



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101932375 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 17

(21) 申请号 200880125949. 7

(22) 申请日 2008. 10. 09

(30) 优先权数据

11/862, 013 2008. 01. 31 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 07. 30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2008/079321 2008. 10. 09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/097027 EN 2009. 08. 06

(73) 专利权人 拉默斯技术公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 R·施密特 R·W·莫顿

J·B·克罗斯 E·L·萨格鲁二世

A·C·昌

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 张蓉珺

(51) Int. Cl.

B01D 53/50 (2006. 01)

B01D 50/00 (2006. 01)

B01J 8/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

W0 03053566 A1, 2003. 07. 03, 说明书第2页  
第10行至第18页第2行.

US 5366717 A, 1994. 11. 22, 说明书第4栏第  
32-49行, 第6栏第12-22行.

US 5458861 A, 1995. 10. 17, 说明书第5栏第  
6-25行, 第8栏第17行至第10栏第25行.

CN 101031350 A, 2007. 09. 05, 说明书第2页  
第25行至第3页第27行.

CN 101098742 A, 2008. 01. 02, 说明书第10  
页第6行至第32行.

审查员 马筱岩

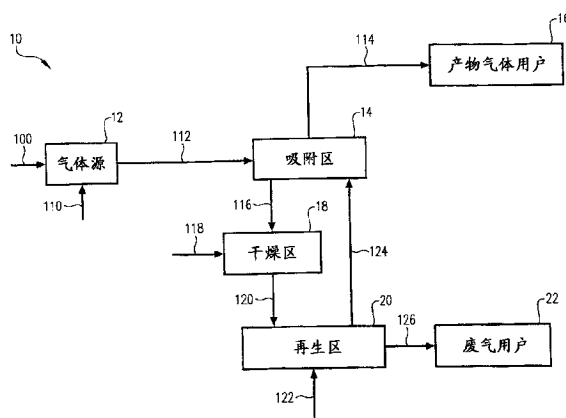
权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

从气流中除去污染物

(57) 摘要

使用可再生的氧化锌基吸附剂从引入的气流中除去一种或多种污染物的系统。脱污染物的气流可随后用于任何后继用途, 而至少一部分载污染物的吸附剂可经由逐步再生法再生。在一个实施方案中, 经由该逐步再生法再生的吸附剂可以包含比经过传统再生法的传统吸附剂少的吸附剂破坏化合物。



1. 一种处理气体的方法,包括:

(a) 使含硫气流在吸附区中与初始吸附剂接触,由此产生脱硫产物流和载硫吸附剂,其中所述初始吸附剂包含 Zn 和促进剂金属;和

(b) 使至少一部分所述载硫吸附剂在再生区中在再生条件下与再生气流接触,由此产生再生的吸附剂和废气流,

其中步骤 (b) 的接触包括将所述再生气以 100 至 100,000h<sup>-1</sup> 的初始标准气时空速 (SGHSV) 引入所述再生区,其中步骤 (b) 的所述接触包括将所述再生气的 SGHSV 提高至比所述初始 SGHSV 高至少 1,000h<sup>-1</sup> 的最终 SGHSV。

2. 权利要求 1 的方法,其中步骤 (b) 的所述接触进一步包括将所述再生区的温度提高至少 75°C。

3. 权利要求 2 的方法,其中步骤 (b) 的所述接触进一步包括交替所述提高所述再生区的温度和所述提高所述再生气的 SGHSV,其中进行所述交替直至所述废气流包含少于 0.05 体积%二氧化硫 (SO<sub>2</sub>)。

4. 权利要求 1 的方法,其中步骤 (b) 的所述接触在小于 650°C 的温度下进行小于 24 小时。

5. 权利要求 1 的方法,其中所述载硫吸附剂具有 1 至 27 重量%的硫载量,其中所述再生的吸附剂具有小于 10 重量%的硫载量。

6. 权利要求 1 的方法,其中所述促进剂金属是镍。

7. 权利要求 1 的方法,其中所述初始吸附剂包含以式 M<sub>A</sub>Zn<sub>B</sub> 为特征的置换金属固溶体,其中 M 是所述促进剂金属,其中 A 和 B 为 0.01 至 0.99。

8. 权利要求 1 的方法,进一步包括,在步骤 (b) 之前,干燥至少一部分所述载硫吸附剂,由此提供干燥的载硫吸附剂和使至少一部分所述干燥的载硫吸附剂进行步骤 (b) 的所述接触。

9. 权利要求 8 的方法,其中所述含硫气流包含 4 至 40 体积%水,其中所述再生的吸附剂包含 0 至 10 重量%的在步骤 (b) 的所述接触过程中产生的吸附剂破坏化合物。

10. 权利要求 9 的方法,其中所述含硫气流进一步包含 10 至 75 体积%一氧化碳 (CO) 和 8 至 50 体积%氢气 (H<sub>2</sub>)。

11. 权利要求 1 的方法,其中所述含硫气流包含 0.001 至 5 体积% H<sub>2</sub>S,其中所述脱硫产物流包含少于 50ppmv H<sub>2</sub>S。

12. 权利要求 1 的方法,进一步包括将至少一部分所述再生的吸附剂引入所述吸附区,其中引入所述吸附区的所述再生的吸附剂包含以式 M<sub>X</sub>Zn<sub>Y</sub>O 为特征的置换金属氧化物固溶体,其中 M 是所述促进剂金属,其中 X 和 Y 为 0.01 至 0.99。

