



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104364002 A

(43) 申请公布日 2015. 02. 18

(21) 申请号 201280067606. 6 *B01D 53/56* (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 11. 20 *B01D 53/14* (2006. 01)

(30) 优先权数据 *B01D 53/75* (2006. 01)

13/301625 2011. 11. 21 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2014. 07. 21

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2012/066092 2012. 11. 20

(87) PCT国际申请的公布数据
W02013/078221 EN 2013. 05. 30

(71) 申请人 氟石科技公司
地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 D. W. 约翰逊 S. 雷迪

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001
代理人 周蓉 李炳爱

(51) Int. Cl.
B01D 53/62 (2006. 01)

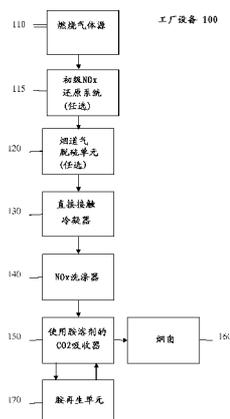
权利要求书2页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

防止在二氧化碳吸收过程中形成硝胺

(57) 摘要

本发明提供处理燃烧气体的工厂设备及方法,其中,从所述燃烧气体去除 NO_x 化合物以达到预定水平,由此产生预清洁的燃烧气体,在使用胺溶剂的吸收器中,从所述预清洁的燃烧气体去除 CO₂。优选地,NO_x 化合物的所述预定水平将来自所述吸收器的硝胺、尤其亚硝胺排放降低到等于或小于 100ppb 的量。



1. 一种处理包含 NO_x 化合物及 CO₂ 的燃烧气体的方法,所述方法包括:
通过使用构造的 NO_x 洗涤器,选择性地去除所述燃烧气体中的 NO_x 化合物达到预定水平,由此产生预清洁的燃烧气体;及
在使用胺溶剂的吸收器中从所述预清洁的燃烧气体去除所述 CO₂,其中,所述预定水平使得所述吸收器的硝胺排放小于或等于 100 ppb。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,从所述燃烧气体选择性地去除所述 NO_x 化合物在大于或等于 8.0 的 pH 下进行。
3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,从所述燃烧气体选择性地去除所述 NO_x 化合物在大于或等于 9.0 的 pH 下进行。
4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,从所述燃烧气体选择性地去除所述 NO_x 化合物在大于或等于 10.0 的 pH 下进行。
5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,从所述燃烧气体选择性地去除所述 NO_x 化合物用氧化剂进行。
6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述 NO_x 洗涤器是直接接触冷却容器或烟道气脱硫系统的组件。
7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述 NO_x 洗涤器将所述预清洁的燃烧气体中的 NO₂ 水平降低到小于或等于 0.1 ppm。
8. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述预定水平使得所述吸收器的硝胺排放小于或等于 1 ppb。
9. 在一种处理包含 NO_x 化合物及 CO₂ 的燃烧气体的方法中,改善包括:从所述燃烧气体选择性地去除所述 NO_x 化合物,以使所述气体中的 NO_x 化合物减少到预定水平,以便形成预清洁的燃烧气体,随后在使用胺溶剂的吸收器中从所述预清洁的燃烧气体去除所述 CO₂,其中,所述预定水平足以将所述吸收器的硝胺排放降低到小于或等于 100 ppb。
10. 在根据权利要求 9 所述的方法中,其中,所述从所述燃烧气体选择性地去除所述 NO_x 化合物的步骤在大于或等于 9.0 的 pH 下进行。
11. 在根据权利要求 9 所述的方法中,其中,所述从所述燃烧气体选择性地去除所述 NO_x 化合物的步骤在大于或等于 10.0 的 pH 下进行。
12. 在根据权利要求 9 所述的方法中,其中,所述从所述燃烧气体选择性地去除所述 NO_x 化合物的步骤用氧化剂进行。
13. 在根据权利要求 9 所述的方法中,其中,所述从所述燃烧气体选择性地去除所述 NO_x 化合物的步骤将所述预清洁的燃烧气体中的 NO₂ 水平降低到等于或小于 0.1 ppm。
14. 在根据权利要求 9 所述的方法中,其中,所述预定水平足以使所述吸收器的硝胺排放降低到小于或等于 1 ppb。
15. 一种用于处理燃烧气体的设备,所述燃烧气体含有 NO_x 化合物及 CO₂,所述设备包括:
NO_x 洗涤器,其构造成容许从所述燃烧气体选择性地去除 NO_x 化合物达到预定水平;及
构造成使用胺溶剂的 CO₂ 吸收器,其中,所述设备构造成使得所述燃烧气体首先穿过所述 NO_x 洗涤器,然后穿过所述 CO₂ 吸收器,并且所述预定水平足以将所述 CO₂ 吸收器的硝胺排放降低到小于或等于 100 ppb。

