



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104853830 A

(43) 申请公布日 2015. 08. 19

(21) 申请号 201380063664. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 12. 06

*B01D 53/14*(2006. 01)

(30) 优先权数据

20121474 2012. 12. 07 NO

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 06. 05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/075837 2013. 12. 06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/086988 EN 2014. 06. 12

(71) 申请人 阿克工程及技术股份公司

地址 挪威莱萨克

(72) 发明人 K·A·霍夫 T·迈德尔 I·金

A·格里姆斯特韦特

E·F·达席尔瓦

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限

公司 11283

代理人 严政 李婉婉

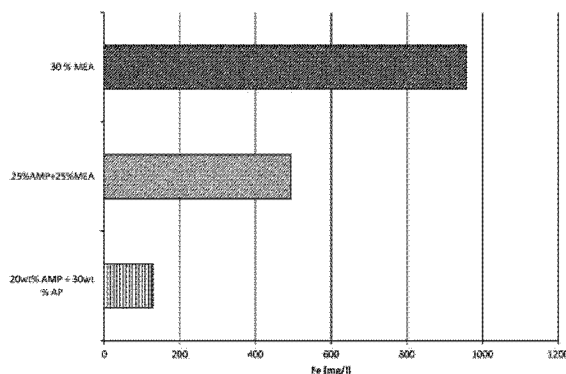
权利要求书1页 说明书7页 附图10页

(54) 发明名称

一种含有 2- 氨基 -2- 甲基 -1- 丙醇和 3- 氨基丙醇或 2- 氨基 -2- 甲基 -1- 丙醇和 4- 氨基丁醇的含水的 CO<sub>2</sub> 吸收剂

(57) 摘要

本发明涉及一种含水的 CO<sub>2</sub> 吸收剂, 该吸收剂含有 2- 氨基 -2- 甲基 -1- 丙醇 (AMP) 和 3- 氨基丙醇 (AP) 的组合, 或者 AMP 和 4- 氨基丁醇 (AB) 的组合。本发明还涉及一种采用前述吸收剂从含有 CO<sub>2</sub> 的气体中捕集 CO<sub>2</sub> 的方法, 以及 AMP 和 AP 的组合、或 AMP 和 AB 的组合的应用。



1. 一种含水的 CO<sub>2</sub>吸收剂,该吸收剂含有 2-氨基-2-甲基-1-丙醇 (AMP) 和 3-氨基丙醇 (AP) 的组合,或者 AMP 和 4-氨基丁醇 (AB) 的组合。

2. 根据权利要求 1 所述的 CO<sub>2</sub>吸收剂,其中,AMP 的浓度为 10-35 重量%,且 AP 或 AB 的浓度为 10-40 重量%。

3. 根据权利要求 2 所述的 CO<sub>2</sub>吸收剂,其中,AMP 的浓度为至少 10 重量%,例如至少 20 重量%,例如至少 25 重量%,或者至少 30 重量%。

4. 根据权利要求 2 或 3 所述的吸收剂,其中,AP 或 AB 的浓度为至少 10 重量%,例如至少 20 重量%,例如至少 25 重量%,或者至少 30 重量%。

5. 根据前述任意一项权利要求所述的吸收剂,其中,所述吸收剂还含有任意常规的添加剂。

6. 根据前述任意一项权利要求所述的吸收剂,其中,所述吸收剂含有 AMP 和 AP 的组合。

7. 一种从含有 CO<sub>2</sub>的气体如来自热电厂或工厂的尾气中捕集 CO<sub>2</sub>的方法,其中在吸收塔中将所述含有 CO<sub>2</sub>的气体与 CO<sub>2</sub>吸收剂进行逆流流动接触以得到贫 CO<sub>2</sub>气体和富 CO<sub>2</sub>吸收剂,所述贫 CO<sub>2</sub>气体释放至环境中,所述富 CO<sub>2</sub>吸收剂在吸收塔的底部收集、再生并回收用于所述吸收塔中,其中所述 CO<sub>2</sub>吸收剂为含有 2-氨基-2-甲基-1-丙醇 (AMP) 和 3-氨基丙醇 (AP) 的组合、或者 AMP 和 4-氨基丁醇 (AB) 的组的含水的 CO<sub>2</sub>吸收剂。

8. 一种 AMP 和 AP 的组合或者 AMP 和 AB 的组的水溶液在从含有 CO<sub>2</sub>的气体中捕集 CO<sub>2</sub>的方法中作为 CO<sub>2</sub>吸收剂的应用。

9. 根据权利要求 8 所述的应用,其中,AMP 的使用浓度为 10-35 重量%,且 AP 或 AB 的使用浓度为 10-40 重量%。

## 一种含有 2-氨基-2-甲基-1-丙醇和 3-氨基丙醇或 2-氨基-2-甲基-1-丙醇和 4-氨基丁醇的含水的 CO<sub>2</sub>吸收剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种从燃烧气体 (combustion gas) 中捕集 CO<sub>2</sub>的改进方法,以及一种改进的 CO<sub>2</sub>胺吸收剂。

### 背景技术

[0002] 几十年来关于从工业规模的气体混合物中捕集 CO<sub>2</sub>已众所周知,例如从次生地地形地层的气井 (sub terrain gas wells) 中分离天然气和 CO<sub>2</sub>,以将得到的天然气输出且将得到的 CO<sub>2</sub>输回次生地地形地层结构 (sub terrain structure)。

[0003] 对于化石燃料燃烧产生的 CO<sub>2</sub>导致的环境和温室效应的越来越多的关注,已引起对 CO<sub>2</sub>排放的主要点如热电厂 (thermal power plant) 的 CO<sub>2</sub>捕集越来越多的兴趣,即所谓的燃烧后 CO<sub>2</sub>捕集 (Post Combustion CO<sub>2</sub>capture)。

[0004] 即使电厂 (power plants) 代表了 CO<sub>2</sub>排放的最大点源 (point sources),其他工业如钢铁厂和水泥厂可以利用类似的技术捕集 CO<sub>2</sub>。

[0005] US 5,618,506 和 EP 0558019 均属于关西电力公司 (KANSAI ELECTRIC POWER CO.) 和三菱 JUKGYO 株式会社 (MITSUBISHI JUKGYO KABUSHIKI KAISHA),以及其中标示的引用,给出了一般的捕集 CO<sub>2</sub>的过程和吸收剂的技术背景。

[0006] 工业 CO<sub>2</sub>捕集工厂 (CO<sub>2</sub>capturing plants) 包括吸收塔,在该吸收塔中,液体吸收剂与待处理的气体进行逆流接触。将“净化的”或低 CO<sub>2</sub>含量的气体从所述吸收塔的顶部抽取出并排放到大气中,反之将富 CO<sub>2</sub>吸收剂从所述吸收塔的底部抽取出来。该富吸收剂在再生塔中再生,其中,该富吸收剂与通过在再生塔底部加热已再生的吸收剂而产生的蒸汽进行逆流流动而被汽提 (stripped)。将该已再生的吸收剂从再生塔的底部抽取出来并回收用于吸收塔中。将主要含有蒸汽和 CO<sub>2</sub>的富 CO<sub>2</sub>气体从该再生塔的顶部抽取出来。在将 CO<sub>2</sub>送去储存或其他用途前,将该富 CO<sub>2</sub>气体进一步处理以除去水和压缩。

[0007] 然而,捕集 CO<sub>2</sub>是一种耗能过程,由于 CO<sub>2</sub>与吸收剂结合是放热反应以及再生过程是吸热反应。因此,吸收塔中损失热量且热量被供给再生塔以再生吸收剂并排放 CO<sub>2</sub>。这样的热量需求是 CO<sub>2</sub>捕集工厂的主要运作成本。因此减少吸收剂再生需要的热量即可减少 CO<sub>2</sub>捕集的能量成本。

