



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105431219 A

(43) 申请公布日 2016. 03. 23

- (21) 申请号 201480042138. 6 B01D 53/34(2006. 01)
- (22) 申请日 2014. 06. 13 B01D 53/62(2006. 01)
- (30) 优先权数据 B01D 53/74(2006. 01)
20130832 2013. 06. 14 NO B01D 53/96(2006. 01)
- (85) PCT国际申请进入国家阶段日 B01J 20/04(2006. 01)
2016. 01. 26 B01J 20/34(2006. 01)
- (86) PCT国际申请的申请数据 C22B 21/00(2006. 01)
PCT/N02014/050100 2014. 06. 13 C22C 33/00(2006. 01)
- (87) PCT国际申请的公布数据
W02014/200357 EN 2014. 12. 18
- (71) 申请人 ZEG 动力股份公司
- 地址 挪威卑尔根
- (72) 发明人 A·维克 A·拉赫姆
- (74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038
- 代理人 王长青
- (51) Int. Cl.
B01D 53/14(2006. 01)

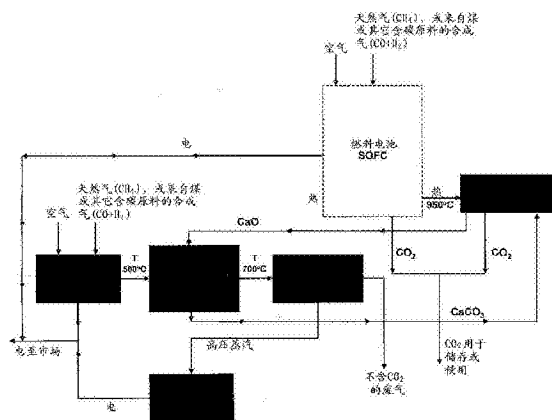
权利要求书1页 说明书6页 附图8页

(54) 发明名称

用于在包括固体氧化物燃料电池的发电设备中的可持续生产能量的方法

(57) 摘要

用于在包括固体氧化物燃料电池 (SOFC) 的设备中可持续生产能量的方法, 在所述方法中, 将氧化钙用作放热碳捕集步骤中的吸收剂。在碳捕集步骤中将氧化钙转化成碳酸钙, 然后在通过所述 SOFC 加热的吸热再生步骤中转化成氧化钙。所述碳捕集步骤在来自另一工艺的热的气体存在下进行, 因此升高所述热的气体的温度, 由此改进所述其它工艺的成本效率。



CN 105431219 A

1. 用于在包括固体氧化物燃料电池 (SOFC) 的设备中可持续生产能量的方法, 在所述方法中, 将氧化钙用作放热碳捕集步骤中的吸收剂, 通过所述步骤将氧化钙转化成碳酸钙, 然后在 (通过所述 SOFC 加热的) 吸热再生步骤中将所述碳酸钙转化成氧化钙, 其特征在于, 所述碳捕集步骤在来自另一工艺的热的气体存在下进行, 因此升高所述热的气体的温度, 由此改进所述其它工艺的成本效率。

2. 权利要求 1 所述的方法, 其中所述来自另一工艺的热的气体是来自燃气轮机的废气。

3. 权利要求 2 所述的方法, 其中将温度升高的废气用于热回收。

4. 权利要求 3 所述的方法, 其中所述热回收在蒸汽发生器中进行, 将所述蒸汽用于随后的发电。

5. 权利要求 4 所述的方法, 其中所述蒸汽是高压蒸汽。

6. 权利要求 1 所述的方法, 其中所述来自另一工艺的热的气体是来自高温工业过程的废气。

7. 权利要求 6 所述的方法, 其中所述高温工业过程是选自制造铁、钢、铝、硅、硅铁和水泥的过程。

8. 权利要求 6 或 7 所述的方法, 其中将温度升高的废气用于热回收。

9. 权利要求 8 所述的方法, 其中所述热回收在蒸汽发生器中进行, 将所述蒸汽用于随后的发电。

10. 权利要求 1 所述的方法, 其中所述来自另一工艺的热的气体通过使来自工业过程的低温废气热交换而获得。

11. 权利要求 10 所述的方法, 其中所述工业过程是选自制造铁、钢、铝、硅、硅铁和水泥的过程。

12. 权利要求 10 或 11 所述的方法, 其中将温度升高的废气用于热回收。

13. 权利要求 12 所述的方法, 其中所述热回收在蒸汽发生器中进行, 将所述蒸汽用于随后的发电。

14. 权利要求 13 所述的方法, 其中所述蒸汽是高压蒸汽。

15. 前述权利要求中任一项所述的方法, 其中所述 SOFC 通过选自包含甲烷的气体、氢气和合成气驱动。

16. 前述权利要求中任一项所述的方法, 其中通过所述 SOFC 产生的能量是热、电和任选的氢气。

用于在包括固体氧化物燃料电池的发电设备中的可持续生产能量的方法

[0001] 本发明涉及如权利要求 1 的前序部分所指出的用于可持续生产能量的方法。

背景技术

[0002] 国际能源署 (IEA) 已将能量效率定义为减少温室气体 (GHG) 的最重要步骤之一 (参见 IEA's Blue Map Scenario 2010)。此外,电力行业和许多能量密集型工业行业 (例如铁和钢、铝、硅、硅铁、水泥等) 中的 CCS (碳捕集与封存) 的成功开发和应用潜在地代表了电力生产和工业中的直接大规模减少 GHG 排放的最重要选项。

[0003] 公布号 WO 2004/025767 (Vik 等人) 公开了由含烃流发电的设备。根据一个实施方案,将固体氧化物燃料电池 (SOFC) 用于发电。该工艺包括重整燃料从而生产氢气,然后将其与其它组分分离,以将纯的氢气用作燃料电池的进料。可以在所述工艺中通过石灰 (CaO) 吸收剂在氢气生产反应器直接捕集在重整期间产生的 CO₂。将在该工艺中形成的固体碳酸钙 (CaCO₃) 转移至吸收剂再生反应器。可以将在该工艺中形成的 CO₂ (参见反应 II) 储存或用于其中需要 CO₂的工艺中。Vik 等人的工艺针对其中不需要过量的热和其中电力和氢气联产的高效率是首要目的的应用。