## 从气流中除去污染物

[0001] 发明背景

[0002] 1. 发明领域

[0003] 本发明整体上涉及从气流中除去污染物。另一方面,本发明涉及通过与可再生吸附剂接触来从气流中除去一种或多种污染物的方法。

[0004] 2. 现有技术描述

[0005] 近年来,对天然气和其它气相燃料的需求显著增长。同时,对某些组分(例如硫类、酸性气和其它与环境相关的化合物)的容许含量执行更严格的规章,以促使燃料气体制造商开发经济的制造合格气体产品的方法。

[0006] 处理气流以除去不合意组分的一种已知方法是使该气流与物理或化学溶剂接触。化学溶剂的实例包括胺,如甲基二乙醇胺(MDEA)和二乙醇胺(DEA)。通常,化学溶剂的选择性有问题。例如,尽管胺能从气流中有效除去硫化氢( $H_2S$ ),但胺通常不能吸收其它不合意的含硫化合物,例如硫化羰(COS)。因此,在该气流可用作燃料之前必须进行附加工艺步骤(例如COS水解)。除了除去 $H_2S$ 外,大多数胺还除去二氧化碳,这对后继废气设施施加不必要的加工负荷。此外,利用化学溶剂的大多数方法要求引入的气流的大规模冷却并通常使用大量蒸汽从该溶剂中除去吸收的污染物,这使这些方法能量密集。基于物理溶剂的方法也非常能量密集,并通常需要高运行压力和/或低运行温度。

[0007] 因此,需要用于从气流中除去污染物的经济方法。

[0008] 发明概述

[0009] 在本发明的一个实施方案中,提供一种方法,包括:(a)使含硫气流在吸附区中与初始吸附剂接触,由此产生脱硫产物流和载硫吸附剂,其中该初始吸附剂包含Zn和促进剂金属;和(b)使至少一部分该载硫吸附剂在再生区中在再生条件下与再生气流接触,由此产生再生的吸附剂和废气流,其中步骤(b)的接触包括将该再生气以大约100至大约100,000 $h^{-1}$ 的初始标准气时空速(SGHSV)引入再生区,其中步骤(b)的接触包括将该再生气的SGHSV提高至比初始SGHSV高至少1,000 $h^{-1}$ 的最终SGHSV。

[0010] 在本发明的另一实施方案中,提供一种方法,包括:(a)将原始气流引入吸附区,其中该原始气流包含大约10至大约75体积%一氧化碳(CO)、大约8至大约50体积%氢气( $H_2$ )、大约4至大约40体积%水( $H_2O$ )和大约0.001至大约5体积%硫化氢( $H_2S$ );(b)使至少一部分该原始气流在该吸附区中与初始吸附剂接触,由此产生产物气流和载硫吸附剂,其中该初始吸附剂包含Zn和促进剂金属;(c)干燥至少一部分该载硫吸附剂,由此产生干燥的载硫吸附剂;和(d)在再生区中在再生条件下再生至少一部分该干燥的载硫吸附剂,由此产生再生的吸附剂和废气流,其中该再生的吸附剂包含少于大约20重量%的在步骤(d)的再生过程中形成的吸附剂破坏化合物。

[0011] 在本发明的再一实施方案中,提供一种方法,包括:(a)在气化区中气化含碳材料,由此产生原始气流,其中该原始气流包含大约10至大约75体积%一氧化碳(CO)、大约8至大约50体积%氢气( $H_2$ )、大约4至大约40体积%水( $H_2O$ )、大约0.001至大约5体积%含硫化合物和百万分之大约50至大约2,000体积份(ppmv)的盐酸(HCl);(b)将至

少一部分该原始气流引入吸附区,其中该吸附区含有初始吸附剂,其中该初始吸附剂包含 Zn、膨胀珍珠岩和促进剂金属,其中至少一部分该初始吸附剂包含以式  $M_ZZn_{(1-Z)}Al_2O_4$  为特征的置换固溶体 (substitutional solid solution) 和以式  $M_AZn_B$  为特征的置换金属固溶体 (substitutional solid metal solution),其中 M 是促进剂金属组分且 A、B 和 Z 为大约 0.01 至大约 0.99 ;(c) 在该吸附区中用该初始吸附剂从该原始气流中吸附至少一部分该含硫化合物,由此产生载硫吸附剂和产物气流,其中该吸附在大约 225 至大约 550°C 的温度和大约 250 至大约 575psig 的压力下进行,其中该载硫吸附剂具有大约 1 至大约 27 重量%的硫载量,其中该产物气流包含少于 50ppmv 的含硫材料和少于 20ppmv 的 HCl ;(d) 在干燥区中干燥至少一部分该载硫吸附剂,由此产生干燥的载硫吸附剂 ;(e) 在再生区中通过与再生气在再生条件下接触来再生至少一部分该干燥的载硫吸附剂,由此产生再生的吸附剂和含 SO<sub>2</sub> 的废气,其中该再生气具有大约 1,000 至大约 80,000h<sup>-1</sup> 的初始标准气时空速 (SGHSV),其中用大约 300 至大约 600°C 的初始温度进行该再生 ;(f) 将至少一部分该再生的吸附剂送回吸附区,其中送回吸附区的该再生的吸附剂包含以式  $M_XZn_YO$  为特征的置换金属氧化物固溶体 (substitutional solid metal oxide solution),其中 M 是促进剂金属组分且 X 和 Y 为大约 0.01 至大约 0.99,其中该再生的吸附剂具有小于 6 重量%的硫载量,其中该再生的吸附剂包含少于 20 重量%的在步骤 (e) 的再生过程中产生的吸附剂破坏化合物 ;和 (g) 将至少一部分该含 SO<sub>2</sub> 的废气流送回克劳斯装置。

