



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102580462 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 05

(21) 申请号 201110005334. 4

(22) 申请日 2011. 01. 12

(73) 专利权人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路 15
号

(72) 发明人 陈建峰 张亮亮 王洁欣

(74) 专利代理机构 北京思海天达知识产权代理
有限公司 11203

代理人 沈波

(51) Int. Cl.

B01D 53/14 (2006. 01)

B01D 53/18 (2006. 01)

C01B 31/20 (2006. 01)

审查员 王晶晶

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种二氧化碳捕集分离的新方法

(57) 摘要

本发明公开了一种二氧化碳捕集分离的新方法,适用于气体净化及温室气体减排和流程工业尾气和油田伴生气中 CO₂ 的捕集分离。该方法采用超重力旋转床作为反应器,以离子液体作为吸收剂,使吸收剂和含有 CO₂ 的混合气在超重力旋转床中逆流或错流接触,进行 CO₂ 的捕集,气液体积流量比 50 ~ 500 : 1;超重力旋转床转子的转速为 100 ~ 4000 转 / 分钟,吸收剂为含氨基功能基团的离子液体或其混合物,吸收时压力为 0.1 ~ 4.0Mpa,温度为 15 ~ 60℃;原料气中 CO₂ 的脱除率可达到 95% (体积) 以上,具有设备投资小,占地面积小、能耗低、对环境友好、对设备无腐蚀等优点。

1. 一种二氧化碳捕集分离的方法,其特征在于,包括以下步骤:

开启超重力旋转床,调节转速至预定转速,吸收剂经由液相进口管由液体分布器喷淋到超重力旋转床转子的内缘,来自上一工段的含有 CO₂ 的混合气经由气相进口管进入到超重力旋转床反应器,与吸收液在超重力旋转床的转子中逆流或错流接触,在超重力条件下进行 CO₂ 的脱除,然后从气相出口排出,进入后续工段,吸收剂从位于超重力旋转床反应器下部的液相出口流出;

其中吸收剂为脯氨酸羟基胆碱盐 [Choline][Pro],调节系统温度为 25℃,压力调节为 0.5MPa,启动超重力旋转床反应器,调节转子转速为 1800r/m,然后打开反应器液体进口的控制阀门,吸收剂经由液相进口管由液体分布器喷淋到超重力旋转床转子的内缘,调节液体的流量为 2.65L/h,来自上一工段的含有 CO₂ 的混合气经由气相进口管进入到超重力旋转床反应器,与吸收液在超重力旋转床的转子中逆流接触,在超重力条件下进行 CO₂ 的捕集,然后从气相出口排出,进入后续工段,气体的流量为 0.39m³/h,吸收液从位于超重力旋转床反应器下部的液相出口流出,CO₂ 的吸收分离率为 98%。

2. 一种二氧化碳捕集分离的方法,其特征在于,包括以下步骤:

开启超重力旋转床,调节转速至预定转速,吸收剂经由液相进口管由液体分布器喷淋到超重力旋转床转子的内缘,来自上一工段的含有 CO₂ 的混合气经由气相进口管进入到超重力旋转床反应器,与吸收液在超重力旋转床的转子中逆流或错流接触,在超重力条件下进行 CO₂ 的脱除,然后从气相出口排出,进入后续工段,吸收剂从位于超重力旋转床反应器下部的液相出口流出;

其中吸收剂为脯氨酸羟基胆碱盐 [Choline][Pro],调节系统温度为 20℃,压力调节为 4.0MPa,启动超重力旋转床反应器,调节转子转速为 2150r/m,然后打开反应器液体进口的控制阀门,吸收剂经由液相进口管由液体分布器喷淋到超重力旋转床转子的内缘,调节液体的流量为 3.71L/h,来自上一工段的含有 CO₂ 的混合气经由气相进口管进入到超重力旋转床反应器,与吸收液在超重力旋转床的转子中逆流接触,在超重力条件下进行 CO₂ 的捕集,然后从气相出口排出,进入后续工段,气体的流量为 0.92m³/h,吸收液从位于超重力旋转床反应器下部的液相出口流出,CO₂ 的吸收分离率为 99%。