[0004] WO 2011/078681 A1 教导了允许由不管是化石还是生物来源的含碳燃料 (固体或气体) 的成本和能量有效的可持续回收和生产能量的方法。该方法提供了有效的 CO₂捕集,并且允许以电力、氢气和热的形式高度通用地生产能量。在该方面的“通用性”应理解为这些能量形式的量的比例可以通过简单地改变工艺中的参数而在宽的限度内变化。该公布还在其中将 CaO 用于捕集 CO₂的工艺中将固体氧化物燃料电池用于生产能量。在该工艺中将 CaO 转变为 CaCO₃并随后在进一步在下文描述的也被称为钙循环的次级封闭循环工艺中再生。

[0005] 将石灰 (CaO) 用于捕集 CO₂。然后在约 650 °C (650 °C ±150 °C) 的温度形成碳酸钙 (CaCO₃) / 石灰石 (碳酸化工艺,参见以下反应)。将所述碳酸钙 (CaCO₃) 转移至另一反应器用于吸收剂再生 (煅烧工艺)。在该工艺步骤中,将所述碳酸钙加热至超过 800 °C (800 °C -950 °C) 的温度,在再生石灰吸收剂 (CaO) 的同时释放 CO₂。然后将吸收剂 (CaO) 转移至 CO₂捕集反应器。

[0006]

[0023] 图 5 和 5a 给出了涉及来自高温工业（如铁 / 钢、铝、硅、硅铁、其它金属、水泥等）的废气的具有总体整合的 CO₂捕集的与氢气生产结合的本发明的示意图。

[0024] 图 6 显示了在图 3 中所示的实施方案的变型，在较低的温度提供废气。

[0025] 与联合循环的燃气电厂的简单的（通常的）略图（图 1）相比，图 2 阐释了与由对联合的燃气电力设施相同的燃料输入生产更多电力（电）结合的用于 CO₂捕集的成本有效和能量有效的方法。图 2 显示了将天然气 (CH₄) 或合成气和空气进料至燃气轮机，为市场生产电力 / 电。将具有 CO₂(3-5%) 的热的废气（大约 500℃）转移至反应器（流化床），在其中使精细粉末热石灰 (CaO) 与 CO₂反应以形成碳酸钙。该反应 (CaO+CO₂→ CaCO₃) 是放热的（具有 ΔH° = +178kJ/mol, Dean, C. 等人, 2011）并且导致残余气体（主要是 N₂、O₂）的温度升高（500℃ → 700℃ 或更高），并且因此通过已知的技术提供了另外的能量以驱动蒸汽循环（生产更高压力的蒸汽）。来自燃天然气的电厂的烟道气中的 CO₂浓度典型地为 3-5%，提供大约 160℃ -260℃ 的温度上升。来自燃粉煤的电厂的烟道气中的 CO₂浓度典型地为 10-15%，提供大约 480℃ -660℃ 的温度上升。来自整合的气化联合循环电厂的烟道气中的 CO₂浓度典型地为 30-32%，提供超过 1000℃ 的温度上升。在后两种情况下，CO₂捕集将不得不采用整合的冷却 / 热交换进行或在两个或更多个步骤中进行以将温度保持足够低以使吸收成为可能。当温度升高至给定 CO₂浓度的平衡温度时，吸收将会停止。表 1 中给出了反应 CaCO₃→ CaO+CO₂的平衡。

[0026]

550 °C	0.055 kPa
587 °C	0.13 kPa
605 °C	0.31 kPa
680 °C	1.80 kPa
727 °C	5.9 kPa
748 °C	9.3 kPa
777 °C	14 kPa
800 °C	24 kPa
830 °C	34 kPa
852 °C	51 kPa
871 °C	72 kPa
881 °C	80 kPa

[0027]

891 °C	91 kPa
898 °C	101 kPa
937 °C	179 kPa
1082 °C	901 kPa
1241 °C	3961 kPa

[0028] 表 1 :吸收平衡温度和压力

[0029] 将在 CO₂捕集反应器 (碳酸化器) 中形成的碳酸钙转移至煅烧器 (参见图 2), 根据以下反应式用于 CaO 吸收剂的再生并释放 CO₂用于储存或使用:

[0030] $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

[0031] (出于简化的原因, 图 2 中没有示出热交换以冷却来自煅烧器的热 CaO (至 650 ± 150 °C) 和在煅烧工艺之前预热 CaCO₃)。煅烧所必需的热根据本发明通过固体氧化物燃料电池 (SOFC, 参见图 2) 而不是例如煤的氧化燃烧 (Dean 等人, 2011) 来提供。可以将天然气用作 SOFC 的主要能量来源 (参见图 2)。然而可选的可能性还有其它气体, 如在 (W02011/078681A1, Raaheim 和 Vik) 中建议的合成气或氢气 (在不同实施方案中使用)。

[0032] 设置来自 SOFC 的 CO₂捕集以通过来自燃料电池的阳极废气中的燃料的剩余部分在纯氧中的燃烧而进行。氧气可以通过使用氧气泵获得。值得注意的是, 与通过更常规的方法 (W0 2011/078681 A1, Raaheim 和 Vik) 的 5 至 10% 的减少相比, 该 CO₂捕集方法使效率降低了 2-3%。

[0033] 朝向最大生产热 (50-70%) 和最小生产电 (30-50%) 的方向引导或设置 SOFC 的性能。由 SOFC 生产热将会与 Ca 循环工艺所需的热能或来自燃气轮机的热的废气中的 CO₂ 的量一致。将联产的电连同通过燃气和蒸汽轮机生产的电力一起输送到市场 (参见图 2)。