[0012] 附图简述

[0013] 图 1 是根据本发明的一个实施方案的污染物去除系统的示意图。

[0014] 发明详述

[0015] 参照图 1,污染物去除系统 10 图解为大致包含气体源 12、吸附区 14、产物气体用户 16、干燥区 18、再生区 20 和废气用户 22。一般而言,可以使离开气体源 12 的原始气流在吸附区 14 中与吸附剂接触,由此从该气流中除去一种或多种污染物。离开吸附区 14 的所得脱污染物的产物气流可以送往产物气体用户 16,而至少一部分该载污染物的吸附剂可以在通过在再生区 20 中与再生气接触来再生之前在干燥区 18 中干燥。离开再生区 20 的所得废气流可以送往废气用户 22,而至少一部分该再生的吸附剂可随后送回吸附区 14 以随后再利用。在一个实施方案中,吸附、干燥和再生区 14、18、20 中的至少一个可包含在相同工艺器内。在另一实施方案中,吸附、干燥和再生区 14、18、20 中的至少一个可包含在两个或更多个独立的工艺器中。此外,图 1 中所示的污染物去除系统 10 可以以连续、半连续、半分批或分批模式运行。下面更详细描述污染物去除系统 10 的运行。

[0016] 气体源 12 可包含能够产生气流的任何来源或系统。一般而言,由气体源 12 产生的原始气流可以在标准条件下具有大于大约 0.8,大于大约 0.9,或大于 0.95 的蒸气分数。在一个实施方案中,来自气体源 12 的该原始气流可包含少于大约 1 体积%,少于大约 0.5 体积%,少于 0.05 体积%,或少于百万分之 500 体积份 (ppmv) 的 C<sub>6</sub>+ 烃材料。例如,气体源 12 可包括天然气井、炼油厂或化工厂工艺流或任何其它合适的来源。

[0017] 在一个实施方案中,气体源 12 可包括可经由固体基含碳材料,例如煤或石油焦的气化产生原始气流的气化系统。通常,该固体含碳材料可通过与包含蒸汽、氧气、空气、氢气、二氧化碳或其任何组合的气化流接触来气化。在一个实施方案中,导管 100 中的固体含碳材料的浆料可以通过与经由导管 110 进入气体源 12 的含氧流在大约 530 至大约 1950°C,

大约 810 至大约 1650℃, 或 950 至 1510℃ 的温度和大约 150 至大约 800 磅 / 平方英寸, 表压 (psig), 大约 250 至大约 700psig, 或 300 至 600psig 的压力下接触来气化。

[0018] 经由导管 112 离开气体源 12 的原始气流可包含一种或多种下列化合物: 一氧化碳 (CO)、二氧化碳 (CO<sub>2</sub>)、氢气 (H<sub>2</sub>)、水 (H<sub>2</sub>O)、丙烷和更轻的烃 (C<sub>3</sub>+)、氮气 (N<sub>2</sub>) 等。另外, 该原始气流可包含一种或多种不合意的组分 (即污染物), 它们应在使用该原始气流作为燃料之前除去。硫化合物, 例如, 硫化氢 (H<sub>2</sub>S)、硫化羰 (COS)、二硫化碳 (CS<sub>2</sub>) 和甚至有机硫化合物, 如硫醇和各种噻吩化合物是该原始气流中存在的常见污染物的一些实例。该原始气流中常见的污染物的其它实例可包括, 但不限于氨 (NH<sub>3</sub>)、盐酸 (HCl) 和氰化氢 (HCN)。

[0019] 下表 1 概括根据本发明的一个实施方案在导管 112 中的原始气流的组成。

[0020]

| 表 1              |                  |             |           |
|------------------|------------------|-------------|-----------|
| 组分               | 原始气流中的组分(基于总流体积) |             |           |
|                  | 宽范围              | 中间范围        | 窄范围       |
| H <sub>2</sub>   | 8-50 体积%         | 10-40 体积%   | 15-35 体积% |
| CO               | 10-75 体积%        | 15-60 体积%   | 25-50 体积% |
| CO <sub>2</sub>  | 1-40 体积%         | 5-30 体积%    | 7-20 体积%  |
| H <sub>2</sub> O | 4-40 体积%         | 8-30 体积%    | 10-25 体积% |
| H <sub>2</sub> S | 0.001-5 体积%      | 0.1-2.5 体积% | 0.5-2 体积% |

[0021]

|                 |                |                |                |
|-----------------|----------------|----------------|----------------|
| CH <sub>4</sub> | 0.05-10 体积%    | 0.1-7.5 体积%    | 0.5-5.0 体积%    |
| COS             | 100-5,000 ppmv | 200-2,500 ppmv | 350-1,500 ppmv |
| HCl             | 50-2,000 ppmv  | 100-1,500 ppmv | 250-1,000 ppmv |
| NH <sub>3</sub> | 50-2,000 ppmv  | 100-1,500 ppmv | 250-1,000 ppmv |
| 其它(总量)          | < 2.5 体积%      | < 2.0 体积%      | < 1 体积%        |

