、至少一种氧清除剂(0.1-10 wt %)和任选惰性盐(0-10 wt %)如由亚硫酸盐和硫代硫酸盐氧化而生成的硫酸盐。除非另有规定，所有重量百分率是基于吸收剂溶液的总重量计算的。叔胺优选选自甲基二乙醇胺、三乙醇胺、N,N'-二-(2-羟基乙基)哌嗪及其混合物。仲胺优选为哌嗪(0-8 wt %、更优选 1-8 wt %、最优选 3-6 wt %)和 N-(2-羟基乙基)哌嗪(1-30 wt %、更优选 2-25 wt %、最优选 5-25 wt %)的混合物。氧清除剂优选包括自由基清除剂，优选硫代硫酸盐(优选 0.1-3 wt %硫代硫酸盐，$S_2O_3^=$)和氧清除剂，优选亚硫酸盐(0.1-5 wt %亚硫酸盐)。

[0093] 按照本发明的另一个实施方案，所述方法用于使用同样的吸收剂从供料气体中既去除 SO_x 又去除 CO_2。在已知的方法中，如果在供给基于可逆的 CO_2 俘获过程的胺缓冲剂的供料气体中存在 SO_2，则必须在预处理步骤时去除它，以避免中和作为热稳定的亚硫酸盐的 CO_2 吸收剂。由于 CO_2 较 SO_2 而言是非常弱的酸，在俘获 CO_2 时比俘获 SO_2 时必须使用更强的碱。这样必定使得 CO_2 俘获胺的 SO_2 盐如此稳定，以致 SO_2 的蒸气气提再生实际上是无效的，并且因此使得蒸气可再生的同时俘获 SO_2 和 CO_2 为根本不可实现的。所以通常地，在已知的方法中，SO_2 去除在接触 CO_2 吸收剂的上游，使用

本领域已知的一种方法诸如苛性碱洗涤、石灰石洗涤或可再生的 SO_2 洗涤进行。运行两个分开的并且是不同的过程增加 CO_2 俘获的成本并使得存在更加复杂。

[0094] 令人惊讶地，我们已经发现使用两个分开的步骤，用在此文公开的缓冲剂胺能够完成可再生的去除 SO_2 和 CO_2。这个结果是通过使用适合的二胺吸收剂在两种不同的溶液条件下达到。如在美国专利 5,019,361 中所述(其公开通过引用结合于本文中)，采用热稳定性盐形式的较强的胺，即作为所谓的“半盐”起作用，可完成 SO_2 的去除。对于 SO_2 吸收，则在 pH 范围约 3-6 时，较弱的胺是有效的缓冲剂。由于 CO_2 比 SO_2 具更弱的酸性，CO_2 俘获用 pH 范围在约 6-9 的缓冲剂进行。使用在此范围内选择的具有较强的 pK_a 的同样的游离碱形式的二胺，允许有效的蒸气可再生的 CO_2 俘获。

[0095] 本实施方案的优点如下：

(a) 两个吸收步骤可在一个容器内进行，经由如烟囱隔盘分离，因为同样类型的气-液接触对两者都适合。

(b) 需要储存仅仅仅一种吸收剂化学品。

(c) 由于不太紧迫的去除需求，节约资本和运作成本，在 SO_2 去除环路的 SO_2 吸收不必完成。由于高 pH，在接触 CO_2 环路吸收剂的气体中的任何 SO_2 将被完全俘获并作为热稳定性盐将存留在溶剂中，即它将不会污染副产物 CO_2。

(d) 由于 SO_2 和可能其它强酸的进入，CO_2 俘获环路的热稳定性盐的控制通过将含有 HSS 的吸收剂从 CO_2 环路流入到 SO_2 环路而便宜地进行，并用游离碱吸收剂从 SO_2 环路 HSS 去除单元置换。

[0096] 如在设备的简图的图 2 中的示例说明，所述过程可如下进行。含有 SO_2 和 CO_2 两者的供料气流 50，进入任选的为由泵 52 供应的水的喷雾所饱和的预涤气器 51，并且由此被冷却至，例如其绝热饱和温度。水的喷雾也去除至少一些微粒物质和从供料气体中来的诸如盐酸和硫酸的强酸。预处理的气体从预涤气器 51，通过用

于防止富含 SO_2 的流 60 流进预涤气器 51 的烟囱隔盘 53 流入塔 54 的 SO_2 去除区。任选地，如果所述气体不是太热和/或太脏，如果需要，伴随在填充塔区 55 中的 SO_2 去除也可同时进行冷却和水饱和。

[0097] 任选预处理的所述气体，在 SO_2 涤气环路中用第一吸收剂流处理，得到富含 SO_2 的流 60 和贫 SO_2 的流。如在图 2 中的示例说明，任选预处理的气流流经例如烟囱隔盘 53 进入具有填充塔区 55 的塔中的 SO_2 去除环路，在那里气体逆向流至贫二胺吸收剂流 76，其中的二胺吸收剂是以所谓的“半盐”形式存在的，如在美国专利 5,019,361 中所述。优选地，在供料气体中的 SO_2 的大部分被去除并在富含 SO_2 的溶剂流 60 中离开塔。富含 SO_2 的流 60 经处理得到用于 SO_2 涤气环路(即填充塔区 55)的第一再生的吸收剂流 61。富含 SO_2 的流 60 可用本领域已知的方法如蒸气气提再生。如在图 2 中所示，再生塔 68 行使着像图 1 中再生塔 21 的功能并且生成贫半盐胺溶液 61 的流和副产物 SO_2 的气流 64。外围设备，再沸器、顶部冷凝器和回流管没有显示在图 2 中，但是优选如在图 1 中所示排列。

