



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110624363 A

(43)申请公布日 2019.12.31

(21)申请号 201910864477.7

(22)申请日 2019.09.12

(71)申请人 中国石油化工股份有限公司
地址 100020 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

申请人 中石化南京化工研究院有限公司

(72)发明人 毛松柏 郭本帅 陈曦 汪东
季燕 叶宁 丁雅萍

(74)专利代理机构 南京源古知识产权代理事务
所(普通合伙) 32300

代理人 马晓辉

(51)Int.Cl.

B01D 53/14(2006.01)

C01B 32/50(2017.01)

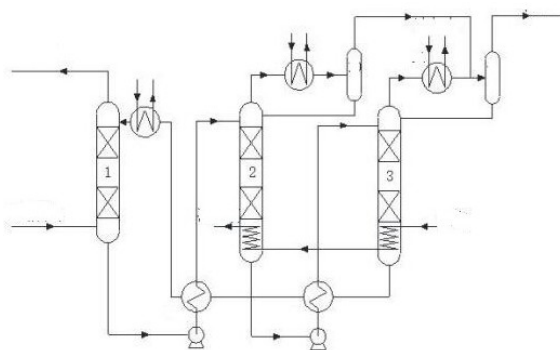
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种醇胺法捕集烟气中二氧化碳的加压再生方法

(57)摘要

本发明属于气体分离技术领域,涉及一种醇胺法捕集烟气中二氧化碳的加压再生方法,该方法与传统的醇胺法捕集烟气中二氧化碳的工艺不同,其再生过程不是单一的常压再生,而是先进行常压再生,然后将溶液加压后进行加压再生。本发明提供的方法,具有再生反应的热效率高、再生能耗显著下降、流程简单、无需引入外部高压气提气、热量利用效率高、再生得到的二氧化碳压力高等优点,在二氧化碳捕集领域具有很好的应用前景。



1. 一种醇胺法捕集烟气中二氧化碳的加压再生方法,包括以下步骤,步骤一:二氧化碳捕集醇胺溶液在吸收塔(1)中吸收二氧化碳,得到醇胺富液;步骤二:将所述醇胺富液换热加热后送入常压再生塔(2);步骤三:在常压再生塔(1)中解吸部分吸收的二氧化碳,解吸富液中溶解的氧,得到半富液;步骤四:所述的半富液加压并换热后送入加压再生塔(3);步骤五:加压再生塔(3)中将剩余的二氧化碳解吸出来,解析后的溶液经加热后循环至吸收塔。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于:所述加压再生塔(3)和常压再生塔(2)的底部设有再生热源,所述再生热源为0.6MPa压力及以上的蒸汽。

3. 如权利要求1所述的方法,其特征在于:所述步骤三中,所述常压再生塔(2)的操作压力为0~20kPaG。

4. 如权利要求1所述的方法,其特征在于:所述步骤三中,所述常压再生塔(2)的操作温度为80~110℃。

5. 如权利要求1所述的方法,其特征在于:所述步骤五中,所述加压再生塔(3)的操作压力为100~200kPaG。

6. 如权利要求1所述的方法,其特征在于:所述步骤五中,所述加压再生塔(3)的操作温度为100~150℃。

7. 如权利要求1-6任一权利要求书所述的方法,其特征在于:所述常压再生塔(2)和加压再生塔(3)生出CO₂的比例为0.05~0.3:1。

8. 如权利要求1-6任一权利要求书所述的方法,其特征在于:所使用的二氧化碳捕集醇胺溶液的溶质为乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二异丙醇胺、N-甲基二乙醇胺、空间位阻胺的一种或几种,所述的溶剂中溶质的质量含量为50-90%。

