



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111482068 A

(43)申请公布日 2020.08.04

(21)申请号 202010297745.4

B01D 53/96(2006.01)

(22)申请日 2014.06.13

(30)优先权数据

20130832 2013.06.14 NO

(62)分案原申请数据

201480042138.6 2014.06.13

(71)申请人 ZEG动力股份公司

地址 挪威卑尔根

(72)发明人 A·维克 A·拉赫姆

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 谭冀

(51)Int.Cl.

B01D 53/62(2006.01)

B01D 53/83(2006.01)

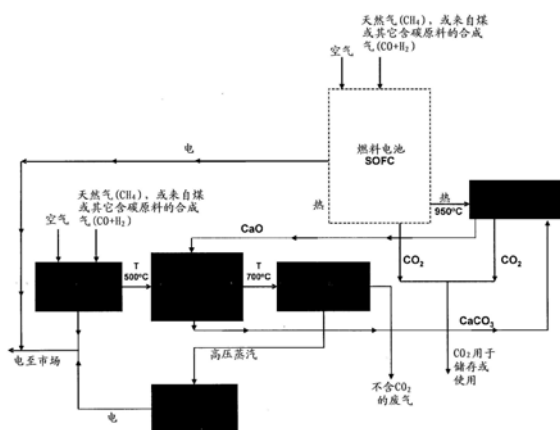
权利要求书1页 说明书5页 附图8页

(54)发明名称

用于在包括固体氧化物燃料电池的发电设备中的可持续生产能量的方法

(57)摘要

用于在包括固体氧化物燃料电池(SOFC)的设备中可持续生产能量的方法,在所述方法中,将氧化钙用作放热碳捕集步骤中的吸收剂。在碳捕集步骤中将氧化钙转化成碳酸钙,然后在通过所述SOFC加热的吸热再生步骤中转化成氧化钙。所述碳捕集步骤在来自另一工艺的热的气体存在下进行,因此升高所述热的气体的温度,由此改进所述其它工艺的成本效率。



1. 用于在包括固体氧化物燃料电池 (SOFC) 的设备中可持续生产能量的方法, 在所述方法中, 将氧化钙用作放热碳捕集步骤中的吸收剂, 通过所述步骤将氧化钙转化成碳酸钙, 然后在 (通过所述SOFC加热的) 吸热再生步骤中将所述碳酸钙转化成氧化钙, 其特征在于, 所述碳捕集步骤在来自另一工艺的热的气体存在下进行, 因此升高所述热的气体的温度, 由此使得该烟道气对于随后的能量回收利用而言更有用。

2. 权利要求1所述的方法, 其中所述来自另一工艺的热的气体是来自燃气轮机的废气。

3. 权利要求2所述的方法, 其中将温度升高的废气用于热回收。

4. 权利要求3所述的方法, 其中所述热回收在蒸汽发生器中进行, 将所述蒸汽用于随后的发电。

5. 权利要求4所述的方法, 其中所述蒸汽是高压蒸汽。

6. 权利要求1所述的方法, 其中所述来自另一工艺的热的气体是来自高温工业过程的废气。

7. 权利要求6所述的方法, 其中所述高温工业过程是选自制造铁、钢、铝、硅、硅铁和水泥的过程。

8. 权利要求6或7所述的方法, 其中将温度升高的废气用于热回收。

9. 权利要求8所述的方法, 其中所述热回收在蒸汽发生器中进行, 将所述蒸汽用于随后的发电。

10. 权利要求1所述的方法, 其中所述来自另一工艺的热的气体通过使来自工业过程的低温废气热交换而获得。

11. 权利要求10所述的方法, 其中所述工业过程是选自制造铁、钢、铝、硅、硅铁和水泥的过程。

12. 权利要求10或11所述的方法, 其中将温度升高的废气用于热回收。

13. 权利要求12所述的方法, 其中所述热回收在蒸汽发生器中进行, 将所述蒸汽用于随后的发电。

14. 权利要求13所述的方法, 其中所述蒸汽是高压蒸汽。

15. 前述权利要求中任一项所述的方法, 其中所述SOFC通过选自包含甲烷的气体、氢气和合成气驱动。

16. 前述权利要求中任一项所述的方法, 其中通过所述SOFC产生的能量是热、电和任选的氢气。

用于在包括固体氧化物燃料电池的发电设备中的可持续生产能量的方法

[0001] 本申请是申请日为2014年6月13日、申请号为201480042138.6并且发明名称为“用于在包括固体氧化物燃料电池的发电设备中的可持续生产能量的方法”的发明专利申请的分案申请。

[0002] 本发明涉及如权利要求1的前序部分所指出的用于可持续生产能量的方法。

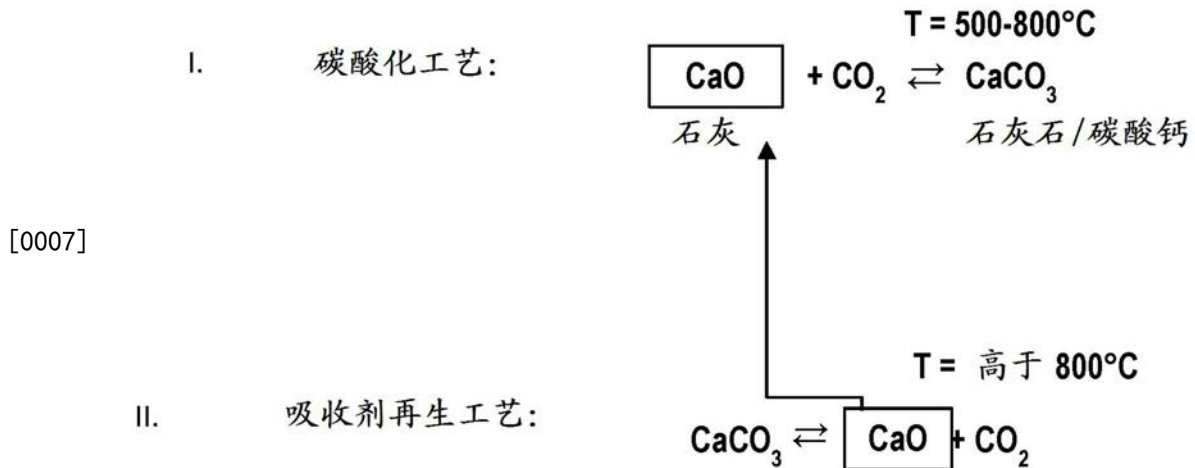
背景技术

[0003] 国际能源署 (IEA) 已将能量效率定义为减少温室气体 (GHG) 的最重要步骤之一 (参见 IEA's Blue Map Scenario 2010)。此外,电力行业和许多能量密集型工业行业 (例如铁和钢、铝、硅、硅铁、水泥等) 中的 CCS (碳捕集与封存) 的成功开发和应用潜在地代表了电力生产和工业中的直接大规模减少 GHG 排放的最重要选项。

