



## [12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 99105043.6

[45] 授权公告日 2005 年 7 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1211276C

[22] 申请日 1999.4.23 [21] 申请号 99105043.6

[30] 优先权

[32] 1998.4.24 [33] US [31] 09/065440

[71] 专利权人 普莱克斯技术有限公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 C·J·黑姆 A·古普塔

审查员 左嘉勋

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

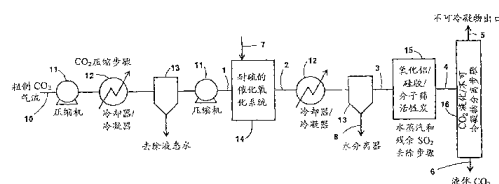
代理人 罗才希

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 5 页

[54] 发明名称 从气态二氧化碳流中去除各种污染物的方法

[57] 摘要

用于从二氧化碳中除去痕量(ppm 水平)烃和硫化化合物的系统,它包括采用耐硫催化氧化系统,该催化氧化系统将各种污染物氧化成二氧化碳、水和二氧化硫,然后通过吸附和/或吸收技术将其去除。本系统可用于二氧化碳生产设施以及用户的现场二氧化碳提纯。



1. 从气态二氧化碳流中去除各种污染物的方法，它包括：

5 将二氧化碳流与能使各种烃和硫化化合物转化成其各自的氧化物的金属氧化催化剂进行接触；其中将氧气导入二氧化碳流中以便利于各种烃和硫化化合物的氧化以及在催化氧化后在二氧化碳流中保持过量氧的浓度为约 1000ppm；通过吸附或吸收技术除去硫的氧化物；和回收二氧化碳产品。

10 2. 权利要求 1 的方法，它包括将硫含量约为 100-约 5000ppm 的二氧化碳流在催化氧化后与能去除二氧化硫的吸收剂及能从该流中去除水分的吸附剂进行接触。

3. 权利要求 1 的方法，它包括将硫含量约为 1-约 100ppm 的二氧化碳流在催化氧化后与能从该流中去除二氧化硫和水分的吸附剂进行接触。

15 4. 权利要求 1 的方法，它包括将二氧化碳流与包括选自铂、钨、钒、镍及其各种组合的金属催化剂的氧化催化剂进行接触。

5. 从气态二氧化碳气流中除去各种污染物的方法，它包括：

20 使二氧化碳流与选自铂和钨的耐硫金属氧化催化剂在约 375-约 500℃ 的温度下以及在约 250psig-约 325psig 的压力下进行接触以将各种烃和硫化化合物转化为其各自的氧化物；其中将氧气导入二氧化碳流中以便利于各种烃和硫化化合物的氧化以及在催化氧化后在二氧化碳流中保持过量氧的浓度为约 1000ppm；

通过吸附或吸收技术除去硫的氧化物和水分；和回收二氧化碳产品。

25 6. 从气态二氧化碳流中除去各种污染物的方法，它包括：

使二氧化碳流与能去除硫化氢的金属氧化物的床接触；

将氧气导入到二氧化碳流中以便利于各种烃的氧化以及在催化氧化后在二氧化碳流中保持过量氧的浓度为 1000ppm；

30 使二氧化碳气流与金属氧化催化剂在约 300℃-约 600℃ 的温度下以及在约 100psig-约 400psig 的压力下进行接触以将各种烃转化为其各自

的氧化物；和

回收二氧化碳产品。

7. 权利要求 6 的方法，它包括将水分导入到二氧化碳流中，并使该二氧化碳流与水解催化剂进行接触以将硫化羰转化为硫化氢，然后在
- 5 将二氧化碳气流与氧化催化剂进行接触之前采用金属氧化物床将硫化氢除去。

## 从气态二氧化碳流中去除各种污染物的方法

5            本发明涉及从二氧化碳气流中去除痕量烃和硫化合物的方法。更具体地说，本发明涉及通过采用耐硫的催化氧化系统从二氧化碳气流中去除烃和硫化合物的方法。

          二氧化碳具有各种不同的应用，许多应用都要求二氧化碳不含杂质。然而，从天然来源（如油井）中或是通过工业生产（如通过发  
10        酵的方法或通过蒸汽/甲烷还原移动(shift)制造 $H_2$ 的方法）获得的二氧化碳通常都含有痕量的各种杂质。根据应用范围的不同，对于 $CO_2$ 的技术指标随不同的用户而异。如在食品或饮料工业中的应用对于某些污染化合物的技术指标比在通常的未精制气流中的浓度有着更严格的要求。

15            因此，工业生产的二氧化碳可能含有各种需要除去以获得满足用户技术指标的液体产品的杂质。由于这些必须去除的杂质的浓度较低（即ppb）以及这些杂质在 $CO_2$ 气流中的变化性，因此对于 $CO_2$ 生产提纯系统而言，去除各种杂质如还原的硫化合物（如硫化氢、硫化羰、二硫化碳和硫醇）及某些烃（如苯、乙醛）存在相当大的挑战  
20        性。

          除了 $CO_2$ 生产提纯外，二氧化碳用户可能拥有并操作其自己的 $CO_2$ 贮存槽，并从各种供应渠道得到他们所需的二氧化碳。因此， $CO_2$ 提纯对于需要将其 $CO_2$ 供应品净化到其所需的纯度要求并同时提供能防止杂质发生偶然的的变化和/或杂质的浓度和/或防止在输送环节上  
25        发生污染的质量保证的用户而言也存在挑战性。

          各种从二氧化碳中去除杂质的提纯方法在本领域中是公知的。更具体地说，对于 $CO_2$ 生产设施而言，通常采用两种不同的提纯方案。第一种方案是将粗制的 $CO_2$ 气流进行压缩并去除任何游离（液体）水

