



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101511449 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 10

(21) 申请号 200680055976. 2

B01J 19/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 09. 29

(56) 对比文件

(85) PCT申请进入国家阶段日
2009. 03. 27

耿昌全等. 水合物技术. 《化工进展》. 2001, (第 11 期),

(86) PCT申请的申请数据

审查员 王卫刚

PCT/JP2006/319571 2006. 09. 29

(87) PCT申请的公布数据

W02008/041299 JA 2008. 04. 10

(73) 专利权人 独立行政法人产业技术综合研究所

地址 日本东京都

专利权人 三井造船株式会社

(72) 发明人 山本佳孝 川村太郎 内田和男
神田肇 田中进 高野宰

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 熊玉兰 孙秀武

(51) Int. Cl.

B01D 53/62 (2006. 01)

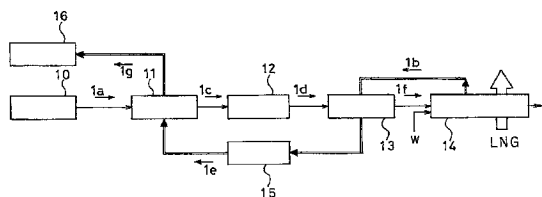
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 2 页

(54) 发明名称

回收废气中的二氧化碳的二氧化碳回收方法及装置

(57) 摘要

该方法包括:利用液化天然气的冷能将废气冷却至规定温度的步骤,向利用上述液化天然气的冷能冷却至规定温度的微细冰生成器内喷雾水生成微细冰的步骤,将上述微细冰与冷却后的废气导入到气体水合物生成器中、使上述微细冰与废气中的二氧化碳在该气体水合物生成器内反应生成二氧化碳水合物的步骤。



1. 回收废气中的二氧化碳的二氧化碳回收装置,包括:用二氧化碳分离回收后且减压至大气压的低温、低压的废气对废气进行预冷的废气预冷器,将用该废气预冷器预冷后的低温废气加压至生成气体水合物所必需的压力的废气压缩机,将用该废气压缩机压缩过的废气用二氧化碳分离回收后的低温、高压的废气再冷却的废气再冷却器,使二氧化碳分离回收后并且通过所述废气再冷却器升温过的高压废气膨胀至大气压的废气膨胀机,和气体水合物生成装置,

并且,所述气体水合物生成装置由将生成水加压至反应所必需的压力的生成水泵、将所述废气的一部分加压至生成水的喷雾所必需的辅助气体压力的辅助气体压缩机、导入所述生成水和辅助气体将生成水形成微粒的喷雾嘴、将通过该喷雾嘴形成了微粒的水滴利用液化天然气的冷能冷冻生成微细冰的微细冰生成器、导入所述微细冰和利用液化天然气的冷能冷却了的废气的多个反应容器蜿蜒状连接而成的气体水合物生成器、将所述反应容器通过连通管实质上连接成环状的废气循环回路、以及将在上述多个反应容器中循环的废气通过液化天然气冷却的循环气体冷却器构成。

回收废气中的二氧化碳的二氧化碳回收方法及装置

技术领域

[0001] 本发明涉及利用 LNG（液化天然气）的冷能（冷熱）在低温下使废气与粒状的冰接触生成二氧化碳水合物，将废气中的二氧化碳（CO₂）固定在气体水合物内，从而回收废气中的二氧化碳的二氧化碳分离回收方法以及装置。

背景技术

[0002] 近年来，从地球环境保护等方面考虑，开发了回收废气中所含的二氧化碳（CO₂）的方法。作为这些方法，例如有化学吸收法、物理吸附法、膜分离法等。

[0003] 化学吸收法是利用在摄氏 40℃～50℃ 下吸收二氧化碳、在摄氏 100℃～120℃ 下释放二氧化碳的胺吸收液的性质分离回收二氧化碳的方法。物理吸附法是利用若施加压力则吸附二氧化碳、若减压则分离的沸石的性质分离回收二氧化碳的方法。此外，膜分离法是使用多孔质空心纤维膜（糸膜）对二氧化碳进行膜分离的方法。

