(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101563145 B
(45)授权公告日 2012.02.29

(21)申请号 200780046964.8
(22)申请日 2007.12.11
(30)优先权数据
0655586 2006.12.18 FR
(85)PCT申请进入国家阶段日
2009.06.18
(86)PCT申请的申请数据
PCT/FR2007/052473 2007.12.11
(87)PCT申请的公布数据
WO2008/087312 FR 2008.07.24
(73)专利权人 乔治洛德方法研究和开发液化空气有限公司
地址 法国巴黎
(72)发明人 C·莫内罗 G·罗德里格斯 S·雅莱
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
代理人 林柏楠 刘金辉
(51)Int.Cl.
B01D 53/04(2006.01)
C01B 3/56(2006.01)
(56)对比文件
EP 0862937 A2,1998.09.09,
US 5897686 A,1999.04.27,
WO 2006034765 A1,2006.04.06,
CN 1406207 A,2003.03.26,
审查员 周春艳

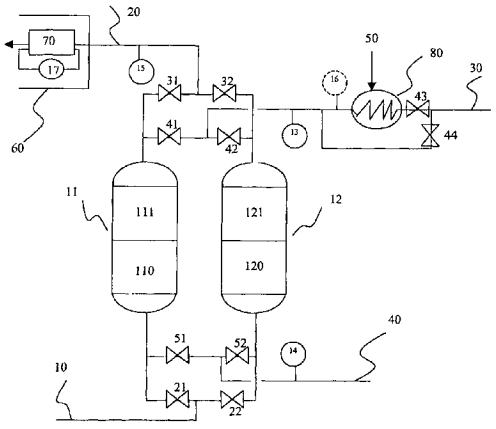
权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54)发明名称

通过加热器表皮温度控制而净化 H_2/CO 混合物

(57)摘要

本发明涉及净化或分离含至少一种杂质的进料气流的方法，其中：a) 使所述进料气流与第一吸附剂接触，以吸附除去至少一种所述杂质；b) 回收所述被净化或分离的气体；c) 使用加热器将至少含有氢气 (H_2) 和一氧化碳 (CO) 的再生气体加热，该加热器的表皮温度 (T_1) 在气体加热阶段中为 150℃至 200℃；和 d) 用在步骤 c) 加热的再生气体在再生温度 (T_2) 下定期将步骤 a) 的吸附剂再生，该再生温度 (T_2) 使得：$T_2 = T_1 - \Delta T$，其中 5℃ < ΔT < 50℃。



CN 101563145 B

1. 净化或分离含至少一种杂质的进料气流的方法，其中：

a) 使所述进料气流与第一吸附剂接触，以通过吸附至少除去所述杂质；

b) 回收所述被净化或分离的气体；

c) 借助加热器将至少含有氢 (H_2) 和一氧化碳 (CO) 的再生气体加热，该加热器的表皮温度 (T_1) 在气体加热阶段中为 150℃至 200℃，所述加热器表皮温度定义为与该气体接触的热交换表面的温度；和

d) 用在步骤 c) 中加热的再生气体在再生温度 (T_2) 定期地将步骤 a) 的吸附剂再生，该再生温度 (T_2) 使得：

$T_2 = T_1 - \Delta T$

其中 5℃ < ΔT < 50℃。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于再生温度 (T_2) 使得温度差 (ΔT) 为 5℃至 40℃。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于加热器的表皮温度 (T_1) 等于或低于 190℃，并且在于吸附器入口处的再生温度 (T_2) 等于或高于 150℃。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述再生气体还含有甲烷 (CH_4) 和 / 或氮 (N_2)。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述再生加热器中所用的蒸汽是通过较高压蒸汽的膨胀获得的。

6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述再生加热器是装有控制表皮温度的装置的电加热器。

7. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于进料气至少含有氢 (H_2) 和一氧化碳 (CO)。

8. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于进料气的氢含量为 30 至 75 摩尔%，一氧化碳含量为 25 至 60 摩尔%。

9. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述进料气流的至少一种杂 质是二氧化碳 CO_2。

10. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述进料气流的至少一种杂质属于由水和醇组成的组。

11. 如权利要求 10 所述的方法，其特征在于所述进料气流的至少一种杂质属于由水和甲醇组成的组。

12. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于步骤 a) 的第一吸附剂含有活性氧化铝和 / 或硅胶和 / 或活性炭。