16. 根据权利要求 15 所述的设备,其中,所述 NO_x 洗涤器构造成在大于或等于 8.0 的 pH 下操作。
17. 根据权利要求 15 所述的设备,其中,所述 NO_x 洗涤器构造成用氧化剂操作。
18. 根据权利要求 15 所述的设备,其中,所述 NO_x 洗涤器构造成使所述燃烧气体中的所述 NO₂ 化合物减少到小于或等于 0.1 ppm。
19. 根据权利要求 15 所述的设备,其中,所述 NO_x 洗涤器是直接接触冷却容器或烟道气脱硫系统的组件。
20. 根据权利要求 15 所述的设备,其中,所述预定水平足以使所述吸收器的硝胺排放降低到小于或等于 1 ppb。

防止在二氧化碳吸收过程中形成硝胺

[0001] 本申请案主张 2011 年 11 月 21 日提交的美国申请案第 13/301,625 号的优先权权益,所述案件的全部内容以引用的方式并入本文中。

发明领域

[0002] 本发明的领域是燃烧气体的处理、尤其 NO_x 去除以便预清洁燃烧气体,由此减少下游的 CO₂ 吸收器的硝胺排放、尤其亚硝胺排放。

[0003] 背景

气体处理、具体地燃烧气体的处理是众所周知的。最常见地,使燃烧气体脱硫及 / 或在吸收器中进行处理以便去除二氧化碳,典型地用胺溶剂。此类系统的实例描述于美国专利第 7,514,053 号或 WO 2010/102877 中。这些和本文中所讨论的所有其它外在材料的全部内容以引用的方式并入本文中。在并入的参考文献中的术语的定义或使用与本文中所提供的术语的定义不一致或相反的情况下,本文中所提供的术语的定义适用,而参考文献中的术语的定义不适用。

[0004] 尽管这些方法对于特定的目的通常令人满意,但先前并未认识到,CO₂ 吸收器中的胺溶剂可通过与含有 NO₂ 的燃烧气体接触而经历不期望的反应,尤其形成硝胺化合物,尤其亚硝胺。化石燃料燃烧期间形成的 NO 及 NO₂ 化合物在已知的方法中去除,包括分段燃烧、选择性催化还原 (SCR) 及选择性非催化还原 (SNCR)。然而,在烟道气脱硫设备的上游使用的这些方法不足以有效地去除烟道气中的所有 NO_x。因此,残留的 NO_x 将通到烟道气脱硫及 CO₂ 吸收器。在这里,应注意,传统的烟道气脱硫系统不能有效地发挥作用以减少燃烧气体中的氮化合物。这部分是由于脱硫系统经常使用诸如石灰石的试剂,它过于呈酸性而不能去除气体中的氮氧化物,例如 NO 及 NO₂。

[0005] 众所周知,NO_x 化合物存在于大多数燃烧气体中,其中,NO 最典型地以比 NO₂ 高得多的比率存在。例如,来自煤燃烧的典型气体可含有 NO_x 气体,其中,95% 是 NO,并且约 5% 是 NO₂。当燃烧诸如天然气或石油的其它化石燃料时,这个比率是不同的。另外,由于 NO 被认为是惰性的,因此并未认识到应从燃烧气体去除更多的 NO_x 化合物。也并未认识到,残留且相对少量的 NO₂ 可最终导致与胺溶剂的不期望的反应,从而导致形成硝胺化合物,这最可能是由于典型的燃烧气体中 NO₂ 的水平与 NO 的水平相比相对低,并且已知作为酸气体的 NO₂ 与胺反应形成热稳定性胺盐。