[0004] 但是，化学吸收法或物理吸附法由于必须进行吸收剂或吸附材料的再生，能量消耗大，所以作为用于固定二氧化碳的二氧化碳分离方法，未必合适。

[0005] 另一方面，膜分离法是基于分子尺寸进行分离的方法，但是燃烧废气中所含的氮气分子与二氧化碳分子的尺寸为同等程度，所以两者的分离困难。此外，回收的二氧化碳的纯度也低。

[0006] 此外，提出了利用气体水合物的二氧化碳分离方法（例如，日本特开 2001-96133 号公报、日本特开平 5-38429 号公报。）。

[0007] 但是，利用气体水合物的二氧化碳分离方法，在任意一种情况下都难以从如燃气轮机废气那样二氧化碳的含量稀薄的废气生成含有高浓度的二氧化碳的气体水合物。

发明内容

[0008] 此外，通过气体水合物的研究表明，例如在摄氏 -70℃～-100℃ 的低温下生成的二氧化碳水合物中，浓缩有 60%～80% 左右的二氧化碳，在实验室规模的实验中也得到确认。

[0009] 本发明是基于相关的研究和实验结果而提出的，其目的在于，提供提高一般生成速度极慢的低温下的气体水合物生成反应，并通过有效地利用将燃气轮机复合循环发电设备中用作燃料的 LNG 气化时舍弃的未利用的冷能，能量消耗少的二氧化碳回收方法以及装置。

[0010] 为了解决上述问题，本发明如下构成。

[0011] 方案 1 涉及的发明是回收废气中的二氧化碳的二氧化碳回收方法，该方法是将废气中的二氧化碳形成气体水合物并回收的二氧化碳回收方法，包括：利用液化天然气的冷能将上述废气冷却至规定温度的步骤，向利用上述液化天然气的冷能冷却至规定温度的微细冰生成器内喷雾水生成微细冰的步骤，将上述微细冰与冷却后的废气导入到气体水合物生成器中、使上述微细冰与废气中的二氧化碳在该气体水合物生成器内反应生成二氧化

碳水化合物的步骤。

[0012] 根据该二氧化碳回收方法,在低温下,例如摄氏 $-70^{\circ}\text{C} \sim -100^{\circ}\text{C}$ 的低温下,使难以形成气体水合物的冰形成微细冰(例如, $0.1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$),由此可以在较短的时间内气体水合物化至微细冰的芯。结果是可以有效地回收废气、特别是二氧化碳的含量低(例如 $3\% \sim 4\%$)的燃气轮机废气中的二氧化碳。

[0013] 此外,根据该方法,回收将 LNG 气化时舍弃的未利用的冷能,并有效地利用该冷能,由此可以用能量消耗比以往少的新型方法有效地回收二氧化碳水合物。

[0014] 方案 2 涉及的发明是回收废气中的二氧化碳的二氧化碳分离回收方法,其特征在于,在方案 1 中,使利用液化天然气的冷能冷却至约 $-70^{\circ}\text{C} \sim -100^{\circ}\text{C}$ 的废气与粒径为约 $0.1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 的微细冰接触生成二氧化碳水合物。

[0015] 利用该方法,如方案 1 涉及的发明中所述,即使是二氧化碳含量低的燃气轮机废气中的二氧化碳也可以有效地回收。

[0016] 此外,利用该方法,回收将 LNG 气化时舍弃的未利用的冷能,并有效地利用该冷能,由此可以用能量消耗比以往少的新型方法有效地回收二氧化碳水合物。

[0017] 另一方面,方案 3 涉及的发明是回收废气中的二氧化碳的二氧化碳回收装置,该装置是将废气中的二氧化碳形成气体水合物并回收的二氧化碳回收装置,包括:喷雾嘴、利用液化天然气的冷能使从该喷雾嘴喷雾的微粒状水滴结冰生成微细冰的微细冰生成器、导入上述微细冰和利用液化天然气的冷能冷却了的废气生成二氧化碳水合物的气体水合物生成器。