分。然后使  $\text{CO}_2$  进入除硫步骤。在该步骤中，使含有还原硫化合物的  $\text{CO}_2$  与金属氧化物（如  $\text{FeO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CuO}$  或这些氧化物的混合物）进行接触，硫化合物在此与金属发生反应，生成金属硫化物和水蒸汽。金属氧化物材料被消耗并定时（通常为数月或数年）进行更换以确保硫能得到去除。离开除硫步骤的  $\text{CO}_2$  气流现进入催化氧化系统以除去烃。在该系统中，将氧（如果进料中存在的氧不足时）以空气、PSA 氧或汽化的液氧的形式注入，将气流的温度提高至约  $600\text{--}750^\circ\text{F}$ ，并通过贵金属催化剂（钨或铂）。烃与氧反应生成二氧化碳和水蒸汽。由于通常所使用的催化剂能被还原态的硫所中毒或污损，因此该置换步骤一般都在除硫单元之后。通过换热器将离开催化氧化系统的  $\text{CO}_2$  气进行冷却，通过水分离器除去任何液态水。将  $\text{CO}_2$  气流导入到热转换干燥器中除去水蒸汽。将已经不含各种杂质的  $\text{CO}_2$  气流送入  $\text{CO}_2$  气提塔/液化器系统，在其中将  $\text{CO}_2$  液化并从各种不可冷凝的杂质（如  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$  和  $\text{CH}_4$ ）中分离出来。

在第二种通常的  $\text{CO}_2$  生产设施提纯方案中，重新将粗制的  $\text{CO}_2$  气流压缩并除去任何游离（液体）水分。然后  $\text{CO}_2$  进入除硫步骤。在该步骤中，使含有还原硫化合物的  $\text{CO}_2$  与金属氧化物（如  $\text{FeO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CuO}$  或这些氧化物的混合物）进行接触，硫化合物在此与金属发生反应，生成金属硫化物和水蒸汽。金属氧化物材料被消耗并定时（通常为数月或数年）进行转移以确保硫能得到去除。除硫后，通过换热器使存在于该步骤中的  $\text{CO}_2$  气流得到冷却，并在水分离器中除去任何游离水分。现将  $\text{CO}_2$  气流导入到活性炭床，在其中通过物理吸附将烃从  $\text{CO}_2$  中除去。应注意的是，在一般的条件下，活性炭对于去除较重的烃如苯、甲苯、乙醇、甲醇是有效的，但在去除其它各种烃（如甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、乙醛、氯乙烯和环氧乙烷）上则无法达到所需的技术指标的水平。在  $\text{CO}_2$  气流离开活性炭吸附系统后将其干燥、液化并从各种不可冷凝物中分离出来。

对于使用其自有的  $\text{CO}_2$  贮存设施进行操作的用户而言，一般的二

氧化碳提纯方案包括首先将液体  $\text{CO}_2$  流导入到电加热器中使其汽化，并将压力调节至用户的供应压力 (25-150psig)。然后该气体流过活性炭床，在其中通过物理吸附将烃从  $\text{CO}_2$  中分离出来。 $\text{CO}_2$  气流进入用户的供应管线，并输送至各使用点。同时也应注意的是，在一般的条件 ( $\sim 70^\circ\text{F}$ , 100psig) 下，活性炭无法有效地将几种烃 (如甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、乙醛、氯乙烯和环氧乙烷) 去除至所要求的技术指标的水平。硫化氢和硫化羰也无法去除至所要求的产品技术指标。

催化氧化法已广泛用于破坏废气流中的各种挥发性有机烃 (VOCs) 和有气味的化合物，而其它的催化氧化系统如 Katasulf、North Thames Gas Board 和 Soda Iron，一直采用 (在历史上) 各种方法从废气流中除去硫化氢和有机硫化物。例如 Cordonna 等人的美国专利第 5,061,464 号描述了能够氧化硫和一氧化碳的耐硫铂族金属催化剂。Deeba 等人在美国专利第 5,145,285 号中描述了位于耐硫的二氧化钛或氧化锆载体上的铂。据报道该催化剂极其适用于处理汽车尾气和来自利用废热发电的工厂 (co-generation plant) 的废气。在 Cordonna 和 Deeba 等人所述的方法中，所产生的硫的氧化物、二氧化碳、水分、氮气和氧气都排放至大气中，没有尝试通过将各种杂质从基体气体 (base gas) 中去除来生产高纯度的可用产品。

Matros 等人在美国专利第 5,658,541 号中描述了用于将挥发性的二价硫化合物从废气中除去的方法和装置。在该方法中挥发性有机化合物也能得到去除 (转化成二氧化碳和水蒸汽)。来自燃烧过程中的所产生的硫氧化物通过吸收或吸附而被去除。剩余的各种废气如氮气、氧气、二氧化碳和水蒸汽被排放至大气中。

此外，在 Matros 所描述的方法中，允许亚硫酸盐和硫酸盐聚集在催化剂上。通过将催化剂床的温度升高至再活化温度 (此时各种硫盐将分解成硫的氧化物并从催化剂床中清除出去) 而定时将这些

盐除去。该方法也采用了由位于催化剂床每一侧的陶瓷材料组成的交流换热器。定时地将通过催化剂床的流动方向反转以补偿被陶瓷材料所吸收的热。同时，当床的温度提高到催化剂的再活化温度时，任何聚集在该材料上（在低的氧化温度下）的任何亚硫酸盐或硫酸盐将被“烧掉”。

因此，需要提供一种从二氧化碳气流中除去痕量烃和硫化化合物的有效及高效的方法。特别是需要提供同时可用于二氧化碳生产设施和 CO<sub>2</sub> 用户现场提纯 CO<sub>2</sub> 的这样一种方法。

现已开发出一种改进的碳气流的提纯方法。该新的系统能有效地去除各种杂质如各种还原硫化化合物和大多数烃，并包括采用单一的耐硫催化氧化步骤以氧化各种污染物，并将其转化成随后通过吸附/吸收技术得以除去的副产物。