[0022] 如图 1 中所示, 在导管 112 中离开气体源 12 的至少一部分原始气流可送入吸附区 14, 在此可以使该流与吸附剂接触以从引入的气流中除去至少一部分至少一种污染物。在一个实施方案中, 该原始气流在进入吸附区 14 之前不冷却并可具有在离开气体源 12 的原始气流的温度的大约 200℃, 大约 100℃, 或 50℃ 内的温度。通常, 进入吸附区 14 的原始气流可具有大约 150 至大约 700℃, 大约 250 至大约 600℃, 或 350 至 450℃ 的温度和大约 100 至大约 750psig, 大约 250 至大约 600psig, 或 350 至 450psig 的压力。

[0023] 一般而言, 吸附区 14 中所用的吸附剂可以是具有充足的污染物去除能力的任何充分可再生的氧化锌基吸附剂组合物。尽管下文描述了其从引入的气流中除去硫污染物的能力, 但应该理解的是, 本发明的吸附剂也具有除去一种或多种其它污染物, 例如一种或多种上列污染物的显著能力。

[0024] 在本发明的一个实施方案中,吸附区 14 中所用的吸附剂可包含锌和促进剂金属组分。该促进剂金属组分可包含一种或多种选自镍、钴、铁、锰、钨、银、金、铜、铂、锌、锡、钨、铈、钒、铋、铬、钼及其混合物的促进剂金属。在一个实施方案中,至少一部分该促进剂金属组分以还原价的状态存在。可以通过使吸附剂在吸附区 14 内和 / 或在引入吸附区 14 之前与含氢流接触来实现促进剂金属组分的价态还原。

[0025] 在本发明的一个实施方案中,该还原价的促进剂金属组分可以包含以式:  $M_AZn_B$  为特征的置换金属固溶体,由其构成或基本由其构成,其中 M 是促进剂金属且 A 和 B 各自是大约 0.01 至大约 0.99 的数值。在该置换金属固溶体的上式中,A 可以为大约 0.70 至大约 0.98,或 0.85 至 0.95, B 可以为大约 0.03 至大约 0.30,或 0.05 至 0.15。在一个实施方案中,  $A+B = 1$ 。

[0026] 置换固溶体是通过在晶体结构中用溶质金属直接置换溶剂金属原子而形成的合金的子集。例如,认为,该置换金属固溶体  $M_AZn_B$  通过溶质锌金属原子置换溶剂促进剂金属原子来形成。存在有利于形成置换金属固溶体的三个基本标准:(1) 两种元素的原子半径在彼此的 15% 内;(2) 两种纯相的晶体结构相同;和 (3) 两种组分的电负性类似。本文所述的吸附剂中所用的促进剂金属(元素金属或金属氧化物形式)和锌(元素金属或金属氧化物形式)通常符合上述三个标准中的至少两个。例如,当该促进剂金属是镍时,符合第一和第三标准,但不符合第二标准。镍和锌金属原子半径在彼此的 10% 内且电负性类似。但是,氧化镍(NiO)优选形成立方晶体结构,而氧化锌(ZnO)优选形成六方晶体结构。镍锌固溶体保留氧化镍的立方结构。迫使氧化锌留在该立方结构中提高了该相的能量,这限制可溶解在该氧化镍结构中的锌的量。这种化学计量控制本身显微表现在还原过程中形成的 92 : 8 镍锌固溶体( $Ni_{0.92}Zn_{0.08}$ )中和显微表现在吸附剂的可反复再生性中。

[0027] 除了锌和促进剂金属外,吸附区 14 中所用的吸附剂可进一步包含孔隙增强剂(PE)和铝酸盐。该铝酸盐可以包括以式:  $M_ZZn_{(1-Z)}Al_2O_4$  为特征的促进剂金属-锌铝酸盐置换固溶体,其中 M 是促进剂金属且 Z 为 0.01 至 0.99。该孔隙增强剂在使用时可以是最终提高该吸附剂的大孔性的任何化合物。在一个实施方案中,该孔隙增强剂可包含珍珠岩。适用在吸附区 14 中的吸附剂和这些吸附剂的制造方法的实例详细描述在美国专利 Nos. 6,429,170 和 7,241,929 中,它们的整个公开内容经此引用并入本文。

[0028] 下表 2 提供根据本发明的一个实施方案在吸附区 14 中使用的吸附剂的组成,其中在将吸附剂引入吸附区 14 之前进行吸附剂的还原。

[0029]

| 表 2 |                |           |       |                        |
|-----|----------------|-----------|-------|------------------------|
| 范围  | 还原的吸附剂的组成(重量%) |           |       |                        |
|     | ZnO            | $M_AZn_B$ | PE    | $M_ZZn_{(1-Z)}Al_2O_4$ |
| 宽   | 10-90          | 5-80      | 2-50  | 2-50                   |
| 中间  | 20-60          | 10-60     | 5-30  | 5-30                   |
| 窄   | 30-40          | 30-40     | 10-20 | 10-20                  |

[0030] 在引入吸附区 14 之前不还原吸附剂的另一实施方案中,该促进剂金属组分可包

含以式  $M_XZn_YO$  为特征的置换金属氧化物固溶体,其中 M 是促进剂金属且 X 和 Y 为大约 0.01 至大约 0.99。在一个实施方案中, X 可以是大约 0.5 至大约 0.9, 大约 0.6 至大约 0.8, 或 0.65 至 0.75, Y 可以是大约 0.10 至大约 0.5, 大约 0.2 至大约 0.4, 或 0.25 至 0.35。一般而言,  $X+Y=1$ 。