[0018] 利用上述发明,与方法的发明同样地,在低温下、例如摄氏 $-70^{\circ}\text{C} \sim -100^{\circ}\text{C}$ 的低温下,使难以形成气体水合物的冰形成微细冰,由此可以在较短时间内气体水合物化至微细冰的芯。结果可以有效地回收废气、特别是二氧化碳的含量为 $3\% \sim 4\%$ 左右的燃气轮机废气中的二氧化碳。

[0019] 此外,利用该装置,回收将 LNG 气化时舍弃的未利用的冷能,并有效地利用该冷能,由此可以用能量消耗比以往少的新型装置有效地回收二氧化碳水合物。

[0020] 方案 4 涉及的发明是回收废气中的二氧化碳的二氧化碳回收装置,其特征在于,在方案 3 中,使气体水合物生成器内的废气在上述气体水合物生成器和外部的循环气体冷却器之间循环,并且通过利用液化天然气的冷能的上述循环气体冷却器将上述废气冷却。

[0021] 利用上述发明,可以将气体水合物生成器内保持在规定的温度,从而可以促进气体水合物生成器内气体水合物的生成。

[0022] 方案 5 涉及的发明是回收废气中的二氧化碳的二氧化碳回收装置,其特征在于,在方案 3 中,用利用液化天然气的冷能冷却了的废气除去气体水合物生成器内产生的反应热。

[0023] 利用上述发明,可以提高废气中的二氧化碳与微细冰的反应,从而可以有效地生成二氧化碳水合物。

[0024] 方案 6 涉及的发明是回收废气中的二氧化碳的二氧化碳回收装置,该装置包括:用二氧化碳分离回收后且减压至大气压附近的低温、低压的废气对废气进行预冷的废气预冷器,将用该废气预冷器预冷后的低温废气加压至生成气体水合物所必需的压力的废气压缩机,将用该废气压缩机压缩了的废气用二氧化碳分离回收后的低温、高压废气再冷却的

废气再冷却器,使二氧化碳分离回收后并且通过上述废气再冷却器升温过的高压废气膨胀至大气压的废气膨胀机,和气体水合物生成装置,并且上述气体水合物生成装置由将生成水加压至反应所必需的压力的生成水泵、将上述废气的一部分加压至生成水的喷雾所必需的辅助气体压力的辅助气体压缩机、导入上述生成水和辅助气体将生成水形成微粒的喷雾嘴、将通过该喷雾嘴形成了微粒的水滴利用液化天然气的冷能冷冻生成微细冰的微细冰生成器、导入上述微细冰和利用液化天然气的冷能冷却了的废气的多个反应容器蜿蜒状连接而成的气体水合物生成器、将上述反应容器通过连通管实质上连接成环状的废气循环回路、将在上述多个反应容器中循环的废气通过液化天然气冷却的循环气体冷却器构成。

[0025] 利用上述发明,与方法的发明同样地,在低温下、例如摄氏 $-70^{\circ}\text{C}\sim -100^{\circ}\text{C}$ 左右的低温下,使难以形成气体水合物的冰形成微细冰,由此可以在较短的时间内气体水合物化至微细冰的芯。结果是可以有效地回收废气、特别是二氧化碳的含量为 $3\%\sim 4\%$ 左右的燃气轮机废气中的二氧化碳。

[0026] 此外,利用上述装置,回收将 LNG 气化时舍弃的未利用的冷能,并有效地利用该冷能,由此可以用能量消耗比以往少的新型装置有效地回收二氧化碳水合物。

[0027] 附图说明

[0028] [图 1] 是本发明涉及的二氧化碳分离回收方法的系统流程图。

[0029] [图 2] 是本发明涉及的二氧化碳分离回收装置的结构图。

[0030] 具体实施方式

[0031] 以下使用附图对本发明的实施方式进行说明。

[0032] 该实施方式中,取以燃气轮机复合循环发电设备作为废气发生源的例子,但是不限于该例子。

[0033] 如图 1 所示,实施本发明涉及的二氧化碳分离回收方法的设备主要由燃气轮机复合循环发电设备 10、废气预冷却器 11、废气压缩机 12、废气再冷却器 13、二氧化碳水合物生成装置(也称为“二氧化碳分离回收装置”)14 和废气膨胀机 15 构成。

