



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104168978 B

(45)授权公告日 2017.06.13

(21)申请号 201380013274.8

(22)申请日 2013.01.11

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104168978 A

(43)申请公布日 2014.11.26

(30)优先权数据
12159286.9 2012.03.13 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.09.09

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2013/050453 2013.01.11

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/135398 EN 2013.09.19

(73)专利权人 卡萨莱股份有限公司
地址 瑞士卢加诺

(72)发明人 埃尔曼诺·菲利皮

(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

代理人 巩克栋 杨生平

(51)Int.Cl.
B01D 53/04(2006.01)

(56)对比文件
US 4696681 A, 1987.09.29,
GB 1071453 A, 1967.06.07,
US 3568406 A, 1971.03.09,
US 4405343 A, 1983.09.20,
US 5520894 A, 1996.05.28,
CN 102112205 A, 2011.06.29,
US 5658369 A, 1997.08.19,
CN 1198358 A, 1998.11.11,

审查员 曹发

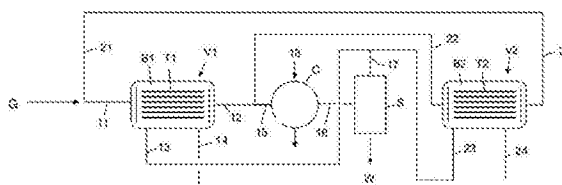
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

用于从气流中去除二氧化碳的工艺

(57)摘要

一种用于从工业废气(G)中去除二氧化碳的工艺和设备,使用固体吸附剂和变温吸附,其中所述二氧化碳在第一固体吸附剂床(B1)或第二固体吸附剂床(B2)任一中从工业废气中去除,而另一床通过来料热工业废气提供的热再生;所述床包含于具有热交换管或板(T1,T2)的容器(V1,V2)中,以使CO₂的去除通过所述工业废气与壳侧内所述床的接触而发生,且所述床的再生通过所述热工业废气在管内的流动而发生。



1. 一种用于从工业废气(G)中去除二氧化碳的工艺,使用固体吸附剂和变温吸附,其特征在于:

-从所述工业废气中去除二氧化碳交替发生在至少一个所述固体吸附剂的第一床(B1)和所述固体吸附剂的第二床(B2)中,当含在所述来料工业废气(G)中的二氧化碳在所述第二床中被吸附时所述第一床进行再生,且反之亦然,以使所述第一床和所述第二床的吸附剂材料交替负载二氧化碳,

和在于:

-所述来料工业废气(G)通过与所述第一床或所述第二床任一负载有CO₂的吸附剂间接热交换被冷却,从而加热和再生所述负载有CO₂的吸附剂,

-当所述气体与另一床的吸附剂接触时,CO₂接着从所述被冷却的工业废气中去除,

其中当通过与所述工业废气间接热交换进行加热和再生时,所述负载有CO₂的吸附剂床被保持在一个封闭的环境中,以使所述负载有CO₂的吸附剂的加热发生在一个恒定容积中,且当所述二氧化碳从所述吸附剂中释放时,所述封闭环境内的压力增加。

2. 根据权利要求1所述的工艺,其中当吸附剂释放的CO₂离开所述封闭环境时,保持所述加热吸附剂的步骤,以保持当压力减少时所述环境的温度基本恒定。

3. 根据权利要求1所述的工艺,其中吸附CO₂的床被间接冷却以去除吸附热,增加被吸附的CO₂的量。

4. 根据权利要求1所述的工艺,其中通过将工业废气(G)通入埋设在所述床内的热交换体(T1、T2)内而实施工业废气和负载有CO₂的吸附剂床之间的所述间接热交换,所述床包含于容器(V1、V2)的壳侧内。

5. 根据权利要求4所述的工艺,所述热交换体为管(T1、T2)或中空板。

6. 根据权利要求1所述的工艺,其特征在于,所述工业废气在由于与负载有CO₂的吸附剂的所述间接热交换而第一次冷却后进行第二次冷却过程,且在所述工业废气与吸附剂床接触用于去除CO₂之前除去任何冷凝水。

