

[19]中华人民共和国国家知识产权局

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

B01D 53/48

B01D 53/56

B01D 53/62 B01D 53/78

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95120036.4

[45]授权公告日 2001年8月8日

[11]授权公告号 CN 1069222C

[22]申请日 1995.12.1 [24]颁证日 2001.6.30

[21]申请号 95120036.4

[30]优先权

[32]1994.12.15 [33]JP [31]311461/1994

[73]专利权人 关西电力株式会社

地址 日本大阪府

共同专利权人 三菱重工业株式会社

[72]发明人 三村富雄 下条繁 饭岛正树

[56]参考文献

CN86102646A 1987.10.21 B01J31/02

US4247321 1981.6.27 C05C11/00

审查员 金泽俭

[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

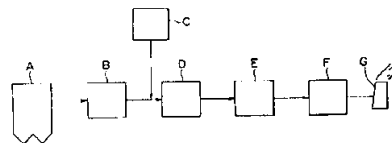
代理人 徐汝巽

权利要求书1页 说明书8页 附图页数3页

[54]发明名称 从燃气中除去二氧化碳与氧化氮的方法

[57]摘要

一种从燃气中一同除去 CO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 的方法,包括,首先,将燃气冷却到 50—100℃,加入臭氧使燃气中的 NO 氧化成 NO<sub>2</sub>。然后,在除 CO<sub>2</sub> 步骤中使气体与含醇式羟基的仲胺或叔胺的水溶液相接触,从而使 NO<sub>2</sub> 从燃气中与 CO<sub>2</sub> 一同除去。



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

# 权 利 要 求 书

---

1. 一种从燃气中一同除去  $\text{CO}_2$  和  $\text{NO}_x$  的方法，该方法包括下列步骤：将燃气冷却到  $50 - 100^\circ\text{C}$ ，向燃气中加入臭氧使燃气中的  $\text{NO}$  氧化成  $\text{NO}_2$ ，然后，使气体与含醇式羟基和  $\text{N}$ -烷基的仲胺或叔胺的水溶液相接触，从而从燃气中除去  $\text{NO}_2$  和  $\text{CO}_2$ 。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中的燃气为燃烧矿物燃料产生的废气。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中的臭氧为含有由臭氧发生器提供的臭氧的空气。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中含醇式羟基和  $\text{N}$ -烷基的仲胺是 2-(甲氨基)乙醇(MAE)、2-(乙氨基)乙醇(EAE)、2-(异丙基氨基)乙醇(IPAE)、 $\text{N}$ -(正丁基)乙醇胺、 $\text{N}$ -(叔丁基)乙醇胺或其混合物。

5. 根据权利要求 1 的方法，其中含醇式羟基和  $\text{N}$ -烷基的叔胺是 2-(二甲氨基)乙醇、2-(二乙氨基)乙醇(DEAE)、 $\text{N}$ -甲基)二乙醇胺(MDEA)、(叔丁基)二乙醇胺、3-( $\text{N}$ ,  $\text{N}$ -二甲氨基)-1-丙醇、4-( $\text{N}$ ,  $\text{N}$ -二甲氨基)-1-丁醇、2-( $\text{N}$ ,  $\text{N}$ -二甲氨基)-2-甲基-1-丙醇、3-( $\text{N}$ ,  $\text{N}$ -二甲氨基)-2, 2-二甲基-1-丙醇或其混合物。

6. 根据权利要求 1、4 或 5 的方法，其中含醇式羟基和  $\text{N}$ -烷基的仲胺或叔胺的水溶液中还含有派啉。

# 说 明 书

---

## 从燃气中除去二氧化碳与氧化氮的方法

本发明涉及从燃气中除去二氧化碳( $\text{CO}_2$ )与氧化氮( $\text{NO}_x$ )的方法。更具体地说,涉及用臭氧氧化将燃气中 $\text{NO}_x$ 的主要成分一氧化氮( $\text{NO}$ )转化为二氧化氮( $\text{NO}_2$ )并通过吸收从燃气中一同除去 $\text{NO}_2$ 和 $\text{CO}_2$ 的方法。

目前,普遍认为矿物燃料的燃烧产生的 $\text{CO}_2$ 的温室效应会导致全球性温度升高,而其它燃烧产物 $\text{NO}_x$ 会导致光化烟雾和酸雨。尤其是酸雨已危及自然生态系统,直接作用于森林及农作物、通过改变土壤而间接影响到植被、由于酸化湖泊与河流而降低了鱼的数量。由于空气污染物 $\text{CO}_2$ 与 $\text{NO}_x$ 对环境的跨国界性的广泛危害,致使其成为极为紧迫的问题。

