



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101674875 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 20

(21) 申请号 200880006024. 0

(22) 申请日 2008. 02. 22

(30) 优先权数据

60/891, 133 2007. 02. 22 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2009. 08. 24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2008/002387 2008. 02. 22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02008/103467 EN 2008. 08. 28

(73) 专利权人 氟石科技公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 J·马克 R·尼尔森

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 庞立志 韦欣华

(51) Int. Cl.

B01D 53/62(2006. 01)

(56) 对比文件

US 4254094 A, 1981. 03. 03, 说明书第 3 - 8 栏以及图 1.

US 2003/0181314 A1, 2003. 09. 25, 说明书第 18-20 段以及图 1.

审查员 刘欣

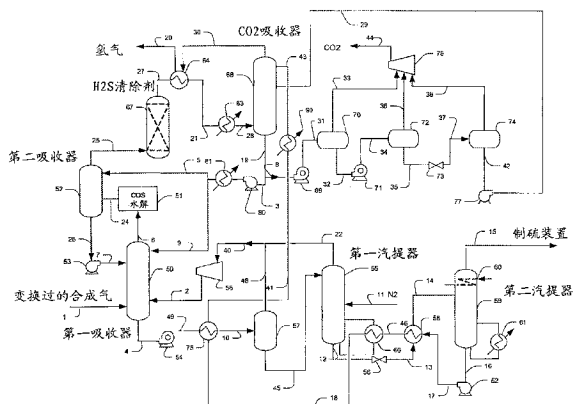
权利要求书3页 说明书8页 附图4页

(54) 发明名称

用于从气化物流中制造二氧化碳和氢气的配置和方法

(57) 摘要

合成气处理装置,其被配置以在具有脱碳段和脱硫段的配置中从变换或未变换过的合成气中除去亚硫化物和二氧化碳。最优选地,在脱碳段中的溶剂通过闪蒸而再生和冷却,而在脱硫段中通过汽提使用外部加热来再生溶剂,更进一步优选的是在脱硫段中通过水解除去碳酰硫,并且这样产生的硫化氢在下游的吸收器中除去。



1. 一种装置,其包括:

气化单元,其被配置以产生合成气;

脱硫段,其流体连接到气化单元来接收合成气,其中脱硫段包括一级吸收器、COS 水解单元、二级吸收器、和再生器,其被配置以产生含以干基计 30mol% -50mol% H_2S 的酸性气体物流;

其中一级吸收器在 COS 水解单元的上游,并且其中 COS 水解单元在二级吸收器的上游;

其中一级和二级吸收器被配置以在第一溶剂中吸收来自合成气的 H_2S 而由此产生脱硫的合成气;

脱碳段,其流体连接到脱硫段来接收脱硫合成气并且包括 CO_2 吸收器,后者被配置以吸收来自脱硫合成气的 CO_2 并且以生产 H_2 产物物流,使用第二溶剂;

具有尾气单元的制硫装置,其流体连接到再生器并且被配置以从含以干基计 30mol% -50mol% H_2S 的酸性气体物流中产生主要地包括 CO_2 的流出物物流;

尾气吸收器,其流体连接到尾气单元并且被配置以使用一部分来自再生器的贫溶剂,和形成 CO_2 顶部物流;和

其中尾气吸收器流体连接到一级吸收器,使得半贫溶剂被提供给一级吸收器;

其中脱硫段被配置以通过汽提来再生第一溶剂并且其中脱碳段被配置以通过闪蒸来再生第二溶剂。

2. 权利要求 1 的装置,其中一级和二级吸收器被配置以允许将来自二级吸收器的底部流体作为半贫溶剂进料到一级吸收器的中间位置。

3. 权利要求 1 的装置,其进一步包括 H_2S 清除剂单元,其流体连接在脱硫段和脱碳段之间。

4. 权利要求 1 的装置,其中脱碳段被配置以允许将第二溶剂闪蒸至足以提供全部的在进入 CO_2 吸收器之前的第二溶剂的冷却要求的程度。

5. 权利要求 1 的装置,其中脱碳段包括液力涡轮,其被配置以从第二溶剂的减压中提供电力给第二溶剂的溶剂泵。

6. 权利要求 1 的装置,其中脱碳段进一步包括压缩机,以被配置以允许压缩闪蒸的 CO_2 至适用于液化和封存中的至少一个的压力。

7. 权利要求 1 的装置,其中气化单元被配置以产生变换过的合成气,并且其中第一和第二溶剂是相同的并且在脱硫段和脱碳段之间循环。

8. 权利要求 7 的装置,其中 CO_2 吸收器流体连接到一级和二级吸收器中的至少一个,从而允许将一部分的来自 CO_2 吸收器的 CO_2 富集的第二溶剂进料到一级和二级吸收器中的至少一个。

9. 权利要求 7 的装置,其中脱硫段包括第一和第二汽提塔,并且其中第一汽提塔被配置以允许从 H_2S 富集的第一溶剂中脱除 H_2 。

10. 权利要求 9 的装置,其中第二汽提塔流体连接到 CO_2 吸收器,从而允许将来自第二汽提塔的再生过的第一溶剂进料到 CO_2 吸收器作为贫溶剂。

11. 权利要求 10 的装置,其进一步包括制硫装置,该制硫装置流体连接到第二汽提塔并且被配置以接收来自第二汽提塔的富 H_2S 塔顶产物。

12. 权利要求 7 的装置,其进一步包括膨胀设备和闪蒸容器,其连接到一级吸收器并且被配置以允许从一级吸收器的富溶剂分离 CO_2 。

13. 权利要求 1 的装置,其中气化单元被配置以产生未变换过的合成气,并且其中该装置进一步包括变换反应器,其流体连接在一级和二级吸收器之间并且被配置以从一级吸收器接收部分脱硫的合成气。

14. 权利要求 13 的装置,其中第一溶剂是化学溶剂,而第二溶剂是物理溶剂。

15. 权利要求 13 的装置,其进一步包括膨胀设备和闪蒸容器,其连接到一级吸收器并且被配置以允许从一级吸收器的富溶剂分离 CO_2 。

16. 权利要求 15 的装置,其中闪蒸容器被配置以允许将闪蒸蒸气进料到一级吸收器和燃烧器中的至少一个。

17. 权利要求 13 的装置,其进一步包括尾气吸收器,和制硫装置与尾气单元,后者流体连接到脱硫段并且被配置以允许将来自尾气单元的尾气进料到尾气吸收器。

18. 权利要求 16 的装置,其中尾气吸收器被配置以接收来自汽提器的贫第一溶剂,并且其中尾气吸收器还被配置以将半贫溶剂提供给一级吸收器。

19. 一种合成气处理装置,其包括:

气化单元,其被配置以产生变换过的合成气;