3. 一种二氧化碳捕集分离的方法,其特征在于,包括以下步骤:

开启超重力旋转床,调节转速至预定转速,吸收剂经由液相进口管由液体分布器喷淋到超重力旋转床转子的内缘,来自上一工段的含有 CO₂ 的混合气经由气相进口管进入到超重力旋转床反应器,与吸收液在超重力旋转床的转子中逆流或错流接触,在超重力条件下进行 CO₂ 的脱除,然后从气相出口排出,进入后续工段,吸收剂从位于超重力旋转床反应器下部的液相出口流出;

其中吸收剂为脯氨酸羟基胆碱盐 [Choline][Pro],调节系统温度为 20℃,压力调节为 1.8MPa,启动超重力旋转床反应器,调节转子转速为 2825r/m,然后打开反应器液体进口的控制阀门,吸收剂经由液相进口管由液体分布器喷淋到超重力旋转床转子的内缘,调节液体的流量为 3.71L/h,来自上一工段的含有 CO₂ 的混合气经由气相进口管进入到超重力旋转床反应器,与吸收液在超重力旋转床的转子中逆流接触,在超重力条件下进行 CO₂ 的捕集,然后从气相出口排出,进入后续工段,气体的流量为 0.65m³/h,吸收液从位于超重力旋转床反应器下部的液相出口流出,CO₂ 的吸收分离率为 98%。

一种二氧化碳捕集分离的新方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种以离子液体作为吸收剂,利用超重力旋转床作为反应器,捕集分离混合气中 CO₂ 的新方法。该方法可以用于气体净化及温室气体减排。适用于流程工业尾气和油田伴生气中 CO₂ 的捕集分离。

背景技术

[0002] 二氧化碳是引起温室效应最主要的温室气体。统计表明,流程工业中因燃烧化石燃料从尾气中排放到大气中的二氧化碳占二氧化碳总排放量的四分之三左右。另外,石油开采过程中的伴生气也是产生二氧化碳的重要来源。控制温室气体排放、减缓气候变化已成为我国实施可持续发展战略的重要组成部分。二氧化碳捕集纯化方法包括化学吸收法、变压吸附法、膜分离法和低温分馏法等。其中化学吸收法是回收尾气中二氧化碳成本最低的方法。该方法以吸收塔为传质设备,气体从塔的底部进入,吸收液从塔顶进入,气液在填料层内逆流接触,进而达到脱除 CO₂ 的目的。由于该方法采用的多为碱性水溶性吸收液,吸收液对设备腐蚀较大,且在较高温度下吸收液易挥发,不仅造成吸收过程的二次污染,而且使得二氧化碳脱除成本升高。

[0003] 离子液体是由有机阳离子和无机或有机阴离子组成的在室温下或接近室温下呈液体状态的盐,具有熔点低、不易挥发、液态温度范围宽及电导率高等优良特性,且其物理、化学性质可以通过改变阴阳离子的结构实现,即具有结构可调性。使用离子液体固定 CO₂ 可以避免吸收过程的二次污染,有效防止设备腐蚀,同时还可以降低解吸过程的能量消耗。研究者都期望能利用离子液体的诸多优点,发展出耗能低、效率高的二氧化碳的吸收工艺。由于离子液体的粘度普遍较大,因此在传统的塔器中以离子液体作为吸收剂进行气液传质面临很大的工艺困难。传统设备中汽液之间逆向接触的动力来源是重力场。因重力加速度值有限 (9.8m/s^2),造成液体下流速度较慢,为防止液泛和严重雾沫夹带,汽相上升速度亦不大,因此两相之间相对速度较小,传质效果不佳。因此,在开发以离子液体作为吸收剂的新工艺,新方法时,提高 CO₂ 吸收设备的传质效率是解决这一问题的关键。

