



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103596663 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 02

(21) 申请号 201280022241. 5

(22) 申请日 2012. 05. 10

(30) 优先权数据

2011-105880 2011. 05. 11 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 11. 07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/062029 2012. 05. 10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/153808 JA 2012. 11. 15

(73) 专利权人 日立造船株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 泽村健一 高木义信 浅利祥广

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司

公司 11002

代理人 谢顺星 张晶

(51) Int. Cl.

B01D 53/22(2006. 01)

B01D 53/04(2006. 01)

B01D 53/14(2006. 01)

B01D 53/62(2006. 01)

B01D 71/02(2006. 01)

C01B 31/20(2006. 01)

C10L 3/10(2006. 01)

(56) 对比文件

W0 2009/017054 A1, 2009. 02. 05,

CN 101785957 A, 2010. 07. 28,

CN 101837228 A, 2010. 09. 22,

审查员 唐焕威

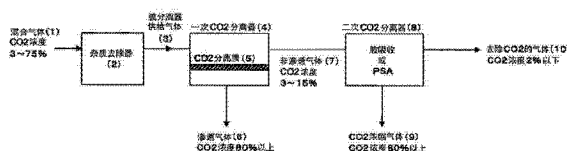
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

二氧化碳分离系统

(57) 摘要

本发明提供一种二氧化碳分离系统,其能够将具有广泛范围的二氧化碳浓度及压力的混合气体高效地分离成高浓度二氧化碳气体和去除二氧化碳的气体。二氧化碳分离系统将二氧化碳浓度为 3 ~ 75% 的混合气体(1) 导入具备用于二氧化碳分离的沸石膜(5) 的一次二氧化碳分离器(4), 在沸石膜(5) 的渗透侧产生二氧化碳浓度为 80% 以上的一次渗透气体(6), 同时, 将沸石膜(5) 的一次非渗透侧气体(7) 的二氧化碳浓度降低至 3 ~ 15%。接着, 将所述一次非渗透侧气体(7) 导入利用胺吸收法或变压吸附法(PSA) 的二次二氧化碳分离器(8), 产生由分离器(8) 分离的二氧化碳浓度为 80% 以上的二次分离气体(9), 同时, 产生二氧化碳浓度为 2% 以下的去除二氧化碳的气体(10)。



1. 一种二氧化碳分离系统,其特征在于,将二氧化碳浓度为 3 ~ 75% 的混合气体 (1) 导入具备用于二氧化碳分离的沸石膜 (5) 的一次二氧化碳分离器 (4),在用于二氧化碳分离的沸石膜 (5) 的渗透侧产生二氧化碳浓度为 80% 以上的一次渗透气体 (6),同时,将用于二氧化碳分离的沸石膜 (5) 的一次非渗透侧气体 (7) 的二氧化碳浓度降低至 3 ~ 15%,接着,将所述一次非渗透侧气体 (7) 导入利用胺吸收法或变压吸附法 (PSA) 的二次二氧化碳分离器 (8),产生由二次二氧化碳分离器 (8) 分离的二氧化碳浓度为 80% 以上的二次分离气体 (9),同时,产生二氧化碳浓度为 2% 以下的去除二氧化碳的气体 (10)。

2. 一种二氧化碳分离系统,其特征在于,将二氧化碳浓度为 3 ~ 75% 的混合气体 (1) 导入具备用于二氧化碳分离的沸石膜 (5) 的一次二氧化碳分离器 (4),在用于二氧化碳分离的沸石膜 (5) 的渗透侧产生含有渗透的二氧化碳的一次渗透气体 (6),同时,将用于二氧化碳分离的沸石膜 (5) 的一次非渗透侧气体 (7) 的二氧化碳浓度降低至 3 ~ 15%,接着,将所述一次非渗透侧气体 (7) 导入利用胺吸收法或变压吸附法 (PSA) 的二次二氧化碳分离器 (8),产生含有由二次二氧化碳分离器 (8) 分离的二氧化碳的二次分离气体 (9),同时,产生二氧化碳浓度为 2% 以下的去除二氧化碳的气体 (10),将由所述用于二氧化碳分离的沸石膜 (5) 排出的含有二氧化碳的一次渗透气体 (6) 与由二次二氧化碳分离器 (8) 排出的含有二氧化碳的二次分离气体 (9) 混合,产生二氧化碳浓度为 80% 以上的二氧化碳浓缩气体 (11)。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的二氧化碳分离系统,其特征在于,二氧化碳浓度为 3 ~ 75% 的混合气体 (1) 是如下气体,即,含有二氧化碳 (CO_2),且含有从氢气 (H_2)、氮气 (N_2)、氧气 (O_2) 及甲烷所组成的组中选择的至少一种气体,同时含有从水 (H_2O)、硫化氢 (H_2S)、氮氧化物 (NO_x)、硫氧化物 (SO_x) 及甲烷以外的烃所组成的组中选择的至少一种杂质的气体;在具备用于二氧化碳分离的沸石膜 (5) 的一次二氧化碳分离器 (4) 的前面,具备用来去除所述杂质的杂质去除器 (2)。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的二氧化碳分离系统,其特征在于,用于二氧化碳分离的沸石膜 (5) 含有八面沸石 (FAU) 型沸石膜层。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的二氧化碳分离系统,其特征在于,用于二氧化碳分离的沸石膜 (5) 含有菱沸石 (CHA) 型沸石膜层。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的二氧化碳分离系统,其特征在于,用于二氧化碳分离的沸石膜 (5) 含有 ZSM-5 (MFI) 型沸石膜层。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的二氧化碳分离系统,其特征在于,用于二氧化碳分离的沸石膜 (5) 含有 DDR 型沸石膜层。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的二氧化碳分离系统,其特征在于,为了干燥,将用于二氧化碳分离的沸石膜 (5) 的沸石膜层在温度 100 ~ 600℃ 下进行加热处理而脱水,之后保持干燥状态。