脱硫段,其流体连接到气化单元来接收合成气,其中脱硫段包括一级吸收器、 COS 水解单元、二级吸收器、和再生器,其被配置以产生含以干基计 $30\text{mol}\% - 50\text{mol}\% \text{H}_2\text{S}$ 的酸性气体物流;

其中一级吸收器在 COS 水解单元的上游,并且其中 COS 水解单元在二级吸收器的上游;

其中一级和二级吸收器被配置以在溶剂中吸收来自合成气的 H_2S 而由此产生脱硫的合成气;

脱碳段,其流体连接到脱硫段来接收脱硫合成气并且包括 CO_2 吸收器,后者被配置以吸收来自脱硫合成气的 CO_2 并且以生产 H_2 产物物流,使用所述溶剂;

其中所述溶剂在脱硫段和脱碳段之间循环;和

具有尾气单元的制硫装置,其流体连接到再生器并且被配置以从含以干基计 $30\text{mol}\% - 50\text{mol}\% \text{H}_2\text{S}$ 的酸性气体物流中产生主要地包括 CO_2 的流出物物流;

尾气吸收器,其流体连接到尾气单元并且被配置以使用一部分来自再生器的贫溶剂,和形成 CO_2 顶部物流;和

其中尾气吸收器流体连接到一级吸收器,使得半贫溶剂被提供给一级吸收器。

20. 一种合成气处理装置,其包括:

气化单元,其被配置以产生未变换过的合成气;

脱硫段,其流体连接到气化单元来接收合成气,其中脱硫段包括一级吸收器、变换反应器、 COS 水解单元、二级吸收器、和再生器,其被配置以产生含以干基计 $30\text{mol}\% - 50\text{mol}\% \text{H}_2\text{S}$ 的酸性气体物流;

其中一级吸收器在 COS 水解单元的上游,并且其中 COS 水解单元在二级吸收器的上游;

其中变换反应器流体连接在一级和二级吸收器之间并且被配置以接收来自一级吸收

器的部分脱硫的合成气；

其中一级和二级吸收器被配置以在第一溶剂中吸收来自合成气的 H_2S 而由此产生脱硫的合成气；

脱碳段，其流体连接到脱硫段来接收脱硫合成气并且包括 CO_2 吸收器，后者被配置以吸收来自脱硫合成气的 CO_2 并且以生产 H_2 产物物流，使用第二溶剂；和

具有尾气单元的制硫装置，其流体连接到再生器并且被配置以从含以干基计 30mol% -50mol% H_2S 的酸性气体物流中产生主要地包括 CO_2 的流出物物流；

尾气吸收器，其流体连接到尾气单元并且被配置以使用一部分来自再生器的贫溶剂，和形成 CO_2 顶部物流；和

其中尾气吸收器流体连接到一级吸收器，使得半贫溶剂被提供给一级吸收器。

用于从气物流中制造二氧化碳和氢气的配置和方法

[0001] 本申请要求本申请人的共同未决的美国临时申请 60/891133 的优先权,该美国临时申请的申请日为 2007 年 2 月 22 日。

技术领域

[0002] 技术领域是从合成气物流中制造氢气和二氧化碳,特别地其中使用硫清除剂和溶剂来减少碳和硫排放的配置和方法。

背景技术

[0003] 煤、残渣油和其它炼油厂废物的气化往往和联合循环发电装置 (IGCC) 结合起来来制造额外的电力。来自气化的合成气主要地包括 H_2 、 CO_2 、 CO 、 H_2S 和 CO_2S ,因此常常被处理来除去硫,其中合成气用作发电装置的燃料气体。虽然这样的 IGCC 装置在提升低级的含碳产物的品质来发电方面是相当有效率的,但是常常产生了大量的碳和硫排放物,特别地来自燃气轮机的排气(例如亚硫氧化物、 CO_2 等)。

[0004] 已经采取许多方法来降低 CO_2 排放,示范性的典型的方法描述于 Ronning 等的美国专利 No. 5, 832, 712 中,其中使用溶剂处理燃气轮机排气来除去 CO_2 。然而,全部或几乎全部这些方法往往成本过高并且能量效率低,这是由于在大气压力下操作和在燃气轮机排气中的较低的 CO_2 分压造成的。或者,在燃气轮机的上游,可以使用一种或多种膜来从合成气中物理上分离 H_2 和 CO_2 。膜系统常常是高度适应的,相对于气体体积和产物-气体规格。然而,在需要严格的 CO_2 氧化物除去的情况下,膜系统一般地需要多级和在各级之间的再压缩,这常常是成本过高的。

[0005] 在其它方法中,使用化学溶剂,其与酸性气体反应而与酸性气体形成(一般地非共价的)络合物。在包括酸性气体和溶剂之间的化学反应的工艺中,合成气一般地用弱无机酸的碱性盐溶液(例如如美国专利 No. 3, 563, 695 中所述)或用有机酸的碱性溶液或碱(例如如美国专利 No. 2, 177, 068 中所述)洗气。然而,化学溶剂通常需要大规模的加热和贫溶剂冷却并且常常还需要高溶剂再循环,这随着合成气中酸性气体浓度而成比例地增加。因此,这样的工艺适于处理具有低酸性气体含量的未变换的合成气,而在处理包含大量的 CO_2 (例如大于 30vol%)的变换过的合成气中存在问题。

[0006] 在更进一步的方法中,物理溶剂用于酸性气体脱除。在合成气具有较高 CO_2 分压的情况下(例如变换过的合成气),物理溶剂是特别有利的,因为随着 CO_2 分压酸性气体吸收作用成比例地增加。酸性气体的物理吸收还取决于选择性溶剂物理性能、进料气体组成、压力和温度。例如,甲醇可以用作低沸点的有机物理溶剂,如美国专利 No. 2, 863, 527 中例证的。然而,这样的溶剂需要低温冷冻来进行溶剂冷却,这是高耗能的。

[0007] 或者,物理溶剂可以在环境或略低于环境温度下操作,这包括碳酸异丙烯酯(如美国专利 No. 2, 926, 751 中所述)和使用 N-甲基吡咯烷酮或乙二醇醚的那些(如美国专利 No. 3, 505, 784 中所述)。虽然这样的溶剂可以有利地降低冷却要求,但是,特别地在从高压进料气体脱除 CO_2 中,大多数碳酸异丙烯酯型吸收过程是非常有效率的。在其它已知

的方法中,物理溶剂也可包括多元二醇的醚,并且具体地说二甲氧基四甘醇(如美国专利 No. 2, 649, 166 中所示),或者 N- 取代的吗啉(如美国专利 No. 3, 773, 896 中所述)。虽然使用物理溶剂可以显著地降低能量需要,但是仍然存在各种困难。其中尤其, CO₂ 和 H₂S 的脱除常常是效率低的和不完全的,未能满足当今严格的排放要求。此外,在酸性气体是 H₂S 的情况下,二氧化碳的共吸收是非常高的,这对于下游的制硫装置是成问题的。