13. 如权利要求 12 所述的方法，其特征在于所述活性氧化铝和 / 或硅胶和 / 或活性炭以任意次序放置为连续层，或紧密混合在至少一个吸附床内。

14. 如权利要求 12 所述的方法，其特征在于所述活性炭是经过处理以便更特定地吸附选自氮氧化物、硫化合物、胺及它们的分解产物的次要杂质的活性炭。

15. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于使所述进料气流与包含沸石的第二吸附剂接触。

16. 如权利要求 15 所述的方法，其特征在于所述沸石选自 X 型、LSX 型、4A 型或 5A 型沸石。

17. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述进料气通过蒸汽重整、通过部分氧化、通过煤或残油的气化、或通过混合法获得。

18. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于进料气在净化前经过预处理。

19. 如权利要求 18 所述的方法，其特征在于进料气在净化前经过胺或甲醇涤气处理。

通过加热器表皮温度控制而净化 H_2/CO 混合物

[0001] 本发明涉及净化富含氢和一氧化碳的气体混合物（通常称为 H_2/CO 混合物或合成气）的吸附法，其中在低温处理所述气体混合物以制造富含 CO 的级分和 / 或一种或多种具有指定含量的 H_2/CO 混合物（例如 50 摩尔％ H_2/50 摩尔％ CO 混合物）以及通常富氢的级分之前将其净化。

[0002] 合成气混合物可以以几种方式获得，尤其是：

[0003] - 通过蒸汽或 CO_2 重整；

[0004] - 通过部分氧化；

[0005] - 通过混合法，例如，使用例如甲烷或乙烷的气体的 ATR（自热重整）法，其是蒸汽重整与部分氧化的结合；

[0006] - 通过煤的气化；

[0007] - 或回收的气体，例如乙炔制造装置下游的废气。

[0008] 除了作为主要成分的氢和一氧化碳外，许多杂质，例如二氧化碳、水或甲醇，常常构成合成气的一部分。

[0009] 在净化法中，TSA（变温吸附）法是一种循环法，其中各吸附器在吸附步骤（在此过程中，杂质留在吸附剂中）与再生步骤（在此过程中，特别采用加热阶段从吸附剂中提取杂质）之间交替。这类装置的典型操作循环已经描述在文献 WO-A-03/049839 中。

[0010] 通常设计进行 TSA 净化法的装置以获得低温品质的合成气，即，使得当所述合成气在低温箱中冷却时，任何杂质沉积物足够少，以确保所述低温箱令人满意地运行数年，由此不会堵塞，不会使交换管线遭受热劣化，也不会对设备安全带来危险。

[0011] 这可以通过通常大约 0.1ppm 的最大残余 CO_2 含量和甚至更低（大约 1ppb）的其它杂质的含量下实现。

[0012] 为了限制对这些净化装置的干预，还设计这些净化装置，使得初始设计余地足够宽，以确保正确运行数年而无需更换吸附剂。

[0013] 尽管有所有这些预防措施，但结果发现这些装置的寿命大大短于初始预期值。

[0014] 在正常运行中，使用 CO_2 分析器检查生成的气体的纯度。这使得循环能够被改变，例如，如果检测到由如上所述的净化装置性能劣化引起的 CO_2 过早释放，可以缩短吸附阶段。但是，事实是尽管有这些预防措施，在运行几年后仍观察到用于低温分离合成气的该低温箱的分离性能劣化。

[0015] 这种性能缺失归因于由热交换板上的固体沉积物引起的热交换劣化。

[0016] 关闭该装置以将其加热（除冰），能够解决该问题，但是，当然，如果这不是预先编程的关闭，则成本相当大。给定设计低温箱时所用的热交换器的设计余地，仅仅在大于一年、更通常大约 2 至 3 年的相对长期运行后才能觉察到这些效果。这种情况使得无法得知在运行超过一年后、在运行几个月后或仅仅在运行几周后是否有痕量的杂质（推定为水和 CO_2）被净化的合成气带入低温箱中。

