



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109012090 B

(45) 授权公告日 2021.05.07

(21) 申请号 201810851400.1

(56) 对比文件

(22) 申请日 2018.07.30

CN 104492226 A, 2015.04.08

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 104226079 A, 2014.12.24

申请公布号 CN 109012090 A

CN 104371784 A, 2015.02.25

(43) 申请公布日 2018.12.18

审查员 张晓芳

(73) 专利权人 大连理工大学

地址 116024 辽宁省大连市甘井子区凌工
路2号

(72) 发明人 张永春 陈绍云 储可弘 刘苡瑶

(74) 专利代理机构 大连理工大学专利中心

21200

代理人 温福雪 侯明远

(51) Int. Cl.

B01D 53/62 (2006.01)

B01D 53/78 (2006.01)

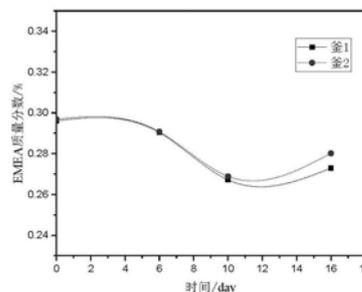
权利要求书1页 说明书17页 附图15页

(54) 发明名称

一种用于捕集混合气体中二氧化碳的可抗氧化的非水脱碳溶液

(57) 摘要

本发明提供了一种用于捕集混合气体中二氧化碳的可抗氧化的非水脱碳溶液,属于二氧化碳气体捕集技术领域。本发明涉及到的一种非水脱碳溶液,是由主吸收组分N-乙基乙醇胺和溶剂N,N-二乙基乙醇胺组成,非水溶液沸点高,粘度低,对二氧化碳的吸收速率快、吸收量大、容易再生。加入抗氧化剂2-丁酮肟、邻苯三酚、碳酰肼和N,N'-双(亚水杨基)-1,2-丙二胺,可以有效地防止主吸收组分和溶剂被氧气氧化,从而保证了非水脱碳溶液的良好性能和使用寿命。本发明主要用于捕集多种化工反应尾气、炼钢厂和水泥厂尾气、矿石分解气、燃烧烟道气、天然气、城市煤气、沼气中的二氧化碳,具有广阔的应用前景。



1. 一种用于捕集混合气体中二氧化碳的可抗氧化的非水脱碳溶液,其特征在于,该非水脱碳溶液包括溶质和溶剂;溶质为仲胺:N-乙基乙醇胺;溶剂为叔胺:N,N-二乙基乙醇胺;还包括抵抗氧气氧化的抗氧化剂;

溶质占非水脱碳溶液的质量百分比为20-80wt%;溶剂占非水脱碳溶液的质量百分比为75-15wt%;抗氧化剂占非水脱碳溶液的质量百分比为0.1-5.0wt%,根据在非水脱碳溶液中随着氧气消耗的浓度而随时补加;

所述的抗氧化剂为2-丁酮肟、邻苯三酚、碳酰肼、N,N'-双(亚水杨基)-1,2-丙二胺中的一种或两种以上混合。

2. 一种如权利要求1所述的可抗氧化的非水脱碳溶液的应用,其特征在于,该非水脱碳溶液应用于发电厂烟道气、炼油厂、炼钢厂、水泥厂、化工厂尾气、水煤气、沼气、天然气或碳酸盐矿石分解气的含二氧化碳的工业废气中;使用条件:压力为0~1.2MPa,温度为10~140℃。

一种用于捕集混合气体中二氧化碳的可抗氧化的非水脱碳溶液

技术领域

[0001] 本发明属于气体分离技术领域,涉及一种用于捕集混合气体中二氧化碳(CO₂)的可抗氧化的非水脱碳溶液及其应用。

背景技术

[0002] 目前全世界各个国家都在执行《巴黎协定》规定的CO₂减排任务,意在避免大气污染和“温室”效应的发生。人类活动所产生的CO₂中,有近1/3来源于化石燃料的燃烧。炼油厂、水泥厂、炼铁厂、发电厂、石灰厂、镁砂厂等工业生产行业都在排放大量的CO₂。如果不让这些行业排放,国民经济的发展就会受到影响,所以通过捕集和储存CO₂的方法来减少大气中CO₂的含量,是这些行业的唯一出路。

[0003] 现有的二氧化碳的分离回收技术包括:物理法,化学法,生物法。物理法中包含物理溶剂吸收法和物理吸附法。化学法中又包含多种技术,如:化学固定技术,化学吸收法,化学吸附法,薄膜分离法,二氧化碳重组法。其中以化学吸收法研究得最多,也被认为是最经济的分离回收方法。化学吸收方法经历了从热钾碱法、苯菲尔法到有机胺法的发展历程。为了进一步提高吸收剂的吸收能力、降低腐蚀性、减少因挥发而造成的损耗及再生时的能耗,人们一直致力于开发高效的化学溶液吸收剂,经过多年的研究,已经从开始的单组分高能耗的吸收剂发展为现在的复合组分低能耗的吸收剂,而吸收剂的组成组分和含量问题仍为学者们研究的重点。

[0004] 1985年中国专利(CN 103855A)公开了一种从气体混合物中除去二氧化碳的方法,其吸收剂为碳酸钾15-30%,乙二醇胺10-30克/升,氨基乙酸10-20克/升,硼酸15-30克/升,总钒(以KVO₃计)5-10克/升。其溶液吸收CO₂的能力为21-26Nm³CO₂/m³溶液。

[0005] 1999年,美国专利(US09,329,259)公开了一种从原料气中吸收二氧化碳的方法,将来自原料气中的二氧化碳吸收在复合溶液中,优选的复合溶剂含有较小浓度的一种或者多种快反应速率胺(乙醇胺(MEA)或二乙醇胺(DEA)质量分数为5%~35%)和较高浓度的一种或者多种慢反应速率胺(N-甲基二乙醇胺(MDEA)质量分数为5%~50%)。

[0006] 2001年,美国专利(US 6,290,754 B1)公开了一种从混合气体中脱除二氧化碳的方法,其吸收剂为在MDEA胺溶液中加入活性组分。其中MDEA浓度为1-6mol/L。活性组分为H₂N-C_nH_{2n}-NH-CH₂-CH₂OH, (1≤n≤4),其浓度为总胺的摩尔浓度的0.01到0.5之间。

[0007] 2002年,中国专利(CN 1340374A)公开了一种脱除气体中二氧化碳的复合脱碳溶液,其胺重量百分比由以下原料组成:A.30~50%的MDEA,B.0.1~1.5%的二甲基乙醇胺,C.0.5~1.5%的甲基乙醇胺,D.1~2%的二氮己环,E.其余为水。其溶液吸收CO₂的能力为22-26Nm³CO₂/m³溶液。

[0008] 2007年,中国专利(CN 101053751A)公开了一种回收废气中二氧化碳的复合脱碳溶液,此种复合溶液的成分和质量百分比如下:复合氨水溶液20~60%,其中含有浓度较低的一种或者多种的快反应速率胺和较高浓度的一种或者多种慢反应速率胺;聚醇醚5~

10%；抗氧化剂 1~5%；缓蚀剂1~5%；其余为水。

[0009] 2007年,韩国专利(KR 10,2007,0097560)公开了用于分离二氧化碳的混合吸收剂,吸收剂包含100重量份的式1化合物和1~60质量份的在环上至少1个氨基的式2杂环化合物,其中1式所述的化合物分子上含有一个羟基和伯胺基,在临近所述的氨基 α 碳位上无取代基,并且烷基取代基和醇羟基取代基位于 β 碳上。

[0010] 2009年中国专利(ZL 200710011329.8,授权本校)公开了一种回收混合气体中二氧化碳的复合脱碳溶液,其由主吸收组分、助吸收组分、活化组分、缓蚀剂、抗氧化剂和水组成。其中主吸收组分为羟乙基乙二胺AEEA,助吸收组分为2-氨基-2-甲基-1-丙醇AMP、MDEA和三乙醇胺TEA,活化组分为MEA、DEA和哌嗪PZ,缓蚀剂为硫酸钠,抗氧化剂为亚硫酸钠和醋酸铜。该脱碳液具有吸收容量大、不氧化降解,净化度高、解吸率大、再生能耗低等优点。

[0011] 2012年中国专利(CN 102527192A)公开了一种含有离子液体的二氧化碳吸收剂,该吸收剂中离子液体的含量为5-50wt%,醇胺5-50wt%,水的含量为0-90wt%;阴离子为具有氨基酸结构的阴离子;阳离子为有机胺盐阳离子、有机醇胺类阳离子;醇胺为一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、2-氨基-2-甲基-1-丙醇;也可加入缓蚀剂和抗氧化剂。

[0012] 综上所述,目前主要应用MEA、DEA、AEEA等为主吸收剂,以MDEA等为助吸收,配合多种吸收能力强的活性组分及防腐剂、缓蚀剂等等组成的脱碳水溶液,虽有其各自的优点,但其综合的脱碳能力普遍较低,再生能耗高,溶剂循环量大,设备腐蚀性强。由于这些溶剂的活性组分一般在30%范围内,其余近70%的溶剂是水,因吸收了CO₂的溶液(通称富液)在再生过程中需要被加热到100-120℃,在这个温度下随着吸收中间体的分解,还会有大量的水随着蒸发,而导致再生能耗过高;而蒸发的水还需要在再生塔顶被冷凝来保持系统内水的平衡,冷凝过程中所需要的冷凝水使用量大,所以有水脱碳溶液的使用成本一直居高不下,不能使经济效益达到最优化,因此还有完善的余地。

[0013] 为此,我们课题组致力于非水溶剂的开发,2011年申请了关于非水溶剂捕集二氧化碳的专利(申请号:2011102305706),采用苯甲醇、苯乙醇、N-甲基吡咯烷酮及其混合物作为溶剂,有较高的吸收量和解吸量,但本专利并没有打破传统的非水溶剂的研究思路,采用醇、酮混合物做为溶剂,并没有取得突破性进展。

[0014] 2016年8月中国专利(201410777169.8,授权本校)公开了一种捕集混合气体中二氧化碳的非水脱碳溶液,主吸收组分为N-乙基乙醇胺(EMEA),溶剂为N,N-二乙基乙醇胺(DEMEA)。这一发明内容打破传统研究思路,采用一种新型溶剂,使其作为溶剂的同时也能作为反应剂参与反应,提高吸收量的同时,也加大解吸量和解吸速率。但是在使用过程中发现:该非水溶液在吸收CO₂的同时,也容易与混合气中的氧气发生反应,使溶液被部分氧化而失去吸收CO₂的活性。

发明内容

[0015] 本发明目的在于,研制捕集混合气体中二氧化碳的可抗氧化的非水脱碳溶液,来解决以上有水脱碳溶液脱碳能力低、再生能耗高和容易被氧气氧化等问题,并且能在较低的压力条件下有较好的CO₂回收效率。

[0016] 本发明的技术方案:

[0017] 一种用于捕集混合气体中二氧化碳的可抗氧化的非水脱碳溶液,该非水脱碳溶液包括溶质和溶剂;溶质为仲胺:N-乙基乙醇胺(EMEA),占非水脱碳溶液的质量百分比为20-80wt%;溶剂为叔胺:N,N-二乙基乙醇胺(DEMEA),占非水脱碳溶液的质量百分比为75-15wt%;还包括抵抗氧气氧化的抗氧化剂:2-丁酮肟、邻苯三酚、碳酰肼、N,N'-双(亚水杨基)-1,2-丙二胺中的一种或两种以上混合,所占非水脱碳溶液的质量百分比为0.1-5.0wt%,根据在非水脱碳溶液中随着氧气消耗的浓度而随时补加。

[0018] 非水脱碳溶液的应用,该非水脱碳溶液应用于发电厂烟道气、炼油厂、炼钢厂、水泥厂、化工厂尾气、水煤气、沼气、天然气或碳酸盐矿石分解气的含二氧化碳的工业废气中,捕集生产过程产生的二氧化碳气体,具有广阔的应用前景。

[0019] 使用条件:压力为0~1.2MPa,温度为10~140℃。

[0020] 本发明的有益效果:

[0021] 以N-乙基乙醇胺EMEA作为溶质,其优点有:

[0022] (1) EMEA为仲胺,常压沸点是170.0℃,不易挥发,具有一定的空间位阻效应,对CO₂的负载量高,在313K,常压条件下,30-40wt%的EMEA非水溶液对CO₂的负载量为0.71-0.72 mol CO₂/mol amine。

[0023] (2) EMEA非水溶液吸收CO₂的速率较快,40wt%的EMEA非水溶液吸收CO₂的平均反应速率为74Nm³CO₂/m³amine/h,其反应速率高于传统的仲胺二乙醇胺(DEA),二异丙醇胺(DIPA)。

[0024] (3) 高浓度EMEA溶液的耐腐蚀性高于传统MEA溶液。

[0025] (4) EMEA不易挥发,其挥发性明显低于MEA。

[0026] (5) EMEA的再生能耗低。

[0027] (6) EMEA可以由可再生资源制取,真正做到绿色化生产和使用。

[0028] 以N,N-二乙基乙醇胺DEEA作为溶剂,其原因包括:

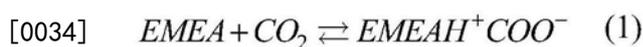
[0029] (1) DEEA在常压下的沸点为163℃,不易挥发;25℃时,粘度为4.05mPa·s,60℃时,粘度为1.50mPa·s,粘度小,使吸收过程传质快,加快吸收速率。

[0030] (2) DEEA为叔胺,在EMEA捕集CO₂的过程中,DEMEA可以作为吸收剂参与反应,提高CO₂的负载量和吸收速率,CO₂与DEMEA的反应速率高于传统的叔胺N-甲基二乙醇胺(MDEA)。