[0098] 优选地，第一再生的吸收剂流 61 经处理去除热稳定性盐。优选仅一部分的第一再生吸收剂流 61 经用返回到填充塔区 55 的残余物如此处理以吸收更多的 SO_2。被去除的热稳定性盐的量经选择以便防止于吸收剂中盐的不需要的集结。因此，HSS 去除过程是，在气流 67 中已纯化的吸收剂适合于 CO_2 俘获，其意指在气流 67 中的总盐水平优选少于 0.5，更优选少于 0.25，最优选少于 0.15 当量的酸等价物/每摩尔二胺。

[0099] 在图 2 的优选的实施方案中，将一部分的贫半盐二胺溶液流 61 当作供料流 63 用于去除在热稳定性盐(HSS)去除单元 65 的无蒸汽可再生的酸阴离子，如硫酸根和盐酸根。已去除的阴离子在流出的流 66 中离去。可应用在本领域中已知的任何适合于去除 HSS 的方法如电渗析、离子交换等。已纯化的吸收剂流 67，除了如气流

69 所显示的部分之外，再参加第一再生的吸收剂流 61 的平衡中以生成再循环流 62。

[00100] 如在图 2 中所示，两种吸收环路相继地在供料气流 50 上传导。伴随着交叉流动这两种环路分别运行以调节 HSS 含量再循环吸收剂流 76 和 77。因而气流 69 被加入到贫 CO_2 吸收剂流 72 以平衡作为气流 75 的从 CO_2 去除环路至 SO_2 去除环路的吸收剂流动。与气流 75 比较，气流 69 流速和其总 HSS 容量经选择以便平衡在 CO_2 吸收剂中 HSS 的形成，主要是由于收集在 SO_2 去除环路中未被去除的 SO_2。可以理解，如果 HSS 去除单元 65 定位于，例如 SO_2 去除环路，流动路径将不同。如果这两条环路每条具有 HSS 去除单元 65，那么每条环路将独立运行(即没有吸收剂的在两条环路之间的交叉流动)。

[00101] 在填充塔区 55 中，用于 SO_2 去除的气体的处理导致贫 SO_2 的流的生成。贫 CO_2 的流然后在 CO_2 涤气环路中经用第二吸收剂流 77 处理，得到富含 CO_2 的流 70。随后富含 CO_2 的流 70 经处理得到用于 CO_2 涤气环路中的第二再生的吸收剂流 72。CO_2 涤气环路可在与 SO_2 涤气环路不同的塔中运行。按照在图 2 中示例说明的本发明的优选的实施方案，CO_2 涤气环路是在与 SO_2 涤气环路相同的塔中运行。按照这个实施方案，在填充塔区 55 中的用于 SO_2 去除所处理的气体然后流经例如烟囱隔盘 57，并在填充区 56 中被 CO_2 吸收剂流 77 逆流洗涤。富含 CO_2 的吸收剂流 70 流至再生器，例如再生塔 71，其优选等同于示于图 1 中的再生塔 20 的设计。从塔 71 排出的 CO_2 产物流可以经处理，例如通过回流积聚器(未显示)，以除去过量的吸收剂或水，生成 CO_2 产物流 73 和流进吸收塔的贫 CO_2 吸收剂流 72，其与气流 69 合并，作为流 77。

[00102] 已处理的供料气流 50 (现在减低了 SO_2 和 CO_2 的含量)作为气流 58 流出吸收塔 54，以进一步处理、使用或排至大气中。因为它为了去除 SO_2 被涤气两次，气流 58 的 SO_2 含量一般将是非常低

的，由于吸收剂 77 是在如此高的 pH 值以致有非常强的能力和对 SO_2 非常强的亲和力，在填充区 56 中的涤气特别有效。CO_2 去除的程度依该过程的运行参数而定，所述参数例如贫胺流 77 的贫瘠程度(CO_2 含量)、吸收剂 77 对于 CO_2 的液体次要物质(side mass)传递系数、在流 77 中流动的吸收剂摩尔数与在被涤气中的 CO_2 的摩尔数的比率、CO_2 去除时的温度和压力以及在填充区 56 中的气-液接触效力和时间。在某些情况下，例如为了应用如增强油回收或分离以减低温室气体散发，从化石燃料燃烧的烟道气俘获 CO_2，CO_2 去除的程度不必很高。

[00103] 适用于本实施方案的优选的吸收剂是在 CO_2 俘获环路中用作叔胺的 N,N'-二-(2-羟基乙基)哌嗪(DIHEP)，以及用作仲胺物质传递催化剂的 N-2-羟基乙基哌嗪(HEP)和/或哌嗪。

