



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111480254 B

(45) 授权公告日 2023.12.15

(21) 申请号 201880064774.7

(22) 申请日 2018.09.27

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111480254 A

(43) 申请公布日 2020.07.31

(30) 优先权数据
15/730,322 2017.10.11 US(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.04.03(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2018/053101 2018.09.27(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/074678 EN 2019.04.18(73) 专利权人 沙特阿拉伯石油公司
地址 沙特阿拉伯达兰(72) 发明人 阿里·沙克·阿尔胡奈迪
斯塔马蒂奥斯·索恩蒂(74) 专利代理机构 北京志霖恒远知识产权代理
有限公司 11435
专利代理师 许媛媛 胡少青(51) Int.Cl.
H01M 8/0612 (2006.01)
H01M 8/0668 (2006.01)
H01M 8/0662 (2006.01)
C01B 3/50 (2006.01)
H01M 8/14 (2006.01)(56) 对比文件
CN 102804471 A, 2012.11.28
JP H0828233 B2, 1996.03.21
US 2003143448 A1, 2003.07.31

审查员 户爱敏

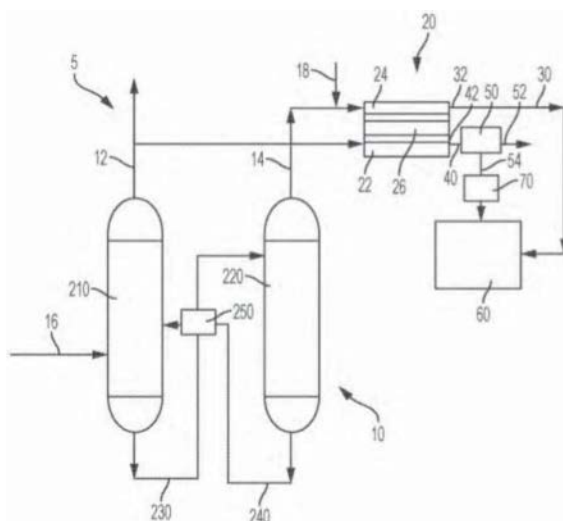
权利要求书2页 说明书9页 附图3页

(54) 发明名称

用于在烃设施中捕获高纯度CO₂的方法和系统

(57) 摘要

提供用于在烃设施中捕获高纯度CO₂的方法和相关系统的实施例。所述方法包含操作制氢装置(10)以产生高纯度氢气流和CO₂浓度高于30%的富CO₂流;将所述高纯度氢气流(12)引入熔融碳酸盐燃料电池(20)的阳极(22)中;将所述富CO₂流(14)和O₂(18)引入所述熔融碳酸盐燃料电池(20)的阴极(24)中;使CO₂与O₂在所述阴极(24)内反应以产生碳酸盐和来自阴极出口(32)的阴极排气流(30);使来自所述阴极(24)的碳酸盐与H₂在所述阳极(22)内反应以产生电力和来自阳极出口(42)的阳极排气流(40),所述阳极排气流(40)包含CO₂和H₂O;在一个或多个分离器(50)中分离所述阳极排气流(40)中的所述CO₂,以形成纯CO₂流(52)和H₂O流(54);和收集所述纯CO₂流。



1. 一种用于在烃设施中捕获高纯度CO₂的方法,所述方法包含:

操作制氢装置以产生高纯度氢气流和CO₂浓度高于30%的富CO₂流,其中,所述高纯度氢气流包含至少95%的氢气;

将所述高纯度氢气流引入到熔融碳酸盐燃料电池的阳极中;

将所述富CO₂流和O₂引入到所述熔融碳酸盐燃料电池的阴极中;

使CO₂与O₂在所述熔融碳酸盐燃料电池的所述阴极内反应,以产生碳酸盐和来自所述熔融碳酸盐燃料电池的阴极出口的阴极排气流;

使来自所述熔融碳酸盐燃料电池的所述阴极的碳酸盐与H₂在所述熔融碳酸盐燃料电池的所述阳极内反应,以产生电力和来自所述熔融碳酸盐燃料电池的阳极出口的阳极排气流,所述阳极排气流包含CO₂和H₂O;

在一个或多个分离器中分离所述阳极排气流中的所述CO₂,以形成纯CO₂流和H₂O流,所述纯CO₂流按摩尔计的纯度为80%至100%;和收集所述纯CO₂流,并转移出所述烃设施;

将来自所述分离器的所述H₂O流提供到蒸汽重整系统以产生用于所述蒸汽重整系统的蒸汽;

在引入到所述蒸汽重整系统之前,增压来自所述分离器的所述H₂O流的压力到至少550 psi。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述方法另外包含将所述阴极排气流提供到所述蒸汽重整系统,以使用所述阴极排气流中的残余烃来为所述蒸汽重整系统中的燃烧器提供燃料。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述制氢装置为变压吸附系统。

4. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述制氢装置为Benfield系统。

5. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述分离器使来自所述阳极排气流的所述H₂O冷凝以形成所述纯CO₂流和所述H₂O流。

6. 根据权利要求1或2所述的方法,其中

所述富CO₂流中的CH₄、H₂、CO或其组合在所述熔融碳酸盐燃料电池的所述阴极中被氧化以产生热量,以将所述熔融碳酸盐燃料电池的温度升高到在600°C至700°C的范围内的熔融碳酸盐燃料电池操作温度。

7. 根据权利要求1或2所述的方法,其中引入到所述熔融碳酸盐燃料电池的所述阴极中的所述O₂以空气流提供。

8. 一种用于在烃设施中捕获高纯度CO₂的系统,所述系统包含:

制氢装置,所述制氢装置在高纯度氢气流出口处产生高纯度氢气流,并且在富CO₂流出口处产生CO₂浓度高于30%的富CO₂流,其中所述高纯度氢气流包含至少95%的氢气;

熔融碳酸盐燃料电池,所述熔融碳酸盐燃料电池包含阳极、阴极和熔融碳酸盐电解质;分离器;

蒸汽重整系统; 和

增压单元;

其中:

所述高纯度氢气流出口可操作地连接到熔融碳酸盐燃料电池的所述阳极;

所述富CO₂流出口可操作地连接到所述熔融碳酸盐燃料电池的所述阴极;

O_2 源流可操作地连接到所述熔融碳酸盐燃料电池的所述阴极；

所述熔融碳酸盐燃料电池被配置成用于使来自所述制氢装置的 CO_2 与来自所述 O_2 源流的 O_2 在所述熔融碳酸盐燃料电池的所述阴极内反应，以产生碳酸盐和来自所述熔融碳酸盐燃料电池的阴极出口的阴极排气流；

