



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107073385 A

(43)申请公布日 2017.08.18

(21)申请号 201580060926.2

(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

(22)申请日 2015.11.03

代理人 王长青

(30)优先权数据

14192575.0 2014.11.10 EP

(51)Int.Cl.

B01D 53/12(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.05.10

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/075511 2015.11.03

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/074980 EN 2016.05.19

(71)申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

(72)发明人 G·施普拉赫曼

G·A·F·范莫塞尔 H·达特

T·普罗尔 G·肖尼

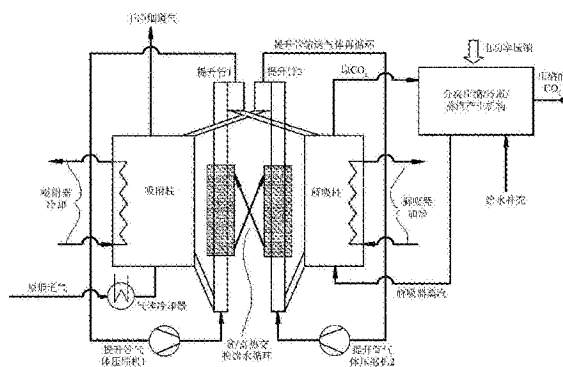
权利要求书3页 说明书11页 附图3页

## (54)发明名称

用于从气流中捕获CO2的方法

## (57)摘要

本发明涉及一种用于从气流中捕获二氧化碳的方法。气流与固体吸附剂颗粒在吸附区域中接触。吸附区域具有至少两个流化固体吸附剂颗粒的床，并且固体吸附剂颗粒从床向下流动到床。固体吸附剂颗粒包含15重量%至75重量%的有机胺化合物。进入吸附区域的气流具有低于在吸附区域中的最冷冷却介质的正向流动温度至少5°C的露点。将富含二氧化碳的固体吸附剂颗粒加热，并且然后再生。解吸附区域具有至少两个流化固体吸附剂颗粒的床，并且汽提气体是蒸汽。将再生颗粒冷却并且再循环至吸附区域。



1. 一种用于从气流中捕获二氧化碳的方法,所述方法包含以下步骤:

(a) 在吸附区域中使所述气流与固体吸附剂颗粒接触,

其中所述吸附区域具有至少两个流化固体吸附剂颗粒的床,并且

其中所述固体吸附剂颗粒从床向下流动到床,并且

其中所述气流向上流动,并且

其中所述吸附区域在所述流化固体吸收剂颗粒的床中的每个中具有至少一个内部冷却构件,并且

其中所述固体吸附剂颗粒包含按所述吸附剂颗粒的总重量计15重量%至75重量%的有机胺化合物,并且

其中在进入所述吸附区域的所述气流进入所述吸附区域的压力下,所述气流具有低于在所述吸附区域中具有最低正向流动温度的内部冷却构件中的冷却介质的所述正向流动温度至少5°C,优选至少10°C的露点;

(b) 使在步骤(a)中获得的富含二氧化碳的固体吸附剂颗粒与提升管气体(I)一起传递至提升管区域(I);

(c) 在所述提升管区域(I)中加热所述富含二氧化碳的固体吸附剂颗粒中的至少一部分,任选地通过与步骤(f)的提升管区域(II)中耗尽二氧化碳的固体吸附剂颗粒直接或间接热交换来加热;

(d) 在分离装置中,将所述加热的富含二氧化碳的固体吸附剂颗粒从所述提升管区域(I)的末端处的所述提升管气体(I)中分离;

(e) 在解吸附区域中再生在步骤(d)中获得的所述富含二氧化碳的固体吸收剂颗粒中的至少一部分,

其中所述解吸附区域具有至少两个流化固体吸附剂颗粒的床,并且

其中所述固体吸附剂颗粒从床向下流动到床

并且汽提气体向上流动,并且

其中所述汽提气体包含至少50体积%的蒸汽,优选地包含至少99体积%的蒸汽;其中所述解吸附区域在所述流化固体吸收剂颗粒的床中的每个中具有至少一个内部加热构件;

(f) 使在步骤(e)中获得的耗尽二氧化碳的固体吸附剂颗粒与提升管气体(II)一起传递至提升管区域(II);

(g) 冷却在提升管区域(II)中所述耗尽二氧化碳的固体吸收剂颗粒中的至少一部分,任选地通过与步骤(b)的所述提升管区域(I)中富含二氧化碳的固体吸附剂颗粒直接或间接热交换来冷却;

(h) 在分离装置中,将所述耗尽二氧化碳的固体吸附剂颗粒从所述提升管区域(II)的末端处的所述提升管气体(II)中分离;以及

(i) 将在步骤(h)中获得的所述耗尽二氧化碳的固体吸附剂颗粒中的至少50%,优选至少80%,更优选地至少90%再循环至所述吸附区域。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中在所述吸附区域中和/或在所述解吸附区域中的所述流化固体吸附剂颗粒的床存在于筛板和/或喷嘴板上方,并且其中所述筛板和/或喷嘴板包含溢流堰和降液管。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中在步骤(b)中,包含至少80vol%的CO<sub>2</sub>,优选至

少99vol%的CO<sub>2</sub>的气体用作在所述提升管区域(I)中的提升管气体,和/或

其中在步骤(f)中,包含至多5vol%的CO<sub>2</sub>的气体用作在所述提升管区域(II)中的提升管气体;

其中所述包含至多5vol%的CO<sub>2</sub>的气体优选地包含在步骤a)中获得的耗尽二氧化碳的气体或在步骤a)中获得的蒸汽和耗尽二氧化碳的气体的混合物。

4. 根据权利要求1到3中任一项所述的方法,其中在步骤(h)中获得的所述耗尽二氧化碳的固体吸附剂颗粒中的至少80%,优选至少90%在步骤(i)中再循环至所述吸附区域。

5. 根据权利要求1到4中任一项所述的方法,其中将新鲜的固体吸附剂颗粒加入所述吸附区域。

6. 根据权利要求1到5中任一项所述的方法,其中用于步骤a)中的所述气流包含介于0.1vol%至70vol%的范围内的二氧化碳,优选地1vol%至45vol%,更优选地在0.1vol%至20vol%,更优选地5vol%至15vol%,最优选1vol%至10vol%的范围内的二氧化碳。

7. 根据权利要求1到6中任一项所述的方法,其中包含15重量%至75重量%的有机胺化合物的所述固体吸附剂颗粒包含载体材料和一种或多种类型的有机胺化合物。

优选地,载体材料已经用一种或多种类型的有机胺化合物浸渍或接枝。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述固体吸附剂颗粒包含选自以下群组的一种或多种伯、仲和/或叔有机胺化合物:单乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)、三乙醇胺(TEA)、二异丙醇胺(DIPA)、单甲基-乙醇胺(MMEA)和甲基二乙醇胺(MDEA)以及二乙基-单乙醇胺(DEMEA);

优选地,所述固体吸附剂颗粒包含选自以下群组的一种或多种仲或叔有机胺化合物:二乙醇胺(DEA)、二异丙醇胺(DIPA)、单甲基-乙醇胺(MMEA)、甲基二乙醇胺(MDEA)和二乙基-单乙醇胺(DEMEA),