7. 根据权利要求1所述的工艺,其特征在于,在所述第一床或第二床分别再生完成后,所述床通过与冷却介质间接热交换被冷却。

8. 根据权利要求7所述的工艺,所述冷却介质为脱二氧化碳的工业废气流。

9. 根据权利要求1所述的工艺,所述来料工业废气具有至少80°C的温度。

10. 根据权利要求9所述的工艺,所述来料工业废气具有在100-300°C的范围内的温度。

11. 根据权利要求10所述的工艺,其中100-300°C的来料工业废气在加热和再生所述第一或第二床的负载有CO₂的吸附剂时被冷却至60-80°C;然后所述气体通过与合适的冷却介质热交换被进一步冷却至30-40°C,且所述进一步冷却的气体与另一床未负载的吸附剂接触。

12. 根据权利要求11所述的工艺,其中所述冷却介质是冷却水或冷却空气。

13. 根据权利要求1所述的工艺,其中所述未负载的吸附剂对二氧化碳的吸附发生在1bar绝对的环境压力下。

14. 根据权利要求1所述的工艺,所述工业废气为来自碳氢化合物重整或部分氧化的气体,用作甲醇或氨合成的补充气体。

用于从气流中去除二氧化碳的工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于从工业废气例如转化炉的烟气或化石燃料厂的烟囱排放气中去除二氧化碳的工艺。本发明涉及一种基于在固体吸附剂上变温吸附二氧化碳的工艺。

背景技术

[0002] 从燃烧过程或其他氧化过程的烟气中去除二氧化碳对于环境问题和/或使用二氧化碳作为另一个工业过程的原料是理想的。在氨和甲醇合成领域中,甲烷或其它轻烃如天然气、LPG(液化石油气)、石脑油等的重整是氨或甲烷补充合成气的常见来源,且需要去除包含在所述重整过程的烟气中的至少部分二氧化碳。

[0003] 所谓的“湿法”工艺包括用CO₂-选择性溶液来洗涤工业废气。然而这具有洗涤液降解的缺点,例如,由于氧化或与硫和氮氧化物反应生成盐或有害化合物。所述洗涤液需要更换,因而涉及费用和/或需要维护以去除盐或有害化合物。

[0004] 另一个已知的工艺利用固体吸附剂且根据变压吸附(PSA)或变温吸附(TSA)的原理进行操作。通过PSA体系中压力的改变和TSA体系中温度的改变来控制CO₂的捕获和随后的释放。更详细地,可由所述吸附剂保存的CO₂的量是压力或温度的函数。因此,被捕获的CO₂可在后期通过压力或温度的适当改变而去除。从固体吸附剂中去除被吸附物(如CO₂)被称作吸附剂的再生。在TSA体系中,吸附通常发生在较低的温度下而再生发生在较高的温度下。这意味着TSA体系中的吸附材料需要热源用于再生且通常再生后必须被冷却。

[0005] EP-A-1249264公开了一种用于从废气中回收二氧化碳的工艺,包括以下步骤:使废气流渗入半渗透性材料如TSA分子筛或活性炭,用此方法吸附废气中至少相关部分的二氧化碳,且得到具有低二氧化碳含量的渗透气流,和从所述半渗透性材料中脱附二氧化碳,从而得到含有高浓度二氧化碳的气流。

[0006] 本发明旨在改进用TSA吸附去除二氧化碳的已知技术。特别地,所述TSA工艺需要加热和冷却固体吸附剂的交替阶段来分别实施吸附和再生(脱附)。这可通过直接热交换或间接热交换来进行。

[0007] 直接热交换包括使所述固体吸附剂直接接触加热介质或冷却介质。直接加热具有所述加热介质为脱附二氧化碳提供载体的优势,但同样的加热介质稀释所述二氧化碳。因此需要一个附加体系从加热介质中去除CO₂,特别是如果要求纯或基本纯的CO₂。