9. 一种二氧化碳分离系统,其特征在于,是权利要求 1 ~ 8 中任意一项所述的二氧化碳分离系统,其设置在煤气化联合循环发电厂内,用于去除来自废气变换反应后的气体的二氧化碳,或者设置在天然气田的天然气净化厂内,用于去除来自天然气的二氧化碳;所述煤气化联合循环发电厂或天然气净化厂关闭后,该二氧化碳分离系统能够在陆地或海上进行移动。

二氧化碳分离系统

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于回收二氧化碳浓度为 3 ~ 75% 的混合气体中的二氧化碳 (CO₂) 的二氧化碳分离系统。

背景技术

[0002] 近年来,全球变暖代表性气体的二氧化碳,由发电厂、水泥厂、钢铁厂及化工厂等排出,从防止全球变暖的观点考虑,二氧化碳的高效回收技术的开发成为当务之急。此外,以甲烷为主要成分的天然气中也含有二氧化碳,从防止管道腐蚀的观点考虑,需要从甲烷中回收去除二氧化碳。此外,在煤气化联合循环发电中,开始进行了如下尝试:将细粉碎的煤进行热解而气化,经过变换反应,产生以氢和二氧化碳为主要成分的气体之后,分离二氧化碳而将富含氢的气体用作燃料气体。

[0003] 以往,作为二氧化碳的回收方法,可以利用胺吸收法等化学吸收法、变压吸附法 (PSA) 等物理吸附法等技术,但伴随吸收液或吸附剂再生的能量消耗大,更高效的回收方法的开发备受期待。

[0004] 可是,利用沸石膜的膜分离法,能够进行连续操作,不需要吸收液或吸附剂的再生,因此作为高效的二氧化碳回收技术而期待高涨。

[0005] 例如,在非专利文献 1 中记载了下述例子:使用基于沸石膜的膜分离,从以甲烷为主要成分的天然气中进行二氧化碳分离或氮分离。

[0006] 另一方面,实际情况是,在膜分离法中,由于通过沸石膜的压力差成为气体渗透的驱动力,在去除回收二氧化碳的同时,沸石膜的非渗透侧的二氧化碳浓度下降,因此在二氧化碳浓度低的区域,分离效率下降。

[0007] 出于上述情况,例如,专利文献 1 中,为了分离回收废气中的二氧化碳,提出了一种分离用沸石膜与变压吸附法 (PSA) 的复合工艺,该复合工艺首先通过膜分离装置将二氧化碳一次浓缩,进而通过吸附分离装置二次浓缩,由此回收高浓度的二氧化碳。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献 1:日本专利特开平 6-99035 号公报

[0011] 非专利文献 1:P. Bernardo et al., "Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art", Ind. Eng. Chem. Res. 48 (2009) 4638-4663.

发明内容

[0012] (一) 要解决的技术问题

[0013] 但是,上述专利文献 1 所记载的现有工艺中,实际情况是得到高浓度的二氧化碳,取而代之却无法回收残留在膜的非渗透侧的二氧化碳。例如,非渗透气体为甲烷或氢气等有价值气体的情况下,从利用有价值气体的观点考虑,也有必要去除非渗透侧的二氧化碳。

[0014] 另外,在天然气的净化或煤气化联合循环发电等需要进行二氧化碳分离的诸多工

艺中,由于一般是在 2MPa 以上的高压条件下实施,因此即使适用膜分离,也存在对所使用的分离膜要求高耐久性的问题。

[0015] 如上所述,在现有的工艺中,存在如下问题,将具有广泛范围的二氧化碳浓度、压力的混合气体分离成二氧化碳浓度为 80% 以上的高浓度二氧化碳气体和二氧化碳浓度为 2% 以下的去除二氧化碳的气体,其在设备上必然效率低下。

[0016] 本发明的目的在于提供一种二氧化碳分离系统,其能够将具有广泛范围的二氧化碳浓度及压力的混合气体高效地分离成高浓度二氧化碳气体和去除二氧化碳的气体。

[0017] (二) 技术方案

[0018] 本发明人等鉴于上述方面,反复进行了深入研究,结果发现,通过将具备了含有沸石膜层的用于二氧化碳分离的沸石膜的膜分离法与胺吸收法或变压吸附法 (PSA) 组合成为指定的排列 / 操作条件的复合系统,能够高效地将含有二氧化碳的混合气体分离成二氧化碳浓度为 80% 以上的高浓度二氧化碳气体和二氧化碳浓度为 2% 以下的去除二氧化碳的气体,从而完成了本发明。