用户对于 CO<sub>2</sub> 生产商所要求的一般食品与饮料级二氧化碳的技术指标列举于下表 A 中。

表 A

| 杂质       | 技术指标   |
|----------|--------|
| 测定（纯度）   | 99.90% |
| 水        | 20ppm  |
| 总烃（以甲烷计） | 20ppm  |
| 不饱和烃     | 5ppm   |
| 氧        | 30ppm  |
| 氮        | 100ppm |
| 一氧化碳     | 10ppm  |
| 硫化氢      | 0.1ppm |
| 硫化羰      | 0.3ppm |
| 二氧化硫     | 1ppm   |
| 二硫化碳     | 0.2ppm |

|          |         |
|----------|---------|
| 硫醇       | 0.3ppm  |
| 苯        | 0.02ppm |
| 二氧化氮和氧化氮 | 1ppm    |
|          |         |
| 乙醇       | 10ppm   |
| 甲醇       | 10ppm   |
| 乙醛       | 0.2ppm  |
|          |         |
| 环氧乙烷     | 1ppm    |
| 氯乙烯      | 1ppm    |

当通过催化氧化法将各种烃（如苯和乙醛）转化成  $\text{CO}_2$  时，存在于  $\text{CO}_2$  气流中的各种硫化合物（如硫化氢、二硫化碳、硫化羰和硫醇）与氧发生反应，根据下表 B 中所报道的各反应生成其各自的燃烧产物：

5

表 B

| 硫化合物污染物                       | 氧化反应                                                                                                 |
|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 硫化氢                           | $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$               |
| 二硫化碳                          | $\text{CS}_2 + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{SO}_2 + \text{CO}_2$                               |
| 硫化羰                           | $2\text{COS} + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{SO}_2 + 2\text{CO}_2$                              |
| 硫醇（如 $\text{CH}_3\text{SH}$ ） | $\text{CH}_3\text{SH} + 3\text{O}_2 \longrightarrow \text{SO}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ |

本发明是一个将所有常见污染物去除至如表 A 中所列举的产品技术指标水平的改进方法，即从气态二氧化碳流中去除各种污染物的方法，它包括：

10

1. 从气态二氧化碳流中去除各种污染物的方法，它包括：

将二氧化碳流与能使各种烃和硫化合物转化成其各自的氧化物的金

属氧化催化剂进行接触；其中将氧气导入二氧化碳流中以便利于各种烃和硫化合物的氧化以及在催化氧化后在二氧化碳流中保持过量氧的浓度为约 1000ppm；通过吸附或吸收技术除去硫的氧化物；和

回收二氧化碳产品。

- 5        2. 上述 1 的方法，它包括将硫含量约为 100-约 5000ppm 的二氧化碳流在催化氧化后与能去除二氧化硫的吸收剂及能从该流中去除水分的吸附剂进行接触。

3. 上述 1 的方法，它包括将硫含量约为 1-约 100ppm 的二氧化碳流在催化氧化后与能从该流中去除二氧化硫和水分的吸附剂进行接触。

- 10       4. 上述 1 的方法，它包括将二氧化碳流与包括选自铂、钯、钒、镍及其各种组合的金属催化剂的氧化催化剂进行接触。

5. 从气态二氧化碳气流中除去各种污染物的方法，它包括：

- 使二氧化碳流与选自铂和钯的耐硫金属氧化催化剂在约 375-约 500 °C 的温度下以及在约 250psig-约 325psig 的压力下进行接触以将各种烃  
15       和硫化合物转化为其各自的氧化物；其中将氧气导入二氧化碳流中以便利于各种烃和硫化合物的氧化以及在催化氧化后在二氧化碳流中保持过量氧的浓度为约 1000ppm；

通过吸附或吸收技术除去硫的氧化物和水分；和

回收二氧化碳产品。

- 20       6. 从气态二氧化碳流中除去各种污染物的方法，它包括：

使二氧化碳流与能去除硫化氢的金属氧化物的床接触；

将氧气导入到二氧化碳流中以便利于各种烃的氧化以及在催化氧化后在二氧化碳流中保持过量氧的浓度为 1000ppm；

使二氧化碳气流与金属氧化催化剂在约 300℃-约 600℃的温度下以及在约 100psig-约 400psig 的压力下进行接触以将各种烃转化为其各自的氧化物；和

回收二氧化碳产品。

- 5        7. 上述 6 的方法，它包括将水分导入到二氧化碳流中，并使该二氧化碳流与水解催化剂进行接触以将硫化羰转化为硫化氢，然后在将二氧化碳气流与氧化催化剂进行接触之前采用金属氧化物床将硫化氢除去。

- 10       采用耐硫氧化催化剂避免了需要减少硫的分离处理步骤，籍此使基本操作费用降低至最小（置换吸硫材料，即金属氧化物或高锰酸钾溶液）。所有硫的种类如表 B 中所示转化成二氧化硫，有利地将任何残余的硫化合物污染物的允许浓度从 0.1ppm

(以  $\text{H}_2\text{S}$  计) 增加到 1ppm (以  $\text{SO}_2$  计)。这种以数量级的增加使得去除系统及随后的分析检定变成了相当容易的工作。

本发明的耐硫氧化催化剂优选为金属催化剂, 如铂、钯、钒和镍。特别优选铂和钯。

5        催化氧化优选在约  $300^\circ\text{C}$ –约  $600^\circ\text{C}$  的温度下进行。特别优选约  $375^\circ\text{C}$ –约  $500^\circ\text{C}$  的温度。

催化氧化可在约 100–约 400psig 的压力下操作。优选氧化在约 250–约 325psig 的压力下进行。

10        烃污染物和硫化合物转化成其各自的氧化物之后, 离开催化氧化器时, 随后通过吸收 (如果硫的浓度较高 (如约 100ppm–约 5000ppm) 或通过吸附 (如果硫的浓度较低 (如约 1ppm–约 100ppm)) 将各种硫的氧化物从二氧化碳气流中去除。

为了进一步理解本发明, 应参考以下与附图 (其中相同的单元采用相同的参考号数) 一起的优选实施方案的详细描述, 其中:

15        图 1 是生产设施布局的优选工作流动气流的示意图, 其中通过物理吸附去除硫的氧化物。

图 2 是生产设施布局的优选工作流动气流的示意图, 其中通过吸收去除硫的氧化物。

20        图 3 是用户的优选工作流动气流的示意图, 现场应用包括残余氧气化学吸附器。

图 4 是用户的优选工作流动气流的示意图, 现场应用包括低剩余氧的控制。

图 5 是用户的优选工作流动气流的示意图, 现场应用包括金属氧化物除硫步骤和低剩余氧的控制。

25        图 1 表示用于二氧化碳生产设施中的硫/烃提纯系统的简化工艺流程图。粗制的  $\text{CO}_2$  (气流 10) 首先通过压缩步骤 (由压缩机 11 和冷凝器 12 组成), 游离 (液态) 水分被分离器 13 所去除。 $\text{CO}_2$  通过压缩机 11, 然后 (流 1) 进入催化氧化系统 14 以将烃氧化成  $\text{CO}_2$ , 而

所有的硫的种类氧化成二氧化硫。在该系统中，注入以空气、PSA 氧或 Driox 形式的氧（流 7）以在离开催化氧化系统的气流（流 2）中维持约 1000ppm 的过量氧的浓度。将进入催化反应器的气体温度提高至约 600-900°F，然后通过耐硫金属催化剂，在其中烃与氧反应生成二氧化碳和水。一般将催化剂床的温度保持低于约 800°F，以使甲烷的氧化降低到最低程度，因该污染物在 CO<sub>2</sub> 液化/气提塔系统 16 中可以很容易地除去。还原的各种硫种类也与氧反应生成其各自的燃烧产物。

气流离开催化氧化系统（流 2）后，通过冷却器/冷凝器 12 得到冷却。冷却水（流 8）经水分离器 13 得以除去。气流（流 3）现进入能去除 SO<sub>2</sub> 和水蒸汽多层吸附剂（即活性炭和氧化铝）床 15。该吸附器系统（热转换吸附）将采用多层吸附剂床（即 2-4）使一个或多个床吸附 SO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 而其它床则用热气流进行再生和/或进行进入下一个吸附循环之前的冷却。

气流 4（现已不含硫、烃化合物和水）进入 CO<sub>2</sub> 液化器 16，在其中通过蒸馏使不可冷凝物（如 O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub>）从液体 CO<sub>2</sub>（流 6）中分离出来并放空（流 5）。表 C 列出了该过程的一般流特性（压力、温度和组成）。

表 C

| 流<br>序<br>号 | 压力<br>psig | 温度<br>(°F) | 组成                     |                       |                       |                                    |                                    |          |
|-------------|------------|------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------|
|             |            |            | CO <sub>2</sub><br>(%) | N <sub>2</sub><br>(%) | O <sub>2</sub><br>(%) | S<br>(以 H <sub>2</sub> S 计)<br>ppm | 总烃<br>(以 CH <sub>4</sub> 计)<br>ppm | 水<br>(%) |
| 1           | 305        | 140        | 97.7                   | 1                     | 0.2                   | 100                                | 1000                               | 1        |
| 2           | 299        | 260        | 97.8                   | 1                     | 0.1                   | 100 <sup>1</sup>                   | <20                                | 1.1      |
| 3           | 298        | 100        | 98.6                   | 1                     | 0.1                   | 90 <sup>1</sup>                    | <20                                | 0.3      |
| 4           | 296        | 100        | 98.9                   | 1                     | 0.1                   | <1 <sup>1</sup>                    | <20                                | <20ppm   |
| 5           | 296        | 0          | 40                     | 54                    | 6                     | <1 <sup>1</sup>                    | <20                                | <20ppm   |
| 6           | 296        | 0          | 99.9                   | <60ppm                | <30ppm                | <1 <sup>1</sup>                    | <20                                | <20ppm   |

|   |      |     |    |    |    |    |    |      |
|---|------|-----|----|----|----|----|----|------|
| 7 | 310  | 70  | -- | 79 | 21 | -- | -- | --   |
| 8 | 14.7 | 100 | -- | -- | -- | -- | -- | 99.9 |

<sup>1</sup> 含 S 的种类已被氧化成 SO<sub>2</sub>

图 2 表示如果选择吸收作为硫氧化物去除步骤的用于二氧化碳生产设施中的硫/烃提纯系统的简化流程图。该系统类似于在图 1 中所述（以及前述）的系统，只有一个地方不同。在该模式中，CO<sub>2</sub> 流（流 22）在离开催化氧化系统后通过一换热器得到冷却，并进入洗涤器 19 中。使 CO<sub>2</sub> 气体与含有碳酸钠的水溶液接触。硫的氧化物将被吸收进该溶液中并转化成水溶性硫酸钠，藉此将硫的氧化物从 CO<sub>2</sub>（流 8）中除去。将离开吸收步骤的 CO<sub>2</sub> 气流（流 23）送入去除水分的标准热转换干燥器 15（采用各种吸附剂如氧化铝、硅胶或分子筛）中。该方法的其它部分与图 1 中（以及上述中）的相同。

表 D 示意了一般流的特性（用于该方案的压力、温度和组成），而表 E 列举了各种具体污染物及其各自进口处与所需产品的浓度。

表 D

| 流<br>序<br>号 | 压力<br>psig | 温度<br>(°F) | CO <sub>2</sub><br>(%)                                                   | N <sub>2</sub><br>(%) | O <sub>2</sub><br>(%) | S<br>(以 H <sub>2</sub> S 计)<br>ppm | 总烃<br>(以 CH <sub>4</sub> 计)<br>ppm | 水<br>(%) |
|-------------|------------|------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------|
| 21          | 305        | 140        | 97.7                                                                     | 1                     | 0.2                   | 100                                | 1000                               | 1        |
| 22          | 299        | 260        | 97.8                                                                     | 1                     | 0.1                   | 100 <sup>1</sup>                   | <20                                | 1.1      |
| 23          | 298        | 100        | 98.6                                                                     | 1                     | 0.1                   | 90 <sup>1</sup>                    | <20                                | 0.3      |
| 24          | 296        | 100        | 98.9                                                                     | 1                     | 0.1                   | <1 <sup>1</sup>                    | <20                                | <20ppm   |
| 25          | 296        | 0          | 40                                                                       | 54                    | 6                     | <1 <sup>1</sup>                    | <20                                | <20ppm   |
| 26          | 296        | 0          | 99.9                                                                     | <60ppm                | <30ppm                | <1 <sup>1</sup>                    | <20                                | <20ppm   |
| 27          | 310        | 70         | --                                                                       | 79                    | 21                    | --                                 | --                                 | --       |
| 28          | 14.7       | 100        | 含有 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 和 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 溶解盐 |                       |                       |                                    |                                    | 99.9     |

