



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104936678 B

(45)授权公告日 2018.08.24

(21)申请号 201480005716.9

(22)申请日 2014.01.22

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104936678 A

(43)申请公布日 2015.09.23

(30)优先权数据

2013-032642 2013.02.21 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.07.22

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/051282 2014.01.22

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/129255 JA 2014.08.28

(73)专利权人 三菱重工工程株式会社

地址 日本国神奈川县

(72)发明人 堀添浩司 加藤雄大 村上盛纪

汤岛昌记 石田一男

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 雒运朴

(51)Int.Cl.

B01D 53/14(2006.01)

C01B 17/16(2006.01)

C10K 1/08(2006.01)

(56)对比文件

WO 2012070304 A1, 2012.05.31,

CN 102641653 A, 2012.08.22,

CN 102671510 A, 2012.09.19,

JP 特开2012-20265 A, 2012.02.02,

审查员 时彦卫

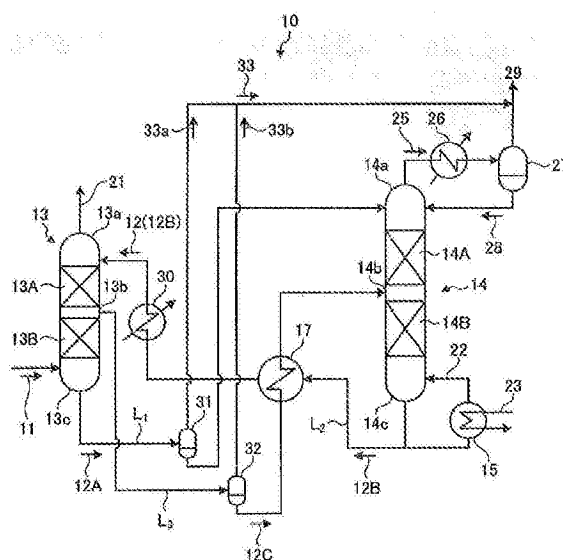
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

含CO₂及H₂S的气体的回收系统及回收方法

(57)摘要

一种含CO₂及H₂S的气体的回收系统,其具备:吸收塔(13),其使导入气体(11)和吸收CO₂及H₂S的吸收液(12)接触,使其从导入气体吸收CO₂及H₂S;吸收液再生塔(14),其将吸收有CO₂等的富溶液(12A)从吸收塔(13)的塔底部取出,并将其从塔顶部(14a)导入,使CO₂等放出,将吸收液(12)再生;第2供给管线(L₂),其使所再生的贫溶液(12B)从再生塔(14)返回至吸收塔(13);第3供给管线(L₃),其从吸收塔(13)的塔中段(13b)附近将吸收有CO₂及H₂S的一部分的半富溶液(12C)取出,将半富溶液(12C)导入到再生塔(14)的塔中段(14b)附近;半富溶液用热交换器(17),其安装在第3供给管线和第2供给管线的交叉部,使从吸收塔(13)的塔中段(13b)附近取出的吸收有了CO₂及H₂S的半富溶液(12C)和贫溶液(12B)进行热交换。



1. 一种含CO₂及H₂S的气体的回收系统,其特征在于,具备:

吸收塔,其将含有CO₂及H₂S的气体作为导入气体,使该导入气体与吸收CO₂及H₂S的吸收液接触而从所述导入气体吸收CO₂及H₂S;

吸收液再生塔,其将吸收有CO₂及H₂S的吸收液从所述吸收塔的塔底部取出,经由第1供给管线从塔顶部侧导入,利用再沸器的热使CO₂及H₂S放出,使吸收液再生;

第2供给管线,其使所再生的再生吸收液返回到所述吸收塔;