[0034] 然而, 存在其它高温工业情况 (或工业), 其中主要的挑战在于获得成本有效的 CO₂捕集。

[0035] 这些挑战可以通过本发明得以满足。

[0036] 具有热的废气或尾气的重要的固定式工业 CO₂点源排放器是其中将金属氧化物由作为还原剂的碳还原成金属的行业。因此, GHG 不仅是对高温工业中 (来自化石燃料) 的能量消耗的处罚, 而且这种气体也存在于来自氧化物到金属还原的热的废气自身中。应当注意的是, 总是存在这些排放, 而不管能量的类型 (化石的或可再生的)。

[0037] 具有热的废气的重要工业 (其中水泥工业代表了特别的情形) 为如下:

[0038] 1. 铁 (和钢) 生产通常具有在 400-500 °C 的热的废气。CO₂源自还原氧化物矿石 (Fe₂O₃、Fe₃O₄) 和源自通常用于炉渣生成的石灰石 (CaCO₃ → CaO + CO₂ 和 CaO + SiO₂ → CaSiO₃ (炉渣)) 二者。

[0039] 2. 在约 900 °C 形成铝。碳阳极废气具有高的温度 (约 600 °C) 并且占来自铝生产的总直接 CO₂当量排放的约 50%, 其中所排放的其余 GHG 为 PFC, 包括四氟甲烷 (CF₄) 和六氟乙烷 (C₂F₆)。这些污染物 (PFC) 在由电池的铝含量损耗导致的“阳极效应”期间出现并且在近年来已通过引入自动化点进料器来保证规则和足够地将铝进料至电池列中每个电池而显著减少。

[0040] 3. 硅和硅铁具有在约 650°C 的热的废气。所述废气还包含一些 NO_x 和 SO_2 与少量 CO 、 CH_4 、 VOC 、 N_2O 。

[0041] 4. 来自能量要求的水泥工业的一种或多种废气主要 (80%) 由从石灰石中释放 CO_2 的脱碳酸化燃料和脱碳酸化导致 ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$, 在约 900°C 发生), Dean 等人 (2011)。

[0042] 类似于燃气轮机的情形, 当 CaO 与 CO_2 反应时, 热的废气导致温度上升。这又产生更多的热回收、蒸汽产生和最终的电力生产, 如图 3 中示意性说明那样。要注意的是, 来自电力生产 (来自 SOFC 和蒸汽轮机的电) 的 CO_2 和来自金属还原的 CO_2 二者都可以通过相同的 Ca 循环工艺捕集 (参见图 3) 并且有力地有助于总的整合的能量有效的 CO_2 捕集。

[0043] 对于一些工业过程而言, 热的废气或烟道气中的 CO_2 浓度可能如前文所指出那样, 对于在一个步骤中的有效的 CO_2 捕集和热回收而言过高。取决于每个阶段的 CO_2 捕集效率, 通过 Ca 循环方法的 CO_2 捕集和用于产生蒸汽的热回收可以因此在两个或多个阶段中进行, 如图 3a 中所示。

[0044] 为了获得火力发电循环的最高的效率, 碳酸化反应应当优选在根据表 1 的可能的最高温度下进行。对于具有比最优的温度更低的工业过程而言, 可以通过热交换器升高温度。

[0045] 图 6 示出了如何将低温含 CO_2 的废气用于本发明。首先将废气在热交换器中加热至以可接受的反应速率进行 CO_2 捕集工艺的温度 (大约 500°C) 并且可以将所产生的温度升高 (500°C \rightarrow 700°C 或更高) 更有效地在蒸汽循环中用于发电。在热回收之后, 将废气进料至热交换器以加热引入的废气。

[0046] 可以将捕集的 CO_2 储存在例如合适的地质地层中, 然而这总是导致另外的惩罚成本。所述 CO_2 因此应当优选用于工业目的。

[0047] 如果需要氢气作为还原剂, 例如在生产特定金属 (钨) 或用于邻近产业如精炼或化工生产设备, 一个选项是通过将由任何含碳原料形成的合成气或烃气体 (天然气) (连同催化剂一起) 和水添加至形成碳酸盐的工艺来结合 Ca 循环与氢气生产, 如图 4、5 和 5a 中所述。在该情况下, 通过所谓的增强吸收的蒸汽甲烷重整工艺 (SE-SMR) 生产氢气, 其中 Ca 循环还代表能量有效的氢气生产的重要部分 (Industrial and Engineering Chemistry Research 40(23)2001, 5102-5109, Hydrogen production using sorption-enhanced reaction, Ortiz and Harrison; Dean 等人, (2011), WO 2004/025767 (Vik 等人, (2004) 和 WO2011/078681 A1 (Raaheim 和 Vik, 2011)。)

[0048] 通过反应器 1 和 2 之间的尺寸或磁性分离, 通过热的工业烟道气或电力生产废气 (例如 SO_2 或 NO_x) 可以防止催化剂污染 / 降解 (参见图 4、5 和 5a)。可以将天然气 (或合成气) 的总量重整成氢气并用于进料至 SOFC。如果出于其它目的需要氢气, 将要将其从 SOFC 取出, 如图 5a 中所示。

[0049] 在图 4、5 和 5a 中, 可以看出 Ca 循环工艺分成两个, 其中 Ca 循环的一部分将 CaO 提供至氢气生产且其它部分提供 CaO 用于从燃气轮机电力生产的有效 CO_2 捕集。还可以看出, 通过 SOFC 为两个分支提供用于能量需要的煅烧工艺 (反应器 2, 在图 4、5 和 5a 中) 的热。

[0050] 优选的实施方案

[0051] 与基于 SOFC 的能量生产结合的高温工业工艺可以是产生热的含 CO₂的烟道气的任何工艺并且优选为选自用于制造铁、钢、铝、硅、硅铁和水泥工艺之一。可以以多种方式进行,所述方式之一在蒸汽发生器中,所述蒸汽被用于随后发电。

