



基于 CCS 的 MEA 脱碳技术全球专利发展态势

魏凤¹, 江娴¹, 周洪¹, 张九天², 张贤², 李小春³

(¹中国科学院武汉文献情报中心, 湖北 武汉 430071; ²科技部 21 世纪议程管理中心, 北京 100038;

³中国科学院武汉岩土力学研究所, 湖北 武汉 430071)

摘要: 以单乙醇胺 (MEA) 吸收法为主的脱碳技术被认为是较具可行性的 CO₂ 捕集技术。本文主要针对 MEA 脱碳技术开展专利分析, 建立 MEA 技术专利分析方法, 研究认为基于二氧化碳捕集、运输和封存 (CCS) 应用的 MEA 脱碳技术在近十年得到大幅增长, 其中增长较快的国家有美国、中国、日本、澳大利亚等, 中国和韩国在近 3 年尤其增长较快; 各国 MEA 脱碳技术专利的侧重点和优势各不同, 美国、日本、俄罗斯等国专利较为倾向烟气脱碳、装置、材料等实际应用, 中国则倾向于 MEA 基础方法研究, 该研究结果有望为我国 MEA 脱碳技术研发创新、专利申请与保护提供参考借鉴。

关键词: 二氧化碳捕集、运输和封存; 单乙醇胺法; 专利分析; 全球态势

中图分类号: T 18 文献标志码: A 文章编号: 1000-6613(2015)12-4415-07

DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2015.12.047

Global patent trends and status of MEA techniques based on CCS

WEI Feng¹, JIANG Xian¹, ZHOU Hong¹, ZHANG Jiutian², ZHANG Xian², LI Xiaochun³

(¹Wuhan Documentation and Information Centre of Chinese Academy of Science(CAS), Wuhan 430071, Hubei, China; ²21st Century Agenda Management Center, The Ministry of Science and Technology, Beijing 100038, China; ³Institute of Rock and Soil Mechanics of CAS, Wuhan 430071, Hubei, China)

Abstracts: Mono-ethanol amine(MEA) absorption technology for decreasing the emission of carbon dioxide is considered to be one of the most viable carbon dioxide capture, transportation and storage (CCS) capture technologies. Aiming at the patents of MEA technologies and through establishing the patent searching and analysis methods, it is thought that the MEA patents based on CCS have increased quickly in recent ten years. There are many MEA patents in American, China, Japan and Australia. Especially, China and Korea have a lot of MEA patents in recent three years. Different countries have different emphases and superiorities in MEA patents. American, Japan, Russian and other countries may focus on MEA practical application patents including decreasing-carbon from gas, equipment, material and so on, while China is inclined to studies on basic methods of MEA. These results will help to supply the reference for Chinese MEA technology R&D and their patent applications and protection.

Key words: carbon dioxide capture, transportation and storage(CCS); mono-ethanol amine (MEA); analysis of patents; global trends and status

收稿日期: 2015-03-20; 修改稿日期: 2015-04-15。

基金项目: 中欧煤炭利用近零排放国际合作项目 (2021102400007), 中国科学院文献情报领域优秀人才择优支持项目及国家自然科学基金项目 (71103178)。

第一作者及联系人: 魏凤 (1977—), 女, 博士, 研究员, 硕士研究生导师, 主要从事低碳技术相关的科技政策、标准与知识产权等管理、分析方法与应用的研究。E-mail weif@mail.whlib.ac.cn。

21 世纪以来,以 CO₂ 为主的温室气体排放及所带来的气候变化与环境问题受到全球的普遍关注^[1-3]。2008 年,国际能源署提出,CO₂ 捕集与封存技术(CCS)是解决气候变化问题的必要技术,应加以积极推进^[4]。

CCS 是兼顾能源利用、经济持续发展与 CO₂ 规模化减排的战略性新兴产业。根据技术流程阶段划分,CCS 分为 CO₂ 捕集、CO₂ 运输和 CO₂ 封存三个阶段;其中 CO₂ 捕集是将烟气排放中的 CO₂ 吸收、吸附、提纯的技术,被认为是 CCS 实施的首要技术环节^[5]。