[00104] 在 CO_2 和 SO_2 俘获环路中的水的含量不必是相同的。在 CO_2 俘获环路中的溶剂组合和操作条件一般将和如前所述的图 1 的 CO_2 单独俘获所述的相似。如果将烟道气供给该过程中，则用于 SO_2 去除环路的运行条件优选吸收器的压力约为大气压且温度约为 50-70 °C。富含 SO_2 的流的再生优选在接近大气压下进行，且优选最大温度约为 110 °C。吸收剂优选以“半盐”的形式使用，即以相当于约每摩尔二胺约 0.9 当量酸的热稳定性盐使用。

[00105] 按照本发明的另一个实施方案，所述方法用于从低 SO_2 含量的供料气体中使用相同的吸收剂去除 SO_x、CO_2 和 NO_x。目前使用的胺 CO_2 俘获方法一般需要在 CO_2 去除步骤之前去除二氧化硫以避免 SO_2 中和 CO_2 吸收剂的吸收能力，SO_2 为不能通过蒸汽再生(如气提)从吸收剂中去除的强酸。此外，还要从所述气流中去除任何氧化氮(氧化氮，NO 和二氧化氮，NO_2，统称为 NO_x)，常常是环保条例所需要的或必需的。NO_x 是对产生烟雾和引起负面健康效应起作用的空气致污剂。

[00106] 令人惊讶地发现，可同时去除 CO_2、SO_2 和 NO_x(即在一个或多个连续的涤气环路中，优选在同一个柱中，通过使用相同的吸收剂组合)。这是通过将 CO_2 的吸收剂和能够与 NO 反应形成铁亚硝酰基复合物(iron nitrosyl complex)的铁螯合剂结合的方法完成的，如在同时待审的美国专利申请号 10/211,514 中所述，其公开通过引用结合于本文中。

[00107] CO_2 的吸收剂可以是任何的具有对于氨基官能团的 pK_a 为从约 6.5 到约 9 的叔胺吸收剂，例如表 1 中的链烷醇胺。

[00108] 亚硝酰基与由 SO_2 的吸收入溶剂产生的亚硫酸盐反应，最终生成硫酸盐和连二硫酸盐以及作为得自俘获的 NO_x 和 SO_2 的终产物的分子氮。金属螯合剂可以是将生成这样的亚硝酰基的任何化合物。金属螯合剂优选选自氮三乙酸铁、乙二胺四乙酸铁、二乙三胺五乙酸铁及其混合物。

[00109] CO_2 被链烷醇胺缓冲剂俘获(吸收)，并用任何本领域中已知的方法，优选如在本文公开的、在再生塔中经蒸气气提再生，生成产物 CO_2 气流和再生的吸收剂。再生的流优选也经过处理去除硫酸根和/或连二硫酸根离子。再生吸收剂的 pH 优选被调节为从约 7 至约 9.5。

[00110] 任选地，所述吸收剂包括氧化抑制剂或抑制剂 (特别优选一种或多种氧清除剂和一种或多种自由基清除剂)和/或其它反应剂以及与 NO_x 反应生成包括分子氮、磺化氨化学品和硫酸根和/或连二硫酸根离子的反应产物的还原剂的组合。

[00111] 可用多种方法诸如不同类型的电渗析，或通过加入氢氧化钠、氢氧化钾或一些其它适合的碱，接着低温结晶和分离钠盐，从溶剂中清除硫酸盐和连二硫酸盐。可进行脱亚硝化和必需用于 NO_x 去除反应剂的再生的其它反应和所谓的 N、S 产物的转化可在以下装置之一中完成，或

[00112] (a) 在 CO_2 吸收剂的气提塔之前的蒸煮桶(digester tank)中；或

[00113] (b) 在塔和 CO_2 再生塔的再沸器中；或

[00114] (c) 在 CO_2 再生塔之后的蒸煮桶中。

[00115] 当已选择的 NO 吸收剂和运行条件以及溶剂浓度使产生的 CO_2 不希望被发生的 NO 和/或 N_2 污染时，任选(a)将是有吸引力的。如果副产物 CO_2 的污染不是实质性重要的和/或在 CO_2 再生过程中如果没有 NO 或 N_2 发生，那么作为选择的(b)将是最具吸引力的。如果再生反应太慢，以致在提高温度时需要另外的时间来完成反应，那么实施方案(c)可能是优选的选择。

[00116] SO_2 是用于 NO 吸收剂再生的反应剂。如果它的浓度不足够完全完成再生，则在再生步骤之前另外向 NO 负荷的溶剂中加入额外的 SO_2 或其它反应剂例如硫化氢，H_2S。如果在供料气体中 SO_2 过量存在，超过 $DeNO_x$ 反应的需要，可与再生反应产物一起作为钠盐从溶剂中去除。

[00117] 本发明的这个实施方案的方法的流程图几乎与图 1 相同，在这种情况下，NO 去除试剂再生反应在 CO_2 再生塔中和在再沸器中进行完全。用于本实施方案的溶剂组合包含水性的 CO_2 吸收剂和能够俘获 NO 的金属螯合剂。在吸收剂塔 2，SO_2、CO_2 和 NO_x 被溶剂 7 从供料气流 1 中吸收。然后富含的溶剂被导入再生塔，在那里从 CO_2 溶剂中蒸气气提去除 CO_2。与此同时，在塔 20 和再沸器 23 中的升高的温度引起 NO 吸收剂的再生反应继续，消耗溶剂中的亚硫酸盐含量以及产生分子氮和硫酸根和连二硫酸根阴离子。在热稳定性盐去除单元 12，包括亚硫酸根的强酸阴离子被去除，使溶剂链烷醇胺恢复至游离碱的形式。形成适合于在 HSS 去除单元或通过结晶被去除的盐的氢氧化钠或其它适合的碱，可在过程中的任何方便的或有利的点(例如流 8 或流 7)被加到溶剂中。