[0052] 当可行时,来自另一工艺的热的气体的温度可以通过热交换升高,因此将温度从较低的温度升高至高于 500°C 的温度。

[0053] 所述 SOFC 可以由多种富能量的气体驱动,其中优选的是包含甲烷的气体、合成气和氢气,结果是生产热、电和任选的氢气。

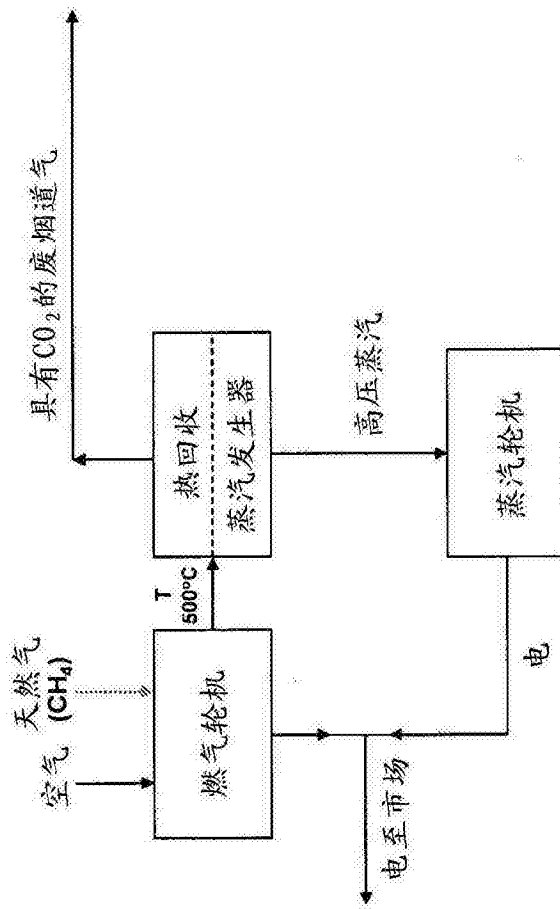


图 1

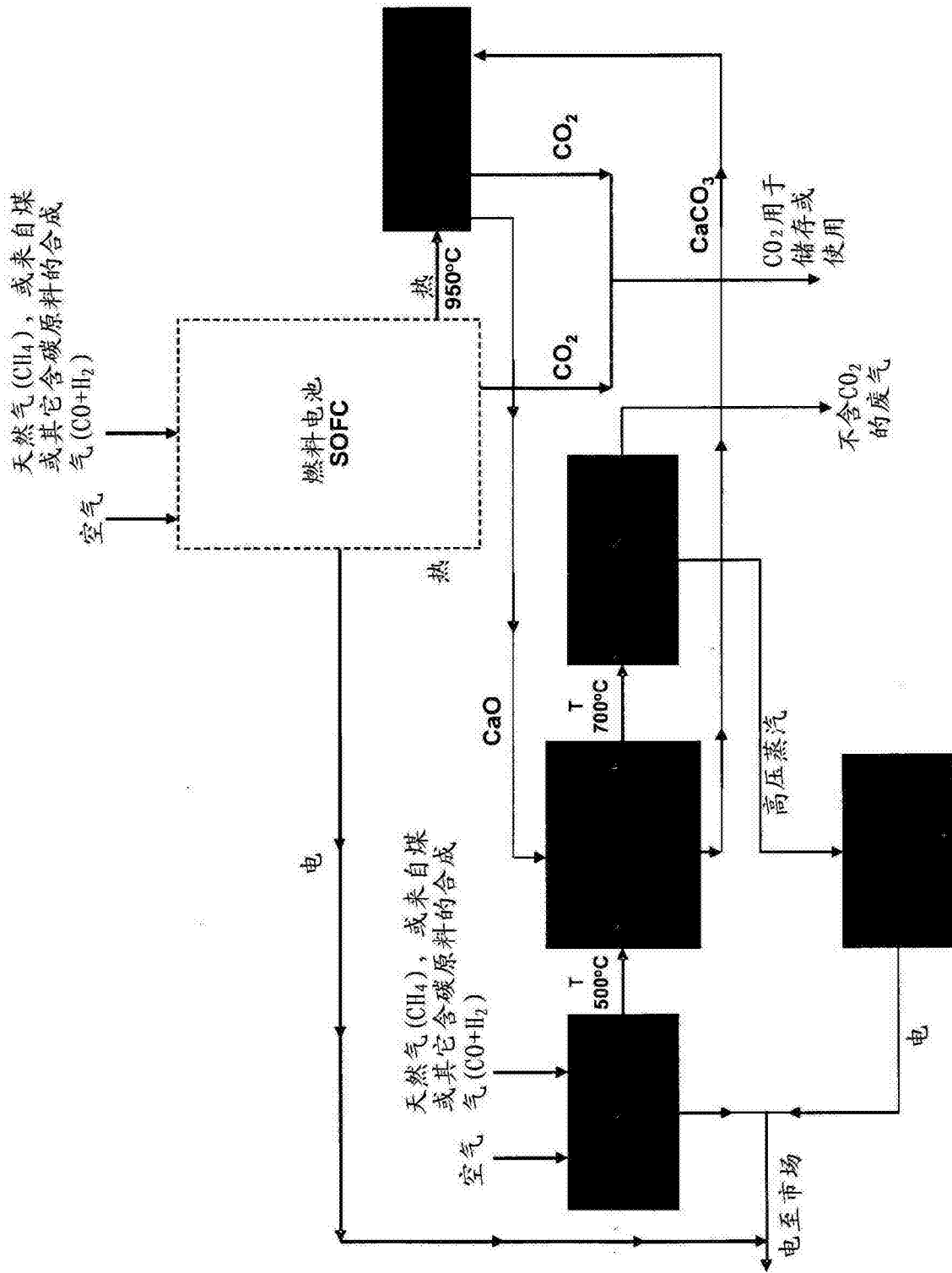