[0031] 下表 3 提供根据在引入吸附区 14 之前不还原吸附剂的实施方案在吸附区 14 中使用的未还原的吸附剂的组成。

[0032]

| 表 3 |                 |            |       |                        |
|-----|-----------------|------------|-------|------------------------|
| 范围  | 未还原的吸附剂的组成(重量%) |            |       |                        |
|     | ZnO             | $M_XZn_YO$ | PE    | $M_ZZn_{(1-Z)}Al_2O_4$ |
| 宽   | 10-90           | 5-70       | 2-50  | 2-50                   |
| 中间  | 20-70           | 10-60      | 5-30  | 5-30                   |
| 窄   | 35-45           | 25-35      | 10-20 | 10-20                  |

[0033] 如上所述,当使未还原的吸附剂组合物在吸附区 14 中与含氢的化合物接触时,可以在吸附区 14 中发生吸附剂的还原。因此,当在吸附区 14 中发生吸附剂还原时,在吸附区 14 中与原始气流接触的初始吸附剂可以是还原的吸附剂(表 2)和未还原的吸附剂(表 3)的混合物。

[0034] 一般而言,引入的原始气流可以在吸附区 14 中在大约 150 至大约 650°C, 大约 225 至大约 550°C, 或 325 至 475°C 的温度和大约 100 至大约 750psig, 大约 250 至 575psig, 或 350 至 450psig 的压力下接触初始吸附剂。该原始气流中的至少一部分含硫化合物(和/或其它污染物)可以被吸附剂吸附,由此产生脱硫产物气流和载硫吸附剂。在一个实施方案中,吸附区 14 的除硫效率可以大于大约 85%, 大于大约 90%, 大于大约 95%, 大于大约 98%, 或大于 99%。

[0035] 如图 1 中所示,至少一部分该脱除污染物的产物气流可经由导管 114 离开吸附区 14。在一个实施方案中,该产物气流可包含少于大约 50, 少于大约 20, 少于大约 10, 少于大约 5, 或少于 1ppmv  $H_2S$ 。此外,该产物气流可包含少于大约 20, 少于大约 10, 少于大约 5, 或少于 2ppmv 的 HCl 和/或 COS。这不同于传统的除硫吸附剂,其通常不能有效地与其它污染物如 HCl 同时除去含硫化合物如  $H_2S$  和 COS。

[0036] 如图 1 中所示,该脱除污染物的产物气流可随后送往产物气体用户 16。产物气体用户 16 可包括脱除污染物的产物气流的任何工业、商业或住宅应用或用途。在一个实施方案中,产物气体用户 16 可包括位于用于共同产生蒸汽和电力的设施中的工业燃气轮机。

[0037] 如图 1 中所示,从吸附区 14 中排出的至少一部分该载硫吸附剂可经由管道 116 送往干燥区 18。在一个实施方案中,该载硫吸附剂可具有大约 1 至大约 27, 大约 3 至大约 26, 大约 5 至大约 25, 或 10 至 20 重量%的硫载量。在干燥区 18 中,至少一部分该载硫吸附剂可通过使导管 118 中的具有大约 100 至大约 550°C, 大约 150 至大约 500°C, 或 200 至 475°C 的温度的惰性气体吹扫流流过该吸附剂至少大约 15 分钟, 或大约 30 分钟至大约 100 小时, 大约 45 分钟至大约 36 小时, 或 1 小时至 12 小时来干燥。所得干燥的载硫吸附剂可随后如

图 1 中所示经由导管 120 送往再生区 20。

[0038] 再生区 20 可以使用能够通过再在吸附剂再生条件下与再生气流接触来从该载硫吸附剂中除去至少一部分硫（或其它吸附的污染物）的再生法。在一个实施方案中，经由导管 122 进入再生区 20 的再生气流可包含含氧气流，例如空气（例如大约 21 体积%氧）。在另一实施方案中，导管 120 中的再生气流可以是包含至少大约 50，至少大约 75，至少大约 85，或至少 90 体积%氧的富氧气流。在再一实施方案中，该再生气流可包含基本纯的氧流。

[0039] 根据本发明的一个实施方案，再生区 20 中所用的再生法可以是逐步再生法。一般而言，逐步再生法包括在两次或更多次递增调节（即步骤）中将至少一个再生变量从初始值调节至最终值。可调节的再生变量的实例可包括，但不限于，温度、压力和再生气流速。在一个实施方案中，再生区 20 中的温度可以在可以为大约 250 至大约 650℃，大约 300 至大约 600℃，或 350 至 550℃的初始温度以上提高至少大约 75℃，至少大约 100℃，或至少 150℃的总量。在另一实施方案中，可以调节再生气流速以使与吸附剂接触的再生气的标准气时空速（SGHSV）在可以为大约 100 至大约 100,000h<sup>-1</sup>，大约 1,000 至大约 80,000h<sup>-1</sup>，或 10,000 至 50,000h<sup>-1</sup>的初始 SGHSV 值以上提高至少大约 1,000，至少大约 2,500，至少大约 5,000，或至少 10,000 气体体积 / 吸附剂体积 / 小时（v/v/h 或 h<sup>-1</sup>）的总量。