[0004] 公布号 W0 2004/025767 (Vik 等人) 公开了由含烃流发电的设备。根据一个实施方案,将固体氧化物燃料电池 (SOFC) 用于发电。该工艺包括重整燃料从而生产氢气,然后将其与其它组分分离,以将纯的氢气用作燃料电池的进料。可以在所述工艺中通过石灰 (CaO) 吸收剂在氢气生产反应器直接捕集在重整期间产生的 CO₂。将在该工艺中形成的固体碳酸钙 (CaCO₃) 转移至吸收剂再生反应器。可以将在该工艺中形成的 CO₂ (参见反应 II) 储存或用于其中需要 CO₂ 的工艺中。Vik 等人的工艺针对其中不需要过量的热和其中电力和氢气联产的高效率是首要目的的应用。

[0005] W0 2011/078681 A1 教导了允许由不管是化石还是生物来源的含碳燃料 (固体或气体) 的成本和能量有效的可持续回收和生产能量的方法。该方法提供了有效的 CO₂ 捕集,并且允许以电力、氢气和热的形式高度通用地生产能量。在该方面的“通用性”应理解为这些能量形式的量的比例可以通过简单地改变工艺中的参数而在宽的限度内变化。该公布还在其中将 CaO 用于捕集 CO₂ 的工艺中将固体氧化物燃料电池用于生产能量。在该工艺中将 CaO 转变为 CaCO₃ 并随后在进一步在下文描述的也被称为钙循环的次级封闭循环工艺中再生。

[0006] 将石灰 (CaO) 用于捕集 CO₂。然后在约 650°C (650°C ± 150°C) 的温度形成碳酸钙 (CaCO₃) / 石灰石 (碳酸化工艺,参见以下反应)。将所述碳酸钙 (CaCO₃) 转移至另一反应器用于吸收剂再生 (煅烧工艺)。在该工艺步骤中,将所述碳酸钙加热至超过 800°C (800°C-950°C) 的温度,在再生石灰吸收剂 (CaO) 的同时释放 CO₂。然后将吸收剂 (CaO) 转移至 CO₂ 捕集反应器。



[0008] 钙循环相比于更接近市场的CO₂捕集方案具有许多优点(参见Chemical Engineering Research and Design 89(2011), Review: The calcium looping cycle for CO₂ capture from power generation, cement manufacture and hydrogen production, Dean et al.). Ca循环的燃烧后应用可应用于由天然气(CH₄)、气化煤(合成气)的电力生产和用于一定范围的不同高温工业工艺。然而,需要致力于能量优化(采用相同的能量输入生产更多的电力)、能量有效的CO₂捕集(通过Ca循环方法)和利用来自高温工业如铁/钢、铝、硅、硅铁、水泥、制造等的废热的新技术。

[0009] 发明目的

[0010] 本发明的目的在于进一步改进根据WO 2004/025767和WO2011/078681 A1的发明的方法,提供甚至更加成本和能量有效的方法。

[0011] 发明简述

[0012] 上述目的通过如权利要求1所限定的本发明得以满足。

[0013] 本发明的优选实施方案由从属权利要求公开。

[0014] 如本领域技术人员将要看到那样,本方法保留了上文评论的在先发明的有利特征,但是包括与其它产生高温的烟道气工艺的组合,使得整个工艺甚至更加成本和能量有效。

[0015] 因此,将其中CaO转化成CaCO₃的碳捕集工艺的放热特性用于进一步升高高温烟道气的温度,使得该烟道气对于随后的能量回收利用而言甚至更有用。

[0016] 可持续性仍然是整个工艺的关键词和共同特征。

[0017] 本文中所使用的“另一工艺”应理解为主要独立于在SOFC中的能量生产运行和典型地进行来用于生产机械物品如铁、钢、水泥等的工艺。同样地,所述“另一工艺”将典型地是本身已知但没有在本文上下文中出现的工艺。

[0018] 发明详述

[0019] 下文参考所附的附图阐释本发明的不同实施方案,其中:

[0020] 图1给出了不具有CO₂捕集设施的联合循环的燃气发电设备的示意图。

[0021] 图2给出了涉及电力生产的本发明的示意图。

[0022] 图3和3a给出了涉及来自高温工业(如铁/钢、铝、硅、硅铁、其它金属、水泥等)的废气的具有总体CO₂捕集的本发明的示意图。

[0023] 图4给出了涉及与氢气生产结合的电力生产的本发明的示意图。

[0024] 图5和5a给出了涉及来自高温工业(如铁/钢、铝、硅、硅铁、其它金属、水泥等)的废气的具有总体整合的CO₂捕集的和氢气生产结合的本发明的示意图。

[0025] 图6显示了在图3中所示的实施方案的变型,在较低的温度提供废气。

[0026] 与联合循环的燃气电厂的简单的(通常的)略图(图1)相比,图2阐释了与由对联合的燃气电力设施相同的燃料输入生产更多电力(电)结合的用于CO₂捕集的成本有效和能量有效的方法。图2显示了将天然气(CH₄)或合成气和空气进料至燃气轮机,为市场生产电力/电。将具有CO₂(3-5%)的热的废气(大约500℃)转移至反应器(流化床),在其中使精细粉末热石灰(CaO)与CO₂反应以形成碳酸钙。该反应(CaO+CO₂→CaCO₃)是放热的(具有ΔH°=+178kJ/mol,Dean,C.等人,2011)并且导致残余气体(主要是N₂、O₂)的温度升高(500℃→700℃或更高),并且因此通过已知的技术提供了另外的能量以驱动蒸汽循环(生产更高压力的蒸汽)。来自燃天然气的电厂的烟道气中的CO₂浓度典型地为3-5%,提供大约160℃-260℃的温度上升。来自燃粉煤的电厂的烟道气中的CO₂浓度典型地为10-15%,提供大约480℃-660℃的温度上升。来自整合的气化联合循环电厂的烟道气中的CO₂浓度典型地为30-32%,提供超过1000℃的温度上升。在后两种情况下,CO₂捕集将不得不采用整合的冷却/热交换进行或在两个或更多个步骤中进行以将温度保持足够低以使吸收成为可能。当温度升高至给定CO₂浓度的平衡温度时,吸收将会停止。表1中给出了反应CaCO₃→CaO+CO₂的平衡。