[0031] (3) DEEA具有高的物理稳定性和化学稳定性。

[0032] (4) DEEA可以由可再生资源制取,真正做到绿色化生产和使用。

[0033] 使用EMEA作为溶质,DEEA作为溶剂捕集二氧化碳时的反应机理为:



[0037] 根据上述反应机理,在捕集CO₂过程中,DEEA作为反应剂参与反应,加快了捕集过程的速率,提高了吸收量;在解吸再生过程中,DEEAH⁺作为反应剂,加快再生速率,提高再生率。

附图说明

- [0038] 图1是再生后EMEA浓度变化曲线。
- [0039] 图2是EMEA非水溶液CO₂吸收性能表征图。
- [0040] 图3是EMEA非水溶液CO₂解吸性能表征图。
- [0041] 图4是1号釜中EMEA+DEEA电喷雾质谱图。
- [0042] 图5是2号釜中EMEA+DEEA溶液电喷雾质谱图。
- [0043] 图6是再生后EMEA浓度变化曲线。
- [0044] 图7是再生后EMEA浓度差变化曲线。
- [0045] 图8是再生后溶液EMEA质量分数变化率曲线。
- [0046] 图9是新鲜EMEA非水溶液CO₂吸收性能表征图。
- [0047] 图10是新鲜EMEA非水溶液CO₂解吸性能表征图。
- [0048] 图11是EMEA非水溶液CO₂吸收性能表征图。
- [0049] 图12是EMEA非水溶液CO₂解吸性能表征图。
- [0050] 图13是加入丁酮肟的EMEA非水溶液CO₂吸收性能表征图。
- [0051] 图14是加入丁酮肟的EMEA非水溶液CO₂解吸性能表征图。
- [0052] 图15a是1号釜中EMEA+DEEA的H⁺电喷雾质谱图。
- [0053] 图15b是1号釜中EMEA+DEEA的H⁻电喷雾质谱图。
- [0054] 图16a是2号釜中EMEA+DEEA的H⁺电喷雾质谱图。
- [0055] 图16b是2号釜中EMEA+DEEA的H⁻电喷雾质谱图。
- [0056] 图17是再生后EMEA浓度变化曲线。
- [0057] 图18是再生后EMEA浓度差变化曲线。
- [0058] 图19是再生后溶液EMEA质量分数变化率曲线。
- [0059] 图20是新鲜EMEA非水溶液CO₂吸收性能表征图。
- [0060] 图21是新鲜EMEA非水溶液CO₂解吸性能表征图。
- [0061] 图22是EMEA非水溶液CO₂吸收性能表征图。
- [0062] 图23是EMEA非水溶液CO₂解吸性能表征图。
- [0063] 图24是1号釜中EMEA+DEEA电喷雾质谱图。
- [0064] 图25是2号釜中EMEA+DEEA电喷雾质谱图。

具体实施方式

- [0065] 以下结合附图和技术方案,进一步说明本发明的具体实施方式。
- [0066] 实施例一非水溶液被氧化的性能考察
- [0067] 实施例1.1吸收过程的氧化实验
- [0068] 首先,配制2个150g30wt%EMEA+70wt%DEEA的非水溶液,均不加入抗氧剂,取样,然后分别放入两个300ml的高压釜中并给两个釜编号为1、2。其次,由于本实验需控制变量,要保证两釜除通入气体组成不同外,即1号釜通入10%CO₂、N₂平衡和13%O₂,2号釜通入10%CO₂、N₂平衡,其他变量如温度,压力等均一致。因此,本实验通过油浴锅来保持两釜温度均为70℃,两釜通入气体压力均为0.7MPa。最后,在以上条件下连续反应16天,期间取样,并进行再生,考察EMEA的质量分数。

[0069] 图1为反应天数与再生后溶液EMEA质量分数关系图。如图可知,a)两条曲线的总体趋势为逐渐下降,即随着反应时间增加,EMEA质量分数逐渐下降。反应10-16天时,曲线呈现上升趋势。b)1号釜折线下降幅度比2号釜大,可见1号釜中EMEA浓度下降总量比2号釜多。这是因为:首先,虽然溶液经过再生,但EMEA与CO₂反应生成的氨基甲酸盐无法全部再生,仍有部分EMEA被消耗,因此2号釜溶液EMEA质量分数仍有所下降。其次,1号釜通入的气体中除CO₂、N₂外还有O₂,EMEA不仅能与CO₂发生反应,还能与O₂反应发生氧化降解,氧化降解不可逆,导致更多的消耗。因此1号釜中EMEA浓度下降得更多。综上所述,EMEA氧化降解导致吸收剂不可逆损耗,对吸收过程产生不利影响,且随着反应时间的增加,不利影响会逐渐加深,产生很大的损失。所以进行CO₂吸收过程抗氧性研究具有重要意义。

[0070] 实施例1.2溶液吸收解吸性能

[0071] 采用CO₂吸收解吸装置,考察了两个釜反应并再生后溶液的CO₂吸收解吸性能(100g溶液),并与空白组进行对照。吸收温度为40℃,解吸温度为100℃,反应压力为常压。新鲜溶液为30wt%EMEA+70wt%DEEA,其吸收曲线和解吸曲线见本文3.2节。

[0072] 图2为吸收过程中,CO₂吸收量(β_1 ,mol CO₂/mol EMEA)与时间(t,min)的关系。如图可知,前10min三条曲线基本重合,说明三个溶液CO₂吸收速率几乎一样;10-20min时新鲜溶液曲线仍呈现迅速上升趋势,2号釜曲线以一定斜率快速上升一段后开始缓慢上升,1号釜曲线则从10min起斜率就不断减小而保持缓慢上升;20-50min后三条曲线均为缓慢上升;50min后三条曲线均趋于平稳,曲线大致都保持水平,也就是说三个溶液CO₂吸收量几乎达到饱和,由图可以看出新鲜溶液的吸收量最大,1号釜溶液吸收量最小,2号釜溶液吸收量居中。原因为:首先,新鲜溶液并没有吸收过CO₂,也没有发生过氧化降解,EMEA没有由于发生过反应而产生一定损耗,也就是说EMEA的质量分数为30%,所以新鲜溶液吸收量最大。其次,1号和2号釜在16天反应期间,由于1号釜通入的气体中存在13%的O₂,2号釜通入气体不含O₂,因此1号釜中一部分EMEA与O₂发生反应而氧化降解,从而导致其EMEA的质量分数低于2号。此外,1号和2号釜溶液在16天内,还有一部分EMEA与CO₂反应生成的氨基甲酸盐,虽然两釜溶液均经过再生,但是氨基甲酸盐不能够全部再生释放CO₂,仍有部分氨基甲酸盐存在,因此两釜溶液EMEA质量分数小于新鲜溶液即小于30%。综上可得,新鲜溶液的吸收量最大,1号釜溶液吸收量最小,2号釜溶液吸收量居中。

[0073] 图3为解吸过程中,CO₂解吸量(β_2 ,mol CO₂/mol EMEA)与时间(t,min)的关系。如图可知,三条曲线基本重合,前30min三条曲线斜率也基本相同,可推断出三个溶液解吸速率基本相同,30min后曲线几乎在相同位置归于水平,说明它们解吸量也相差不大,经比较得:2号釜溶液解吸量最大,1号釜溶液解吸量适中,新鲜溶液解吸量最小。由图2和图3可以看出,新鲜溶液的解吸量明显小于吸收量,而1号和2号釜溶液解吸量稍大于吸收量。这是因为:首先,新鲜溶液经过吸收实验,EMEA与CO₂反应生成的氨基甲酸盐无法全部再生,仍有部分CO₂未被释放。其次,虽然两釜溶液是经过再生后才进行吸收解吸实验,但由上述可知氨基甲酸盐无法完全再生,实验前仍有部分CO₂残留于溶液中。并且新鲜溶液总的吸收时间没有1、2号釜溶液时间长(吸收时间越长,吸收量越大,吸收效果越好),1、2号釜经吸收实验溶液中氨基甲酸盐浓度升高,解吸能力增强,所以经过解吸实验,1、2号釜原来和新吸收的CO₂能一同释放出来,新鲜溶液总体吸收量略小于1和2。然后,虽然新鲜溶液总吸收时间较短,但CO₂吸收解吸实验所使用的气体为高纯CO₂(99.99%),而两釜通入气体仅含

10%的CO₂。最后,2号釜溶液通入的气体中不含O₂,未发生氧化降解,EMEA没有多余损耗,而1号釜溶液由于EMEA部分氧化降解而有多余损耗,EMEA为主要吸收剂,所以1号釜溶液吸收CO₂的能力小于2号釜,总吸收量也小于2号。

[0074] 实施例1.3溶液电质谱分析

[0075] 电质谱检测前,两釜溶液均没有进行再生。

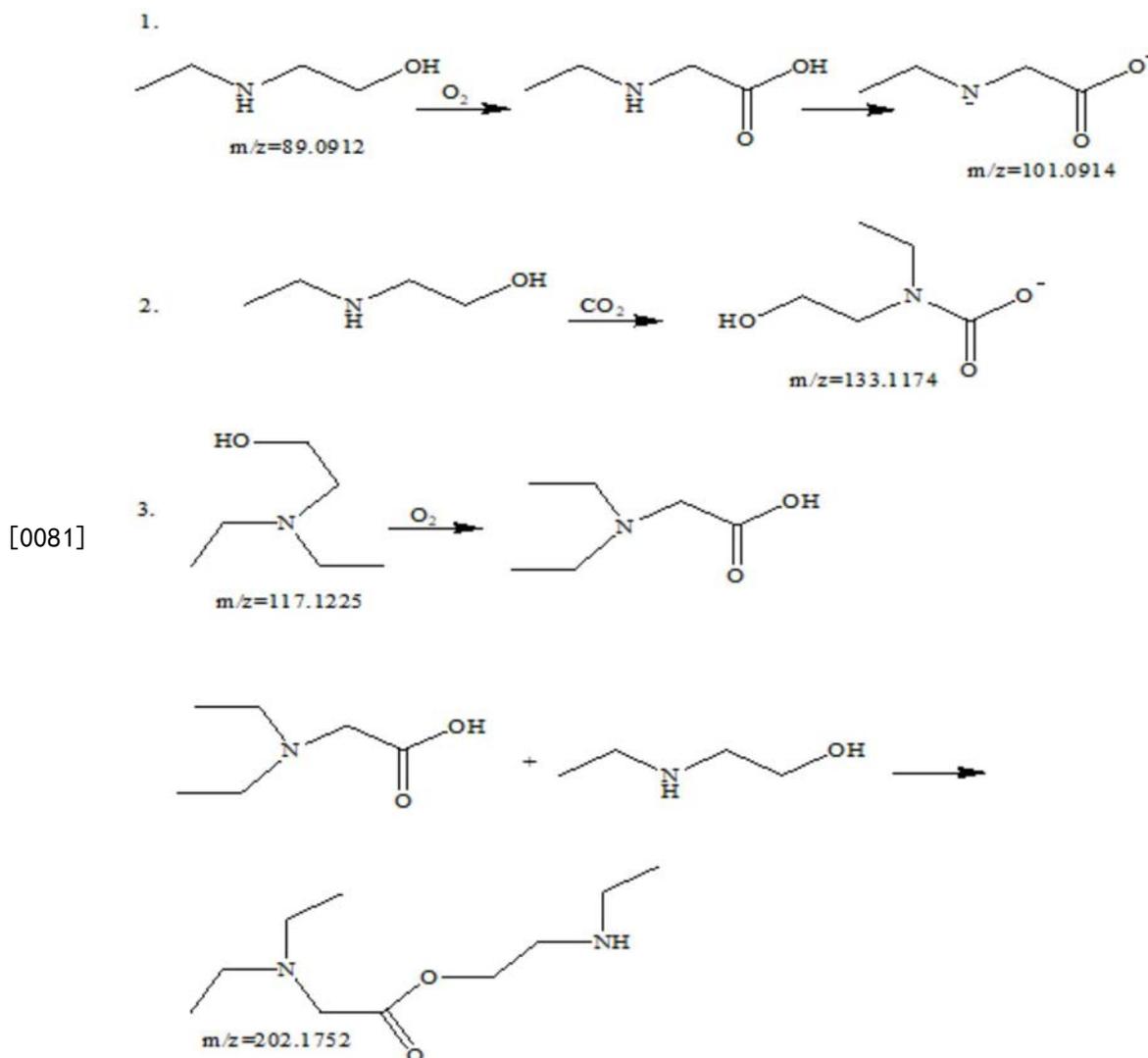
[0076] 图4是1号釜中担载CO₂的30wt%EMEA+70wt%DEEA在氧化降解16天后的电喷雾质谱图,图5是2号釜中担载CO₂的30wt%EMEA+70wt%DEEA在无O₂条件下反应16天后的电喷雾质谱图。通过分析图中的m/z(质荷比),可以大概推测出溶液中的物质。表1为部分m/z值及其可能的分子结构。如图可知,m/z=89.0912的峰代表EMEA的存在,m/z=117.1225的峰代表DEEA,m/z=101.0914的峰代表N-乙基甘氨酸,m/z=144.1332的峰代表N-乙基-2-羟基-N-(2-羟乙基)乙酰胺,m/z=133.1174的峰代表氨基甲酸盐,m/z=117.1225的峰代表DEEA。根据上述对降解产物的分析,我们得出的EMEA+DEEA溶液氧化降解反应机理。

[0077] EMEA氧化降解过程有2个反应途径。由反应机理1可知,第一个是EMEA直接氧化与O₂生成乙氨基乙酸。由反应机理2可知,第二个是EMEA与CO₂反应生成氨基甲酸盐。由反应机理3可知DEEA也可以直接氧化生成乙氨基乙酸,乙氨基乙酸再与EMEA发生酯化反应。