单乙醇胺(MEA)脱碳技术是利用乙醇胺溶液与烟气中 CO₂ 发生反应,从而捕集 CO₂ 的技术,是较具可行性的 CO₂ 捕集技术之一,具有吸收 CO₂ 速度快、负载大等优点,适用于大规模、大流量排气源的 CO₂ 捕集技术^[6-8]。本文将主要针对 MEA 及相关技术开展专利分析,了解全球 MEA 技术专利的发展态势、相关技术与发明人总体变化趋势、MEA 技术分布领域等状况,掌握并比较各国在 MEA 专利申请的发展态势与活跃程度、重点发展方向、近年来专利申请变化较快的技术,期望为我国 MEA 技术研发与专利申请保护提供参考借鉴。

1 研究目标

CO₂ 捕集技术是 CCS 规模化发展的重要技术环节。目前,利用 MEA 捕集烟气中 CO₂ 的技术较为成熟,已经在天然气处理和制胺等化工领域中得到成功应用,但是用于大规模 CO₂ 排放源的捕集在国内尚还处于开发应用阶段。一般而言,MEA 具有 CO₂ 吸收速率快、CO₂ 脱除效率高等优点,但是也存在解吸能耗高、成本高、腐蚀性强、再生难度大、氨易降解等不利因素^[9-10],严重阻碍了 MEA 在处理大流量 CO₂ 气流中的应用,因此如何通过设备、工艺、方法、能耗、水消耗等关键技术的解决以实现 MEA 在 CCS 中的规模化应用,是 MEA 技术研发所关注的重点问题^[11-13]。

针对上述问题,将采用专利分析方法,研究并揭示 MEA 技术的全球专利发展态势与技术发展、分布及变化。

2 专利检索与分析方法

为了深入分析 MEA 技术全球发展态势与技术分布情况,分别在采用国际专利数据库(DII)和中国科学院专利在线平台专利数据库的基础上,结合

两者的数据信息,尽可能获取全面信息,以开展 MEA 技术专利的筛选、清理与分析。

在确定检索方法时,主要在以 MEA 为主的技术基础上,确定检索范围及关键词,设定专利检索式,如表 1 所示。最终的检索方法是对表中检索式的结合。MEA 专利检索的截止日期为 2014 年 4 月 15 日。

表 1 MEA 专利检索式分析

序号	主题检索式
1	TS=(“Carbon Dioxide” or “carbon-di-oxide” or CarbonDioxide or CO ₂)
2	TS=(monoethanolamine* or MEA or “mono ethanol amine” or “mono ethanolamine”)

3 MEA 全球专利研究结果及分析

基于对 MEA 技术专利数据信息的检索,利用 Thomson Data Analyzer(TDA)、Aureka 和 Thomson Innovation(TI)等专业的专利分析工具和平台,以及 Microsoft Excel 数据分析软件,对 MEA 技术开展全球及各主要国家的专利发展态势、技术领域分布重点与变化、专利权人变化等分析。

3.1 基于 CCS 的全球 MEA 技术专利发展变化分析

图 1 表示了基于 CCS 应用的 MEA 技术全球专利数量发展变化情况。很显然,全球 MEA 专利发展是以 2005 年为界线,分为两个阶段:第一阶段(1964—2005 年),MEA 专利最早于 1964 年申请,到 2005 年以前,每年 MEA 全球专利数量不仅维持较低水平,还呈现了一种波浪式的发展状况,在一些年度甚至没有 MEA 专利申请;第二阶段(2005 年至今),MEA 全球专利数量迅速增长,到 2011 年达到历史最高点,近两年有所回落,但是这期间正是全球高度关注温室效应和 CCS 减排这一新兴领域的时候,很可能受 CCS 发展的推动,从而带动了 MEA 等相关技术的专利申请。

3.2 TOP9 国家的 MEA 专利发展变化趋势分析

图 2 表示按照专利数量排名前 9 位的国家在 MEA 技术专利上的发展变化情况。从专利总量来看,MEA 专利数量较多的国家依次是美国、中国、日本、加拿大等;从专利申请早期来看(1990 年以前),德国最早在 1964 年申请到 MEA 专利,俄罗斯(前苏联)在 20 世纪 70、80 年代申请的 MEA