所述熔融碳酸盐燃料电池被配置成用于使来自所述熔融碳酸盐燃料电池的所述阴极的所述碳酸盐与来自所述制氢装置的 H_2 在所述熔融碳酸盐燃料电池的所述阳极内反应，以产生电力和来自所述熔融碳酸盐燃料电池的阳极出口的阳极排气流，所述阳极排气流包含 CO_2 和 H_2O ；和

所述分离器包含可操作地连接到所述熔融碳酸盐燃料电池的所述阳极出口的分离器入口、纯 CO_2 出口和水出口，所述分离器被配置成将所述阳极排气流分离以形成纯 CO_2 流和 H_2O 流，所述纯 CO_2 流按摩尔计的纯度为80%至100%，并从所述系统移除；

所述蒸汽重整系统可操作地连接到所述分离器的所述水出口，所述蒸汽重整系统被配置成将来自所述分离器的所述 H_2O 流提供到所述蒸汽重整系统，以提供到用于所述蒸汽重整系统的发生器流；和

所述增压单元被配置成在引入到所述蒸汽重整系统之前升高来自所述分离器的所述 H_2O 流的压力到至少550 psi。

9. 根据权利要求8所述的系统，其中：

所述蒸汽重整系统另外可操作地连接到所述熔融碳酸盐燃料电池的所述阴极出口，并且被配置成将所述阴极排气流提供到所述蒸汽重整系统，以使用所述阴极排气流中的残余烃来为所述蒸汽重整系统中的燃烧器提供燃料。

10. 根据权利要求8所述的系统，其中：

所述蒸汽重整系统可操作地连接到所述制氢装置，以由甲烷和 H_2O 产生合成气作为进入所述制氢装置的进料流。

11. 根据权利要求8至10中任一项所述的系统，其中所述制氢装置为变压吸附系统。

12. 根据权利要求8至10中任一项所述的系统，其中所述制氢装置为Benfield系统。

用于在烃设施中捕获高纯度CO₂的方法和系统

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2017年10月11日提交的美国申请序列号15/730,322的优先权,所述申请的全部公开内容以引用的方式并入本文中。

技术领域

[0003] 本公开的实施例总体上涉及用于在烃设施中捕获高纯度CO₂的方法和系统,并且更具体地说,涉及使用从制氢装置产生的H₂来操作熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)以在发电的同时管理在制氢装置中产生的CO₂。

背景技术

[0004] 炼油厂和其它烃处理设施中通常产生氢气,作为装置操作的一部分。氢气通常通过轻质烃的蒸汽重整、部分氧化、自热重整和非催化部分氧化来产生。典型的制氢过程另外产生CO₂。可分离氢气和CO₂得到废CO₂和其它非氢气成分(如甲烷(CH₄)和CO)的流。常见的做法为简单地将含有CO₂的流再循环回到蒸汽重整器,以利用任何未转化的甲烷并且产生更多氢气,将含有CO₂的流再循环到集中式燃料气系统,或将含有CO₂的流排出到大气中。这些利用CO₂的过程中的每一个都是低效和浪费的,因为CO₂并不有助于蒸汽重整器或集中式燃料气系统中的有效燃烧,但是携带来自加热的大量热能。另外,由于全球变暖和CO₂排放问题以及由于排出加热的CO₂而损失的大量热能,简单地将CO₂排出到大气中不符合环保需要。

[0005] 因此,目前正需要用于在烃设施中捕获高纯度CO₂并且同时减少CO₂排放的方法和相关系统。

发明内容

[0006] 本公开的实施例针对用于在烃设施中捕获高纯度CO₂的方法。来自制氢装置的氢和二氧化碳以及氧气被提供到熔融碳酸盐燃料电池。二氧化碳和氧气在熔融碳酸盐燃料电池的阴极中形成碳酸盐。碳酸盐穿过熔融碳酸盐燃料电池的熔融碳酸盐电解质并且进入阳极。碳酸盐和来自制氢装置的氢气与阳极中的碳酸盐反应,以形成二氧化碳和水,产生用于发电的电子。本质上,本发明方法和相关系统能够从制氢装置中形成的氢气和含不纯二氧化碳产生高纯度二氧化碳流和电力。然后,从熔融碳酸盐燃料电池产生的电力可最终用于系统的其它部件的操作。本公开的方法和系统通过减少CO₂排放、产生可用的电功率并且产生有用的纯CO₂流,特别是在石油、天然气和电力工业中具有工业适用性。

[0007] 根据一个实施例,提供用于在烃设施中捕获高纯度CO₂的方法。方法包括操作制氢装置以产生高纯度氢气流和CO₂浓度高于30%的富CO₂流;将高纯度氢气流引入到熔融碳酸盐燃料电池的阳极中;将富CO₂流和O₂引入到熔融碳酸盐燃料电池的阴极中;使CO₂与O₂在熔融碳酸盐燃料电池的阴极内反应,以产生碳酸盐和来自熔融碳酸盐燃料电池的阴极出口的阴极排气流;使来自熔融碳酸盐燃料电池的阴极的碳酸盐与H₂在熔融碳酸盐燃料电池的阳极内反应,以产生电力和来自熔融碳酸盐燃料电池的阳极出口的阳极排气流,阳极排气流

包含 CO_2 和 H_2O ; 和在一个或多个分离器中分离阳极排气流中的 CO_2 , 以形成纯 CO_2 流和 H_2O 流, 纯 CO_2 流按摩尔计的纯度为80%至100%; 和收集纯 CO_2 流。

[0008] 在另一实施例中, 提供用于在烃设施中捕获高纯度 CO_2 的系统。系统包括: 制氢装置, 所述制氢装置在高纯度氢气流出口处产生高纯度氢气流, 并且在富 CO_2 流出口处产生 CO_2 浓度高于30%的富 CO_2 流; 熔融碳酸盐燃料电池, 所述熔融碳酸盐燃料电池包含阳极、阴极和熔融碳酸盐电解质; 和分离器。高纯度氢气流出口可操作地连接到熔融碳酸盐燃料电池的阳极。富 CO_2 流出口可操作地连接到熔融碳酸盐燃料电池的阴极。 O_2 源流可操作地连接到熔融碳酸盐燃料电池的阴极。熔融碳酸盐燃料电池被配置成用于使来自制氢装置的 CO_2 与来自 O_2 源流的 O_2 在熔融碳酸盐燃料电池的阴极内反应, 以产生碳酸盐和来自熔融碳酸盐燃料电池的阴极出口的阴极排气流。熔融碳酸盐燃料电池被配置成用于使来自熔融碳酸盐燃料电池的阴极的碳酸盐与来自制氢计划的 H_2 在熔融碳酸盐燃料电池的阳极内反应, 以产生电力和来自熔融碳酸盐燃料电池的阳极出口的阳极排气流, 阳极排气流包含 CO_2 和 H_2O 。最后, 分离器包括可操作地连接到熔融碳酸盐燃料电池的阳极出口的分离器入口、纯 CO_2 出口和水出口, 分离器被配置成将阳极排气流分离以形成纯 CO_2 流和 H_2O 流, 纯 CO_2 流按摩尔计的纯度为80%至100%。