[0004] 超重力技术是利用比地球重力加速度大得多的超重力环境对传质、传热过程和微观混合过程进行强化的新技术,在地球上通过旋转产生模拟的超重力环境而获得。它能够大幅度提高反应的转化率和选择性,显著地缩小反应器的体积,简化工艺、流程,实现过程的高效节能,减少污染排放。研究和分析表明,在超重力环境下,不同大小分子间的分子扩散和相间传质过程均比在地球重力场下的要快得多,气-液、液-液、液-固两相在比地球重力场大数百倍至千倍的超重力环境下的多孔介质中产生流动接触,巨大的剪切力使液体破碎成纳米级的膜、丝和滴,产生巨大的和快速更新的相界面,使相间传质速率比传统的塔器中提高 1 ~ 3 个数量级,能够克服高粘度对于流体传质的影响,使传质过程得到极大强化。关于超重力旋转床装置在本申请人(北京化工大学)以前的专利(ZL95215430.7)中已经公开。在此基础上,本申请人在超重力技术的应用研究方面也取得了重要的进展,把该技术从分离、解吸的物理过程扩展应用到化学反应过程。如:在“一种连续法制备沉淀碳酸

钙的方法”(CN1112320C)中提出通过吸收尾气中的CO₂来生产沉淀碳酸钙。上述专利证明超重力技术改变了传统的化学反应工艺,在诸多的化学反应过程中具有广阔的开发应用前景。另外,在“一种脱除变换气中二氧化碳的方法”(CN101168115A)中提出通过使用添加活化剂的热钾碱溶液、氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液作为吸收剂来脱除变换气中的CO₂,但该专利中是以低粘度的水相溶液作为吸收剂,且吸收在较高温度下进行。可见,采用超重力技术,在常温下使用离子液体作为吸收剂进行二氧化碳脱除的研究,国内外至今未见报导。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种以超重力反应器作为反应设备,以离子液体作为吸收剂,从混合气中捕集分离CO₂的方法,含CO₂的混合气与吸收剂在超重力旋转床反应器内逆流或错流接触并进行反应,完成CO₂的捕集过程。

[0006] 本发明的主要技术方案:

[0007] (a) 开启超重力旋转床反应器,并将转子转速调整到预定值;

[0008] (b) 将吸收剂和含有CO₂的混合气分别从液相进口和气相进口送入到超重力旋转床反应器中,吸收剂在离心力的作用下由转子内缘流向转子外缘,与气体在超重力旋转床反应器内逆流或错流接触并进行反应,完成CO₂的脱除过程。气液按体积流量比为50~500:1,优选为60~150:1,更优选80~100:1。吸收时系统的压力为0.1~4.0MPa,优选为0.1~1.0MPa,最优选为0.1MPa。系统的温度在15~60℃,优选为20~40℃,最优选为20~30℃。

[0009] 在本发明提供的捕集混合气中CO₂的方法中,所用的超重力旋转床包括但不限于旋转填充床、折流式、螺旋通道、定一转子、旋转碟片等超重力旋转装置。超重力旋转床转子的转速为100~4000转/分钟,优选为1500~3500转/分钟,最优选为2500~3200转/分钟。

[0010] 本发明所采用的吸收剂是以氨基为功能基团的离子液体或其混合物。当采用离子液体为吸收剂时,所用的离子液体包含但不限于[脯氨酸羟基胆碱盐]([Choline][Pro])、[1-(3-丙胺基)-3-丁基咪唑四氟硼酸盐]([Apbim][BF₄])、[1-(3-丙胺基)-3-丁基咪唑六氟磷酸盐]([Apbim][PF₆])、[1-(3-丙胺基)-3-丁基咪唑双三氟甲磺亚胺盐]([Apbim][Tf₂N])、[1-(1-氨基丙基)-3-甲基咪唑溴盐]([NH₂p-mim][Br])等。

[0011] 另外,当采用离子液体作为吸收剂时,所用的吸收剂经过超重力反应器后,进入废液贮罐,准备再生。

[0012] 发明效果:

[0013] 本发明能够将原料气中的CO₂进行有效分离捕集,混合气中CO₂的吸收率可达95%(体积)以上,本发明相对于以塔器吸收混合气中CO₂的现有技术,具有设备投资少,能耗低、设备所占空间小、对环境友好、对设备无腐蚀等优点。

附图说明

[0014] 图1是本发明的工艺流程图

[0015] 其中:1-液相进口 2-气相进口 3-超重力旋转床

[0016] 4-转子 5-气相出口 6-液相出口

具体实施方案

[0017] 下面结合附图和实施例对本发明的实施方案进一步说明。所用设备为已公开专利(ZL95215430.7)。

[0018] 本发明的一种实施方案的反应流程图如图1所示。开启超重力旋转床3,调节转速至预定转速。吸收剂经由液相进口管1由液体分布器喷淋到超重力旋转床转子4的内缘,来自上一工段的含有CO₂的混合气经由气相进口管2进入到超重力旋转床反应器,与吸收液在超重力旋转床的转子中逆流或错流接触,在超重力条件下进行CO₂的脱除,然后从气相出口5排出,进入后续工段。吸收剂从位于超重力旋转床反应器下部的液相出口6流出。采用红外线气体分析仪在线分析超重力旋转床反应器出口气体中CO₂的浓度。

[0019] 实施例1

[0020] 原料气组成:氮气:89.9%,二氧化碳:10.0%和其余量为惰性气体。

[0021] 吸收剂为[脯氨酸羟基胆碱盐]([Choline][Pro])。调节系统温度为20℃,压力调节为0.1Mpa,启动超重力旋转床反应器,调节转子转速为2825r/m,然后打开反应器液体进口的控制阀门,吸收剂经由液相进口管1由液体分布器喷淋到超重力旋转床转子4的内缘,调节液体的流量为2.65L/h,来自上一工段的含有CO₂的混合气经由气相进口管2进入到超重力旋转床反应器,与吸收液在超重力旋转床的转子中逆流接触,在超重力条件下进行CO₂的捕集,然后从气相出口5排出,进入后续工段。气体的流量为0.319m³/h。吸收液从位于超重力旋转床反应器下部的液相出口6流出。采用红外线气体分析仪在线分析超重力旋转床反应器出口气体中CO₂的浓度。出口气体CO₂的浓度为0.3%,CO₂的吸收分离率达到97%。

[0022] 实施例2-19

[0023] 工艺流程及步骤同实施例1,各实施例的温度、压力、气液的流量、转子转速及试验结果见表1。

[0024] 吸收剂为离子液体[脯氨酸羟基胆碱盐]([Choline][Pro])、[1-(3-丙氨基)-3-丁基咪唑四氟硼酸盐]([Apbim][BF₄])、[1-(3-丙氨基)-3-丁基咪唑六氟磷酸盐]([Apbim][PF₆])等以氨基为功能基团的离子液体或其混合物。

[0025] 吸收剂与混合气的体积流量比为50~500:1。

[0026] 表一 各实施例的工艺条件及实验结果

[0027]

实施 例	温度 °C	压力 MPa	吸收剂	气体流量 (标况下) m ³ /h	液体流 量 L/h	转子 转速 r/m	CO ₂ 吸 收分离 率
例 2	20	0.1	[Choline][Pro]	0.372	2.65	2825	95%
例 3	20	0.1	[Choline][Pro]	0.39	5.31	2825	97%
例 4	30	0.1	[Choline][Pro]	0.372	3.71	2825	96%
例 5	25	0.5	[Choline][Pro]	0.39	2.65	1800	98%
例 6	60	0.1	[Choline][Pro]	0.372	2.65	2825	73%
例 7	20	4.0	[Choline][Pro]	0.92	3.71	2150	99%
例 8	20	1.8	[Choline][Pro]	0.65	3.71	2825	98%
例 9	60	2.5	[Choline][Pro]	0.65	3.71	3150	96%
例 10	15	0.1	[Choline][Pro]	0.372	3.71	2825	95%
例 11	20	0.1	[Choline][Pro]	0.372	5.31	1130	89%
例 12	20	0.1	[Choline][Pro]	0.372	3.71	4000	95%
例 13	20	0.1	[Choline][Pro]	0.19	3.71	2825	84%
例 14	20	0.1	[Apbim][BF ₄]	0.39	3.71	2825	97%
例 15	35	0.1	[Apbim][BF ₄]	0.65	5.31	2825	96%
例 16	50	1.8	[Apbim][BF ₄]	0.39	3.71	2825	95%
例 17	20	0.1	[Apbim][PF ₆]	0.39	3.71	2825	97%
例 18	20	0.1	[Apbim][PF ₆]	0.65	5.31	2825	95%
例 19	50	1.8	[Apbim][PF ₆]	0.65	5.31	2825	95%