[0008] 间接热交换包括所述固体催化剂与加热/冷却介质不接触且通过换热表面保持分离,例如所述加热/冷却介质在埋设于所述吸附剂床的管束内流动。此方法不稀释CO₂但缺点在于,在所述加热阶段,它并不提供将CO₂从所述床中清除的载体。在某些情况下,为了去除脱附的二氧化碳,一个附加的吹扫流通过所述床,但这导致与所述直接加热过程相同的缺点。

发明内容

[0009] 本发明提供了一种用于从工业废气中去除二氧化碳的工艺,且使用固体吸附剂和

变温吸附,借助于至少两个固体吸附剂床或床组。所述工艺交替使用两种操作模式。在第一个模式中,所述第一床通过与所述来料工业废气间接热交换再生,和然后所述CO₂在所述(先前再生的)第二床内被捕获。一旦所述第二床被CO₂所饱和,所述工艺切换到第二模式,此时通过与所述来料热工业废气间接热交换再生所述第二床,和然后在所述第一床内捕获二氧化碳。所述吸附CO₂的床可在所述吸附阶段连续冷却,以除去吸附热,增加被吸附的CO₂的量。

[0010] 更详细地,本发明公开了一种工艺,其中:

[0011] -从所述工业废气中去除二氧化碳交替发生在至少一个所述固体吸附剂的第一床和至少所述固体吸附剂的第二床,当包含在所述来料工业废气中的二氧化碳在所述第二床内被吸附时所述第一床进行再生,且反之亦然,以使第一床和第二床的吸附剂交替负载二氧化碳,

[0012] -所述来料工业废气通过与第一床或第二床任一的负载有CO₂的吸附剂材料间接热交换被冷却,从而加热和再生所述负载有CO₂的吸附剂,和

[0013] -当所述工业废气与另一床的吸附剂材料接触时,然后将二氧化碳从工业废气中去除。

[0014] 在一个特别优选的实施方案中,所述负载有CO₂的吸附剂的床在所述再生步骤保持在一个封闭的环境中。因此,负载有CO₂的吸附剂的加热发生在一个封闭容积中(等容条件),这意味着当二氧化碳被逐步释放时,所述封闭容积中的压力增加。这个优选的实施方案具有显著的优势:在压力下可使所述二氧化碳或含二氧化碳的气体可用,且此压力有助于疏散所述二氧化碳而不需要载体或压缩机。

[0015] 更优选地,当吸附剂释放的二氧化碳离开所述封闭环境时,保持所述吸附剂的加热,以保持当压力减少时所述封闭环境的温度基本恒定。

[0016] 根据优选的实施方案,所述吸附剂床被安置在各自容器的壳侧。容器的壳侧可通过关闭与外界的相关连接件(如阀门)形成所述封闭环境。更优选地,每个容器包括热交换体如埋设在所述床中的管或板。所述热交换体限定与外部吸附剂床分开的路径。通过将所述气体供应至热交换体如管或中空板的内部而实施工业废气和负载有CO₂的吸附剂之间的间接热交换。

[0017] 当在床的再生过程时,关闭所述壳侧的任一连接件,由此所述壳侧限定一个封闭容积且释放的二氧化碳在压力下积累。一旦再生完成,可打开排出管线且压力下的二氧化碳离开所述床的壳侧,而在管或板侧的热工业废气继续流动以维持当压力下降时所述吸附剂的温度。因此,当被释放的CO₂从容器的壳侧去除时,吸附剂的加热被保持,以当由于CO₂离开容器压力下降时,保持壳侧内温度的稳定。

[0018] 可选地,在与负载有CO₂的吸附剂所述间接热交换后,且在与用于CO₂去除的预先再生的吸附剂接触之前,所述工业废气进行第二次冷却过程。此第二次和附加的冷却可利用冷却水或空气实施且通常用于冷却所述工业废气至适合CO₂去除的环境温度或略高于环境温度。优选所述温度低于50℃且更优选20-40℃。在此第二冷却中,冷凝水也可被去除。