图 2

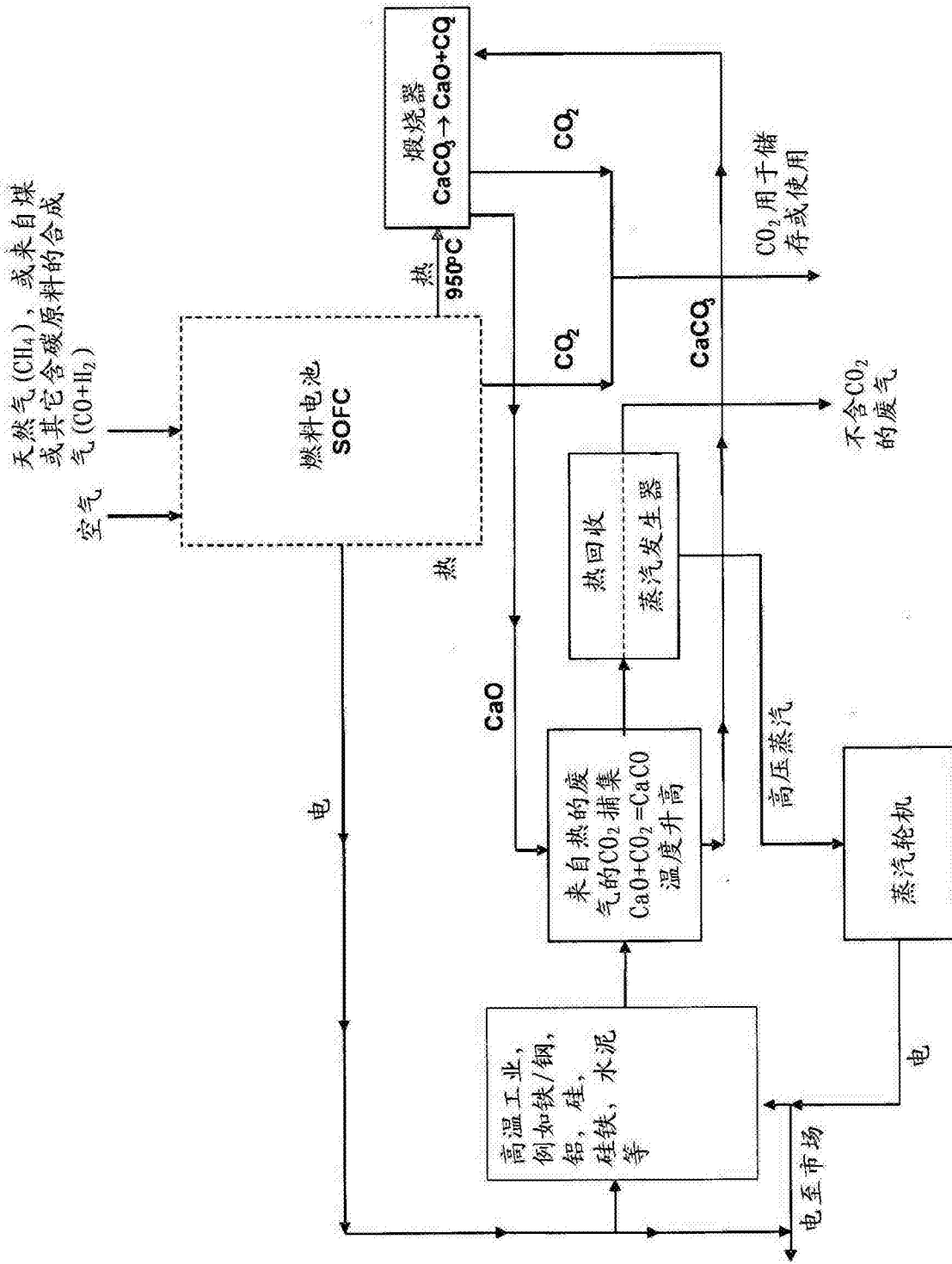


图 3

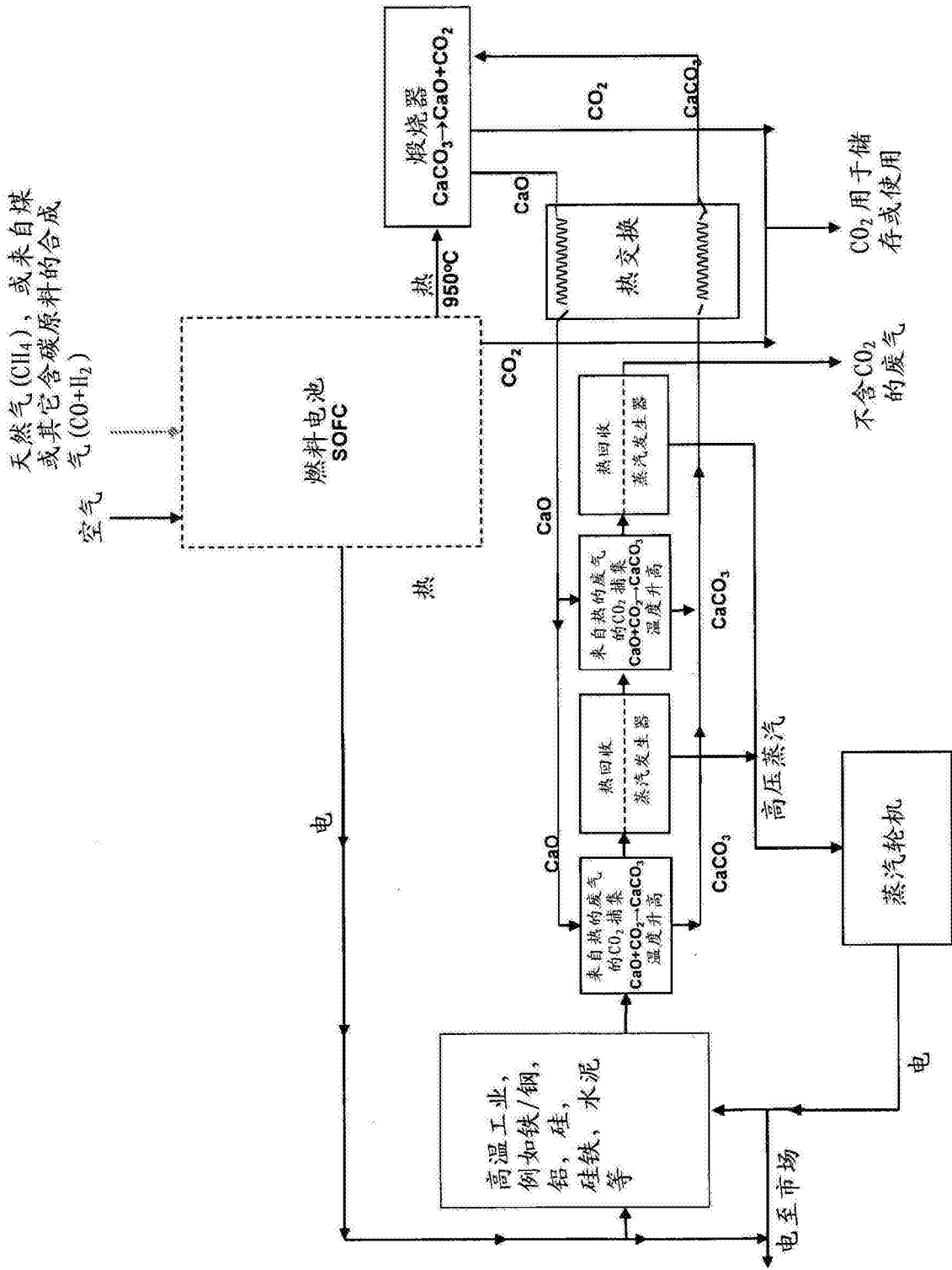