[0008] 使用物理溶剂来除去 H₂S 的示范性的已知的气体处理配置描述在现有技术图 1 中,其中未变换的合成气 1 在吸收器 50 中被处理,使用 H₂S 选择性溶剂物流 9。来自吸收器的富溶剂物流 4 通过阀 54 降压,形成物流 10,其然后闪蒸 (flushed) 到分离器 55。在富溶剂中的几乎所有的 H₂ 和至少一部分的 CO₂ 通过将闪蒸气体再循环到吸收器而进行回收,这使用压缩机 56 通过物流 22 和 2。闪蒸过的液体物流 12 进一步通过阀 57 降压而形成物流 13,其通过热交换器 58 加热而形成物流 14。在再生器 59 中富溶剂被再生,产生酸性气体物流 15 和贫溶剂 16。使用再沸器 61 和冷却器 60 来提供再生的加热和冷却要求。进一步地通过泵 62 来泵送贫溶剂,分别在交换器 58 和 66 中通过物流 17 和 18 冷却,将冷却的贫溶剂物流 9 提供给吸收器。被处理的合成气物流 6 然后用作 IGCC 发电装置的燃料气体,通过物流 5,并且任选地用作氢气净化单元 52 的进料气体 7,该氢气净化单元 52 还可包括膜分离器和变压吸收床。

[0009] 应该公认的是在这样的配置中物理溶剂处理受到溶剂中的酸性气体的物理平衡的限制。虽然在不使用加热的情况下通过压力降低到一定程度可以有利地使物理溶剂再生,但是物理溶剂需要昂贵的低温制冷(例如 -40 °F 和更低)以便将 H₂S 和 COS 脱除至低水平(例如低于 4ppmv)。几乎所有的溶剂工艺都在富 CO₂ 的环境(例如,变换过的合成气)中共吸收了相当大量的 CO₂ 并且因此降低了其硫吸收能力,而且需要较高的溶剂循环和再生负载,同时产生了不期望的 CO₂ 排放。不幸地,这样的配置还产生了富集 CO₂ 的酸性气体,其对于下游的制硫装置是成问题的。

[0010] 因此,虽然许多用于从合成气中脱除 H₂S 和 CO₂ 的配置和方法在本领域中公知,但其全部或几乎全部都遭受各种缺点。因此,仍然需要提供用于改进 H₂S 和 CO₂ 脱除的方法和配置,特别地对于具有高 CO₂ 含量的合成气来说。

发明内容

[0011] 本发明涉及处理合成气而除去酸性气体(特别地而除去硫化氢和二氧化碳)的配置和方法。这样处理的合成气因此能够以各种方式使用(例如,在 IGCC 发电装置中燃烧)并且二氧化碳可以被掩埋或液化用于存储和 / 或运输。最优选地,所预期的方法和装置具有脱硫和脱碳段,其中单独的吸收器吸收酸性气体组分。溶剂然后在各自段中通过闪蒸和汽提进行再生,这提供了显著的能量节约。

[0012] 在本发明主题的一个方面中,装置包括气化单元,该气化单元将合成气提供给脱硫段,所述脱硫段包括一级吸收器,该一级吸收器在 COS 水解单元的上游,该 COS 水解单元在二级吸收器的上游。一级和二级吸收器在第一溶剂中顺序地吸收来自合成气的 H₂S 而由此产生脱硫的合成气。脱碳段然后接收脱硫合成气并且使用吸收器,其中 CO₂ 从脱硫合成气中通过第二溶剂除去而由此产生 H₂ 产物物流。一般地,第一溶剂在脱硫段中通过汽提而再生,而第二溶剂在脱碳段中通过闪蒸而再生。

[0013] 在特别预期的方面中,来自二级吸收器的底部产物作为半贫溶剂进料到一级吸收器的中间位置,并且为更进一步减少残余的 H_2S ,优选地在脱硫段下游和脱碳段上游包括 H_2S 清除剂单元。最一般地,第二溶剂在脱碳段中闪蒸至足以提供大部分的或甚至全部的第二溶剂冷却要求的程度(在进入 CO_2 吸收器之前)。在特别优选的方面中,第二溶剂的闪蒸包括使用液力涡轮,其从减压中提取电力从而由此驱动溶剂泵,同时将溶剂降温到较低的温度。虽然不局限于本发明主题,通常优选的是脱碳段包括压缩机从而将闪蒸过的 CO_2 压缩到适用于液化和/或掩埋的压力。

[0014] 在合成气是变换过的合成气的情况下,通常优选的是第一和第二溶剂是相同的并且它们在脱硫段和脱碳段之间循环。在这样的配置中, CO_2 吸收器优选地连接到一级和/或二级吸收器以便允许将一部分 CO_2 富集的第二溶剂从 CO_2 吸收器进料到一级和/或二级吸收器。此外,并且在令人期望的情况下,脱硫段将包括第一和第二汽提塔。在这样的配置中,一般地预期第一汽提塔允许从 H_2S 富集的第一溶剂中脱除 H_2 ,第二汽提塔允许将再生过的第一溶剂从第二汽提塔进料到 CO_2 吸收器,作为贫溶剂。在更进一步预期的方面中,制硫装置可以流体连接到第二汽提塔从而接收来自第二汽提塔的 H_2S 富集的顶部物流。另外,预期的装置将优选地包括连接到一级吸收器的膨胀设备和闪蒸容器,其一般地被配置以允许从一级吸收器的富溶剂中分离 CO_2 和/或 H_2 。

[0015] 在合成气是未变换过的合成气的情况下,通常优选的是预期装置将还包括在一级和二级吸收器之间流体连接的变换反应器从而变换来自一级吸收器的部分或全部脱硫合成气。在这样的装置配置中,一般优选的是第一溶剂是化学溶剂,而第二溶剂是物理溶剂。最一般地,这样的装置将包括连接到一级吸收器的膨胀设备和闪蒸容器以允许从一级吸收器的富溶剂中分离 CO_2 和/或 H_2 ,其可以有利地被再次压缩并且循环回到一级吸收器(或其它目的地,包括燃烧器)。在期望的情况下,预期配置还可以包括尾气吸收器、制硫装置和尾气单元,后者连接到脱硫段而将尾气从尾气单元进料到尾气吸收器。在这样的配置中,尾气吸收器优选地接收来自脱硫段中的汽提塔的贫溶剂并且将半贫溶剂提供给一级吸收器。