更优选地,所述固体吸附剂颗粒包含DIPA和/或MDEA。

9. 根据权利要求7或8中任一项所述的方法,其中所述固体吸附剂颗粒包含选自以下组的一种或多种聚乙烯胺:二亚乙基三胺(DETA)、三亚乙基四胺(TETA)、四亚乙基五胺(TEPA)、四乙酰乙二胺(TAED)、聚亚乙基六胺(PEHA)如五亚乙基六胺(PEHA)和聚乙二胺(PEI),优选地TEPA或PEI。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述固体吸附剂颗粒包含PEI或PEI以及(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷(APTES)。

11. 根据权利要求6到10中任一项所述的方法,其中所述载体材料选自由以下组成的群组:多孔金属氧化物、活性碳、沸石、金属有机骨架、沸石咪唑骨架和聚合物,

优选地选自由中孔金属氧化物和聚合物组成的群组,

更优选地,选自由中孔金属氧化物和聚甲基丙烯酸甲酯(PMA)组成的群组。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中所述载体材料选自由以下组成的群组:二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆、氧化镁、非晶形二氧化硅-氧化铝(ASA)及其组合,优选二氧化硅。

13. 根据权利要求1到12中任一项所述的方法,其中所述固体吸附剂颗粒具有在0.9g/ml至1.8g/ml的范围内的平均孔隙体积,在0.3g/ml至0.7g/ml的范围内的堆积密度,在100微米至800微米的范围内的平均粒径,以及在250m<sup>2</sup>/g至1000m<sup>2</sup>/g的范围内,优选地在250m<sup>2</sup>/g至750m<sup>2</sup>/g的范围内,更优选地在250m<sup>2</sup>/g至500m<sup>2</sup>/g的范围内的平均总表面积。

14. 根据权利要求1到13中任一项所述的方法,其中步骤(a)在67℃至140℃,优选70℃至120℃,更优选70℃至80℃的范围内的温度下,并且在0.8绝对巴至8绝对巴,优选地0.8绝对巴至4绝对巴,更优选地0.8绝对巴至1.5绝对巴的范围内的压力下进行,并且

其中步骤(e)在100℃至140℃,优选110℃至130℃的范围内的温度下,并且在0.8绝对巴至8绝对巴,优选地0.8绝对巴至4绝对巴,更优选地0.8绝对巴至1.5绝对巴的范围内的压力下进行。

15. 根据权利要求2到14中任一项所述的方法,其中在所述吸附区域中具有最低正向流动温度的所述内部冷却构件中的所述冷却介质的所述正向流动温度低于在包含此内部冷却构件的所述流化固体吸附剂颗粒的床中的所述平均温度至少5℃,优选至少10℃。

## 用于从气流中捕获CO<sub>2</sub>的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于从气流中捕获二氧化碳的方法。本发明尤其涉及用于从高度稀释的CO<sub>2</sub>气流(如烟道气)中捕获CO<sub>2</sub>的方法。

### 背景技术

[0002] 在最近的数十年中,排放至大气的二氧化碳量在全球范围内已经明显增大。二氧化碳排放到大气中而被认为是有害的,因为其“温室气体”属性,从而造成全球变暖。按京都协议,必须减少二氧化碳排放,以便防止或抵消不希望的气候变化。二氧化碳排放的大的人为来源是燃烧化石燃料(例如煤、天然气或石油产品)用于发电、运输和加热目的以及用于生产钢和水泥的工艺。这些工艺导致产生包含二氧化碳的气体。因此,在这些气体排放到大气中之前,除去二氧化碳中的至少一部分是理想的。

[0003] 用于从气体中除去二氧化碳的方法是本领域中已知的。许多工艺基于借助吸收液体的不同组成的液体吸收工艺。这些工艺的缺点是在回收吸收剂的汽提器单元中的高能量消耗,从而导致较低的整体能量输出。

[0004] 其它工艺利用固体吸附剂。

[0005] 水分对若干吸附剂的CO<sub>2</sub>吸收的影响在“经由CO<sub>2</sub>吸收的烟道气处理(Flue gas treatment via CO<sub>2</sub>absorption)”,A.Sayari等人,《化学工程杂志(Chem.Eng.J.)》第171卷(2011年)第760页至第774页中有所讨论,对于在文献中研究的系统是可行的。Sayari指出水分不利地影响在沸石和活性炭中的CO<sub>2</sub>吸收,以及水分不利地影响金属有机骨架(MOF)和沸石类MOF(ZMOF)的稳定性和CO<sub>2</sub>吸收。共价有机骨架(COF)不具有亲水性吸附位点,但示出低的CO<sub>2</sub>吸收。Sayari进一步报道了水分增加聚乙烯-亚胺(PEI)浸渍的MCM-41二氧化硅的CO<sub>2</sub>容量。单-乙醇胺改善13X沸石的耐湿性。Sayari指出PEI浸渍的二氧化硅(CARiACT)和PEI浸渍的MPPA(Diaion)示出由于水分的增加的吸附容量。

[0006] EP-A-2463013描述了用于在具有两个反应器(每个反应器具有单段流化床)的循环流化床系统中,通过使气流与可再生的固体吸附剂接触,以高效节能和相对简单的方式从气流中去除二氧化碳的方法。该方法的缺点是CO<sub>2</sub>捕获效率(从气体中去除的CO<sub>2</sub>百分比)需要高固体再循环率和/或进入再生器中的高流量的汽提气体,以及因此大量的再生能量。

[0007] 存在对于使用固体吸附剂从气体中除去二氧化碳的更高效方法的需要。

### 发明内容

[0008] 现在已经发现,当气流与可再生的固体吸附剂在逆流多段流化床系统中接触时,二氧化碳可以非常高效节能和相对简单的方式从气流中被有效去除。

[0009] 因此,本发明涉及用于从气流中捕获二氧化碳的方法,该方法包含以下步骤:

[0010] (a) 在吸附区域中使气流与固体吸附剂颗粒接触,

[0011] 其中吸附区域具有至少两个流化固体吸附剂颗粒的床,并且

- [0012] 其中固体吸附剂颗粒从床向下流动到床,并且
- [0013] 其中气流向上流动,并且
- [0014] 其中吸附区域在流化固体吸收剂颗粒的床中的每个中具有至少一个内部冷却构件,并且
- [0015] 其中固体吸附剂颗粒包含按吸附剂颗粒的总重量计15重量%至75重量%的有机胺化合物,并且
- [0016] 其中在气流进入吸附区域的压力下,进入吸附区域的气流具有低于在吸附区域中具有最低正向流动温度的内部冷却构件中的冷却介质的正向流动温度至少5°C,优选至少10°C的露点;
- [0017] (b) 使在步骤(a)中获得的富含二氧化碳的固体吸附剂颗粒与提升管气体(I)一起传递至提升管区域(I);
- [0018] (c) 在提升管区域(I)中加热富含二氧化碳的固体吸附剂颗粒中的至少一部分,任选地通过与步骤(f)的提升管区域(II)中耗尽二氧化碳的固体吸附剂颗粒直接或间接热交换来加热;
- [0019] (d) 在分离装置中,将加热的富含二氧化碳的固体吸附剂颗粒从提升管区域(I)的末端处的提升管气体(I)中分离;
- [0020] (e) 在解吸附区域中再生在步骤(d)中获得的富含二氧化碳的固体吸收剂颗粒中的至少一部分,
- [0021] 其中解吸附区域具有至少两个流化固体吸附剂颗粒的床,并且
- [0022] 其中固体吸附剂颗粒从床向下流动到床
- [0023] 并且汽提气体向上流动,并且
- [0024] 其中汽提气体包含至少50体积%的蒸汽,优选地包含至少99体积%的蒸汽;其中解吸附区域在流化固体吸收剂颗粒的床中的每个中具有至少一个内部加热构件;
- [0025] (f) 使在步骤(e)中获得的耗尽二氧化碳的固体吸附剂颗粒与提升管气体(II)一起传递至提升管区域(II);
- [0026] (g) 冷却在提升管区域(II)中耗尽二氧化碳的固体吸收剂颗粒中的至少一部分,任选地通过与步骤(b)的提升管区域(I)中富含二氧化碳的固体吸附剂颗粒直接或间接热交换来冷却;
- [0027] (h) 在分离装置中,将耗尽二氧化碳的固体吸附剂颗粒从提升管区域(II)的末端处的提升管气体(II)中分离;以及
- [0028] (i) 将在步骤(h)中获得的耗尽二氧化碳的固体吸附剂颗粒中的至少50%,优选至少80%,更优选地至少90%再循环至吸附区域。