[0009] 本文所述的实施例的额外特征和优点将在下文的具体实施方式中进行阐述, 并且将部分地由本领域技术人员从所述描述而容易地显而易见或通过实践本文所述的实施例(包括下文的具体实施方式、权利要求书以及附图)而认识到。

[0010] 应理解, 前面一般描述和以下详细描述两者都描述各种实施例, 并且旨在提供用于理解所要求保护主题的性质和特征的概述或框架。包括附图以提供对各种实施例的另外理解, 并且附图并入本说明书中并且构成本说明书的一部分。附图说明本文所述的各种实施例, 并且与本说明书一起用于解释所要求保护主题的原理和操作。

附图说明

[0011] 图1为根据本公开的一个或多个实施例的用于捕获和纯化 CO_2 的系统的示意性说明。

[0012] 图2为根据本公开的一个或多个实施例的用于捕获和纯化 CO_2 的系统的示意性说明。

[0013] 图3为根据本公开的一个或多个实施例的熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)的示意性说明。

具体实施方式

[0014] 现在将详细参考在本公开的烃设施中用于捕获 CO_2 以产生高纯度 CO_2 的方法和相关系统的实施例。但是图1和2的 CO_2 捕获系统5以例示性提供, 应理解本发明系统和方法涵盖其它配置。

[0015] 通过各种方法在炼油厂和其它烃处理设施中产生氢气。这些产生氢气的方法包括轻质烃的蒸汽重整、部分氧化、自热重整和非催化部分氧化以及其它非常规方法。

[0016] 在一个或多个实施例中, H_2 和 CO_2 经由顺序蒸汽重整和水煤气变换产生。具体地说, 在蒸汽重整中, 由甲烷(CH_4)和水产生比率为3:1的 H_2 和 CO 。 H_2 和 CO 的组合通常称为合成气。

蒸汽重整根据反应1由等摩尔量的 CH_4 和 H_2O 产生 H_2 和 CO 。

[0017] $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$ (反应1)

[0018] 为了提高整体 H_2 产量,由反应1产生的合成气进行水煤气变换步骤。在水煤气变换中, CO 根据反应2转化为 CO_2 。

[0019] $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ (反应2)

[0020] 由顺序蒸汽重整和水煤气变换或其它制氢方法产生的氢气(H_2)可被分离和纯化。可使用各种 CO_2 去除和 H_2 分离系统来实现 H_2 纯化,在所述分离系统中产生富 CO_2 流。富 CO_2 流可具有高达75%的 CO_2 浓度以及其它气体的混合物。 H_2 的纯化和分离在制氢装置中完成,在所述制氢装置中产生高纯度氢气流和富 CO_2 流。

[0021] 传统上,在制氢装置处产生的富 CO_2 流被再循环回到蒸汽重整器,以包含在到重整器燃烧器的进料中或排出到大气中。将 CO_2 再循环回到重整器增加烃装置的总能耗,因为 CO_2 以热量的形式用作能量载体,而对整个过程没有任何益处。 CO_2 被加热,但是加热用于有益目的,因为简单地将 CO_2 从制氢装置中的纯化和分离过程中直接排出到大气中,或者在穿过重整器燃烧器并且从燃烧器的排出烟囱放出后排出到大气中。排出的 CO_2 还对将 CO_2 释放到环境中的环境影响具有额外的危害。另外,当存在蒸汽时,排出的 CO_2 还可使蒸汽重整器的燃烧器和相关管道模具劣化,从而使 CO_2 具有腐蚀性。这样,富 CO_2 流与熔融碳酸盐燃料电池中的高纯度氢气流中的一部分结合利用,以产生高纯度 CO_2 流并且发电。

[0022] 在一个或多个实施例中,用于在烃设施中捕获高纯度 CO_2 的方法包括操作制氢装置10以产生高纯度氢气流12和 CO_2 浓度高于25%的富 CO_2 流14。然后,将高纯度氢气流12引入到熔融碳酸盐燃料电池20的阳极22中。同时,将富 CO_2 流14与氧气(O_2) 18一起引入到熔融碳酸盐燃料电池20的阴极24中。使 CO_2 和 O_2 在熔融碳酸盐燃料电池20的阴极24内反应,以产生碳酸盐和来自熔融碳酸盐燃料电池20的阴极出口32的阴极排气流30。随后,使来自熔融碳酸盐燃料电池20的阴极24的碳酸盐穿过熔融碳酸盐电解质26并且与 H_2 在熔融碳酸盐燃料电池20的阳极22处反应,以产生电力和从熔融碳酸盐燃料电池20的阳极出口42提供的阳极排气流40。阳极排气流40可包含 CO_2 和 H_2O 。在一个或多个分离器50中,从阳极排气流40中分离 CO_2 以形成纯 CO_2 流52和 H_2O 流54。举例来说,纯 CO_2 流52可作为食品级 CO_2 收集。

[0023] 现在将另外详细地提供用于在烃设施中捕获高纯度 CO_2 的方法的实施例的每个步骤。

[0024] 在一个或多个实施例中,制氢装置10为变压吸附(PSA)系统。参考图1,PSA系统包含多个容器110,其中在吸附床中发生对吸附剂材料的选择性气体吸附。吸附为气体组分的分压、操作温度以及气体组分和吸附剂材料的理化特性的函数。PSA系统基于与 H_2 气体的吸附剂的弱吸附粘合强度,将氢气与其它气体分离。与到PSA系统的进料流16中预期的分子(如 CO_2)和其它杂质(如 H_2 、 CH_4 、 H_2O 和 CO)相比,具有低极性的高挥发性组分(如 H_2)基本上为不可吸附的。吸附床中不同的极性和吸附产生离开PSA系统的高纯度 H_2 流12以及包含 CO_2 和杂质的分离的富 CO_2 流14。

[0025] PSA系统可包括多种变化形式。在至少一个实施例中,PSA包含用于选择性气体吸附的4至12个容器110。在另外的实施例中,PSA包含1至20个容器110、2至16个容器110、3至14个容器110或5至10个容器110。应理解,可基于到PSA系统的进料流16的流速、每个容器110的大小、到PSA系统的进料流16中的气体的相对浓度和其它参数来变化容器110的数量。