[0019] 为了实现上述目的,技术方案 1 的二氧化碳分离系统的发明的特征在于,将二氧化碳浓度为 3 ~ 75% 的混合气体 1 导入具备用于二氧化碳分离的沸石膜 5 的一次二氧化碳分离器 4,在用于二氧化碳分离的沸石膜 5 的渗透侧产生二氧化碳浓度为 80% 以上的一次渗透气体 6,同时,将用于二氧化碳分离的沸石膜 5 的一次非渗透侧气体 7 的二氧化碳浓度降低至 3 ~ 15%,接着,将该一次非渗透侧气体 7 导入利用胺吸收法或变压吸附法 (PSA) 的二次二氧化碳分离器 8,产生由二次二氧化碳分离器 8 分离的二氧化碳浓度为 80% 以上的二次分离气体 9,同时,产生二氧化碳浓度为 2% 以下的去除二氧化碳的气体 10。

[0020] 技术方案 2 的二氧化碳分离系统的发明的特征在于,将二氧化碳浓度为 3 ~ 75% 的混合气体 1 导入具备用于二氧化碳分离的沸石膜 5 的一次二氧化碳分离器 4,在用于二氧化碳分离的沸石膜 5 的渗透侧产生含有渗透的二氧化碳的一次渗透气体 6,同时,将用于二氧化碳分离的沸石膜 5 的一次非渗透侧气体 7 的二氧化碳浓度降低至 3 ~ 15%,接着,将该一次非渗透侧气体 7 导入利用胺吸收法或变压吸附法 (PSA) 的二次二氧化碳分离器 8,产生含有由二次二氧化碳分离器 8 分离的二氧化碳的二次分离气体 9,同时,产生二氧化碳浓度为 2% 以下的去除二氧化碳的气体 10,将由上述用于二氧化碳分离的沸石膜 5 排出的含有二氧化碳的一次渗透气体 6 与由二次二氧化碳分离器 8 排出的含有二氧化碳的二次分离气体 9 混合,产生二氧化碳浓度为 80% 以上的二氧化碳浓缩气体 11。

[0021] 技术方案 3 的发明是技术方案 1 或 2 所述的二氧化碳分离系统,其特征在于,二氧化碳浓度为 3 ~ 75% 的混合气体 1 是如下气体,即,含有二氧化碳 (CO₂),且含有从氢气 (H₂)、氮气 (N₂)、氧气 (O₂) 及甲烷所组成的组中选择的至少一种气体,同时含有从水 (H₂O)、硫化氢 (H₂S)、氮氧化物 (NO_x)、硫氧化物 (SO_x) 及甲烷以外的烃所组成的组中选择的至少一种杂质的气体;在具备用于二氧化碳分离的沸石膜 5 的一次二氧化碳分离器 4 的前面,具备用来去除上述杂质的杂质去除器 2。

[0022] 技术方案 4 的发明是技术方案 1 ~ 3 中任意一项所述的二氧化碳分离系统,其特征在于,用于二氧化碳分离的沸石膜 5 含有八面沸石 (FAU) 型沸石膜层。

[0023] 技术方案 5 的发明是技术方案 1 ~ 3 中任意一项所述的二氧化碳分离系统,其特征在于,用于二氧化碳分离的沸石膜 5 含有菱沸石 (CHA) 型沸石膜层。

[0024] 技术方案 6 的发明是技术方案 1 ~ 3 中任意一项所述的二氧化碳分离系统,其特征在于,用于二氧化碳分离的沸石膜 5 含有 ZSM-5(MFI) 型沸石膜层。

[0025] 技术方案 7 的发明是技术方案 1 ~ 3 中任意一项所述的二氧化碳分离系统,其特征在于,用于二氧化碳分离的沸石膜 5 含有 DDR 型沸石膜层。

[0026] 技术方案 8 的发明是技术方案 1 ~ 7 中任意一项所述的二氧化碳分离系统,其特征在于,为了干燥,将用于二氧化碳分离的沸石膜 5 的沸石膜层在温度 100 ~ 600℃ 下进行加热处理而脱水,之后保持干燥状态。

[0027] 技术方案 9 的发明是技术方案 1 ~ 8 中任意一项所述的二氧化碳分离系统,其特征在于,其设置在煤气化联合循环发电厂内,用于去除来自废气变换反应后的气体的二氧化碳,或者设置在天然气田的天然气净化厂内,用于去除来自天然气的二氧化碳;所述煤气化联合循环发电厂或天然气净化厂关闭后,该二氧化碳分离系统能够在陆地或海上移动。

[0028] (三) 有益效果

[0029] 技术方案 1 的二氧化碳分离系统的发明的特征在于,将二氧化碳浓度为 3 ~ 75% 的混合气体 1 导入具备用于二氧化碳分离的沸石膜 5 的一次二氧化碳分离器 4,在用于二氧化碳分离的沸石膜 5 的渗透侧产生二氧化碳浓度为 80% 以上的一次渗透气体 6,同时,将用于二氧化碳分离的沸石膜 5 的一次非渗透侧气体 7 的二氧化碳浓度降低至 3 ~ 15%,接着,将该一次非渗透侧气体 7 导入利用胺吸收法或变压吸附法 (PSA) 的二次二氧化碳分离器 8,产生由二次二氧化碳分离器 8 分离的二氧化碳浓度为 80% 以上的二次分离气体 9,同时,产生二氧化碳浓度为 2% 以下的去除二氧化碳的气体 10,因此,根据技术方案 1 的发明,其发挥如下效果:能够将具有广泛范围的二氧化碳浓度及压力的混合气体高效地分离成高浓度二氧化碳气体和去除二氧化碳的气体。