### 具体实施方式

- [0029] 本发明涉及用于从气流中捕获二氧化碳的方法,该方法包含以下步骤:
- [0030] (a) 在吸附区域中使气流与固体吸附剂颗粒接触,
- [0031] 其中吸附区域具有至少两个流化固体吸附剂颗粒的床,并且
- [0032] 其中固体吸附剂颗粒从床向下流动到床,并且
- [0033] 其中气流向上流动,并且

[0034] 其中吸附区域在流化固体吸收剂颗粒的床中的每个中具有至少一个内部冷却构件,并且

[0035] 其中固体吸附剂颗粒包含按吸附剂颗粒的总重量计15重量%至75重量%的有机胺化合物,并且

[0036] 其中在气流进入吸附区域的压力下,进入吸附区域的气流具有低于在吸附区域中具有最低正向流动温度的内部冷却构件中的冷却介质的正向流动温度至少5°C,优选至少10°C的露点;

[0037] (b) 使在步骤(a)中获得的富含二氧化碳的固体吸附剂颗粒与提升管气体(I)一起传递至提升管区域(I);

[0038] (c) 在提升管区域(I)中加热富含二氧化碳的固体吸附剂颗粒中的至少一部分,任选地通过与步骤(f)的提升管区域(II)中耗尽二氧化碳的固体吸附剂颗粒直接或间接热交换来加热;

[0039] (d) 在分离装置中,将加热的富含二氧化碳的固体吸附剂颗粒从提升管区域(I)的末端处的提升管气体(I)中分离;

[0040] (e) 在解吸附区域中再生在步骤(d)中获得的富含二氧化碳的固体吸收剂颗粒中的至少一部分,

[0041] 其中解吸附区域具有至少两个流化固体吸附剂颗粒的床,并且

[0042] 其中固体吸附剂颗粒从床向下流动到床

[0043] 并且汽提气体向上流动,并且

[0044] 其中汽提气体包含至少50体积%的蒸汽,优选地包含至少99体积%的蒸汽;其中解吸附区域在流化固体吸收剂颗粒的床中的每个中具有至少一个内部加热构件;

[0045] (f) 使在步骤(e)中获得的耗尽二氧化碳的固体吸附剂颗粒与提升管气体(II)一起传递至提升管区域(II);

[0046] (g) 冷却在提升管区域(II)中耗尽二氧化碳的固体吸收剂颗粒中的至少一部分,任选地通过与步骤(b)的提升管区域(I)中富含二氧化碳的固体吸附剂颗粒直接或间接热交换来冷却;

[0047] (h) 在分离装置中,将耗尽二氧化碳的固体吸附剂颗粒从提升管区域(II)的末端处的提升管气体(II)中分离;以及

[0048] (i) 将在步骤(h)中获得的耗尽二氧化碳的固体吸附剂颗粒中的至少50%,优选至少80%,更优选地至少90%再循环至吸附区域。

[0049] 对于本发明,气流的露点被定义为在气流中的水将开始从气相当中冷凝的温度(在给定压力下)。

[0050] 对于本发明,在吸附区域中的内部冷却构件中的冷却介质的正向流动温度是使用温度测量装置所测量的温度,该温度测量装置为如热电偶或电阻温度计,其布置在流入吸附区域的入口处或附近的正向流动中。优选地,温度测量装置布置在流入吸附区域的入口之前的正向流动的1cm至10cm中。在一个实施例中,正向流动温度测量装置可被配置为温度差传感器。

[0051] 该方法的步骤优选以在其中它们所列的顺序执行。

[0052] 本发明的方法引起整体CO<sub>2</sub>(=二氧化碳)捕获效率的显著改善。可吸附在固体颗

粒上的CO<sub>2</sub>的量增加。在吸附区域中含有CO<sub>2</sub>的气流和固体吸附剂颗粒之间存在高效的逆流接触。并且在解吸附区域中汽提气体和待从CO<sub>2</sub>中汽提的固体吸收剂颗粒之间存在高效的逆流接触。

[0053] 证明了借助本发明的方法可以实现至少80%，更优选地90%的碳捕获效率。因此，该方法可用于获得包含小于20%的CO<sub>2</sub>的耗尽二氧化碳的气流，CO<sub>2</sub>存在于在处理之前含有二氧化碳的气流中。甚至可实现包含小于10%，或甚至小于5%的CO<sub>2</sub>的料流，CO<sub>2</sub>存在于在处理之前含有二氧化碳的气流中。

[0054] 本发明的方法的另外的优点是在吸收器中对CO<sub>2</sub>的高选择性和对CO<sub>2</sub>的亲合力。借助该方法可主要捕获CO<sub>2</sub>，或甚至仅捕获CO<sub>2</sub>。并且方法适于处理带有少量CO<sub>2</sub>的气体。举例来说通常是高度稀释的CO<sub>2</sub>料流的烟道气可用根据本发明的方法非常有效地处理。

[0055] 本发明的另一优点是在该方法期间，最小化，或甚至防止在冷却盘管上吸附剂颗粒的团块与冷凝水的形成。

[0056] 本发明的另外的优点是该方法具有良好的热集成。

[0057] 热集成

[0058] 在本发明的方法中，需要热量用于在进入解吸附区域之前加热富含二氧化碳的固体吸附剂颗粒、用于在解吸附区域中的加热构件，以及用于产生蒸汽。

[0059] 需要冷却用于冷却在再进入吸附区域之前耗尽二氧化碳的固体吸收剂颗粒、用于在吸附区域中的冷却构件，和任选地用于冷却包含在该方法中处理的气流的二氧化碳。

[0060] 现在已经发现，在步骤(a)中进入吸附区域的气流的特定露点范围与步骤(e)的蒸汽再生的组合导致改进的热集成。已经观测到吸附区域与解吸附区域之间的内部热位移；还参见图3，其在下文的实例A和图3的部分中进行详细阐述。

[0061] 不希望受任何理论的束缚，可以是水吸附到在解吸附区域中的固体吸收剂颗粒上的情况。这可导致释放热量。这是有利的，因为解吸附区域需要加热，用于从固体吸收剂颗粒中解吸附CO<sub>2</sub>。此外，可以是水再次从吸附区域中的固体吸收剂颗粒中解吸附的情况。这可导致冷却。这是有利的，因为吸附区域需要冷却，用于将CO<sub>2</sub>吸附至固体吸收剂颗粒。发现在步骤(a)中使用的气流的湿度增加，并且因此增加该气流的露点，该内部热位移效应减小。