[0027]	550 °C	0.055 kPa	830 °C	34 kPa
	587 °C	0.13 kPa	852 °C	51 kPa
	605 °C	0.31 kPa	871 °C	72 kPa
	680 °C	1.80 kPa	881 °C	80 kPa
	727 °C	5.9 kPa	891 °C	91 kPa
	748 °C	9.3 kPa	898 °C	101 kPa
	777 °C	14 kPa	937 °C	179 kPa
	800 °C	24 kPa	1082 °C	901 kPa
			1241 °C	3961 kPa

[0028] 表1:吸收平衡温度和压力

[0029] 将在CO₂捕集反应器(碳酸化器)中形成的碳酸钙转移至煅烧器(参见图2),根据以下反应式用于CaO吸收剂的再生并释放CO₂用于储存或使用:

[0030] $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ 。

[0031] (出于简化的原因,图2中没有示出热交换以冷却来自煅烧器的热CaO(至650±150℃)和在煅烧工艺之前预热CaCO₃)。煅烧所必需的热根据本发明通过固体氧化物燃料电池(SOFC,参见图2)而不是例如煤的氧化燃烧(Dean等人,2011)来提供。可以将天然气用作SOFC的主要能量来源(参见图2)。然而可选的可能性还有其它气体,如在(WO2011/078681 A1,Raaheim和Vik)中建议的合成气或氢气(在不同实施方案中使用)。

[0032] 设置来自SOFC的CO₂捕集以通过来自燃料电池的阳极废气中的燃料的剩余部分在纯氧中的燃烧而进行。氧气可以通过使用氧气泵获得。值得注意的是,与通过更常规的方法

(WO 2011/078681 A1, Raaheim和Vik)的5至10%的减少相比,该CO₂捕集方法使效率降低了2-3%。

[0033] 朝向最大生产热(50-70%)和最小生产电(30-50%)的方向引导或设置SOFC的性能。由SOFC生产热将会与Ca循环工艺所需的热能或来自燃气轮机的热的废气中的CO₂的量一致。将联产的电连同通过燃气和蒸汽轮机生产的电力一起输送到市场(参见图2)。

[0034] 然而,存在其它高温工业情况(或工业),其中主要的挑战在于获得成本有效的CO₂捕集。

[0035] 这些挑战可以通过本发明得以满足。

[0036] 具有热的废气或尾气的重要的固定式工业CO₂点源排放器是其中将金属氧化物由作为还原剂的碳还原成金属的行业。因此,GHG不仅是对高温工业中(来自化石燃料)的能量消耗的处罚,而且这种气体也存在于来自氧化物到金属还原的热的废气自身中。应当注意的是,总是存在这些排放,而不管能量的类型(化石的或可再生的)。

[0037] 具有热的废气的重要工业(其中水泥工业代表了特别的情形)为如下:

[0038] 1. 铁(和钢)生产通常具有在400-500°C的热的废气。CO₂源自还原氧化物矿石(Fe₂O₃、Fe₃O₄)和源自通常用于炉渣生成的石灰石(CaCO₃→CaO+CO₂和CaO+SiO₂→CaSiO₃(炉渣))二者。

[0039] 2. 在约900°C形成铝。碳阳极废气具有高的温度(约600°C)并且占来自铝生产的总直接CO₂当量排放的约50%,其中所排放的其余GHG为PFC,包括四氟甲烷(CF₄)和六氟乙烷(C₂F₆)。这些污染物(PFC)在由电池的铝含量损耗导致的“阳极效应”期间出现并且在近年来已通过引入自动化点进料器来保证规则和足够地将铝进料至电池列中每个电池而显著减少。

[0040] 3. 硅和硅铁具有在约650°C的热的废气。所述废气还包含一些NO_x和SO₂与少量CO、CH₄、VOC、N₂O。

[0041] 4. 来自能量要求的水泥工业的一种或多种废气主要(80%)由从石灰石中释放CO₂的脱碳酸化燃料和脱碳酸化导致(CaCO₃→CaO+CO₂,在约900°C发生),Dean等人(2011)。

[0042] 类似于燃气轮机的情形,当CaO与CO₂反应时,热的废气导致温度上升。这又产生更多的热回收、蒸汽产生和最终的电力生产,如图3中示意性说明那样。要注意的是,来自电力生产(来自SOFC和蒸汽轮机的电)的CO₂和来自金属还原的CO₂二者都可以通过相同的Ca循环工艺捕集(参见图3)并且有力地有助于总的整合的能量有效的CO₂捕集。

[0043] 对于一些工业过程而言,热的废气或烟道气中的CO₂浓度可能如前文所指出那样,对于在一个步骤中的有效的CO₂捕集和热回收而言过高。取决于每个阶段的CO₂捕集效率,通过Ca循环方法的CO₂捕集和用于产生蒸汽的热回收可以因此在两个或多个阶段中进行,如图3a中所示。

[0044] 为了获得火力发电循环的最高的效率,碳酸化反应应当优选在根据表1的可能的最高温度下进行。对于具有比最优的温度更低的工业过程而言,可以通过热交换器升高温度。

[0045] 图6示出了可以如何将低温含CO₂的废气用于本发明。首先将废气在热交换器中加热至以可接受的反应速率进行CO₂捕集工艺的温度(大约500°C)并且可以将所产生的温度升高(500°C→700°C或更高)更有效地在蒸汽循环中用于发电。在热回收之后,将废气进料