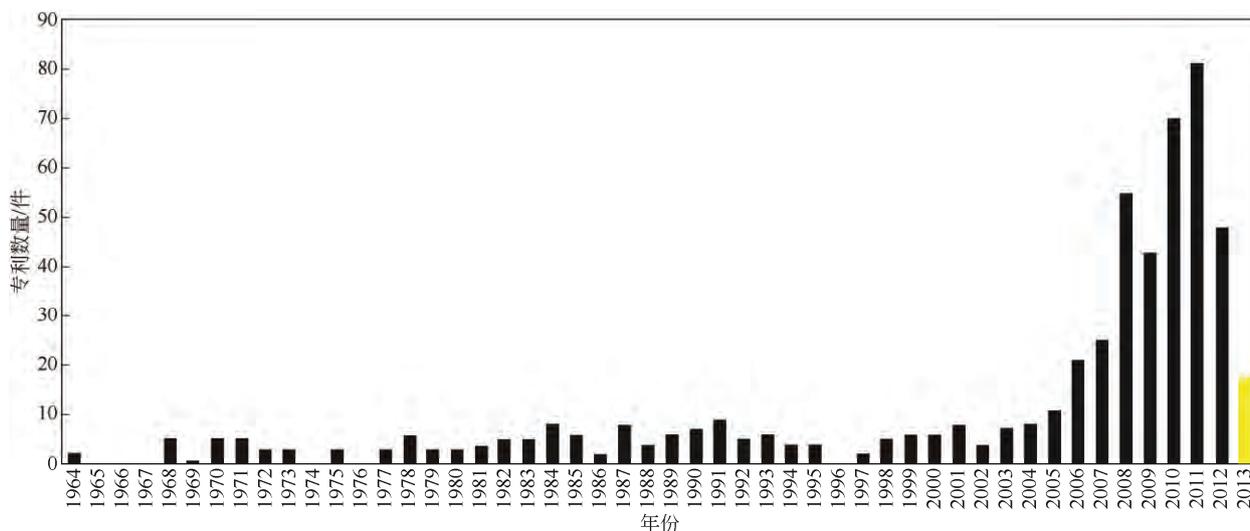


图 1 全球 MEA 技术专利发展变化趋势

(2013 年专利数据还未全部入库，信息可能不完整，下同)