已采取一种方法,通过与单乙醇胺(MEA)、受阻胺等的水溶液相接触而从燃气(例如,大量燃烧矿物燃料的热电站锅炉所产生的燃气)中回收并除去 $\text{CO}_2$ 。

另一方面,燃气的湿式脱硝技术进展困难,这是由于 $\text{NO}_x$ 浓度低,并且90%以上的 $\text{NO}_x$ 是活性差的 $\text{NO}$ 。对于干式脱硝法,已使用的一种方法是通过催化剂的协助和氨的注入来降低燃气中的 $\text{NO}_x$ 。典型的湿式脱硝法为氧化吸收法,其要点是用水或化学试剂的溶液洗涤载有 $\text{NO}_x$ 的气体,用氧化剂等将 $\text{NO}$ 氧化成 $\text{NO}_2$ 而有效地除去 $\text{NO}$ ,然后用氧化剂溶液洗涤或直接冲洗。

上述湿式脱硝法的缺点是适用于吸收 $\text{NO}_x$ 的氧化剂成本高,

并且需要排放用过的吸收液。燃气中通常含有约10%的 $\text{CO}_2$ ，但其 $\text{NO}_x$ 的含量至多为百万分之几百份，而增加专门脱硝步骤需要大规模的设备。对于同时除去 $\text{CO}_2$ 和 $\text{NO}_x$ 来说，还没有能将二者一同除去的令人满意的吸收剂。

因此，由于燃气对环境的影响，非常需要一种尽快解决现有技术问题的方法，该方法应操作简便、可以高效率同时回收 $\text{CO}_2$ 和 $\text{NO}_x$ 、并能引入现有燃气处理设备中。

为了解决上述问题，我们的研究表明，可通过首先用臭氧将 $\text{NO}_x$ 氧化成 $\text{NO}_2$ 并用某种除 $\text{CO}_2$ 的吸收剂将形成的 $\text{NO}_2$ 与 $\text{CO}_2$ 一同除去，进而从燃气中除去 $\text{CO}_2$ 和 $\text{NO}_x$ 。该发现导致了本发明。

本发明因此提供了一种从燃气中一同除去 $\text{CO}_2$ 和 $\text{NO}_x$ 的方法，其特征在于包括下列步骤：将燃气冷却至 $50-100^\circ\text{C}$ ，加入臭氧使气体中的 $\text{NO}$ 氧化成 $\text{NO}_2$ ，使气体与含醇式羟基的仲胺或叔胺的水溶液相接触并从气体中一同除去 $\text{NO}_2$ 和 $\text{CO}_2$ 。

按照本发明，首先在燃气处理等类似步骤中用臭氧将燃气中 $\text{NO}_x$ 的主要成分惰性 $\text{NO}$ 氧化成 $\text{NO}_2$ 。然后，使气体与作为 $\text{CO}_2$ 吸收剂的含醇式羟基的仲胺或叔胺的水溶液相接触，从而一同除去 $\text{CO}_2$ 和 $\text{NO}_2$ 并得以回收。对于燃气中存在 $100\text{ppmNO}_x$ 来说，约90%为 $\text{NO}$ ，如果臭氧氧化产生的 $\text{NO}_2$ 的化合量约为90%，气体中初始 $\text{NO}_2$ 含量将被除去，那么处理后气体中的 $\text{NO}_x$ 含量将降至仅为 $10\text{ppm}$ 或更少。

下面将更详细地介绍从燃气中除去 $\text{CO}_2$ 和 $\text{NO}_x$ 的本发明方法。

按照本发明，在除去  $\text{CO}_2$  和  $\text{NO}_x$  的过程中最好能将燃气冷却并同时除尘。优选通过与冷却水直接接触而冷却到燃气中所含  $\text{NO}_x$  的最佳氧化温度。就臭氧对  $\text{NO}_x$  的反应活性来说，适宜的冷却温度范围为  $50-100^\circ\text{C}$ ，优选  $60-80^\circ\text{C}$ 。对于除尘来说，燃气除尘程度应与通常的湿式烟道气脱硝设备的除尘程度相同。