9. 如权利要求1-6任一权利要求所述的方法,其特征在于:所适用的原料气为电厂烟气、化工厂烟气、钢铁厂烟气。

10. 如权利要求9所述的方法,其特征在于:所述的适用原料中二氧化碳含量为5%-25%。

一种醇胺法捕集烟气中二氧化碳的加压再生方法

技术领域

[0001] 本发明属于气体分离技术领域,涉及一种醇胺法捕集烟气中二氧化碳的加压再生方法。

背景技术

[0002] 化石能源的消耗,会生成大量的二氧化碳。特别是人类进入工业革命之后,随着化石能源消耗的日益增多,越来越多的二氧化碳被排放入大气中,使得大气中二氧化碳的浓度不断提高。2019年2月9日,位于夏威夷的莫纳罗亚天文台记录的有史以来最高的空气中二氧化碳浓度已经达到414.27ppm。由于二氧化碳具有温室效应,其浓度的升高已造成南北极冰川融化、极端恶劣天气增多和海水变酸等一系列严重环境问题。因此,二氧化碳的减排已引起世界各国的普遍关注。

[0003] 二氧化碳的减排主要包括提高能源效率、使用新能源和二氧化碳捕集等技术。其中,燃烧后二氧化碳捕集技术,是针对目前全球二氧化碳最大排放源——燃煤电厂烟气的最有效二氧化碳减排方法。在传统的烟气燃烧后二氧化碳捕集技术中,应用最广泛的是以单乙醇胺(MEA)为代表的醇胺吸收—热再生工艺。为了获得较高的溶剂吸收能力,醇胺溶剂的再生往往在低(常)压的状态下进行,以保证吸收的二氧化碳得到充分的再生。

[0004] 但是,在低(常)压的状态下,吸收了二氧化碳的醇胺富液沸点较低,这一方面使得再生反应的速率较低,使得富液再生所需的停留时间较长,另一方面,常压下再生出的气体中水含量较高,使得大量的热量被用于水的气化,降低了体系的热量利用效率,使得醇胺法捕集烟气中二氧化碳的工艺能耗较高,无法满足工业生产的需要。因此,从提高再生塔的操作压力的角度降低工艺能耗,开发二氧化碳的加压再生工艺,引起了研究者的重视。

[0005] 美国碳捕集与利用技术开发公司(Carbon Capture Scientific,LLC)在专利US Patent 20120009114和US Patent 20140017622中公开了多种气体加压解吸技术。该公司认为,解吸过程的能耗主要包括显热、反应热和气提热三个部分。其中,显热是热交换过程的一种阻尼,对于解吸过程没有任何好处,需要消除;反应热被用来再生二氧化碳,是解吸的动力来源,必须最大限度的利用;气提热主要用于蒸发被产品二氧化碳带出塔的水蒸气,也应尽量减少。根据该公司的专利,其所使用的高压气提气可以为对液体中的溶剂无害并且不会干扰气提系统的任何气体,包括无机气体如He、Ar、O₂、N₂、空气及其混合物,或有机气体如CH₄、C₂H₆、C₃H₈、C₄H₁₀、C₅H₁₂及其混合物。加压解吸塔再生出来的气体常常需要进一步的处理(精馏或再吸收)才能得到纯度较高的CO₂,但其中CO₂的分压比传统解吸塔再生酸气中CO₂的分压明显高。实施例表明,使用加压解吸工艺可有效降低再生过程所需的能量,较MEA的传统再生工艺,使用加压解吸的MEA工艺总能耗可下降14%,使用加压解吸的MEA/MDEA复合工艺总能耗可下降25%。

[0006] 南化集团研究院在专利CN1089263、CN102641653、CN102675248等专利中公开了一种变压再生工艺,该工艺主要针对热钾碱脱碳技术开发,该工艺在脱碳溶液再生系统中,采用由加压再生塔的加压闪蒸段和加压气提段、常压气提段、贫液闪蒸槽以及亚音速喷射器