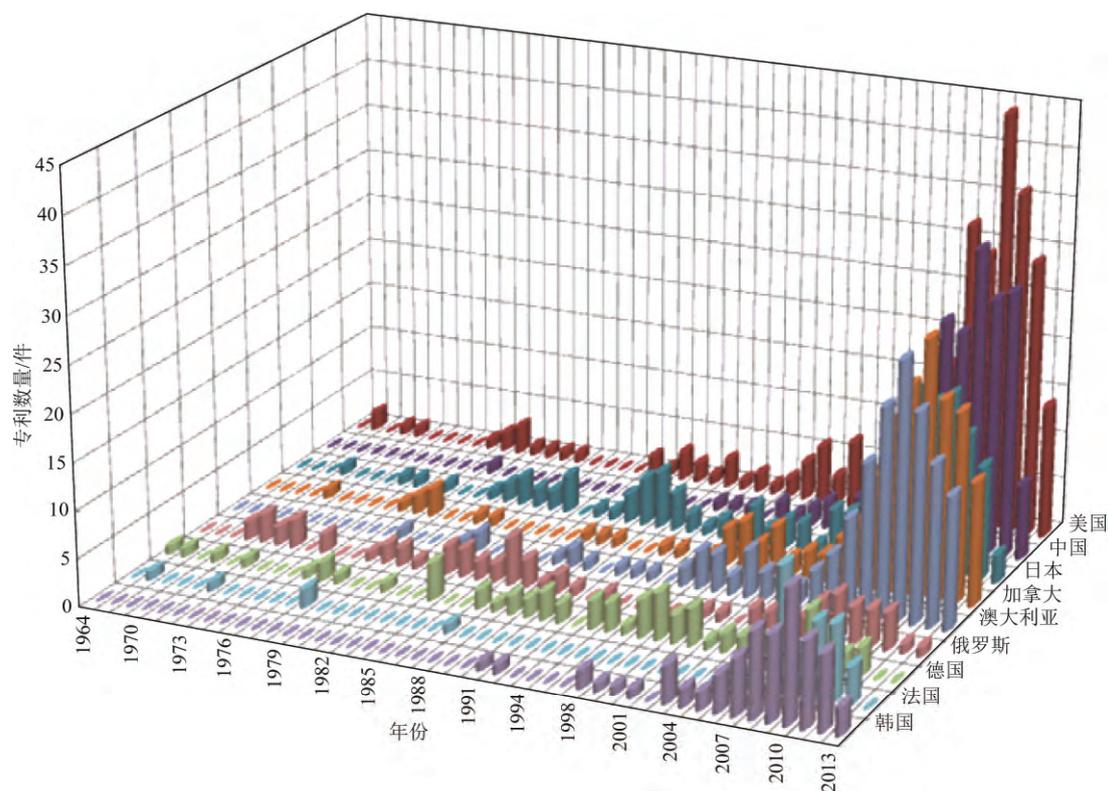


图 2 专利数量前 9 位国家的 MEA 专利发展变化情况

专利技术较多；从专利发展中期来看（1990—2004 年），日本、德国、俄罗斯及美国的 MEA 专利发展较快，专利申请数量明显多于其他国家；从近 10 年的发展趋势来看，美国、中国、加拿大、韩国和法国的 MEA 专利数量增长快速，其中尤以美国专利增长幅度最高，年专利量达到 40 余项，这表明随着 CCS 捕集技术的发展，越来越多的国家重视 MEA

技术专利的申请，其中美国申请的专利数量最多。

3.3 全球 MEA 专利新增技术与新增专利权人的变化发展分析

图 3 表示了全球 MEA 专利涉及的技术条目和发明人随时间变化发展的趋势。图 3(a)表示了 MEA 申请专利涉及的原有技术条目、新增技术条目以及总技术条目随时间的变化情况。总体来看，MEA 原

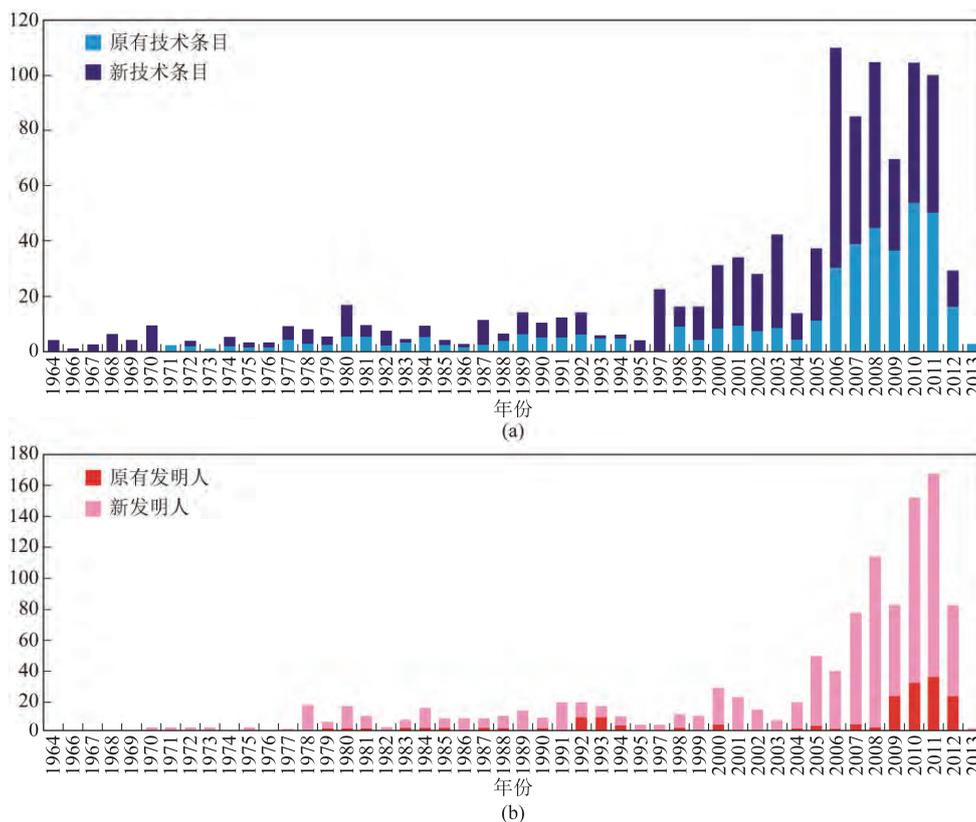


图 3 全球 MEA 专利新增技术与新增发明人的变化

有技术条目、新增条目和总的技术都随着时间呈增加趋势，其中每年 MEA 专利中都会涉及有新增的技术条目，尤其在近年来的新增技术条目数量较多，反映出 MEA 研发领域持续有不同新技术的介入以及技术之间不断交叉、融合和创新的发展态势。