[0062] 以下是热集成的另一选择方案。优选地，在提升管区域(I)中富含二氧化碳的固体吸附剂颗粒在步骤(c)中通过与在提升管区域(II)中耗尽二氧化碳的固体吸附剂颗粒直接或间接热交换而被加热。同时，优选地，在提升管区域(II)中耗尽二氧化碳的固体吸收剂颗粒在步骤(g)中通过与在提升管区域(I)中富含二氧化碳的固体吸附剂颗粒直接或间接热交换而被冷却。

[0063] 换句话说，在提升管区域(I)中相对冷的富含二氧化碳的固体吸附剂颗粒与在提升管区域(II)中相对温的耗尽二氧化碳的固体吸收剂颗粒之间的热交换可通过来直接或间接热交换执行。

[0064] 在直接热交换的情况下，可施加逆流直接热交换。

[0065] 另外或或者，间接热交换器可存在于提升管区域中。举例来说，管热交换器或平板热交换器可被用作间接热交换器。间接热交换器优选存在于提升管区域的底部处。热载体介质可在提升管区域(I)中的间接热交换器与在提升管区域(II)中的间接热交换器之间循



环。

[0066] 在优选实施例中,固体颗粒以比提升管气体高的水平进入每个提升管区域。间接热交换器可存在于固体进口下方和提升管气体进口上方的每个提升管中。固体进口下方的提升管区域的面积可具有比提升管区域的其余部分大的横截面。

[0067] 因此,在提升管区域(I)中相对冷的富含二氧化碳的固体吸附剂颗粒与在提升管区域(II)中相对温的耗尽二氧化碳的吸收剂颗粒之间的热交换是本发明方法中的热集成的优选的额外的选择方案。

[0068] 以下是热集成的另外的选择方案。捕获的二氧化碳和汽提蒸汽的混合物离开解吸附区域。该混合物可进行压缩,例如多段压缩。这导致CO<sub>2</sub>和蒸汽的混合物的温度增加至解吸附区域的操作温度以上。可使用余热以产生用于解吸附区域的蒸汽。在混合物冷却后,冷凝水可分离和再循环。

[0069] 并且以下是热集成的另一选择方案。可使用热泵系统可使用以在吸收区域的冷却构件(例如冷却盘管)与解吸附区域的加热构件(例如加热盘管)之间布置热交换。这样做的目的是将使用通过在吸附区域中CO<sub>2</sub>吸附释放的用于加热的热量,该热量是在解吸附区域中CO<sub>2</sub>解吸附所需的。

[0070] 步骤(a)

[0071] 待处理的气体可(例如)为天然气、伴生气、合成气、源自煤气化的气体、焦炉气、炼厂气、含有氢的气体或烟道气。合成气可例如通过(催化)部分氧化和/或通过烃类的蒸汽甲烷重整来获得。

[0072] 待处理的气体可包含以气体的总体积计算的在0.1vol%至70vol%,优选地1vol%至45vol%的范围的二氧化碳。在气体为烟道气的情况下,二氧化碳的量通常为低的。烟道气可包含在0.1vol%至20vol%的范围内的CO<sub>2</sub>,优选地5vol%至15vol%,更优选地1vol%至10vol%的CO<sub>2</sub>。

[0073] 烟道气可包含氧气。烟道气通常包含在0.25vol%至20vol%,或0.5vol%至15vol%,或1vol%至10vol%的范围内的氧(O<sub>2</sub>)。

[0074] 在待处理的气流的温度相对高的情况下,可在进行步骤(a)之前冷却气流。气体的冷却可通过本领域中已知的构件来进行,例如使用风扇、冷却器或气体-气体交换器进行。

[0075] 在本方法的步骤(a)中,包含二氧化碳的气流在吸附区域中与固体吸附剂颗粒接触。在步骤(a)中,获得耗尽CO<sub>2</sub>的气流和富含CO<sub>2</sub>的固体吸附剂颗粒。耗尽CO<sub>2</sub>的气流在吸附区域的顶部处离开吸附区域。耗尽CO<sub>2</sub>的气流的一部分可连同蒸汽一起用作在步骤(f)中的提升管区域(II)中的提升管气体。富含CO<sub>2</sub>的固体吸附剂颗粒在吸附区域的底部处离开吸附区域。

[0076] 吸附区域具有至少两个流化固体吸附剂颗粒的床。床彼此上下布置。固体吸附剂颗粒从床向下流动到床,并且气流向上流动。这导致与并流流动工艺相比更高效的CO<sub>2</sub>吸附。这还导致与其中固体颗粒贯穿单段流化床混合的工艺相比更高效的CO<sub>2</sub>吸附。

[0077] 吸附区域优选包含在3个至多30个,更优选地4个至多15个范围内流化固体吸附剂颗粒的床。

[0078] 优选地,在吸附区域中的流化固体吸附剂颗粒的床存在于筛板和/或喷嘴板上方。优选地,这些筛板和/或喷嘴板包含溢流堰。优选地,这些筛板和/或喷嘴板包含降液管。最

优选地,筛板和/或喷嘴板包含降液管和溢流堰。

[0079] 一旦固体吸附剂颗粒达到吸附区域的底部,其就富含二氧化碳。

[0080] 吸附区域在流化固体吸收剂颗粒的床中的每个中具有至少一个内部冷却构件。合适的冷却构件的实例为冷却盘管。

[0081] 在气流进入吸附区域的压力下,进入吸附区域的气流具有低于在吸附区域中具有最低正向流动温度的内部冷却构件中的冷却介质的正向流动温度至少5℃,优选至少10℃的露点。

[0082] 在气流中的水将开始从气相中冷凝的气流的温度是气流的露点。露点是压力依赖性的。在吸附区域中在吸附区域的进口处的气流的压力比在吸附区域的顶部处高。

[0083] 当气流离开吸附区域的顶部处作为耗尽CO<sub>2</sub>的气流时,其压力可等于或接近于常压。当气流进入吸附区域时压力可高于常压,例如1.05绝对巴。在吸附区域例如吸附柱内的总压降可相对较小,其可例如为50毫巴。

[0084] 气流的露点(在气流进入吸附区域的压力下)必须比吸附区域中的冷却介质的最低正向流动温度低至少5℃。换句话说,其必须比在吸附区域中具有最低正向流动温度的内部冷却构件中的冷却介质的正向流动温度低至少5℃。因此,在气流中的水将不或很难冷凝在吸附区域中的冷却构件(例如冷却盘管)上。

[0085] 如上所述,在吸附区域中的内部冷却构件中的冷却介质的正向流动温度是使用温度测量装置所测量的温度,该温度测量装置为如热电偶或电阻温度计,其布置在流入吸附区域的入口处或附近的正向流动中。优选地,温度测量装置布置在流入吸附区域的入口之前的正向流动的1cm至10cm中。在一个实施例中,正向流动温度测量装置可被配置为温度差传感器。

[0086] 优选地,在吸附区域中具有最低正向流动温度的内部冷却构件中的冷却介质的正向流动温度低于在包含该内部冷却构件的流化固体吸附剂颗粒的床中的平均温度至少5℃,优选至少10℃。对于流化固体吸附剂颗粒的床,通常可采用等温条件。在该情况下,确定在流化床中的一个或两个场所处的温度可足以确定在流化固体吸附剂颗粒的床中的平均温度。

[0087] 在步骤(a)中进入吸附区域的气流的露点可通过调节气流的湿度来调节。在烟道气用作步骤(a)中包含CO<sub>2</sub>的气流之前干燥该烟道气可为必要的。一个选择方案是将烟道气冷却至期望的露点温度,并且从任何冷凝水中分离气体。