[0016] 因此,在本发明主题的一个方面中,合成气处理装置将包括气化单元(其产生变换过的合成气),和脱硫段(其流体连接到气化单元来接收变换过的合成气)。优选地,脱硫段包括一级吸收器, COS 水解单元和二级吸收器,其中一级吸收器在 COS 水解单元的上游,并且其中 COS 水解单元在二级吸收器的上游。一级和二级吸收器在溶剂中吸收来自合成气的 H_2S 而产生脱硫的合成气,和脱碳段接收脱硫合成气。在这样的装置中,使用溶剂, CO_2 吸收器从脱硫合成气中吸收 CO_2 并且产生 H_2 产物物流,其中溶剂在脱硫段和脱碳段之间循环。应当注意的是,仅当合成气包含大量的 COS 组分时, COS 水解单元是需要的,并且如果 COS 在上游单元中完全除去的话,其未必需要。

[0017] 在本发明主题的另一方面中,合成气处理装置将包括气化单元(其产生未变换过的合成气)和脱硫段(其接收合成气)。脱硫段一般地包括一级吸收器,变换反应器, COS 水解单元和二级吸收器,其中一级吸收器在 COS 水解单元的上游,并且其中 COS 水解单元在二级吸收器的上游。在特别优选的方面中,变换反应器流体连接在一级和二级吸收器之间并且接收来自一级吸收器的部分脱硫的合成气,和一级和二级吸收器被配置以在第一溶剂中吸收来自合成气的 H_2S ,由此产生脱硫的合成气。还预期脱碳段接收脱硫合成气并且包括 CO_2 吸收器来使用第二溶剂吸收来自脱硫合成气的 CO_2 并且产生 H_2 产物物流。

[0018] 从以下的本发明的优选的实施方案的详细说明中,本发明的各种目标、特征、方面和优点将变得更明显。

附图说明

[0019] 现有技术图 1 是合成气脱硫的示范性的已知的配置。

[0020] 图 2 是使用单溶剂系统的从变换过的合成气中脱除 CO_2 和 H_2S 的示范性的配置。

[0021] 图 3 是使用双溶剂系统的从未变换过的合成气中脱除 CO_2 和 H_2S 的示范性的配置。

[0022] 图 4 是根据图 3 的具有一体化制硫装置和尾气单元的示范性的配置。

具体实施方式

[0023] 本发明涉及用于处理包括 H_2 、 CO_2 、 CO 、 H_2S 和 COS 的合成气气体的装置配置和方法,其中硫化氢在第一段中被除去,并且其中二氧化碳在第二段中被除去。预期的各段包括吸收器,其中使用单个溶剂或单独的且不同的溶剂来吸收各自酸性气体组分。富 H_2S 溶剂优选地在一个或多个汽提塔中使用外部加热来再生,而富 CO_2 溶剂优选地通过将溶剂闪蒸到较低压力来再生。在特别优选的装置中, H_2S 吸收在 CO_2 吸收的上游进行。

[0024] 在合成气中的二氧化碳浓度较低的情况下(例如,未变换过的合成气),溶剂循环和用于 H_2S 和 CO_2 吸收器段的溶剂类型可以是单独的且不同的。另一方面,在合成气中的二氧化碳浓度较高的情况下(例如变换过的合成气), H_2S 和 CO_2 吸收器段被一体化使得 H_2S 吸收器段的溶剂循环可以从 CO_2 吸收器段中接收 CO_2 负载贫乏和 H_2S 耗尽的溶剂。因此,在这样的情况中的溶剂可以是相同的(即,溶剂将具有相同的配方,无论特定负载以 CO_2 、 COS 和 / 或 H_2S 。例如,满载以 H_2S 和部分负载以 CO_2 的 N-甲基-二乙醇胺(MDEA)被认为与再生的 MDEA 或没有 H_2S 且部分负载以 CO_2 的 MDEA 是相同的溶剂)。

[0025] 应该理解的是这样的配置和方法将提供许多优点,而没有额外的能量或材料的开支。例如,预期配置和方法显著地降低或者甚至几乎完全消除了 CO_2 和亚硫(sulfurous)的排放,同时回收 CO_2 产物用于掩埋并且产生 H_2 用于清洁发电。在合成气是未变换的情况下,流向 H_2S 吸收器的溶剂可以通过利用至少一部分的尾气吸收器底部物流作为半贫溶剂而减少。还应理解的是基本上全部碳可以通过压缩被处理的尾气用于 CO_2 掩埋而捕获。

[0026] 在特别预期配置中,在两个连续的并且优选地 H_2S 选择吸收步骤(具有中间 COS 水解步骤)中处理合成气。然后通过下游的 H_2S 清除剂床除去残余的 H_2S 来生产具有总硫含量低于 50-100ppmv,更一般地低于 10ppmv,和最一般地低于 4ppmv 的处理过的气体。在合成气是未变换的情况下,应该理解的是 COS 水解单元可以与变换单元结合。另一方面,在合成气是已经变换的情况下,在脱硫段中的 CO_2 吸收可以通过使用在 H_2S 吸收器中的 CO_2 负载溶剂而减小,这还降低了溶剂循环。在这样的方法和配置中,通常优选的是来自 H_2S 吸收器的 H_2S 负载的富溶剂在两个汽提步骤中再生。第一汽提步骤使用汽提气体(例如 N_2 或 H_2)回收共吸收的 H_2 并且降低富溶剂的 CO_2 含量,同时第二汽提步骤进一步加热和再生富溶剂,由此产生耗尽酸性气体的贫溶剂和富集 H_2S 的酸性气体。

[0027] 在进一步预期方面中,来自 H_2S 吸收器的脱硫合成气气体在 CO_2 吸收步骤中进行处理,优选地通过再生溶剂,由此产生 CO_2 负载的富溶剂。如此形成的富溶剂然后通过在各种压力下的闪蒸再生进行再生。这样的方法除去了几乎所有的 CO_2 并且产生了具有非常低的

CO₂ 含量的 H₂ 产物（一般地小于 2mol%，更一般地小于 1mol%）和具有低 H₂S 含量的 CO₂ 产物（一般地小于 100ppm，最一般地小于 10ppm），这是为了管道输送的安全。此外，应该理解的是在闪蒸方法中使用液力涡轮来回收循环泵所要求的至少一部分的电力，同时冷却溶剂。因此，溶剂需冷量显著降低（例如至少 50%、更一般地至少 70%、最一般地至少 80%）并且有时候甚至几乎完全消除。