第3供给管线,其从所述吸收塔的塔中段附近将吸收有CO₂及H₂S的一部分的吸收液取出,将所取出的吸收液导入到所述再生塔的塔中段附近;以及

热交换器,其安装在所述第3供给管线和所述第2供给管线的交叉部,使所述从吸收塔的塔中段附近取出的吸收有CO₂及H₂S的吸收液和再生吸收液进行热交换,

闪蒸鼓,从由吸收塔取出的富溶液与半富溶液各自分离不凝结的气体,

冷凝器,将从所述吸收液再生塔的塔顶部排出的伴随有水蒸汽的CO₂及H₂S气体进行冷却,

分离鼓,将由冷凝器冷却的冷凝物气液分离为水、CO₂及H₂S气体,

其中,将由所述分离鼓分离出的所述CO₂及H₂S气体,与利用所述闪蒸鼓各自分离出的所述不凝结的气体汇流,

在所述第1供给管线与所述第2供给管线的交叉部未设置热交换器。

2. 一种含CO₂及H₂S的气体的回收方法,其特征在于,为使用了从含CO₂及H₂S的导入气体回收CO₂及H₂S的吸收塔和再生塔的含CO₂及H₂S的气体的回收方法,

从由所述导入气体吸收CO₂及H₂S的所述吸收塔的塔中段附近取出吸收液的一部分,降低流至吸收塔的下方的吸收液的流量,

将从所述吸收塔的塔底部取出的吸收液从所述再生塔的塔顶部附近导入,并且将从所述吸收塔的塔中段附近取出的吸收液导入到所述再生塔的塔中段附近,进行再生,

使从所述吸收塔的塔中段附近取出的吸收有CO₂及H₂S的吸收液与用所述再生塔再生后的再生吸收液进行热交换,并且

从由吸收塔取出的富溶液与半富溶液各自分离不凝结的气体,

将从所述吸收液再生塔的塔顶部排出的伴随有水蒸汽的CO₂及H₂S气体进行冷却,

将由冷凝器冷却的冷凝物气液分离为水、CO₂及H₂S气体,

将分离出的所述CO₂及H₂S气体,与各自分离出的所述不凝结的气体汇流,

所述富溶液与所述再生吸收液不进行热交换。

含CO₂及H₂S的气体的回收系统及回收方法

技术领域

[0001] 本发明涉及从利用气化炉将例如煤、生物质等气化而获得的气化气体中含有的CO₂和H₂S中高效率地回收H₂S的含CO₂及H₂S的气体的回收系统及方法。

背景技术

[0002] 作为除去利用气化炉将煤、生物质等气化而得的气化气体中含有的CO₂和H₂S等酸性气体的技术,迄今为止,已经提出了化学吸收法(例如,胺吸收液(例如(利用N-甲基二乙醇胺:MDEA等吸收液)) 和物理吸收法(例如,利用使用了聚乙二醇·二甲醚的Selexol吸收液)。

[0003] 但是,为IGCC(煤气化联合发电)技术这类系统的情况下,有如下要求。

[0004] 1) 发电系统中,为了使大气污染物质SO_x的排出低于限定值,需要除去作为SO_x的生源的H₂S。另一方面,CO₂由于具有提升发电效率的效果,因此期望尽量不回收CO₂。

[0005] 2) 回收的含H₂S气体(废气)流量低、H₂S浓度高时,对于由回收气体制造化学制品的情况、处理H₂S的情况是有利的,期望能够选择性回收H₂S。

[0006] 3) 在IGCC中组合了CO转化和CCS(二氧化碳回收·储存)的系统中,需要将CO₂回收工艺中回收的CO₂中的H₂S浓度抑制到规定值(例如10~20ppm)左右。

[0007] 4) 为了提高发电效率,优选蒸汽等热能的使用量越少越优选。

[0008] 即,从热能方面考虑,要求从含CO₂和H₂S的气体高效率地、且选择性地分离H₂S。

[0009] 因此,此前提出了通过压力释放容器(再生塔上段)将已经部分释放了溶解成分的吸收液的一部分从吸收塔的最上部的下方进行供给的节能工艺(专利文献1)。

[0010] 但是,专利文献1的技术应用于从不含H₂S的气体回收CO₂时是有效的,但在应用于从含CO₂和H₂S的气体选择性回收H₂S时,存在下述问题,即,由于吸收塔的下方的吸收液中的H₂S浓度变高,致使H₂S吸收速度大幅下降,因此H₂S除去率、H₂S选择性下降,为了获得期望的除去率反而导致热能增加。

[0011] 因此,本发明人等首先提出了将吸收液的一部分从吸收塔的吸收部的途中取出,将以较低浓度吸收了CO₂、H₂S的该吸收液供给到再生塔的再生部的途中(专利文献2)。