[00118] 可能存在于供料气流 1 中的二氧化氮(NO_2)容易地被碱性溶液吸收。在溶液中，似乎反应生成氮，可能是通过使由 N、S 产品水解生成的氨基磺酸亚硝化，生成伯胺 N-亚硝基化合物，其分解为分子氮。

[00119] 热稳定去除单元 12 可通过任何适合的办法例如电渗析、离子交换或低温结晶进行。在后来，将苛性碱或其它适合的碱加进溶剂中，如果使用强碱钠，胺热稳定性盐可转化为钠盐，并释放出作为游离碱的胺。硫酸钠和连二硫酸钠优选从溶液中沉淀出来。然后溶剂再返回适于 CO_2、SO_2 和 NO_x 俘获的活性形式。

[00120] 适于本实施方案中的溶剂组合与用于 CO_2 去除的相似，仅增加能够俘获 NO_x 的铁螯合剂。应该理解的是可加入金属螯合剂处理含 CO_2 和 NO_x 以及不含，或基本上不含 SO_2 的供料气体。

[00121] 如果供料气流含有超过 $DeNO_x$ 再生反应(例如金属螯合剂的脱亚硝化和任何氧化的 $Fe^{III}EDTA$ 还原为 $Fe^{II}EDTA$)所需的大过量的 SO_2，可首先采取任何本领域已知的方法，处理供料气流以去除过量的 SO_2(即在与吸收剂接触的上游降低 SO_2 的浓度至足够等于或低于用于随后的 $DeNO_x$ 反应所必须提供的试剂需要的水平)，然后应用在本文描述的 SO_x、NO_x 和 CO_2 去除方法，以去除 SO_x、NO_x 和 CO_2。为进行 $DeNO_x$ 再生反应所必需 SO_2 的量，通过调节上游过程中的 SO_2 俘获的效率，可被允许残留于用于 SO_2 去除的被处理的气体中。作为备选，基本上所有的 SO_2 可在第一步骤中去除，并且 $DeNO_x$ 反应的试剂需求由加入适合的化学品到 NO_x 和 CO_2 去除环路中提供。

[00122] CO_2 吸收剂的挑选对该俘获过程的操作的总能源消耗具有很大的影响。一旦作出选择，为该方法设计的工程选项可进一步充分地影响能源消耗。许多节能设计在以前的专业文献中有描述:

[00123] (1) 使用分流吸收器，供给在顶部通过正常蒸气气提所产生的贫吸收剂和沿着吸收器向下分开供应由低压、稍微升高的富溶剂溢料(flash)的温度产生的半贫吸收剂(semi-lean)。

[00124] (2) 如由 Kohl 和 Nielsen 在"Gas Purification", A. Kohl 和 R. Nielsen, 编辑, 第五版, (1997), Gulf 出版公司, 第 59 页中所描述的，使用分流吸收器和再生器。

[00125] (3) 在较高压力并在此温度下气提，因为在富溶剂上的 CO_2 的蒸气压趋向于比水的蒸汽压升高快。

[00126] (4) 使用多效气提器构造，其中在一个效应器的顶上的蒸气被用于提供热量给另一个效应器在较低压力，即温度下运行。

[00127] (5) 使用机械的蒸汽再压缩以提高从吸收器流出的气流/CO_2 蒸气流的温度，然后使热蒸气流经再沸器管道以引起再沸器中的溶剂沸腾。气流被热传递器部分冷凝。两相混合物在热交换器中进一步冷却以冷凝更多蒸气。冷凝水在回流储液器导管中分开并回到再生柱，优选在供料盘，以帮助维持溶剂中的水平衡。

[00128] 按照本发明的另一方面，当实施蒸气可再生的 SO_2 去除、接着实施蒸气可再生的 CO_2 俘获时，增加能源效率的新方法是可能的。这里存在为了节能而使两种溶剂蒸气可再生步骤进行热量整合的可能。由于 SO_2 趋向在较高的温度下进行不相称(disproportionation)的反应，SO_2 溶剂的再生压力和温度分别被限制为最高约 50 kPa 和 110 °C ：

$$3\ SO_2 + 2\ H_2O \Rightarrow 2\ H_2SO_4 + S \qquad (9)$$

[00129] CO_2 的再生不受类似的约束，所以在较高的温度下 CO_2 溶剂可被再生。这将使得来自 CO_2 再生的较热的顶部蒸汽作为在 SO_2 再生中产生起气提蒸气的热源的应用成为可能。产生的冷凝物然后反转回流入 CO_2 柱。图 3 显示了 SO_2 和 CO_2 再生步骤的节能偶联。含有 SO_2 和 CO_2 的供料气体进入涤气塔，并在气-液接触区 101 中通