[0028] 处理变换过的合成气的一种示范性的配置描述在图 2 中。这里，进料气体物流 1，一般地在 700–900psig 和在环境温度（例如约 75 °F），在一级吸收器 50 中使用 CO₂ 负载的贫溶剂物流 9 进行处理，产生富 H₂S 底部物流 4 和 H₂S 耗尽的顶部物流 6。从二级吸收器 52 产生的 H₂S 半贫溶剂（物流 7）通过物流 26 和泵 53 进料到一级吸收器的上部段以减少溶剂循环。来自一级吸收器的富溶剂通过液力涡轮 54（或者，例如 JT 阀）降压，在换热器 75 中通过物流 49 加热，一般地在 150–300psig，并且通过物流 10 进料到分离器 57。闪蒸蒸气物流 48 在压缩机 56 中进行压缩并且作为物流 2 途径至一级吸收器。闪蒸过的液体物流 45 被进料到第一汽提塔 55，其使富溶剂中的 H₂S 含量浓缩并且回收共吸收的 H₂。一般地，汽提器 55 使用惰性气体 11 如 N₂，其一般地是来自空分装置的废副产物。任选地，使用再沸器 66 来补充第一汽提器的汽提负荷，利用来自第二汽提器（或其它来源）的贫溶剂中的废热。第一汽提器 55 产生了顶部气体物流 22，其与物流 48 结合而形成物流 40，其通过压缩机 56 进行压缩并且循环回到一级吸收器 50。如本文中使用的，连同数字的术语“约”是指该数字的 +/-10%（包括端点）的范围。例如，术语“约 200psia”是指 180psia–220psia 的范围，包括端点。同样地，术语约 -40 °F 是指 -44 °F 至 -36 °F 的温度范围。

[0029] 第一汽提器底部物流 12 通过降压阀 56 降压而形成接近于大气压力的压力的物流 13。物流 13 被进料到换热器 58，形成物流 14，一般地约 200–280 °F。热的富溶剂被再生，使用第二汽提器 59，其使用再沸器 61 进行再沸并且借助于环境空气冷却器 60 进行回流。注意的是冷却器 60 可以完全外部安装以分离鼓和泵（未示）。第二汽提器产生酸性气体物流 15，一般地包括大于 50mol% 的 H₂S（基于干基），其适合作为制硫装置的进料气体。再生的溶剂 16 通过泵 62 进行泵送并且在换热器 58、66、75 和 90 中通过物流 17、46、18 和 41 进行冷却，形成进料到 CO₂ 吸收器 68 的贫溶剂物流 43。最一般地，变换过的合成气主要地包括 H₂、CO₂、CO、H₂S、COS 并且具有如表 1 中所示的组成。

[0030]

组分	MOL%
H ₂ S	1.3
CO ₂	34.4
COS	0.04
CO	2.0
H ₂	61.9
N ₂	0.1

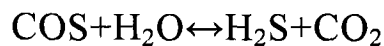
AR	0.2
CH ₄	0.2

[0031] 表 1

[0032] 相对于合适的溶剂,应该理解的是溶剂的性质可以在这样的配置中相当大地变化。然而,特别优选的溶剂包括,包括聚乙二醇的二烷基醚的那些,碳酸异丙酯, MDEA 等等。同样地,相对于硫清除剂,通常优选的是硫清除剂的类型可以不同。然而,优选的是清除剂将使 H₂S 水平降低到一般地小于 4ppmv,和最一般地小于 1ppmv,由此产生 H₂ 和 CO₂ 产物,其几乎完全在 H₂S 中耗尽。例如,合适的硫清除剂包括,包括金属氧化物(例如氧化铁、氧化锌)和/或非特异的吸附剂(例如分子筛)的那些。

[0033] 更进一步应当注意的是通过某些溶剂(和特别地物理溶剂)的 COS 吸收常常是困难的和不完全的,并且一般地仅仅除去了约 33% 的 COS。因此,优选的是来自一级吸收器 50 的残余 COS 通过物流 6 被送到 COS 水解单元 51。在 H₂S 耗尽的环境中,根据以下化学反应式, COS 水解反应是特别有效的:

[0034]



[0035] COS 耗尽的物流 24(具有降低的 H₂S 浓度,与物流 1 相比)进一步用 CO₂ 负载的溶剂物流 5 在二级吸收器 52 中处理,产生进一步的 H₂S 耗尽的合成气物流 25,和 H₂S 半贫底部物流 26。物流 25(或至少一部分物流 25)在硫清除剂床 67 中进行处理,所述硫清除剂床 67 可以有效地除去残余 H₂S 和 COS 至非常低水平,一般地低于 1ppmv。处理过的气体物流 27 还被冷却,在交换器 64 中至物流 21 和在交换器 63 中形成物流 28,一般地在大约 30-50 °F,并且进料到 CO₂ 吸收器 68。CO₂ 吸收器使用贫溶剂物流 5 和物流 29 进行洗气,产生 CO₂ 负载的富溶剂物流 19 和 CO₂ 耗尽的顶部蒸气(物流 30)。在交换器 64 中加热顶部蒸气 30,产物流 20, H₂ 产物。为减少总溶剂循环,一部分的 CO₂ 负载溶剂物流 3 被泵送和冷却(通过泵 80 和冷却器 81)用作吸收器的 CO₂ 负载溶剂。

[0036] 剩余部分的富 CO₂ 溶剂,物流 8,在液力涡轮 69 中降压,形成物流 31,一般地在 200-400psig。液力涡轮所产生的电力用于提供至少一部分贫溶剂泵 77 所需要的电力。闪蒸鼓 70 产生分离器气体物流 33 和闪蒸的液体物流 32。闪蒸气体被进料到 CO₂ 压缩机 78 的高压级,形成压缩的 CO₂ 产物 44,并且闪蒸液体还在液力涡轮 71 中降压,形成物流 34,一般地在 60-200psig。闪蒸鼓 72 产生分离器气体物流 36 和闪蒸的液体物流 35。闪蒸气体被进料到 CO₂ 压缩机 78 的中压级吸气口,并且闪蒸液体还通过阀 73 降压,形成物流 37,在大气或真空压力。闪蒸鼓 74 产生大气和/或真空压力蒸气物流 38 和闪蒸的液体物流 42,后者还通过泵 77 泵送,形成贫溶剂物流 29。应该理解的是使用液力涡轮和在较低压力下闪蒸 CO₂ 的冷却效应导致溶剂的自冷却,这消除了制冷冷却要求。

[0037] 类似于图 2 中所述的配置,可以使用各种方法和配置来处理未变换过的合成气。一种这样的示范性的配置描述在图 3 中。典型的未变换的气体组成示于以下表 2 中:

[0038]

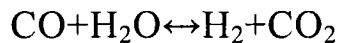
组成	MOL%
----	------

H ₂ S	1.5
CO ₂	4.3
COS	0.02
CO	52.6
H ₂	41.1
N ₂	0.2
Ar	0.2
CH ₄	0.2

[0039] 表 2

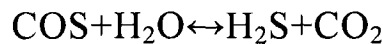
[0040] 在这种配置中,水变换反应器位于一级吸收器的下游。处理过的合成气的变换反应将大部分 CO 内容物,使用水变换反应,转化为 H₂ 和 CO₂,根据以下化学反应式:

[0041]



[0042] 根据以下化学反应式,变换反应器还将大部分的 COS 转化为 H₂S:

[0043]



[0044] 如表 2 中指出的,未变换过的合成气(物流 1)中的 CO₂ 含量明显低于变换过的气体的情况。由于在未变换过的合成气中的较低的 CO₂ 与 H₂S 的摩尔比,通过溶剂的 CO₂ 的共吸收是明显较低的。结果,使用第一汽提器进行 H₂S 富集和使用 CO₂ 负载溶剂进行 H₂S 吸收一般是不需要的。另外, H₂S 和 CO₂ 吸收可以是单独的并且可以使用不同类型的溶剂,这使得这种配置特别适用于改装用于 CO₂ 掩埋的现有的脱硫单元。因此,用于 H₂S 吸收 8 的再生的溶剂由汽提器 59 提供,并且图 2 的物流 3 不存在。此外,图 2 的物流 45 直接地路径至图 3 中的汽提器 59,作为物流 13/14。在这种配置中,酸性气体物流 15 中的 H₂S 含量一般地高于 60% (基于干基)。相对于剩余的组分和配置,在图 3 中相同的考虑和预期适用于图 2 的相似项目。

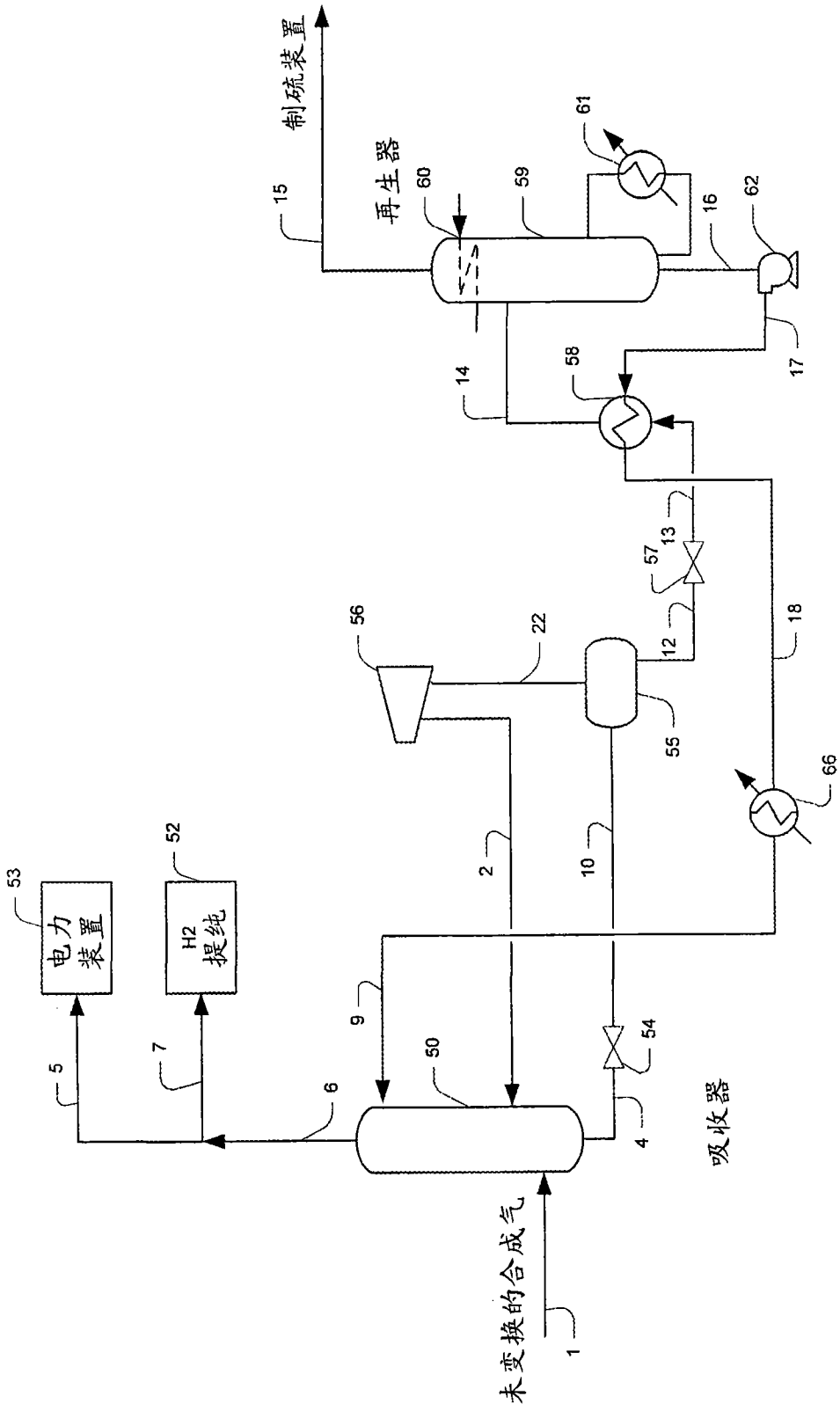
[0045] 所预期的方法和配置也适用于处理未变换过的合成气,使用 H₂S 选择性化学溶剂(例如 MDEA),如图 4 所示,其中制硫装置和尾气单元被一体化。在这种配置中,第一和第二 H₂S 吸收器使用化学溶剂进行洗气,在类似于图 3 的那种的总配置中,所述化学溶剂相对于 CO₂ 优先地吸收 H₂S。MDEA 选择性吸收一般地受益于低贫胺温度和在吸收器中的短接触时间。最一般地,在吸收器中的 CO₂ 下降(slippage)为约 30% -50%,这导致含约 30% -50% H₂S(干基)的酸性气体物流 15。来自闪蒸鼓的物流 40 可以被再循环到吸收器或者可被用作下游燃烧工艺中的燃料。

[0046] 来自再生器 59 的酸性气体物流在制硫装置 150 中被进一步加工,所述制硫装置 150 优选地使用来自空分装置的氧气用于硫的转化。借助于吹氧制硫装置,制硫装置尺寸

是较小的,并且流出物物流 100 主要地包括 CO_2 ,其耗尽了其它污染物(例如 N_2)并且随后适用于 CO_2 掩埋。物流 100 优选地使用催化剂在尾气单元 151 中进行加氢,将残余的硫氧化物转化为 H_2S ,由此产生物流 101。加氢气体中的 H_2S 内容物在尾气吸收器 153 中进行洗气,使用一部分来自再生器 59 的贫溶剂,通过泵 62 和物流 17。贫胺物流 103 在冷却器 155 中冷却至约 80°F ,形成物流 107 并且被进料到尾气吸收器 153。尾气吸收器一般地包含约 12-16 个板并且产生顶部物流 152,其具有小于 200ppmv H_2S 含量。尾气吸收器中的 CO_2 下降(slip)一般地是 80% -90%。顶部物流 152,其包含几乎纯的 CO_2 ,在 CO_2 压缩机 78 中进一步压缩,形成一部分的 CO_2 产物物流 44。为管道运输,脱水装置(未示)可以被添加以便最小化在寒冷气候操作中的管道腐蚀。应该理解的是在这些方法和配置中,在合成气工艺中产生的几乎所有的 CO_2 都被回收用于 CO_2 掩埋。或者,尾气吸收器顶部气体可以被送到焚烧装置进行硫的破坏,然后释放到大气中。

