



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 89103780.2

[51] Int.Cl³

C01B 31/20

[43] 公开日 1991年1月2日

[22] 申请日 89.6.17
 [71] 申请人 科尔-麦克基化学公司
 地址 美国俄克拉何马州
 [72] 发明人 奥利·L·小里格斯

[74] 专利代理机构 永新专利代理有限公司
 代理人 程伟

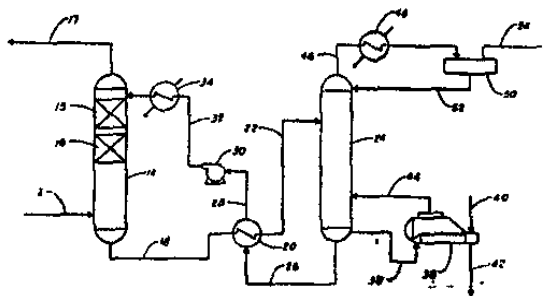
B01D 53/14

说明书页数: 7 附图页数: 1

[54] 发明名称 回收酸性气体的改进方法

[57] 摘要

一种用于分离和回收混合气流中所含的酸性气体的改进方法。包括, 将含有链烷醇胺浓度范围最大约 20% (重量) 的在工艺过程中再生的链烷醇胺水溶液冷却到最高约 35℃ 的温度范围, 以及将上述已冷却的再生溶液导入吸收区使之与含有酸性气体的混合气流接触, 在吸收区的大部分区域中这种再生的链烷醇胺水溶液基本上保持在它被冷却的那个温度。



(BJ) 第1456号

<17>

权 利 要 求 书

1. 一种从富二氧化碳的气流中回收二氧化碳的连续方法，其中使这种气流在吸收区与一种链烷醇胺水溶液接触，形成贫二氧化碳的塔顶流出气流和富二氧化碳的流出液流，富二氧化碳流出液流在再生区被加热，形成富二氧化碳的塔顶流出气流和贫二氧化碳的流出液流，上述贫二氧化碳流出液流含有再生的链烷醇胺水溶液，该再生的链烷醇胺水溶液被重新送回到吸收区中，该方法的改进措施包括：

使再生的链烷醇胺水溶液冷却到足以使该溶液在大部分的吸收区中保持在不高于约35℃的温度，上述再生的链烷醇胺水溶液含有链烷醇胺的浓度最大约20%（重量），以及将经过冷却的再生链烷醇胺水溶液导入吸收区，以使其接触上述富二氧化碳气流并从其中除去二氧化碳。

2. 按照权利要求1的改进措施，其中再生的链烷醇胺水溶液被冷却到约26℃至约35℃的温度范围。

3. 按照权利要求1的改进措施，其中再生的链烷醇胺水溶液中的链烷醇胺是单乙醇胺。

4. 按照权利要求1的改进措施，其中上述再生的链烷醇胺水溶液中的链烷醇胺浓度是在约15%至约20%（重量）的范围。

回收酸性气体的改进方法

本发明涉及分离和回收混合气流中所含的酸性气体的方法的改进，尤其是涉及含有二氧化碳的烟道气的处理及从其中分离和回收二氧化碳的方法的改进措施。

已经有许多种从混合气流中分离例如象二氧化碳、二氧化硫、硫化氢之类酸性气体的方法。一种特别成功并广泛应用的分离这些酸性气体的方法是通常所说的“乙醇胺法”。这种方法除用于天然气脱硫之外（见Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology Vol. 1, 2ed<1969> 821-822页），还用于分离和回收烟道气中的二氧化碳（同上, Vol. 4, 2ed<1969>, 362页）。在美国专利No. RE 18985（1933年9月26日颁发）中可找到关于这种方法的更完整而详细的描述。