[0017] 已经报道，这种劣化源自吸附剂与被吸附物之间的化学反应和 / 或源自合成气成分之间的反应，该吸附剂促进了这些反应。

[0018] H_2/CO 混合物的高温反应性事实上是公知的，但文献 US-A-5,897,686 教导了在净化再增压阶段（其为再生过程的子步骤）发生的几种反应。上述文献特别提到两种反应：

[0019] - 甲烷化：$CO+3H_2 \rightarrow CH_4+H_2O$；

[0020] - 布杜阿尔反应：$2CO \rightarrow C+CO_2$。

[0021] 根据该文献，遇到的问题归因于在吸附剂中生成了水，推荐的解决方案是在吸附器顶部加装 3A 分子筛床，其通过不吸附 CO 而防止原位生成所述水。该文献推荐 100℃至 400℃的再生温度，其一般地相当于大约 150/200℃至 450/500℃的加热器表皮温度。

[0022] 吸附剂表面上的次要组分沉积物也可能催化某些化学反应。金属（例如铁、镍、铜等）的沉积物催化了前述反应。这些金属沉积物中的一部分来源于净化过程上游生成的金属羰基化物的分解。

[0023] 痕量杂质引起的吸附剂逐渐中毒（导致难以或不能再生所述吸附剂）也是看似合理的假设，已知在合成反应器中可能产生非常大量的副反应产物，其源自用作原料的煤或天然气，或可以从上游预净化工艺（如甲醇涤气或胺涤气）夹带而来。

[0024] 文献 WO-A-2006/034765 公开了净化富含一氧化碳和氢气的气流的方法，其中使该气流与含硅胶的吸附层接触，该吸附层用温度 70℃至 150℃的气体再生，该温度通常相当于大约 150℃至 200/250℃的加热器表皮温度。

[0025] 加热器表皮温度是指再生气体流经该加热器时被加热达到的温度，即，与该气体接触的热交换表面的温度。

[0026] 此外，已知的是，对于给定的以例如千卡 / 小时表示的热功率 (Q)，要安置的热交换面积 (S) 与加热表面的表皮温度 T_1 和再生气体的温度 T_2 之间的温度差 ΔT 成反比。

[0027] 由此容易理解的是，为了减少必要的热交换面积并因此减少投资，需要使用尽可能高的表皮温度 T_1。

[0028] 因此，在现有技术中，一般惯例是采用表皮温度 T_1 以使 $T_1 = T_2+\Delta T$，其中 $\Delta T \geqslant 50$℃且优选 ΔT 为大约 100℃。

[0029] 在精炼或化学或石化装置中，为了将流体加热至 170℃，常规做法是采用 250/270℃或更高温的蒸汽。

[0030] 根据文献 WO-A-2006/034765 的教导，其要求保护的方法能够限制甲酸的生成，并延长用于所述净化的吸附剂的寿命。

[0031] 但是，在作为再生的子步骤的加热步骤中发生几种化学反应。

[0032] 尽管有所有这些中毒假说，但还没有清楚地确定杂质进入低温箱的主要原因。

[0033] 因此，出现的问题之一是如何通过提供旨在净化含至少一种杂质的 H_2/CO 混合物的有效方法以防止或尽量减少不合意反应，从而在不过早干预净化装置和 / 或低温箱的情况下输送低温品质的合成气。

[0034] 因此，本发明提供的解决方案是净化或分离含至少一种杂质的进料气流的方法，其中：

[0035] a) 使所述进料气流与第一吸附剂接触，以通过吸附至少除去所述杂质；

[0036] b) 回收所述被净化或分离的气体；

[0037] c) 借助加热器将至少含有氢 (H_2) 和一氧化碳 (CO) 的再生气体加热，该加热器的表皮温度 (T_1) 在气体加热阶段中为 150℃至 200℃；和

[0038] d) 用在步骤 c) 中加热的再生气体在再生温度 (T_2) 定期地将步骤 a) 的吸附剂再生，该再生温度 (T_2) 使得：

[0039] $T_2 = T_1 - \Delta T$

[0040] 其中 5℃ < ΔT < 50℃。

[0041] 视情况，本发明的方法可以具有下列特征：

[0042] - 再生温度 (T_2) 使得温度差 (ΔT) 为 5℃至 40℃，优选 5℃至 25℃；

[0043] - 加热器的表皮温度 (T_1) 等于或低于 190℃，且吸附器入口处的再生温度 (T_2) 等于或高于 150℃；

[0044] - 表皮温度 T_1 等于或低于 185℃，优选等于或低于 175℃，且吸附器入口处的再生温度 T_2 等于或高于 135℃，优选等于或高于 150℃；