[0019] 一旦床再生,所述床处在高温下,例如200℃,且在它可接受含CO₂工业废气之前优选被冷却。此再生床的冷却可通过在前述热交换体中供应冷却介质来完成。甚至更优选地,所述冷却介质为借助于在另一个床中去除CO₂所预先得到的脱二氧化碳气体流。在二氧化

碳吸附中,可间接冷却所述吸附床以除去吸附热。

[0020] 应当明白,床或容器的任何引用可同样适用于床或容器的一个组或阵列,例如并行(in parallel)。术语负载有CO₂的吸附剂用来表示所述吸附剂,其已捕获一些CO₂或被CO₂所饱和。术语脱二氧化碳气体表示CO₂捕获后的工业废气和具有比来料气低的CO₂含量。在一些实施方案中并根据二氧化碳去除的程度,所述脱二氧化碳气体基本为不含CO₂气体。

[0021] 所述来料工业废气通常为热气体且可能来自燃烧或氧化过程,包括转化炉的烟气、熔炉的废气、发电厂的烟气等。通常可用于本发明中CO₂去除工艺的气流温度为至少80℃且优选在100-300℃范围内,更优选150-250℃。高温废气或烟气通常在前面步骤如热回收、过滤、污染物去除等中冷却。本说明书中的术语工业废气可指为去除二氧化碳而被处理的燃烧气体。所述工业废气可为例如来自氨或甲醇生产工厂中一段转化炉烟囱的烟道气。

[0022] 本发明的目的还在于一种用于实施所述工艺的设备。所述设备优选包括至少一个用于二氧化碳去除的第一容器,包含第一固体吸附剂材料床和埋设于所述第一床的第一热交换体,至少一个用于二氧化碳去除的第二容器,包含第二固体吸附剂材料床和埋设于所述第二床的第二热交换体。所述热交换体限定热交换介质的内部路径,且每一个所述容器具有壳侧和热交换体侧,以使在壳侧流动的介质与吸附剂材料直接接触,且在热交换体侧的介质与吸附剂材料分离。所述设备还包括用于含二氧化碳工业废气的来料流选择性导向的装置,为下列两者中任一:

[0023] -根据第一路径,其中所述来料工业废气首先通入所述第一容器的热交换侧,用于再生所述第一容器内的吸附剂材料,并然后通入所述第二容器的壳侧,用于进行二氧化碳的去除,

[0024] -或根据第二路径,其中所述来料工业废气首先通入所述第二容器的热交换侧,用于再生所述第二容器内的吸附剂材料,并然后通入所述第一容器的壳侧,用于进行二氧化碳的去除。

[0025] 本发明的主要优势为所述工艺可连续运行,因为第一床或第一床组的再生可与工业废气中的CO₂在第二床或第二床组中被捕获同时发生。另一个优势是热的有效利用:所述来料热工业废气是用于饱和床再生的热源,同时在一些实施方案中,离开所述吸附工艺的脱二氧化碳气体可用于冷却再生后的床,并从而回收所述床的部分热。又一个优势,如上所述,为被释放的CO₂在一定的压力下可供使用且可在没有载体如蒸汽或吹扫气体时被排出。此外,CO₂没有被稀释且以高纯度供使用,其为每当CO₂被进一步使用时的一个显著优势。

[0026] 本发明的优势将借助下面优选且非限制的实施方案的描述来说明。

附图说明

[0027] 图1为根据本发明优选实施方案CO₂去除部分的框图。

[0028] 图2和3示出了图1中设备的操作模式。

具体实施方式

[0029] 参照图1,CO₂去除部分的主要部件为第一容器V1、第二容器V2、冷却器C和分离器S。容器V1和V2包括适合于用TSA工艺从气相中去除CO₂的吸附剂材料床B1和B2。每个容器V1和V2还包括埋设在所述吸附剂床内的热交换管束V1、V2。

[0030] 因此,所述容器V1和V2具有管侧(管内部)和壳侧(容器内且管外)。所述壳侧包括吸附剂床,且管侧限定了加热或冷却介质的路径。所述壳侧和管侧在所述容器内部没有连通。