在用含臭氧(由臭氧发生器提供)的空气进行氧化的步骤中，已冷却的燃气内所含  $\text{NO}_x$  中的  $\text{NO}$  轻易地被氧化成  $\text{NO}_2$ 。在实际的氧化步骤中，可向通过燃气的管路中通入臭氧。通常，燃气中  $\text{NO}_x$  的浓度较低，活性差的  $\text{NO}$  占其中的 90% 以上，因此  $\text{NO}_x$  大多被臭氧氧化成  $\text{NO}_2$ 。加入臭氧的量通常为  $\text{NO}$  含量的摩尔数的一倍。加入该计量的臭氧会使反应后含臭氧的燃气中不含过量臭氧。在臭氧与燃气混合很差的地方，臭氧与  $\text{NO}_x$  间的反应可生成少量  $\text{N}_2\text{O}_5$ 。为避免这种情况，建议适当安放向燃气导管中喷入臭氧的喷头，确使臭氧在气体中均匀分布。

在吸收步骤中，将  $\text{CO}_2$  及用臭氧氧化产生的  $\text{NO}_2$  与吸收液(含醇式羟基的仲胺或叔胺的水溶液)相接触，经吸收将二者除去。

作为  $\text{CO}_2$  及  $\text{NO}_2$  吸收液的含醇式羟基的仲胺水溶液是，例如，含一个羟基的胺，如 2-(甲氨基)乙醇(MAE)、2-(乙氨基)乙醇[EAE]、2-(异丙基氨基)乙醇(IPAE)、N-(正丁基)乙醇胺、或 N-(叔丁基)乙醇胺；或含有两个羟基的胺，如二乙醇胺。含醇式羟基的叔胺的水溶液的例子是含一个或两个羟基的叔胺，如 2-(二甲氨基)乙醇、2-(二乙氨基)乙醇(DEAE)、(N-甲基)二乙醇胺(MDEA)、(叔丁基)二乙醇胺、三异丙醇胺、3-(N,N-二甲氨基)-1-丙醇，4-(N,N-二甲氨基)-1-丁醇、2-(N,

*N*-二甲氨基)-2-甲基-1-丙醇、和 3-(*N,N*-二甲氨基)-2,2-二甲基-1-丙醇。可将这些化合物中的两种或多种混合使用,或作为与促进 CO<sub>2</sub> 与 NO<sub>2</sub> 吸收的化合物(例如哌嗪)的混合物使用。

图 1 为体现本发明的方法的流程图。

图 2 为根据本发明的流程图图 1 中除去 CO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 步骤的示意图。

图 3 为显示实施例 9 中进行的湿壁实验结果的曲线图。

图 1 显示了体现本发明的燃气处理方法的流程图。符号 A 代表锅炉, B 为冷却塔, C 为臭氧发生器、D 为氧化步骤、E 为脱硫步骤、F 为除去 CO<sub>2</sub> 与 NO<sub>2</sub> 的步骤、以及 G 为烟囱。

下面,通过参照图 2 来描述根据本发明流程图图 1 中的除 CO<sub>2</sub> 与 NO<sub>2</sub> 步骤 F。显示了主要设备部件,但省去了小的辅助设备。除非另外指明,此处所说的“CO<sub>2</sub>”是指其中含有部分 NO<sub>2</sub>。

参见图 2,显示了 CO<sub>2</sub>-清除塔 201,下层填料区 202,上层填料区或塔板 203, CO<sub>2</sub>-清除塔的燃气入口 204,塔的燃气出口 205,含醇式羟基的仲胺或叔胺的水溶液(此后称之为“吸收液”)入口 206,数排喷头 207,燃气冷却器 208(当燃气进料温度足够低时可以省去),喷头 209,填料区 210,润湿-冷却水循环泵 211,补给水进料管 212,吸收液排放泵 213,换热器 214,吸收剂再生塔 215(为简便起见也可称之为“再生塔”,喷头 216,下层填料区 217,再生加热器(再沸器)218,上层填料区 219,回流水泵 220, CO<sub>2</sub> 分离器 221,所回收的 CO<sub>2</sub> 的排出线路 222,再生塔回流冷凝器 223,喷头 224,再生塔回流水进料管 225,燃气鼓风机 226,以及冷却器