[0006] 因此,尽管本领域中已知许多种燃烧气体的处理方法,仍然需要提供适于燃烧气体的处理的方法及装置,所述处理将导致减少来自胺吸收器的次级反应产物,硝胺化合物(尤其亚硝胺)的产生及释放。

发明内容

[0007] 本发明的主题提供设备、系统及方法,所述设备、系统及方法用于从用胺溶剂操作的 CO₂ 吸收器的上游的燃烧气体去除 NO_x 化合物,由此使吸收器的硝胺排放降低到小于 100 ppb、更典型地小于 10 ppb、最典型地小于 1 ppb。

[0008] 在本发明主题的一个方面中,处理包含 NO_x 化合物及 CO₂ 的燃烧气体的方法包括以下步骤:通过使用在至少 8.0 的 pH 下操作的 NO_x 洗涤器,选择性地去除燃烧气体中的 NO_x 化合物以达到预定水平,由此产生预清洁的燃烧气体,并且在另一个步骤中,在使用胺溶剂的吸收器中从预清洁的燃烧气体去除 CO₂。最优选地,预定水平使得吸收器的硝胺排放小于 100 ppb。

[0009] 在尤其优选的方法中,在大于 9.0、甚至更优选大于 10 的 pH 下的 NO_x 洗涤器中从燃烧气体选择性地去除 NO_x 化合物。尽管并不限于本发明的主题,但优选在洗涤器中去除 NO_x。然而,在替代方面中,NO_x 洗涤器还可为直接接触冷却容器或烟道气脱硫系统的组件或部分。仍更优选地,NO_x 洗涤器(或其它等效装置)将预清洁的燃烧气体中的 NO₂ 水平降低到小于 0.1 ppm。因此,优选方法中的预定水平将使吸收器的硝胺排放达到小于 1 ppb。除非上下文指示相反的情况,否则本文中所述的所有范围都应解释为包括其端点,并且开放型范围应解释为包括商业实用值。类似地,除非上下文指示相反的情况,否则所有值的列表都应视为包括居间值。

[0010] 在本发明主题的另一方面中,通过以下方式处理包含 NO_x 化合物及 CO₂ 的燃烧气体:从燃烧气体选择性地去除 NO_x 化合物,以便将 NO_x 化合物减少到预定水平,随后从气体去除 CO₂。NO_x 化合物的预定水平足够低,以使 CO₂ 吸收器的硝胺排放小于或等于 100 ppb,或更优选小于或等于 1 ppb。

[0011] 因此,在本发明主题的再一个方面中,设想用于处理含有 NO_x 化合物及 CO₂ 的燃烧气体的设备,这个设备包括容许从燃烧气体选择性地去除 NO_x 化合物的 NO_x 洗涤器及使用胺溶剂的 CO₂ 吸收器。这个设备构造成燃烧气体首先穿过 NO_x 洗涤器,然后穿过 CO₂ 吸收器。NO_x 洗涤器构造成将气体中的 NO₂ 化合物减少到例如小于或等于 0.1 ppm 的水平,以使 CO₂ 吸收器的硝胺排放降低到小于或等于 100 ppb,或更优选小于或等于 1 ppb。

[0012] 根据下文优选实施方案的详细描述以及附图,本发明主题的各个目的、特征、方面及优点将更加明显,在附图中,相同的数字表示相同的组件。

[0013] 附图简述

图 1 是用于处理燃烧气体的设备的示意图。

[0014] 详述

发明人现已发现,小于 100 ppb、更典型地小于 10 ppb、最典型地小于 1 ppb 的吸收器的硝胺排放可通过从用胺溶剂操作的 CO₂ 吸收器的上游的燃烧气体去除 NO_x 化合物(并且尤其 NO₂)实现。最优选地,使用专用的 NO_x 洗涤器在基于溶剂的方法中及/或经由吸收过程去除 NO_x 化合物,所述吸收过程结合胺吸收器的上游的一个以上其它过程。