在各种实施例中,每个吸附床的吸附剂材料包含用于CO和N₂的氧化铝、硅胶、活性炭或分子筛。

[0026] PSA系统的操作产生高纯度H₂流12和分离的富CO₂流14。在各种实施例中,来自PSA系统的高纯度H₂流12包含至少95%的氢气、至少98%的氢气、至少99%的氢气、至少99.5%的氢气、至少99.9%的氢气或至少99.95%的氢气。在各种单独或同时实施例中,来自PSA系统的富CO₂流14包含25至75%的CO₂、25至55%的CO₂、35至55%的CO₂或45至55%的CO₂。富CO₂流14可另外包含H₂、CH₄、H₂O和CO中的一种或多种。

[0027] 在一个或多个实施例中,制氢装置10为Benfield系统。参考图2,Benfield系统包含吸收器210和汽提器220。CO₂在吸收器210处吸收,并且然后在汽提器220处汽提以分离到Benfield系统的进料流16中的CO₂和H₂。具体地说,将溶剂用作吸收剂,所述吸收剂在吸收器210中从转化的合成气中吸收CO₂,并且然后将溶剂传递到汽提器220,在所述汽提器220中将溶剂加热以释放CO₂。在至少一个实施例中,溶剂为碳酸钾。根据反应3,碳酸钾在高压下吸收CO₂以产生碳酸氢钾。

[0028] $K_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow 2KHCO_3$ (反应3)

[0029] 将碳酸氢钾传递到汽提器220,在所述汽提器220中在低压下加热碳酸氢钾以释放CO₂并且在与反应3相反的过程中再生碳酸钾。从吸收器210到汽提器220的碳酸氢钾的进料230和从汽提器到吸收器的碳酸钾的返回进料240可穿过热交换器250,以在进料230和返回进料240之间传递热量并且减少Benfield系统所需的外部能耗。

[0030] 在至少一个实施例中,碳酸钾可在根据反应1将甲烷和水转化为合成气的重整器的操作压力下根据反应3吸收CO₂。举例来说,碳酸钾可在大约700至1000°F (371至538°C)的入口温度和大约1400至1600°F (760至871°C)的出口温度下以275至350磅/平方英寸(psi)的压力吸收CO₂。在一个或多个实施例中,代替或除了碳酸钾之外,Benfield系统可利用碳酸钠。随后,将产生的碳酸氢盐溶液加热到大约200至250°F (93至121°C)和大约0.5至4psi的压力以释放CO₂并且将碳酸氢钾恢复为碳酸钾以返回至吸收器210用于与另外的CO₂反应。

[0031] 在一个或多个实施例中,Benfield系统可另外利用胺与碳酸钾的结合以加速碳酸钾对CO₂的吸收速率。

[0032] 在各种实施例中,氢气也可通过其它方法产生,如电化学纯化系统或多孔金属膜系统。

[0033] 在制氢装置10中产生的富CO₂流14可用于产生纯CO₂流52、H₂O流54并且发电。熔融碳酸盐燃料电池20的实施可利用来自制氢装置10的富CO₂流14和一部分高纯度氢气流12来将富CO₂流14从低质量转化为高质量。具体地说,富CO₂流14可通过在熔融碳酸盐燃料电池20中利用来处理,以产生基本上纯的CO₂流52。

[0034] 参考图3,熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)20包含阳极22、阴极24和熔融碳酸盐电解质26。由于MCFC 20的高操作温度,需要特别选择各种部件的材料,以承受燃料电池内存在的条件。

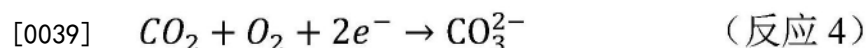
[0035] 在一个或多个实施例中,阳极22包含多孔镍(Ni)基合金。在各种实施例中,Ni可与铬(Cr)或铝(Al)合金化以形成Ni基合金。可以大约2至10重量百分比的范围将合金金属添加到Ni中。应理解,其它过渡金属合金(如镍合金)也适合用作MCFC 20中的阳极22,其选择取决于燃料成分。在一个或多个实施例中,阳极22可包含平均尺寸为大约0.1至10微米(μm)

的孔。在另外的实施例中，阳极22可包含平均尺寸为大约3至6 μm 的孔。阳极22还可包含大约45至70体积%的总孔隙率。

[0036] 在一个或多个实施例中，阴极24包含被转换为锂化的氧化镍的多孔Ni。锂化的氧化镍包含嵌入NiO晶体结构内的锂。在一个或多个实施例中，阴极24内的孔径在大约1至20 μm 的范围内。在另外的实施例中，阴极24内的孔径在大约7至15 μm 的范围内。阴极24还可包含大约60至70体积%的总孔隙率。当阴极24与熔融碳酸盐电解质26接触时，阴极24的NiO可因与 CO_2 反应而经历溶解。此溶解可导致Ni金属在电解质26中沉淀，这为不期望的，因为Ni金属为导电的，并且可导致MCFC 20短路。不希望受到理论的束缚，据信将MgO添加到NiO阴极24中可通过降低 Ni^{2+} 在阴极24中的溶解度和电解质26中沉淀的相应减少来限制此溶解。在另一实施例中，阴极24可包含 LiFeO_2 - LiCoO_2 -NiO合金，这几乎完全避免阴极24的Ni溶解的问题。

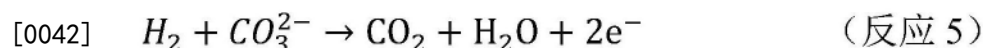
[0037] 在一个或多个实施例中，熔融碳酸盐电解质26包含熔融碳酸盐的液体电解质。在各种实施例中，熔融碳酸盐包含碳酸锂(Li)、碳酸钠(Na)、碳酸钾(K)或其组合。在一个或多个实施例中，熔融碳酸盐由如 LiAlO_2 的陶瓷基质支撑，以在阳极22和阴极24之间含有熔融碳酸盐电解质26的熔融碳酸盐。需要提高MCFC 20的操作温度以穿过熔融碳酸盐电解质26产生足够的氧离子导电率。在一个或多个实施例中，熔融碳酸盐电解质26包含大约50至62%的 Li_2CO_3 和38至50%的 K_2CO_3 。由于碳酸Li较高的离子导电率而使用较大分数的碳酸Li，但由于其较低的气体溶解度和氧的离子扩散率所述分数被限制为62%。在一个或多个实施例中，利用碳酸钠，其中熔融碳酸盐电解质包含大约50至62%的 Li_2CO_3 和38至50%的 Na_2CO_3 。