概括地说“乙醇胺法”可以看作一种二步法，在第一步骤中，含有酸性气体的混合气进气流在一个适当的吸收区与链烷醇胺或链烷醇胺溶液接触。这种接触在某一温度和压力操作条件范围内进行。不管最终目的是回收混合气流中所含的酸性气体还是仅仅对混合气流脱硫等，用于这种接触的特定条件将取决于经受处理的混合气流的性质和所使用的链烷醇胺。关于这点，在实现该方法的第一步骤中已经使用的操作条件，例如有约80° F（26℃）至约150° F（65℃）的温度及从大气压至约1000磅/平方英寸（70.3kg/cm²）的压力（见Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1, 2ed, <1969>822页）。在这些条件下，酸性气体与链烷醇胺结合形成可溶于链烷醇胺的酸性气体/链烷醇胺产物，从而使酸性气体从经受处理的混合气流中分离出来。

在该方法的第二步骤中，酸性气体/链烷醇胺产物从吸收区排出并输入到一个适当的链烷醇胺或链烷醇胺溶液再生区。在这个再生区中，吸收区中

产生的酸性气体/链烷醇胺产物被分解，同时各酸性气体和链烷醇胺或链烷醇胺溶液得到再生，这个再生步骤是通过将酸性气体/链烷醇胺产物加热到大大高于该方法的第一步骤（即吸收步骤）中使用的温度来实现的。在第二步骤中最常用的温度范围是约220° F（104℃）至240° F（115℃）。经过再生的链烷醇胺或链烷醇胺溶液冷却后送回吸收区，在吸收区中用于处理下一批混合气流。酸性气体可以排放掉，如果是二氧化碳则可以回收供进一步处理。

通常，根据预定的操作条件设计和制造用于上述方法的设备。这些条件包括：待处理的混合气体进气流的组成和性质、所用链烷醇胺及其在溶液中使用时的浓度、温度和压力等等。在这些操作条件确定之后，就能很容易确定该设备所需要的合适尺寸的部件。但是一旦建成，上述设备的最大容量是相对固定的，如果不进行较大的改造就不能增加其最大容量。因此，在上述方法中，能增加气流中的酸性气体分离而又不需要对以上述方法为基础的设备进行较大改建的任何改进措施，都是这一技术领域中的显著进步。

本发明涉及从一种混合气体进气流中分离和回收酸性气体的连续方法的改进措施，尤其是涉及下述连续方法的改进：在该方法中通过先使混合气体进气流在吸收区与再生的链烷醇胺水溶液接触而分离出酸性气体。这种接触导致形成含有酸性气体/链烷醇胺产物的富酸性气体流出液流。这种富酸性气体的流出液流从吸收区回收并输送进入再生区。在再生区中，该流出液流被加热到高于接触区的温度，从而使在接触区生成的酸性气体/链烷醇胺反应产物分解产生酸性气体并使链烷醇胺水溶液再生。酸性气体作为塔顶流出气流从再生区回收，而再生的链烷醇胺水溶液作为流出液流从再生区回收。后一种液流被回收并再循环到吸收区，用来处理下一批含酸性气体的进气气流。

本发明的改进措施涉及上述方法的吸收阶段。改进措施本身包括，将再生的链烷醇胺水溶液导入吸收区，上述再生的链烷醇胺水溶液含有链烷醇胺浓度范围最大约20%（重量），在大部分吸收区中使这种再生的链烷醇胺水

溶液保持在不大于约35℃的温度范围。应用本发明的改进方法的结果，提高了酸性气体的分离比率，因而提高了分离和回收的酸性气体的实际数量。

唯一的附图表示在本方法中的一般步骤和物料流程的示意说明图。本发明的改进措施是适合这种方法的。

现已发现，实施本发明的改进措施可以提高在含有某种酸性气体或某些种酸性气体的气流中该酸性气体或酸性气体混合物的吸收速率。概括地说，本发明的改进方法包括，使用在工艺过程中产生的、具有链烷醇胺浓度范围最大约为20%（重量）最好约15%至约20%（重量）的链烷醇胺水溶液，作为吸收剂以及将再生的链烷醇胺水溶液冷却到足以使该溶液在大部分吸收区中保持在最高约35℃的温度。