[0030] 技术方案 2 的二氧化碳分离系统的发明的特征在于,将二氧化碳浓度为 3 ~ 75% 的混合气体 1 导入具备用于二氧化碳分离的沸石膜 5 的一次二氧化碳分离器 4,在用于二氧化碳分离的沸石膜 5 的渗透侧产生含有渗透的二氧化碳的一次渗透气体 6,同时,将用于二氧化碳分离的沸石膜 5 的一次非渗透侧气体 7 的二氧化碳浓度降低至 3 ~ 15%,接着,将该一次非渗透侧气体 7 导入利用胺吸收法或变压吸附法 (PSA) 的二次二氧化碳分离器 8,产生含有由二次二氧化碳分离器 8 分离的二氧化碳的二次分离气体 9,同时,产生二氧化碳浓度为 2% 以下的去除二氧化碳的气体 10,将由上述用于二氧化碳分离的沸石膜 5 排出的含有二氧化碳的一次渗透气体 6 与由二次二氧化碳分离器 8 排出的含有二氧化碳的二次分离气体 9 混合,产生二氧化碳浓度为 80% 以上的二氧化碳浓缩气体 11,因此,根据技术方案 2 的发明,其同样发挥如下效果:其能够将具有广泛范围的二氧化碳浓度及压力的混合气体高效地分离成高浓度二氧化碳气体和去除二氧化碳的气体。

[0031] 技术方案 3 的发明是技术方案 1 或 2 所述的二氧化碳分离系统,其特征在于,二氧化碳浓度为 3 ~ 75% 的混合气体 1 是如下气体,即,含有二氧化碳 (CO₂),且含有从氢气 (H₂)、氮气 (N₂)、氧气 (O₂) 及甲烷所组成的组中选择的至少一种气体,同时含有从水 (H₂O)、硫化氢 (H₂S)、氮氧化物 (NO_x)、硫氧化物 (SO_x) 及甲烷以外的烃所组成的组中选择的至少一种杂质的气体;在具备用于二氧化碳分离的沸石膜 5 的一次二氧化碳分离器 4 的前面,具备用来去除上述杂质的杂质去除器 2,因此,根据技术方案 3 的发明,其发挥如下效果:能够防止后面的一次二氧化碳分离器 4 及用于二氧化碳分离的沸石膜 5 因所述杂质导致污染/劣

化。

[0032] 技术方案 4 的发明是技术方案 1 ~ 3 中任意一项所述的二氧化碳分离系统,其特征在于,用于二氧化碳分离的沸石膜 5 含有八面沸石 (FAU) 型沸石膜层,因此,根据技术方案 4 的发明,其发挥如下效果:通过 FAU 型沸石膜层与二氧化碳的强吸附作用,能够从氢气 (H_2)、甲烷、氮气 (N_2) 及氧气 (O_2) 等气体中高选择性地渗透分离二氧化碳。

[0033] 技术方案 5 的发明是技术方案 1 ~ 3 中任意一项所述的二氧化碳分离系统,其特征在于,用于二氧化碳分离的沸石膜 5 含有 SAPO-34 等菱沸石 (CHA) 型沸石膜层,因此,根据技术方案 5 的发明,其发挥如下效果:通过 CHA 型沸石所具有的均匀且刚直的直径为 0.38nm 的细孔结构,能够从大分子的甲烷 (直径为 0.38nm) 中如分子筛般高选择性地渗透去除小分子的二氧化碳 (直径为 0.33nm)。

[0034] 技术方案 6 的发明是技术方案 1 ~ 3 中任意一项所述的二氧化碳分离系统,其特征在于,用于二氧化碳分离的沸石膜 5 含有 ZSM-5 (MFI) 型沸石膜层,因此,根据技术方案 6 的发明,其发挥如下效果:二氧化碳渗透分离性能虽然比 FAU 型沸石膜差,但可以得到高耐久性。

[0035] 技术方案 7 的发明是技术方案 1 ~ 3 中任意一项所述的二氧化碳分离系统,其特征在于,用于二氧化碳分离的沸石膜 5 含有 DDR 型沸石膜层,因此,根据技术方案 7 的发明,其发挥如下效果:通过 DDR 型沸石膜显示出的疏水性,防止由水分导致的二氧化碳的膜渗透阻碍,同时,通过 DDR 型沸石膜层的细孔结构内的扩散性的差异,能够从甲烷中高选择性地渗透分离二氧化碳。

[0036] 技术方案 8 的发明是技术方案 1 ~ 7 中任意一项所述的二氧化碳分离系统,其特征在于,为了干燥,将用于二氧化碳分离的沸石膜 5 的沸石膜层在温度 100 ~ 600℃ 下进行加热处理而脱水,之后保持干燥状态,因此,根据技术方案 8 的发明,其发挥如下效果:通过去除沸石细孔内的结晶水,得到高二氧化碳渗透率。