至热交换器以加热引入的废气。

[0046] 可以将捕集的CO₂储存在例如合适的地质地层中,然而这总是导致另外的惩罚成本。所述CO₂因此应当优选用于工业目的。

[0047] 如果需要氢气作为还原剂,例如在生产特定金属(钨)或用于邻近产业如精炼或化工生产设备,一个选项是通过将由任何含碳原料形成的合成气或烃气体(天然气)(连同催化剂一起)和水添加至形成碳酸盐的工艺来结合Ca循环与氢气生产,如图4、5和5a中所述。在该情况下,通过所谓的增强吸收的蒸汽甲烷重整工艺(SE-SMR)生产氢气,其中Ca循环还代表能量有效的氢气生产的重要部分(Industrial and Engineering Chemistry Research 40 (23) 2001, 5102-5109, Hydrogen production using sorption-enhanced reaction, Ortiz and Harrison; Dean等人, (2011), WO 2004/025767 (Vik等人, (2004) 和 WO2011/078681 A1 (Raaheim和Vik, 2011))。

[0048] 通过反应器1和2之间的尺寸或磁性分离,通过热的工业烟道气或电力生产废气(例如SO₂或NO_x)可以防止催化剂污染/降解(参见图4、5和5a)。可以将天然气(或合成气)的总量重整成氢气并用于进料至SOFC。如果出于其它目的需要氢气,将要将其从SOFC取出,如图5a中所示。

[0049] 在图4、5和5a中,可以看出Ca循环工艺分成两个,其中Ca循环的一部分将CaO提供至氢气生产且其它部分提供CaO用于从燃气轮机电力生产的有效CO₂捕集。还可以看出,通过SOFC为两个分支提供用于能量需要的煅烧工艺(反应器2,在图4、5和5a中)的热。

[0050] 优选的实施方案

[0051] 与基于SOFC的能量生产结合的高温工业工艺可以是产生热的含CO₂的烟道气的任何工艺并且优选为选自用于制造铁、钢、铝、硅、硅铁和水泥工艺之一。可以以多种方式进行,所述方式之一在蒸汽发生器中,所述蒸汽被用于随后发电。