下面参照附图更详细地描述构成本发明的步骤和改进措施。为了便于说明起见，下面就利用工艺过程中再生的单乙醇胺水溶液作为吸收剂来处理温度范围约135℃至约140℃的富二氧化碳的锅炉烟道气的情况来说明本发明。这种烟道气经过管道12输入吸收区14的下部，烟道气输入吸收区14的下部并向上流动通过吸收区14，在此它与向下流动的再生的单乙醇胺水溶液流接触。逆流的烟道气与再生的单乙醇胺水溶液之间的有效接触实际上在位于吸收区14上部的一对吸收段15和16之中进行。通常，吸收段15和16包括各种被支承的填充材料，例如劳申(Raushing)环、莱辛(Lessing)环、贝尔(Berl)鞍形填料、英特洛克斯(Intalox)鞍形填料等或一系列塔盘，例如泡罩和筛盘。

再生的单乙醇胺水溶液通过管道32和一个直接设置在吸收段15上方的分配器装置（图中未示出）导入吸收区14的上部。根据本发明的改进措施，再生的单乙醇胺水溶液将被冷却至某一温度并在该温度下被导入吸收区14。在吸收区14的大部分区域中上述温度基本上保持不变。关于这点，当再生的单乙醇胺水溶液通过管道32输入吸收区14及分配器装置（未示出）冷却到约80°F（26℃）至约95°F（35℃）的温度范围时，这种溶液在吸收区14的大部分将保持在这个温度范围内。按照“大部分”用语意味着，在吸收区的吸收段

至少 约占总体的50%的范围内再生含水单乙醇胺溶液保持在上述温度范围内。参考附图，这个“大部分”相当于吸收区14的整个吸收段15。通过在吸收区14的整个吸收段15内的再生含水单乙醇胺溶液的温度保持在上述温度范围之内，借助再生含水单乙醇胺溶液提高夹杂在富二氧化碳锅炉烟道气中的二氧化碳吸收率。尤其是通过实验发现，通过再生含水单乙醇胺溶液的温度保持在约26℃至约35℃的温度范围内，借助这种溶液二氧化碳吸收率比在高于36℃时使用这种溶液所获得的吸收率可提高约5%至10%。根据获得的上述提高吸收率的结果，不需要对用来实施本方法的设备序列进行较大扩大就能提高回收的二氧化碳的实际数量。

如上所述，在吸收区14通过再生含水单乙醇胺溶液吸收二氧化碳导致生成可溶的二氧化碳/单乙醇胺反应产物，结果形成一种贫二氧化碳过热气流和一种富二氧化碳流出液流。贫二氧化碳过热气流通过一根管道17从吸收区14排出并可通过管道17排入大气中。富二氧化碳流出液流通过一根管道18从吸收区14排出并通过管道18输送到热交换区20，再通过管道22输向再生区24的上部。

在再生区24中富二氧化碳的流出液流通过加热到约220°F（104℃）至约240°F（115℃）的温度范围而分解和分离。进行分解所需的热可通过从位于再生区24下部的贫二氧化碳的单乙醇胺水溶液贮槽中排出的再煮流来提供。再煮流通过管道36从这个贮槽中排出，通过再煮器38后，再通过管道44返回再生区24。利用通过蒸汽管道40输入再煮器38并通过蒸汽冷凝管42从再煮器回收的蒸汽向再煮流供热，再煮流被加热到从约104℃至约115℃的温度范围，当它通过管道44返回到再生区24时，就提供分解富二氧化碳流出液流所需要的热量。

如上所述，富二氧化碳流出液流在再生区24中分解成富二氧化碳的塔顶流出气流和贫二氧化碳的流出液流。富二氧化碳的塔顶流出气流通过管道46从再生区24上部排出，通过冷凝器48以使其中夹带的单乙醇胺溶液冷凝，然后进入接收区50。在富二氧化碳的塔顶流出气流中所含有并被冷凝的单乙

醇胺溶液被收集在接收区50中。冷凝的单乙醇胺通过管道52从接收区50返回到再生区24的上部。未冷凝的包含在二氧化碳的塔顶流出气流中的二氧化碳通过管道54从接收区50中回收出来。