[0037] 技术方案 9 的发明是技术方案 1 ~ 8 中任意一项所述的二氧化碳分离系统,其特征在于,其设置在煤气化联合循环发电厂内,用于去除来自废气变换反应后的气体的二氧化碳,或者设置在天然气田的天然气净化厂内,用于去除来自天然气的二氧化碳;所述煤气化联合循环发电厂或天然气净化厂关闭后,该二氧化碳分离系统能够在陆地或海上移动,因此,根据技术方案 9 的发明,其发挥如下效果:将本发明的二氧化碳分离系统,例如,在煤气化联合循环发电厂中用于去除来自废气变换反应后的气体的二氧化碳的情况下,该煤气化联合循环发电厂关闭后,能够将其移动至其他煤气化联合循环发电厂使用。或者,将本发明的二氧化碳分离系统,例如,用于去除来自天然气的二氧化碳的情况下,在适用气田枯竭的情况下,能够将其移动至其他气田使用,因此,其容易适用于中小规模的天然气田。

附图说明

[0038] 图 1 表示本发明的二氧化碳分离系统的第一实施方式的流程图。

[0039] 图 2 表示本发明的二氧化碳分离系统的第二实施方式的流程图。

[0040] 附图标记说明

[0041] 1:二氧化碳浓度为 3 ~ 75% 的混合气体

[0042] 2:杂质去除器

- [0043] 3:膜分离器供给气体
- [0044] 4:一次二氧化碳分离器
- [0045] 5:用于二氧化碳分离的沸石膜
- [0046] 6:一次渗透气体
- [0047] 7:一次非渗透侧气体
- [0048] 8:二次二氧化碳分离器
- [0049] 9:含有二氧化碳的二次分离气体
- [0050] 10:二氧化碳浓度为 2% 以下的去除二氧化碳的气体
- [0051] 11:二氧化碳浓度为 80% 以上的二氧化碳浓缩气体

具体实施方式

[0052] 下面,参照附图说明本发明的实施方式,但本发明并不限于此。

[0053] 图 1 是表示本发明的复合使用沸石膜及胺吸收法或变压吸附法 (PSA) 的二氧化碳分离回收系统的第一实施方式的流程图。

[0054] 即,本发明人等发现,如上所述,通过将具备了含有沸石膜层的用于二氧化碳分离的沸石膜的膜分离法与胺吸收法或变压吸附法 (PSA) 组合成为指定的排列 / 操作条件的复合系统,能够高效地将含有二氧化碳的混合气体分离成二氧化碳浓度为 80% 以上的高浓度二氧化碳气体和二氧化碳浓度为 2% 以下的去除二氧化碳的气体,从而完成了本发明。

[0055] 参照该图,本发明的二氧化碳分离系统的发明的特征在于,将二氧化碳浓度为 3 ~ 75% 的混合气体 1 导入具备用于二氧化碳分离的沸石膜 5 的一次二氧化碳分离器 4,在用于二氧化碳分离的沸石膜 5 的渗透侧产生二氧化碳浓度为 80% 以上的一次渗透气体 6,同时,将用于二氧化碳分离的沸石膜 5 的一次非渗透侧气体 7 的二氧化碳浓度降低至 3 ~ 15%,接着,将该一次非渗透侧气体 7 导入利用胺吸收法或变压吸附法 (PSA) 的二次二氧化碳分离器 8,产生由二次二氧化碳分离器 8 分离的二氧化碳浓度为 80% 以上的二次分离气体 9,同时,产生二氧化碳浓度为 2% 以下的去除二氧化碳的气体 10,因此,根据本发明,其能够将具有广泛范围的二氧化碳浓度及压力的混合气体高效地分离成高浓度二氧化碳气体和去除二氧化碳的气体。

[0056] 这里,作为含有上述沸石的用于二氧化碳分离的沸石膜,能够使用在管状或中空纤维状的多孔基体上将沸石制膜而成的任意用于二氧化碳分离的沸石膜,但如果在高压条件下,从膜部件的耐压性的观点考虑,优选管状。另外作为膜渗透的驱动力,能够利用混合气体 1 的自身压力、利用空气压缩机 (省略图示) 的膜分离器供给气体 3 的加压或利用真空泵 (省略图示) 的膜渗透侧的减压等。

[0057] 本发明的二氧化碳分离系统,具体地,与设备规模、设备成本及消耗能量随着处理气体的二氧化碳浓度的上升呈比例增加的仅具有胺吸收法或变压吸附法 (PSA) 的单一工艺相比较,其通过在高浓度二氧化碳区域利用沸石膜分离,发挥能够使设备规模、设备成本、消耗能量降低的效果。

[0058] 另外,与处理气体的二氧化碳浓度下降的同时,分离效率下降的仅具有沸石膜分离的单一工艺相比较,其通过在低浓度二氧化碳区域利用胺吸收法或变压吸附法 (PSA),能够高选择性地分离二氧化碳。