[0052] 当可行时,来自另一工艺的热的气体的温度可以通过热交换升高,因此将温度从较低的温度升高至高于500℃的温度。

[0053] 所述SOFC可以由多种富能量的气体驱动,其中优选的是包含甲烷的气体、合成气和氢气,结果是生产热、电和任选的氢气。

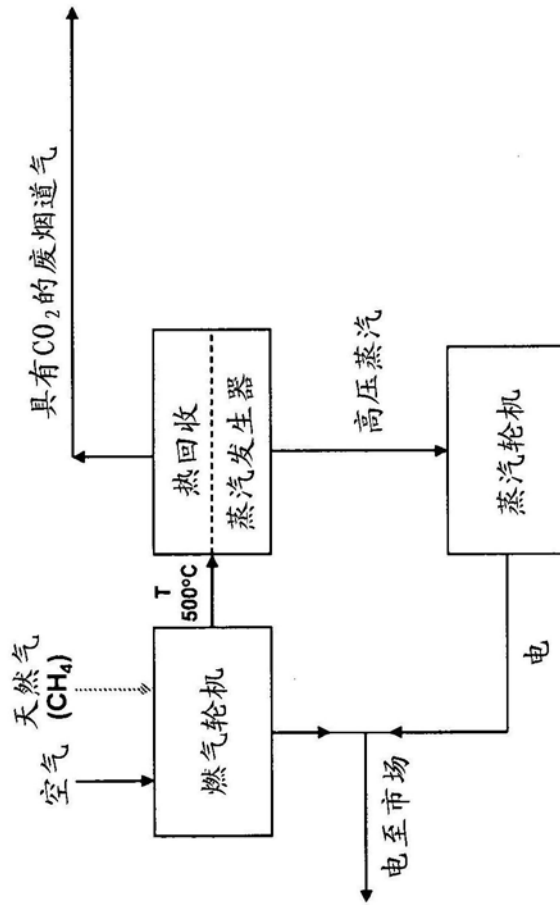


图1

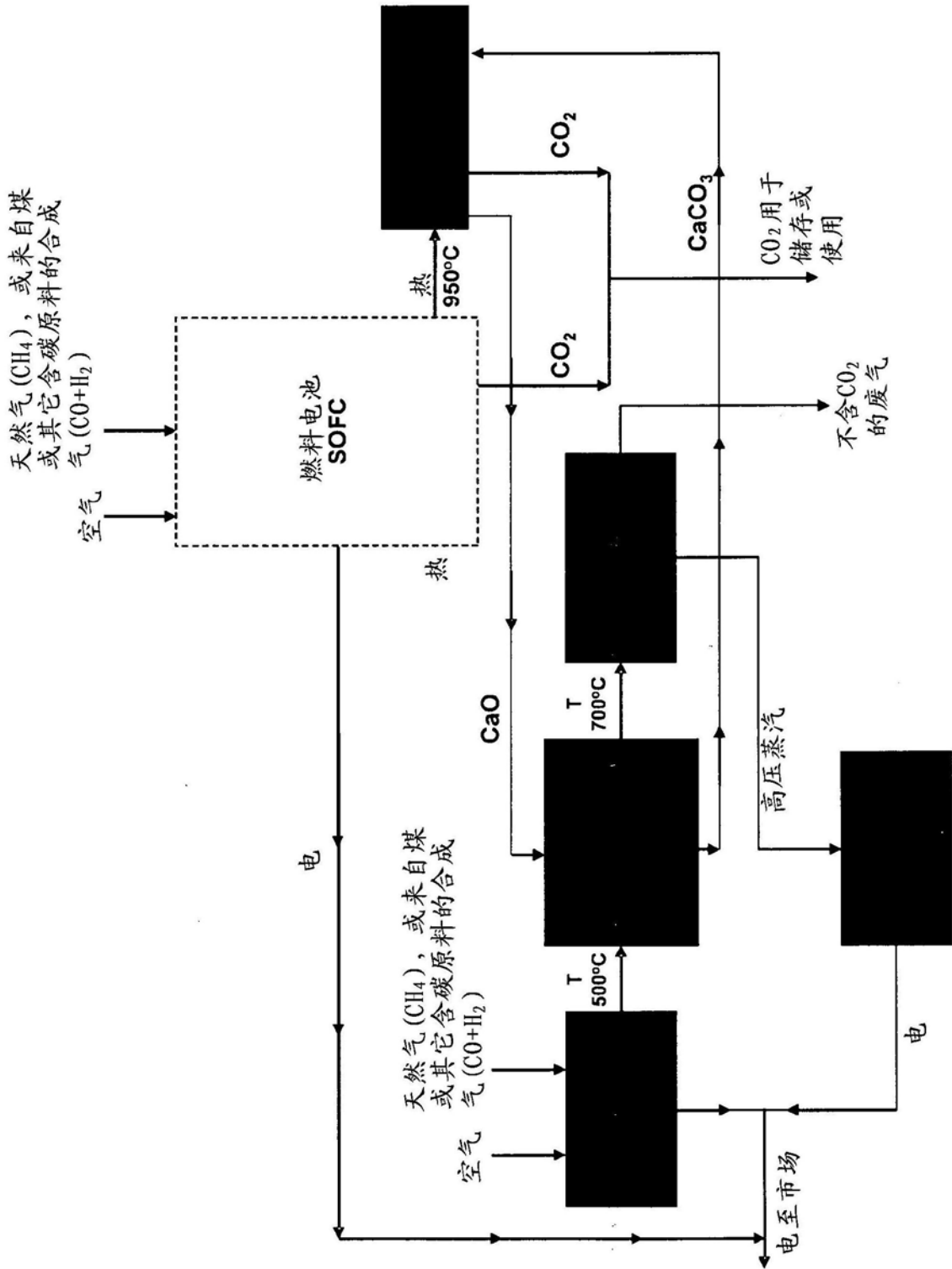


图2

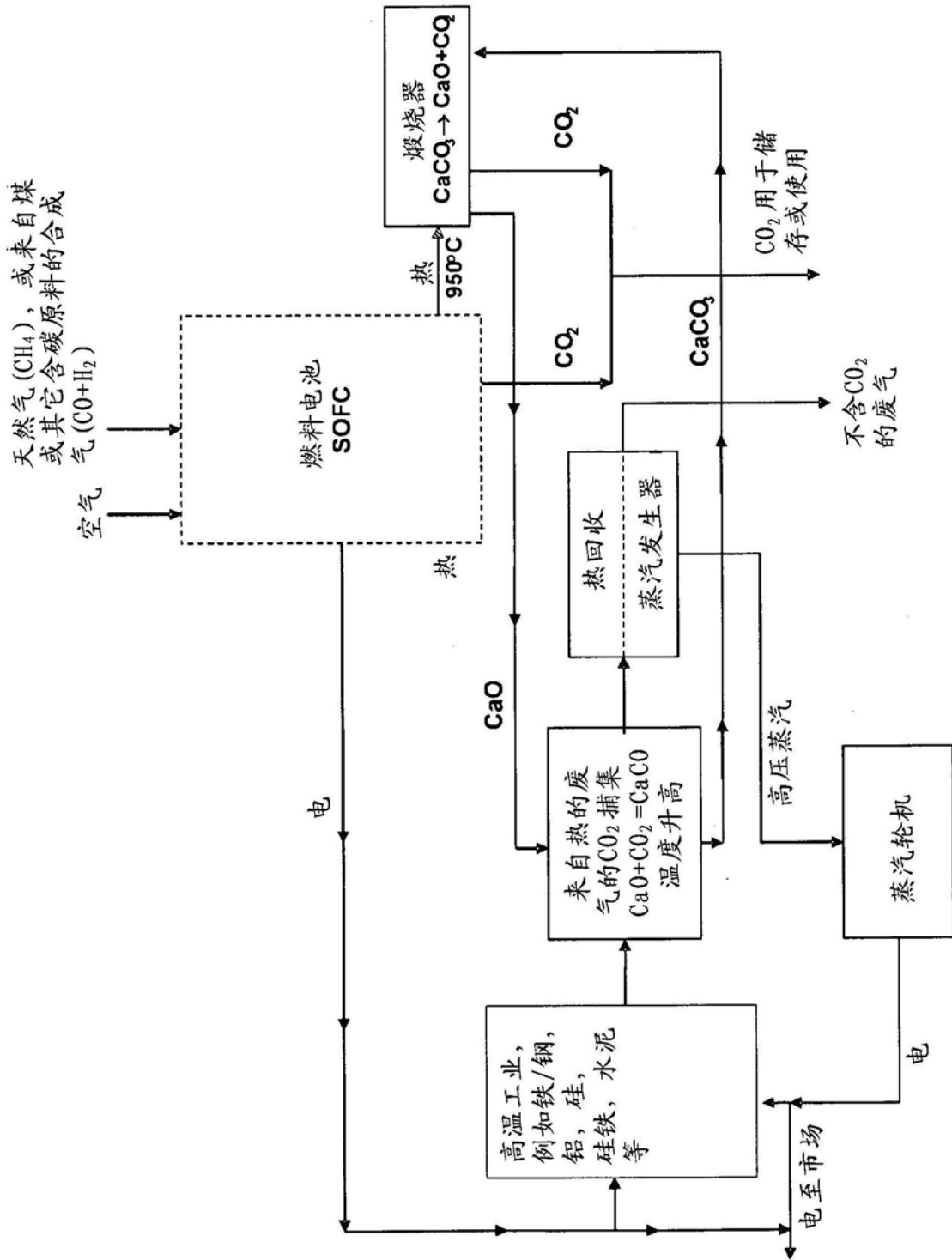