[0015] 在一个尤其优选的方法中,通过以下方式处理包含 NO_x 化合物及 CO₂ 的燃烧气体:通过使用 NO_x 洗涤器从燃烧气体选择性地去除 NO_x 化合物,NO_x 洗涤器构造成在大于或等于 8.0 的 pH 下操作。NO_x 洗涤器将气体中的 NO_x 水平降低到预定水平,以便产生预清洁的燃烧气体,并且该预清洁的气体随后进入使用胺溶剂的 CO₂ 吸收器。利用 NO_x 洗涤器实现的预清洁的气体中 NO_x 化合物的预定水平使得 CO₂ 吸收器的硝胺排放降低到小于或等于 100 ppb,更优选小于 10 ppb,最优选小于 1 ppb。

[0016] 因此,用于处理含有 NO_x 化合物及 CO₂ 的燃烧气体的装置及工厂设备典型地包括 NO_x 洗涤器,其构造成容许从燃烧气体选择性地去除 NO_x 化合物以达到预定水平;及构造成

使用胺溶剂的 CO₂ 吸收器,其中,所述设备构造成燃烧气体首先穿过 NO_x 洗涤器,然后穿过 CO₂ 吸收器,并且预定水平足以将吸收器的硝胺排放降低到小于或等于 100 ppb,或更优选小于或等于 1 ppb。

[0017] 例如,如图 1 中示意性地绘制的,工厂设备 100 包括燃烧气体源 110,烟道气从燃烧气体源 110 被引导到任选的初级 NO_x 还原系统 115,随后引导到任选的烟道气脱硫单元 120,接着直接接触冷却器 130,其后又接着 NO_x 洗涤器 140。当然,应注意,可存在附加的组件,包括节热器、空气加热器、微粒收集装置及鼓风机(图 1 中未显示)。当使用时,初级 NO_x 还原系统典型地包括燃烧控制设备(例如,分段燃烧、SNCR 及 / 或 SCR 设备)。不含 SO₂、HCl 及类似的酸气体的燃烧气体,例如来自天然气燃烧的气体不需要烟道气脱硫单元 120。NO_x 洗涤器 140 的下游是使用胺溶剂的 CO₂ 吸收器 150。吸收器 150 产生清洁的排气,将排气进给到烟囱 160,同时将富胺溶剂进给到胺再生单元 170 并在其中再生,从而产生贫胺,以用于在吸收器 150 中进一步吸收 CO₂。在另一个实施方案中,NO_x 洗涤器 140 位于直接接触冷却器 130 之前。如本文中所使用,并且除非上下文另有指示,术语“连接到(coupled to)”意欲包括直接连接(其中,两个彼此连接的元件彼此接触)及间接连接(其中,至少一个附加元件位于两个元件之间)。因此,术语“连接到(coupled to)”及“与……连接(coupled with)”同义使用。

[0018] NO_x 洗涤器 140 可使用多种试剂构造。具体地,考虑 NO_x 洗涤器可使用镁、钾、铵或钠的氢氧化物或碳酸盐中的任一者,或任何其它有效去除 NO_x 的高溶解性的强碱。在氢氧化钾或氢氧化铵的情况下,会形成肥料产物,即硝酸钾或硝酸铵。为以去除 NO₂ 作为目标,还可将洗涤器构造成使用苛性钠或过氧化氢或其它氧化剂,或已知吸收、结合 NO₂ 或以其他方式与 NO₂ 反应的其它试剂。因此,应认识到,NO_x 洗涤器典型地在相对高的 pH 下操作。NO_x 洗涤器中的溶剂的尤其优选 pH 值至少为 8.0,更典型地至少 9.0,最典型地至少 10.0。当然,还应认识到,NO_x 洗涤器中的溶剂可适当地连续再生或以成批模式提供。或者,应认识到,NO₂ 的去除还可用各种 NO₂ 吸着剂来进行或作为补充,并且尤其优选的吸着剂包括石墨的氧化物及其衍生物(例如,金属-有机骨架修饰的石墨)、碳纳米管、银气溶胶、硅酸铝钙沸石及 / 或纳米多孔分子筛吸着剂。