[0040] 在一个实施方案中，递增调节幅度（即递增步长）可以为所需总变化量值（即最终和初始值之间的差值）的大约 2 至大约 50，大约 5 至大约 40，或 10 至 30%。例如，如果需要大约 150℃的总温度变化，递增步长可以为大约 3 至大约 75℃，大约 7.5 至大约 60℃，或 15 至 45℃。在另一实施方案中，递增步长的量值可以为初始变量值的量值的大约 2 至大约 50，大约 5 至大约 40，或 10 至 30%。例如，如果初始再生温度为 250℃，则递增步长可以为大约 5 至大约 125℃，大约 12.5 至大约 100℃，或 25 至 75℃。一般而言，连续的递增步骤可具有相同的递增步长，或一个或多个递增步长可大于或小于在前或后继步骤的递增步长。

[0041] 在一个实施方案中，可以以预定时间间隔进行再生变量的后继调节。例如，可以在大约 1 分钟至大约 45 分钟，大约 2 分钟至大约 30 分钟，或 5 至 20 分钟的时间间隔后进行调节。在另一实施方案中，可以基于一个或多个“指示”变量的值进行调节。指示变量是为测定吸附剂再生进程而监测的该系统中的变量。指示变量的实例可包括，但不限于，吸附剂碳或硫载量、再生吸附剂床温度、再生区温度状况（即放热）、和废气流组成。在一个实施方案中，监测废气流中的二氧化硫（SO<sub>2</sub>）浓度以确定何时递增调节再生气的流速和 / 或再生温度。

[0042] 可以在再生区 20 中进行再生法直至达到至少一个再生终点。在一个实施方案中，该再生终点可以是达到一个或多个受调节的再生变量的所需值。例如，可以进行再生法直至温度达到大约 300 至大约 800℃，大约 350 至大约 750℃，或 400 至 700℃的最终值，或 SGHSV 达到大约 1,100 至大约 110,000h<sup>-1</sup>，大约 5,000 至大约 85,000h<sup>-1</sup>，或 25,000 至 60,000h<sup>-1</sup>的最终值。在另一实施方案中，可以在预定的变量调节次数后结束再生法。例如，该再生法可以进行足够长的时间以便作出至少 1 次，或大约 2 至大约 8 次，或 3 至 5 次递增调节。在再一实施方案中，可以进行再生法直至达到所选指示变量的最终值。例如，可以进行再生法直至离开再生区 20 的废气中的 SO<sub>2</sub> 浓度降至小于大约 1 体积%，小于大约 0.5 体积%，小于大约 0.1 体积%，或小于 500ppmv 的值。不论所选特定终点如何，该再生法的总

时长可以小于大约 100 小时,或大约 30 分钟至大约 48 小时,大约 45 分钟至大约 24 小时,或 1.5 至 12.5 小时。

[0043] 在一个实施方案中,上述再生法可具有至少大约 75%,至少大约 85%,至少大约 90%,至少大约 95%,至少大约 98%,或至少 99%的再生效率。该再生的吸附剂可具有小于大约 10 重量%,或大约 0.05 至大约 6 重量%,或 0.1 至 4 重量%的硫载量。

[0044] 一般而言,至少一部分上述吸附剂的再生可导致形成一种或多种吸附剂破坏化合物。吸附剂破坏化合物可以是吸附到吸附剂中或吸附剂上的不利地影响该吸附剂在吸附区 14 中从引入的气流中吸附硫的能力的任何化合物。吸附剂破坏化合物的实例可以包括,但不限于,含氧硫酸锌和硅酸锌。在本发明的一个实施方案中,在再生区 20 中经过上述再生法的再生的吸附剂可包含与经过传统再生法的传统吸附剂相比少于预计量的吸附剂破坏化合物。例如,经由导管 124 离开再生区的再生的吸附剂可包含少于大约 20 重量%的吸附剂破坏化合物,或 0 至大约 15 重量%,或 0 至大约 10 重量%,或 0 至 5 重量%的吸附剂破坏化合物。

[0045] 如图 1 中所示,导管 124 中的至少一部分该再生的吸附剂可随后送回吸附区 14。如上所述,在一个实施方案中,至少一部分该再生的吸附剂在引入吸附区之前不经过还原步骤。在这种实施方案中,引入吸附区 14 的再生但未还原的吸附剂可包含含有以式  $M_xZn_yO$  为特征的置换金属氧化物固溶体(例如见上表 3)的未还原的促进剂金属组分。

[0046] 再参照图 1,经由导管 126 离开再生区 20 的废气流可随后送往废气用户 22。废气用户 22 可包括能够加工该废气流的任何装置,例如克劳斯硫加工装置。在一个实施方案中,经由导管 126 离开再生区 20 的废气流可包含至少大约 5,至少大约 10,至少大约 20,或至少 25 体积%  $SO_2$ 。在一个实施方案中,该废气流包含比经由导管 112 进入吸附区 14 的原始气流中少的  $H_2S$ 。在另一实施方案中,废气流可基本不含  $H_2S$ 。