过与蒸汽可再生的 SO_2 吸收溶液 102 逆流接触，首先降低 SO_2 浓度，生成富含 SO_2 溶剂 103。

[00130] 然后供料气体逆向流经气-液接触区 106 至蒸气可再生的 CO_2 溶剂 108，生成供给蒸气再生塔 112 的富含 CO_2 溶剂 109，所有以图 1 中阐述的实施方案类似的方式进行。

[00131] 蒸气和 CO_2 蒸气作为气流 114 从塔 112 顶部排出流向产生用于 SO_2 再生塔 104 的蒸气的筒体和管道(shell-and-tube)再沸器 105 的管侧面。然后蒸汽和气流 114 的冷凝蒸气流经任选的冷凝器 118 进入气-液分离器 119。气态产物 CO_2 作为气流 122 从分离器 119 流出以及蒸气冷凝物以流 123 的形式任选返回塔 112 中，以维持在 CO_2 吸收剂中水的平衡。

[00132] 塔 112 在高于塔 104 的压力下，例如在最高达 80 磅/平方英寸(psia)(约 300 °F)的压力，更优选最高达 65 磅/平方英寸(约 280 °F)的压力，最优选最高达 60 磅/平方英寸(约 275 °F)的压力下运行。这引起塔的运行温度和在顶上的气流 114 变得比塔 104 的运行温度(即沸腾温度)更热。塔 104 在最高达 40 磅/平方英寸(约 240 °F)的压力，更优选最高达 35 磅/平方英寸(约 230 °F)的压力，最优选最高达 30 磅/平方英寸(约 214 °F)的压力下运行。因此，气流 114 能够传递热至在再沸器 105 的 SO_2 溶剂，引起沸腾和用于再生溶剂 103 的蒸气的产生。如果气流 114 不能为完成溶剂 103 的再生提供足够的热量，可由额外的气流螺旋管供应来自锅炉的蒸汽，以提供额外的热量。

实施例

[00133] 实施例 1. 胺溶液溶解 CO_2 的能力的试验由喷射 2 摩尔的胺的水溶液与纯 CO_2，使之通过多孔玻璃分散器进行。胺样品维持在恒温(或者 25 °C 或者 50 °C)下直至样品的重量保持恒重。CO_2 的浓度以每摩尔胺的 CO_2 摩尔数计算。数据示于表 2 中。

[00134] 实施例 2. 使用通过从气缸中来的单一纯气体的混合物质流控制的气流得到的合成的气体混合物，在实验室规模的仪器(laboratory scale pilot apparatus)中进行吸收剂试验。试验仪器由 1 英寸外径的含有 12 英寸金属丝网鞍基底(saddles)的玻璃吸收塔组成。用变速计量泵将试验吸收剂泵入吸收塔。吸收剂在塔底被收集在浸入装有自动调温器的设定在 60 °C 的水浴中的长颈瓶中。底池液体水平通过另一个变速计量泵控制，其将富溶剂(rich solvent)泵至顶部的 5 层筛板再生塔中。再生塔的底池浸入另一个装有自动调温器的设定在约 130 °C 的水浴中，然后提供气提蒸气。安装在顶部的冷凝器将在顶部 CO_2 气流和蒸汽中的大部分水蒸汽冷凝，并将水返回到再生塔，以维持溶剂中的水平衡。结果在表 4 中给出。

[00135] 实施例 3. 实施例 2 的仪器用于试验同时去除 CO_2 和一氧化氮，NO。吸收剂液体是 3 摩尔的三乙醇胺溶液、0.05 摩尔的 FeEDTA 溶液和含有 2 %亚硫酸钠，及平衡量的水。每分钟 1.9 升的供料气流含 9 %体积 CO_2 和 360 ppmv 的 NO，及平衡量的氮。用非分散的红外气体分析器进行 NO 的分析，用 Gastec 检测管测定 CO_2。使用 15 ml/分钟的吸收剂流速。吸收塔底部自动调温至 60 °C 且再生塔底部池保持在约 100 °C。吸收器压力与环境相等。试验进行 5 个小时。在期间 NO 和 CO_2 去除基本上保留稳定，最后，出口的 NO 浓度是 17 ppmv，去除 95 %。出口的 CO_2 是 5 %，去除 44 %。

表 1. 用于 CO_2 俘获的叔胺

化合物	分子量	pK_a
N-甲基二乙醇胺(MDEA)	119d	8.5
N,N'-二-(2-羟基乙基)哌嗪(DIHEP)	172	7.7
N,N'-二-(3-羟基丙基)哌嗪	202	8.2[1]
N,N,N',N'-四-(2-羟基乙基)-1,6-己二胺	294	8.0
N,N,N',N'-四-(2-羟基丙基)-1,6-己二胺	322	8.5[1]

4-(2-羟基乙基)-1 -哌嗪乙磺酸	238	7.5
4-(2-羟基乙基)-1-哌嗪丙磺酸	252	8.0
4-(2-羟基乙基)-1-哌嗪丁磺酸	266	8.3
4-(2-羟基乙基)哌嗪-1-(2-羟基丙磺酸)	268	7.8
1,4-哌嗪二(乙磺酸)	302	6.8
三乙醇胺	149	7.8