[0019] 关于燃烧源,应进一步认识到,考虑的方法及装置可用多种燃烧源并且实际上基本上所有产生含有 CO₂ 的燃烧气体并且因此需要从燃烧气体去除 CO₂ 的燃烧源来进行。例如,烧煤的发电厂、烧天然气的工厂、IGCC 发电厂、纸浆及纸的制造、采矿、精炼、钢铁加工等产生通常含有 NO_x 化合物及 CO₂ 的燃烧气体。通常,发电厂或其它燃烧气体源产生数十亿标准立方英尺 / 日(MMscfd) 体积的燃烧气体。燃烧典型地由空气支持,空气富含氮气并且会导致产生大量的 NO、NO₂、N₂O₄、HNO₃ 及其它 NO_x 物质。各种燃烧过程所产生的的气体的组成可有所不同,但经常含有约 70-80% 的氮气(N₂) 含量。典型的 NO_x 浓度为 50 ppm 到 150 ppm,而诸如 SO₂ 的硫化物可高达或高于 180 ppm 到 2000 ppm。此外,应注意,烧煤的发电厂的 NO_x 组成通常为 95% NO,剩余 5% 的 NO_x 化合物几乎全部由 NO₂ 组成,HNO₃、N₂O、N₂O₄ 等的量较少。

[0020] 燃烧气体的温度可高达 400°C,因此可需要有效的冷却。因此,可装备直接接触冷却器(DCC),以便将气体冷却到可操作的温度,由此可进行燃烧气体的后续清洁。另外,DCC 可单独或与用于从气体去除有害的硫化物(例如 SO₂ 及 SO₃) 的烟道气脱硫系统(FGD) 结

合使用。尽管 FGD 系统对于降低燃烧气体的硫含量是有益的,但许多 FGD 系统使用石灰石或其它化合物并且在略微酸性的条件下操作以靶向硫化物,并且全部这些过程或几乎全部这些过程中的 pH 对于靶向去除 NO_x 化合物(例如 NO 及 NO₂)都是无效的。为去除 NO_x 化合物,需要高得多的 pH,例如高于 8.0。因此,本发明提供装备 NO_x 洗涤器的方法及系统,所述 NO_x 洗涤器具有至少 8.0、优选大于或等于 9.0、甚至更优选大于或等于 10.0 的 pH,以便促进在进入使用胺溶剂的 CO₂ 吸收器之前从燃烧气体去除 NO_x 化合物,由此将吸收器的硝酸胺排放降低到低达小于或等于 1 ppb。尽管并不限于本发明的主题,但通常优选地,进入洗涤器 140 的燃烧气体的压力小于 200 inwg,更典型地 5-50 inwg,并且在一些情况下,例如,当洗涤器 140 位于鼓风机或吹风机的上游时,压力可略微为负压。

[0021] 在另一些被考虑的方面中,应认识到,NO_x 洗涤器在功能上可与直接接触冷凝器及/或烟道气脱硫单元结合。应注意,与执行方式无关,碱溶液的浓度及/或溶剂的循环速率足以使 NO_x 的去除达到期望的程度。最典型地,调整浓度及/或循环速率,以便使胺吸收器所释放的硝酸胺化合物的量小于 100 ppb,更典型地小于 10 ppb,最典型地小于 1 ppb。另外,考虑 NO_x 洗涤器将构造成包括一个以上级,所述级可以或不进一步包括本领域中已知的接触装置。

[0022] 关于下游的 CO₂ 吸收器及溶剂再生器,应认识到,所有已知的系统及方法都被认为适合在这里使用,只要此类系统使用胺溶剂捕获 CO₂ 即可。因此,具有或不具有堆积元件的逆流接触吸收器被认为是适合的。同样,溶剂再生塔典型地包括再沸器或其它蒸气源,并且可补充以汽提塔及/或在低于大气压的压力下操作的塔。

[0023] 本领域的技术人员应了解,除已经描述的那些以外,还可在不背离本发明的概念的情况下存在更多种修改形式。因此,本发明的主题仅在所附的权利要求的范围内受限制。此外,在对说明书及权利要求的解释中,所有术语都应以与上下文一致的最广泛的可能方式进行解释。具体地,术语“包括 (comprises 和 comprising)”应解释为以非排他方式提及元件、组件或步骤,即,所提及的元件、组件或步骤可与其它未明确提及的元件、组件或步骤一同存在、或使用、或组合。在说明书的主张涉及选自 A、B、C … 及 N 组成的组的至少一者的情况下,这段文字应解释为仅需要这个组的一个要素,而不是 A 加 N、或 B 加 N 等。