[0088] 固体吸附剂颗粒包含按吸附剂颗粒的总重量计15重量%至75重量%的有机胺化合物。优选地,固体吸附剂颗粒包含按吸附剂颗粒的总重量计30重量%至65重量%,更优选地40重量%至60重量%的有机胺化合物。

[0089] 优选地,固体吸附剂颗粒包含载体材料和一种或多种类型的有机胺化合物。

[0090] 优选地,有机胺化合物覆盖至少50%,更优选地至少80%,甚至更优选地至少90%的吸附剂颗粒的总表面积。总表面积是颗粒的外表面加孔隙的表面积。

[0091] 最优选地,固体吸附剂颗粒包含已经用一种或多种类型的有机胺化合物浸渍或接枝的载体材料。

[0092] 优选地,固体吸附剂颗粒包含选自以下群组的一种或多种伯、仲和/或叔有机胺化合物:单乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)、三乙醇胺(TEA)、二异丙醇胺(DIPA)、单甲基-乙醇胺

(MMEA) 和甲基二乙醇胺 (MDEA) 以及二乙基-单乙醇胺 (DEMEA)。

[0093] 更优选地, 固体吸附剂颗粒包含选自以下群组的一种或多种仲或叔有机胺化合物: 二乙醇胺 (DEA)、二异丙醇胺 (DIPA)、单甲基-乙醇胺 (MMEA)、甲基二乙醇胺 (MDEA) 和二乙基-单乙醇胺 (DEMEA), 最优选 DIPA 和/或 MDEA。

[0094] 甚至更优选地, 固体吸附剂颗粒包含选自以下群组的一种或多种聚乙烯胺: 二亚乙基三胺 (DETA)、三亚乙基四胺 (TETA)、四亚乙基五胺 (TEPA)、四乙酰乙二胺 (TAED)、聚亚乙基六胺 (PEHA) 如五亚乙基六胺 (PEHA) 和聚乙二胺 (PEI), 再更优选地 TEPA 或 PEI, 最优选 PEI。当固体吸附剂颗粒包含 PEI 时, 其可另外包含 (3-氨基丙基) 三乙氧基硅烷 (APTES)。

[0095] 当固体吸附剂颗粒包含载体材料时, 载体材料优选地选自由以下组成的群组: 多孔金属氧化物、活性碳、沸石、金属有机骨架、沸石咪唑骨架和聚合物。

[0096] 更优选地, 载体材料选自由中孔金属氧化物和聚合物组成的群组。甚至更优选地, 载体材料选自由中孔金属氧化物和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMA) 组成的群组。

[0097] 当载体材料是中孔金属氧化物时, 载体材料优选地选自由以下组成的群组: 二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆、氧化镁、非晶形二氧化硅-氧化铝 (ASA) 及其组合, 更优选二氧化硅。

[0098] 优选地, 固体吸附剂颗粒具有在 0.9g/ml 至 1.8g/ml 的范围内的平均孔隙体积, 在 0.3g/ml 至 0.7g/ml, 优选地 0.4g/ml 至 0.6g/ml 的范围内的堆积密度, 在 100 微米至 800 微米的范围内的平均粒径 ( $d_{50}$ ), 以及在 250m<sup>2</sup>/g 至 1000m<sup>2</sup>/g 的范围内, 优选地在 250m<sup>2</sup>/g 至 750m<sup>2</sup>/g 的范围内, 更优选地在 250m<sup>2</sup>/g 至 500m<sup>2</sup>/g 的范围内的平均总表面积。

[0099] 优选地, 步骤 (a) 在 67°C 至 140°C, 更优选 70°C 至 120°C, 甚至更优选 70°C 至 80°C 的范围内的温度下进行。

[0100] 优选地, 步骤 (a) 在 0.8 绝对巴至 8 绝对巴, 更优选地 0.8 绝对巴至 4 绝对巴, 甚至更优选地 0.8 绝对巴至 1.5 绝对巴的范围内的压力下进行。

[0101] 在吸附区域中, 存在气流和固体吸附剂颗粒。气流的体积可比固体吸附剂颗粒的体积高。在吸附区域中, 气流的体积除以固体颗粒的体积的比率可在 2 至 200 的范围内。在吸附区域中, 气流的体积流率除以固体颗粒的体积流率的比率可在 2 至 200 的范围内。

[0102] 在步骤 (a) 中, 获得耗尽 CO<sub>2</sub> 的气流和富含 CO<sub>2</sub> 的固体吸附剂颗粒。优选地, 去除以在步骤 (a) 中与固体吸附剂颗粒接触的气流中的 CO<sub>2</sub> 的总量计算的大于 70%, 更优选地大于 80%, 甚至更优选地大于 90%, 再更优选地大于 95% 的 CO<sub>2</sub>。

[0103] 步骤 (b)

[0104] 在步骤 (b) 中, 使在步骤 (a) 中获得的富含二氧化碳的固体吸附剂颗粒与提升管气体 (I) 一起传递至提升管区域 (I)。提升管气体 (I) 用于向上输送固体颗粒。优选地, 包含至少 80vol% 的 CO<sub>2</sub>, 优选至少 99vol% 的 CO<sub>2</sub> 的气体用作在步骤 (b) 中的提升管区域 (I) 中的提升管气体。使在步骤 (a) 中获得的富含二氧化碳的固体吸附剂颗粒中的所有或至少一部分传递至提升管区域 (I)。

[0105] 步骤 (c)

[0106] 在步骤 (c) 中, 在提升管区域 (I) 中加热富含二氧化碳的固体吸附剂颗粒中的至少一部分。优选地, 在步骤 (c) 中的提升管区域 (I) 中加热在吸附区域中获得并且经由提升管区域 (I) 引入到解吸附区域中富含二氧化碳的固体吸附剂颗粒中的所有或至少 99%。

[0107] 优选地,富含二氧化碳的固体吸附剂颗粒中的至少一部分通过与在步骤(f)的提升管区域(II)中耗尽二氧化碳的固体吸附剂颗粒直接或间接热交换而被加热。如在“热集成”部分中所解释,在提升管区域(I)和(II)之间可施加逆流直接热交换,并且另外或或者,间接热交换器可存在于提升管区域(I)和(II)中。

[0108] 步骤(d)

[0109] 在步骤(d)中,在分离装置中,将加热的富含二氧化碳的固体吸附剂颗粒从提升管区域(I)的末端处的提升管气体(I)中分离。

[0110] 固体颗粒从气体中的分离可例如通过一种或多种旋风分离器和/或过滤器和/或惯性分离器和/或挡板分离器和/或重力分离器进行。

[0111] 步骤(e)

[0112] 在步骤(e)中,在步骤(d)中获得的富含二氧化碳的固体吸附剂颗粒中的至少一部分,优选至少90%,更优选所有在解吸附区域中再生。在步骤(e)中,获得具有增加CO<sub>2</sub>含量的气流和耗尽CO<sub>2</sub>的固体吸附剂颗粒富含CO<sub>2</sub>的汽提气体在解吸附区域的顶部处离开解吸附区域。耗尽CO<sub>2</sub>的固体吸附剂颗粒在解吸附区域的底部处离开解吸附区域。