注释：1. 指从结构-性质相关估算的值。

表 2. 用于 CO_2 俘获的低能量缓冲剂的实例

缓冲剂	**CO_2 负荷[1], mol/mol**	
	25℃	50℃
95% N-甲基二乙醇胺 + 5%哌嗪		0.7
92% N,N'-二-(2-羟基乙基)哌嗪 + 5% N-(2-羟基乙基)哌嗪	0.75	0.55
92% wt. N,N'-二-(3-羟基丙基)哌嗪 + 5% wt. N-(3-羟基丙基)哌嗪		
N,N,N',N'-四(2-羟基乙基)-1,6-己二胺		
N,N,N',N'-四(2-羟基丙基)-1,6-己二胺		
4-(2-羟基乙基)-1-哌嗪乙磺酸	0.5	0.4
1-哌嗪乙磺酸		
4-(2-羟基乙基)-1-哌嗪丙磺酸		
4-(2-羟基乙基)-1-哌嗪丁磺酸		
4-(2-羟基乙基)哌嗪-1-(2-羟基丙磺酸)		
1,4-哌嗪二(乙磺酸)		
三乙醇胺	0.40[4]	

注释 2. 负荷摩尔 CO_2/吸收剂的摩尔数，在指定的温度以纯 CO_2 饱和；如 2 摩尔溶液在水中试验。

3. 无水的缓冲试剂的水蒸气压力。

4. 负荷 5M TEA (68 % wt)。在 32% wt.，负荷约为 0.65 m/m。

表 3. 纯胺的蒸气压

缓冲剂	分子量	pK_a	蒸气压
单乙醇胺	61	9.5	120 mm @ 120℃
N-甲基二乙醇胺	117	8.5	6 mm @ 120℃
哌嗪	86	9.8	310 mm @ 120℃
N-(2-羟基乙基)哌嗪	130	9	12 mm @ 120℃
N,N'-二-(2-羟基乙基)哌嗪	172	7.7	0.55 mm @ 120℃
三乙醇胺	149	7.8	0.13 mm @ 120℃

表 4. 试验工厂 CO_2 俘获试验

		吸收剂 1	吸收剂 2	吸收剂 3	吸收剂 4	吸收剂 5
供料气流	ml/min	2000	2000	1000	2000	2000
O_2	Vol. %	2.8	3.1	0	3.1	3.1
吸收器温度	℃	60	60	60	60	60
再生器水浴	℃	113	120	120	115	115
在再生器中的胺	℃	98	101	101	101	101
总胺浓度	mole/l	2.68	2.52	2.52	2.98	2.82
吸收剂流	ml/min	15	15	7.5	15	15
胺流	mm/min	40.2	37.8	18.9	44.7	42.3
CO_2 流进	%	12	9	9	9	9
CO_2 流出	%	6	6.5	6	4	2.5
CO_2 去除	mm/min	5.36	2.2	1.34	4.5	5.8
富负荷，CO_2/胺	m/m	0.13	0.06	0.07	0.10	0.14
贫吸收剂 pH		9.6	10.0	10.3	9.84	9.74
富吸收剂 pH		9.0	9.0	8.8	9.0	9.1