图 3(b)表示 MEA 专利的发明人、新增发明人及发明人总数随时间呈现总体上升趋势。从图 3(b)中可明显看出，MEA 新增发明人数量增长迅速，表明有越来越多的研发人员加入到 MEA 技术的发明中，同时也反映出该领域技术创新、技术竞争与知识产权竞争越来越激烈。

3.4 全球 MEA 专利的技术分布分析

表 2 表示了依据国际专利得到的 MEA 专利所涉及的技术领域分布及占比结果。专利申请数量最多的技术方向是用于 CO₂ 吸收分离的 MEA 技术，不考虑交叉技术下，其技术专利有 275 件，约占全球 MEA 专利总数的 36.8%，其次是用于碳氧化物分离技术，有 159 件，约占全球专利的 21.3%，并且这两个技术方向的专利在 1970—2013 年间持续被申请。从最新时间来看，用于组合物中包含哌嗪等有机物的技术专利在近 10 年才开始申请，属于较

新的技术方向。

表 2 MEA 专利覆盖 TOP10 的 IPC 技术方向及其专利占比情况

IPC 分类号	申请量 /件	占比 /%	技术领域	涉及年份
B01D-053/14	275	36.8	通过吸收作用分离	1970—2012
B01D-053/62	159	21.3	碳氧化物的分离	1978—2013
C01B-031/20	70	9.4	二氧化碳	1977—2012
B01D-053/34	48	6.4	废气中二氧化碳的分离	1968—2011
B01D-053/40	42	5.9	酸性组份气体中二氧化碳的分析	1989—2011
B01D-053/18	33	4.4	吸收装置	1980—2012
B01D-053/52	31	4.1	含有硫化氢混合气中二氧化碳的分离	1994—2012
C10L-003/10	31	4.1	天然气加工	1994—2012
B01D-053/78	30	4.0	利用气液接触分离	1989—2013
B01J-020/22	29	3.9	组合物中包含哌嗪等有机物	2004—2011
总计	748	100		

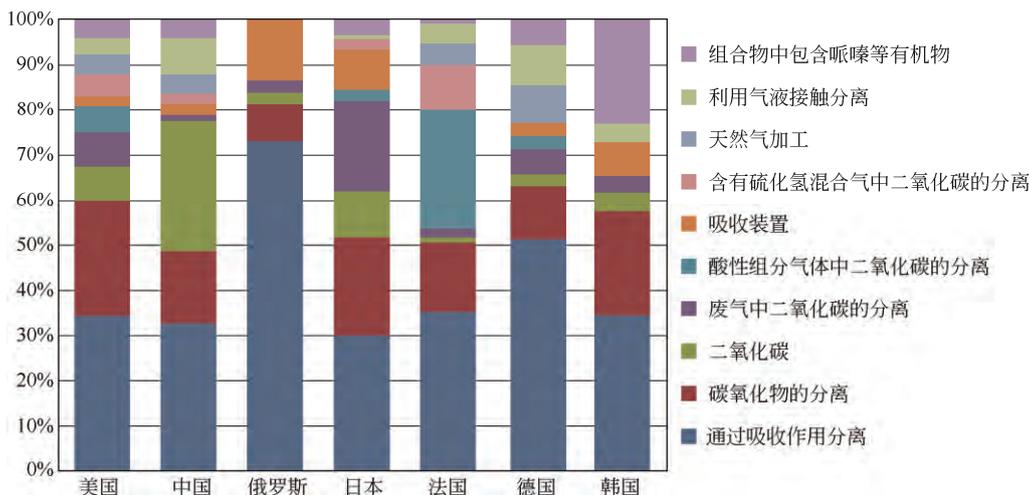


图 4 主要国家 MEA 专利覆盖的技术领域与侧重

3.5 主要国家 MEA 专利的技术分布比较

图 4 表示美国、中国、日本、俄罗斯、法国等主要国家的 MEA 专利涉及的技术领域及占比份额和技术侧重的结果。从分布的主要技术领域来看，各国在通过吸收分离 CO₂ 的 MEA 技术领域的专利数量最多，其中俄罗斯在该领域的专利占本国专利数量的 70% 以上。