组成的双塔变压再生流程。其中,加压再生塔顶压力范围为0.14~0.18MPa(绝对压力),以加压再生塔塔顶出来的CO₂再生气作为亚音速喷射器的动力气来抽提常压气提再生塔,使常压气提再生塔塔顶压力范围为0.095MPa~0.105MPa(绝对压力)。实施例表明,该工艺可使溶液的再生能耗下降30%。

[0007] 对于美国碳捕集与利用技术开发公司开发的气体加压解吸技术,其虽然可以获得较高的解吸压力,但是需要引入外部的高压气提气,且高压气提气后续还要进一步分离,这使得虽然该技术可以降低再生过程的能耗,但对于工艺的总能耗降低十分有限。对于南化集团研究院开发的变压再生工艺,其虽然获得了广泛的应用,但针对的是热钾碱脱碳技术,原料气为带压的循环气体体系,通过先高压再生再常压再生,并结合喷射器抽提的手段,并不适用于常压的烟气原料体系,在醇胺法捕集工艺中尚未应用。

[0008] 因此,本发明从提高提高再生过程热效率、降低再生能耗的角度出发,针对醇胺法捕集烟气中二氧化碳的过程,开发了一种加压再生工艺,可大幅降低目前烟气二氧化碳捕集工艺的能耗,具有广阔的应用前景。

发明内容

[0009] 1、所要解决的技术问题:

在传统的烟气燃烧后二氧化碳捕集技术中,应用最广泛的是以单乙醇胺(MEA)为代表的醇胺吸收—热再生工艺。但是,在醇胺法捕集烟气中二氧化碳的工艺能耗较高,无法满足工业生产的需要。

[0010] 对于美国碳捕集与利用技术开发公司开发的气体加压解吸技术,该技术可以降低再生过程的能耗,但对于工艺的总能耗降低十分有限。

[0011] 对于南化集团研究院开发的变压再生工艺,其虽然获得了广泛的应用,但针对的是热钾碱脱碳技术,原料气为带压的循环气体体系,通过先高压再生再常压再生,并结合喷射器抽提的手段,并不适用于常压的烟气原料体系。

[0012] 2、技术方案:

为了解决以上问题,本发明一种醇胺法捕集烟气中二氧化碳的加压再生方法,包括以下步骤,步骤一:二氧化碳捕集醇胺溶液在吸收塔中吸收二氧化碳,得到醇胺富液;步骤二:将所述醇胺富液换热加热后送入常压再生塔;步骤三:在常压再生塔中解吸部分吸收的二氧化碳,解吸富液中溶解的氧,得到半富液;步骤四:所述的半富液加压并换热后送入加压再生塔;步骤五:加压再生塔中将剩余的二氧化碳解吸出来,解析后的溶液经加热后循环至吸收塔。

[0013] 所述加压再生塔和常压再生塔底部设有再生热源,所述再生热源为0.6MPa压力及以上的蒸汽。

[0014] 所述步骤三中,所述常压再生塔的操作压力为0~20kPaG。

[0015] 所述步骤三中,所述常压再生塔的操作温度为80~110℃。

[0016] 所述步骤五中,所述加压再生塔的操作压力为100~200kPaG。

[0017] 所述步骤五中,所述加压再生塔的操作温度为100~150℃。

[0018] 所述常压再生塔和加压再生塔生出CO₂的比例为0.05~0.3:1。

[0019] 所使用的二氧化碳捕集醇胺溶液的溶质为乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)、三乙醇

胺(TEA)、二异丙醇胺(DIPA)、N-甲基二乙醇胺(MDEA)、空间位阻胺的一种或几种,所述的溶剂中溶质的质量含量为50-90%。

[0020] 所适用的原料气为电厂烟气、化工厂烟气、钢铁厂烟气。

[0021] 所述的适用原料中二氧化碳含量为5%-25%。

[0022] 3、有益效果:

本发明提供的醇胺法捕集烟气中二氧化碳的加压再生方法具有以下优点:

再生过程中水气化所需热量减少,从而提高了再生反应的热效率,降低了再生能耗;流程简单,无需引入外部高压气提气,避免了后续的分选操作;热量利用效率高,加热蒸汽先后对加压再生塔塔釜和常压再生塔塔釜进行加热,可以充分利用加热蒸汽的余热;再生得到的二氧化碳压力高,可以降低后续二氧化碳压缩所需的功耗。

附图说明

[0023] 图1为本发明的工艺流程图。

[0024] 图2为现有的工艺流程图。

具体实施方式

[0025] 下面结合附图和实施例来对本发明进行详细说明。

[0026] 实施例中的百分比都为质量比。

[0027] 实施例1

实施例1为现有的方法,具有以下步骤:

第一步:使用如图2所示的装置进行常压再生试验,仅使用常压再生塔2,再生后的溶液由泵经换热后直接送入吸收塔1,为传统的常压再生流程。

[0028] 第二步:原料气为模拟烟气,CO₂含量为10v%,O₂含量为6v%,其余为N₂,CO₂捕集率为90%,所使用的溶液为30w%的一乙醇胺水溶液,吸收温度为40℃,吸收压力为常压。

[0029] 第三步:常压再生塔2塔顶压力为2 KPaG,塔釜温度为101℃,塔顶温度为90℃,加热蒸汽的压力为0.6MPa。

[0030] 第四步:试验得到的CO₂单位捕集能耗为56.9 KWH/Kmol CO₂。

[0031] 实施例2

第一步:使用如图1所示的装置进行加压再生试验。

[0032] 第二步:原料气为模拟烟气,CO₂含量为10v%,O₂含量为6v%,其余为N₂,CO₂捕集率为90%,所使用的溶液为30w%的一乙醇胺水溶液,吸收温度为40℃,吸收压力为常压。

[0033] 第三步:常压再生塔2塔顶压力为2 KPaG,塔釜温度为101℃,塔顶温度为90℃,加压再生塔3塔顶压力为180 KPaG,塔釜温度为132℃,塔顶温度为120℃,加热蒸汽的压力为0.6MPa。常压再生塔2和加压再生塔3再生出CO₂的比例为0.09:1。

[0034] 第四步:试验得到的CO₂单位捕集能耗为33.5 KWH/Kmol CO₂。

[0035] 实施例3

第一步:使用如图1所示的装置进行加压再生试验。

[0036] 第二步:原料气为模拟烟气,CO₂含量为15v%,O₂含量为5v%,其余为N₂,CO₂捕集率为90%,所使用的溶液为30w%的一乙醇胺水溶液,吸收温度为40℃,吸收压力为常压。

[0037] 第三步:常压再生塔2塔顶压力为5 KPaG,塔釜温度为102℃,塔顶温度为92℃,加压再生塔3塔顶压力为190 KPaG,塔釜温度为133℃,塔顶温度为121℃,加热蒸汽的压力为0.6MPa。常压再生塔2和加压再生塔3再生出CO₂的比例为0.12:1。

[0038] 第四步:试验得到的CO₂单位捕集能耗为30.1 KWH/Kmol CO₂。

[0039] 实施例4

本实施例的方法具有以下步骤:

第一步:使用如图1所示的装置进行加压再生试验。

[0040] 第二步:原料气为模拟烟气,CO₂含量为8v%,O₂含量为9v%,其余为N₂,CO₂捕集率为90%,所使用的溶液为30w%的醇胺水溶液(其中一乙醇胺含量为20w%,N-甲基二乙醇胺含量为10%),吸收温度为40℃,吸收压力为常压。

[0041] 第三步:常压再生塔2塔顶压力为10 KPaG,塔釜温度为104℃,塔顶温度为93℃,加压再生塔3塔顶压力为150 KPaG,塔釜温度为128℃,塔顶温度为117℃,加热蒸汽的压力为0.6MPa。常压再生塔2和加压再生塔3再生出CO₂的比例为0.25:1。