吸收剂 1. 250 g/l MDEA + 50 g/l 哌嗪。

吸收剂 2. 397 g/l DIHEP + 21.6 g/l HEP。

吸收剂 3. 397 g/l DIHEP + 21.6 g/l HEP。

吸收剂 4. 373 g/l DIHEP + 20.3 g/l HEP + 50 g/l 哌嗪。

吸收剂 5. 207 g/l DIHEP + 211 g/l HEP。

[00136] 本领域专业技术人员可以理解，对在本文公开的方法可作出不同的修正和增补，而所有这些修正和增补都在以下权利要求书的范围之内。

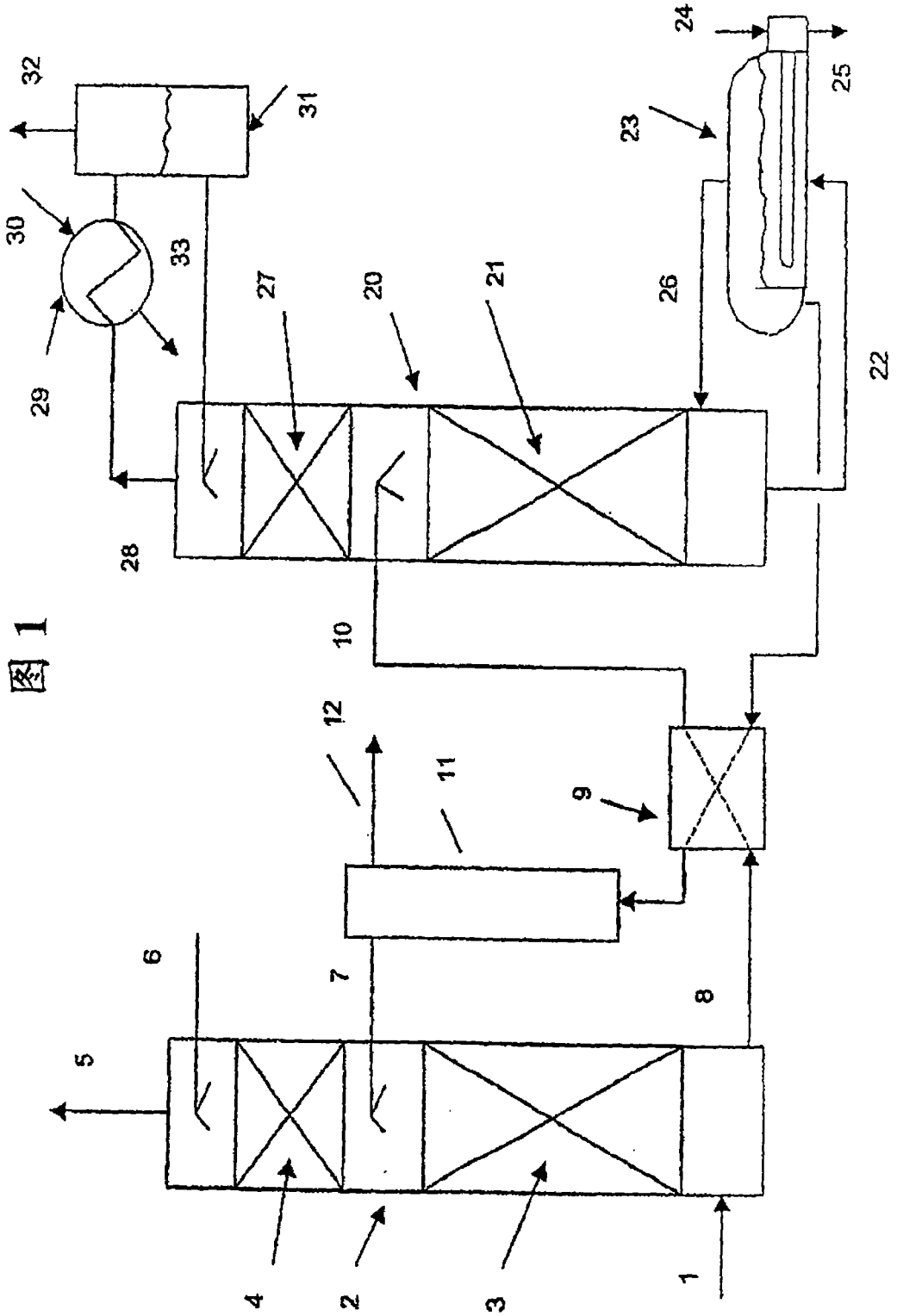


图 1

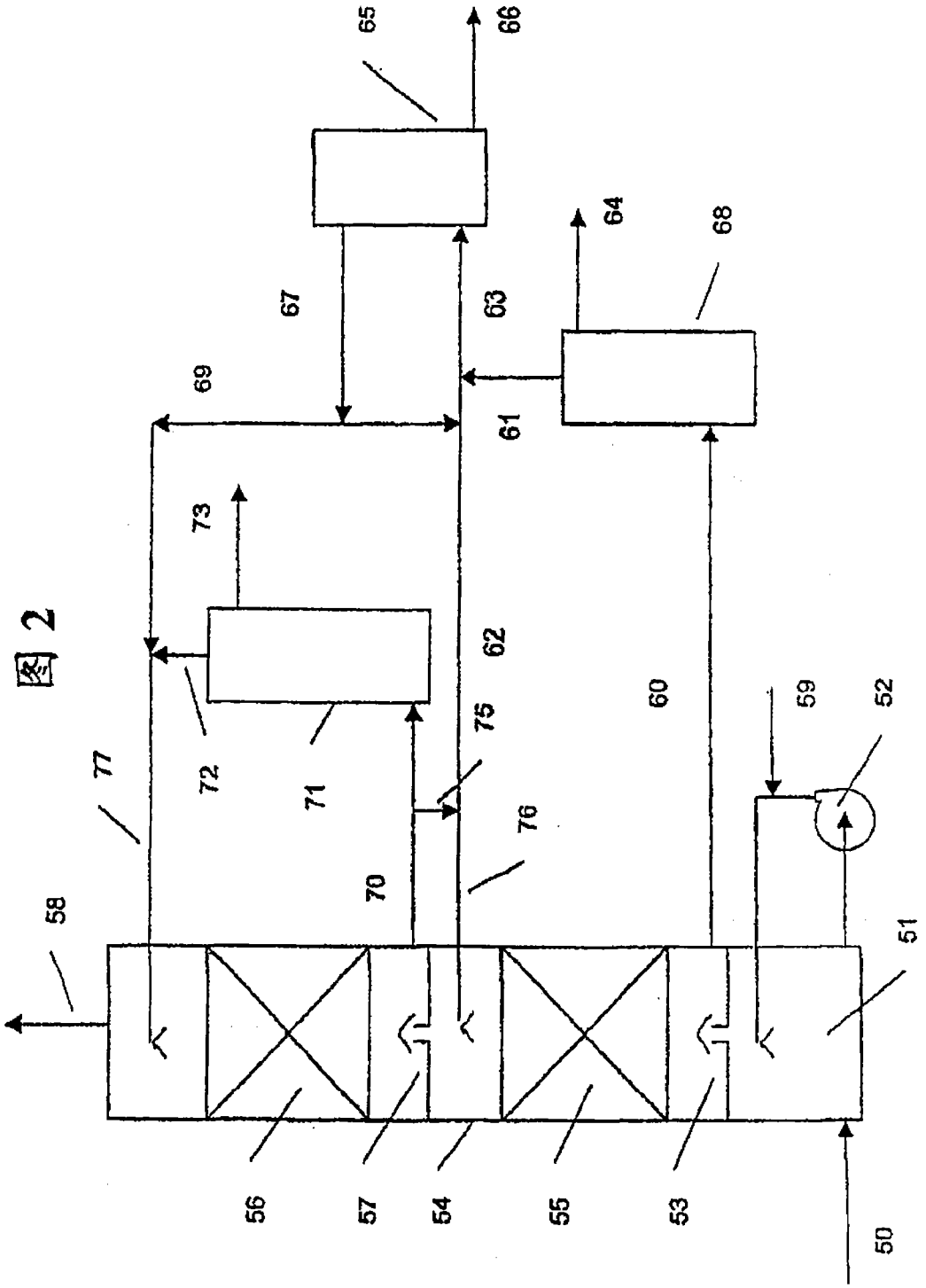

65
66
64
68
67
63
69
61
73
62
60
59
52
72
71
75
77
76
70
58
51
56
57
54
55
53
50

图 2

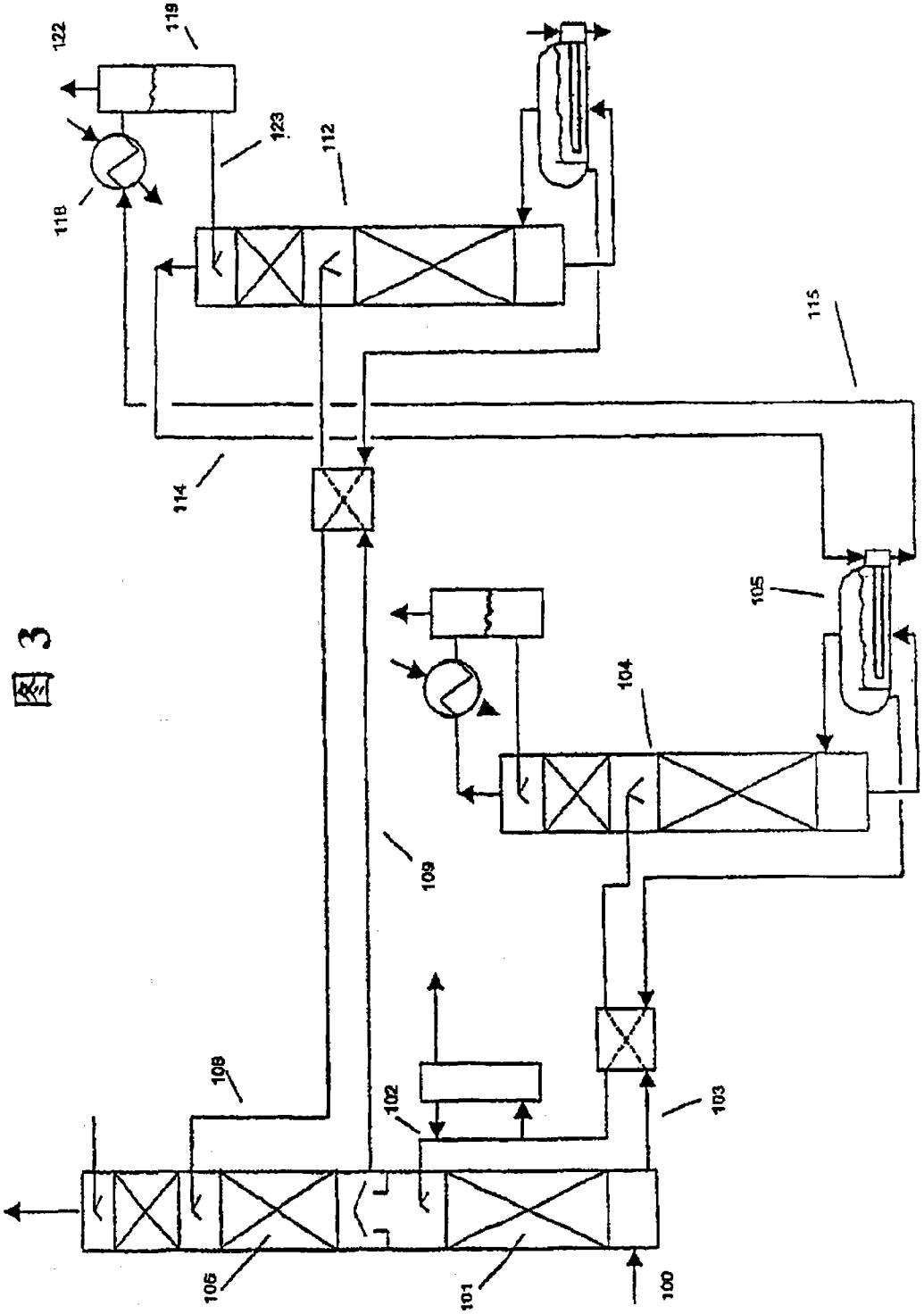


图 3