[0008] 已存在许多不同的胺及其组合物可作为 CO<sub>2</sub>的吸收剂,不同的具有 CO<sub>2</sub>吸收性能的胺例如可参见上述专利。作为吸收剂使用的胺的水溶液中所使用胺的实例为烷醇胺,例如单乙醇胺 (MEA)、二乙醇胺 (DEA)、三乙醇胺 (TEA)、甲基二乙醇胺 (MDEA)、二异丙醇胺 (DIPA)、二甘醇胺 (DGA)、甲基单乙醇胺 (MMEA)、2-氨基-2-甲基-1-丙醇 (AMP)。MEA 通常还在可能的新的吸收剂的测试中作为对照吸收剂使用。

[0009] 在选择用于工业规模 CO<sub>2</sub>捕集的潜在吸收剂时,需要注意不同胺的反应动力学、热量需求、反应热、胺负载平衡 (amine equilibrium loading)、降解、稳定性、水中溶解度和吸收容量 (absorption capacity)。

[0010] 胺在其使用的环境中还容易降解且具有腐蚀性。通过不同的机理,胺在热降解和氧化降解下都能降解。降解是不希望发生的,因为降解会使得吸收剂不活泼且导致需要向设备中补充胺,因为可能产生大量废品,以及因为运行时长将更依赖于回收(recover)结合在降解产品(所谓的热稳定性型胺盐)中的可用胺的回收单元。

[0011] 与早期应用的基于胺的吸收技术(例如天然气处理)相对比,当从烟道气(flue gas)中捕集时,处理后的气体被释放到大气中。这就意味着存在将不稳定胺组分或降解产品排放到环境中的危险。

[0012] 因此,较少降解的胺将使得从工厂排出的净化的尾气中较少地排放降解产品。

[0013] 最新发展的胺技术显示,烟道气中的NO<sub>x</sub>和溶剂中仲胺之间的反应可能导致称为亚硝胺的致癌化合物组的形成。仲胺可以作为溶剂的一部分或者形成降解产品。通过避免使用仲胺以及限制溶剂的降解可限制亚硝胺的形成。

[0014] 腐蚀被关注是由于其对于工厂(plant)的重要部件是不利的并且会缩短预期寿命,或导致对更加昂贵的结构件需求,以及由于腐蚀的产物(例如Fe离子)对吸收剂不利,可能引起其更大程度的降解。

[0015] WO2010134926A1 涉及包含热稳定的胺和水的低挥发性含水组合物。列出了大量的热稳定胺,其在高达130-170°C下是热稳定的。在所述的胺中发现有哌嗪(PZ)、取代的哌嗪、2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP)以及不同的氨基烷基醇类,例如3-氨基-1-丙醇(AP)、4-氨基-1-丁醇(AB)等。但没有表明在较低温度下这些胺的氧化降解,或者这些胺的腐蚀作用。

[0016] “CO<sub>2</sub>Absorption into Aqueous Solutions of a Polyamine(PZEA), a Sterically Hindered Amine(AMP), and their Blends(在聚胺、空间位阻胺(AMP)和它们混合物的水溶液中吸收CO<sub>2</sub>), Chemical Engineering&Technology, 第33卷,第3期,第461-467页,2010年3月”中描述了对胺和胺的混合物的水溶液的测试以及所测试的胺溶液在CO<sub>2</sub>捕集上的性能。其描述了使用PZEA作为MEA、PMEA和MEA溶液的活化剂。

[0017] “Structure and activity relationships for amine based CO<sub>2</sub>absorbents-I(基于胺的CO<sub>2</sub>吸收剂-I的结构和活性间的关系), International Journal of Greenhouse Gas Control 1(2007), 第5-10页”涉及对胺(例如胺烷基醇)的CO<sub>2</sub>吸收性能和其链长的函数的测试。在这篇公开文献中没有讨论吸收剂的稳定性。

[0018] 本发明的目的在于提供一种用于从含有CO<sub>2</sub>气体中捕集CO<sub>2</sub>的改进的吸收剂和改进的方法,其中相比于标准吸收剂,该改进的吸收剂具有改善的对氧化降解的耐受性并且对常用的结构材料较低的腐蚀性。另一个目的是提供一种具有较低的亚硝胺形成风险的吸收剂。另一个目的是提供一种再生吸收剂具有较低能量需求的用于捕集CO<sub>2</sub>的改进的吸收剂和改进的方法,同时其可获得可接受的反应动力学和吸附容量。又一个目的是提供一种使用该新型吸收剂的方法。

## 发明内容

[0019] 根据第一方面,本发明涉及一种含水的CO<sub>2</sub>吸收剂,该吸收剂含有2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP)和3-氨基丙醇(AP)的组合,或者AMP和4-氨基-1-丁醇(AB)的组合物。

[0020] 令人意外的是相对于其他众所周知的“标准”吸收剂,例如单独使用的 MEA 或 MEA 与 AMP 的组合,含有 AMP 和 AP 的组合或者 AMP 和 AB 的组的含水的 CO<sub>2</sub>吸收剂更不易于被氧化降解。此外,在实验室测试和在试验工厂 (pilot plant) 中,本发明吸收剂几乎没有腐蚀性。已知的是由腐蚀会使得离子释放进入吸收剂而增强胺的氧化降解。因此,由于本发明吸收剂对工厂中的部件的腐蚀性较小,这样仅很少的离子释放进入吸收剂,从而增加了本发明胺吸收剂对氧化降解的固有耐受性。

[0021] 由于本发明吸收剂为伯胺,可以认为在 CO<sub>2</sub>捕集中使用本发明的吸收剂能大幅地降低亚硝胺的形成。同时,由于本发明的吸收剂不易于降解,可以认为在 CO<sub>2</sub>捕集中使用本发明的吸收剂能大幅地降低亚硝胺的形成。此外,如在吸收速率和解吸速率分别 vs. CO<sub>2</sub>浓度的测试中的测量的,发现本发明的吸收剂在工业规模化的工厂中具有较好的应用前景。

[0022] 根据第一种实施方式,所述 AMP 的浓度为 10-35 重量%,且所述 AP 或 AB 的浓度为 10-40 重量%。由于在水溶液中较高浓度的 AMP 与 CO<sub>2</sub>反应会形成沉淀故设定了 AMP 的浓度上限。为避免溶液的粘性太高,以及由于对一定量的水的需求,传统上将含水吸收剂中溶质的总浓度限定为约 50 重量%。然而,50 重量%的 AMP 与 AB 或 AP 的总浓度在此却并没有绝对的限定。然而,目前假设其在运作工厂中的总浓度低于 60 重量%,例如 50 重量%或更低。

[0023] 根据一种实施方式,AMP 的浓度为至少 10 重量%,例如至少 20 重量%,例如至少 25 重量%,或至少 30 重量%。AP 或 AB 的浓度为至少 10 重量%,例如至少 20 重量%,例如至少 25 重量%,或至少 40 重量%。

[0024] 根据一种实施方式,所述吸收剂含有 AMP 和 AP 的组合。

[0025] 根据第二方面,本发明涉及一种从含有 CO<sub>2</sub>的气体如来自发电厂或工厂的尾气中捕集 CO<sub>2</sub>的方法,其中在吸收塔中将所述含有 CO<sub>2</sub>的气体与 CO<sub>2</sub>吸收剂进行逆流流动接触以得到贫 CO<sub>2</sub>气体和富 CO<sub>2</sub>吸收剂,所述贫 CO<sub>2</sub>气体释放至环境中,所述富 CO<sub>2</sub>吸收剂在吸收塔的底部收集、再生并回收用于所述吸收塔,其中所述 CO<sub>2</sub>吸收剂为上文描述的吸收剂。

[0026] 根据第三方面,本发明涉及一种 AMP 和 AP 的组合或 AMP 和 AB 的组的水溶液在从含有 CO<sub>2</sub>气体中捕集 CO<sub>2</sub>的方法中作为 CO<sub>2</sub>吸收剂的应用。