再生的单乙醇胺水溶液聚集在再生区24的下部并形成上述的贫二氧化碳的单乙醇胺水溶液蓄积。这种蓄积进一步提供了再生的单乙醇胺水溶液源，该溶液再循环至吸收区14并在其中加以利用。这再生的单乙醇胺水溶液通过管道26从再生区24排出，送到热交换区20，在此它与通过管道18流入的富二氧化碳流出液流发生间接热交换。所得到的冷却的单乙醇胺溶液通过管道28从热交换区20排出，且通过泵30和管道32重新导入吸收区14的上部。

在将经过冷却的再生单乙醇胺水溶液重新导入吸收区14之前，通过一台冷却器34使其进一步冷却到约26℃至约35℃的温度范围。此外，根据需要调节再生的单乙醇胺水溶液中的单乙醇胺浓度，以提供所需的约15%至约20%（重量）的单乙醇胺浓度。若需添加单乙醇胺的话，它可以在该系统中吸收区14和再生区24之间的任一位置输入到再生的单乙醇胺水溶液的回程中（图中未示出所用装置）。

在实施本发明中已发现，除吸收区14中的再生的单乙醇胺水溶液温度十分重要之外，这种溶液的浓度也是很关键的。例如已经发现，在本发明中使用的较低温度下，如果单乙醇胺水溶液浓度超过约20%（重量）则二氧化碳吸收速率的百分比变化开始发生降低。按照美国专利NO. RE18985中的教导和暗示，这一发现是料想不到的。该专利明确地指出，优先选用较高粘度的链烷醇胺，例如三乙醇胺，因为这种较高粘度有助于得到较高的酸性气体吸收速率。在该专利中隐含着下面的意思，使用高浓度的低粘度链烷醇胺例如单乙醇胺的溶液也有助于得到较高的吸收速率。但是，如下面数据所示，虽然实际吸收速率随溶液浓度提高而提高，但二氧化碳吸收率的百分比变化随单乙醇胺水溶液的浓度超过约20%（重量）而显著降低。

下面的实施例仅仅是为了说明本发明而给出的，不是用来限定本发明范围。在这些实施例中，除非另有说明所有份数或百分数都是指重量。

实施例

向一个在其下部装有多孔玻璃隔板的圆筒形气体饱和室加入25ml的单乙醇胺水溶液。这个室和装在其中的单乙醇胺水溶液在一个恒温油浴中平衡到一个恒定温度。在达到温度平衡之后，通过设置在多孔玻璃隔板下方的进气口将二氧化碳连续输入这个室中。未被吸收的二氧化碳通过设置在该室上部的出气口排出。二氧化碳被输入该室的时间是一小时。

在上述时间结束时，含有单乙醇胺水溶液的室被冷却到室温，回收这种单乙醇胺水溶液并分析二氧化碳含量。

如上所述，在不同温度下使用不同浓度的单乙醇胺水溶液进行的一系列实验结果列于表 I 和 II。表 III 包括关于在上述不同温度下使用的单乙醇胺水溶液的粘性数据。

表 I 在单乙醇胺溶液浓度（重量%）为下列数值时的二氧化碳吸收率（克/分）

序号	温度℃	15	20	25	30
A	49	2.65	3.47	3.88	4.01
B	39	2.69	3.54	3.90	4.05
C	35	2.84	3.81	4.11	4.21

表 II 在单乙醇胺浓度逐次增加5%（重量）间的二氧化碳吸收率的百分比变化

序号	温度℃	15-20	20-25	25-30
A	49	30.9	11.8	3.3

B	39	31.6	10.2	3.8
C	35	24.0	7.9	2.4

表III 在浓度（重量%）为下列数值时的单乙醇胺溶液的粘度（CP）*

序号	温度℃	15	20	25	30
A	19	0.94	1.38	1.22	1.42
B	37	1.14	1.22	1.54	1.79
C	35	1.22	1.42	1.66	1.99