[0078] 表1质谱分析

m/z 值	归属及结构
89.0912	
101.0914	
117.1225	
133.1174	
202.1752	

[0080] EMEA+DEEA溶液氧化降解反应机理



[0082] 实施例二加入抗氧化剂邻苯三酚和丁酮肟

[0083] 首先配制150g 30wt% EMEA+70wt% DEEA的非水溶液,不同于的是,这两组实验需要加入不同的抗氧化剂,加入抗氧化剂质量均为3g,且高压釜均通入10%CO₂、N₂平衡和13%O₂,其他变量如温度(343K),压力(0.7Mpa)等仍与对照组一致,反应周期同样为16天。加入的抗氧化剂为邻苯三酚(1号釜)和丁酮肟(2号釜),邻苯三酚在碱性条件下发生自氧化作用,丁酮肟属于肟类除氧剂。

[0084] 实施例2.1 EMEA质量分数的变化

[0085] 图6为第二周期反应天数与再生后溶液EMEA质量分数关系图,图7为再生后相邻两次取样间EMEA浓度差变化曲线。如图可知,a)图6中两条曲线的大致趋势均为先保持水平后迅速下降,图7中两条曲线均为先保持不变且为0后迅速上升,也就是说相邻两次取样EMEA质量分数相差越来越大即EMEA氧化降解程度不断加深。两图曲线的趋势变化说明了反应0-10day时EMEA基本不发生氧化降解,EMEA质量分数的没有改变,也就是说明0-10 day抗氧化剂邻苯三酚和丁酮肟能有效地抑制EMEA氧化降解,且不随时间的增加而下降,一直保持高效,即抗氧化剂的量能完全消耗掉混合气体中的O₂的量。反应而10day后EMEA质量分数迅速下降,说明邻苯三酚和丁酮肟在反应10day后,由于抗氧化剂的量不足无法完全反应掉气体中的O₂,未被抗氧化剂反应的部分O₂与EMEA反应,EMEA开始发生氧化降解。随着抗氧化剂被

逐渐被消耗完全,抑制氧化降解的作用也逐渐减弱直至失去,EMEA不断加快氧化降解至降解速率一定。b)虽然图6中显示出0-10day时EMEA的质量分数上下的波动、14day后EMEA质量分数不降反增及图7显示0-10day时曲线在0上下波动,14day后差值小于0,但波动和上升范围在0.01以内,由仪器测量误差引起。在误差范围以内,可忽略不计。

[0086] 图8为反应时间与再生后溶液EMEA质量分数变化率关系曲线,并与第一反应周期1号釜中溶液进行比较,以探究抗氧化剂邻苯三酚和丁酮肟的抗氧化性。如图可知,a)16day内,1号和2号釜曲线基本上整体均低于对照组,说明1号和2号釜在反应周期内EMEA质量分数变化率均比对照组小,即邻苯三酚和丁酮肟充分发挥其抗氧化作用,显著地抑制了EMEA氧化降解。b)2号釜曲线整体低于1号釜曲线,说明1号加入的抗氧化剂丁酮肟比2号加入的邻苯三酚的抗氧化性更强,抑制EMEA氧化降解的效果更好。c)对照组曲线总体为上升趋势;1号和2号釜曲线在0-10day时趋势为下降,10day趋势转为上升,但仍低于对照组。这说明在0-10day邻苯三酚和丁酮肟的抑制作用逐渐增强,10day后抗氧化剂逐渐被消耗完全而无法将 O_2 完全反应,逐渐失去抑作用。

[0087] 综上可知,抗氧化剂邻苯三酚和丁酮肟抑制氧化降解的性能明显,丁酮肟的抗氧化性比邻苯三酚更好,加入抗氧化剂能够有效降低EMEA由于氧化降解所导致的不必要的损失,增加30wt% EMEA+DEEA非水溶液 CO_2 吸收量,增强其吸收效果。

[0088] 实施例2.2 EMEA吸收解吸空白实验

[0089] 空白实验需每周校正一次。图9为新鲜30wt%EMEA+70wt%DEEA非水溶液吸收过程, CO_2 吸收量($\beta_1, mol CO_2/mol EMEA$)与时间(t, min)的关系。如图可知,吸收曲线在0-10min左右迅速上升,10min后缓慢上升直至平稳。因为0-10min时,主吸收剂EMEA的浓度较大,吸收 CO_2 能力较强,因此上升速度较快且接近匀速。随着吸收过程的进行,EMEA浓度逐渐下降,吸收能力也逐渐减弱,曲线缓慢上升。在50min后,EMEA吸收 CO_2 量基本达到饱和,因此曲线基本水平。由实验数据可知新鲜EMEA、DEEA非水溶液 CO_2 负载量为 $0.5072mol CO_2/mol EMEA$ 。

[0090] 图10为新鲜30wt%EMEA+70wt%DEEA非水溶液解吸过程, CO_2 解吸量($\beta_2, mol CO_2/mol EMEA$)与时间(t, min)的关系。如图可知,解吸曲线在0-10min时与x轴重合,10-25min时迅速上升,25-50min后缓慢上升,50min后基本水平。因为0-10min时,温度较低,溶液温度没有达到氨基甲酸盐的再生温度,因此无 CO_2 释放。10-25min时,温度升高并达到再生温度, CO_2 快速并大量吸出,因此曲线迅速上升。25-50min时即便温度很高,但 CO_2 在上一阶段已大量释放,溶液中未释放的 CO_2 量较少,因此曲线缓慢上升。50min后,基本完全解吸,最大解吸量为 $0.6715mol CO_2/mol EMEA$ 。

[0091] 实施例2.3溶液吸收解吸性能

[0092] 采用 CO_2 吸收解吸装置,考察了两个釜中反应并再生后溶液的 CO_2 吸收解吸性能(100g 溶液),并与空白组和无抗氧化剂(通如气体含 O_2)溶液进行对照。吸收温度为 $40^\circ C$,解吸温度为 $100^\circ C$,反应压力为常压。

[0093] 图11为吸收过程中, CO_2 吸收量($\beta_1, mol CO_2/mol EMEA$)与时间(t, min)的关系。如图可知,2号釜曲线在0-20min时以较大斜率迅速上升;20min后曲线斜率大幅减小,并基本保持较小斜率缓慢上升;90min时曲线没有变平缓。说明2号釜中溶液90min吸收 CO_2 并未达到饱和状态。1号釜曲线、新鲜溶液曲线和无抗氧化剂曲线前10min基本重合,均以一定斜率

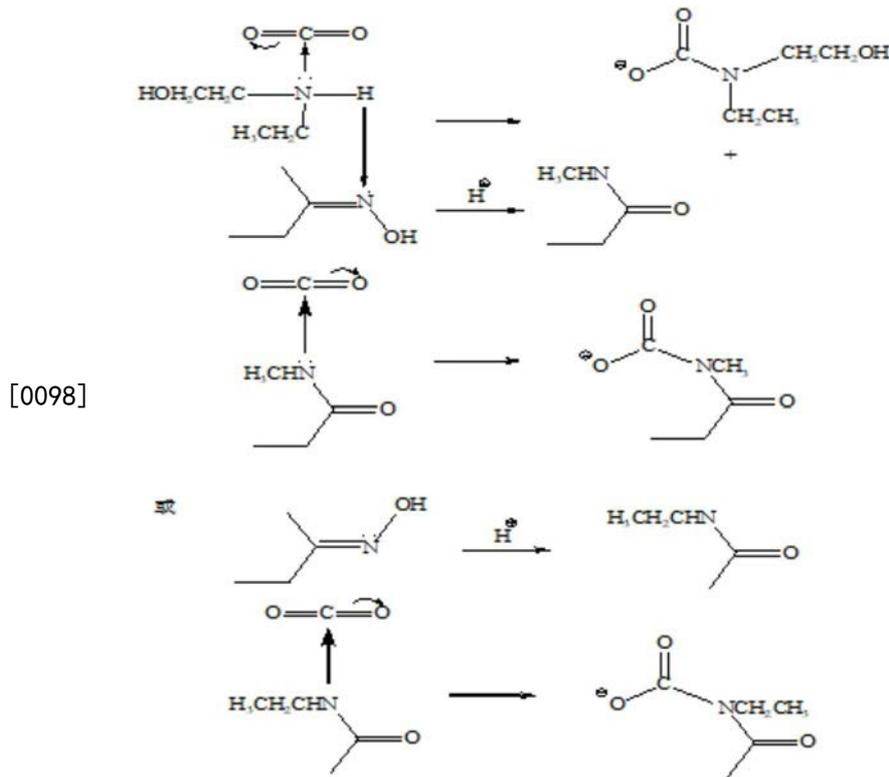
上升,此斜率小于2号釜曲线;10-45min时斜率均随时间逐渐减小,缓慢上升,但1号釜曲线和无抗氧剂曲线略低于新鲜溶液曲线;45min后均趋于平缓,1号釜曲线仍低于新鲜溶液。说明45min后1号釜溶液和新鲜溶液CO₂吸收量达到饱和状态。总之,由吸收曲线可以明显看出,加入丁酮肟的溶液(2号)比无抗氧剂和新鲜溶液吸收量大很多,甚至90min吸收未达到饱和,而加入邻苯三酚的溶液(1号)与新鲜溶液吸收量相差不大,略小于新鲜溶液,与无抗氧剂溶液基本一致。由第一周期吸收解吸性能比较可知,新鲜溶液没有吸收过CO₂,也没有发生过氧化降解,吸收量理论上应该是最大的,而且加抗氧剂的溶液也应该比无抗氧剂溶液吸收量大,但是最终加入丁酮肟的溶液(2号)吸收性能最好且远远大于新鲜溶液,加入邻苯三酚的溶液(1号)吸收性能与无抗氧剂溶液也相差不大。前述实验反应10day后抗氧剂基本失效,EMEA则迅速发生氧化降解,1号和2号釜初始样品EMEA质量分数就小于无抗氧剂溶液的质量分数,反应16day时虽然EMEA质量分数变化率小于无抗氧剂溶液,但最终它们的EMEA质量分数仍小于无抗氧剂溶液。因此,1号釜溶液吸收量与无抗氧剂溶液大致相同。并且,前10day再生后的2号釜溶液EMEA质量分数没有改变,说明不是因为EMEA浓度增加或EMEA与丁酮肟反应生成能够更好吸收CO₂的物质而导致吸收量增加,且DEEA性质非常稳定,基本不发生反应。因此有如下猜测:a)丁酮肟与O₂反应生成的某种物质也能够吸收CO₂。b)丁酮肟本身能促进EMEA吸收CO₂。c)丁酮肟与O₂生成的物质改变了非水体系,促进溶液吸收CO₂。图12为解吸过程中,CO₂解吸量(β_2 ,mol CO₂/mol EMEA)与时间(t,min)的关系。如图可知,三条曲线趋势均为先与X轴重合一小段,然后迅速上升,再缓慢上升,逐渐变水平。2号釜曲线整体高于1号曲线,1号曲线整体高于无抗氧剂溶液和新鲜溶液。首先,因为2号釜溶液CO₂吸收量就已经远远高于其他溶液,所以解吸量也会高它们。其次,1号和2号釜溶液在16天反应周期内EMEA氧化降解的量比无抗氧剂溶液少,因此1、2号釜溶液在16天内吸收CO₂量更多,虽然在吸收解吸实验前经过再生,但仍有部分氨基甲酸盐不能再生,经过吸收解吸实验后,原来未再生部分拥有了再生能力,解吸出CO₂,导致1号釜溶液解吸量高于无抗氧剂溶液。

[0094] 综上,加入丁酮肟可以有效增加30wt%EMEA+70wt%DEEA非水溶液CO₂吸收量,增强其吸收效果。

[0095] 实施例2.4加入丁酮肟的EMEA非水溶液吸收解吸实验

[0096] 向100g新鲜的30wt%EMEA+70wt%DEEA非水溶液加入3g丁酮肟,混合,不经过氧化降解,直接进行吸收解吸实验。图13为加入丁酮肟的新鲜30wt%EMEA+70wt%DEEA非水溶液吸收过程,CO₂吸收量(β_1 ,mol CO₂/mol EMEA)与时间(t,min)的关系。图14为加入丁酮肟的新鲜30wt%EMEA+70wt%DEEA非水溶液解吸过程,CO₂解吸量(β_2 ,mol CO₂/mol EMEA)与时间(t,min)的关系。如图所示,加入丁酮肟的新鲜溶液的CO₂吸收量和解吸量均明显高于没有加入的新鲜溶液。由加入丁酮肟的新鲜EMEA溶液吸收CO₂反应机理,得出丁酮肟能促进EMEA吸收CO₂。

[0097] 加入丁酮肟的新鲜EMEA溶液吸收CO₂反应机理



[0099] 实施例2.5溶液电质谱分析

[0100] 电质谱检测前,两釜溶液均未进行再生。图15是1号釜中加入抗氧剂邻苯三酚并担载 CO_2 的30wt% EMEA+70wt% DEEA在氧化降解16天后的电喷雾质谱图,图15a为 H^+ 电喷雾质谱图,图15b为 H^- 电喷雾质谱图,(当用一个图 H^+ 或 H^- 不能说明问题时,就用两个图来解释)。图中217.23处的峰为邻苯三酚与氧气反应的产物峰,说明邻苯三酚与氧气反应活性高,且其峰高高于DEEA氧化产物峰(203.1753),说明邻苯三酚与氧气反应活性高于胺溶剂与氧气反应活性,因此邻苯三酚可首先与氧气反应,发挥抗氧化效果,其次电喷雾质谱图中未出现EMEA氧化产物峰,说明邻苯三酚抗氧化效果显著。