从各国 MEA 专利技术分布的特点来分析，美国除了在吸收分离 CO₂ 和碳氧化物分离技术的专利较多外，在酸性气体 CO₂ 分离、天然气加工、气液分离等其他 8 个技术领域的专利数量较为平均；中国专利主要涉及 CO₂ 吸收分离等 9 个领域，并在二氧化碳的研究上申请较多专利；俄罗斯专利涉及了 5 个技术领域，并在 CO₂ 吸收分离方法和装置研制上申请了较多专利；日本专利分布在 10 个技术领域，并在 CO₂ 吸收分离和烟气处理上有较多专利；法国专利侧重在酸性气体中 CO₂ 的分离技术；德国专利技术分布与美国较为相似；韩国专利侧重在 CO₂ 吸收分离方法和化工领域方向。

3.6 主要国家 MEA 优先权专利重点技术及近年变化分析

表 3 表示 MEA 专利申请主要国家的优先权专利数量及近 3 年专利占比、重点技术领域和近 3 年专利技术的变化情况。总体上，各国专利的重点技术领域主要集中在吸附作用分离、碳氧化物分离，除此之外，各国专利技术也各有侧重，如美国在 MEA 材料的专利较多，中国在 CO₂ 性质研究上有较多专利，俄罗斯侧重吸收装置，日本侧重废气中 CO₂ 的分离，法国侧重酸性气体中 CO₂ 分离，德国侧重天然气加工，韩国侧重化工领域应用。

从近 3 年专利技术变化来看，美国、日本在烟气/废气 CO₂ 分离技术的专利量上呈上升趋势；法国、德国在 CO₂ 吸收分离专利量呈上升趋势；中国对二氧化碳、碳及化合物方面的专利申请量上升，而在酸性气体 CO₂ 烟气分离技术的专利申请量下降；俄罗斯在碳氧化物分离、二氧化碳性质研究方面的专利数量呈下降趋势；此外，美国近 3 年还在应用材料、硫化物分离技术方面的专利申请量有上升趋势。

3.7 主要国家专利技术的研发重点

为了进一步掌握主要国家 MEA 技术专利的重点，下面对专利数量最多的排名前 9 个国家（依次为美国、中国、日本、加拿大、澳大利亚、俄罗斯、德国、法国、韩国，如图 2 所示）的专利开展分析，并结合专利被引频次、保护地区是否广泛等重要信息，得到如图 5 所示的结果。结果显示这些国家中，CO₂ 吸收能力方面的专利数量最多，占比达到 38.46%，其次为能耗方面的，占比为 23.08%，然后是 CO₂ 降解技术。

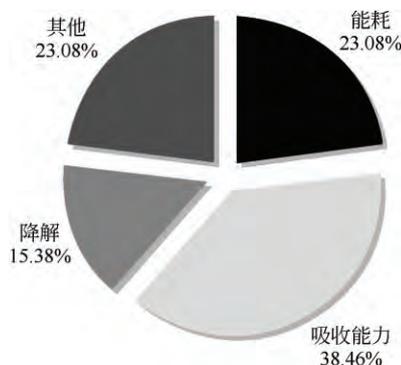


图 5 申请国家数量前 9 名的专利关注的问题

3.8 被引用次数最高 TOP10 专利分析

表 4 表示了当前 MEA 技术专利被引频次最高的前 10 项专利的详细信息,包括专利号、来源国家、被引频次、专利权人、内容以及是否在华申请。被引频次最高的专利来自挪威海德鲁公司,但从国家来看,美国、日本、加拿大公司的引用专利次数较