[0031] 管线11、12与所述容器V1的管侧连通(也就是与管T1内部连通),而管线13、14与所述壳侧连通。按类似的方式,管线21、22与所述容器V2的管侧连通,即与管T2内部连通,且管线23、24与容器V2的所述壳侧连通。

[0032] 含CO₂的热工业废气用G来表示。所述来料气体G可通过管线11引导至所述第一容器V1的管侧内,或通过管线21引导至所述第二容器V2的管侧内。在管T1或T2中流动的工业废气提供用于各自吸附剂床B1或B2再生的热。再生遵循TSA原理,因为床中吸附的CO₂的量取决于温度。同时所述工业废气被冷却,如从150-200℃的典型入口温度冷却至60-80℃的中间温度。

[0033] 离开容器V1(或V2)的管的工业废气的温度在所述冷却器C和主要包括水的冷凝液中进一步降低,W可在所述分离器S中分离。在周围环境温度下,离开分离器S顶端的工业废气进入另一个容器V2(或,分别地,V1)的壳侧,在那里其与吸附剂床接触以去除CO₂。

[0034] 换句话说,所述CO₂在一个床内从工业废气中去除,而另一个床正在用相同的工业废气提供的热再生。因此所述CO₂去除部分具有两个操作模式。所述来料气体G可被导入管线11或管线21,其意味着导入容器V1或V2的管侧。因此,在通过一个或另一个管束后,所述工业废气可通过管线12或通过管线22到达所述冷却器C的输入管线15。通过管线17离开分离器S顶部的工业废气可被导入管线13或23,从而导入V1或V2的壳侧。一些阀门(未示出)控制所述流体的选择方向。

[0035] 图2和3阐明了相关的两种操作模式,其中粗线显示处理过程中气体G的路径。

[0036] 在图2中,容器V1的吸附剂床B1已被CO₂饱和且容器V2的吸附剂床B2已准备捕获CO₂,例如已在先前步骤中再生。因此,所述来料工业废气G通过管线11导入管束T1,以再生所述床B1。所述间接热交换具有加热所述床用于再生和冷却工业废气G至较低的温度用于与所述床B2接触的双重优势。

[0037] 只要所述热工业废气穿过管T1,B1床将释放二氧化碳。在这个阶段,关闭任何与容器V1的壳侧相连的件,如管线13和14。因此,CO₂在一个封闭容积内释放且容器V1内的压力增加。一旦床B1的再生完成,在某一压力下(例如1.5bars,如果开始压力为1bar),V1壳侧内的富CO₂气体可供使用。所述富CO₂气体可包含被释放的二氧化碳加上一些来自先前CO₂捕获步骤的残留气体。所述压力是用于从所述容器中回收的驱动力;可打开管线14以轻易排出所述富CO₂气体用于进一步的使用,所述工业废气继续在管侧流动直至壳侧的压力被完全释放,以维持壳侧的温度,否则在处理侧温度将与压力一起降低,导致至少一些CO₂将被吸附剂重新吸附。

[0038] 仍具有CO₂全部含量的工业废气G通过管线12离开容器V1的管并经过所述冷却器C进行进一步冷却,优选至环境温度或接近环境温度(例如30-40℃)。线18表示冷却介质如空气或水,其不与工业废气接触。在通过分离器S(管线16)后,所述冷工艺废气立刻通过管线23进入容器V2壳侧。在这里,所述工业废气与床B2接触,CO₂被吸附且在管线24处得到脱二氧化碳气体。

[0039] 在管线24处的所述脱二氧化碳气体可用来冷却先前再生的床B1。实际上,所述床

在再生后具有高温(如200℃);用所述脱二氧化碳气体作为冷却介质是有益的,因为它避免了外部冷却方法如空气或水的需要。当然,脱二氧化碳气体的温度也将增加;在某些情况下,所述脱二氧化碳气体在某一温度的可用性可作为一个附加的优势,例如如果所述气体被引入进一步的使用。