[0101] 图16是2号釜中加抗氧剂丁酮肟并担载 CO_2 的30wt% EMEA+70wt% DEEA在无 O_2 条件下反应16天后的电喷雾质谱图,图16a为 H^+ 电喷雾质谱图,图16b为 H^- 电喷雾质谱图,(当用一个图 H^+ 或 H^- 不能说明问题时,就用两个图来解释)。图中162.1487处的峰为2-丁酮肟最终反产物峰,说明2-丁酮肟与氧气反应活性高,102.0912处为EMEA氧化产物峰,此峰非常弱,说明氧化不明显,即2-丁酮肟具有抗氧化效果。此外,丁酮肟发生水解反应并生成2-丁酮和羟胺。羟胺能够与 CO_2 反应,从而增加了2号釜溶液的 CO_2 吸收量。

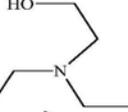
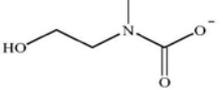
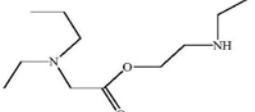
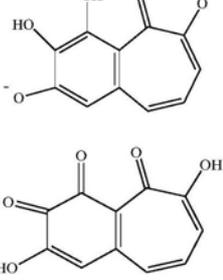
[0102] 表2和3为部分 m/z 值及其可能的分子结构。通过分析图中的 m/z ,可以大概推测出溶液中的物质。图15中未出现 $m/z=101$ 左右的峰,说明EMEA氧化降解产物不存在,1号釜中EMEA几乎没有发生氧化降解,也就说明了邻苯三酚的抗氧化性能良好,抗氧的持续性也很好。图16中出现 $m/z=101.0912$ 的峰,但强度非常弱,说明2号釜中EMEA发生氧化降解却很弱。但是由前可知,丁酮肟抗氧性应该比邻苯三酚更好,可是加入邻苯三酚溶液的电喷雾质谱未出现氧化降解产物的峰,而加入丁酮肟的却出现了。这可能是因为在反应期间,丁酮肟与氧气反应能力比邻苯三酚更强,因此丁酮肟比邻苯三酚更快地反应完全而失去抑制作用,反应10day后EMEA质量分数变化率曲线开始上升,而2号釜曲线上升斜率比一号釜稍大

一些,使得结束反应时2号釜中EMEA氧化降解的量比1号稍多一些。

[0103] 由丁酮肟除氧反应机理,可知2-丁酮肟对 O_2 具有强还原作用。2-丁酮肟与 O_2 反应生成2-丁酮、 N_2O 和 H_2O ,2-丁酮与 O_2 可以进一步反应生成乙酸和甲酸。图16b中出现 $m/z=129.54$ 的峰,说明发生加入丁酮肟的新鲜EMEA溶液吸收 CO_2 反应机理所示机理。由于有少量的水生成,且体系中存在乙酸和甲酸即存在酸性条件,所以2-丁酮肟发生水解反应并生成2-丁酮和羟胺。羟胺能够与 CO_2 反应,从而增加了2号釜溶液的 CO_2 吸收量。

[0104] 如邻苯三酚自氧化反应机理,邻苯三酚自氧化过程为链式反应。邻苯三酚在碱性条件下脱质子预氧化形成前体醌或半醌自由基,进一步迅速被氧化成为醌;产物醌进一步氧化成邻二醌,邻二醌会发生双聚反应生成产物1,产物1继续与作用 O_2 生成2。图15中 $m/z=216.23$ 的峰代表产物1或2,这可以证明邻苯三酚发生了上述反应。

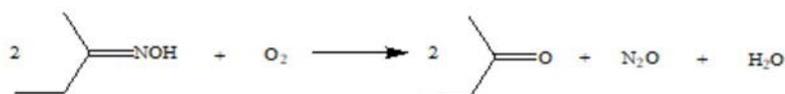
[0105] 丁酮肟抗氧化性比邻苯三酚更好,但是邻苯三酚的持续性比丁酮肟好。表2釜1质谱分析

	m/z 值	归属及结构
	89.0912	
	117.1225	
	133.1175	
[0106]	202.1753	
	218.23	

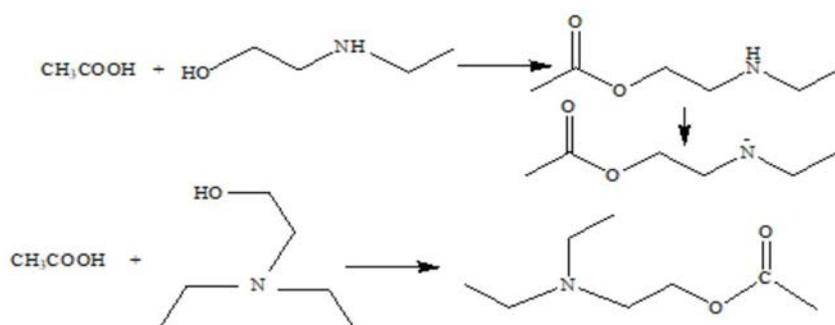
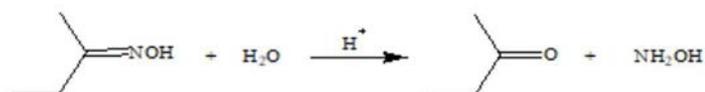
[0107] 表3釜2质谱分析

	m/z 值	归属及结构
	89.0912	
	101.0912	
[0108]	117.1225	
	133.1175	
	130.54	
	161.1487	

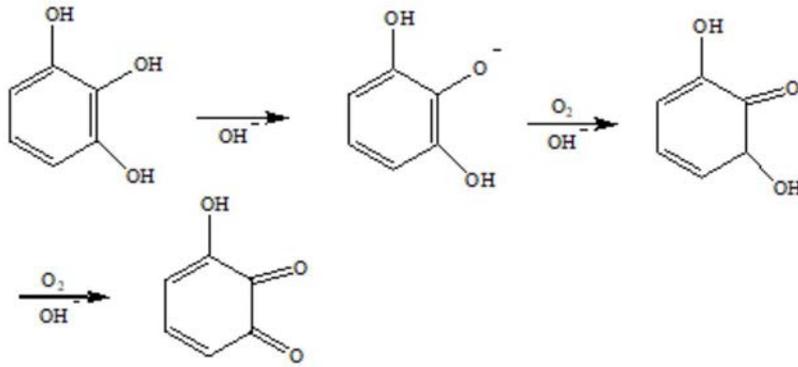
[0109] 丁酮肟除氧反应机理



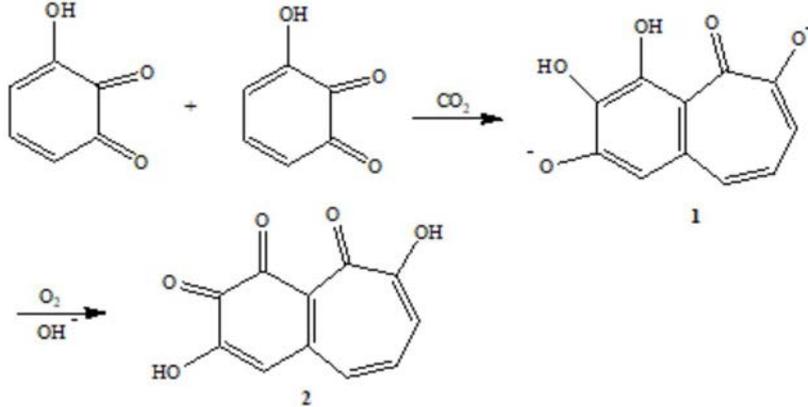
[0110]



[0111] 邻苯三酚自氧化反应机理



[0112]



[0113] 实施例三加入抗氧化剂碳酰肼和N,N'-双(亚水杨基)-1,2-丙二胺

[0114] 实施例3.1 EMEA质量分数变化

[0115] 加入的抗氧剂为碳酰肼(胺类除氧剂,1号釜)和N,N'-双(亚水杨基)-1,2-丙二胺(2号釜)图17为反应天数与再生后溶液EMEA质量分数关系图,图18为再生后相邻两次取样间EMEA浓度差变化曲线。由图可知,a)图17中两条曲线的趋势均为0-10day时十分缓慢的下降,10day后下降幅度变大。图18中两条曲线的趋势均为0-10day时曲线十分缓慢上升,10day后曲线上升幅度加大。两图曲线趋势变化说明反应0-10day时EMEA氧化降解的量十分微小,抗氧剂碳酰肼和N,N'-双(亚水杨基)-1,2-丙二胺抑制EMEA氧化降解效果显著,且抑制作用随时间的增加十分缓慢地减弱,即抗氧剂的量基本能完全消耗掉混合气体中的O₂的量;10day后EMEA质量分数下降速率增加,说明碳酰肼和N,N'-双(亚水杨基)-1,2-丙二胺由于逐渐被反应掉,它们的量不足以将气体中的O₂反应完全,未被抗氧剂反应掉的O₂使EMEA开始发生氧化降解。且随着抗氧剂被逐渐地完全消耗,溶液逐渐失去对氧化降解的抑制作用,EMEA也逐渐加快氧化降解至降解速率一定。b)虽然图17中显示出14day时EMEA的质量分数下降过多,可能是取样、再生、测定过程中存在震动等外界物理因素的影响,可以将此点忽略。

[0116] 图19为反应时间与再生后溶液EMEA质量分数变化率关系曲线,并与第一反应周期1号釜中溶液进行比较,以探究碳酰肼和N,N'-双(亚水杨基)-1,2-丙二胺的抗氧性。如图可知,a)在16day内,1号和2号釜曲线均大致整体低于对照组,说明1号和2号釜在反应周期内EMEA质量分数变化率比对照组小,即碳酰肼和N,N'-双(亚水杨基)-1,2-丙二胺在反应期间有效抑制了EMEA与O₂反应发生氧化降解,尤其是在6-14day期间抗氧性能够明显体现出来。b)2号釜曲线整体基本与1号釜曲线重合,说明碳酰肼和N,N'-双(亚水杨基)-1,2-丙

二胺抑制EMEA氧化降解的效果相差不大。c) 对照组曲线总体为上升趋势;0-10day时1号釜和2号釜曲线趋势均为十分缓慢的上升,10day后上升趋势加大。这说明两釜0-10day时抗氧化性很缓慢的减弱,抑制氧化降解作用很强,EMEA几乎不发生氧化降解,10day后抗氧化性减弱程度加大,抑制作用失去速率加大,EMEA开始大量氧化降解,直至抗氧化性完全失去或抗氧化剂完全被消耗。

[0117] 综上可知,抗氧化剂碳酰肼和N,N'-双(亚水杨基)-1,2-丙二胺的具有优越的抗氧化性,两者抑制氧化降解能力基本持平,加入它们能够有效降低EMEA由于氧化降解所导致的不必要的损失。

[0118] 实施例3.2溶液EMEA吸收解吸性能

[0119] 采用CO₂吸收解吸装置,考察了两个釜中反应并再生后溶液的CO₂吸收解吸性能(100g 溶液),并与新鲜溶液和第一周期无抗氧化剂(通如气体含O₂)溶液进行对照。吸收温度为40℃,解吸温度为100℃,反应压力为常压。

[0120] 图20为新鲜30wt%EMEA+70wt% DEEA非水溶液吸收过程,CO₂吸收量(β_1 , mol CO₂/mol EMEA)与时间(t, min)的关系,图21为吸收过程中,CO₂吸收量(β_1 , mol CO₂/mol EMEA)与时间(t, min)的关系。由图20可知,新鲜EMEA、DEEA非水溶液CO₂负载量为0.67378mol CO₂/mol EMEA。由图21可知,90min内1号和2号釜曲线基本重合,整体高于无抗氧化剂溶液曲线。0-10min时,两条曲线以较大斜率上升;10-80min时,曲线斜率逐渐变小;80min后曲线变为水平,空白曲线变化情况与1号和2号釜相同,1、2号釜曲线水平时所在位置低于空白曲线。上述说明,80min时溶液CO₂吸收量达到饱和状态,1、2号釜溶液CO₂的吸收量稍高于空白组(相差不大),但远高于无抗氧化剂溶液,即加入抗氧化剂碳酰肼和N,N'-双(亚水杨基)-1,2-丙二胺使CO₂吸收性能有所提升,能够有效抑制EMEA氧化降解、加强吸收能力。图21为30wt%EMEA+70wt%DEEA非水溶液解吸过程,CO₂解吸量(β_2 , mol CO₂/mol EMEA)与时间(t, min)的关系,图22为解吸过程中,CO₂解吸量(β_2 , mol CO₂/mol EMEA)与时间(t, min)的关系。由图21可知,新鲜溶液最大解吸量为0.66013mol CO₂/mol EMEA。由图20可知,1号釜曲线整体高于2号,2号整体高于无抗氧化剂溶液和新鲜溶液。说明加入碳酰肼的1号釜溶液解吸量高于加入N,N'-双(亚水杨基)-1,2-丙二胺的2号釜溶液,2号釜又高于无抗氧化剂溶液和新鲜溶液。