图 3a

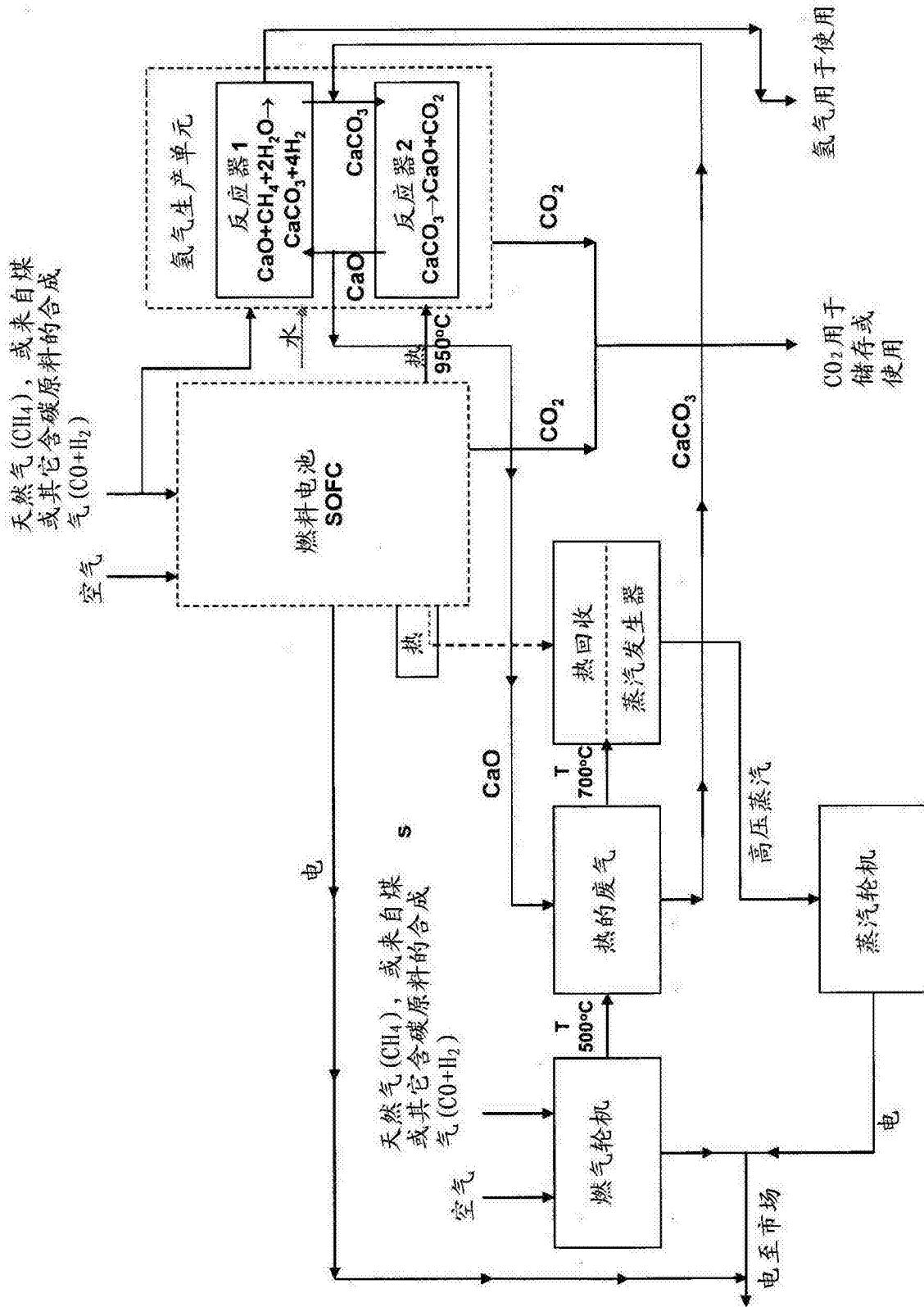


图 4

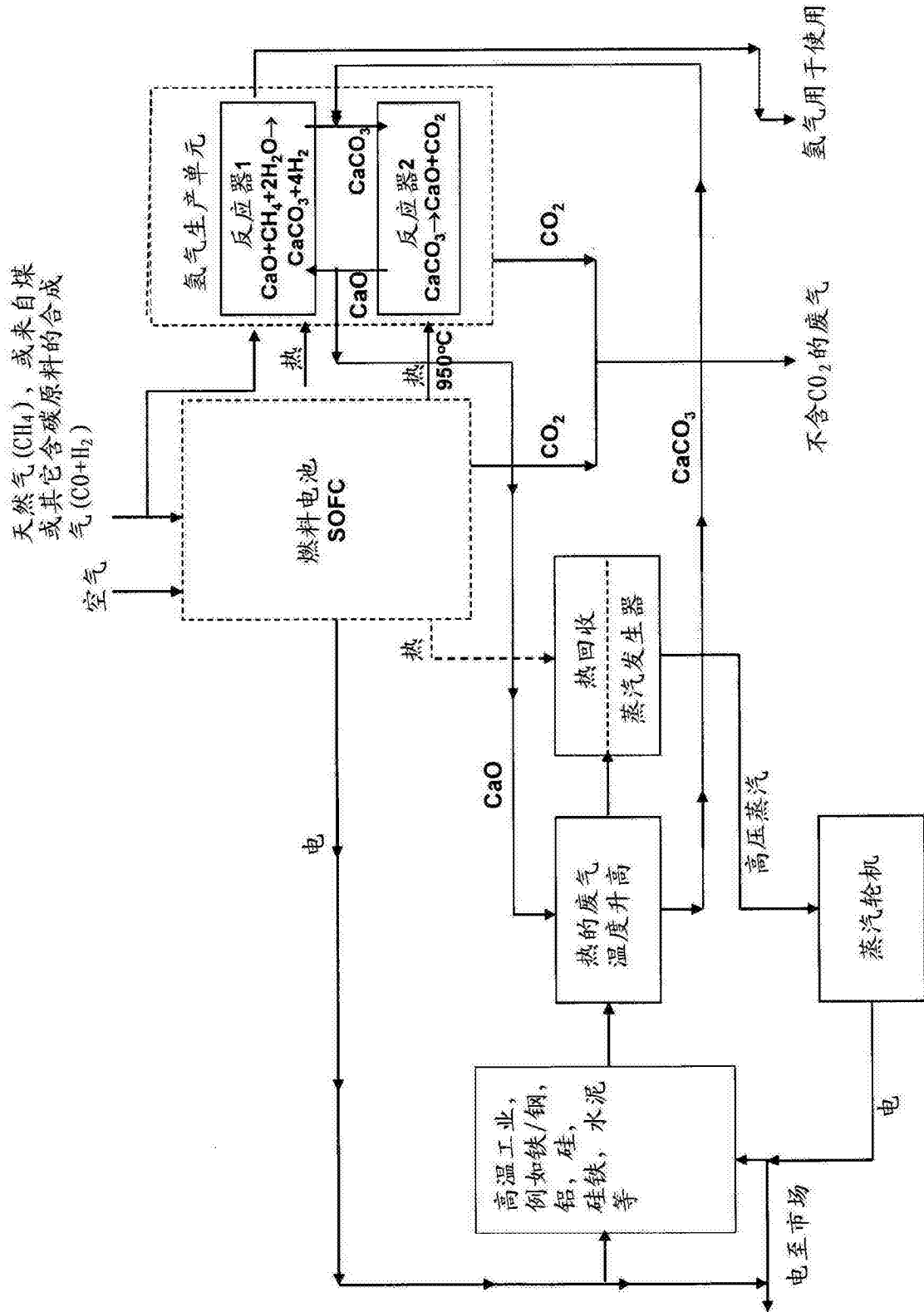