[0059] 进而,通过在用于二氧化碳分离的沸石膜中使用沸石膜,不会产生高压二氧化碳所导致的膜的增塑这种以往的有机高分子膜中常见的膜的劣化。

[0060] 图 2 表示本发明的二氧化碳分离系统的第二实施方式的流程图。

[0061] 参照该图,本发明的二氧化碳分离系统的发明的特征在于,将二氧化碳浓度为 3~75% 的混合气体 1 导入具备用于二氧化碳分离的沸石膜 5 的一次二氧化碳分离器 4,在用于二氧化碳分离的沸石膜 5 的渗透侧产生含有渗透的二氧化碳的一次渗透气体 6,同时,将用于二氧化碳分离的沸石膜 5 的一次非渗透侧气体 7 的二氧化碳浓度降低至 3~15%,接着,将该一次非渗透侧气体 7 导入利用胺吸收法或变压吸附法(PSA)的二次二氧化碳分离器 8,产生含有由二次二氧化碳分离器 8 分离的二氧化碳的二次分离气体 9,同时,产生二氧化碳浓度为 2% 以下的去除二氧化碳的气体 10,将由上述用于二氧化碳分离的沸石膜 5 排出的含有二氧化碳的一次渗透气体 6 与由二次二氧化碳分离器 8 排出的含有二氧化碳的二次分离气体 9 混合,产生二氧化碳浓度为 80% 以上的二氧化碳浓缩气体 11,因此,根据本发明,同样地,其能够将具有广泛范围的二氧化碳浓度及压力的混合气体高效地分离成高浓度二氧化碳气体和去除二氧化碳的气体。

[0062] 在本发明的二氧化碳分离系统中,优选地,用于二氧化碳分离的沸石膜 5 含有八面沸石(FAU)型沸石膜层。

[0063] 由此,具有如下优点,通过 FAU 型沸石膜与二氧化碳的强吸附作用,能够从氢气(H_2)、甲烷、氮气(N_2)及氧气(O_2)等气体中高选择性地渗透分离二氧化碳。

[0064] 这里,关于 FAU 型沸石膜,并没有特别限定,例如,能够使用 FAU 型沸石膜(商品名称:NaY 型沸石膜,日立造船株式会社制)。

[0065] 此外,在本发明的二氧化碳分离系统中,技术方案 5 的发明是技术方案 1~3 中任意一项所述的二氧化碳分离系统,优选地,用于二氧化碳分离的沸石膜 5 含有 SAPO-34 等菱沸石(CHA)型沸石膜层。

[0066] 由此,具有如下优点:通过 CHA 型沸石所具有的均匀且刚直的直径为 0.38nm 的细孔结构,能够从大分子的甲烷(0.38nm)中如分子筛般高选择性地渗透去除小分子的二氧化碳(0.33nm)。

[0067] 这里,关于 CHA 型沸石膜,并没有特别限定,例如,能够通过如下方法合成:在制备的组成为 $Al_2O_3:P_2O_5:0.32SiO_2:TEAOH:1.6DPA:150H_2O$ 的反应溶液中,将在多孔支承体上严密地涂敷的 SAPO-34 晶种在 220℃ 下进行 6 小时水热合成(例如,参照非专利文献 2:S. Li et al., "Scale-up of SAPO-34 membrane for CO_2/CH_4 separation" Journal of Membrane Science 352(2010)7-13.)。

[0068] 此外,在本发明的二氧化碳分离系统中,优选地,用于二氧化碳分离的沸石膜 5 含有 ZSM-5(MFI)型沸石膜层。

[0069] 由此,其二氧化碳渗透分离性能虽然比 FAU 型沸石膜差,但具有可以得到高耐久性的优点。

[0070] 这里,关于 ZSM-5 型沸石膜,并没有特别限定,例如,能够通过如下方法合成:在制备为 $10Na_2O:0.15Al_2O_3:36SiO_2:1200H_2O$ 的反应溶液中,将在多孔支承体上严密地涂敷的 ZSM-5 晶种在 180℃ 下进行 12 小时水热合成(例如,参照非专利文献 3:K. Sawamura et al., "Reverse-Selective Microporous Membrane for Gas Separation" Chem. Asian

J. 4(2009) 1070-1077.)。

[0071] 此外,在本发明的二氧化碳分离系统中,优选地,用于二氧化碳分离的沸石膜 5 含有 DDR 型沸石膜层。

[0072] 由此,具有如下优点:通过 DDR 型沸石膜显示出的疏水性,防止由水分导致的二氧化碳的膜渗透阻碍,同时,通过 DDR 型沸石膜层的细孔结构内的扩散性的差异,能够从甲烷中高选择性地渗透分离二氧化碳。

[0073] 这里,关于 DDR 型沸石膜,并没有特别限定,例如,能够通过如下方法合成:在制备成以摩尔比计(1- 金刚烷胺 / 二氧化硅) = 0.125、(乙二胺 / 1- 金刚烷胺) = 16、(水 / 二氧化硅) = 56 的反应溶液中,将在多孔支承体上严密地涂敷的 DDR 晶种在 160℃ 下进行 48 小时水热合成(例如,参照日本专利第 4204273 号公报)。

[0074] 此外,本发明的二氧化碳分离系统中,优选地,为了干燥将用于二氧化碳分离的沸石膜 5 的沸石膜层在温度 100 ~ 600℃ 下进行加热处理而脱水,之后保持干燥状态。

[0075] 例如,通过杂质去除器 2 对膜分离器供给气体进行干燥,并且通过一次二氧化碳分离器 4 所具备的加热器(图中省略),将沸石膜加热至 100 ~ 600℃、优选为 150 ~ 300℃,从而能够保持沸石膜细孔内部的干燥状态。