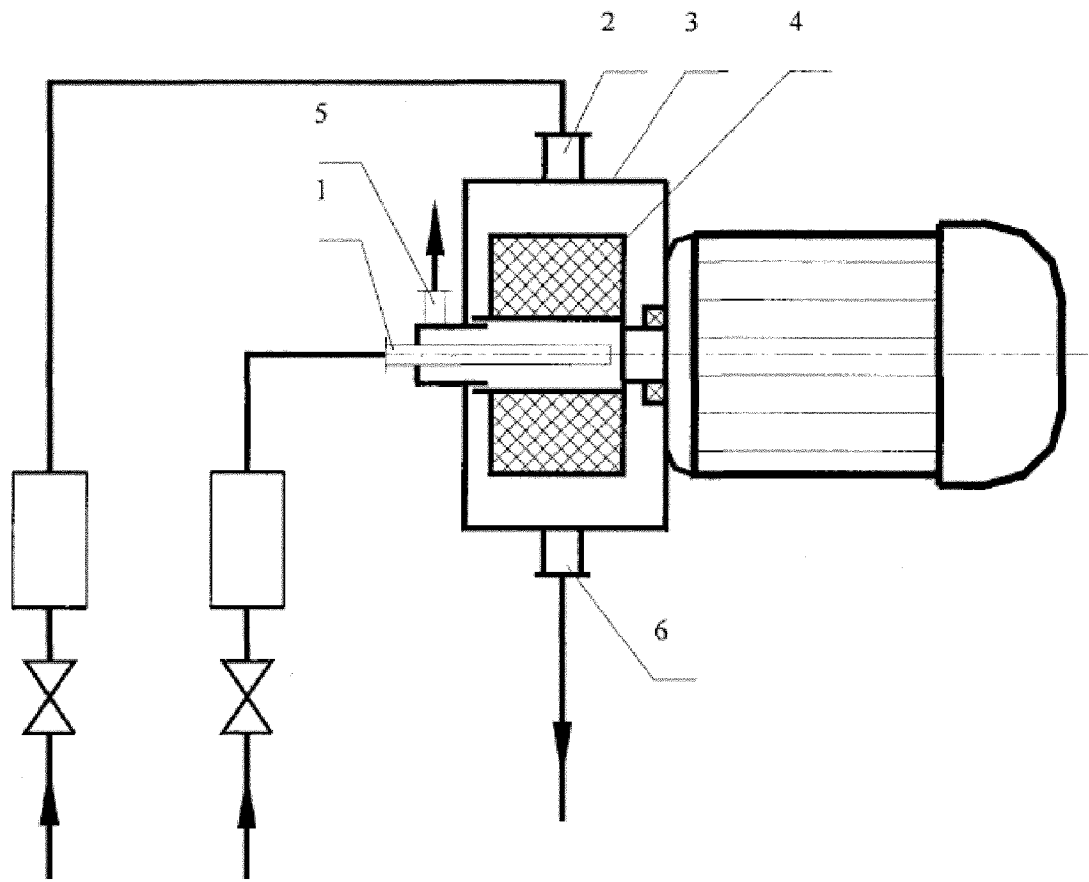


图 1