<sup>1</sup> 含 S 的种类已被氧化成 SO<sub>2</sub>

表 E

| 生产设施中的一般烃污染物              |           |             |
|---------------------------|-----------|-------------|
| 成分                        | 进口浓度, ppm | 产品技术指标, ppm |
| 甲烷                        | 400       | --注 1       |
| 乙烷                        | 10        | --注 1       |
| 乙醇                        | 10        | 10          |
| 甲醇                        | 1000      | 10          |
| 苯                         | 6         | 0.02        |
| 乙醛                        | 5         | 0.2         |
|                           |           |             |
| 总烃 (以 CH <sub>4</sub> ) 计 | 1064      | 20          |
| 非烃可燃物                     |           |             |
| 氢                         | 7000      | 30          |
| 一氧化碳                      | 25        | 10          |
|                           |           |             |
| 生产设施中的一般硫种类污染物            |           |             |
| 成分                        | 进口浓度, ppm | 产品技术指标, ppm |
| 硫化氢                       | 500-1000  | 0.1         |
| 二硫化碳                      | 10-20     | 0.2         |
| 硫化羰                       | 5-10      | 0.2         |
| 硫醇                        | 5-10      | 0.3         |
| 氧化硫                       | 50-100    | 1           |

注 1: 这些成分的允许浓度包括在总烃的技术指标中。

图 3 描述了由用户作为现场应用所使用的硫/烃提纯系统的简化流程图。在图 3 中, 液体 CO<sub>2</sub> (流 31) 被电汽化器 30 所汽化。将所得的蒸汽流 (流 32) 送入催化氧化系统 14, 在其中烃和硫种类以如

上所述相同的方式被氧化，只有一个地方不同。在现场提纯系统中，约为 100% 的氧气（钢瓶氧或汽化液氧）将用作氧气源（流 37）。这是必需的，因如果使用空气，则该现场提纯系统没有一个液化/不可冷凝物分离系统以除去所导入的氮气。离开催化氧化系统的气流（流 33）将在冷凝器 12 中得到冷却，并被送入（流 34）到吸附容器 38 中，过量的氧气在其中被过渡金属元素吸附剂（即 Cu 或 Ni）床所化学吸附。该床将需要进行定时的再生处理（再生可以在现场进行，也可以不在现场进行）。可通过将吸附剂加热至约 400°F 后导入 5% 的 CO<sub>2</sub> 流中的 H<sub>2</sub> 以与所吸附的氧发生反应来完成再生。然后将该床进行冷却后重新投入使用。或者一旦该吸附剂已经用完后可换用新的材料，藉此无需进行再生。

离开化学吸附器的 CO<sub>2</sub> 气流（流 35）现进入能去除 SO<sub>2</sub> 和水蒸气的多层吸附剂（如活性炭和氧化铝）床 15。该床可以在现场进行再生，也可以不在现场进行再生，再生方法与在 CO<sub>2</sub> 生产设施部分所述的相同。

离开吸附器的 CO<sub>2</sub> 气（流 36）现已不含各种烃、硫化化合物和水，并调节至（通过调节器 39）输送到各不同使用点的用户供应管线 40 的压力。表 F 示意了该实施方案的流特性。

表 F

| 流<br>序<br>号 | 压力<br>psig | 温度<br>(°F) | 组成                     |                         |                         |                                    |                                    |            |
|-------------|------------|------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------|
|             |            |            | CO <sub>2</sub><br>(%) | N <sub>2</sub><br>(ppm) | O <sub>2</sub><br>(ppm) | S<br>(以 H <sub>2</sub> S 计)<br>ppm | 总烃<br>(以 CH <sub>4</sub> 计)<br>ppm | 水<br>(ppm) |
| 31          | 300        | 0          | 99.9                   | <60                     | <30                     | 0.1-10                             | 1-100                              | <20        |
| 32          | 300        | 70         | 99.9                   | <60                     | 100-500                 | 0.1-10                             | 1-100                              | <20        |
| 33          | 297        | 290        | 99.9                   | <60                     | 100-500                 | 0.1-10 <sup>1</sup>                | <1                                 | 20-200     |
| 34          | 296        | 100        | 99.9                   | <60                     | 100-500                 | 0.1-10 <sup>1</sup>                | <1                                 | 20-200     |
| 35          | 295        | 100        | 99.9                   | <60                     | 100-500                 | 0.1-10 <sup>1</sup>                | <1                                 | 200        |
| 36          | 294        | 100        | 99.9                   | <60                     | <30                     | <1 <sup>1</sup>                    | <1                                 | <20        |

|    |     |    |    |    |      |    |    |    |
|----|-----|----|----|----|------|----|----|----|
| 37 | 325 | 70 | -- | -- | 100% | -- | -- | -- |
|----|-----|----|----|----|------|----|----|----|

<sup>1</sup>含 S 的种类已被氧化成 SO<sub>2</sub>

图 4 示意与图 3 中所述类似的流程图，只有两处不同。在该实施方案中，将离开催化氧化系统的过量氧气控制在低于 30ppm。通过采用该“严格的”控制方案，由于氧气的浓度保持在产品的技术指标之内，故无需再包括过渡金属元素的氧化化学吸附器。表 G 示意了该实施方案中的一般流的特性。