[0121] 实施例3.3第三周期最终溶液电质谱分析

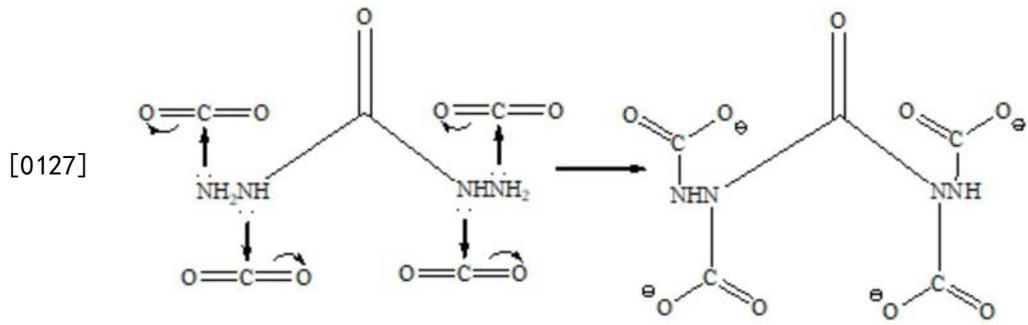
[0122] 电质谱检测前,两釜溶液均没有进行再生。

[0123] 图22是1号釜中加入抗氧化剂碳酰肼并负载CO₂的30wt%EMEA+70wt%DEEA在氧化降解16天后的电喷雾质谱图,图23是2号釜中加抗氧化剂N,N'-双(亚水杨基)-1,2-丙二胺并负载CO₂的30wt%EMEA+70wt%DEEA在无O₂条件下反应16天后的电喷雾质谱图。表4为部分m/z值及其可能的分子结构。通过分析图中的m/z,可以大概推测出溶液中的物质。

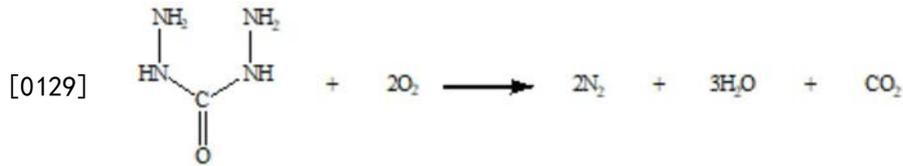
[0124] 由碳酰肼与CO₂反应机理可知,碳酰肼具有伯胺和仲胺,也可以与CO₂进行反应,吸收少量CO₂。由碳酰肼除氧机理可知,碳酰肼与氧气的反应生成的产物为N₂与CO₂等在水中溶解度较小的气体。

[0125] 由N,N'-双(亚水杨基)-1,2-丙二胺的氧化机理可知。苯环上的C-O键氧化成C=O双键,C-N键断裂,C=N双键转化成C-N键。

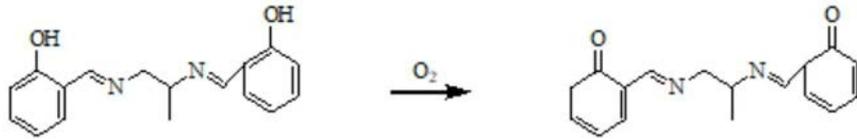
[0126] 碳酰肼与CO₂反应机理



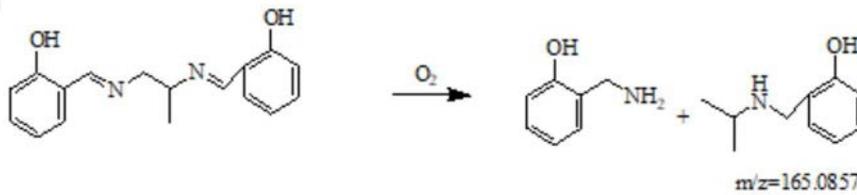
[0128] 碳酰肼除氧反应机理



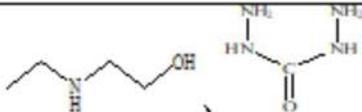
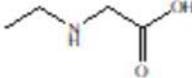
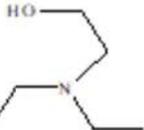
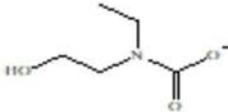
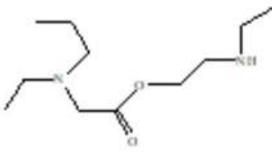
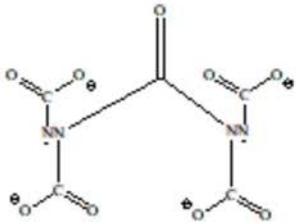
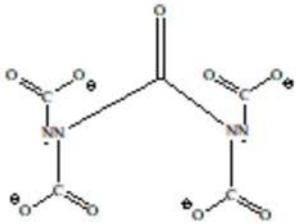
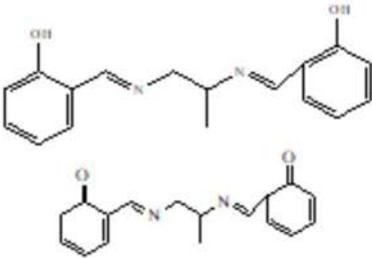
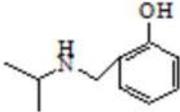
[0130] N,N'-双(亚水杨基)-1,2-丙二胺除氧反应机理



[0131]



[0132] 表4质谱分析

m/z 值	归属及结构
89.0909	
101.0333 或 101.0335	
117.1222 或 117.1223	
133.1172	
202.1753	
[0133]	
260.1915	
282.1436	
165.0857	

[0134] 本发明的抗氧化的非水脱碳溶液，能够捕集混合气体中二氧化碳的体积分数为2%~90%，具有每小时 $50\text{Nm}^3\text{CO}_2/\text{m}^3$ 溶液的大吸收量，有 $49\sim 49.5\text{Nm}^3\text{CO}_2/\text{m}^3$ 溶液的较高解吸量，且在 $70\sim 90^\circ\text{C}$ 时开始解吸，60min时完全解吸，解吸率达98%以上。而传统的单以水为溶剂的溶液解吸速率和解吸量都很低，需90min左右才能完全解吸，解吸率在50%-70%之间。因此本发明适合于回收多种化工反应尾气、燃烧烟道气、矿石分解气、天然气、煤气、沼气中的二氧化碳。本发明的最大特征，就是不用传统的水为溶剂，也不采用所有文献中

所使用的有机醇、醚、酯溶剂,而改用叔胺溶剂N,N-二乙基乙醇胺(DEMEA)。由于以前传统溶液吸收二氧化碳后,解吸温度一般都高于100℃,而高于水的正常沸点后,作为溶剂的水就会蒸发而造成大量的热能损失,所以本发明使用高沸点的DEMEA,其粘度小,传质快,克服了大多数非水溶剂粘度大传质慢的缺点,再生温度低,再生时不易甚至不挥发,大大降低了再生能耗。

[0135] 在非水溶液中加入不同比例的邻苯三酚、丁酮肟、碳酰肼和N,N'-双(亚水杨基)-1,2-丙二胺四种抗氧剂均不影响反应并再生后溶液的吸收性能。其中,丁酮肟能大幅度提高非水体系的CO₂吸收量,碳酰肼和N,N'-双(亚水杨基)-1,2-丙二胺的提高量较小,加入邻苯三酚的溶液与新鲜的30wt%EMEA+70wt%DEEA非水溶液CO₂吸收量基本相同。邻苯三酚、丁酮肟、碳酰肼和N,N'-双(亚水杨基)-1,2-丙二胺这四种抗氧剂在反应10day内能显著抑制EMEA的氧化降解,10day后抗氧化性逐渐减弱直至被消耗完全而失效。需要根据实际含量定期向溶液中补加。