[0076] 由此,通过去除沸石细孔内的结晶水,具有可以得到高二氧化碳渗透率的优点。

[0077] 此外,优选地,本发明的二氧化碳分离系统,设置在煤气化联合循环发电厂内,用于去除来自废气变换反应后的气体的二氧化碳,或者设置在天然气田的天然气净化厂内,用于去除来自天然气的二氧化碳;所述煤气化联合循环发电厂或天然气净化厂关闭后,使该二氧化碳分离系统能够在陆地或海上进行移动。

[0078] 由此,具有如下优点:例如将本发明的二氧化碳分离系统用于在煤气化联合循环发电厂中去除来自废气变换反应后的气体的二氧化碳的情况下,该煤气化联合循环发电厂关闭后,能够将其移动至其他煤气化联合循环发电厂使用。或者,例如将本发明的二氧化碳分离系统用于去除来自天然气的二氧化碳的情况等下,在适用气田枯竭的情况下,能够将其移动至其他气田使用,因此,其具有容易适用于中小规模的天然气田的优点。

[0079] 实施例

[0080] 下面,说明本发明的实施例,但本发明并不限于此。

[0081] 根据图 1 所示的流程图,实施本发明的二氧化碳分离回收系统。

[0082] 参照该图,首先将二氧化碳浓度为 20% 的混合气体 1 导入前面的具备用来去除混合气体 1 所含有杂质的沸石等吸附剂的杂质去除器 2,所述混合气体 1 是由含有二氧化碳(CO₂)、且含有氮气(N₂)及氧气(O₂)、同时还含有包括水(H₂O)、硫化氢(H₂S)、氮氧化物(NO_x)及硫氧化物(SO_x)的杂质的气体形成的。由此,能够防止后面的一次二氧化碳分离器 4 及二氧化碳分离用沸石膜 5 因上述杂质导致污染/劣化。

[0083] 接着,将膜分离器供给气体 3 导入具备用于二氧化碳分离的沸石膜 5 的一次二氧化碳分离器 4。这里,作为用于二氧化碳分离的沸石膜 5,使用制膜成管状的 FAU 型沸石膜(商品名称:NaY 型沸石膜,日立造船株式会社制)。于是,在用于二氧化碳分离的沸石膜 5 的渗透侧产生二氧化碳浓度为 95% 的一次渗透气体 6,同时,将用于二氧化碳分离的沸石膜 5 的一次非渗透侧气体 7 的二氧化碳浓度降低至 10%。

[0084] 然后,通过将该一次非渗透侧气体 7 导入利用通过链烷醇胺的胺吸收法或变压吸

附法 (PSA) 的二次二氧化碳分离器 8, 产生由二次二氧化碳分离器 8 分离的二氧化碳浓度为 99% 的二次分离气体 9, 同时, 产生二氧化碳浓度为 2% 以下的去除二氧化碳的气体 10。

[0085] 根据该实施例 1, 能够将具有广泛范围的二氧化碳浓度及压力的混合气体高效地分离成高浓度二氧化碳气体和去除二氧化碳的气体。

[0086] 另外, 作为膜渗透的驱动力, 利用由真空泵 (商品名称: 油旋转真空泵, 爱发科公司制) 对膜渗透侧进行的减压。

[0087] 本发明的实施例 1 的二氧化碳分离系统, 具体地, 与设备规模、设备成本及消耗能量随着处理气体的二氧化碳浓度的上升呈比例增加的仅具有胺吸收法的单一工艺相比较, 其通过在高浓度二氧化碳区域利用沸石膜分离, 能够使设备规模、设备成本、消耗能量降低。

[0088] 此外, 与处理气体的二氧化碳浓度下降的同时, 分离效率下降的仅具有沸石膜分离的单一工艺相比较, 其通过在低浓度二氧化碳区域利用胺吸收法, 能够高选择性地分离二氧化碳。

[0089] 进而, 通过在用于二氧化碳分离的沸石膜中使用 FAU 型沸石膜, 不会产生高压二氧化碳所导致的膜的增塑这种以往的有机高分子膜中常见的膜的劣化。

[0090] 实施例 2

[0091] 根据图 2 所示的流程图, 实施本发明的二氧化碳分离回收系统。这里, 与上述实施例 1 的情况的不同点在于, 将用于二氧化碳分离的沸石膜 5 的一次非渗透侧气体 7 导入利用通过将沸石 13X 作为二氧化碳回收 / 分离材料的变压吸附法 (PSA) 的二次二氧化碳分离器 8, 产生含有由二次二氧化碳分离器 8 分离的二氧化碳的二次分离气体 9, 同时, 产生二氧化碳浓度为 2% 以下的去除二氧化碳的气体 10, 将由上述用于二氧化碳分离的沸石膜 5 排出的含有二氧化碳的一次渗透气体 6 与由二次二氧化碳分离器 8 排出的含有二氧化碳的二次分离气体 9 混合, 产生二氧化碳浓度为 96% 以上的二氧化碳浓缩气体 11。

[0092] 根据该实施例 2, 同样地, 能够将具有广泛范围的二氧化碳浓度及压力的混合气体高效地分离成高浓度二氧化碳气体和去除二氧化碳的气体。

[0093] 本发明的实施例 2 的二氧化碳分离系统, 具体地, 与设备规模、设备成本及消耗能量随着处理气体的二氧化碳浓度的上升呈比例增加的仅具有变压吸附法 (PSA) 的单一工艺相比较, 其通过在高浓度二氧化碳区域利用沸石膜分离, 能够使设备规模、设备成本、消耗能量降低。