图3

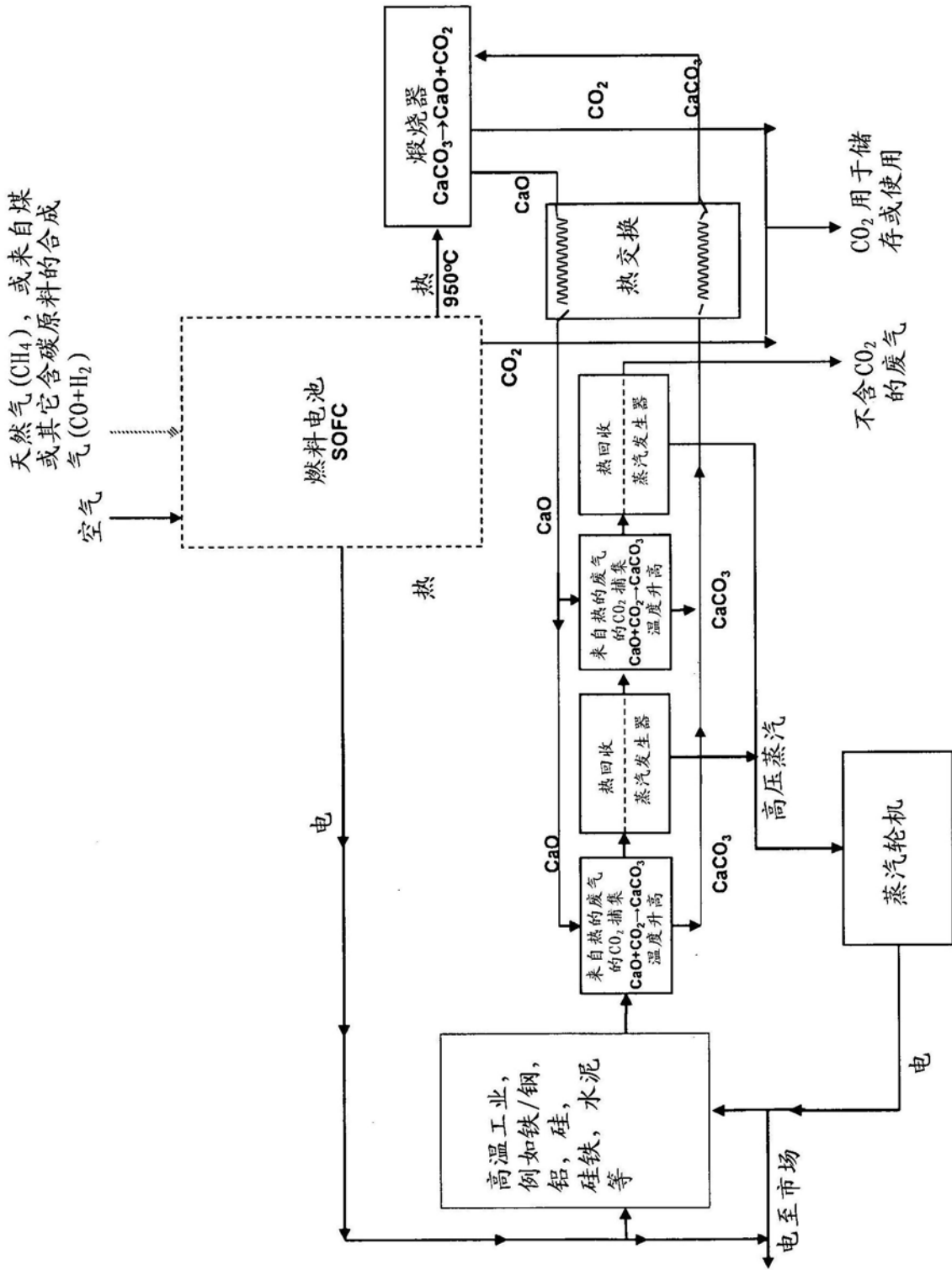


图3a

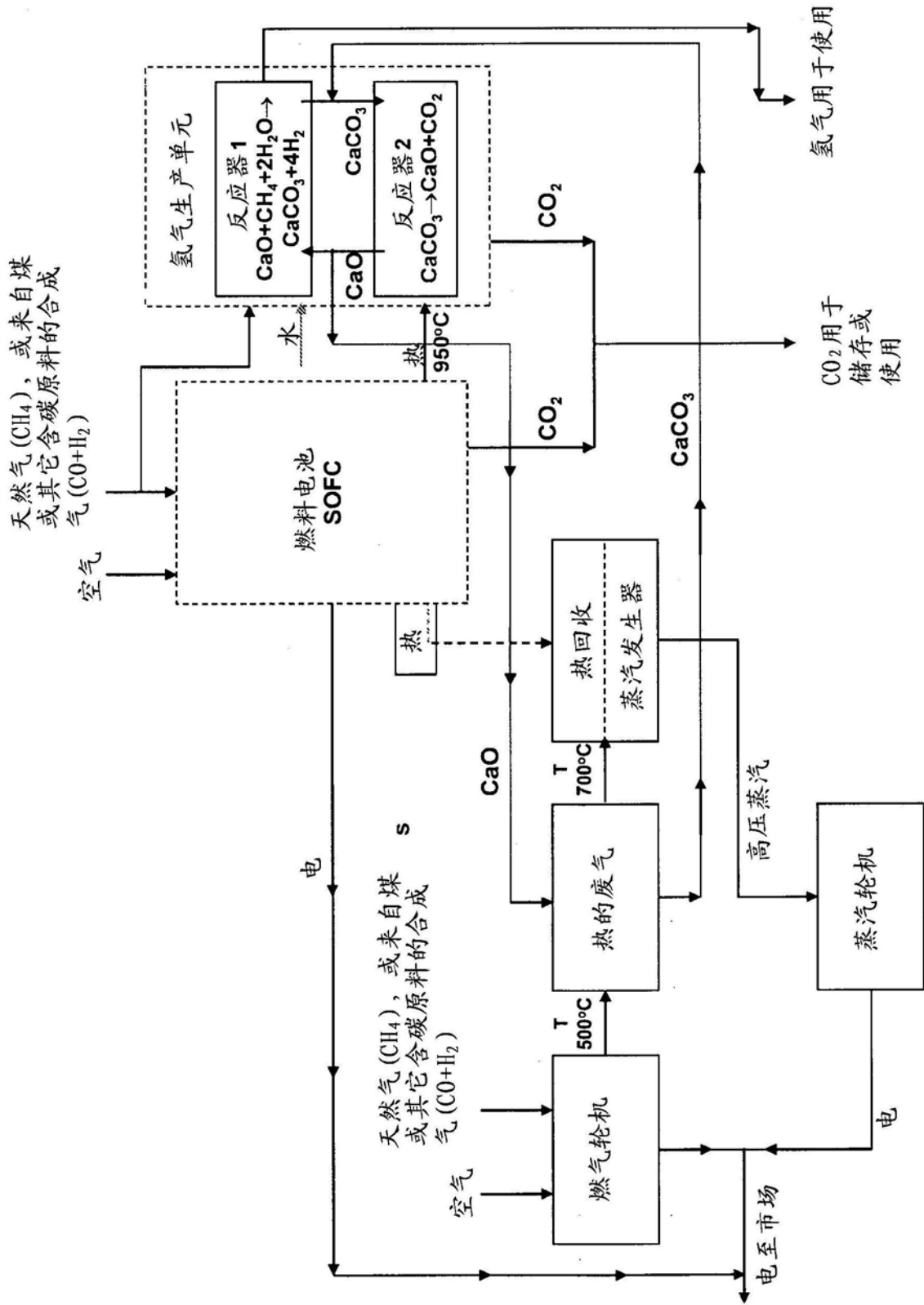


图4