[0034] 图 1 中,单划线箭头表示二氧化碳分离回收前的废气的流向,双划线箭头表示二氧化碳分离回收后的废气的流向。

[0035] 从上述燃气轮机复合循环发电设备 10 排出的废气 1a(二氧化碳含量: $3\%\sim 4\%$ 、温度:约 100°C 、压力:约 0.1MPa)通过废气预冷却器 11 预冷至规定的温度。在该废气 1a 的预冷中,使用从二氧化碳水合物生成装置 14 排出后、通过废气膨胀机 15 减压至大气压附近(例如 0.1MPa)的二氧化碳分离回收后的低温、低压的废气 1e。

[0036] 用上述废气预冷却器 11 预冷后的低温、低压的废气 1c,使用废气压缩机 12 增压至生成气体水合物所必需的压力(例如, 2MPa)。将通过上述废气压缩机 12 增压过的废气 1d 导入到废气再冷却器 13 中,用从二氧化碳水合物生成装置 14 排出的二氧化碳分离回收后的高压、低温(例如, 2MPa 、 -70°C 左右)的废气 1b 再冷却。

[0037] 用上述废气再冷却器 13 再冷却后的高压、低温(例如 2MPa 、 -70°C)的废气 1f,与利用 LNG 的冷能生成的微细冰反应形成二氧化碳水合物 c。符号 w 表示用于制备微细冰的生成水。

[0038] 结果,废气中的二氧化碳的 $60\%\sim 80\%$ 进入到该二氧化碳水合物 c 中,相应地,从烟囱 16 排出的废气 1g 中的二氧化碳的浓度降低。在上述废气再冷却器 15 中升温了的二

氧化碳分离回收后的废气 1g 从烟囱 16 释放到大气中。

[0039] 接着使用图 2 对本发明涉及的二氧化碳分离回收装置进行说明。

[0040] 该二氧化碳分离回收装置由燃气轮机复合循环发电设备 10、废气预冷却器 11、废气压缩机 12、废气再冷却器 13、二氧化碳水合物生成装置 14 和废气膨胀机 15 构成。

[0041] 而且,上述二氧化碳水合物生成装置 14 由生成水泵 20、辅助气体压缩机 21、2 流体喷雾嘴 22、微细冰生成器 23、气体水合物生成器 24、废气循环回路 25、利用 LNG 的冷能的循环气体冷却器 26 构成。

[0042] 另一方面,将从上述燃气轮机复合循环发电设备 10 排出的废气 1a 供给到二氧化碳水合物生成装置 14 中的废气供给管 28,经过废气预冷却器 11、废气压缩机 12、废气再冷却器 13 与废气循环回路 25 连接。

[0043] 此外,从上述废气供给管 28 分支的支管 29 经过辅助气体压缩机 21 到达微细冰生成器 23 的 2 流体喷雾嘴 22。此外,与上述废气循环回路 25 连接的废气排出管 30 经过废气再冷却器 13、废气膨胀机 15、废气预冷却器 11 与未图示的烟囱连接。

[0044] 此外,上述微细冰生成器 23 的 2 流体喷雾嘴 22 与给水管 31 连接。进一步地,回收在上述废气预冷却器 11 内产生的水的水回收管 32 与上述给水管 31 连接。

[0045] 此外,上述燃气轮机复合循环发电设备 10 由发电机 35、吸气压缩机 36、废气膨胀机 37、燃烧器 38 和废热锅炉 39 构成。而且,通过废气膨胀机 37 驱动发电机 35,通过上述发电机 17 进行发电。

[0046] 从上述燃气轮机复合循环发电设备 10 的废气膨胀机 37 排出的废气通过废热锅炉 39 热回收后,变成低温、常压(例如,373K(100℃)、0.1MPa)的废气 1a,被供给到废气预冷却器 11 中。

[0047] 该供给到废气预冷却器 11 中的废气 1a,使用二氧化碳分离回收后的低温、低压的废气 1e 预冷。该废气 1e 是从二氧化碳水合物生成装置 14 排出并通过废气膨胀机 15 减压至大气压附近(例如,0.1MPa)的低温、低压的气体。