[0047] 尾气吸收器底部物流 104 通过泵 154 泵送,形成物流 105 并且作为半贫胺进料到一级吸收器。物流 105 还可以被进一步冷却(未示)以便提高在一级吸收器中的酸性气体吸收。借助于半贫胺,贫胺溶液流速(物流 8),和再生再沸器 61 负荷被显著地降低。对于 CO_2 吸收器段,使用物理溶剂如碳酸异丙酯和聚乙二醇的醚是优选的,相比于胺来说,以便能量节约。在图 2 和 3 中前述的闪蒸溶剂再生的相同方法这里适用。也应注意图 4 中所示的尾气单元和吸收器配置适用于图 2 的前述配置。相对于剩余的组分和配置,在图 4 中相同的考虑和预期适用于图 3 的相似项目。

[0048] 因此,已经公开了从合成气生产 CO_2 和 H_2 的具体的实施方案和应用。然而对于本领域技术人员应当是显然的是,在不背离本文中的发明构思的情况下,除了已经描述的以外的许多更进一步的改变是可行的。本发明主题,因此,在除了所附权利要求的精神以外,不受局限。此外,在解释说明书和权利要求中,全部术语应该以符合上下文关系的最宽泛的可行方式进行解释。特别地,术语“包括”和“包含”应该解释为以非排他方式谈及元件、组分或步骤,表明可以存在或使用所谈及的元件、组分或步骤,或者它们与未特意谈及的其它元件、组分或步骤相结合。