图 5

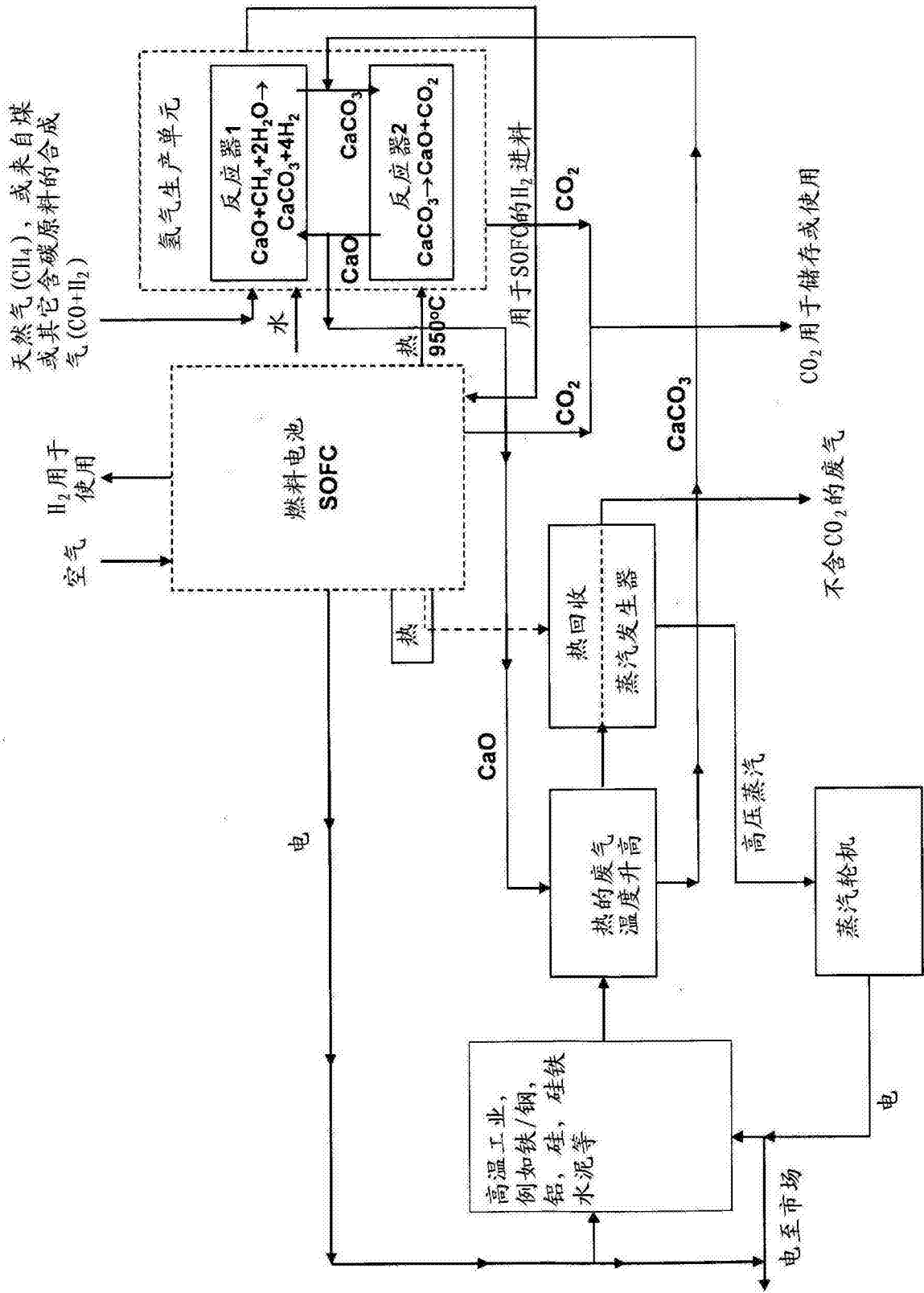


图 5a

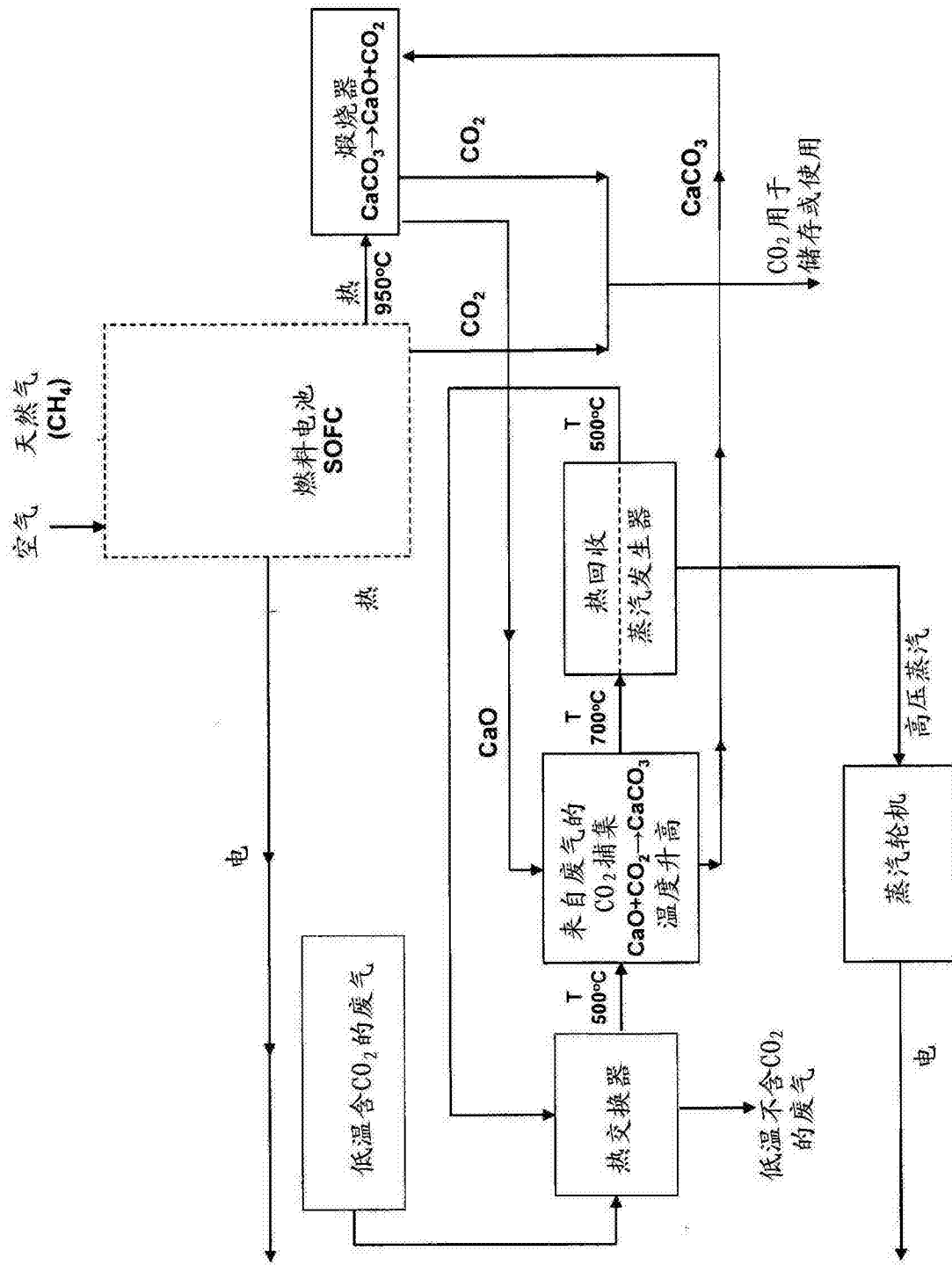


图 6