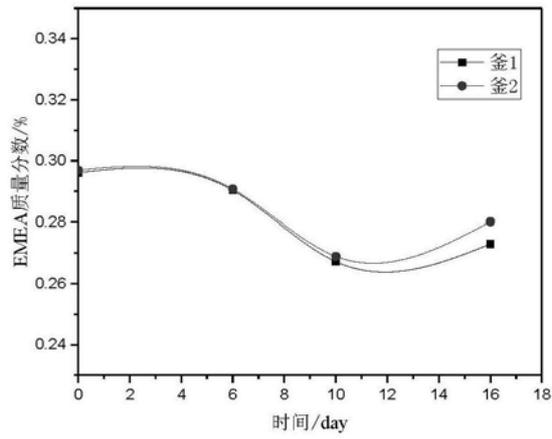


图1

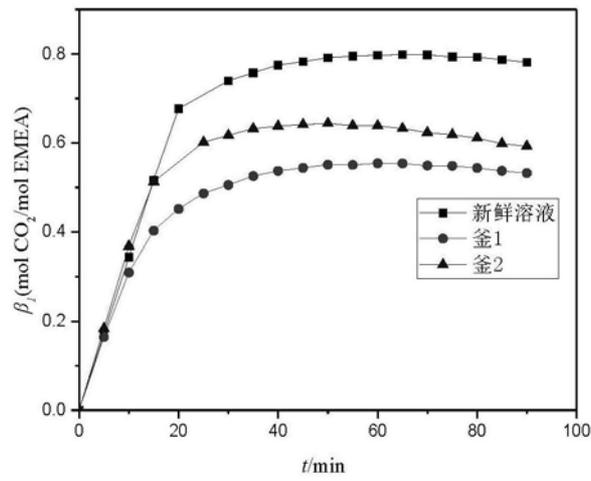


图2

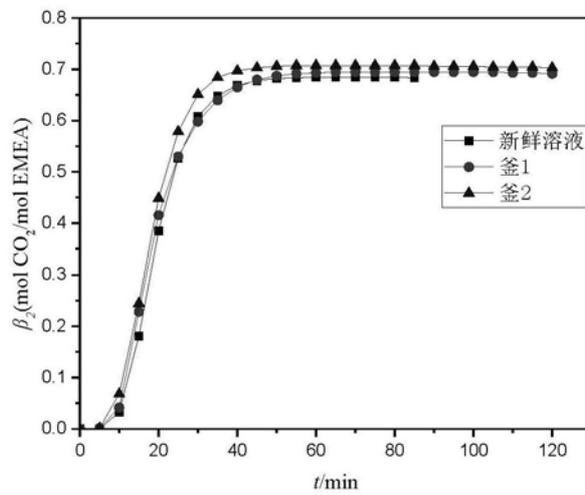


图3

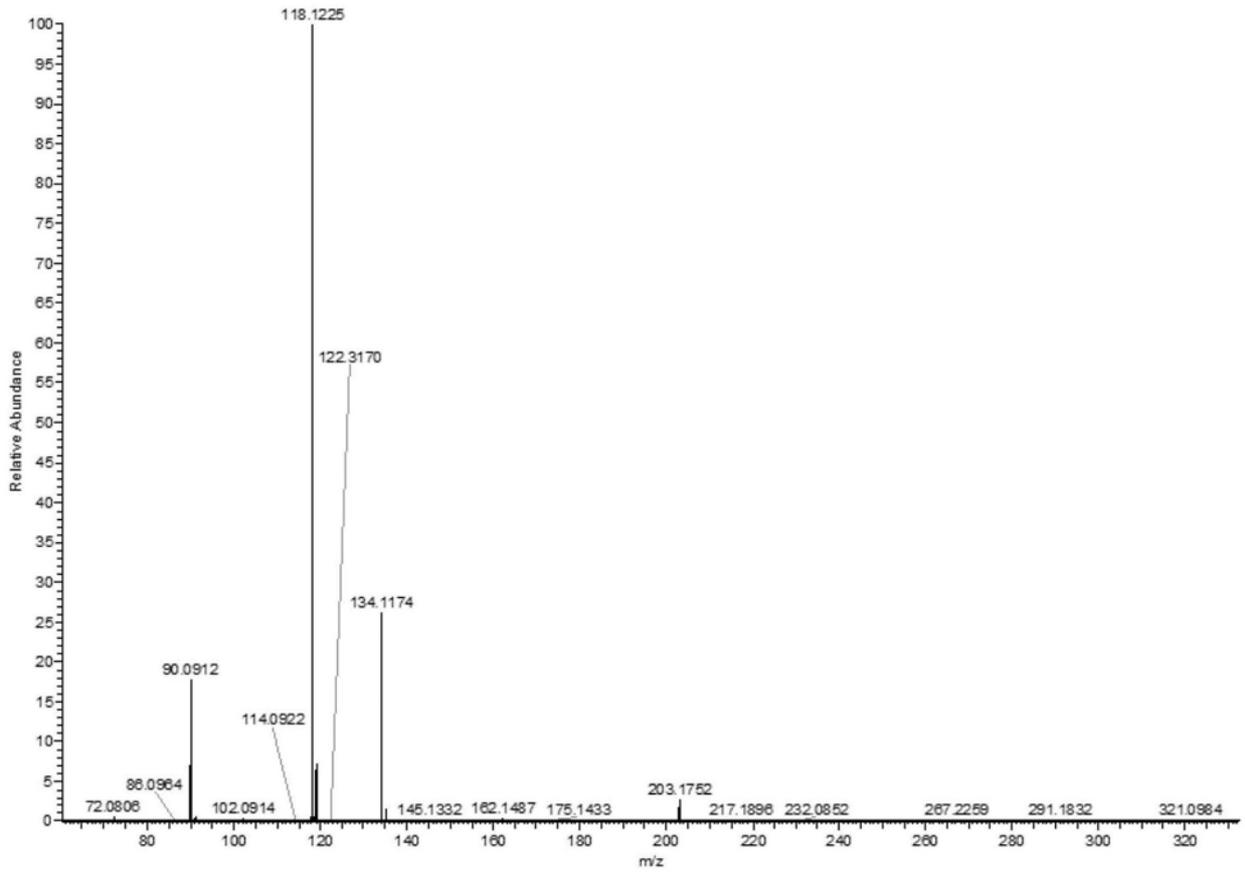


图4

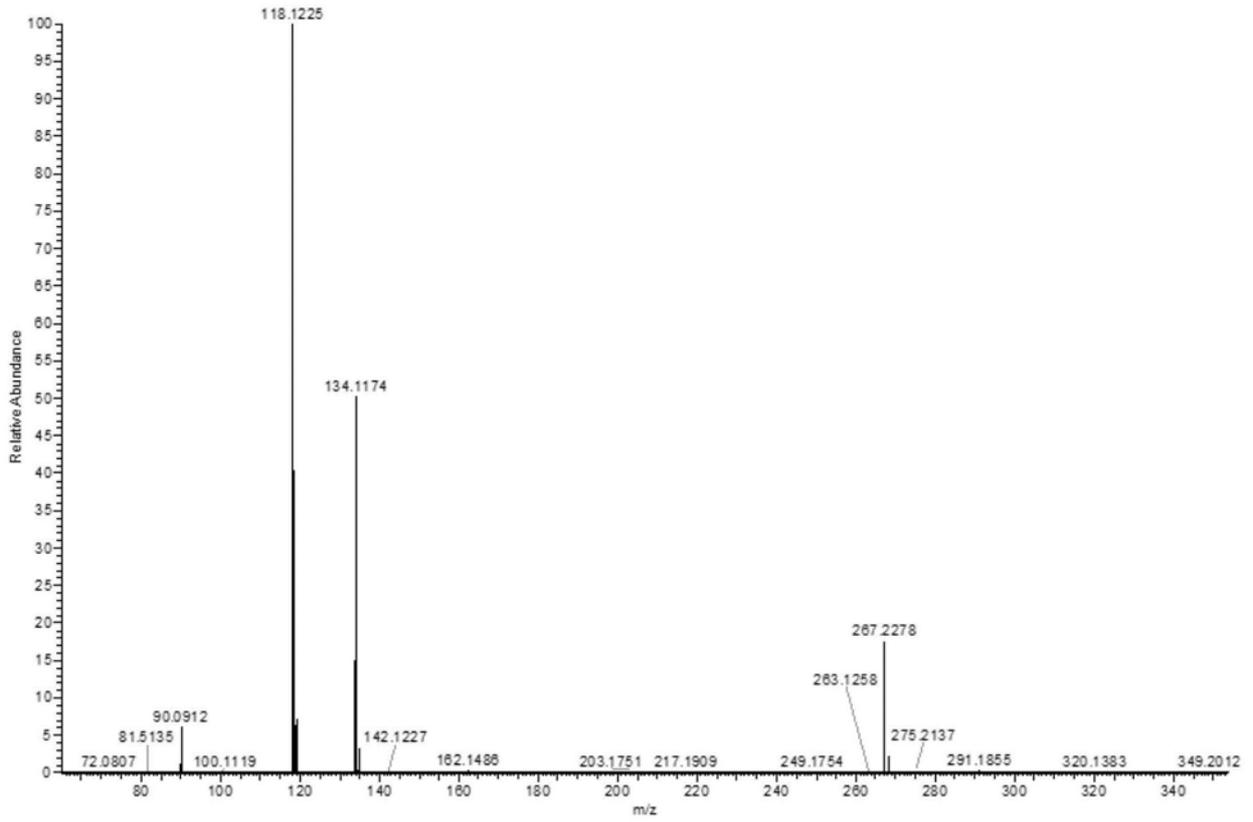


图5

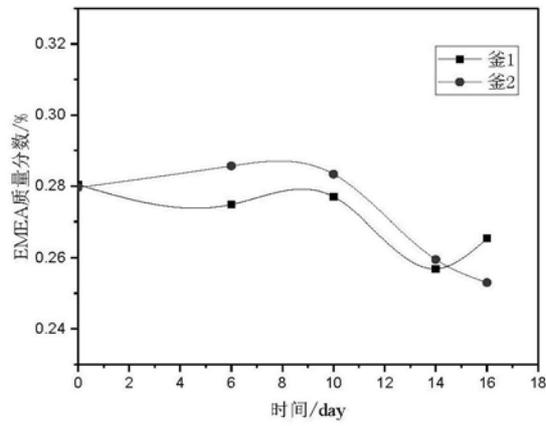


图6

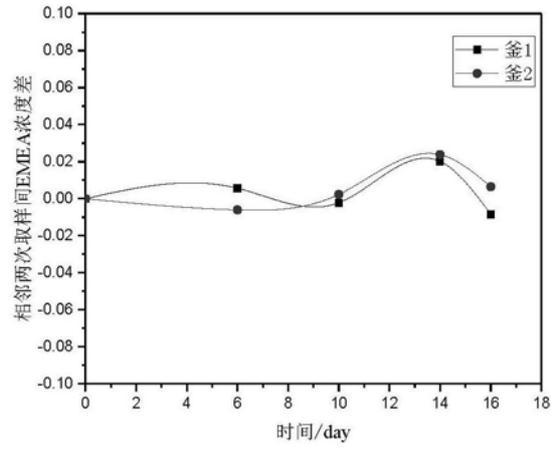


图7

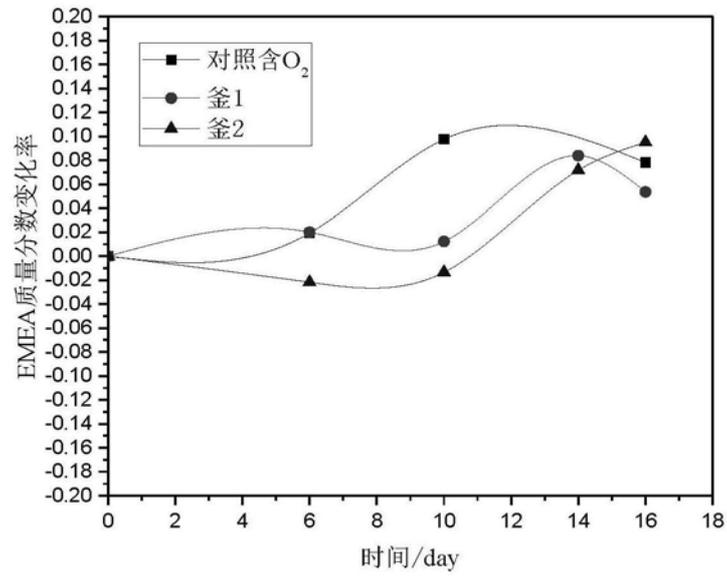


图8

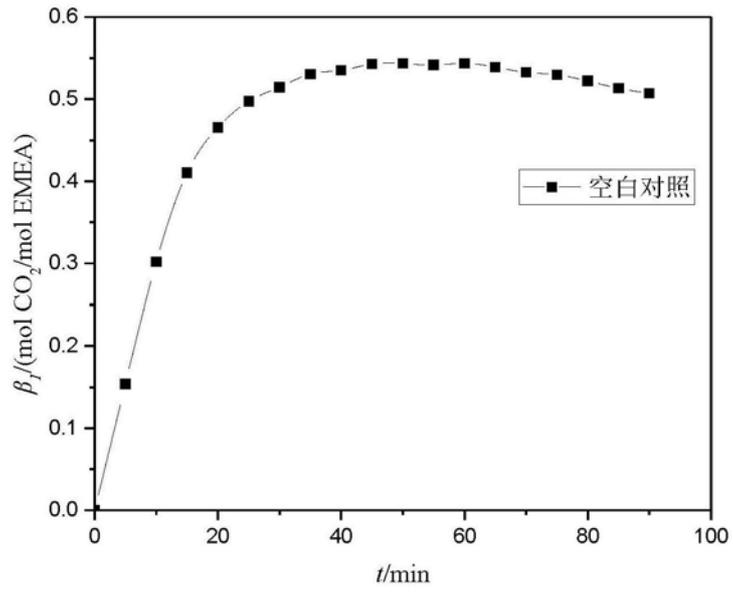


图9