表 G

| 流<br>序<br>号 | 压力<br>psig | 温度<br>(°F) | CO <sub>2</sub><br>(%) | N <sub>2</sub><br>(ppm) | O <sub>2</sub><br>(ppm) | S<br>(以 H <sub>2</sub> S 计)<br>ppm | 总烃<br>(以 CH <sub>4</sub> 计)<br>ppm | 水<br>(%) |
|-------------|------------|------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------|
| 41          | 300        | 0          | 99.9                   | <60                     | <30                     | 0.1-10                             | 1-100                              | <20      |
| 42          | 300        | 70         | 99.9                   | <60                     | 100-500                 | 0.1-10                             | 1-100                              | <20      |
| 43          | 297        | 290        | 99.9                   | <60                     | <30                     | 0.1-10 <sup>1</sup>                | <1                                 | 20-200   |
| 44          | 296        | 100        | 99.9                   | <60                     | <30                     | 0.1-10 <sup>1</sup>                | <1                                 | 20-200   |
| 45          | 295        | 100        | 99.9                   | <60                     | <30                     | <1 <sup>1</sup>                    | <1                                 | 200      |
| 46          | 325        | 70         | --                     | --                      | 100%                    | --                                 | --                                 | --       |

<sup>1</sup>含 S 的种类已被氧化成 SO<sub>2</sub>

10

15

示于图 5 中的实施方案采用了混合的金属氧化物吸附剂床 60（氧化锌或氧化铜），可将一层水解催化剂（氧化铝）加入其中以促进硫化羰转化为硫化氢。CO<sub>2</sub> 液体（流 51）被电汽化器 30 所汽化，所得 CO<sub>2</sub> 气（流 52）被送入混合氧化物吸附器 60 中。在 CO<sub>2</sub> 进入吸附器的前一刻将水（流 58）加入其中以提供任何可能存在的硫化羰水解时所需的水分。硫化氢与金属氧化物反应生成稳定的金属硫化物和水蒸汽。向离开该步骤的 CO<sub>2</sub>（流 53）中注入氧气（流 57）并送入催化氧化系统 61，在其中各种烃以与图 3 中所述的相同方式被氧化。在该实施方案中，催化剂无须是耐硫的，因硫在催化氧化步骤

之前已被除去。在该实施方案中，过量的氧既可以被控制至低于 30ppm（如图 4 和 5 中所示），也可以通过化学吸附除去（如示于图 3 中）。离开催化氧化系统的气流（流 54）通过冷凝器 12 得到冷却，并送入（流 55）到在其中水蒸汽被去除的含有氧化铝、硅胶或分子筛的吸附干燥剂干燥器系统 15 中。该床可以在现场进行再生，也可以不在现场进行再生，再生方法与在 CO<sub>2</sub> 生产设施部分所述的相同。

所得的 CO<sub>2</sub> 气流（流 56）现基本上已不含各种烃、硫化合物和水。将该 CO<sub>2</sub> 气流调节（通过调节器 39）至供应管线 40 的压力，并输送至用户的使用点。

表 H 示意了该实施方案一般流的特性，而表 I 则列举了用户通常会遇到的各种烃和硫种类污染物以及对于液体 CO<sub>2</sub> 的产品技术指标。

表 H

## 流特性

| 流<br>序<br>号 | 压力<br>psig | 温度<br>(°F) | CO <sub>2</sub><br>(%) | N <sub>2</sub><br>(ppm) | O <sub>2</sub><br>(ppm) | S<br>(以 H <sub>2</sub> S 计)<br>ppm | 总烃<br>(以 CH <sub>4</sub> 计)<br>ppm | 水<br>(ppm) |
|-------------|------------|------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------|
| 51          | 300        | 0          | 99.9                   | <60                     | <30                     | 0.1-10                             | 1-100                              | <20        |
| 52          | 300        | 70         | 99.9                   | <60                     | <30                     | 0.1-10                             | 1-100                              | 20-50      |
| 53          | 299        | 70         | 99.9                   | <60                     | 100-500                 | 0.1                                | 1-100                              | 20-50      |
| 54          | 296        | 290        | 99.9                   | <60                     | <30                     | 0.1 <sup>2</sup>                   | <1                                 | 20-250     |
| 55          | 295        | 100        | 99.9                   | <60                     | <30                     | 0.1 <sup>2</sup>                   | <1                                 | 20-250     |
| 56          | 294        | 100        | 99.9                   | <60                     | <30                     | 0.1 <sup>2</sup>                   | <1                                 | <20        |
| 57          | 325        | 70         | --                     | --                      | 100%                    | --                                 | --                                 | --         |
| 58          | 325        | 70         | --                     | --                      | --                      | --                                 | --                                 | 100%       |

<sup>2</sup> 含 S 的种类已被氧化成 SO<sub>2</sub>

表 I

| 在用户处输送液体中的一般烃污染物 (最大量)    |           |             |
|---------------------------|-----------|-------------|
| 成分                        | 进口浓度, ppm | 产品技术指标, ppm |
| 甲烷                        | 10        | --注 1       |
| 乙烷                        | 1         | --注 1       |
| 乙醇                        | 15        | 10          |
| 甲醇                        | 15        | 10          |
| 苯                         | 1         | 0.02        |
| 乙醛                        | 2         | 0.2         |
|                           |           |             |
| 总烃 (以 CH <sub>4</sub> 计)  | 60        | 20          |
|                           |           |             |
| 在用户处输送液体中的一般硫种类污染物 (最大量)  |           |             |
| 成分                        | 进口浓度, ppm | 产品技术指标, ppm |
| 硫化氢                       | 5         | 0.1         |
| 二硫化碳                      | 2         | 0.2         |
| 硫化羰                       | 2         | 0.2         |
| 硫醇                        | 1         | 0.3         |
| 氧化硫                       | 3         | 1           |
| 总硫 (以 H <sub>2</sub> S 计) | 10        | 0.1         |

注 1: 这些成分的允许浓度包括在总烃的技术指标中。

公开实施方案的各种其它修改以及本发明的其它实施方案对于参考过本说明书的本领域技术人员而言是显而易见的, 或者在不偏离  
 5 所附的权利要求书所定义的本发明的精神和范畴的情况下可以进行对公开实施方案的各种其它修改。