[0113] 解吸附区域具有至少两个流化固体吸附剂颗粒的床。床彼此上下布置。固体吸附剂颗粒从床向下流动到床,并且汽提气体向上流动。这导致与并流流动工艺相比更高效的CO<sub>2</sub>解吸附。这还导致与其中固体颗粒贯穿单段流化床混合的工艺相比更高效的CO<sub>2</sub>解吸附。

[0114] 解吸附区域优选包含在3个至多10个,更优选地4个至多8个范围内的流化固体吸附剂颗粒的床。

[0115] 优选地,在吸附区域中的流化固体吸附剂颗粒的床存在于筛板和/或喷嘴板上方。优选地,这些筛板和/或喷嘴板包含溢流堰。优选地,这些筛板和/或喷嘴板包含降液管。最优选地,筛板和/或喷嘴板包含降液管和溢流堰。

[0116] 一旦固体吸附剂颗粒达到解吸附区域的底部,其就耗尽二氧化碳。

[0117] 汽提气体包含至少50体积%的蒸汽,优选至少90体积%的蒸汽,更优选地包含至少99体积%的蒸汽。

[0118] 解吸附区域在流化固体吸附剂颗粒的床中的每个中具有至少一个内部加热构件。合适的加热构件的实例为加热盘管。

[0119] 优选地,步骤(e)在100℃至140℃,更优选110℃至130℃的范围内的温度下进行。

[0120] 优选地,步骤(e)在0.8绝对巴至8绝对巴,更优选地0.8绝对巴至4绝对巴,甚至更优选地0.8绝对巴至1.5绝对巴的范围内的压力下进行。

[0121] 在解吸附区域中,存在包含汽提气体和富含二氧化碳的固体吸附剂颗粒的蒸汽。汽提气体的体积可比固体吸附剂颗粒的体积极高。在解吸附区域中,汽提气体的体积除以固体颗粒的体积的比率可在2至200的范围内。

[0122] 在步骤(e)中获得的耗尽二氧化碳的吸附剂颗粒可再用于的步骤(a)中。

[0123] 步骤(f)

[0124] 在步骤(f)中,使在步骤(e)中获得的耗尽二氧化碳的固体吸附剂颗粒与提升管气体(II)一起传递至提升管区域(II)。提升管气体(II)用于向上输送固体颗粒。优选地,包含至多5vol%的CO<sub>2</sub>的气体用作在提升管区域(II)中的提升管气体。优选地,在步骤(f)中的

提升管区域(II)中的提升管气体包含小于3vol%的O<sub>2</sub>和小于3vol%的N<sub>2</sub>。优选地,包含至多5vol%CO<sub>2</sub>用作在提升管区域(II)中的提升管气体(II)的气体是或包含在步骤a)中获得的耗尽二氧化碳的气体。可以使用蒸汽和在步骤a)中获得的耗尽二氧化碳的气体的混合物作为在步骤(f)中的提升管气体(II)。

[0125] 更优选地,将蒸汽和在步骤a)中获得的耗尽二氧化碳的气体的混合物用作在提升管区域(II)中的提升管气体。在该情况下,没有必要再循环所有在步骤a)中获得的耗尽二氧化碳的气体。在步骤a)中获得的耗尽二氧化碳的气体中的一部分应满足可被用作提升管气体(II)的蒸汽和耗尽CO<sub>2</sub>的气体的混合物的需要。

[0126] 使在步骤(e)中获得的耗尽二氧化碳的固体吸附剂颗粒中的所有或至少一部分传递至提升管区域(II)。优选在步骤(e)中获得的耗尽二氧化碳的固体吸附剂颗粒中的至少80%,更优选地至少90%再循环至吸附区域。

[0127] 步骤(g)

[0128] 在步骤(g)中,冷却在提升管区域(II)中耗尽二氧化碳的固体吸收剂颗粒中的至少一部分。优选地,在步骤(g)中冷却在解吸附区域中获得并且再循环至吸附区域的耗尽二氧化碳的固体吸附剂颗粒中的所有或至少99%。

[0129] 优选地,耗尽二氧化碳的固体吸附剂颗粒中的至少一部分通过与在步骤(b)的提升管区域(I)中富含二氧化碳的固体吸附剂颗粒直接或间接热交换而被冷却。如在“热集成”部分中所解释,在提升管区域(I)和(II)之间可施加逆流直接热交换,并且另外或或者,间接热交换器可存在于提升管区域(I)和(II)中。

[0130] 步骤(h)

[0131] 在步骤(h)中,在分离装置中,将耗尽二氧化碳的固体吸附剂颗粒从提升管区域(II)的末端处的提升管气体(II)中分离。

[0132] 固体颗粒从气体中的分离可例如通过一种或多种旋风分离器和/或过滤器和/或惯性分离器和/或挡板分离器和/或重力分离器进行。

[0133] 步骤(i)

[0134] 在步骤(i)中,至少50%,优选至少80%,更优选地至少90%的在步骤(h)中获得的耗尽二氧化碳的固体吸附剂颗粒中再循环至吸附区域。

[0135] 优选在步骤(h)中获得的耗尽二氧化碳的固体吸附剂颗粒中的至少80%,更优选地至少90%,甚至更优选地所有再循环至吸附区域。

[0136] 在优选实施例中,将新鲜的固体吸附剂颗粒加入吸附区域。在小于100%的在步骤(e)中获得的耗尽二氧化碳的固体吸附剂颗粒再循环至吸附区域的情况下,和/或在小于100%的在步骤(a)中获得的富含二氧化碳的固体吸附剂颗粒进行再生的情况下,可添加新鲜的颗粒作为补充料流。固体吸附剂颗粒可从工艺中分批或连续地去除,同时将新鲜的固体吸附剂颗粒加入吸附区域。

[0137] 优选地,用于根据本发明的方法中的吸附区域的高度与直径比率在0.25至30的范围内。优选地,用于根据本发明的方法中的解吸附区域的高度与直径比率在0.25至30的范围内。

[0138] 图1和图3

[0139] 本发明将参照附图式进一步说明,其中:

[0140] 图1示出可用于根据本发明的方法的装置的实施例的示意图；

[0141] 图2示出可用于根据本发明的方法的包括热集成的产品阵容。

[0142] 图3示出在两种类型的汽提气体下解吸附区域和吸附区域的温度分布。

[0143] 图1示出可用于根据本发明的方法的装置的实施例的示意图。所示的装置含有吸附器、解吸器、两根提升管和两个颗粒分离器。进料气体在吸附器的底部处进入，并且汽提气体在解吸器的底部处进入。固体吸附器颗粒流过溢流堰，并且在吸附器以及解吸器中从流化床往下移动到流化床。

[0144] 图2示出可用于根据本发明的方法的包括热集成的产品阵容。当应用本发明的方法时，可使用热集成。这可通过一个或多个热料流与一个或多个冷料流之间的直接或间接热交换，或用辅助设备，例如通过应用热泵来进行。图2示出在两个提升管之间的贫富热交换器的应用。额外的工作流体可用于该热交换。

[0145] 实例A和图3

[0146] 用于根据本发明的方法的实例A中的设备的特征如下。吸附区域具有150mm的内径并且包含5个分级流化床；解吸附区域具有110mm的内径并且由5个分级流化床组成。

[0147] 在所有情况下，流化床的堰高度为60mm。两个提升管具有25mm的内径。

[0148] 二氧化硅载体包含具有约300微米的平均粒径 ( $d_{50}$ ) 和1.1ml/g的孔隙体积的球形颗粒，并且用PEI浸渍以达成50%的PEI负载。