[0045] - 该再生气体还含有甲烷 (CH_4) 和 / 或氮 (N_2)；

[0046] - 该再生加热器是蒸汽加热器，所述蒸汽的压力低于 15 有效巴，优选大约 8 至 12 巴——术语“有效”强调该压力是以大气压为零而测量的；

[0047] - 再生加热器中所用的蒸汽是通过较高压蒸汽的膨胀而获得的；

[0048] - 该再生加热器是装有控制表皮温度的装置的电加热器；

[0049] - 进料气至少含有氢 (H_2) 和一氧化碳 (CO)；

[0050] - 该进料气的氢气含量为大约 30 至 75 摩尔%，一氧化碳含量为大约 25 至 60 摩尔%；

[0051] - 进料气流的至少一种杂质是二氧化碳 CO_2；

[0052] - 进料气流的至少一种杂质属于由水和醇、特别是甲醇组成的组；

[0053] - 步骤 a) 的第一吸附剂含有活性氧化铝和 / 或硅胶和 / 或活性炭；

[0054] - 活性氧化铝和 / 或硅胶和 / 或活性炭以任意次序放置为连续层，或紧密混合在至少一个吸附床内；

[0055] - 活性炭是经过处理的活性炭，以便更特定地吸附选自氮氧化物、硫化合物、胺及它们的分解产物的次要杂质；

[0056] - 使所述进料气流与包含沸石的第二吸附剂接触；

[0057] - 该沸石选自 X 型、LSX 型、4A 型或 5A 型沸石；

[0058] - 在步骤 c) 加热的再生气体中的 CO 分压低于 2 绝对巴，优选低于 1 绝对巴，更优选等于或低于 0.5 绝对巴；

[0059] - 进料气是通过蒸汽重整、通过部分氧化、通过煤或残油的气化、或通过混合法而获得的——“混合法”是指蒸汽重整与部分氧化的结合；和

[0060] - 进料气在净化前经过预处理，例如胺或甲醇涤气处理。

[0061] 现在参照附图 1 更详细描述本发明。

[0062] 图 1 显示了用于进行本发明方法的净化装置。

[0063] 在阀 22 关闭时，经阀 21 将来自胺涤气的合成气 10 输送到吸附器 11，该吸附器 11 包括活性氧化铝床 110 和其后的沸石床 111，合成气中所含的水和 CO_2 分别留在这两个床中，阀 32 关闭，将由此净化的产品气体经阀 31 输送到低温箱 60，然后注入主低温热交换器 70。

[0064] 再生气体 30——富氢级分，还含有 CO 和 / 或 CH_4——在加热阶段中在流经蒸汽加

热器 80 时被高压或中压蒸汽 50 加热。借助温度传感器 13 和受阀 44 控制的热交换器旁通管道调节吸附器 12 中的入口温度。在加热步骤结束时，关闭阀 43，将冷的再生气体输送至吸附器 12，开始将除去了先前吸附的 CO_2 的分子筛床 121 冷却，同时推动余热向前通过活性氧化铝床 120。再生气体排放管道 40 上的温度传感器 14 用于检查该加热和冷却步骤正确进行。

[0065] 为简化起见，这里将不再描述控制该装置的详细方式和用于稳定运行该净化装置上游和下游装置的暂时步骤和相应管道。

[0066] 更通常地，关于一般在这类装置中处理的合成气的主要成分，氢含量大约为 30 至 75 摩尔%，一氧化碳含量为 25 至 60 摩尔%。

[0067] 至于主要杂质，二氧化碳 (CO_2) 的摩尔含量大致在 5 至 500ppm 之间不等。如果通过胺涤气进行脱碳，该合成气还常被水饱和。如果是低温醇涤气，则残留 CO_2 的摩尔含量通常为 20 至 500ppm。在醇中，甲醇是最常见的杂质。

[0068] 合成气的压力通常为 10 至 70 巴，但许多装置在 15 至 50 巴之间运行。

[0069] 进料气的温度为 5 至 50℃，在胺涤气的情况下更通常为 15 至 40℃，在醇涤气（通常是甲醇涤气）后为 -70 至 -20℃。在后一情况下，也可以加热该合成气并在室温进行净化。该选择不仅取决于净化，还取决于与涤气、净化和低温箱的组合相关的总体热预算。