[0038] 在操作中，将富 CO_2 流14和 O_2 18引入到熔融碳酸盐燃料电池20的阴极24中。所得 CO_2 和 O_2 混合物在熔融碳酸盐燃料电池20的阴极24中转化为 CO_3^{2-} 离子物质。 CO_2 和 O_2 转化为 CO_3^{2-} 根据反应4完成。



[0040] 随后，由 CO_2 和 O_2 在熔融碳酸盐燃料电池20的阴极24中形成的碳酸盐离子物质(CO_3^{2-})穿过熔融碳酸盐电解质26朝向熔融碳酸盐燃料电池20的阳极22迁移。

[0041] 将来自制氢装置10的高纯度氢气流12引入到熔融碳酸盐燃料电池20的阳极22中。高纯度氢气流12被从阴极24穿过熔融碳酸盐电解质26并且进入阳极22的 CO_3^{2-} 氧化。碳酸盐离子物质与氢气根据反应5反应，以产生 CO_2 、水和电力。



[0043] 在各种实施例中，进料到熔融碳酸盐燃料电池20的阳极22的高纯度氢气流12可包含至多5%的非 H_2 组分。举例来说，除了 H_2 之外，高纯度氢气流12可包含水、未转化的烃、CO和 CO_2 中的一种或多种。由于在操作期间的碳沉积，高纯度氢气流12中的杂质可影响熔融碳酸盐燃料电池20的阳极22的效率。然而，通过利用耐受阳极材料可使降解降到最低。二氧化硫(SO_2)也可作为杂质存在于氢气流12中。来自 SO_2 的硫可与Ni或与阳极中的其它金属反应并且形成电化学惰性的NiS物质，从而导致MCFC降解。另外，其它惰性杂质(如Ar或 N_2)可与产生的 CO_2 一起离开阳极。

[0044] 将富 CO_2 流14和 O_2 18引入阴极24中产生碳酸盐和阴极排气流30。如先前所指示，产

生的碳酸盐穿过熔融碳酸盐电解质26,但是到阴极24的进料的其余成分和其它反应产物作为阴极排气流30穿过阴极出口32。在一个或多个实施例中,阴极排气流30包含甲烷(CH_4)、氢气(H_2)和水(H_2O)。在一些实施例中,阴极排气流30另外包含来自引入的富 CO_2 流14和 O_2 进料18的未反应的氧气(O_2)和二氧化碳(CO_2)。

[0045] O_2 18可以各种方式引入到熔融碳酸盐燃料电池20的阴极24中。在一个或多个实施例中,将纯的或基本上纯的 O_2 18直接引入阴极24或在进入阴极24之前引入富 CO_2 流14中。在一个或多个另外的实施例中,将 O_2 18作为空气流中的空气的构成组分引入到熔融碳酸盐燃料电池20的阴极24中。将空气直接引入阴极24或在进入阴极24之前引入富 CO_2 流14中提供氧气,因为空气通常包含大约20.95体积%的 O_2 。

[0046] 在一个或多个实施例中,MCFC中 CO_2 与 O_2 按摩尔计的比率为大约80至20。在各种实施例中, CO_2 占到阴极24的进料的50至80摩尔百分比并且 O_2 占到阴极24的进料的20至50摩尔百分比。 CO_2 通常以比 O_2 大的摩尔百分比存在,因为 CO_2 活化比 O_2 更困难。

[0047] 当高纯度氢气流12与从阴极24穿过熔融碳酸盐电解质26到阳极22的碳酸盐反应时,将高纯度氢气流12引入阳极22产生 CO_2 和 H_2O 。产生的 CO_2 和 H_2O 形成阳极排气流40,并且在阳极出口42处从阳极22排气。

[0048] 阳极排气流40被传递到一个或多个分离器50以形成纯 CO_2 流52和 H_2O 流54。分离器50从阳极排气流40中去除 H_2O ,留下纯 CO_2 。随后可收集纯 CO_2 流52,并且将其用于工业中,例如作为食品级 CO_2 的源。在一个或多个实施例中,分离器50使来自阳极排气流40的 H_2O 冷凝以形成 H_2O 流54和纯 CO_2 流52。

[0049] 在各种实施例中,从分离器50传递的纯 CO_2 流52包含至少90%、至少95%、至少99%、至少99.9%或至少99.95%的 CO_2 浓度。在一些实施例中,纯 CO_2 流52包含小于1%、小于0.5%、小于0.1%、小于0.01%或小于0.005%的烃浓度。类似地,在一些实施例中,纯 CO_2 流52包含小于1%、小于0.5%、小于0.1%、小于0.01%或小于0.005%的硫基成分(如 SO_2)浓度。

[0050] 在一个或多个实施例中,将来自分离器50的 H_2O 流54提供到蒸汽重整系统60以产生用于蒸汽重整系统60的蒸汽。由于 H_2O 流54在从阳极出口42通过之后包含高温,所以与来自市政水龙头或水库的新纯水相比, H_2O 流可被重整为蒸汽以用于蒸汽重整系统60中,从而降低能量需求。另外,利用来自熔融碳酸盐燃料电池20的阳极22的再循环 H_2O 降低设施内任何现有蒸汽装置的负荷和需求。在实施例中,蒸汽重整系统60从甲烷和 H_2O 的进料产生到制氢装置10的合成气进料16。

[0051] 在一些实施例中,用于在烃设施中捕获高纯度 CO_2 的方法可另外包括在引入到蒸汽重整系统60之前增压来自分离器50的 H_2O 流54的压力。增压单元70在引入到蒸汽重整系统60之前增加来自阳极出口42的再循环 H_2O 的压力。因为蒸汽重整器系统60的入口压力通常升高到高于大气压,所以压力被增压。在熔融碳酸盐燃料电池20的阳极22中产生的 H_2O 流54基本上处于大气压下,并且从分离器50捕获的 H_2O 也基本上处于大气压下。在各种实施例中,增压单元70在引入到蒸汽重整器系统60之前将加热成蒸气作为蒸汽的再循环 H_2O 54的压力增加到至少550psi、至少600psi、至少700psi或至少800psi。

[0052] 在一个或多个实施例中,用于在烃设施中捕获高纯度 CO_2 的方法可另外包括将阴极排气流30提供到蒸汽重整系统60来为蒸汽重整系统60中的燃烧器提供燃料。阴极排气流