[0012] 现有技术文献

[0013] 专利文献

[0014] 专利文献1:日本特开2010-120013号公报

[0015] 专利文献2:日本特开2012-110835号公报

发明内容

[0016] 发明要解决的问题

[0017] 专利文献2的提案虽然能够提高H₂S的选择吸收性、且使再生热能消耗量比此前的工艺降低了约10%左右,但仍存在热交换器等设备的费用和台数增加、系统成本增加的问题。

[0018] 因此,在化学吸收工艺中,迫切需要提供一种与CO₂的吸收分开的、能够从含CO₂和H₂S的气体中热能方面效率高、选择性分离H₂S且实现成本降低的系统。

[0019] 鉴于上述课题,本发明的课题在于,提供一种含CO₂及H₂S的气体的回收系统及方法,其高效率地回收例如利用气化炉将煤、生物质等气化而获得的气化气体中含有的H₂S。

[0020] 用于解决课题的手段

[0021] 用于解决上述课题的本发明的第一发明为含CO₂及H₂S气体的回收系统,所述回收系统具备:吸收塔:其将含CO₂及H₂S气体作为导入气体,使该导入气体和吸收CO₂及H₂S的吸收液接触而从所述导入气体吸收CO₂及H₂S;吸收液再生塔:其从上述吸收塔的塔底部取出吸收有CO₂及H₂S的吸收液,经由第1供给管线从塔顶部侧导入,利用再沸器的热使CO₂及H₂S放出而对吸收液进行再生;第2供给管线:其使再生后的再生吸收液返回至上述吸收塔;第3供给管线:其从上述吸收塔的塔中段附近取出吸收有CO₂及H₂S的一部分的吸收液,将取出的吸收液导入至上述再生塔的塔中段附近;热交换器:其安装在上述第3供给管线和上述第2供给管线的交叉部,使从上述吸收塔的塔中段附近取出的吸收有CO₂及H₂S的吸收液和再生吸收液进行热交换。

[0022] 第二发明为含CO₂及H₂S气体的回收方法,其特征在于,为使用了从含CO₂及H₂S的导入气体回收CO₂及H₂S的吸收塔和再生塔的含CO₂及H₂S气体的回收方法,从由所述导入气体吸收CO₂及H₂S的所述吸收塔的塔中段附近取出吸收液的一部分,减少流到吸收塔的下方的吸收液的流量,将从塔底部取出的吸收液从所述再生塔的塔顶部附近导入,并且将从上述吸收塔的塔中段附近取出的吸收液导入至上述再生塔的塔中段附近进行再生,并且,使从上述吸收塔的塔中段附近取出的吸收有CO₂及H₂S的吸收液与在上述再生塔再生后的再生吸收液进行热交换。

[0023] 发明的效果

[0024] 根据本发明,通过第3供给管线从吸收塔的塔中段附近将吸收液的一部分取出,从而降低流到吸收塔的下方的吸收液的流量,由此,实现了几乎不会降低H₂S的吸收量、且使CO₂吸收量下降、H₂S的选择分离性提高,并且实现了再生塔中的再沸器热量的降低。

附图说明

[0025] 图1为实施例1的含CO₂及H₂S的气体的回收系统的概略图。

[0026] 图2为实施例1的含CO₂及H₂S的气体的回收系统的追加了温度条件的一例的概略图。

[0027] 图3为现有例的含CO₂及H₂S的气体的回收系统的追加了温度条件的一例的概略图。

具体实施方式

[0028] 下面,参照附图对本发明进行详细说明。需要说明的是,本发明并不受该实施例限定。另外,下述实施例中的构成要素包括本领域技术人员可容易地设想的要素或者实质上相同的要素。