多,表明这些公司比较注重形成专利集群和专利保护。

4 结 论

从上述分析可看出,2005 年以来,随着全球对 CCS 领域发展的关注,MEA 等能够实现 CO₂ 规模

表 3 主要国家 MEA 专利数量 TOP10 技术方向及近 3 年技术变化情况

国家	优先权专利量	近 3 年专利数所占比例/%	TOP 专利技术	近 3 年变化较快的专利技术
美国	123	15	通过吸收作用分, 78 件 碳氧化物的分离, 59 件 应用材料, 18 件	应用材料上升; 硫化物分离上升; 烟气分离上升
中国	53	53	通过吸收作用分离, 32 件 二氧化碳, 28 件 碳氧化物的分离, 15 件	二氧化碳上升; 碳及其化合物上升; 酸性组分气体中二氧化碳的烟气分离下降
俄罗斯	47	4	通过吸收作用分离, 27 件 吸收装置, 5 件	碳氧化物的分离下降; 二氧化碳下降
日本	44	14	通过吸收作用分离, 27 件 碳氧化物的分离, 19 件 废气中二氧化碳的分离, 18 件	废气中二氧化碳的分离上升; 氨的分离上升
法国	33	24	通过吸收作用分离, 32 件 酸性组分气体中二氧化碳的分离, 24 件 碳氧化物的分离, 14 件	通过吸收作用分离上升; 酸性组分气体中二氧化碳的分离上升; 抗氧剂组合物上升
德国	21	10	通过吸收作用分离, 18 件 含一氧化碳气体中二氧化碳的分离, 7 件 天然气加工, 6 件	通过吸收作用分离上升; 含一氧化碳气体中二氧化碳的分离上升; 含一氧化碳可燃气体的提纯上升
韩国	10	40	通过吸收作用分离, 9 件 组合物中包含有机材料, 6 件 碳氧化物的分离, 6 件	组合物中包含哌嗪等有机材料上升; 有机材料上升; 合成沸石分子筛上升

表 4 被引次数前 10 名专利分析

专利号	公开时间	被引次数	来源国	专利权人	主要内容	是否在华申请
WO200048709-A	2000-8-24	50	挪威	挪威海德鲁公司	电厂或热电厂烟气中二氧化碳的吸收和再生	否
US4861351-A	1989-8-29	43	美国	空气产品公司	二氧化碳、氢气、一氧化碳、水混合气中二氧化碳的分离	否
WO2004037391-A1	2004-5-6	34	荷兰	壳牌	废弃中二氧化碳的去除和捕集	否
WO2008021700-A1	2008-2-21	33	美国	南加州大学	混合气中分离和捕集二氧化碳	是
US2005202967-A1	2005-9-15	31	德国	巴斯夫集团	酸性气体(包括二氧化碳)的脱除	否
EP705637-A	1996-4-10	31	日本	三菱重工, 关西电力	去除燃烧废气等中的 CO ₂	是
WO9850135-A	1998-11-12	30	加拿大	CRESCENT 控股公司	天然气、原油和成品油中含有水、二氧化碳、硫化物的去除	否
WO200030738-A	2000-6-2	27	美国	福陆公司	气体回收的组件	否
EP553643-A	1993-8-4	27	日本	三菱重工, 关西电力	化石燃料发电厂二氧化碳的减排	否
WO2004054708-A2	2004-7-1	25	加拿大	渥太华大学	酸性气体干燥洗涤过程去除二氧化碳或硫化氢	否

化捕集技术的专利数量呈现出较快增长, 不断有新的技术和新的专利发明人进入 MEA 技术研发领域, 尤其在近 10 年中, MEA 专利采用了较多新技术, 发明人数量得到快速增长。

美国和日本是最早关注 MEA 技术专利申请的国家, 两国最早从 1990 年开始至今都持续开展 MEA 技术的研发和专利申请活动, 并在近 10 年间保持加快专利申请的增长速度。与美国和日本相比, 我国、韩国、加拿大、法国等的 MEA 专利数量在近 10 年增长较快。

和我国相比, 美国、日本近年来较为关注 CO₂ 烟气分离、材料技术等, 俄罗斯较侧重 MEA 吸收装置的研究与专利申请, 我国则在 CO₂ 及 CO₂ 吸收分离方法上有较多专利, 反映出国外专利较为侧重实际应用, 我国较侧重基础方法类的研究。从专利数量最多的前 9 个国家来看, MEA 技术专利最为关注 CO₂ 吸收能力、能耗和降解方面。

致谢: 本研究获得了中国科学院武汉文献情报中心马廷灿副研究员的大力支持, 在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] Paul Freund, Anthony Adegbulugbe, Qyvind Christophersen, et al. IPCC special report on carbon dioxide capture and storage[R]. Intergovernmental Panel on Climate Change(IPCC), 2008.
- [2] International Energy Agency(IEA). United Nations Industrial Development Organization (UNIDO). Technology roadmap carbon