现有技术图 1

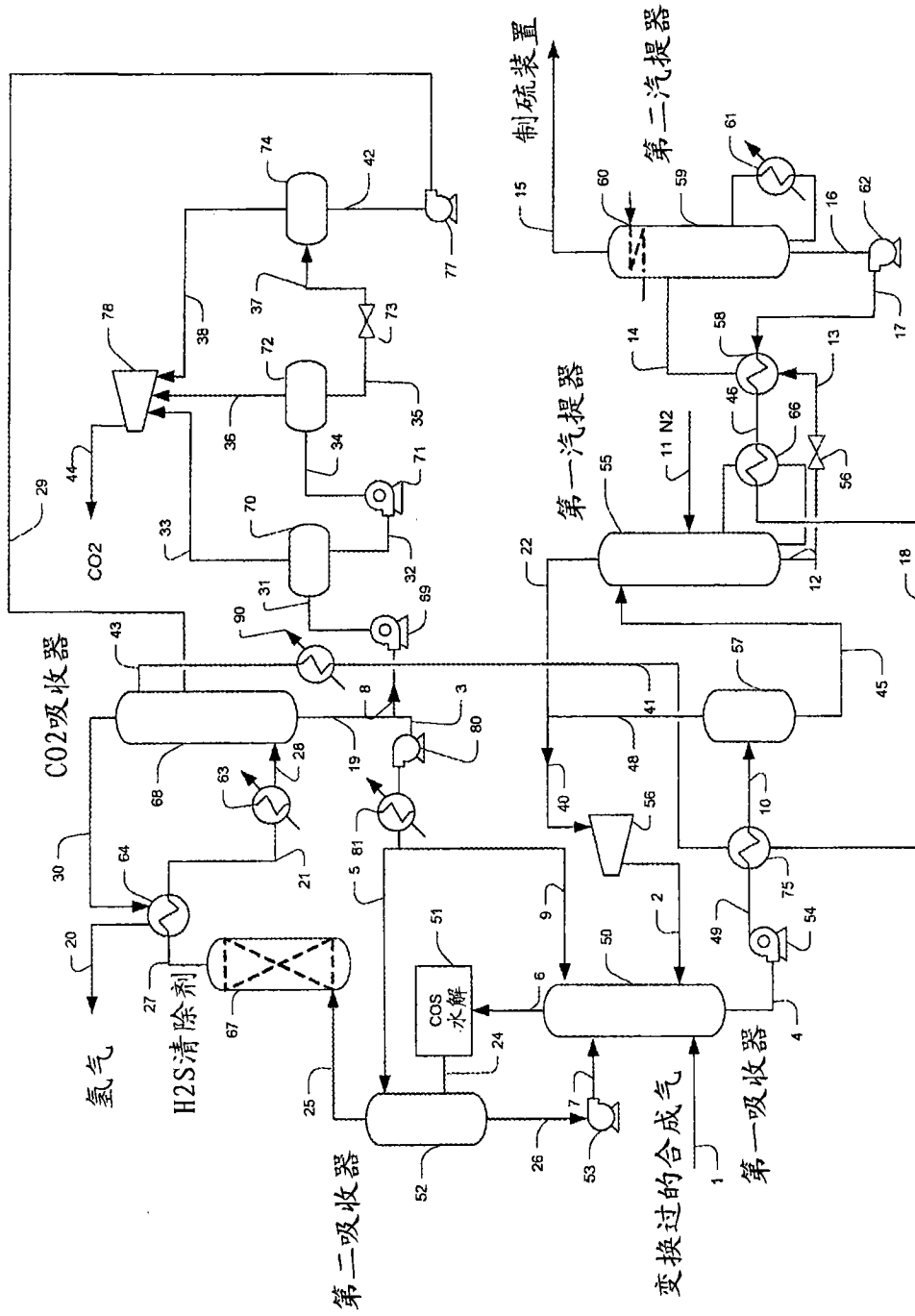


图 2

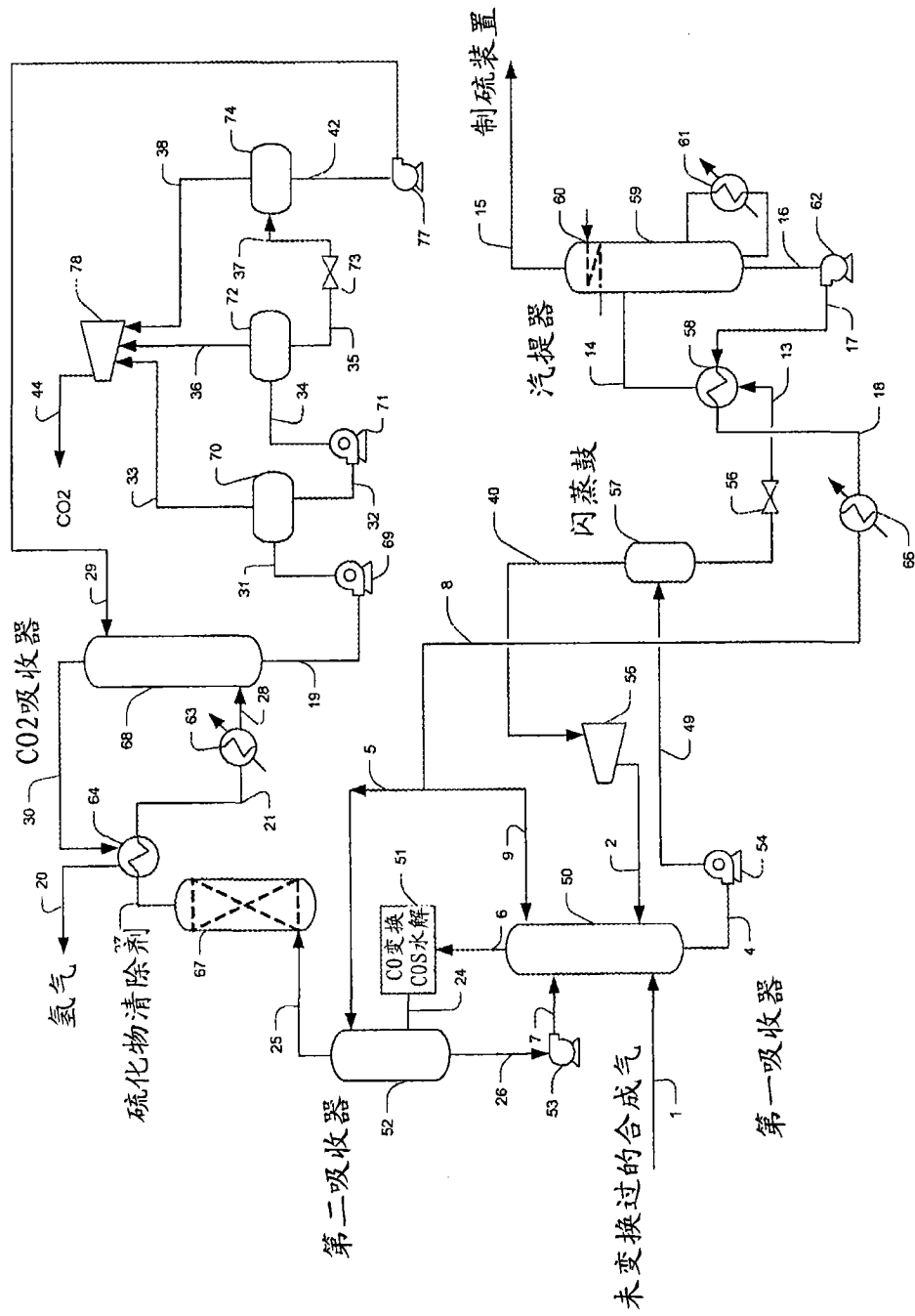


图 3

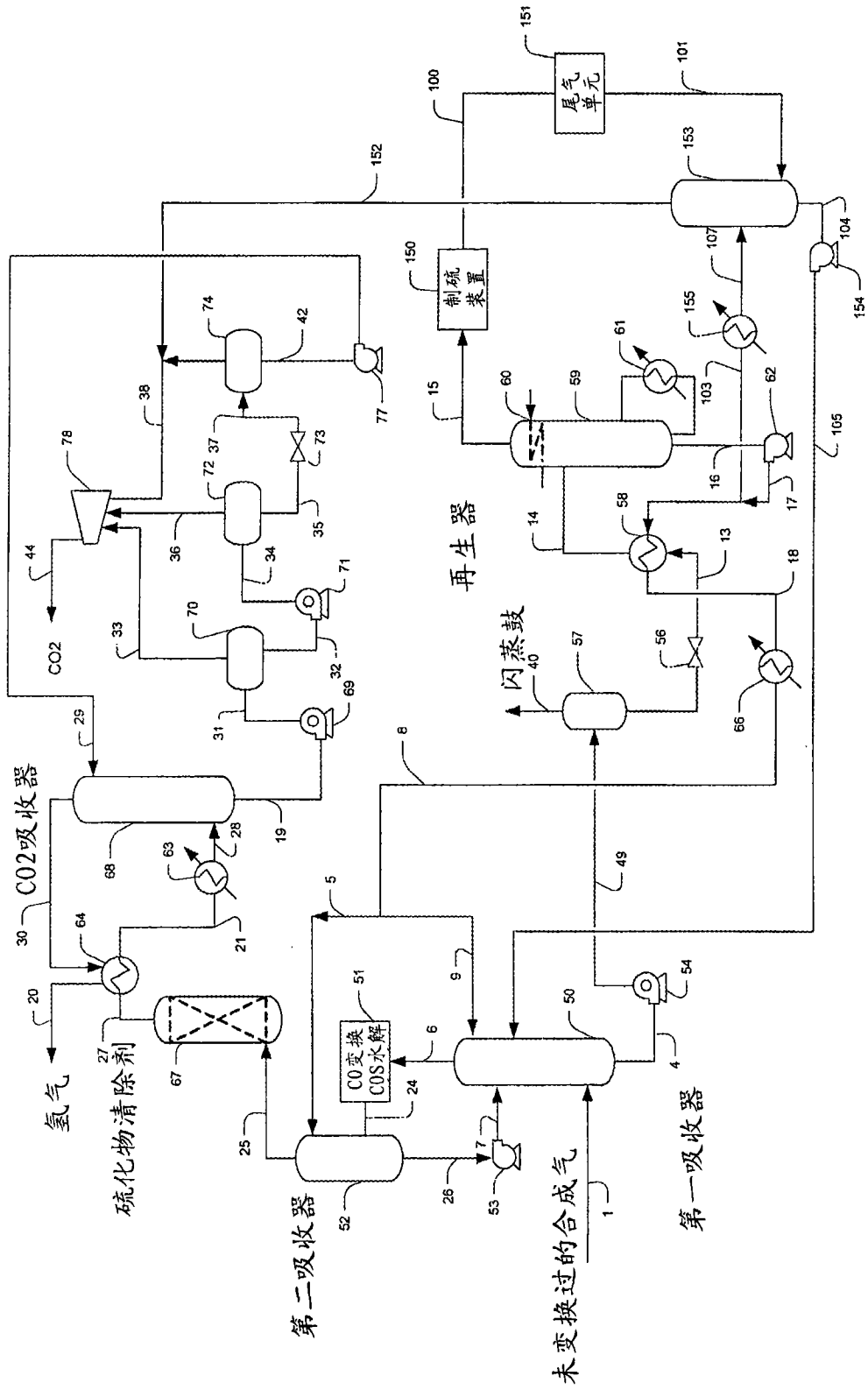


图 4