[0029] 实施例1

[0030] 参照附图对本发明实施例的含CO₂及H₂S气体的回收系统进行说明。图1为实施例1的含CO₂及H₂S气体的回收系统的概略图。

[0031] 如图1所示,本实施例的含 CO_2 及 H_2S 气体的回收系统10具备:吸收塔13,以例如对煤或生物质等进行气化的气化炉等得到的含 CO_2 及 H_2S 的气化气作为导入气体11,使该导入气体11和吸收 CO_2 及 H_2S 的吸收液12接触而从上述导入气体11吸收 CO_2 及 H_2S ;吸收液再生塔(以下称为“再生塔”)14,将吸收有 CO_2 及 H_2S 的吸收液(富溶液)12A从吸收塔13的塔底部13c取出,并且经由第1供给管线 L_1 从塔顶部14a导入,利用再沸器15的热使 CO_2 及 H_2S 放出而对吸收液12进行再生;第2供给管线 L_2 ,将再生后的吸收液(贫溶液)12B从再生塔14的塔底部14c取出,返回至吸收塔13的塔顶部13a;第3供给管线 L_3 ,从吸收塔13的塔中段13b附近取出吸收有 CO_2 及 H_2S 的一部分的吸收液(半富溶液)12C,将取出的半富溶液12C导入至再生塔14的塔中段14b附近;半富溶液用热交换器17,其安装在第3供给管线 L_3 和第2供给管线 L_2 的交叉部,使半富溶液12C和贫溶液12B进行热交换。

[0032] 在该系统中,利用上述再生塔14除去 CO_2 及 H_2S 而再生的吸收液(贫溶液)12B作为吸收液12被再利用。

[0033] 在该使用了含 CO_2 及 H_2S 气体的回收系统10的精制方法中,通过对煤或生物质等进行气化的气化炉得到的气化气体被送至气体冷却装置(未图示),在此通过冷却水冷却后,作为导入气体11被导入至吸收塔13。

[0034] 吸收塔13在塔内部设有填充部13A、13B,在通过上述填充部13A、13B时,提高导入气体11和吸收液12的对流接触效率。需要说明的是,也可以设置多个填充部,除填充法以外,也可通过例如喷雾法、液柱法、塔板法等使导入气体11和吸收液12对流接触。

[0035] 在上述吸收塔13中,导入气体11和例如胺系的吸收液12进行对流接触,导入气体11中的 CO_2 及 H_2S 通过化学反应被吸收液12吸收,除去了 CO_2 及 H_2S 后的净化气体21被排放至系统外。吸收有 CO_2 及 H_2S 的吸收液12也被称作“富溶液”12A。该富溶液12A经由富溶液泵(未图示)不进行热交换直接以低温状态供给至吸收液再生塔14的塔顶部14a侧。

[0036] 该从塔顶部14a侧导入的富溶液12A从具有填充部14A、14B的再生塔14的塔顶部14a附近通过未图示的喷雾手段等导入至塔内,在塔内流下时,在来自再沸器15的水蒸汽22的作用下产生吸热反应,放出大部分的 CO_2 及 H_2S 而再生。在吸收液再生塔14内放出了一部分或者大部分的 CO_2 及 H_2S 的吸收液12被称作“半贫溶液”。该半贫溶液在到达再生塔14下部时,成为几乎全部的 CO_2 及 H_2S 均被除去的吸收液。该通过除去几乎全部 CO_2 及 H_2S 而再生的吸收液被称作“贫溶液”12B。该贫溶液12B通过再沸器15被饱和水蒸汽23间接地加热,产生水蒸汽22,被返回至再生塔14的塔底部14c侧。

[0037] 另外,从再生塔14的塔顶部14a导出在塔内伴随有从富溶液12A及半贫溶液放出的水蒸汽的 CO_2 及 H_2S 气体25,并通过冷凝器26冷凝水蒸汽,由分离鼓27分离水28,将 CO_2 及 H_2S 气体29排放至系统外并回收。由分离鼓27分离的水28被供给至吸收液再生塔14的塔顶部14a。

[0038] 再生的吸收液(贫溶液)12B通过半富溶液用热交换器17与半富溶液12C进行热交换而被冷却,然后通过贫溶剂泵(未图示)进行升压,在通过贫溶剂冷却器30进行冷却后,在此供给到吸收塔13,作为吸收液12进行再利用。

[0039] 本实施例中,能够从比吸收塔13的最上段更靠下方侧的塔中段13b附近,通过第3供给管线 L_3 将吸收液12的一部分取出。另外,就取出量而言,测定导入的导入气体的温度、压力、流量、 CO_2 浓度、 H_2S 浓度等,综合地判断这些条件而决定最优的取出位置和取出量。

[0040] 取出的半富溶液12C通过半富溶液用热交换器17与由再生塔14的塔底部14c排出的高温的贫溶液12B热交换由此被加热,并供给至再生塔14的塔中段14b附近、更优选塔中段14b的更下方侧。