[0070] 要净化的合成气的通过量可以是几百 Nm^3/h 至几十万 Nm^3/h。

[0071] 根据本发明，已经表明，加热器表皮温度在杂质侵入低温箱方面起到根本作用。

[0072] 例如，本发明的发明人已经证明，再生加热器的表皮温度必须低于 200℃，优选等于或低于 175℃，从而不在再生气体中产生痕量湿气，此外，再生气体在吸附器入口处必须具有足够高的温度，高于 130℃，优选高于 140℃，更优选大约 150℃。

[0073] 这是因为痕量湿气容易被捕集在吸附剂上并降低它们的吸附能力。此外，采用相对较低的温度水平使吸附剂再生不会促使杂质解吸。

[0074] 更确切地，如果不得不使用 200℃或略低的蒸汽温度，在蒸汽 / 冷凝物主成分可得性一定的情况下，再生必须在 150℃或更高的温度进行，因为在再生气体中可能存在数十 ppb 的痕量湿气。

[0075] 如果可以得到较冷的蒸汽，例如在大约 175℃温度，该再生可以在大约 130 至 140℃进行，因为再生气体然后是干燥的。

[0076] 由于热损耗和调节再生气体温度的方式，可以看出，确保净化装置的正确再生（即，温度水平足够且气体干燥或基本干燥的再生）的唯一方式是利用表皮温度 T_1 与再生温度 T_2 之间的低的温度差。

[0077] 因此需要超裕度地设计该热交换器，以将表皮温度 T_1 限制为约 175℃，并仍具有大约 140 至 150℃的温度。

[0078] 采用改进的隔热也可能是有利的。

[0079] 如果在该吸附剂中存在可以在高温下分解或聚合或侵袭吸附剂结构的化合物，则推荐分阶段达到最终的再生温度。例如在 80℃一小时，然后在 120℃一小时，然后在 150℃或更高温度进行实际再生。作为一种变体，可以采用温度梯度、例如每分钟 1 至 2℃的梯度提高再生温度。

[0080] 在本发明中可以使用蒸汽再生加热器。在这种情况下，限制最高温度的一种方法

是使用低压蒸汽，特别是压力等于或低于 15 有效巴、优选 8 至 12 巴的蒸汽。

[0081] 但是，在这种类型的石化装置中存在的常规蒸汽主体通常处于高于 20 巴的较高压力下。这意味着可得的压力水平不能直接使用，该蒸汽不得不从较高压力膨胀降低至 15 有效巴，优选 8 至 12 巴。

[0082] 也可以使用电加热器。在这种情况下，使用加热器设计过程中指定的方法将加热器表皮温度限制至最高温度。这可以包括用一个或多个调节电功率的温度传感器控制加热元件的壁温度。根据所用技术，其它方法是可能的，调节可以在设备内部（自调节），在这种情况下构成该设备规格的一部分，或在设备外部，随之在中央控制系统中以与合成气加工装置的其它类型的调节相同的方式进行所述温度调节。

[0083] 尽管温度是由于动力学限制而发生不合意反应时的主要因素，但较高的 CO 含量可能具有负面影响。为了至少在加热阶段中使该吸附剂再生，优选选择 CO 分压低于 2 巴、优选低于 1 巴、更优选低于 0.5 巴的气流。

[0084] 所用再生通过量（以合成气通过量的百分数表示）可以根据装置在宽范围内变化。根据所涉及的分离工艺，其可以为大约 5％至 50％和更高。其一方面基本上取决于可用于进行再生的流体（如果再生气体是氢级分，则相当大，但如果其为废气或吹扫气体，则非常有限），另一方面，基本上取决于用于所述净化的温度和压力条件，例如在低温高压合成气的情况下的要求有限。

[0085] 如果使用低温加热器，则优选使用低于合成气通过量的 10％的再生通过量。

[0086] 在低于 150℃的温度使吸附器再生意味着使用可以在低于此温度水平再生的吸附剂。因此，为了截留水或醇（通常是甲醇），优选使用活性氧化铝和 / 或硅胶和 / 或活性炭，已知它们与水或醇的亲合力低于沸石 X 或沸石 A。