[0027] 根据一种实施方式,AMP 的使用浓度为 10-35 重量%,且 AP 或 AB 的使用浓度为 10-40 重量%。

## 附图说明

[0028] 图 1 是关于一种对比吸收剂和两种根据本发明的吸收剂的吸收速率 vs. CO<sub>2</sub>浓度的绘图,

[0029] 图 2 是关于一种对比吸收剂和两种根据本发明的吸收剂的解吸速率 vs. CO<sub>2</sub>浓度的绘图,

[0030] 图 3 示出了在 Fe 离子存在和不存在下,两种对比吸收剂和一种根据本发明的吸收剂的氧化降解测试,

[0031] 图 4 示出了两种对比吸收剂和一种根据本发明的吸附的腐蚀作用的测试结果,

[0032] 图 5 为用于测试的试验工厂的原理示意图,

[0033] 图 6 示出了在试验工厂中吸收剂中 Fe 离子的浓度对操作小时数的函数的腐蚀性

结果,

[0034] 图 7 示出了在试验工厂中吸收剂中 Cr 离子的浓度对操作小时数的函数的腐蚀性结果,

[0035] 图 8 示出了在试验工厂中吸收剂中 Ni 离子的浓度对操作小时数的函数的腐蚀性结果,

[0036] 图 9 示出了不同的胺在试验工厂中使用 1000 小时后的相对降解结果,以及

[0037] 图 10 示出了在试验工厂中使用 1000 小时后形成亚硝胺的结果。

### 具体实施方式

[0038] 本发明涉及一种用于捕集 CO<sub>2</sub>的改进的胺吸收剂以及使用该改进的胺吸收剂捕集 CO<sub>2</sub>的方法。

[0039] 本发明以混合具有不同反应动力学的两种不同伯胺为基础,一种为空间位阻胺,即 2-氨基-2-甲基-1-丙醇 (AMP) 以及另一种为单烷醇胺 (monoalkanolamine),即 3-氨基丙醇 (AP) 或 4-氨基丁醇 (AB)。

[0040] 已知的是,AMP 作为一种空间位阻胺,对于吸收剂的再生具有较低能量需求,但是因其较慢的反应动力学使得在吸收塔中含有 CO<sub>2</sub>气体和吸收剂之间需要较长的接触时间而对吸收塔具有消极影响。相对于对照胺 MEA,通常用量为 30wt% (相当于摩尔浓度 5mol/L),而由于 AMP 会与 CO<sub>2</sub>反应产生沉淀其不能以高于约 4mol/L 的浓度 (相当于约 35 重量%) 单独使用。这样就限定了 AMP 的吸收容量,除非组合使用第二种组分。

[0041] 另一方面已知的是 AP 和 AB 具有较高的能量需求,但是具有较快的反应动力学。图 1 和图 2 显示了相对于工业对照 MEA, AMP+AP 具有较高的循环容量 (cyclic capacity) 且更容易汽提 (stripping),这就说明对于燃烧后 CO<sub>2</sub>捕集,作为吸收剂的 A+B 相对于 MEA 具有较低的能量需求。

[0042] 根据本发明可以发现,相对于工业标准吸收剂 MEA,含有 10-35 重量%的 AMP 和 10-40 重量%的 AP 或 AB 的含水的 CO<sub>2</sub>吸收剂基本上不容易热降解和氧化降解。此外,该新型的吸收剂显示了好的反应动力学、吸收容量以及低的能量需求。

[0043] 优选地,在吸收剂中存在的 AMP 为至少 15 重量%,例如至少 20 重量%或至少 25 重量%,例如约 30 重量%。还优选地,在吸收剂中存在的 AP 或 AB 为至少 15 重量%,例如至少 20%或至少 25%,例如约 30 重量%。

[0044] 上述提及的胺的浓度对应于胺在水溶液中的总浓度为 50%,而且 AMP 与 AP 或 AB 的重量比为 10:40 至 35:15,例如 10:40 至 35:15,20:30 至 30:20,25:25。下面,对根据本发明的吸收剂的实施例和单独使用 MEA 的对比例进行测试。实验部分分为初步比较不同受试吸收剂的重要特性 (例如吸收速率、吸收容量、循环容量、粘性以及吸收平衡) 的筛选实验的第一引入部分,以及包括在试验工厂中进行测试的第二部分。

[0045] 筛选实验

[0046] 筛选实验将获得候选的胺混合物相比于作为行业对照的 30 重量% MEA (5M) 的吸收速率和解吸速率的初步表现。吸收速率是对吸收剂的传质强化性能 (mass transfer enhancement properties) 的一种度量,其直接涉及吸收塔所需的高度。较快反应的吸收剂使得吸收塔的高度可得到降低。溶剂的循环容量是在吸收条件下可达到的 CO<sub>2</sub>负载和在

解吸条件下达到的  $\text{CO}_2$  最小负载之间的差值。烟道气的吸收 / 解吸基于温度波动并作为其最重要的机制。吸收容量具有显著温度敏感性的溶剂将具有更高的循环容量,因而,在捕集每摩  $\text{CO}_2$  时需要较少的液体循环和较少的能量。在实际过程中,通常在  $110\text{--}130^\circ\text{C}$  进行解吸。基于从  $40^\circ\text{C}$  (吸收筛选条件) 升温至  $80^\circ\text{C}$  的解吸筛选曲线 (desorption screening curves) 给出了不同溶剂在温度敏感性和循环容量间的重要的相对比较。

[0047] 这些测试在设计以快速相对比较 (relative comparison) 工业吸收工艺中潜在使用的溶剂的吸收速率和吸收容量的装置中进行。这种比较方法从 1993 (参见如 Erga 等, 1995) 开始就在对比研究中使用。作为用于相对比较的装置,对其结果的解释依赖于基本情况下特定浓度的胺的规格。

[0048] 所述吸收速率是对吸收剂的传质强化性能的一种度量,其直接涉及吸收塔所需的高度。较快反应的吸收剂使得吸收塔的高度可得到降低。溶剂的吸收容量是一种重要特性是工艺中高循环容量的前提。筛选实验中可进行的其他观察涉及起泡程度、可能的沉淀 (possible precipitation)、以及在  $\text{CO}_2$  负载时的变色,以作为溶剂降解的指示。从这些筛选实验可得到在选择 AMP 和 AP 的合适浓度水平的启示。

[0049] 测试不同浓度的 AP/AMP, 并与 5M (30 重量%) 的 MEA 进行比较。通过重复所述 30% MEA 测试来控制再现性。

[0050] 溶剂的吸收容量是工艺中循环容量最大化的重要前提。对于 MEA 和 AP, 其吸收容量通过反应化学计量法限定至大气压下约 0.5 摩  $\text{CO}_2$ / 摩胺。由于 AMP 是空间位阻胺且形成碳酸氢盐,依赖于  $\text{CO}_2$  分压力下最高理论负载为 1.0, AMP 的负载可以多于 0.5 摩  $\text{CO}_2$ / 摩胺。然而,必须指出是 AMP 具有高循环容量,但是在吸收条件下也需要高  $\text{CO}_2$  平衡压力。

[0051] 使用传质监测装置 (mass transfer screening apparatus) 在  $40^\circ\text{C}$  测量  $\text{CO}_2$  的吸收速率,随后在  $80^\circ\text{C}$  氮气下测量解吸速率。将气体穿过烧结玻璃分散器以产生上升气泡以穿过液体。首先在  $40^\circ\text{C}$  条件下,这些气泡的表面上  $\text{CO}_2$  吸收到液体中直到达到 95% 的平衡,相当于烟道气中 9.5% 的  $\text{CO}_2$ 。然后将富集溶液加热至  $80^\circ\text{C}$ ,用纯氮开始解吸直到烟道气中  $\text{CO}_2$  浓度减少到 1 体积%。用电脑控制气体供应和水浴冷却或加热的电磁阀系统 (solenoid valve system)。

[0052] 通过 IR  $\text{CO}_2$  分析器 (IR  $\text{CO}_2$  analyzer) 测量烟道气中的  $\text{CO}_2$  含量。在每次实验后测量液体的累积重量并与  $\text{CO}_2$  的净吸收量进行比较。可以确保溶剂没有通过蒸发而损失。并在吸收和解吸环节后取出溶剂样品以用于  $\text{CO}_2$  分析。

[0053] AMP 和 AMP+AP 的结果

[0054] 图 1 示出了含水溶剂中带有如下浓度的烷醇胺获得的吸收速率 vs.  $\text{CO}_2$  浓度的结果,即 20 重量%的 AMP+30 重量%的 AP、26.7 重量%的 AMP+22.5 重量%溶液的 AP 以及 30 重量%的 MEA,而图 2 示出了相同吸收剂的解吸速率 vs.  $\text{CO}_2$  浓度的结果。