[0041] 但是,导入气体11中的CO₂在吸收塔13内和H₂S一起被吸收液12 吸收。

[0042] 如本发明所述,能够从吸收塔13的塔中段13b附近通过第3供给管线L₃将吸收液的一部分取出,减少流下至吸收塔13的下方的吸收液的流量,从而,H₂S在气体侧的物质移动占主导地位,而CO₂在液体侧的物质移动占主导地位,因此,CO₂的吸收速度进一步降低。

[0043] 由此,H₂S的吸收量相应于CO₂吸收量的下降量、即吸收液中的CO₂浓度下降量而增加。

[0044] 即使考虑吸收液12的流量的下降引起的H₂S吸收量的下降,H₂S吸收量也几乎不下降。

[0045] 由此,可以实现H₂S的选择性的提高。

[0046] 将CO₂及H₂S浓度高的富溶液12A不进行热交换而直接从再生塔14 的塔顶部14a导入,将CO₂及H₂S浓度比富溶液12A相对低的半富溶液 12C通过半富溶液用热交换器17加温并供给到再生塔14的塔中段14b 附近、或其他的更下方侧,由此能够降低再沸器15的热量,因此能够降低再沸器15的蒸气消耗量。

[0047] 此外,本实施例中,将从吸收塔13取出的富溶液12A及半富溶液12C 分别导入到闪蒸鼓31、32,在其中将N₂、H₂、CO等不凝结的气体33 (33a、33b) 分离。然后,使其与利用分离鼓27分离出的CO₂及H₂S气体29汇流。

[0048] 图2为实施例1的含CO₂及H₂S的气体的回收系统的追加了温度条件的一例的概略图。图中,四边形的框内示出温度。

[0049] 如图2所示,含CO₂及H₂S的气体的回收系统10A中,导入气体11 被导入吸收塔13中。吸收液12 (贫溶液12B) 按照与导入气体11对向的方式被导入到塔内,吸收CO₂及H₂S。

[0050] 该吸收为放热反应,因此从吸收塔13的塔中段13b附近取出的半富溶液12C为46℃。而从塔底部13c取出的富溶液12A为44℃。

[0051] 该富溶液12A在不进行热交换的状态下直接从再生塔14的塔顶部 14a以44℃的温度进行导入。

[0052] 与此相对地,半富溶液12C在半富溶液用热交换器17中与高温 (123℃) 的贫溶液12B进行热交换,半富溶液12C为113℃,从再生塔 14的塔中段14b附近导入。另外,来自再生塔14的塔顶部14a的伴随有水蒸汽的CO₂及H₂S气体25的温度为116℃,通过冷凝器26后的温度为40℃。

[0053] 由此,能够实现再生塔14中的再沸器15的再沸器热量的降低。

[0054] 图3为现有技术(专利文献2)的气体的回收系统。

[0055] 如图3所示,含CO₂及H₂S的气体的回收系统100中,将从吸收塔 13的塔底部13c取出的富溶液12A用富溶液用热交换器16进行热交换后,从再生塔14的塔顶部14a侧导入。

[0056] 其中,在图3所示的含CO₂及H₂S的气体的回收系统100中,导入气体11被导入到吸收塔13。吸收液12 (贫溶液12B) 按照与导入气体 11对向的方式被导入到塔内,吸收CO₂及H₂S。

[0057] 该吸收为放热反应,因此从吸收塔13的塔中段13b附近取出的半富溶液12C为49℃。而从塔底部13c取出的富溶液12A为44℃。

[0058] 该富溶液12A和半富溶液12C分别在富溶液用热交换器16及半富溶液用热交换器17中通过高温(122℃)的贫溶液12B串联地进行热交换,富溶液12A变为77℃,并从再生塔14的塔顶部14a导入。此外,半富溶液12C变为104℃,从再生塔14的塔中段14b附近导入。来自再生塔14的塔顶部14a的伴随有水蒸汽的CO₂及H₂S气体25的温度为118℃,通过冷凝器26后的温度为40℃。

[0059] 表1是对实施例的回收系统和现有例1及2的气体的回收系统中的、各自的再生塔的再沸器15的负荷、富溶液用热交换器16的负荷、半富溶液用热交换器17的负荷、冷凝器26的负荷的比较。