[0087] 为了截留 CO_2，通常可使用沸石或掺杂活性氧化铝。

[0088] 如果存在来自上游工艺的已识别的次要杂质，可以加入或使用与另一种吸附剂混合或在沸石床之前的作为第一吸附剂层的特定活性炭床。根据上游工艺，该次要杂质可以是氮氧化物、含硫产物、胺、它们的分解产物、和痕量的酸，例如 HCN，或汞。

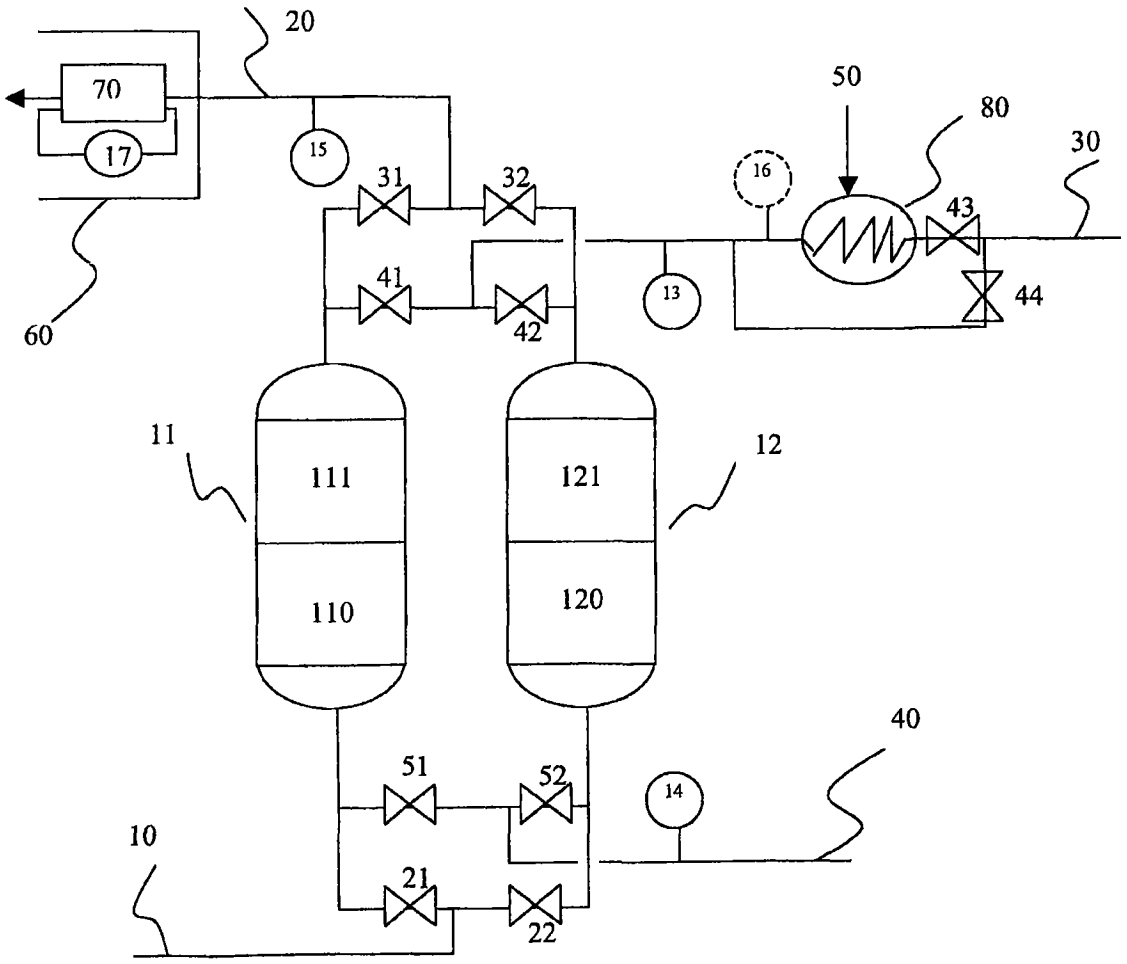

20
70
17
15
31
32
50
80
30
16
43
60
41
42
13
44
11
111
110
121
120
12
40
51
52
14
10
21
22

图 1