30包含残余烃,其可作为燃料在蒸汽重整系统60的燃烧器中燃烧。阴极排气流30在蒸汽重整系统60的燃烧器中燃烧时产生热量,所述热量可用于加热蒸汽重整系统60并且维持蒸汽重整系统60的高温。举例来说,阴极排气流30中的残余甲烷或氢气可各自燃烧,导致减少来自外部燃料源的燃料需求,以及从捕获高纯度CO₂的整个过程中减少废产物。

[0053] 在一个或多个实施例中,富CO₂流14的成分在熔融碳酸盐燃料电池20的阴极24中被氧化。举例来说,CH₄、H₂、CO或其组合可在阴极24中被O₂ 18氧化。富CO₂流14的成分的氧化产生热量以将熔融碳酸盐燃料电池20的温度升高并且维持在熔融碳酸盐燃料电池操作温度。在一个或多个实施例中,熔融碳酸盐燃料电池操作温度在600℃至700℃的范围内。

[0054] 在实施例中,辅助燃料可用于将熔融碳酸盐燃料电池20加热到熔融碳酸盐燃料电池操作温度。在一个实施例中,辅助燃料可用于为外部燃烧器提供动力以在熔融碳酸盐燃料电池20中产生热量。在另一实施例中,辅助燃料可被提供到阴极24中,用于在阴极24中用O₂ 18氧化以产生热量。辅助燃料可为多种烃中的任一种,包括H₂、CH₄、CO或其组合。

[0055] 算术实例

[0056] 用于在烃设施中捕获高纯度CO₂的方法减少来自烃设施的CO₂排放以及产生电力。假定作为变压吸附系统操作的制氢装置10能够处理100,000立方米/小时(米³/小时)的气体混合物。假定气体混合物的组成按体积计为72.5%的H₂、20%的CO₂、0.6%的CO、5.5%的CH₄和1.4%的H₂O。出于本实例的目的,据信变压吸附系统将以99.9%的纯度回收进料到系统的90%的H₂。在与空气混合之后,气体混合物进料的其余成分将被吹扫到进料到熔融碳酸盐燃料电池阴极24的底部产物中。在此假设情况下,为了证明所公开方法的实用性,基于在熔融碳酸盐燃料电池20中作为纯CO₂流52的捕获和回收,预计将减少129,000吨/年的CO₂排放量。另外,预计熔融碳酸盐燃料电池20将从操作产生20兆瓦(MW)的功率。产生的功率相当于节省大约 2.45×10^9 标准立方英尺/年(SCFY)的燃料,如天然气。在熔融碳酸盐燃料电池20的操作中产生的蒸汽还将提供大约 134×10^3 吨/年的蒸汽节省,而不需要另外产生。据估计,这类燃料和蒸汽产生的节省相当于大约2,000,000美元(USD)/年。

[0057] 现在应理解,描述用于在烃设施中捕获高纯度CO₂的方法和相关系统的各个方面,并且这类方面可与各种其它方面结合使用。

[0058] 在第一方面,本公开提供一种用于在烃设施中捕获高纯度CO₂的方法。所述方法包含操作制氢装置以产生高纯度氢气流和CO₂浓度高于30%的富CO₂流;将所述高纯度氢气流引入到熔融碳酸盐燃料电池的阳极中;将所述富CO₂流和O₂引入到所述熔融碳酸盐燃料电池的阴极中;使CO₂与O₂在所述熔融碳酸盐燃料电池的所述阴极内反应,以产生碳酸盐和来自所述熔融碳酸盐燃料电池的阴极出口的阴极排气流;使来自所述熔融碳酸盐燃料电池的所述阴极的碳酸盐与H₂在所述熔融碳酸盐燃料电池的所述阳极内反应,以产生电力和来自所述熔融碳酸盐燃料电池的阳极出口的阳极排气流,所述阳极排气流包含CO₂和H₂O;和在一个或多个分离器中分离所述阳极排气流中的所述CO₂,以形成纯CO₂流和H₂O流,所述纯CO₂流按摩尔计的纯度为80%至100%;和收集所述纯CO₂流。

[0059] 在第二方面,本公开提供根据第一方面所述的方法,其中所述方法另外包含将来自所述分离器的所述H₂O流提供到蒸汽重整系统以产生用于所述蒸汽重整系统的蒸汽。

[0060] 在第三方面,本公开提供根据第二方面所述的方法,其中所述方法另外包含在引入到所述蒸汽重整系统之前增压来自所述分离器的所述H₂O流的压力。

[0061] 在第四方面,本公开提供根据第一至第三方面中任一项所述的方法,其中将所述 H_2O 流的所述压力增加到至少550psi。

[0062] 在第五方面,本公开提供根据第一至第四方面中任一项所述的方法,其中所述方法另外包含将所述阴极排气流提供到所述蒸汽重整系统,以使用所述阴极排气流中的残余烃来为所述蒸汽重整系统中的燃烧器提供燃料。

[0063] 在第六方面,本公开提供根据第一至第五方面中任一项所述的方法,其中所述制氢装置为变压吸附系统。

[0064] 在第七方面,本公开提供根据第一至第五方面中任一项所述的方法,其中所述制氢装置为Benfield系统。

[0065] 在第八方面,本公开提供根据第一至第七方面中任一项所述的方法,其中所述蒸汽重整系统由甲烷和 H_2O 产生合成气作为进入所述制氢装置的进料流。

[0066] 在第九方面,本公开提供根据第一至第八方面中任一项所述的方法,其中所述分离器使来自所述阳极排气流的所述 H_2O 冷凝以形成所述纯 CO_2 流和所述 H_2O 流。

[0067] 在第十方面,本公开提供根据第一至第九方面中任一项所述的方法,其中所述富 CO_2 流中的 CH_4 、 H_2 、CO或其组合在所述熔融碳酸盐燃料电池的所述阴极中被氧化以产生热量,以将所述熔融碳酸盐燃料电池的温度升高到熔融碳酸盐燃料电池操作温度。