[0149] 在一个实验中，干燥气流进入吸附区域。图3示出在两种类型的汽提气体下解吸附区域和吸附区域的温度分布。当进入解吸附区域时，两种类型的汽提气体的温度是相同的。

[0150] 当汽提气体是氮气时，解吸附区域的温度比吸附区域的温度高。当汽提气体从氮气切换至蒸汽时，在吸附区域中的温度略微减少，并且在解吸附区域中的温度显著增加。这是通过实例A与图3中的干燥气流的数据来例示的。

[0151] 在另一实验中，在步骤(a)中进入吸附区域的气流包含一些水分；其具有低于在吸附区域中具有最低正向流动温度的内部冷却构件中的冷却介质的正向流动温度大于5°C的露点。当汽提气体从氮气切换至蒸汽时，在吸附区域中的温度略微减少，并且在解吸附区域中的温度显著增加。

[0152] 如上文所讨论，在关于热集成的部分中，发现在步骤(a)中进入吸附区域的气流的特定露点范围与步骤(e)的蒸汽再生的组合导致改进的热集成。观测到吸附区域与解吸附区域之间的内部热位移。

[0153] 在又一个实验中，在步骤(a)中进入吸附区域的气流包含太多水分。由于水在冷却盘管上的冷凝，所以在吸附区域中催化剂颗粒的团块形成于冷却盘管上。

[0154] 因此，通常期望干燥烟道气，以便避免催化剂团块在吸附区域中形成。现在发现完全干燥烟道气不是必需的；这节省了能量。此外，具有特定露点范围发气体示出改进的热集成。

[0155] 此外，发现与使用氮气作为汽提气体相比，当蒸汽用作汽提气体时，整体性能较高。

[0156] 实例B和表

[0157] 用于根据本发明的方法的实例B中的设备的特征如下。吸附区域具有150mm的内径并且包含5个分级流化床；解吸附区域具有110mm的内径并且由5个分级流化床组成。

[0158] 在所有情况下,流化床的堰高度为60mm。两个提升管具有25mm的内径。

[0159] 二氧化硅载体包含具有约300微米的平均粒径(d50)和1.1ml/g的孔隙体积的球形颗粒,并且用PEI浸渍以达成50%的PEI负载。

[0160] 干燥气流进入吸附区域。在解吸附区域中,氮气用作汽提气体。

[0161] 实例B示出用本发明的方法可为实现高捕获效率;参见下表。

[0162] 表

[0163]

实验编号	总气体进料(Nm <sup>3</sup> /h)	CO <sub>2</sub> 浓度(v%)	固体再循环率(kg/h)	在吸附器中床顶部的温度(摄氏度)	在解吸器中床底部的温度(摄氏度)	CO <sub>2</sub> 捕获效率(%)	捕获的CO <sub>2</sub> (kg/d)
3.1	15.8	5	18	79	116	78	30
3.3	15.8	5	25	75	110	90	34
2.1	15.8	5	33	77	107	96	37
2.3	32	5	33	82	107	56	43
4.2	15.8	10	25	89	109	58	44

[0164] 实例B的结果示出增加固体再循环率改善了CO<sub>2</sub>捕获效率(实例3.1、3.3和2.1)。增加总气体进料导致减小捕获效率(实例2.1和2.3)。增加在进料气体中的CO<sub>2</sub>的浓度也减小捕获效率(实例3.3和4.2)。