[0060] 现有例1(专利文献2)是用富溶液用热交换器16及半富溶液用热交换器17使富溶液12A和半富溶液12C与贫溶液12B进行热交换的装置。

[0061] 现有例2为用富溶液用热交换器16使富溶液12A与贫溶液12B进行热交换的装置。

[0062] [表1]

[0063]

负荷	本实施例	现有例1	现有例2
再沸器(15)	1.09	1	1.33
热交换器(16)	—	1	1.94
热交换器(17)	1	1	—
冷凝器(26)	0.67	1	1.18

[0064] 如表1所示,本实施例的回收系统与现有例2相比能够实现再沸器负荷的降低。

[0065] 此外,与现有例1及2相比,能够大幅地抑制对从再生塔14排出的伴随有水蒸汽的CO₂及H₂S气体25进行冷却的冷凝器26的负荷。

[0066] 此外,能够相对于现有例1减少热交换器,不仅能够降低成本,而且能够提高工艺整体的热收支。

[0067] 符号的说明

[0068] 10、10A、100 含CO₂及H₂S的气体的回收系统

[0069] 11 导入气体

[0070] 12 吸收液

[0071] 12A 富溶液

[0072] 12B 贫溶液

[0073] 12C 半富溶液

[0074] 13 吸收塔

[0075] 14 吸收液再生塔(再生塔)