227。

在图 2 的操作中，用燃气鼓风机 226 将燃气压入燃气冷却器 208。然后，在填料区 210 与从喷头 209 喷出的润湿—冷却水相接触并被湿润和冷却。然后，使气体经燃气入口 204 进入  $\text{CO}_2$ —清除塔 201。在燃气冷却器 208 的下部收集与燃气接触后的润湿—冷却水，并经润湿—冷却水循环泵 211 循环至喷头 209。润湿—冷却水在润湿和冷却燃气的同时逐渐消耗，并由供给源通过补给水进料管 212 得以补充。

压入  $\text{CO}_2$ —清除塔 201 的燃气通过下层填料区 202 逆流而上，与从喷头 207 以给定浓度喷出的吸收液相接触。在此期间，含醇式羟基的仲胺或叔胺的水溶液吸收除去了燃气中的  $\text{CO}_2$ ，脱去  $\text{CO}_2$  的燃气继续上升进入上层填料区 203。供给  $\text{CO}_2$ —清除塔 201 的吸收剂从而吸收了  $\text{CO}_2$ ，并由于吸收的反应热使吸收剂比吸收剂入口处 206 变热。用吸收剂排液泵 213 将吸收剂输送到换热器 214，吸收剂在其中再加热并输送到再生塔 215。

在再生塔 215 中，吸收剂经再沸器(再生加热器) 218 加热再生，被换热器 214 冷却，如需要可经冷却器 227 冷却，再回到  $\text{CO}_2$ —清除塔 201 的上部。从吸收剂中分离出来的  $\text{CO}_2$  与从再生塔 215 上部的喷头 224 中喷出的回流水相接触，并经再生塔回流冷凝器 223 冷却。然后，在  $\text{CO}_2$  分离器 221 中从回流水中分离出  $\text{CO}_2$ ，也就是将夹带  $\text{CO}_2$  的水蒸汽冷凝成水，并通过所回收的  $\text{CO}_2$  的排出线路 222 排到  $\text{CO}_2$  清除站。部分回流水经回流水泵 220 返回到再生塔 215，同时，其余部分经再生塔回流水进料管 225 循环到  $\text{CO}_2$ —清除塔 201 的上部。

在本发明的实际操作中，当欲处理的燃气中  $\text{SO}_x$  含量足够大时可在除  $\text{CO}_2$  步骤前进行脱硫步骤。在这种情况下，脱硫后的燃气在除  $\text{CO}_2$  步骤中进一步得以处理，从而可将  $\text{SO}_x$  与  $\text{CO}_2$  和  $\text{NO}_2$  一同几乎完全除去。这是由于除  $\text{CO}_2$  步骤中所用的含醇式羟基的仲胺或叔胺的水溶液也与  $\text{SO}_x$  反应。当燃气中  $\text{SO}_x$  含量很低不适宜用脱硫步骤时， $\text{SO}_x$  可在  $\text{CO}_2$ -清除塔中与  $\text{CO}_2$  和  $\text{NO}_2$  一样几乎完全除去。

下面将结合表 1 和图 3 来讨论本发明的实施例。

#### 实施例 1-8 及比较实施例 1-4

首先解释实施例 1-8。向放置在恒温箱中的每个玻璃反应容器中分别加入 50ml 表 1 中所列的各种吸收液或含醇式羟基的仲胺或叔胺水溶液。在  $40^\circ\text{C}$  搅拌下使测试气于常压下以每分钟一升的流量通过吸收液，通过过滤器以便轻易地形成气泡。测试气为模拟燃气，其在  $40^\circ\text{C}$  时的组成为 10 摩尔%  $\text{CO}_2$ ，约 10ppm  $\text{NO}_2$ ，及 90%  $\text{N}_2$ 。使测试气连续通过吸收剂直至进入与输出气流中  $\text{CO}_2$  浓度相等，用  $\text{CO}_2$  分析仪(总有机碳测定仪)测定吸收液中  $\text{CO}_2$  的含量，并确认吸收已饱和。还测定了出口处  $\text{NO}_2$  的最初浓度，或测定吸收实验的初始阶段反应容器出口处气体中的  $\text{NO}_2$  浓度。可以有把握地说，出口处  $\text{NO}_2$  的最初浓度越低，吸收剂对  $\text{NO}_2$  的吸收率就越高。

通过比较实施例，还进行了表 1 中所列的伯胺水溶液的吸收实验。表 1 中列出了  $\text{NO}_2$  的饱和吸收及所获得的出口处  $\text{NO}_2$  的最初浓度值。