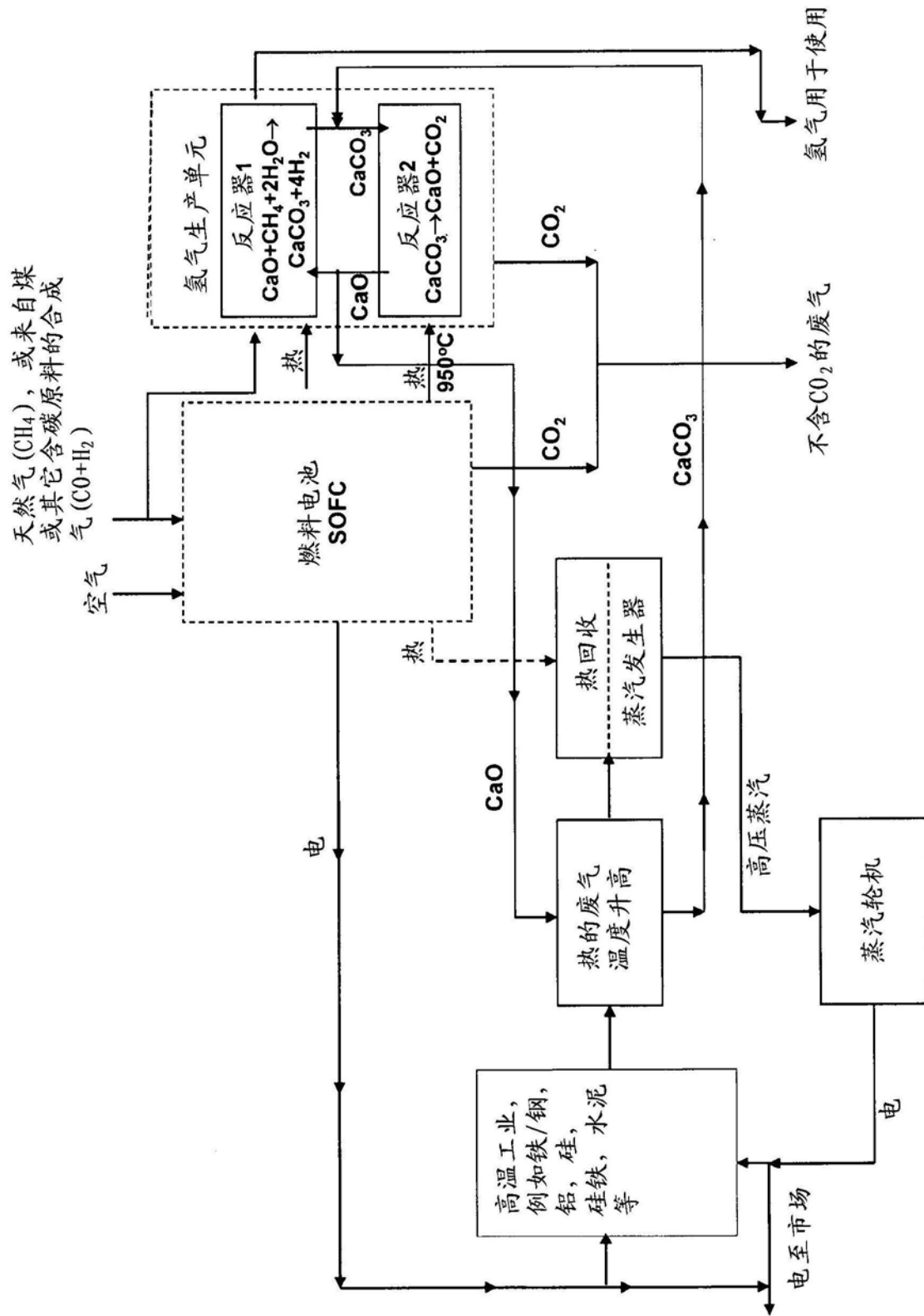


图5

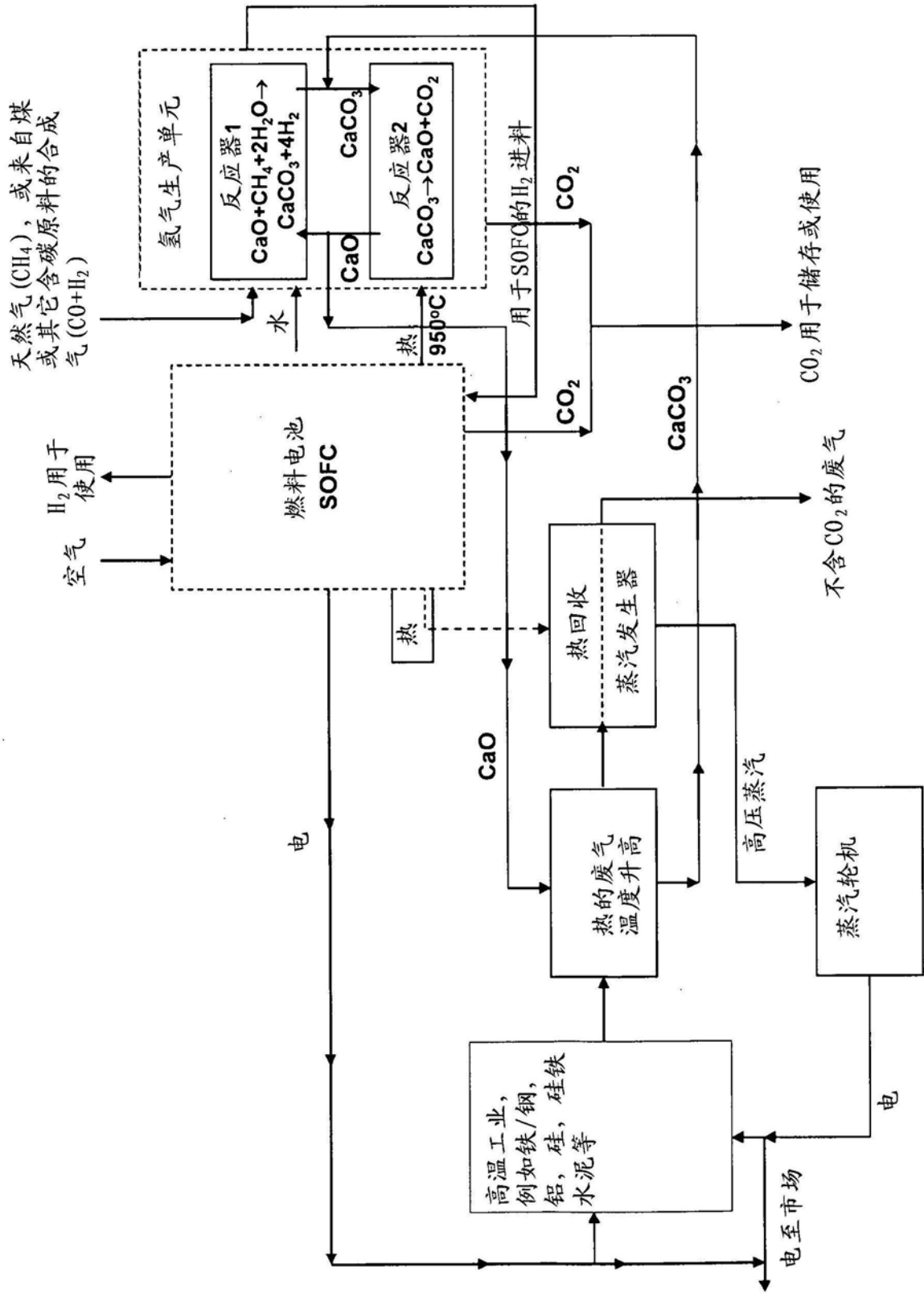


图5a

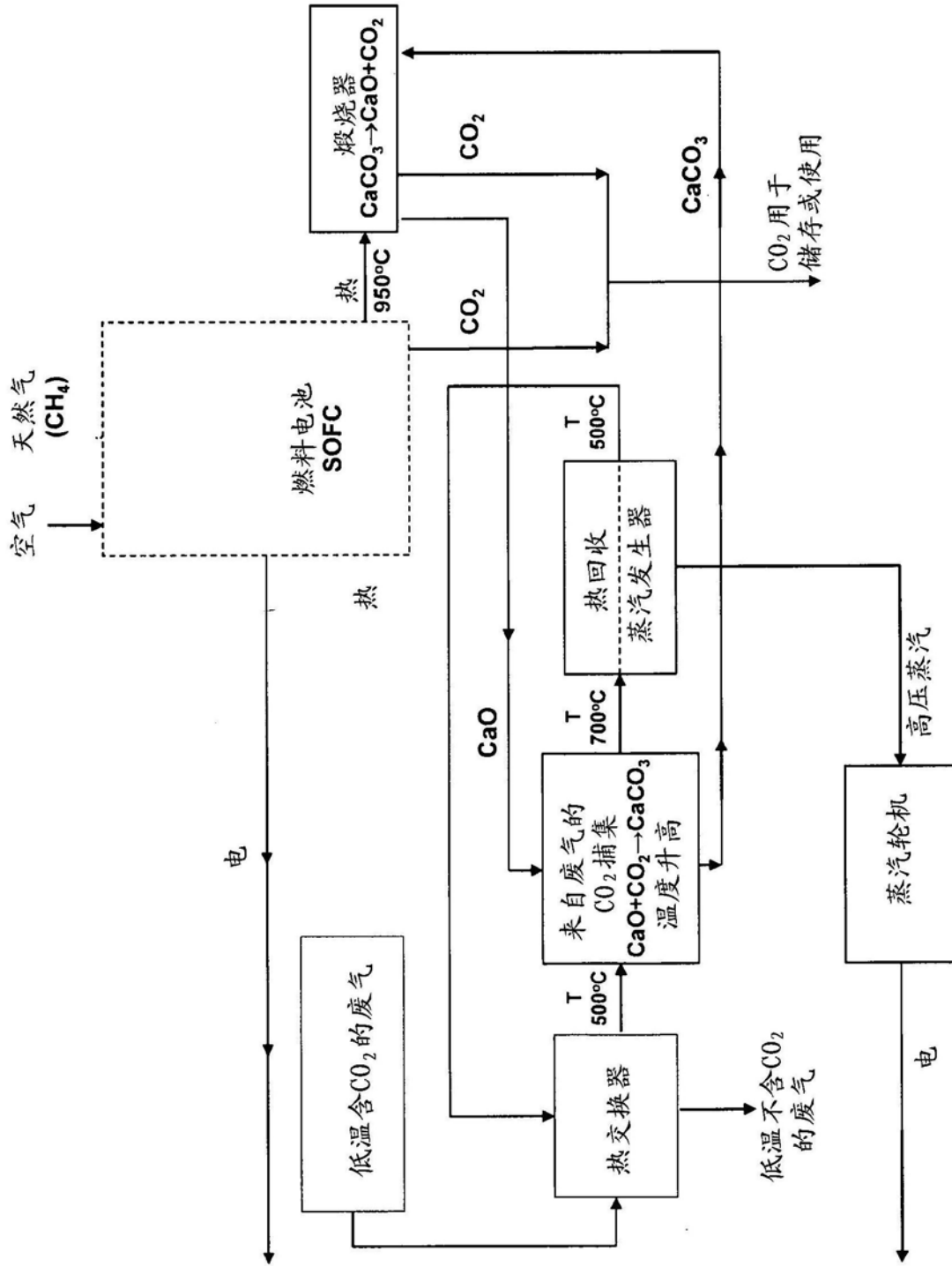


图6