[0048] 将用上述废气预冷却器 11 预冷(例如,-40℃~-50℃)过的低温废气 1c 使用废气压缩机 12 升压至生成气体水合物所必需的压力(例如,2MPa)。

[0049] 将通过上述废气压缩机 12 压缩过的废气 1d 导入到废气再冷却器 13 中,通过从后述的二氧化碳水合物生成装置 14 排出的二氧化碳分离回收后的低温、高压(例如,203K(-70℃)、2MPa)的废气 1b 再冷却。

[0050] 该低温、高压的废气 1b,将用废气压缩机 12 升压过的废气 1d 再冷却后,经过废气膨胀机 15 从未图示的烟囱释放到大气中。此时的释放气体 1g 的压力例如为 0.1MPa 左右。

[0051] 而且,上述发明中,通过上述废气膨胀机 15 驱动废气压缩机 12 和发电机 17,通过上述发电机 17 进行发电。

[0052] 上述二氧化碳水合物生成装置 14,如已经说明的,由生成水泵 20、辅助气体压缩机 21、2 流体喷雾嘴 22、微细冰生成器 23、气体水合物生成器 24、废气循环回路 25、循环气体冷却器 26 构成。

[0053] 用于生成二氧化碳水合物的生成水 w,通过生成水泵 20 加压至反应所必需的压力。另一方面,通过废气再冷却器 13 再冷却了的废气 1f 的一部分通过辅助气体压缩机 21 加压至生成水 w 的喷雾所必需的辅助气体压力(例如,2.3MPa)。

[0054] 上述微细冰生成器 23 在其内部具有 2 流体喷雾嘴 22。该 2 流体喷雾嘴 22 从通过辅助气体 1h 的导入而打开阀的喷嘴孔（未图示）将生成水 w 喷雾成微粒状。

[0055] 此外，该微细冰生成器 23 在其外侧具有冷却夹套 27，将从喷雾嘴 22 喷雾的微粒状的水利用 LNG（液化天然气）的冷能瞬间冷冻，生成微细冰（例如， $0.1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ ）i。

[0056] 其中，若微细冰 i 的粒径超过 $10\mu\text{m}$ ，则由于气体水合物化至微细冰的芯需要消耗时间，无可非议这是工业上避免的方法。而且，上述冷却夹套 27，用利用 LNG 的冷能冷却至规定温度的冷能剂 a 作为冷能剂。

[0057] 上述气体水合物生成器 24 由以蜿蜒状配置的多个反应容器 41a ~ 41d 构成。这些反应容器 41a ~ 41d 初看是并列排列，但实质上是串联连接。

[0058] 即，最上段的反应容器 41a 的左端部（上游端）通过连通管 42a 与微细冰生成器 23 的出口连接，最上段的反应容器 41a 的右端部（下游端）通过连通管 42 与第 2 段的反应容器 41b 的右端部（上游端）连通。此外，该第 2 段的反应容器 41b 的左端部（下游端）通过连通管 42 与第 3 段的反应容器 41c 的左端部（上游端）连通。进一步地，该第 3 段的反应容器 41c 的右端部（下游端）通过连通管 42 与第 4 段（最下段）的反应容器 41d 的右端部（上游端）连通。而且，最下段的反应容器 41d 在其左端部（下游端）具有排出管 43。

[0059] 另一方面，上述废气循环回路 25 沿着上述多个反应容器 41a ~ 41d 使废气 1f 循环，用于形成循环回路的配管 45 的一端与最上段的反应容器 41a 的左端部连接，另一端与最下段的反应容器 41d 的右端部连接。进一步地，最上段的反应容器 41a 与第 2 段的反应容器 41b，其左端部之间通过连通管 46a 连通，第 2 段的反应容器 41b 与第 3 段反应容器 41c，其右端部之间通过连通管 46b 连通，第 3 段的反应容器 41c 与最下段的反应容器 41d，其左端部之间通过连通管 46c 连通。