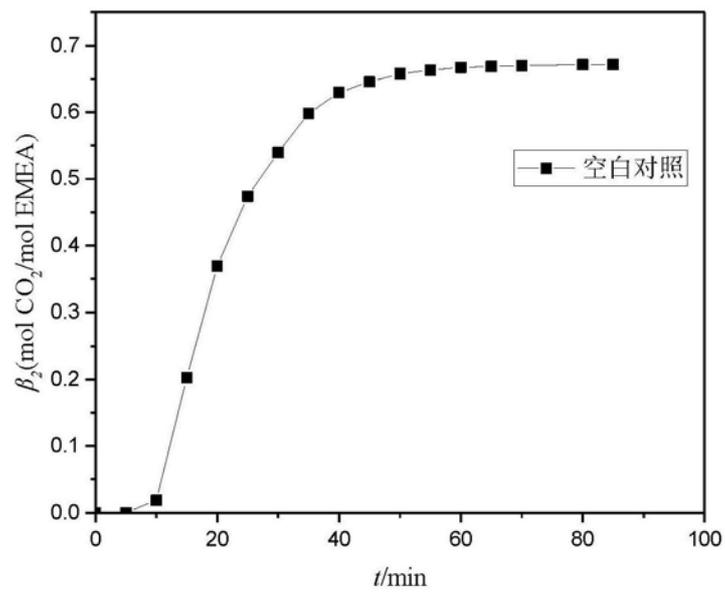


图10

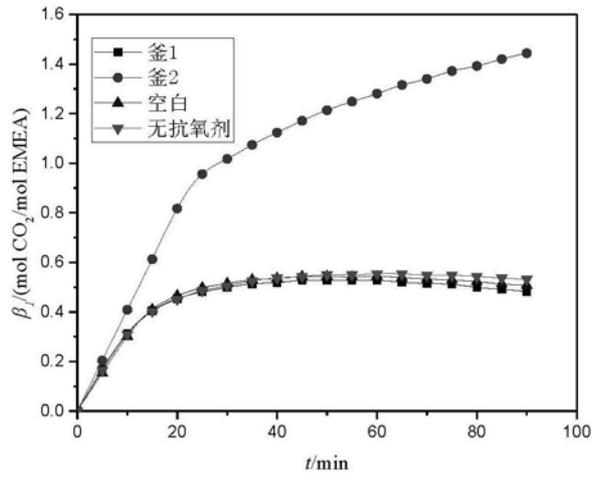


图11

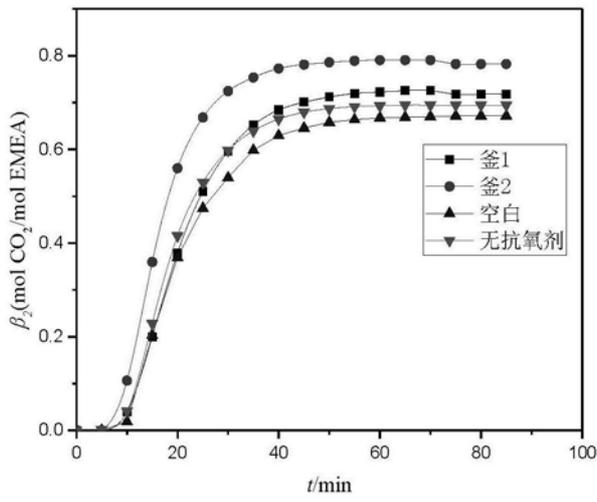


图12

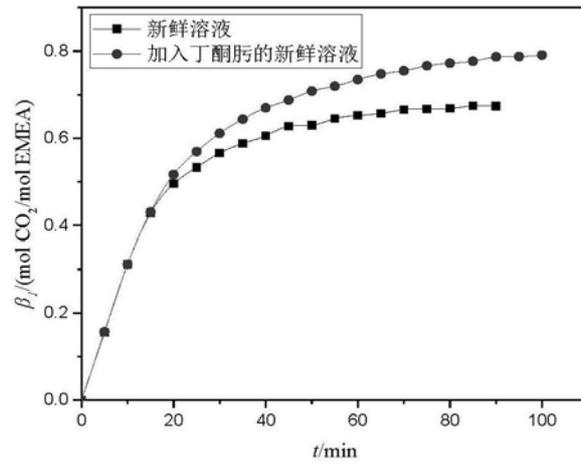


图13

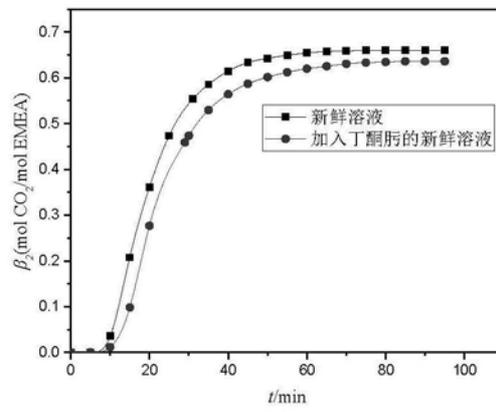


图14

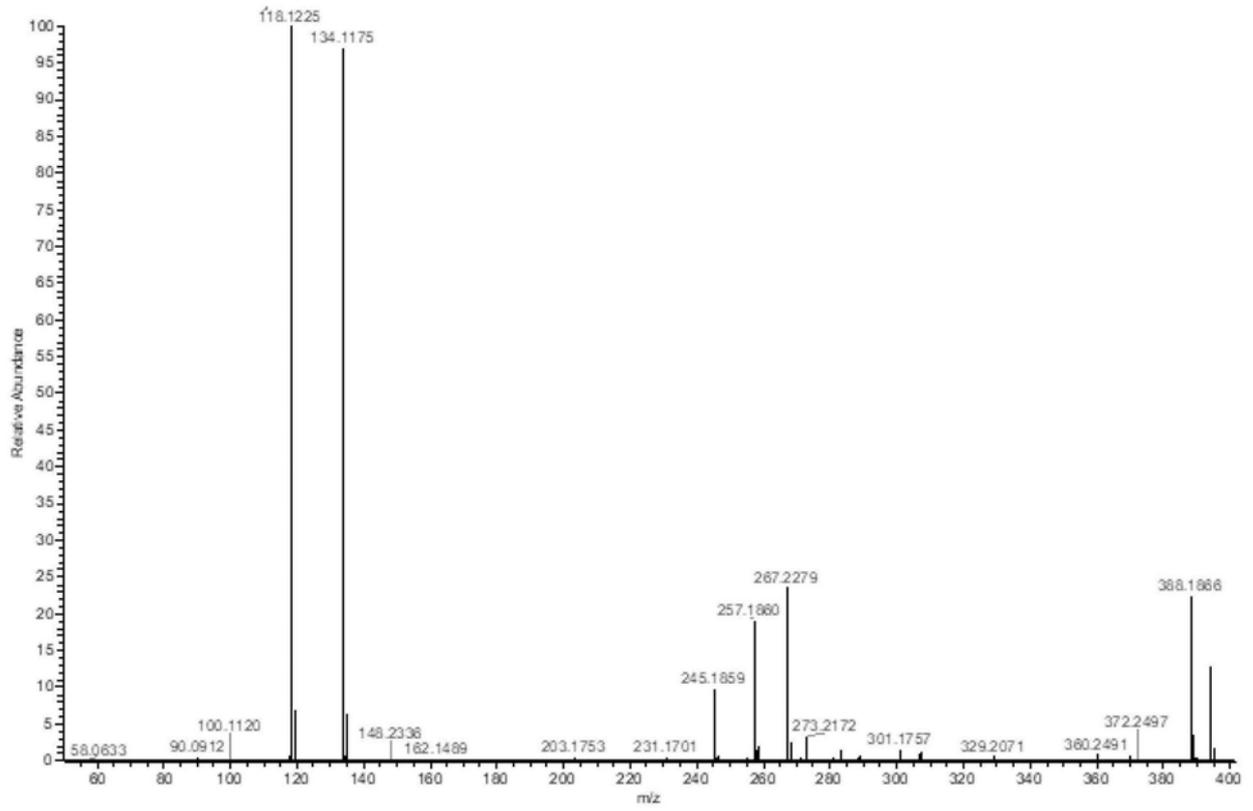


图15a

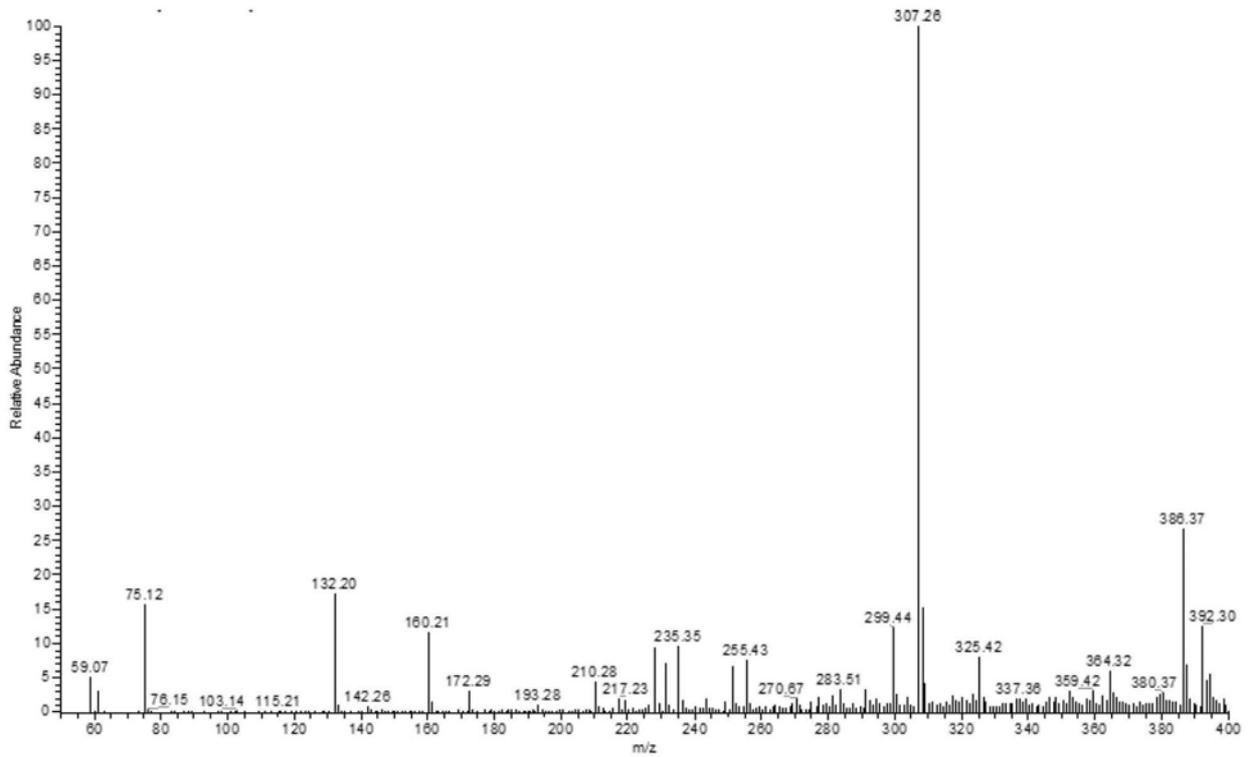


图15b

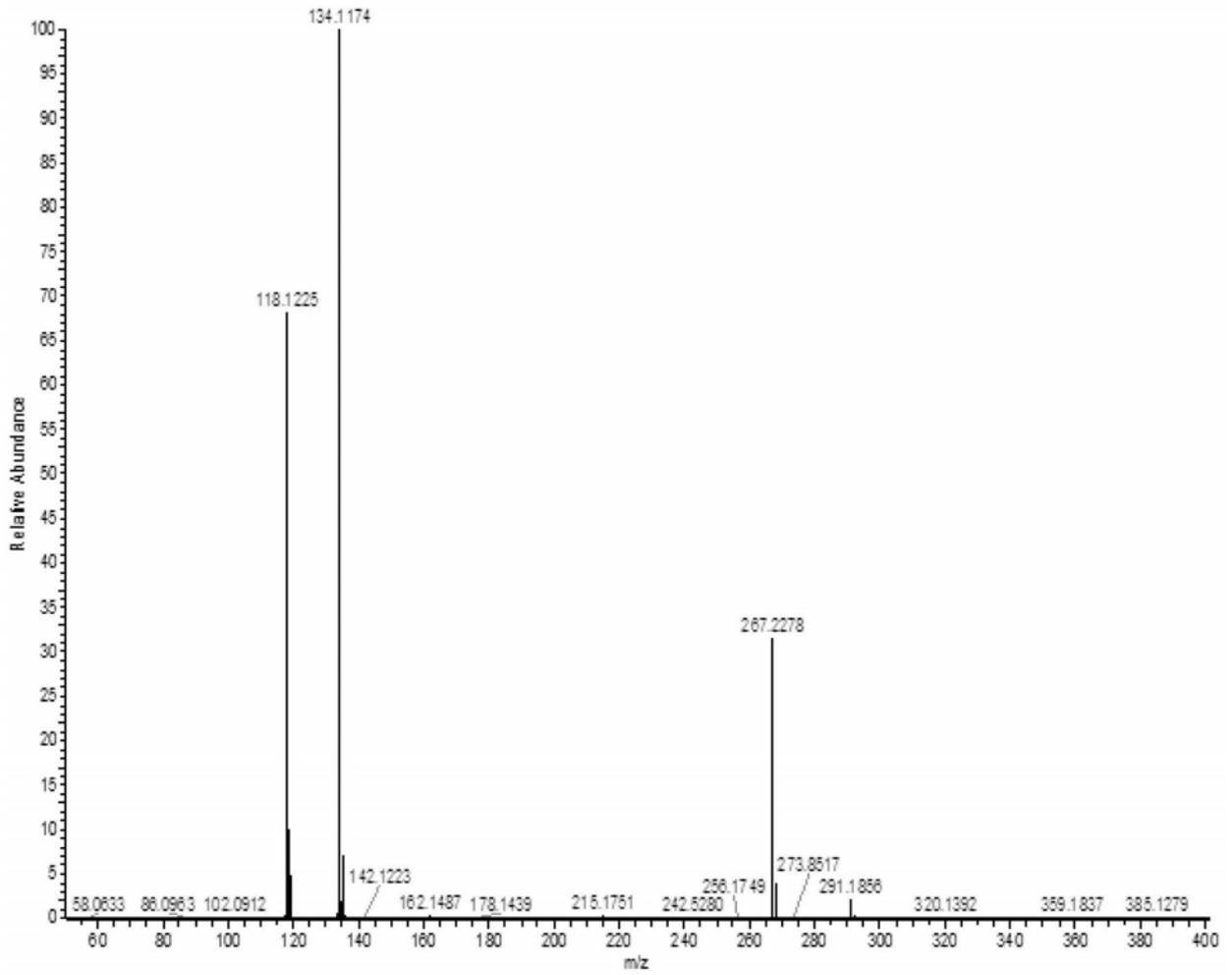


图16a

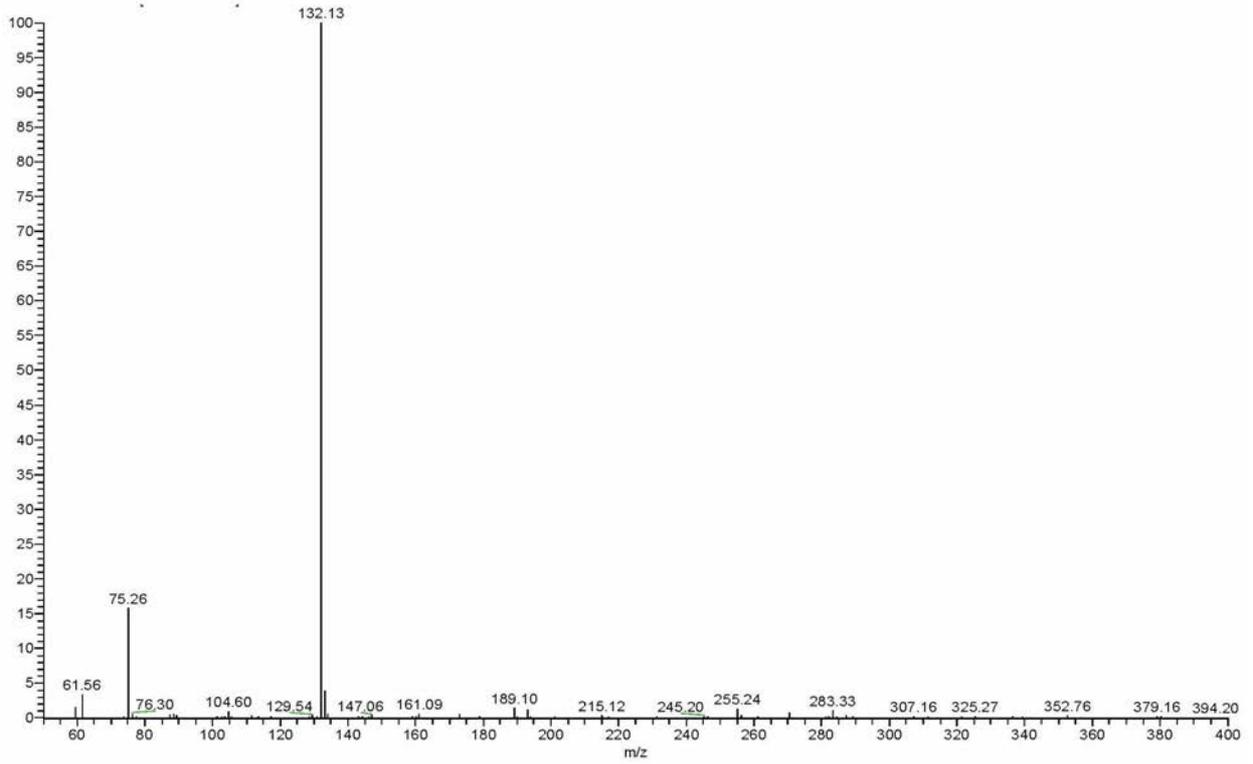


图16b