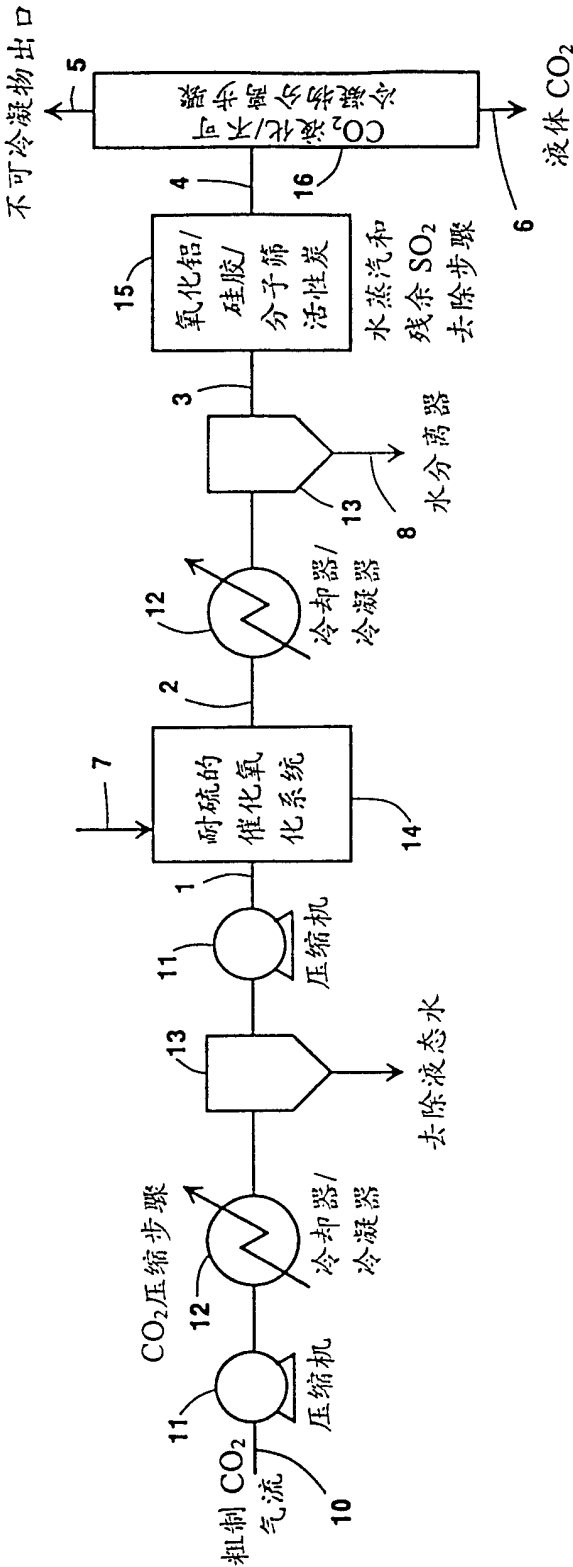


图 1

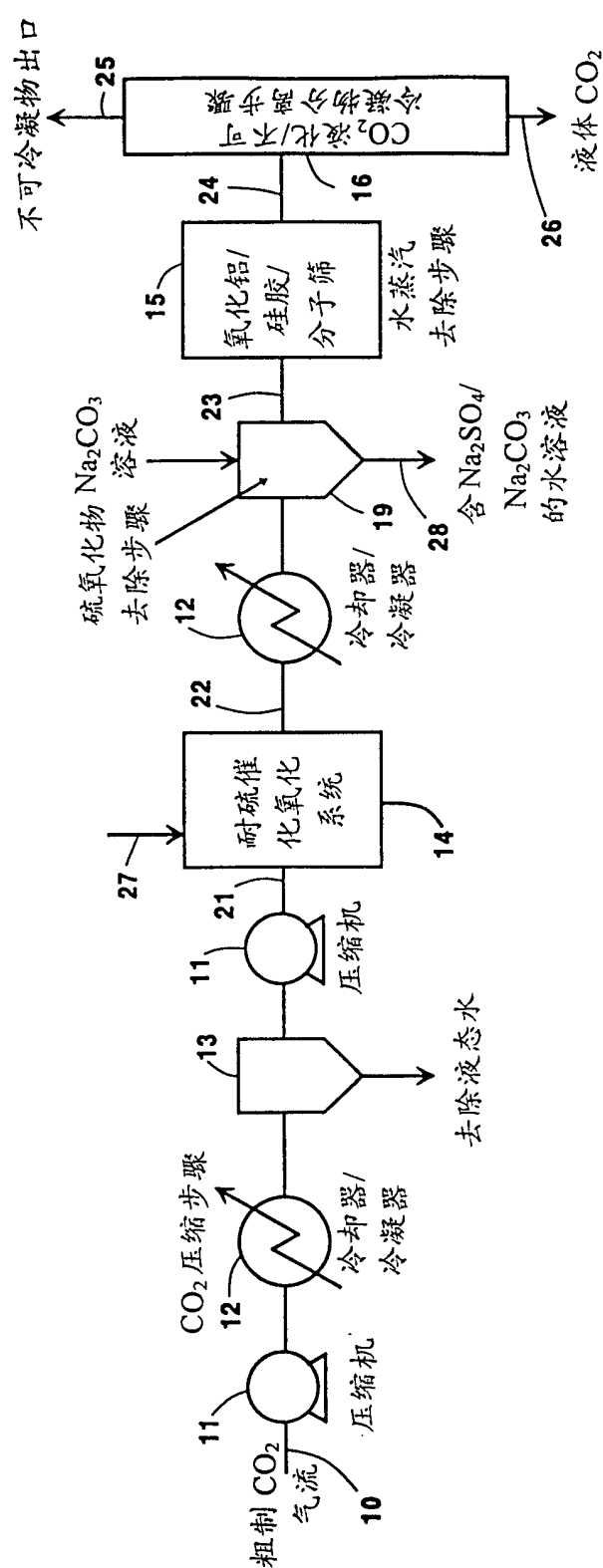


图 2

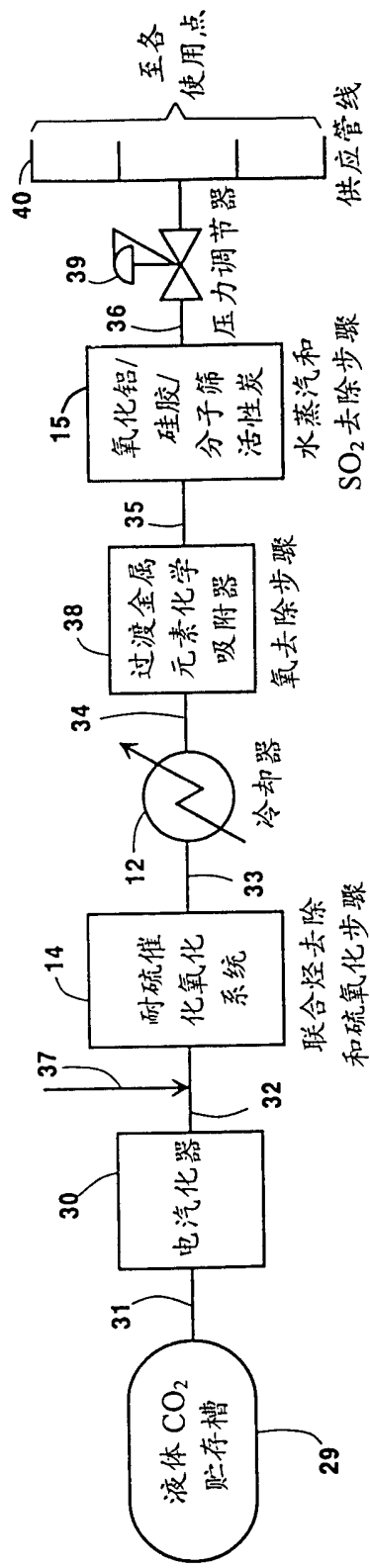