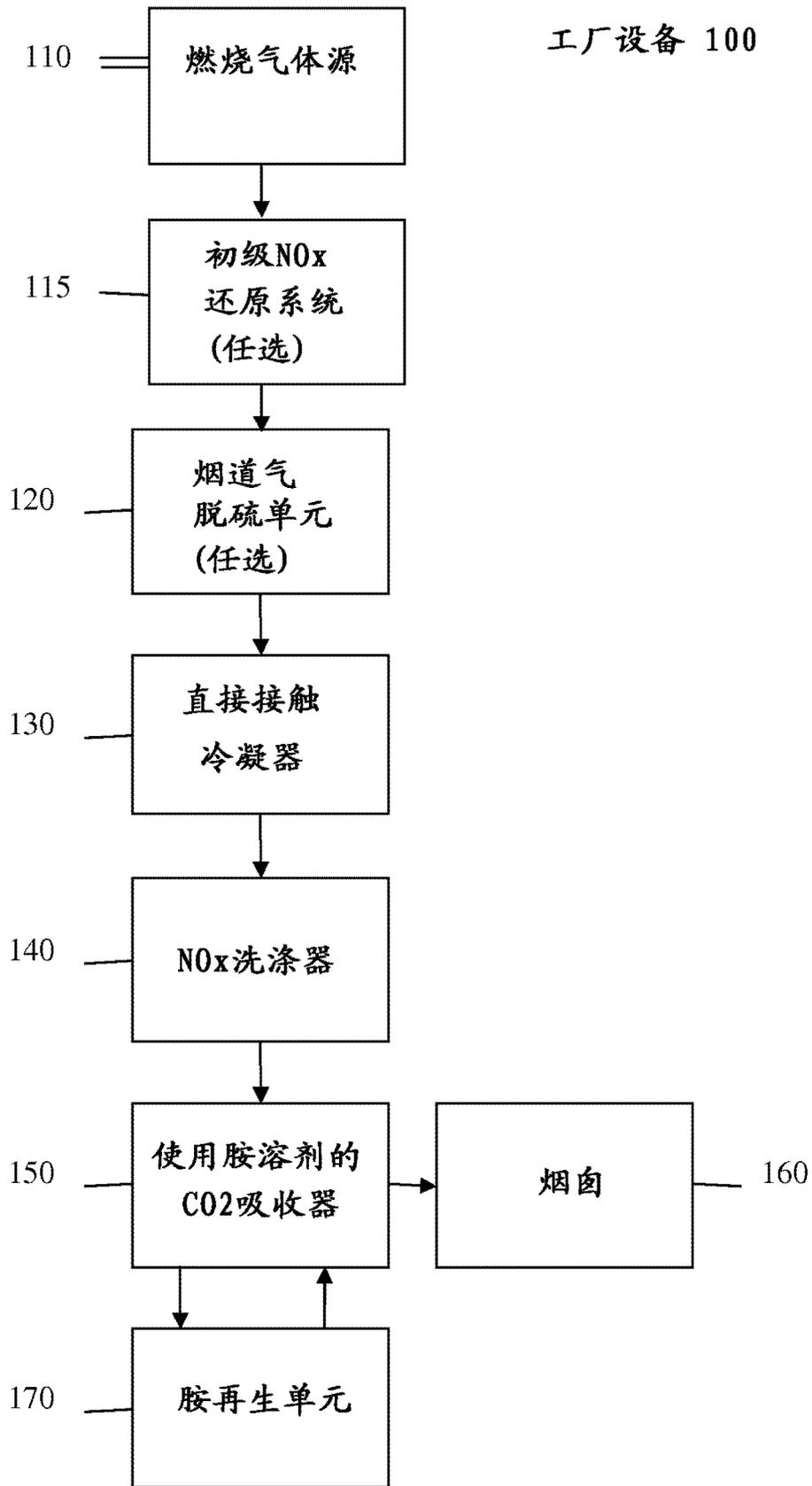


图 1