[0047] 下列实施例旨在例证本发明的一个实施方案以教导本领域普通技术人员利用本发明,其不是要以任何方式限制本发明的范围。

## 实施例

[0048] 将未还原的 Zn-促进剂金属吸附剂(可购自 Sud-Chemie Inc. of Louisville, Kentucky 的 SZorb™ Generation IV 吸附剂)压碎和筛分以获得 100+/200-筛目大小粒子。将 15 克碎吸附剂与 45 克刚铝石合并,并将所得混合物装入固定床——下流式反应容器。使原始气流——其组成概括在下表 4 中——通过该反应容器,并在 420°C 的温度和 408psig 的压力下与吸附剂混合物接触。

[0049]

**表 4: 原始气体组成**

| 组分               | 量(体积%) | 组分              | 量(体积%) |
|------------------|--------|-----------------|--------|
| CO               | 38.6   | N <sub>2</sub>  | 1.3    |
| H <sub>2</sub>   | 25.6   | Ar              | 0.9    |
| CO <sub>2</sub>  | 14.6   | COS             | 0.2    |
| H <sub>2</sub> O | 15.7   | HCl             | 0.02   |
| CH <sub>4</sub>  | 1.7    | NH <sub>3</sub> | 0.07   |
| H <sub>2</sub> S | 1.2    | HCN             | 0.01   |

[0050] 使用在线硫分析器（型号 902D2, 可获自 Galvanic Applied Sciences USA, Inc. of Lowell, Massachusetts）连续监测离开反应容器的产物气流中硫化合物（即 H<sub>2</sub>S 和 COS）的浓度, 同时用在线质谱仪（EcoSys™, 可购自 European Spectrometry Systems, Ltd. of Northwich, Cheshire, United Kingdom）测量其余化合物的浓度。在 1.5 小时后发生硫“突破”, 此时离开反应容器的气流中硫化合物的浓度超过 0.1 体积%（即 1000ppmv）。一旦观察到突破, 停止向反应容器中流入进料气体, 并从吸附剂床中的各种位置取出几个载硫吸附剂样品用于随后的分析。该载硫吸附剂具有通过 X-射线荧光（XRF）分析测得的 25.9 重量%的平均硫载量。

[0051] 在再生之前用具有 400℃ 的温度和 100 毫升 / 分钟的流速的氮气流吹扫留在反应容器中的该载硫吸附剂以干燥该吸附剂。在 1 小时后, 通过向初始温度为 400℃ 的吸附剂床中引入流速 100 毫升 / 分钟的空气流, 引发再生。调节再生温度（30–50℃ 增量）和空气流速（100 至 250 毫升 / 分钟增量）以合理保持离开该反应容器的废气流中一致的二氧化硫浓度。当 SO<sub>2</sub> 含量显著下降时, 停止再生法并在该床中的各种位置提取几个再生的吸附剂样品。随后的 XRF 分析表明, 该再生的吸附剂具有 3.52 重量%的平均硫载量, 且 XRD 分析表明含氧硫酸锌和硅酸锌（即吸附剂破坏化合物）的平均总量为 10.1%。

[0052] 数值范围

[0053] 本说明书使用数值范围量化与本发明相关的某些参数。应该理解的是, 当提供数值范围时, 这类范围被视为为仅列举该范围下限值的权利要求限制以及仅列举该范围上限值的权利要求限制提供字面支持。例如, 10 至 100 的公开数值范围为列举“大于 10”（无上限）的权利要求和列举“小于 100”（无下限）的权利要求提供字面支持。

[0054] 定义

[0055] 本文所用的术语“一种（“a”, “an”）”、“该（“the”）”是指一种或更多。

[0056] 本文所用的术语“和 / 或”在两项或更多项的名单中使用, 是指所列项目中的一个可以单独使用或可以使用两个或更多个所列项目的任何组合。例如, 如果一组合物被描述为含有组分 A、B 和 / 或 C, 该组合物可仅含 A; 仅含 B; 仅含 C; 含有 A 和 B 的组合; A 和 C 的组合; B 和 C 的组合; 或 A、B 和 C 的组合。

[0057] 本文所用的术语“包含”是用于从该术语前列举的对象过渡到该术语后列举的一个或多个要素的开端过渡术语, 其中该过渡术语后列举的要素不必是构成该对象的仅有要

素。

[0058] 本文所用的术语“含有”具有与上文提供的“包含”相同的开放式含义。

[0059] 本文所用的术语“包括”具有与上文提供的“包含”相同的开放式含义。

[0060] 本文所用的术语“具有”具有与上文提供的“包含”相同的开放式含义。

[0061] 本文所用的术语“包括”具有与上文提供的“包含”相同的开放式含义。

[0062] 本文所用的术语“指示变量”是指为测定吸附剂再生进程而监测的变量。

[0063] 本文所用的术语“还原价的促进剂金属组分”是指价态小于该促进剂金属组分在其普通氧化态下的价态的促进剂金属组分。

[0064] 本文所用的术语“再生条件”是指从该载硫吸附剂中除去至少一部分吸附的硫所必需的条件。

[0065] 本文所用的术语“再生效率”是指再生区从引入的吸附剂中除去一种或多种吸附的化合物的能力。再生效率可根据下列公式表示：
$$\frac{[(\text{载硫吸附剂的硫载量} \times \text{进入再生区的载硫吸附剂的质量}) - (\text{再生的吸附剂的硫载量} \times \text{离开再生区的再生的吸附剂的质量})]}{(\text{载硫吸附剂的硫载量} \times \text{进入再生区的载硫吸附剂的质量})}$$
，以百分比表示。