图 3

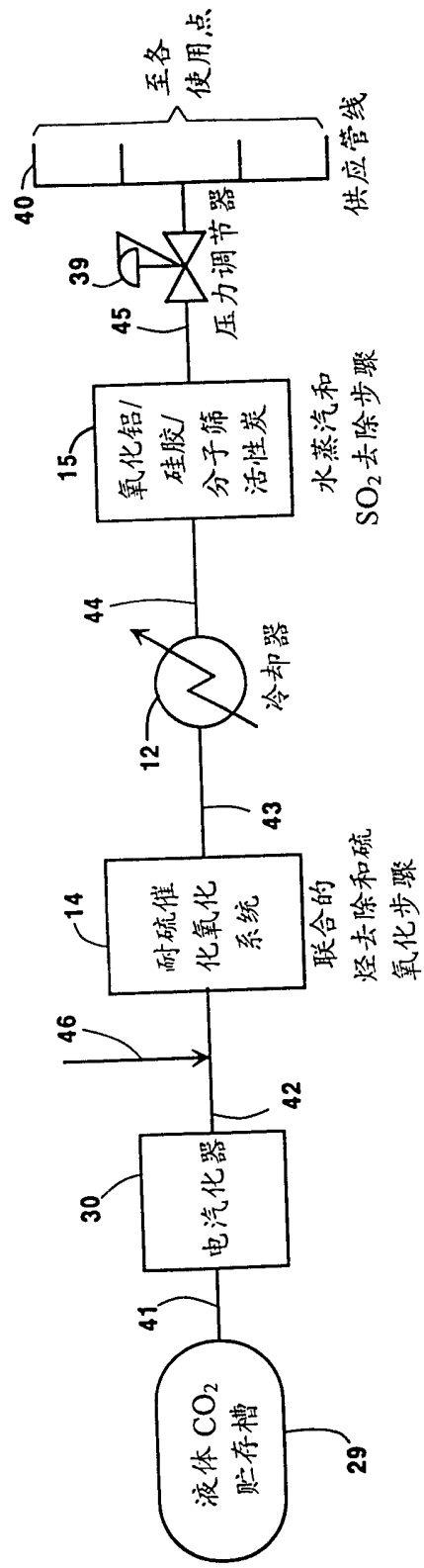


图 4

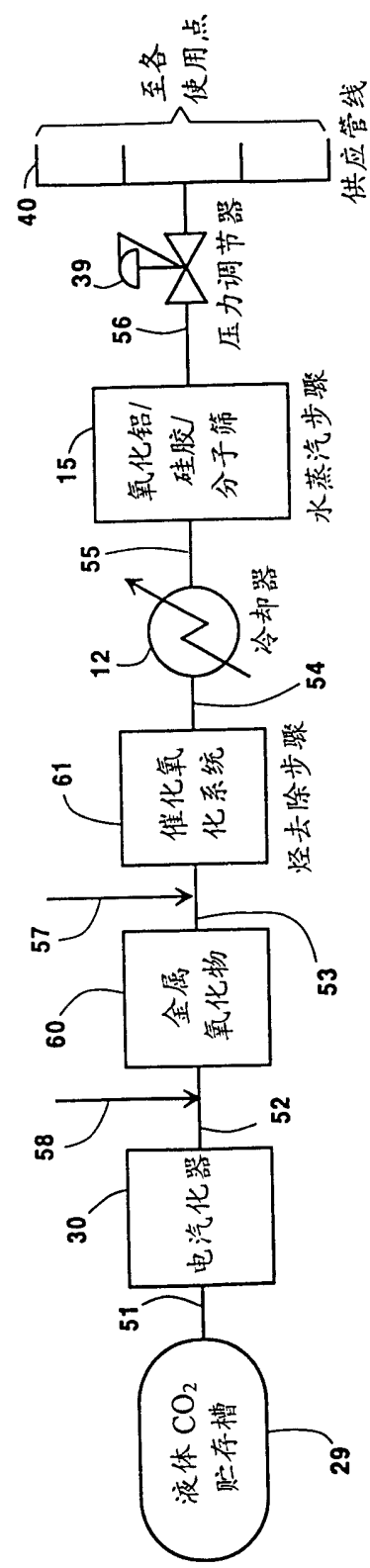


图 5