[0068] 在第十一方面,本公开提供根据第十方面所述的方法,其中所述熔融碳酸盐燃料电池操作温度在 600°C 至 700°C 的范围内。

[0069] 在第十二方面,本公开提供根据第一至第十一方面中任一项所述的方法,其中引入到所述熔融碳酸盐燃料电池的所述阴极中的所述 O_2 以空气流提供。

[0070] 在第十三方面,本公开提供一种用于在烃设施中捕获高纯度 CO_2 的系统。所述系统包含:制氢装置,所述制氢装置在高纯度氢气流出口处产生高纯度氢气流,并且在富 CO_2 流出口处产生 CO_2 浓度高于30%的富 CO_2 流;熔融碳酸盐燃料电池,所述熔融碳酸盐燃料电池包含阳极、阴极和熔融碳酸盐电解质;和分离器。所述高纯度氢气流出口可操作地连接到熔融碳酸盐燃料电池的所述阳极。所述富 CO_2 流出口可操作地连接到所述熔融碳酸盐燃料电池的所述阴极。 O_2 源流可操作地连接到所述熔融碳酸盐燃料电池的所述阴极。所述熔融碳酸盐燃料电池被配置成用于使来自所述制氢装置的 CO_2 与来自所述 O_2 源流的 O_2 在所述熔融碳酸盐燃料电池的所述阴极内反应,以产生碳酸盐和来自所述熔融碳酸盐燃料电池的阴极出口的阴极排气流。所述熔融碳酸盐燃料电池被配置成用于使来自所述熔融碳酸盐燃料电池的所述阴极的所述碳酸盐与来自所述制氢计划的 H_2 在所述熔融碳酸盐燃料电池的所述阳极内反应,以产生电力和来自所述熔融碳酸盐燃料电池的阳极出口的阳极排气流,所述阳极排气流包含 CO_2 和 H_2O 。最后,所述分离器包含可操作地连接到所述熔融碳酸盐燃料电池的所述阳极出口的分离器入口、纯 CO_2 出口和水出口,所述分离器被配置成将所述阳极排气流分离以形成纯 CO_2 流和 H_2O 流,所述纯 CO_2 流按摩尔计的纯度为80%至100%。

[0071] 在第十四方面,本公开提供根据第十三方面所述的系统,其中所述系统另外包含可操作地连接到所述分离器的所述水出口的蒸汽重整系统,所述蒸汽重整系统被配置成将来自所述分离器的所述 H_2O 流提供到所述蒸汽重整系统,以提供到用于所述蒸汽重整系统的发生器流。

[0072] 在第十五方面,本公开提供根据第十四方面所述的系统,其中所述系统另外包含

增压单元,所述增压单元被配置成在引入到所述蒸汽重整系统之前升高来自所述分离器的所述 H_2O 流的压力。

[0073] 在第十六方面,本公开提供根据第十五方面所述的系统,其中所述增压单元在引入到所述蒸汽重整系统之前将所述 H_2O 流的所述压力增加到至少550psi。

[0074] 在第十七方面,本公开提供根据第十四至第十六方面中任一项所述的系统,其中所述蒸汽重整系统另外可操作地连接到所述熔融碳酸盐燃料电池的所述阴极出口,并且被配置成将所述阴极排气流提供到所述蒸汽重整系统,以使用所述阴极排气流中的残余烃来为所述蒸汽重整系统中的燃烧器提供燃料。

[0075] 在第十八方面,本公开提供根据第十四至第十七方面中任一项所述的系统,其中所述蒸汽重整系统可操作地连接到所述制氢装置,以由甲烷和 H_2O 产生合成气作为进入所述制氢装置的进料流。

[0076] 在第十九方面,本公开提供根据第十四至第十八方面中任一项所述的系统,其中所述制氢装置为变压吸附系统。

[0077] 在第二十方面,本公开提供根据第十四至第十八方面中任一项所述的系统,其中所述制氢装置为Benfield系统。

[0078] 对于本领域技术人员来说显而易见的是,可在不脱离所要求保护主题的精神和范围的情况下对本文所述的实施例进行各种修改和变化。因此,本说明书旨在覆盖本文所述的各种实施例的修改和变化,条件是这类修改和变化落入所附权利要求书和其等同物的范围内。