[0042] 第四步:试验得到的CO₂单位捕集能耗为28.6 KWH/Kmol CO₂。

[0043] 实施例5

本实施例的方法具有以下步骤:

第一步:使用如图1所示的装置进行加压再生试验。

[0044] 第二步:原料气为模拟烟气,CO₂含量为10v%,O₂含量为6v%,其余为N₂,CO₂捕集率为90%,所使用的溶液为30w%的醇胺水溶液(其中一乙醇胺含量为15w%,N-甲基二乙醇胺含量为5%,空间位阻胺2-氨基-2-甲基-1-丙醇含量为10%),吸收温度为40℃,吸收压力为常压。

[0045] 第三步:常压再生塔2塔顶压力为5 KPaG,塔釜温度为102℃,塔顶温度为91℃,加压再生塔3塔顶压力为120 KPaG,塔釜温度为125℃,塔顶温度为113℃,加热蒸汽的压力为0.6MPa。常压再生塔2和加压再生塔3再生出CO₂的比例为0.22:1。

[0046] 第四步:试验得到的CO₂单位捕集能耗为29.8 KWH/Kmol CO₂。

[0047] 实施例6

本实施例的方法具有以下步骤:

第一步:使用如图1所示的装置进行加压再生试验。

[0048] 第二步:原料气为模拟烟气,CO₂含量为12v%,O₂含量为8v%,其余为N₂,CO₂捕集率为90%,所使用的溶液为30w%的醇胺水溶液(其中一乙醇胺含量为15w%,空间位阻胺2-哌啶乙醇含量为15%),吸收温度为40℃,吸收压力为常压。

[0049] 第三步:常压再生塔2塔顶压力为15 KPaG,塔釜温度为106℃,塔顶温度为94℃,加压再生塔3塔顶压力为150 KPaG,塔釜温度为127℃,塔顶温度为116℃,加热蒸汽的压力为0.6MPa。常压再生塔2和加压再生塔3再生出CO₂的比例为0.27:1。

[0050] 第四步:试验得到的CO₂单位捕集能耗为31.5 KWH/Kmol CO₂。

[0051] 实施例7

本实施例的方法具有以下步骤:

第一步:使用附图的装置进行加压再生试验。

[0052] 第二步:原料气为模拟烟气,CO₂含量为20v%,O₂含量为8v%,其余为N₂,CO₂捕集率为90%,所使用的溶液为30w%的MEA溶液(其中一乙醇胺含量为30w%,水含量为40%,N-甲基吡咯

烷酮含量为30%),吸收温度为40℃,吸收压力为常压。

[0053] 第三步:常压再生塔2塔顶压力为4 KPaG,塔釜温度为100℃,塔顶温度为85℃,加压再生塔3塔顶压力为160 KPaG,塔釜温度为121℃,塔顶温度为110℃,加热蒸汽的压力为0.6MPa。常压再生塔2和加压再生塔3再生出CO₂的比例为0.17:1。

[0054] 第四步:试验得到的CO₂单位捕集能耗为27.7 KWH/Kmol CO₂。

[0055] 从实施例2-7可以看出,CO₂单位捕集能耗不超过为33.5 KWH/Kmol CO₂,最佳实施例7的得到的CO₂单位捕集能耗为27.7 KWH/Kmol CO₂。远低于现有技术得到的56.9 KWH/Kmol CO₂。

[0056] 本发明从提高提高再生过程热效率、降低再生能耗的角度出发,针对醇胺法捕集烟气中二氧化碳的过程,开发了一种加压再生工艺,可大幅降低目前烟气二氧化碳捕集工艺的能耗,具有广阔的应用前景。

[0057] 虽然本发明已以较佳实施例公开如上,但它们并不是用来限定本发明的,任何熟习此技艺者,在不脱离本发明之精神和范围内,自当可作各种变化或润饰,因此本发明的保护范围应当以本申请的权利要求保护范围所界定的为准。