[0055] 图 1 显示了与 MEA 相比较,20 重量%的 AMP+30 重量%的 AP 的胺溶液所具有的吸收速率以及较高的容量。26.7 重量%的 AMP+22.5 重量%的 AP 具有的吸收速率和容量都比 MEA 低,但其仍是作为吸收剂的不错选择。

[0056] 图 2 表明了含有 AMP+AP 的两种胺溶液都具有比单独使用 MEA 更高的  $\text{CO}_2$  净容量。因此两种 AMP+AP 溶液都有作为  $\text{CO}_2$  吸收剂的前景。

[0057] 氧化降解

[0058] 通过使含有空气和CO<sub>2</sub>的反应气 (reaction gas) 并穿过玻璃烧结物进入位于玻璃反应器中预载有 CO<sub>2</sub>的胺溶液中进行氧化降解实验。通过质量流量控制器 (MFC) 控制气体流动速率和反应气的组成。该反应器具有与水浴相连的恒温套 (thermostatic jacket), 以便于获得 55°C 的恒定温度。在反应器的顶部连接有两个 400mm 的加强冷凝器 (intensive condenser) 并通过自来水冷却。气体通过冷凝器后在进入通风厨之前先穿过洗气瓶。实验运行约 500 小时并定期取样进行胺分析。胺的开始浓度和结束浓度之间的差值便可得到胺降解的程度。

[0059] 图 3 示出了在存在和不存在 Fe 离子的情况下, 三种不同 CO<sub>2</sub>胺吸收剂的氧化降解。其中该三种不同胺溶液为 20 重量%的 AMP+30 重量%的 AP (根据本发明的一种吸收剂)、25 重量%的 MEA+25 重量%的 AMP 以及 30 重量%的 MEA。

[0060] 在附图所示的结果表明, 在溶液存在和不存在 Fe 离子的两种情况下, 根据本发明的吸收剂 (即 20 重量%的 AMP+30 重量%的 AP) 比含有 MEA+AMP 的吸收剂或仅含有 MEA 的吸收剂表现出大幅度地改进了的降解耐受性。

[0061] 包括 Fe 离子的测试表明了工厂中由含铁材料的腐蚀而产生的 Fe 离子如何影响着降解率。很明显 Fe 离子提高了所有的受试吸收剂的降解。

[0062] 吸收剂的腐蚀作用

[0063] 使用不锈钢室 (stainless steel cells) (316SS, OD = 1/2", 厚度 = 1.7mm) 进行 CO<sub>2</sub>-胺-水体系的腐蚀作用实验。每个室具有约 27cm<sup>3</sup>的体积并配置有 Swagelok 阀 (valve)。每组实验包括 5 个室。用 N<sub>2</sub> (99.999%) 冲刷每个室以清除位于室内的空气。然后将一定量的载 CO<sub>2</sub>的胺溶液 (~ 15cm<sup>3</sup>) 注入到室中并在关闭阀之前用 N<sub>2</sub>冲刷该室的顶部以保证室内不含有空气。然后将这些室放到强制对流式烤箱 (forced convection oven) 中, 在 135°C 放置 5 个星期。每个星期取得一个室通过电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 分析金属。

[0064] 图 4 示出了根据上面描述的过程测量的不同含水的 CO<sub>2</sub>胺吸收剂的腐蚀作用。在一个标准测试中, 测试周期后胺溶液中 Fe 离子浓度将清楚指示出该胺溶液的腐蚀作用。

[0065] 图 4 中示出的结果明确表明, 根据本发明的吸收剂的腐蚀性远小于 MEA+AMP 或仅用 MEA。

[0066] 通过结合在存在或不存在 Fe 离子下的氧化降解的结果和受试胺吸收剂的腐蚀作用的结果, 根据本发明的吸收剂在 CO<sub>2</sub>捕集工厂中更不容易被氧化降解很可能出于两种不同的作用。首先, 在标准化的条件和 Fe 离子浓度的氧化降解中, 在存在和不存在 Fe 离子的两种条件下, 本发明吸收剂都显示出对比吸收剂更低的降解率。其次, 本发明吸收剂的腐蚀作用相对于对比吸收剂具有大幅的降低。这就说明, 通过使用本发明吸收剂, 在工厂中循环的吸收剂中 Fe 离子的浓度将在很长一段时间内保持较低水平, 以及在工厂的使用寿命内 Fe 离子的浓度将最大可能保持较低水平。这就表明在 CO<sub>2</sub>捕集工厂中本发明吸收剂的降解相对于对比吸收剂将大幅的降低。

[0067] 在试验工厂中的测试

[0068] 在图 5 中示出了在小试工厂 (small pilot plant) 中进行燃烧后 CO<sub>2</sub>吸收的测试。将由丙烷燃烧器生产的尾气经尾气管 1 引入, 其中该丙烷燃烧器分别可适用于天然气或通过与空气或回收的 CO<sub>2</sub>混合得到衍生至煤的烟道气。将位于尾气管中的尾气引入到直接



接触式冷却器 2(direct contact cooler 2),使得尾气与水通过逆流流动接触得到清洗和润湿。然后,将经冷却和润湿的尾气引入到吸收塔中,使得该尾气与经贫胺管(lean amine pipe)4 引入的在未显示的装置中的含水吸收剂进行逆流流动接触。在吸收塔的塔底收集已吸收了 CO<sub>2</sub>的富吸收剂并通过富吸收剂管 5 抽取出来,而贫 CO<sub>2</sub>尾气(CO<sub>2</sub>lean exhaust gas)在清洗区中通过洗涤水冷却回路 19, 19' 循环的水清洗后经由贫尾气管 6 释放到环境中。

[0069] 在将富吸收剂引入到再生塔 8 之前,通过换热器 7 加热与管线 4 相对的贫吸收剂管 5 中的富吸收剂,然后在再生塔 8 中使得富吸收剂与蒸汽进行逆流流动进行汽提。该汽提蒸汽由再沸器 11 生产,同时通过贫吸收剂回收管 10 向再沸器 11 中引入从再生塔底部收集的贫吸收剂。再沸器中生产蒸汽的热量是由蒸汽管 13 引入蒸汽的方式提供,在管 13 中的蒸汽在再沸器中冷凝并通过冷凝管 13' 提取出来。

[0070] 贫吸收剂由贫吸收剂管 4 从再沸器 11 中提取出并回用于吸收塔。将在再生塔中由吸收剂释放的蒸汽与 CO<sub>2</sub>在未显示的清洗段通过与在洗涤水冷却回路 20, 201 中回用的水逆流流动以进行清洗,然后通过 CO<sub>2</sub>收集管 9 抽取。在冷却器 14 中冷却 CO<sub>2</sub>和蒸汽,在闪蒸罐 15 中闪蒸得到水通过回收管线 17 回用于再生塔中,以及通过管 16 提取部分干燥的 CO<sub>2</sub>以待进一步处理。

[0071] 所述试验工厂具有 19.5m 高的吸收塔装置、高度为 13.6m 的解吸塔,并具备气体和液体的取样口,温度和压力探头以及设备中所有部分对气流 / 液流的测量装置。

[0072] 在图 6、7、8 中表明了从试验工厂中循环的吸收剂中提取测试样品的时间,并测定测试样品中的 Fe、Ni、和 Cr 离子浓度,以作为胺吸收剂的腐蚀作用的一种表现。

[0073] 图 6、7、8 分别示出了在试验工厂运作 1000 小时期间的胺吸收剂中 Fe、Ni 和 Cr 离子的浓度。该测试结果清楚表明根据本发明的胺吸收剂(20 重量%的 AMP+30 重量%的 AP)相比于对比吸收剂(25 重量%的 MEA+ 和 25 重量%的 AMP 或仅使用 30 重量% MEA)具有更低的腐蚀性。

[0074] 图 9 示出了 30 重量%的 MEA、25 重量%的 MEA+25 重量%的 AMP 以及 30 重量%的 AP+20 重量%的 AMP 在试验工厂运作 1000 小时后胺的相对降解量。