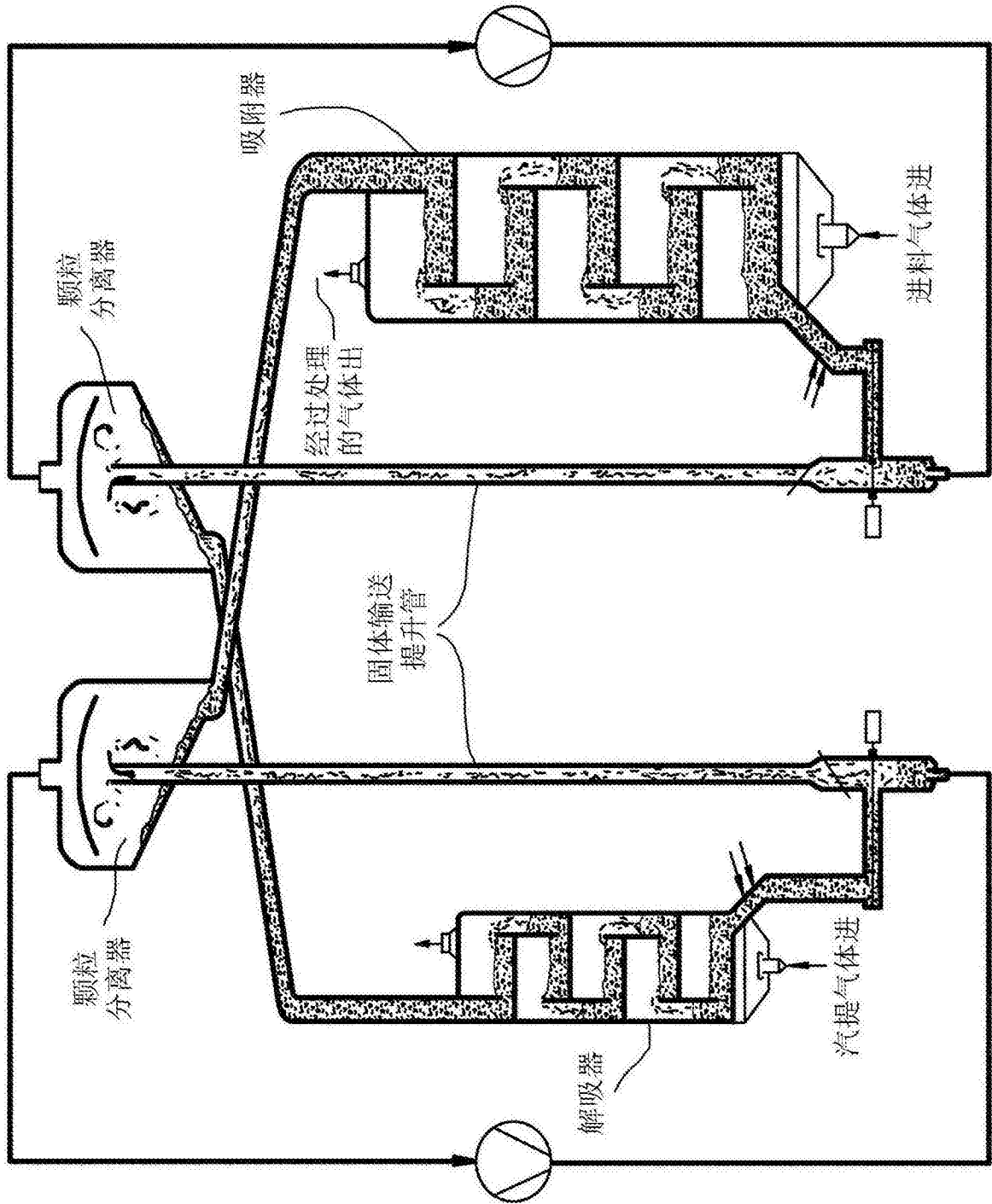


图1



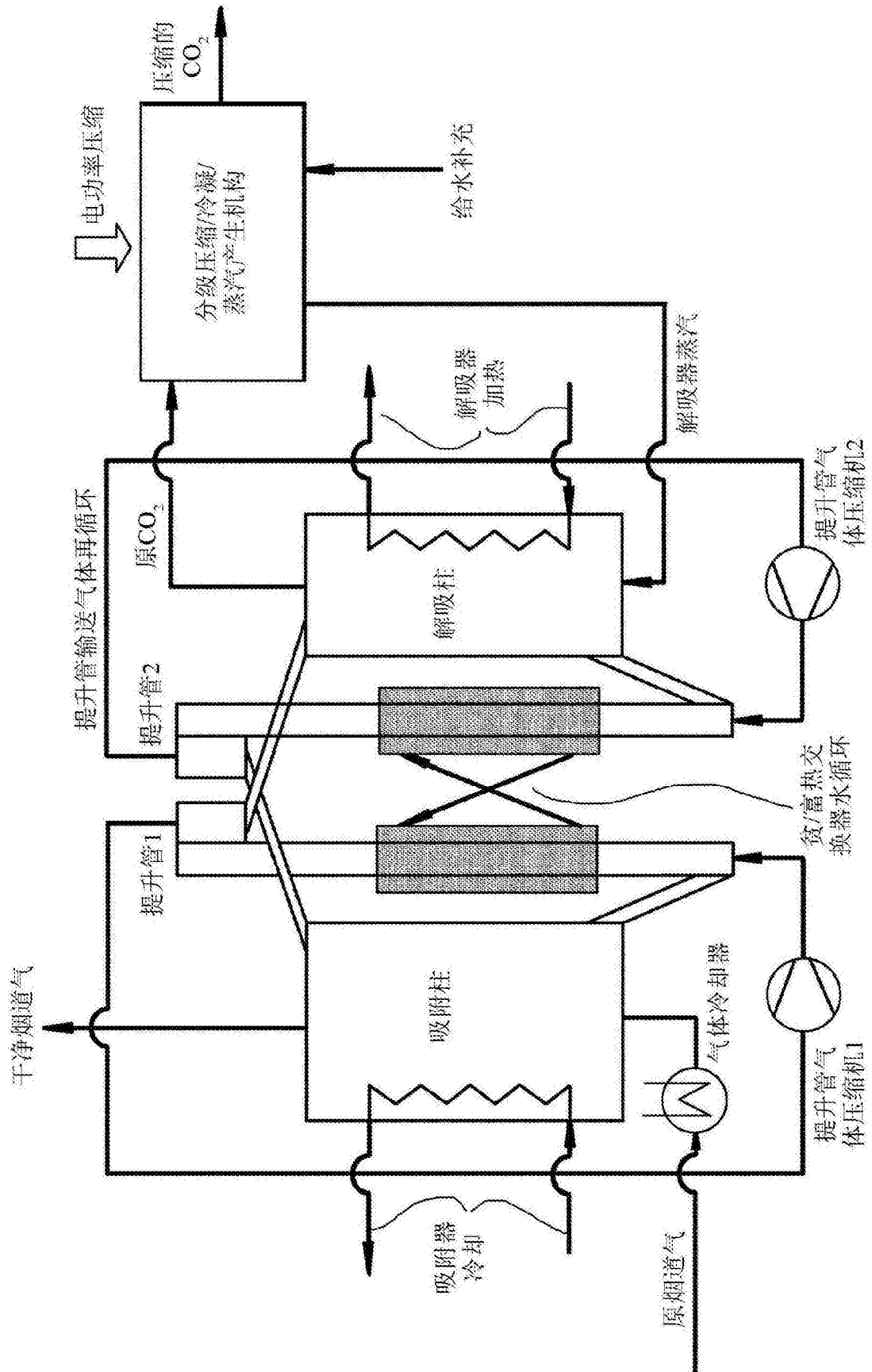


图2

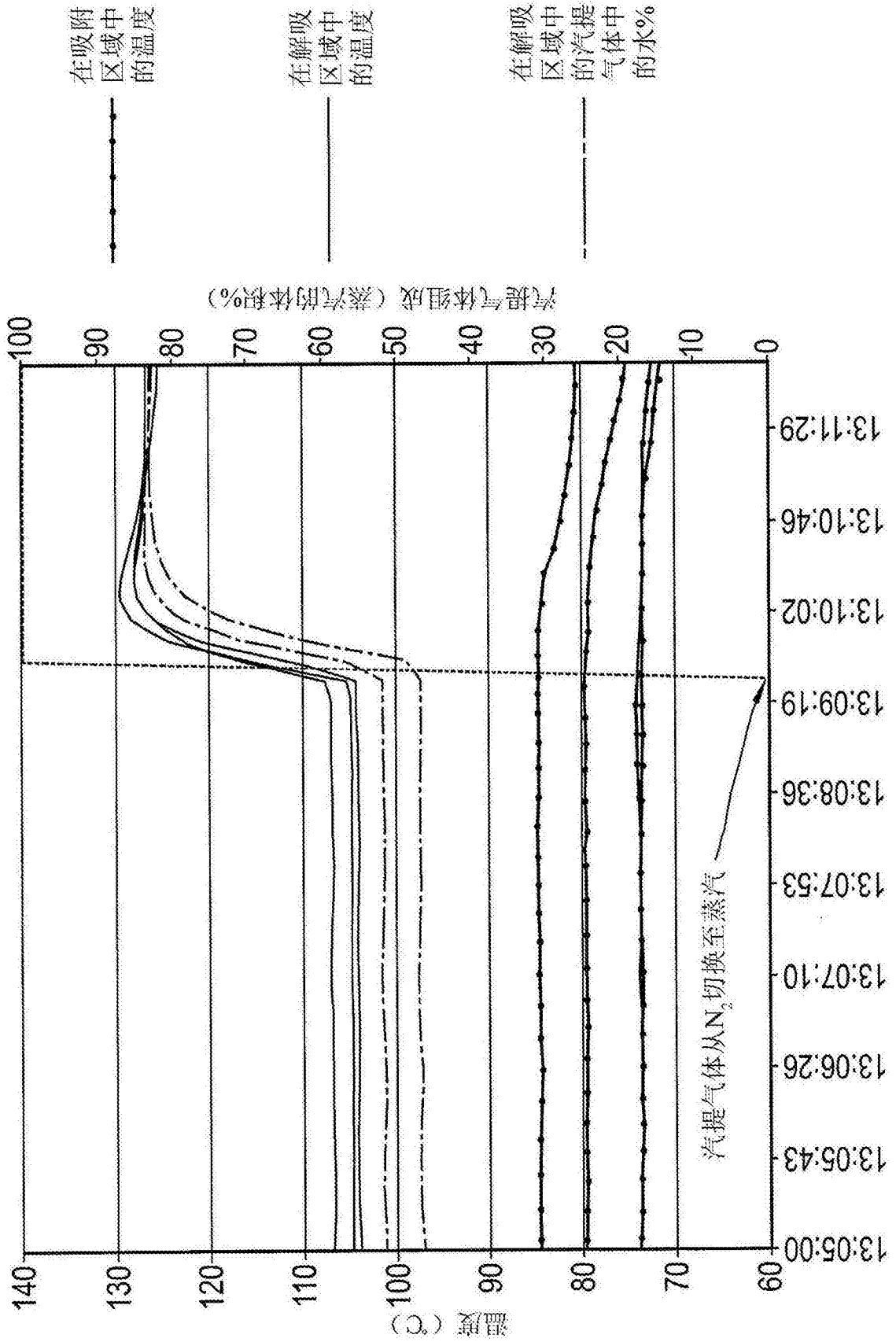


图3