[0040] 一旦所述第一床B1再生和/或第二床B2饱和,所述CO₂去除部分切换至图3的模式。在该模式中,所述来料气体G通过管线12被引导至管T2内,即容器V2的管侧,并通过管线22离开所述管。然后所述冷却的气体经过冷却器C和分离器S,并通过管线13进入容器V1的壳侧用于接触床B1且去除CO₂。所述脱二氧化碳的气体此时在管线14处出来,而CO₂借助于管线24将成为可回收的。

[0041] 应当理解,所述图示出了一个容器V1和一个容器V2,但具有多个并行的(in parallel)容器的等价实施方案也是合理的。另外,管束T1和T2可被安放在所述容器内部的热交换板或其他热交换体代替,只要它们限定一个用于将加热或冷却介质与壳侧隔离的路径。

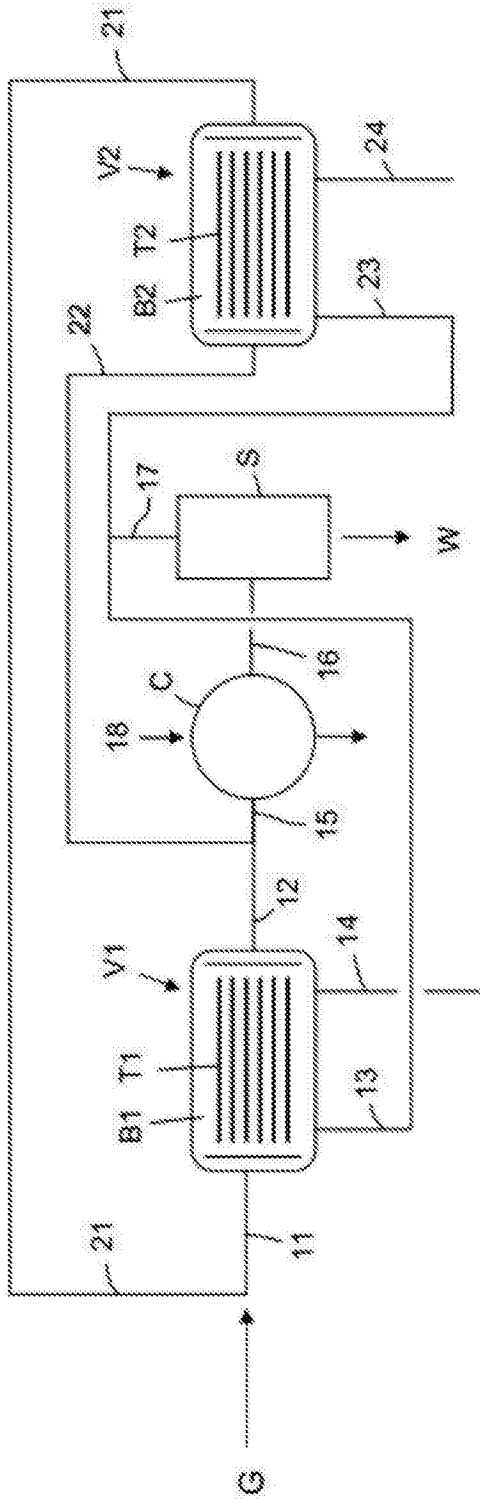


图1

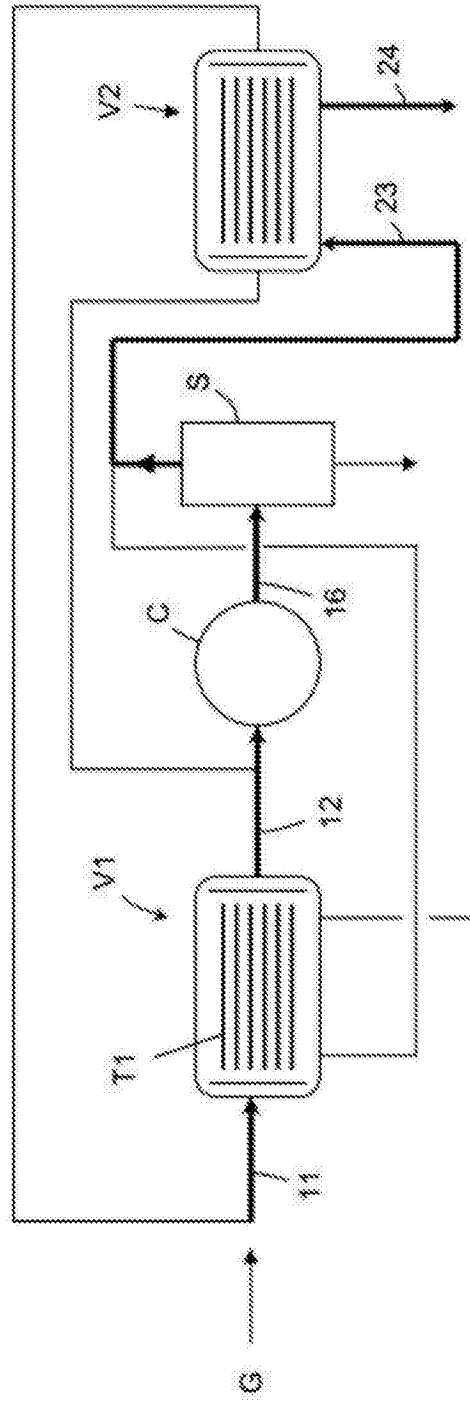


图2

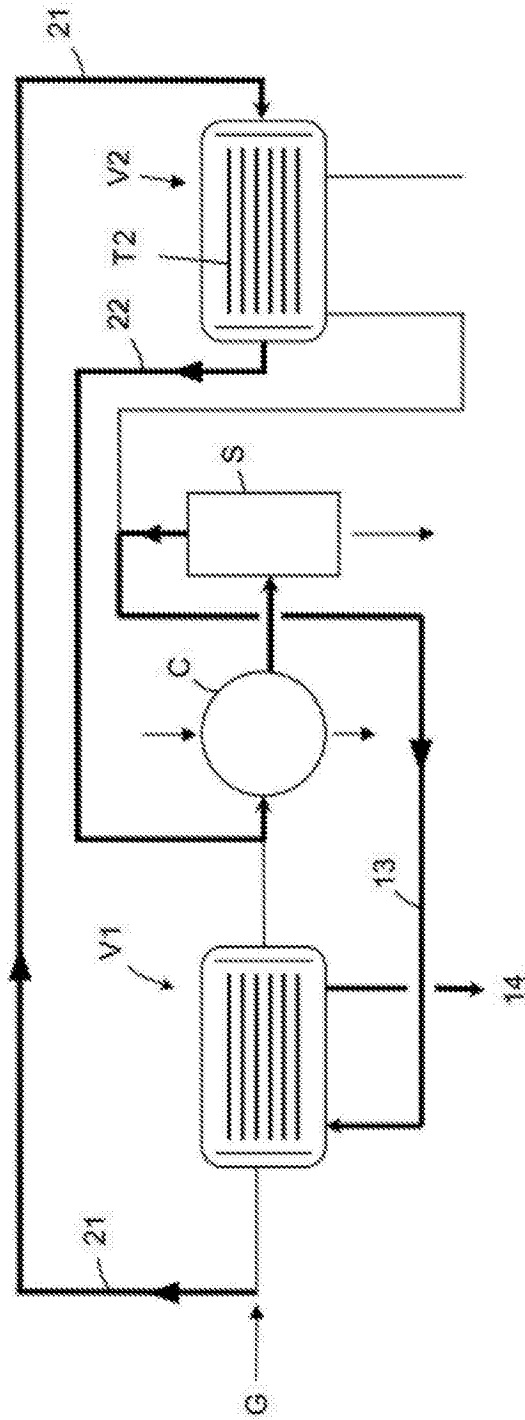


图3