[0075] 如在本文中所提及的,亚硝胺的形成是胺降解的一种表现。如上述试验工厂测试来运作试验工厂,并在运作期间测定亚硝胺的形成。根据图 10 中表明的时间提取测试样品并用顶空 GC-MS-NCD 测定 70°C 下 HCl 和 CuCl 处理后释放的 NO 以分析得到亚硝胺总量。该方法是 wang J. 等在“J. Agric. Food Chem, 2005, 53, 4686-4691”中描述的方法的改进版本。其主要仪器改进点为使用 GC-MS-NCD 代替 Sievers 的一氧化氮分析。

[0076] 图 10 显示了在接近 1000 小时的试验工厂运作期间胺吸收剂的亚硝胺的总浓度的变化情况。该测试结果清楚显示,与含有仲胺(如 25 重量%的 AMP+15 重量%的 PZ)的胺吸收剂相比较,根据本发明的胺吸收剂(20 重量%的 AMP+30 重量%的 AP)中亚硝胺的形成显著降低。

[0077] 显示在图 6、7、8、9、10 中的测试结果证明,本发明含水的胺吸收剂在对钢的腐蚀性方面具有有益作用,且比受试的对比吸收剂更不易于降解,主要是不易氧化降解。

[0078] 源自试验工厂运作的的所有结果表明,目前本申请要求保护的胺吸收剂相比于根据现有技术的对比胺吸收剂来说,腐蚀性大幅降低且具有更低的降解程度。

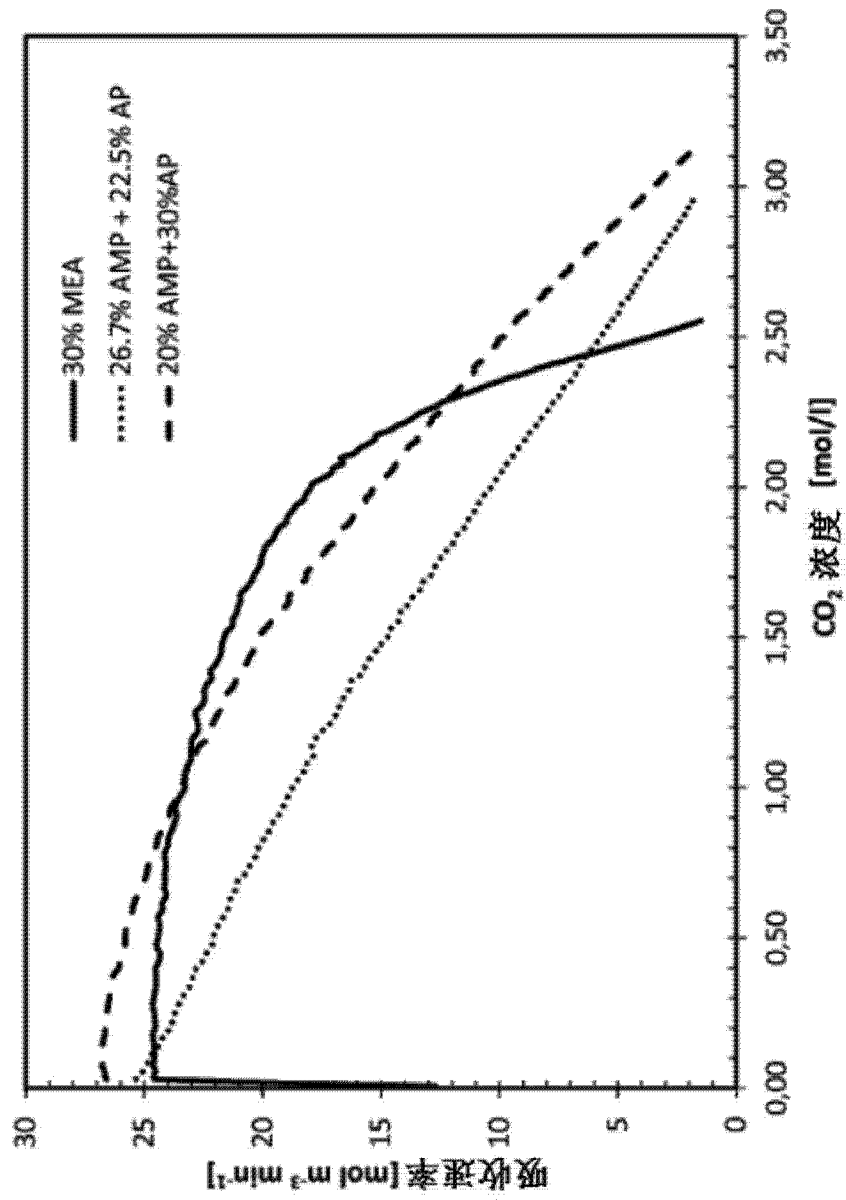


图 1

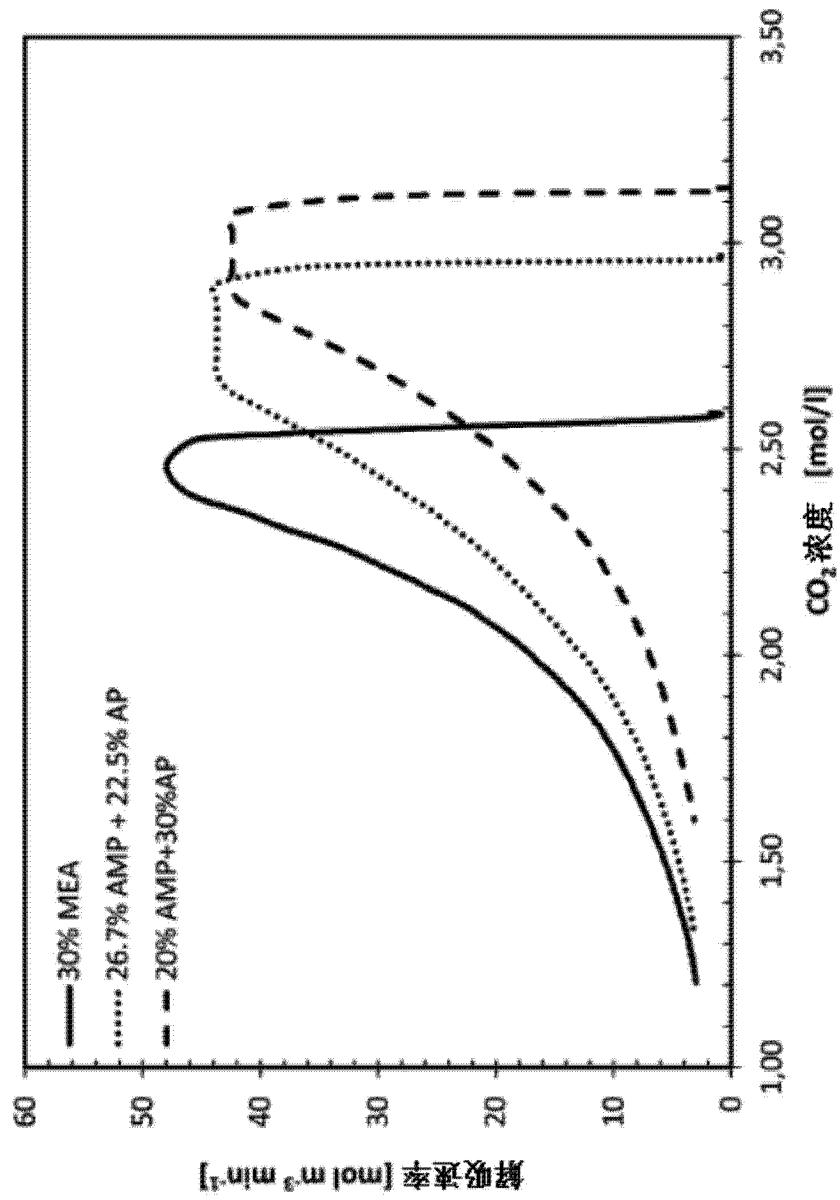


图 2

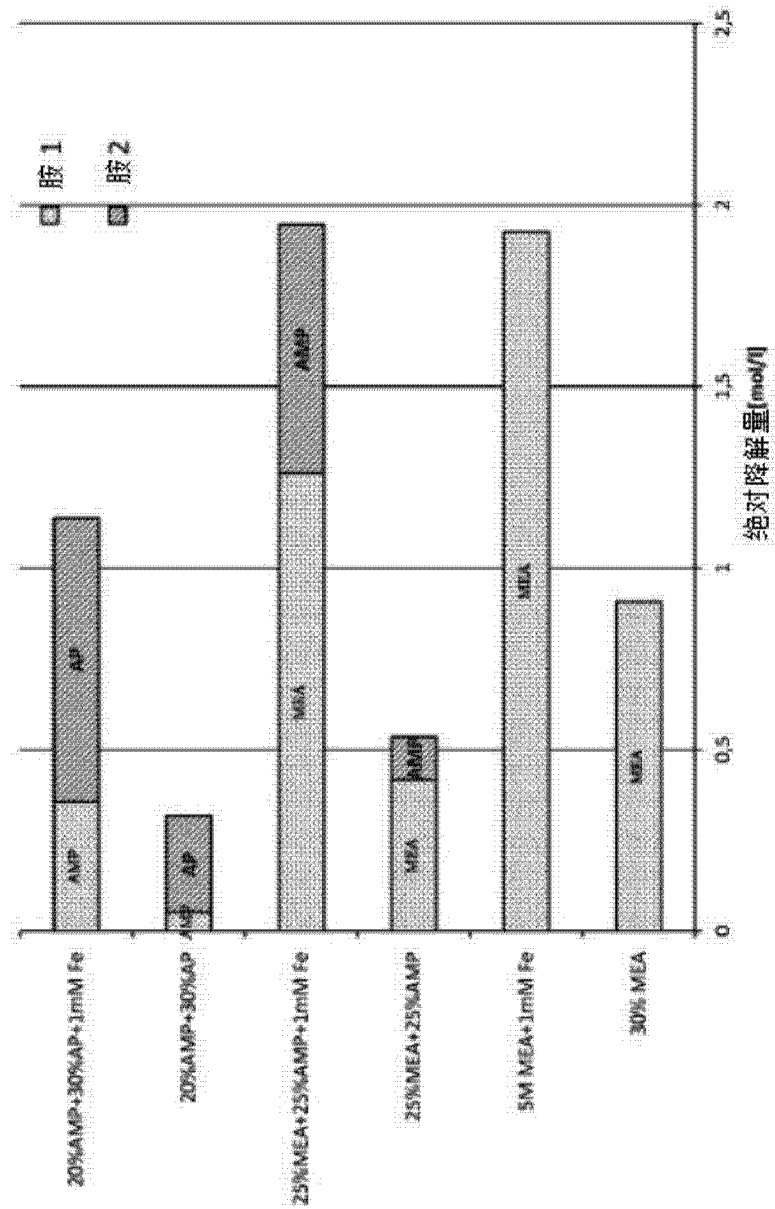


图 3

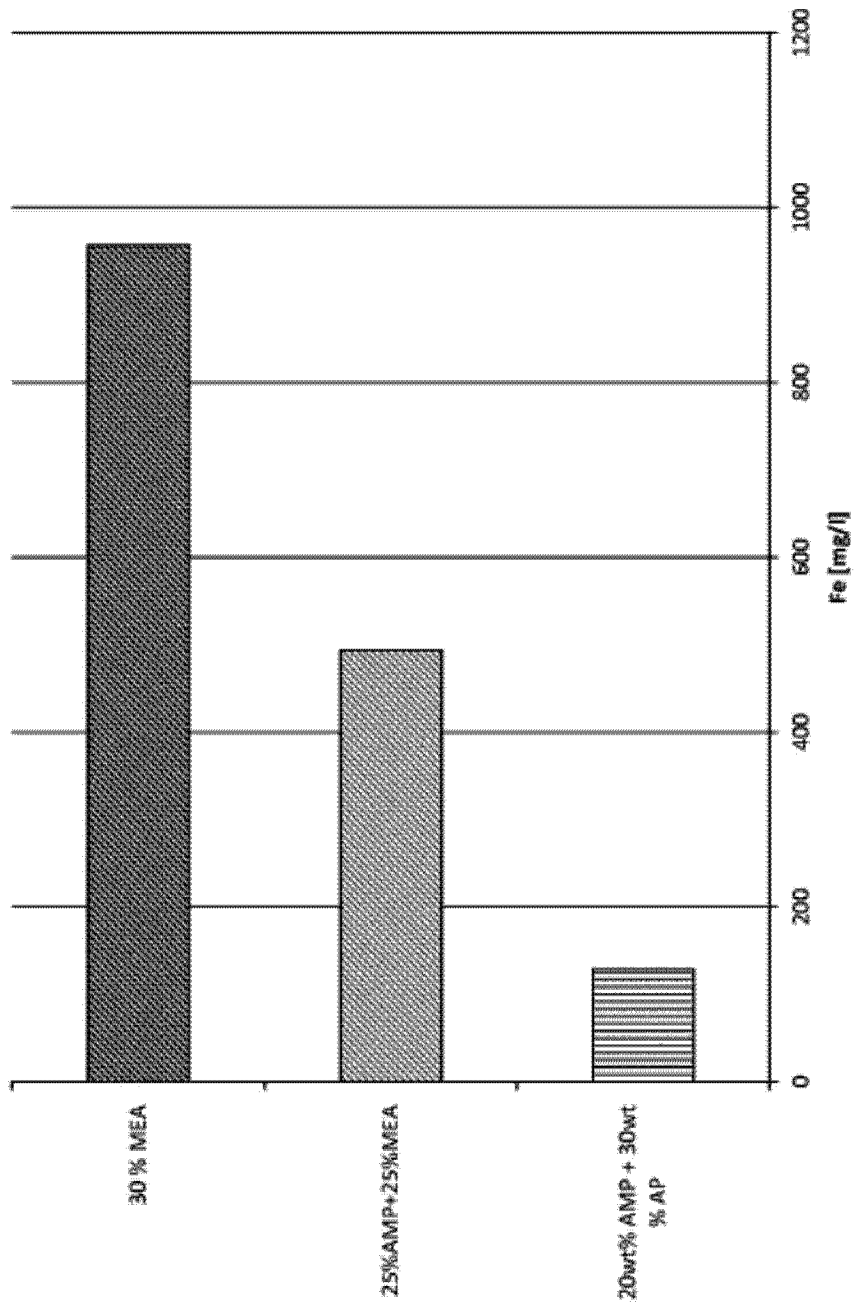


图 4

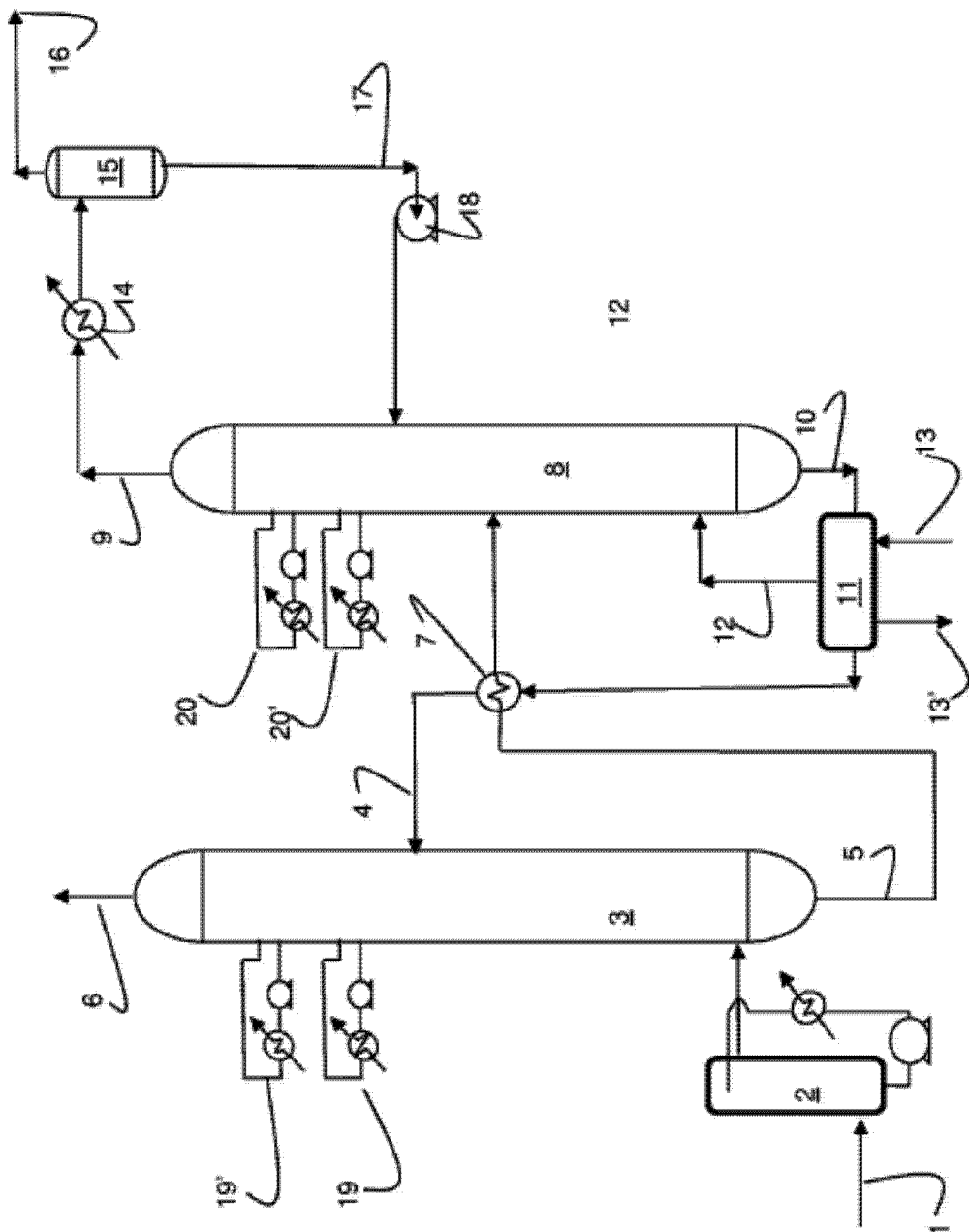