- capture and storage roadmap(2011)[R]. IEA Publication, 2011.
- [3] Global CCS Institute(GCCSI). The status of CCS projects interim report 2010[R]. GCCSI, 2010.
- [4] International Energy Agency (IEA). World energy outlook 2008[R]. Paris: IEA, 2007.
- [5] 魏凤, 李小春, 刘枚, 等. CCS 国际标准化进展分析及对我国的启示[J]. 科技管理研究, 2014, 34 (6): 201-205.
- [6] Anand B Rao. Details of a technical, economic and environmental assessment of amine-based CO₂ capture technology for power plant greenhouse gas control[R]. National Energy Technology Laboratory (NETL), 2002.
- [7] Sigh D, Croiset E. Techno-economic study of CO₂ capture from an existing coal-fired power plant: MEA scrubbing vs. O₂/CO₂ recycle combustion[J]. *Energy Conversion and Management*, 2003, 44(19): 3073-3091.
- [8] Li Lei, Zhao Ning, Wei Wei, et al. A review of research progress on CO₂ capture, storage and utilization in Chinese Academy of Science[J]. *Fuel*, 2013, 108: 112-130.
- [9] 牛振祺、郭印诚、林文漪. 氨水与 MEA 喷雾捕集 CO₂ 能力的比较[J]. 高校化学工程学报, 2010, 24 (3): 514-517.
- [10] Yeh A C, Bai H. Comparison of ammonia and monoethanolamine solvents to reduce CO₂ greenhouse gas emissions[J]. *Sci. Total Environ.*, 1999, 228 (2-3): 121-133.
- [11] Steeneveldt S R, Berger B, Torpt A. CO₂ capture and storage-closing the knowing-doing gap[J]. *Chemical Engineer Research & Design*, 2006, 84 (9): 739-763.
- [12] Idem R, Wilson M, Tonti Wach. Pilot plant studies of the CO₂ capture performance of aqueous MEA and mixed MEA/MDEA solvents at the university of regina CO₂ capture technology development plant and the boundary dam CO₂ capture demonstration[J]. *Engineering Chemical Research*, 2006, 45: 2414-2420.
- [13] Chakma A. Formulated solvents: New opportunities for energy efficient separation of acid gases[J]. *Energy Sources*, 1999, 21: 51-62.

(上接第 4406 页)

(2) 有过滤层的时候, 静电段放电电流随工作时间的增加衰减得较慢, 过滤层对静电段电流衰减起到了一定的减缓作用, 保持了静电段的有效工作。相同电压下, 负电晕放电时放电电流随工作时间衰减得更慢。

(3) 复合式油烟净化器使用初期, 有静电段的油烟净化器产生的臭氧浓度更高。随着使用时间的增加, 离心技术、电晕放电技术和光解技术组成的油烟净化器产生的臭氧量减少最快, 而添加了过滤技术后, 产生臭氧量随使用时间衰减最慢。

参 考 文 献

- [1] 许全瑞, 沈美庆, 王军. 油烟污染及其排放控制技术[J]. 中国稀土学报, 2003, 21: 22-25.
- [2] 李俊华. 超重力技术净化油烟实验研究[D]. 太原: 中北大学, 2007.

- [3] 黄小琴. 餐饮业油烟污染及其控制方法[J]. 化学工程与装备, 2009 (5): 199-201.
- [4] 国家环保总局. GB 18483—2001. 饮食业油烟排放标准[S]. 2001.
- [5] 赵建伟, 许德玄, 李晓军. 饮食业油烟污染与治理技术现状[J]. 长春工业大学学报: 自然科学版, 2007, 28: 63-65.
- [6] 王建院. 静电式油烟净化器技术探究[J]. 中国环保产业, 2004(4): 30-32.
- [7] 刘章现, 肖晓存, 杜玲枝, 等. 饮食业油烟净化技术与应用[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7 (9): 103-106.
- [8] 段玉环, 谢超颖, 方恒. 餐饮业油烟污染及治理技术浅议[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3 (11): 67-69.
- [9] 孙曦, 赵传海, 程小榕. 新型饮食业高效复合式油烟净化器[J]. 中国环保产业, 2004 (6): 32-33.
- [10] 张楠, 李贺青. 高压静电应用在饮食业油烟净化上的设计[J]. 环境保护科学, 2004, 30 (3): 7-8.
- [11] 邓九兰, 韩国君, 张文俊. 复合式油烟及有害气体净化设备的研制[J]. 环境保护科学, 1999 (3): 6-8.
- [12] 米俊锋, 詹小平, 杜胜男, 等. 磁场对电晕放电电极间区域的影响[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2013, 33 (3): 88-91.