从表 1 中可以发现，如实施例 1 至 8 中所示，与比较实施例相



比, 使用根据本发明的含醇式羟基的仲胺或叔胺水溶液降低了出口处  $\text{NO}_2$  的最初浓度。

所有用过的吸收液可经加热很容易地得以再生。

表 1

	吸收液		$\text{NO}_2$ 吸收数据			
	胺化合物	浓度, 重量%	进口处 $\text{NO}_2$ 浓度, ppm	出口处 $\text{NO}_2$ 浓度, ppm	初始的吸收率, %	
比较实施例 1	2	MEA	30	10	10	0
	3	MEA	40	11	10	9.1
	4	AMP	30	11	8	27.3
	5	AMP +P	30 3	11	7	36.4
实施例 1	6	EAE	30	10	5	50.0
	7	EAE	40	10	6	40.0
	8	MAE	30	10	5	54.5
	9	IPAE	30	11	5	50.0
实施例 5	10	MDEA	30	11	4	63.6
	11	MDEA	30	10	4	60.0
	12	+P	3			
	13	DEAE	30	10	3	70.0
	14	DEAE +P	30 3	11	4	63.6

P = 吡啶      MEA = 单乙醇胺      AMP = 腺苷酸

## 实施例 9

作为实施例 9, 用湿壁式吸收设备作为图 2 中所示的除  $\text{CO}_2$  流程的主要装置进行接触吸收实验, 使用调节到给定  $\text{CO}_2$  及  $\text{NO}_2$  浓度的测试气, 用 EAE 水溶液作为吸收剂。为了进行比较, 还用 MEA 水溶液作为吸收剂进行了接触吸收实验。结果示于图 3。

使用的与其它实验相同的测试条件如下。进料气体中的  $\text{CO}_2$  与  $\text{O}_2$  浓度设定为锅炉燃气的平均值。

[相同条件]

$\text{CO}_2$ 吸收塔的类型:	湿壁式吸收塔
塔的内径及高度:	15mm 直径×7500mm
气体中的 $\text{CO}_2$ 浓度:	10 体积%
气体中的 $\text{O}_2$ 浓度:	2 体积%
进气温度:	60°C
进气量:	2m <sup>3</sup> N/h
吸收液浓度:	30 重量%
吸收液用量:	4 升/小时

如上所述, 本发明的方法通过用臭氧氧化气体而将气体中的  $\text{NO}_x$  转化为  $\text{NO}_2$ , 在其除  $\text{CO}_2$  步骤中从燃气中除去了  $\text{CO}_2$  和  $\text{NO}_x$ 。