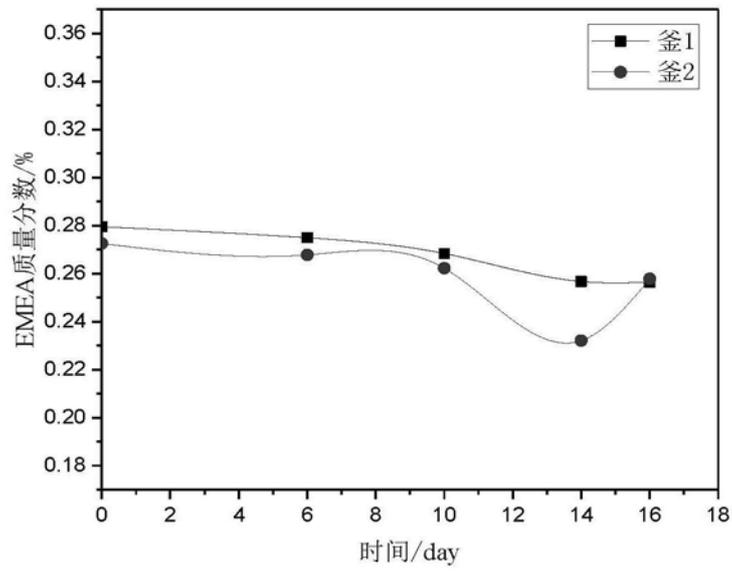


图17

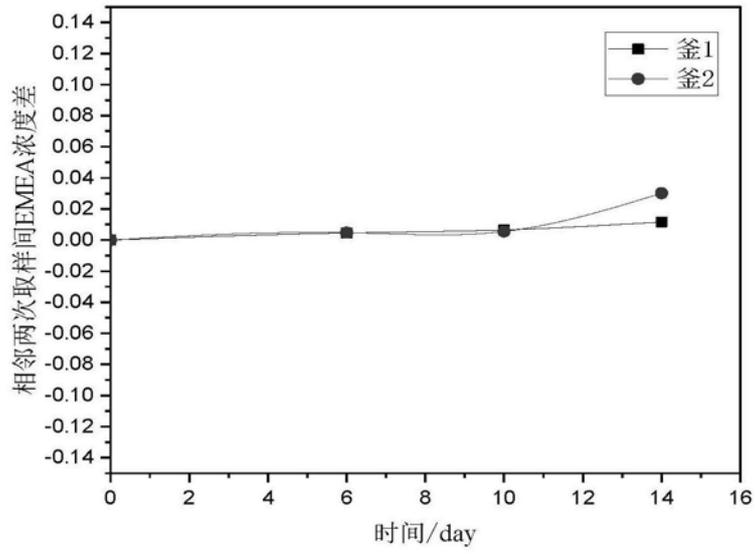


图18

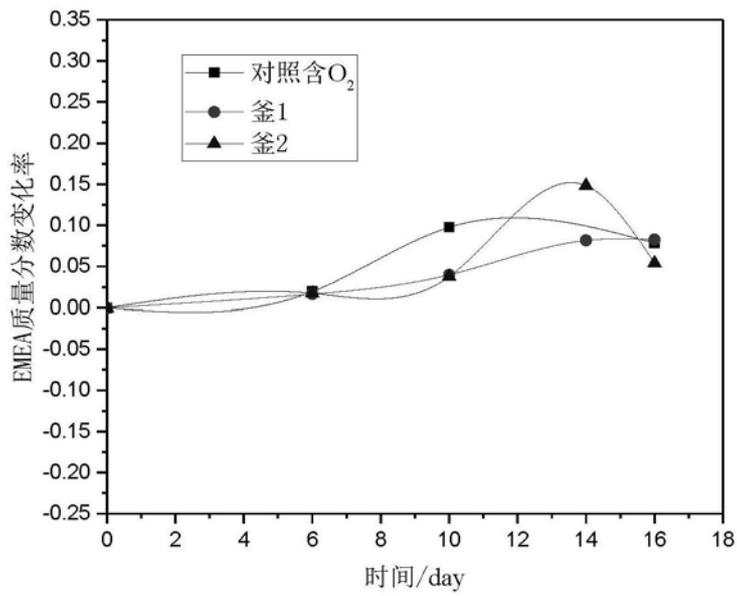


图19

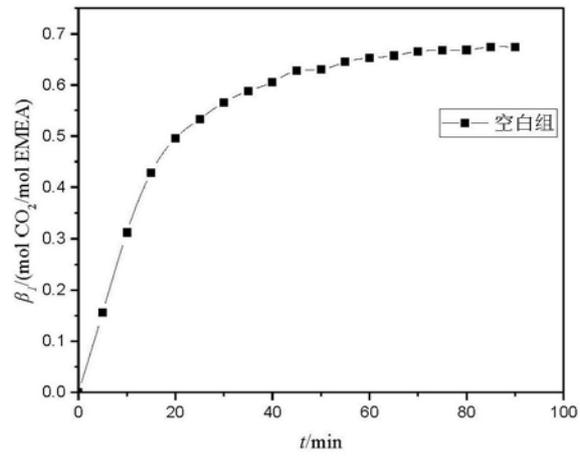


图20

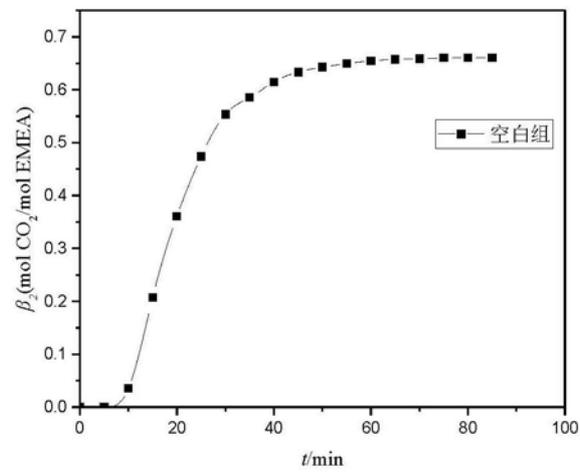


图21

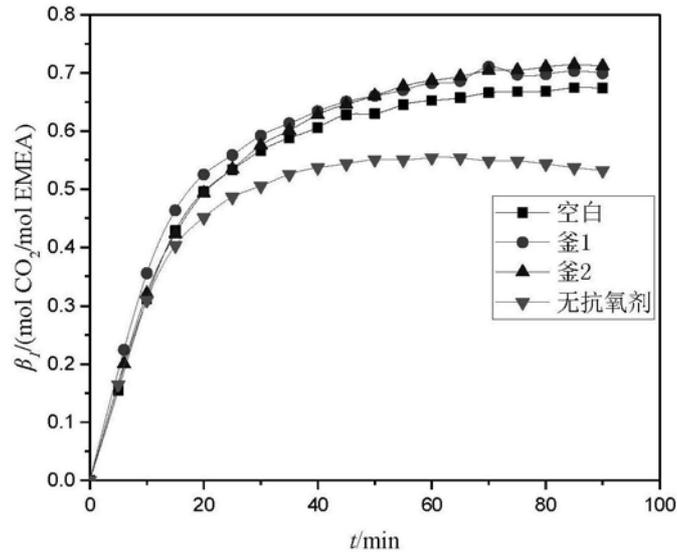


图22

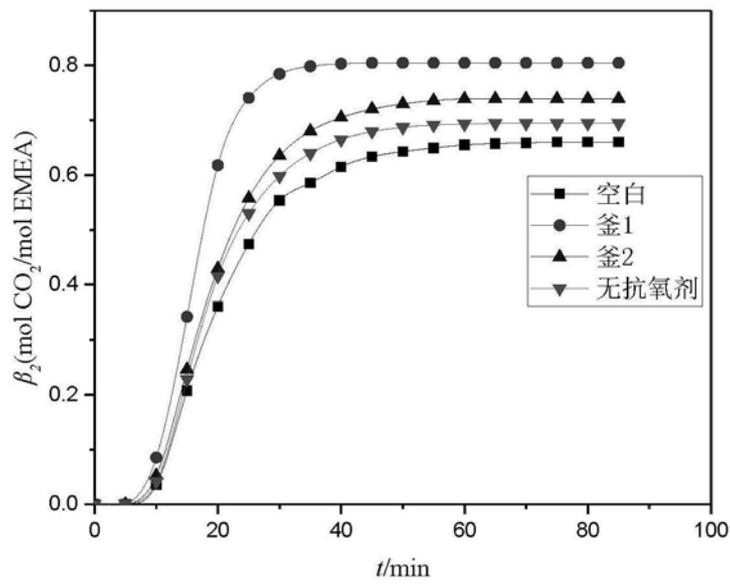


图23

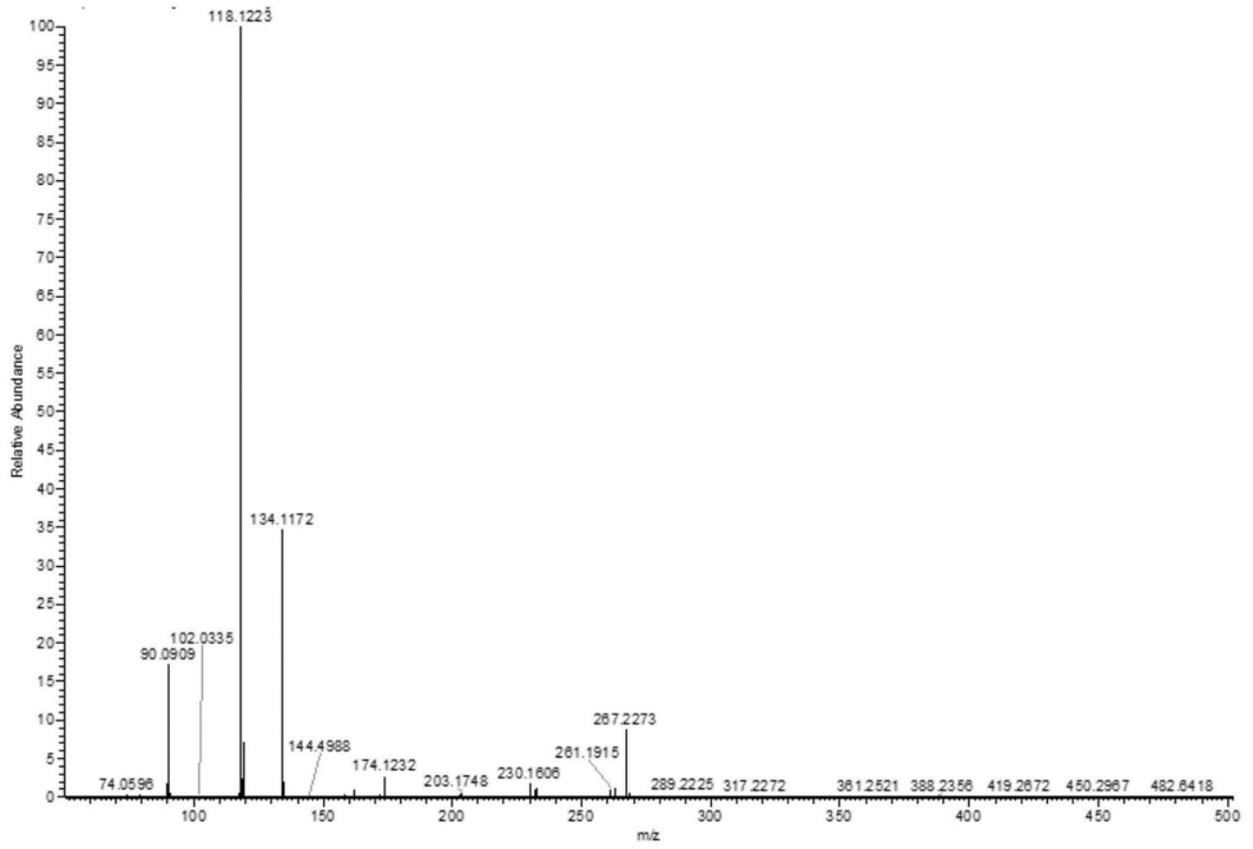


图24

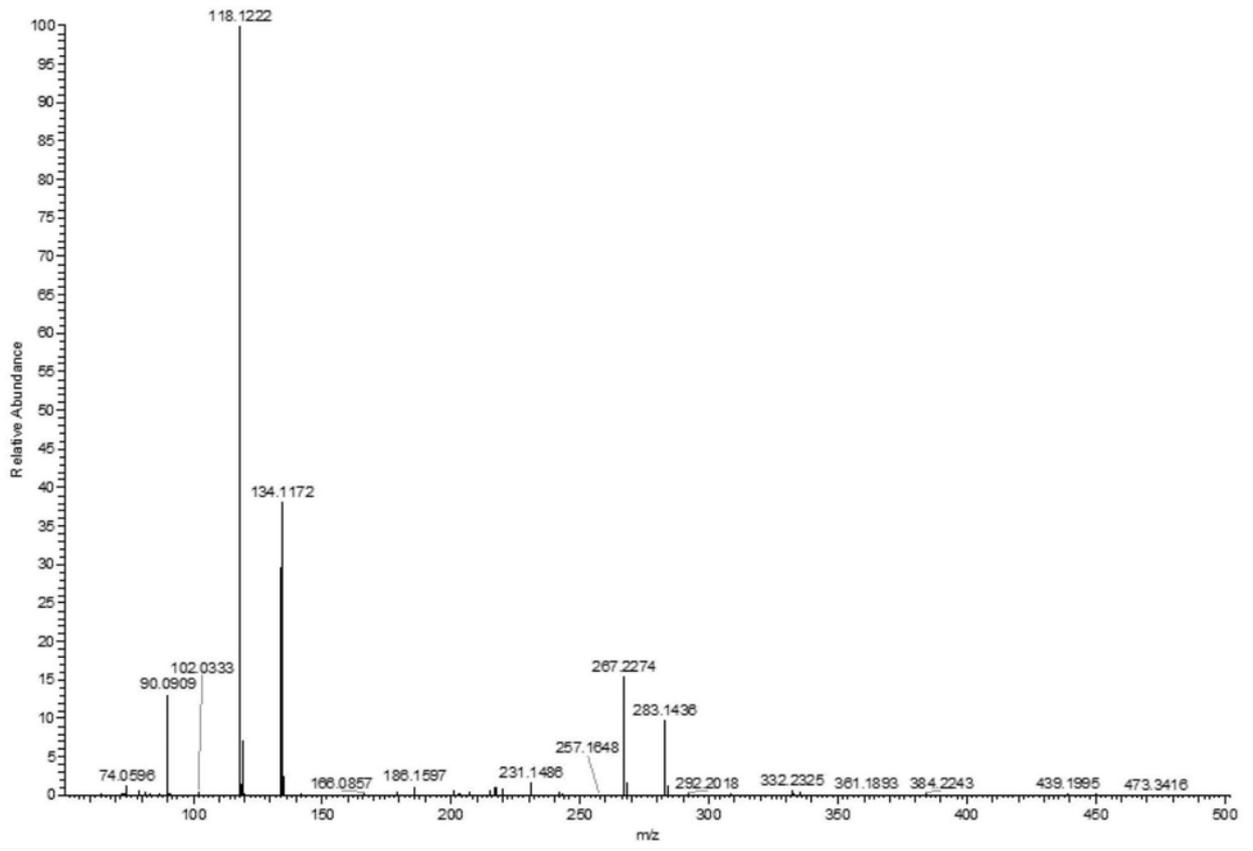


图25