*CP-厘泊用装有一个超低接口的Brookfield粘度计（LV-3型），在60转/分操作下测定。

从表II和III的数据可明显看出，二氧化碳吸收率的百分比变化随溶液浓度增加（和溶液粘度增加）而显著降低尤其是溶液浓度超过约20%（重量）时。

尽管根据被认为是优选的具体实施方案描述了构成本发明的方法但不言而喻在不超出本发明的精神和范围的情况下可以对其改变和改进。

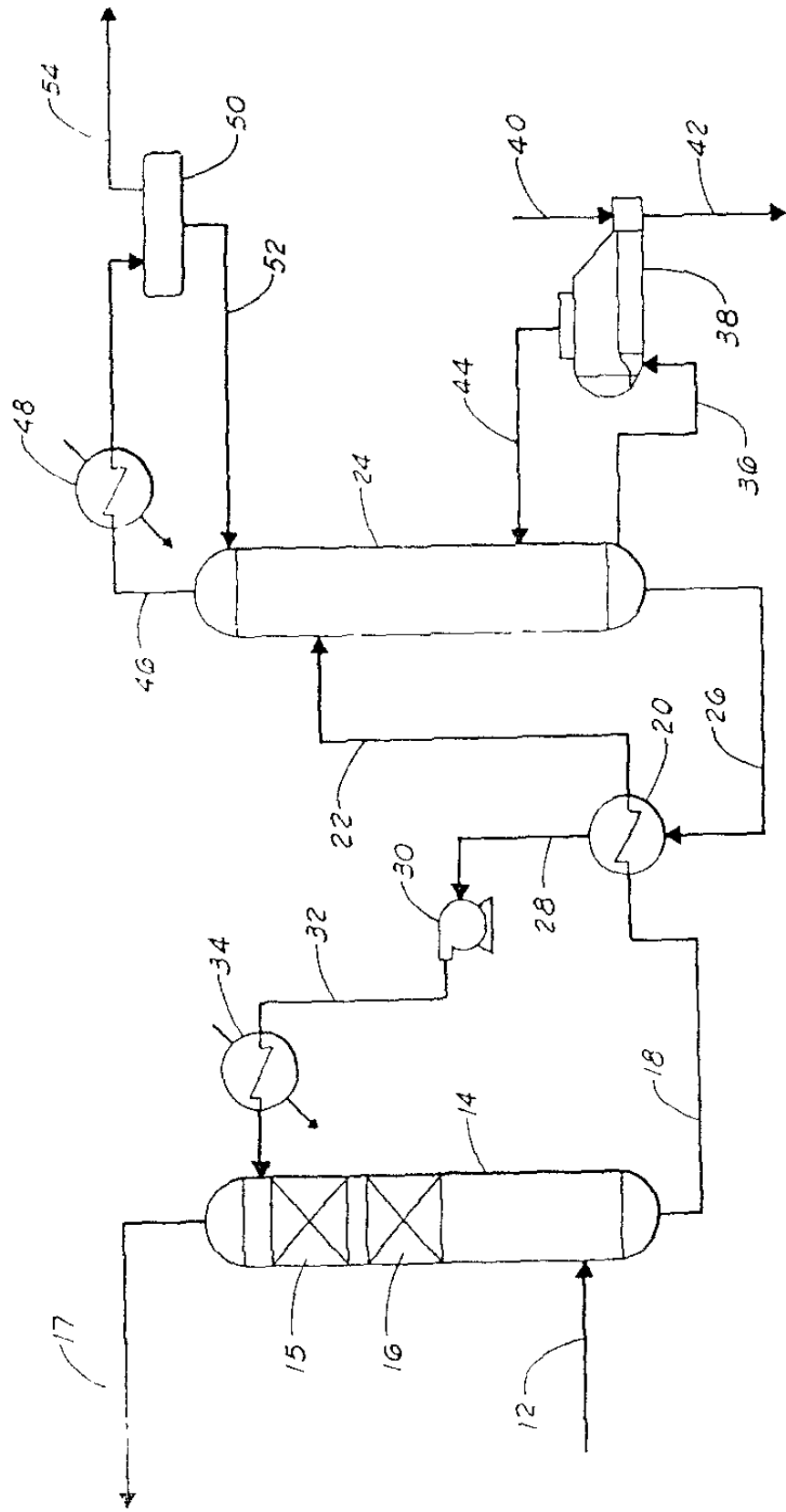


图1