[0076] 15 再沸器

[0077] 17 半富溶液用热交换器

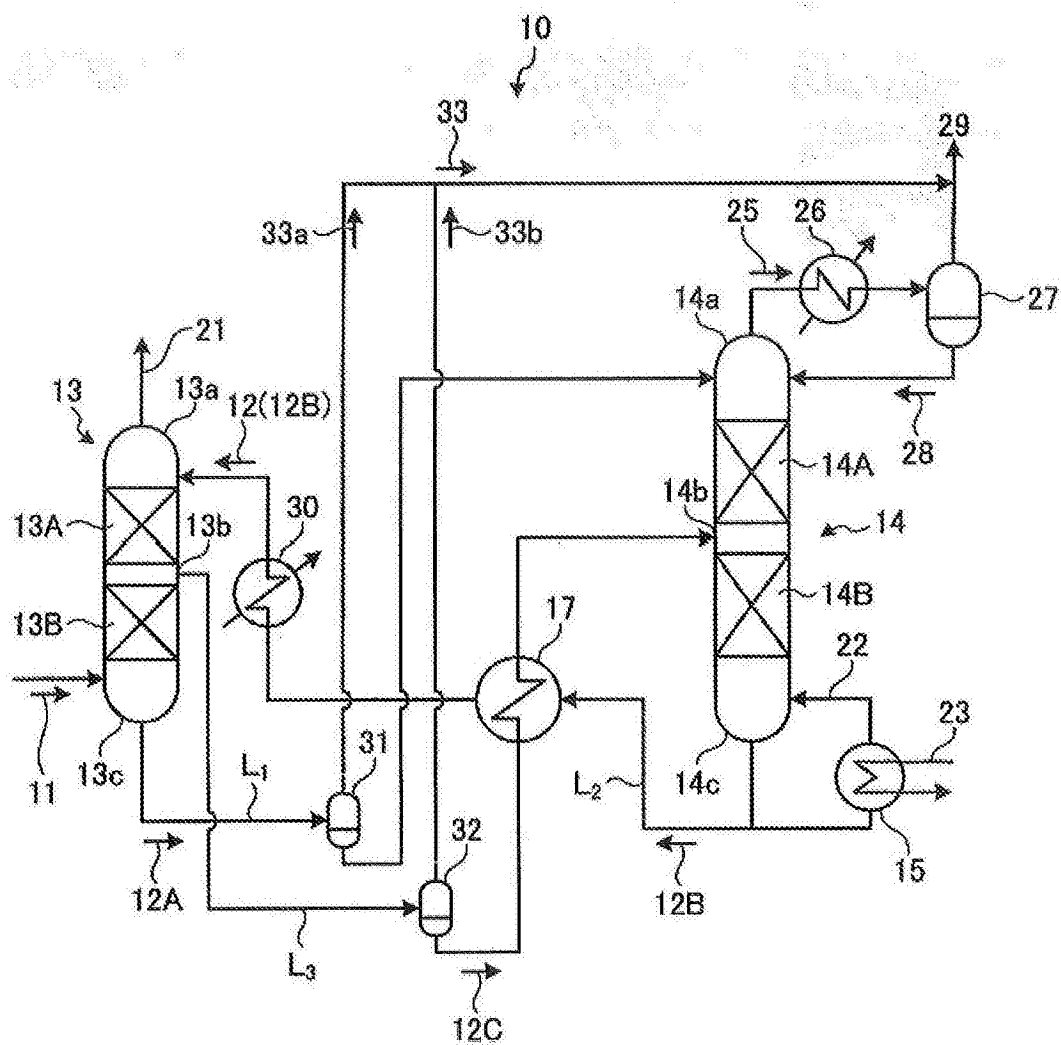


图1

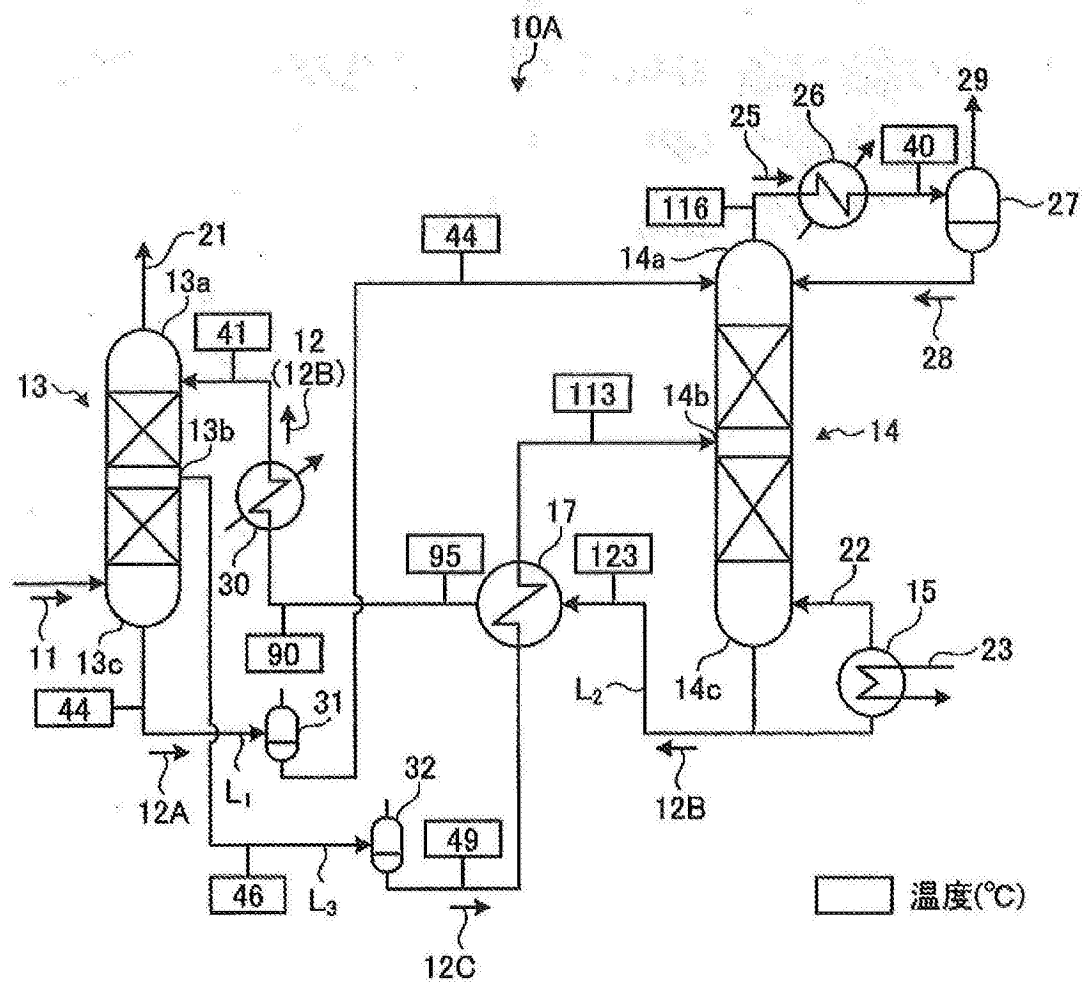


图2