图 5

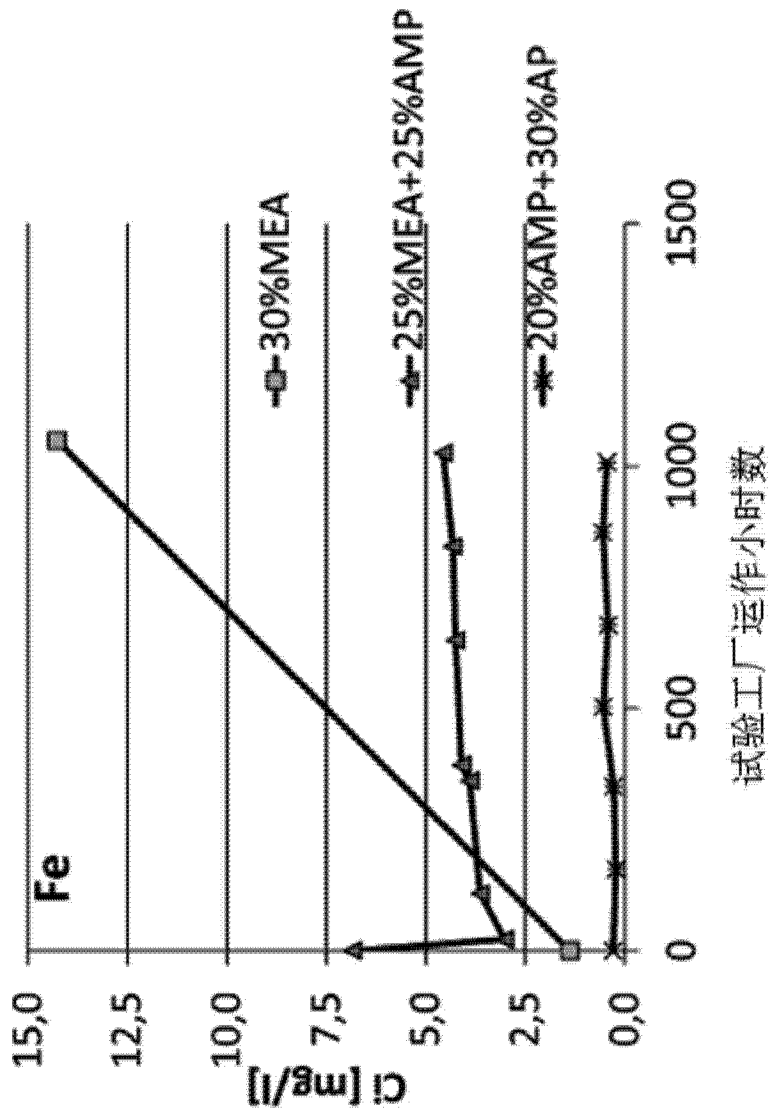


图 6

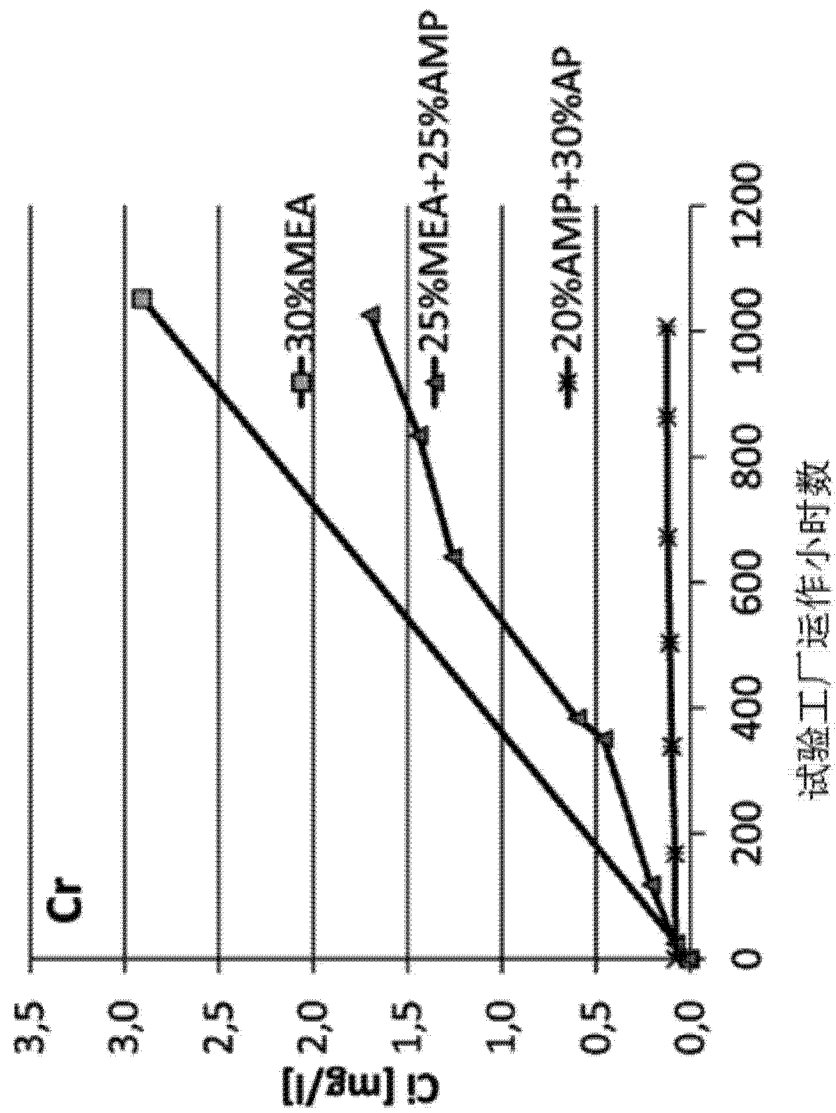


图 7



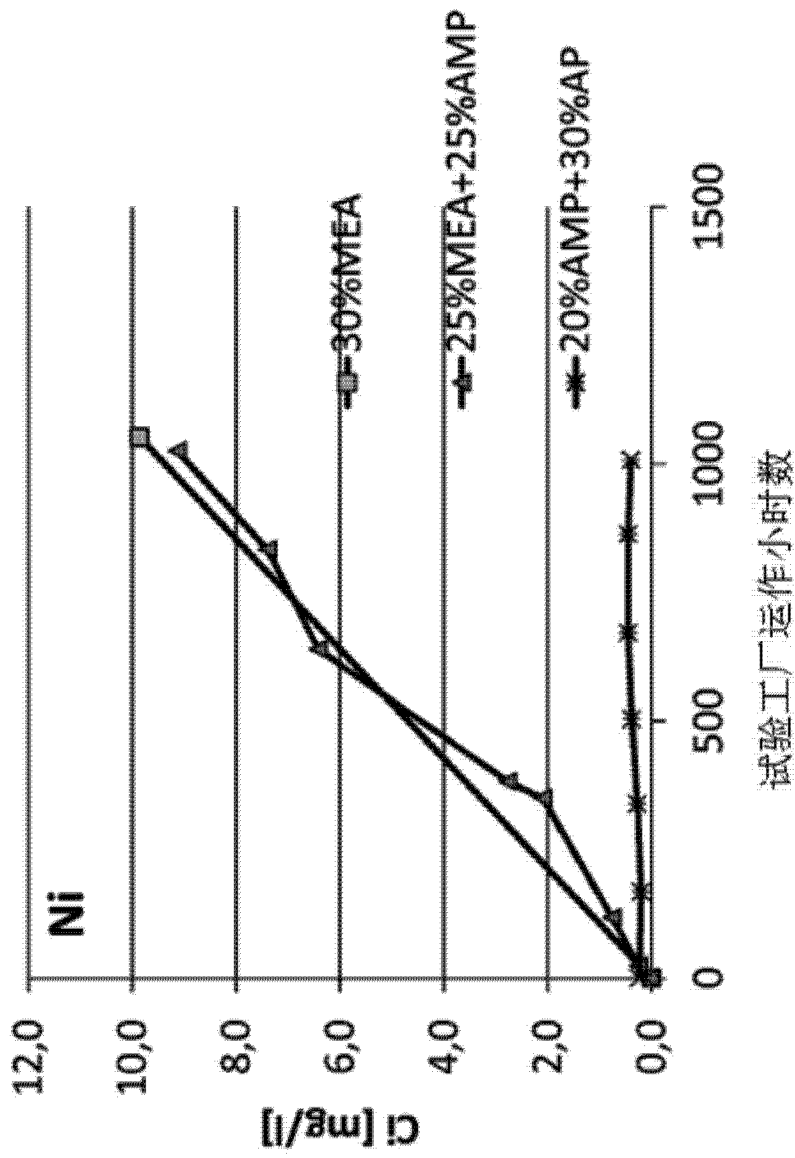


图 8

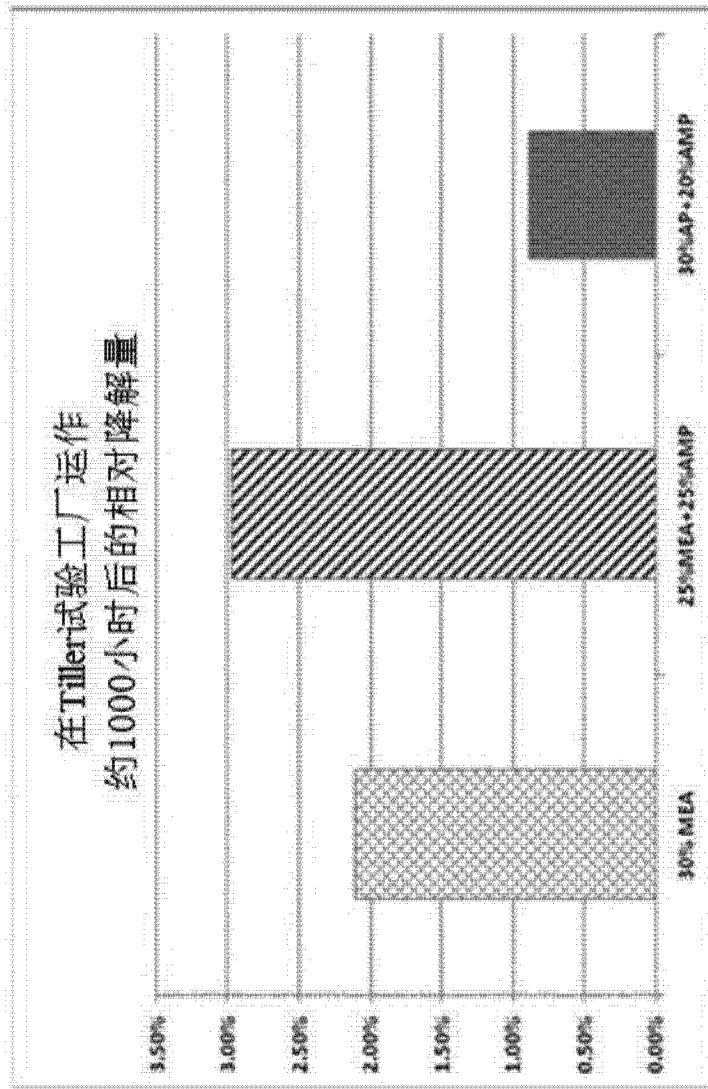


图 9

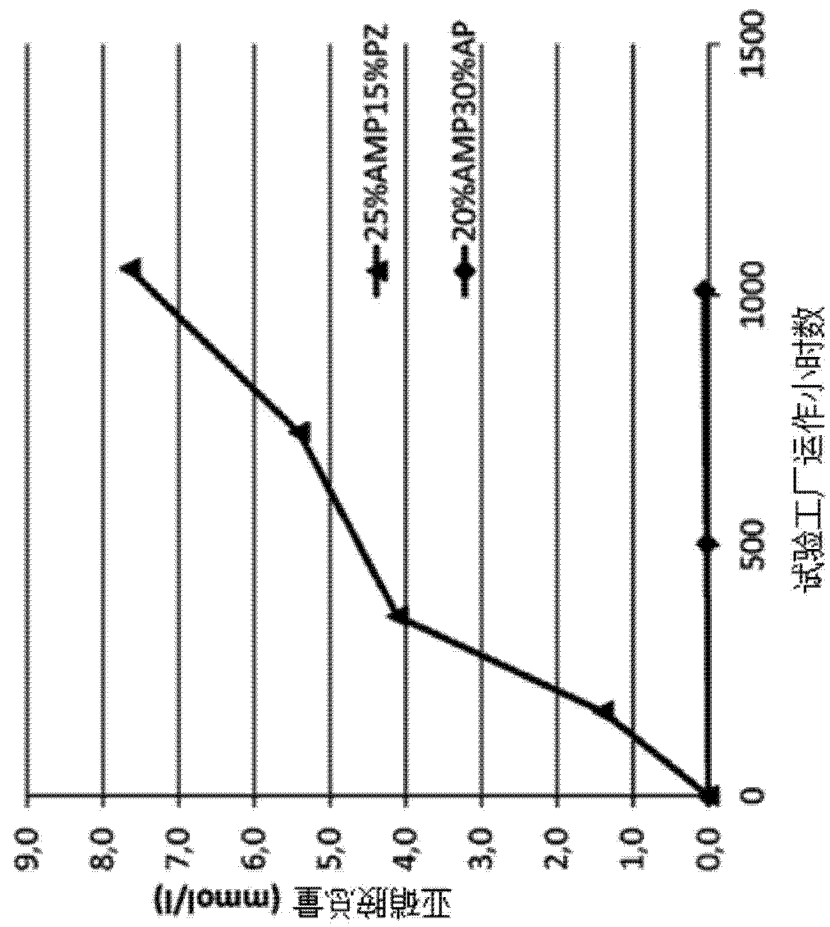


图 10