[0094] 此外, 与处理气体的二氧化碳浓度下降的同时, 分离效率下降的仅具有沸石膜分离的单一工艺相比较, 其通过在低浓度二氧化碳区域利用变压吸附法 (PSA), 能够高选择性地分离二氧化碳。

[0095] 进而, 通过在用于二氧化碳分离的沸石膜中使用 FAU 型沸石膜, 不会产生高压二氧化碳所导致的膜的增塑这种以往的有机高分子膜中常见的膜的劣化。

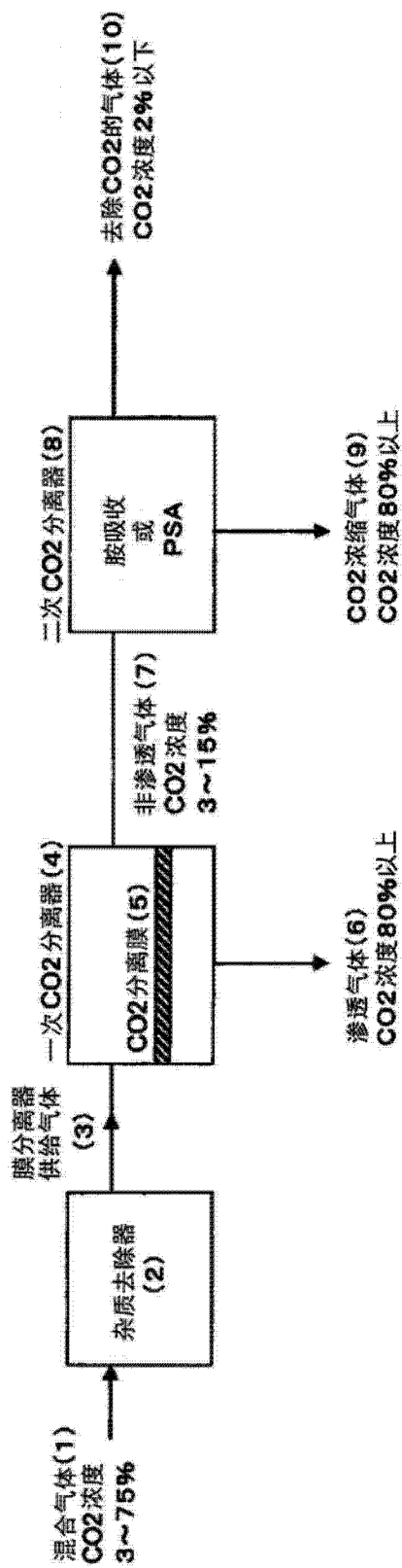


图 1

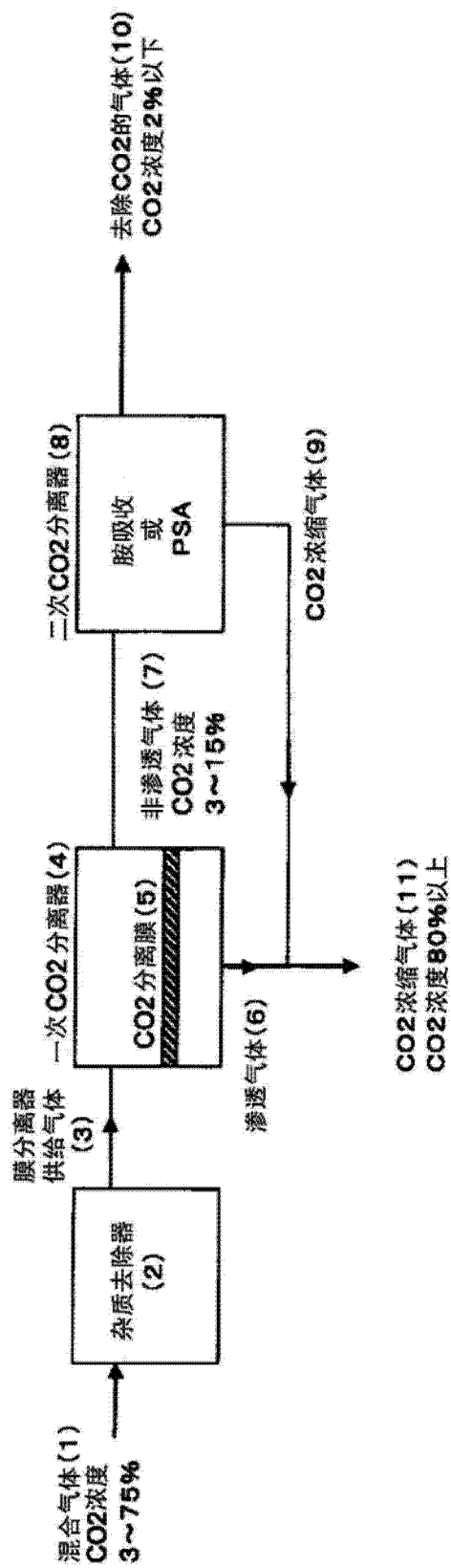


图 2