[0060] 上述反应容器 41a ~ 41d 分别具有搅拌机 47，搅拌反应容器 41a ~ 41d 内的微细冰 i，促进微细冰 i 与废气 1f 的反应。

[0061] 而且，将从上述燃气轮机复合循环发电设备 10 排出的废气 1a（二氧化碳含量： $3\% \sim 4\%$ 、温度： 100°C 、压力： 0.1MPa ）导入到废气预冷器 11 中，在该废气预冷器 11 中用低温、低压（例如， 0.1MPa ）的废气 1e 进行预冷。

[0062] 将用上述废气预冷器 11 预冷后的低温、低压（例如， $-40^\circ\text{C} \sim -50^\circ\text{C}$ 、 0.1MPa ）的废气 1c，使用废气压缩机 12 升压至生成气体水合物所必需的压力（例如， 2MPa ）。将用废气压缩机 12 升压过的废气 1d 供给到废气再冷却器 13 中，在该废气再冷却器 13 中被从废气水合物生成装置 14 排出的二氧化碳分离回收后的低温、高压（例如， -70°C 、 2MPa ）的废气 1b 再冷却。

[0063] 将用上述废气再冷却器 13 再冷却过的低温、高压（例如 -70°C 、 2MPa ）的废气 1f 的一部分通过辅助气体压缩机 21 升压至规定的压力（例如， 2.3MPa ）。

[0064] 若将该辅助气体 1f 供给到 2 流体喷雾嘴 22，则如已经说明的，内置在 2 流体喷雾嘴 22 内的阀门打开，将通过生成水泵 20 加压了的生成水 w 以微粒状喷雾到微细冰生成器 23 内。由于微细冰生成器 23 的内部通过冷却夹套 27 冷却至规定的温度（例如， $-30^\circ\text{C} \sim -50^\circ\text{C}$ ），该微细粒状的水瞬间冷冻变成微细冰 i。

[0065] 该微细冰 i 被供给到废气水合物生成器 24 的最上段的反应容器 41a 的上游端后，

边用搅拌机 47 搅拌边转移到下游端。另一方面,将从废气供给管 28 供给到回路形成用配管 45 的高压(例如,2MPa)废气 1f 通过利用 LNG(b) 的冷能的循环气体冷却机 26 冷却至规定的温度(例如,203K(-70℃)~173K(-100℃))后,供给到最上段的反应容器 41a 的下游端。

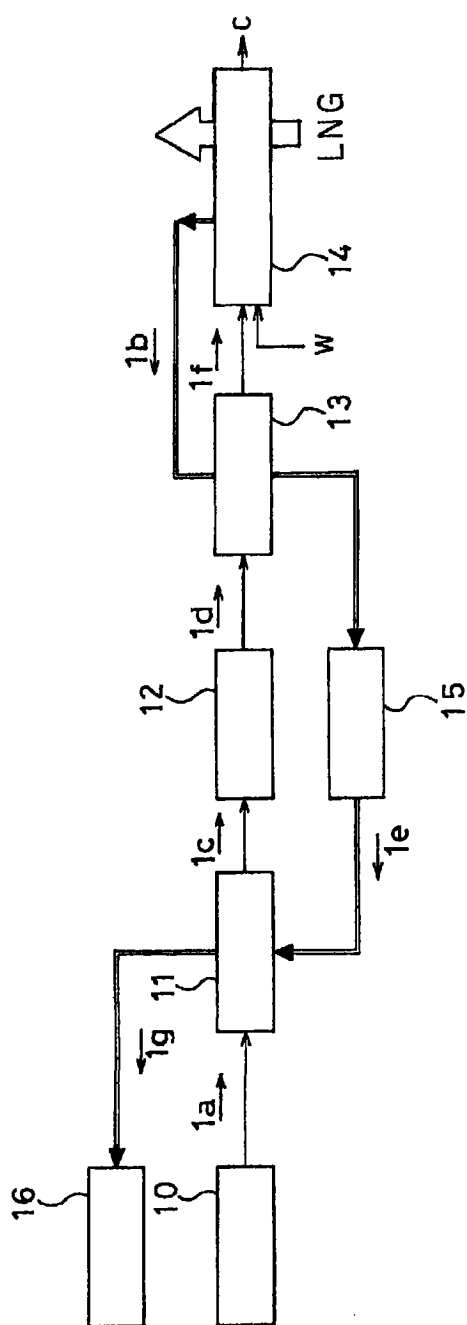
[0066] 上述微细冰 i 从最上段的反应容器 41a 朝着最下段的反应容器 41d 依次转移,最终从设置在最下段的反应容器 41d 上的排出管 43 排出到系统外,在以锯齿状通过多个反应容器 41a~41d 的过程中、与废气 1f 中所含的二氧化碳反应,形成二氧化碳水合物 c。