图 1

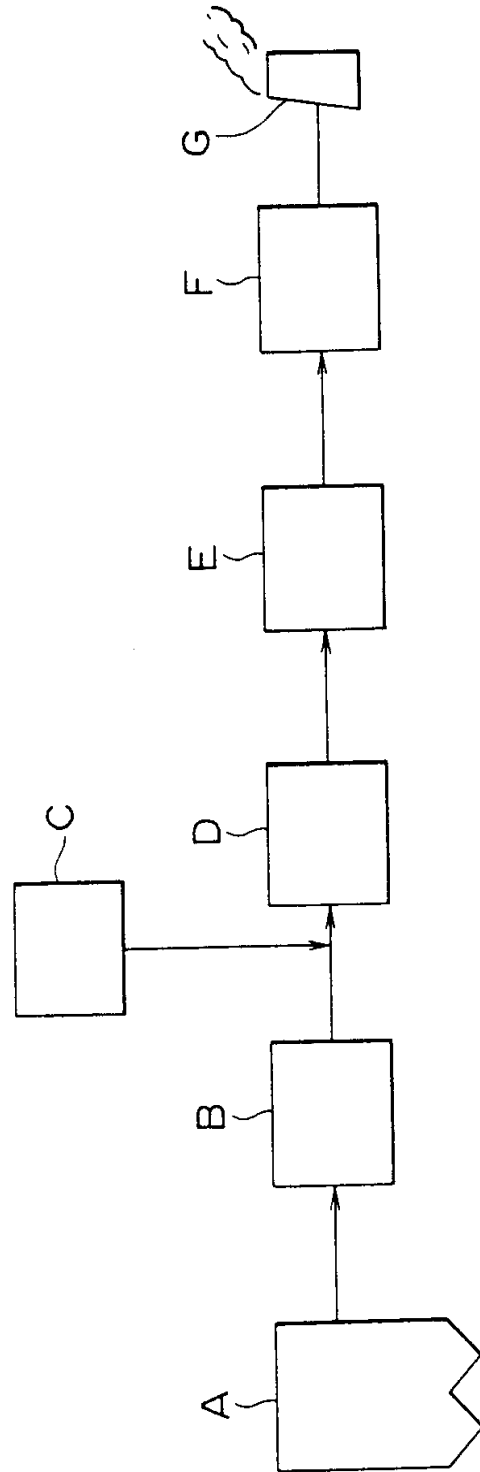


图 2

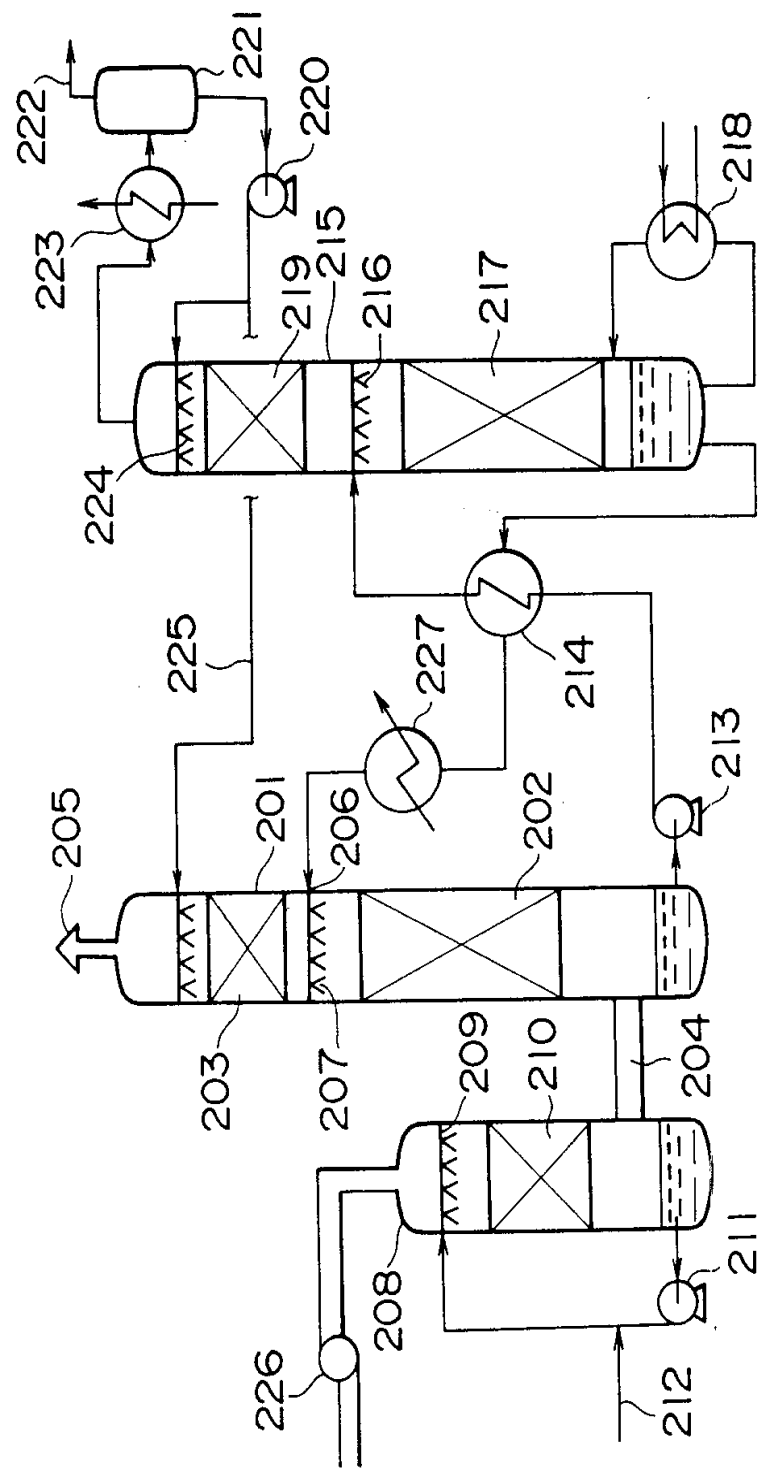


图 3