[0066] 本文所用的术语“吸附”是指任何类型的物理和 / 或化学吸附和 / 或吸收或其组合。

[0067] 本文所用的术语“吸附剂破坏化合物”是指吸附到吸附剂中或吸附剂上的不利地影响该吸附剂从流体流中除去硫或其它污染物的能力的化合物。

[0068] 本文所用的术语“标准条件”是指 1 大气压的压力和 60° F 的温度。

[0069] 本文所用的术语“标准气时空速”或“SGHSV”是指在标准条件下测得的气流的气时空速。

[0070] 本文所用的术语“硫载量”是指吸附到吸附剂上的硫的平均重量%。

[0071] 本文所用的术语“除硫效率”是指吸附剂从引入的流体流中除去硫化物或其它污染物的能力。除硫效率可通过下列公式计算：
$$\frac{(\text{在流体流中进入吸附区的硫化化合物的质量流速} - \text{在流体流中离开吸附区的硫化化合物的质量流速})}{(\text{在进料流中进入吸附区的硫化化合物的质量流速})}$$
，以百分比表示。

[0072] 权利要求不限于所公开的实施方案

[0073] 上述本发明的优选形式仅用作举例说明，不应该以限制意义用于解释本发明的范围。本领域技术人员容易在不背离本发明的精神的情况下对上述示例性实施方案作出修改。

[0074] 本发明人由此声明他们意在依靠等同原则确定和评估本发明的合理范围，其涉及未实质性背离但落在如下列权利要求中阐述的本发明的字面范围外的任何装置。

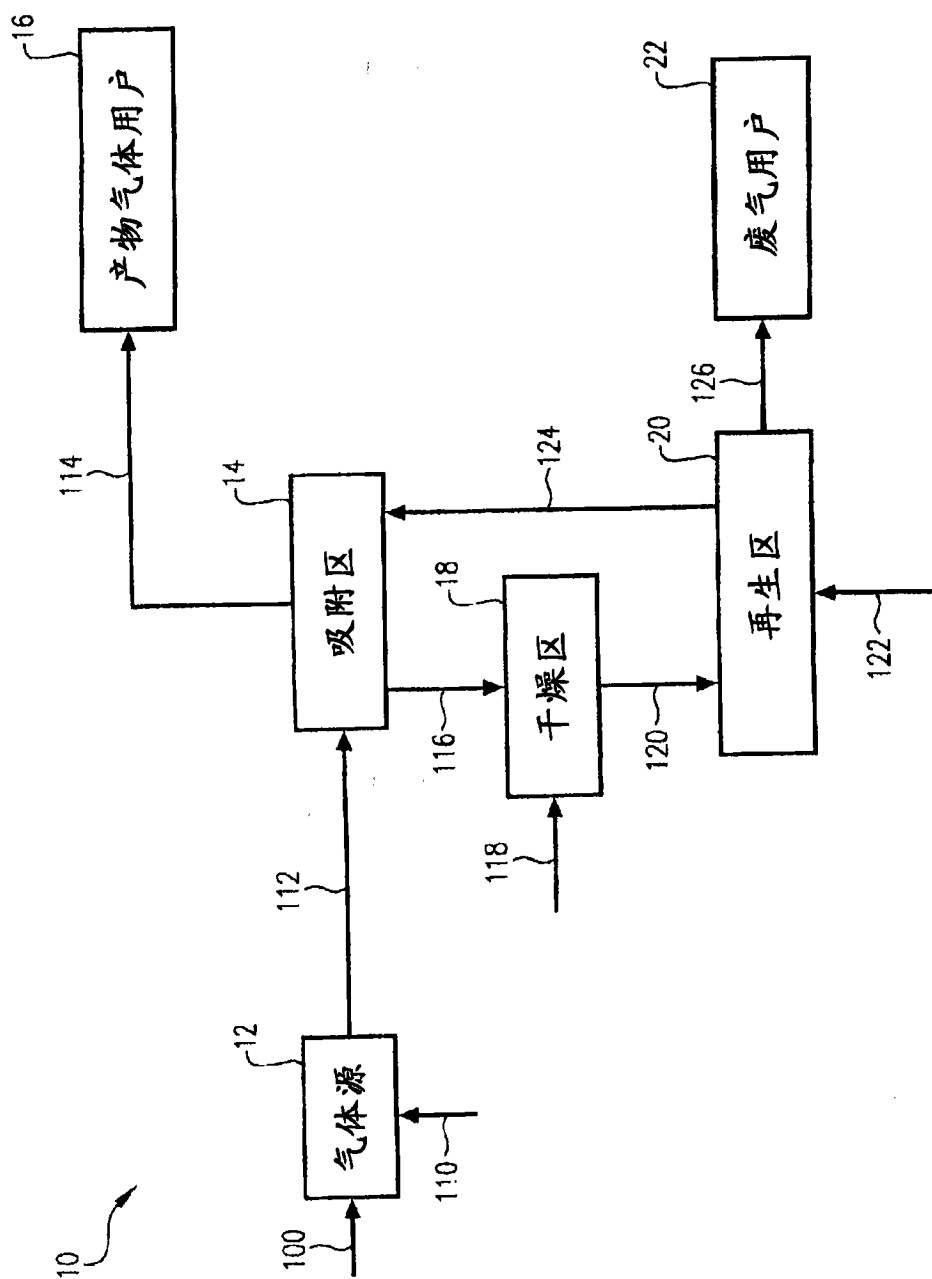


图 1