[0067] 结果废气中的二氧化碳 60%~80%进入到该二氧化碳水合物 c 中。因此,相应地,从烟囱 16 排出的废气中的二氧化碳的浓度降低。此外,废气中的二氧化碳与微细冰 i 反应时产生的反应热通过废气 1f 的冷能除去。

[0068] 另一方面,废气 1f 按照废气循环回路 25 的路径循环,但是其一部分经过已经说明的废气排出管 30 释放到大气中。

[0069] 工业实用性

[0070] 不限于燃气轮机复合循环发电设备,可以广泛适用于焚烧炉等排出二氧化碳的设备中。



一
[X]

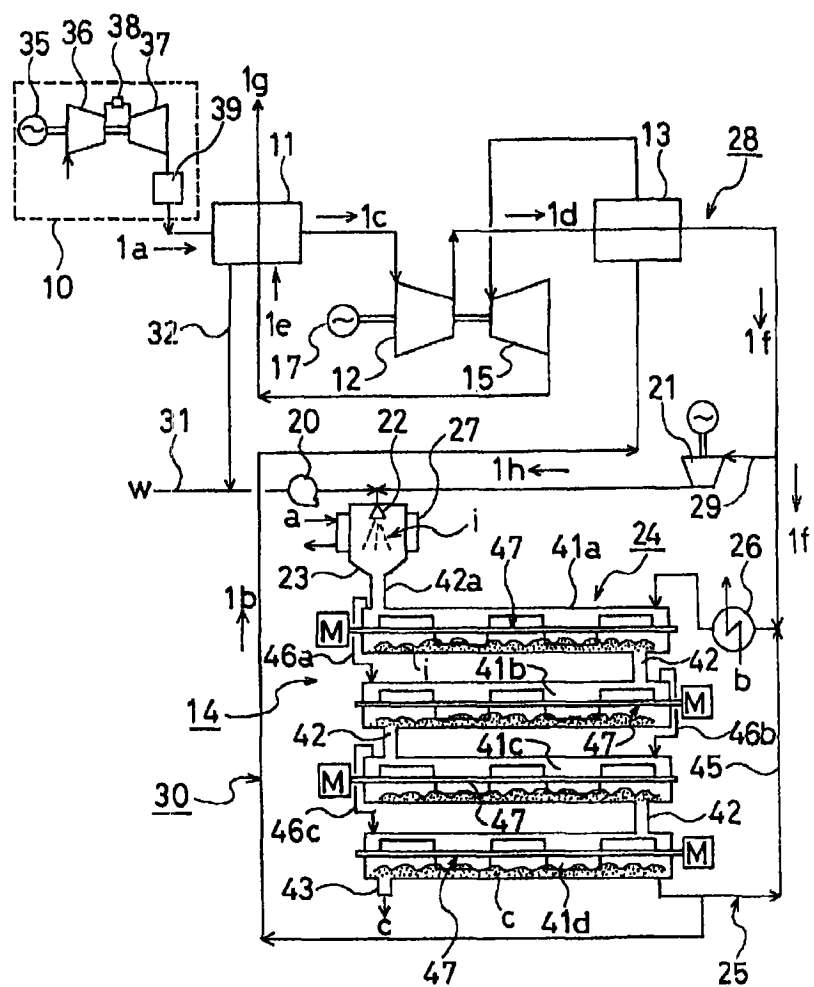


图 2