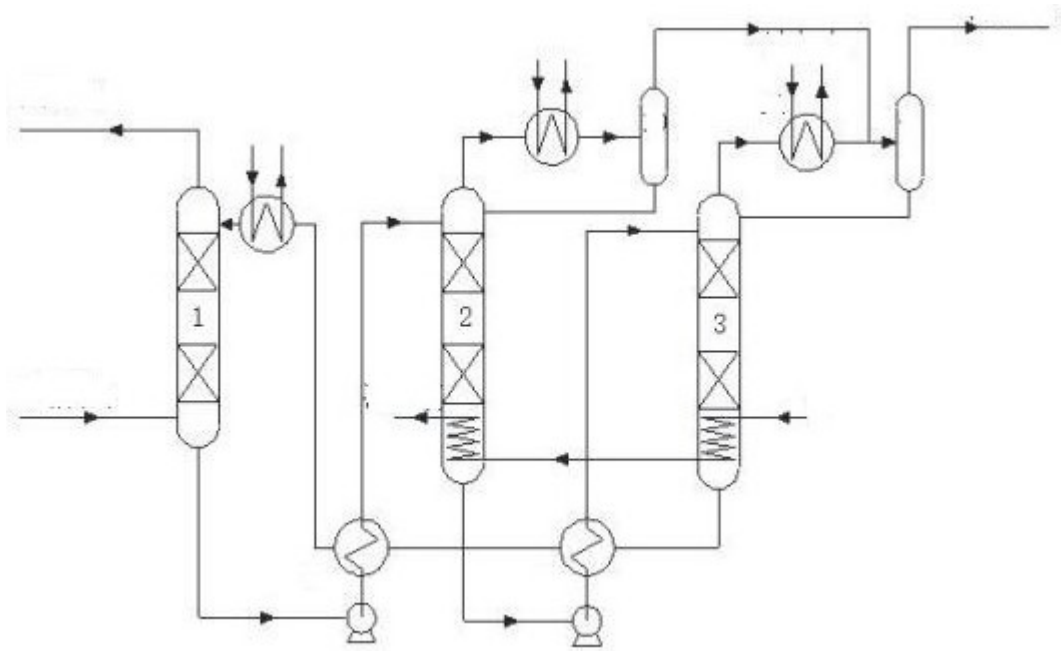


图1

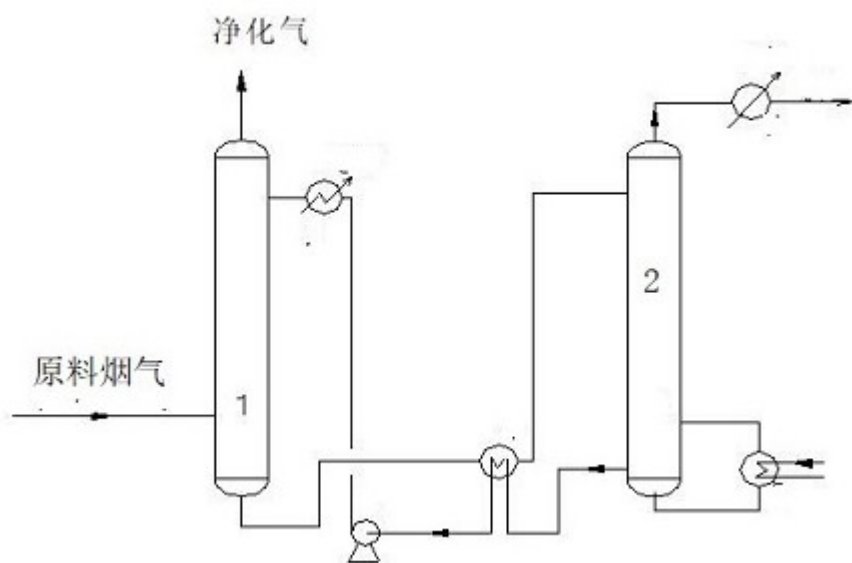


图2