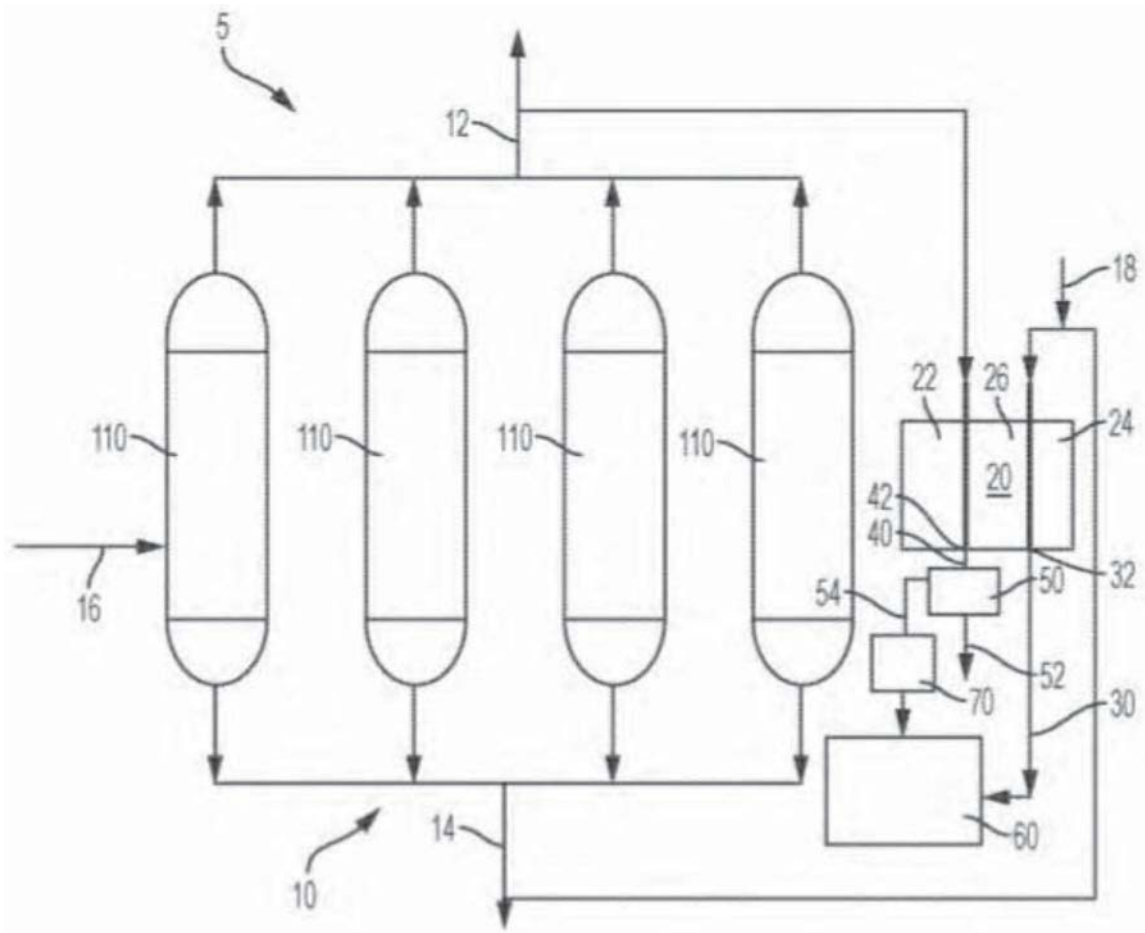


图1

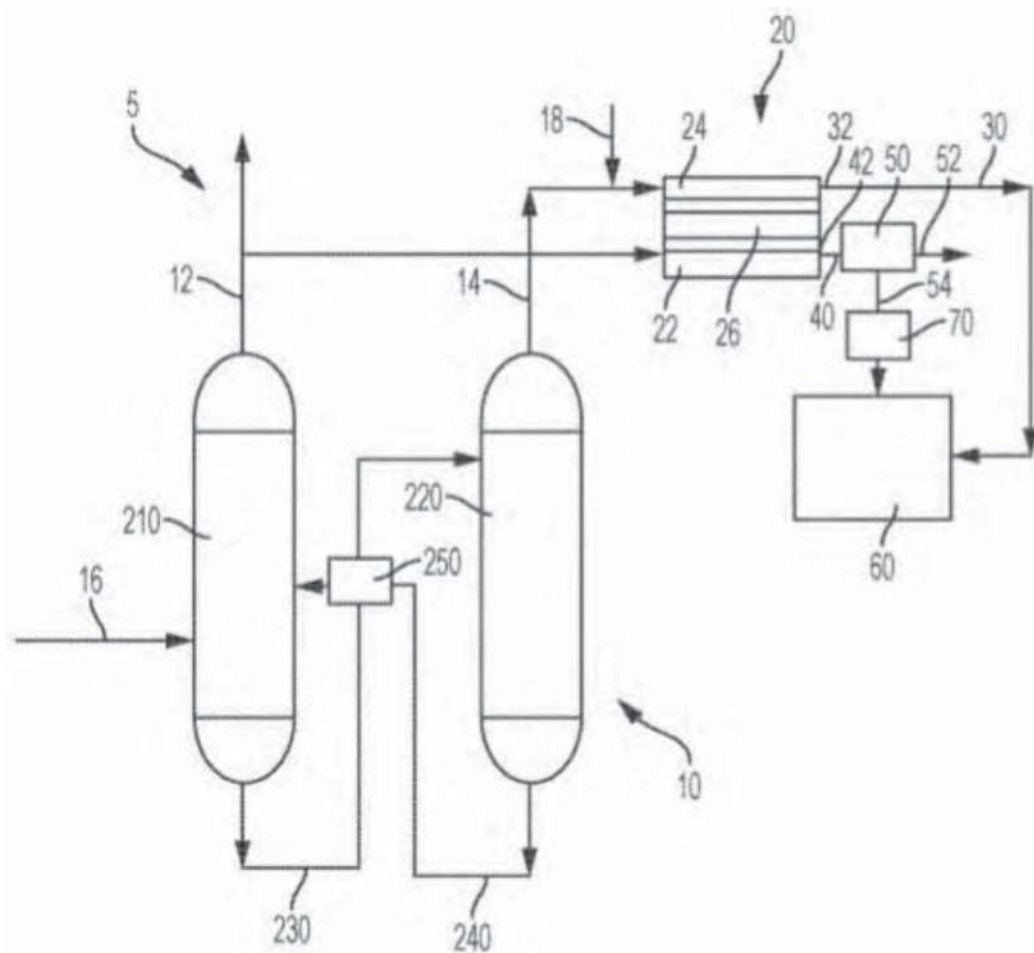


图2

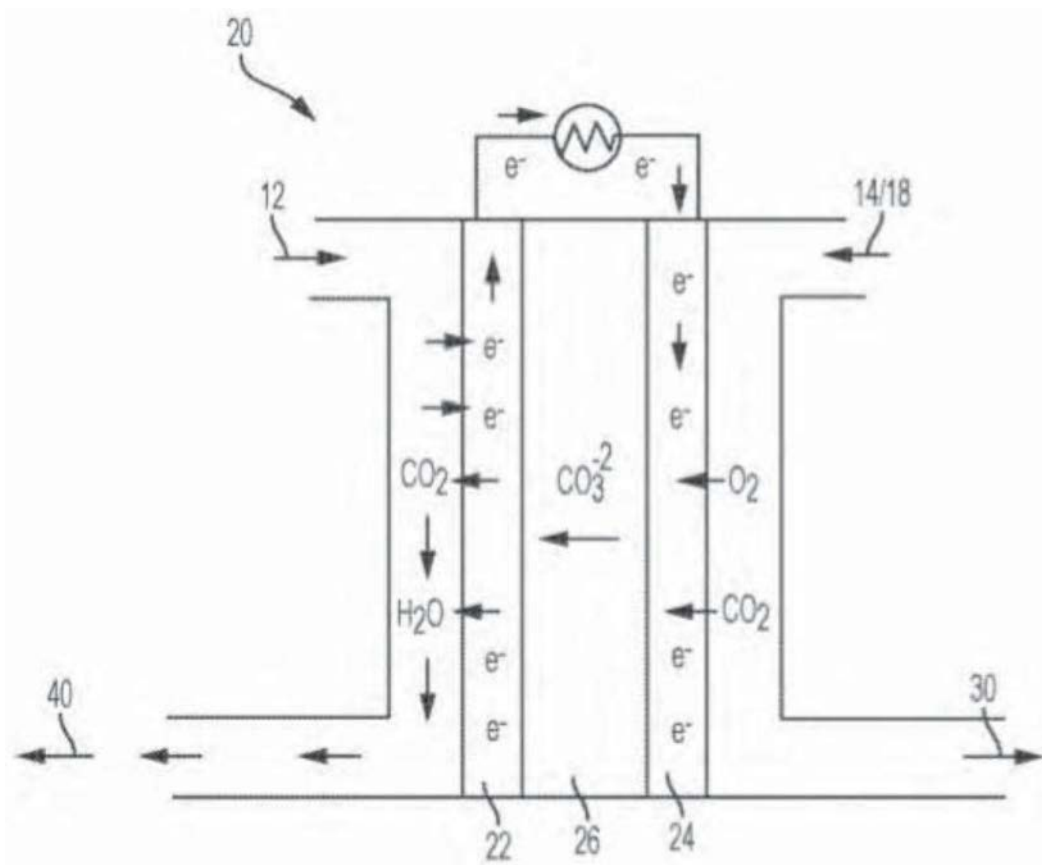


图3