



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101045527 B

(45) 授权公告日 2010.05.26

(21) 申请号 200710007302.1

(22) 申请日 2007.01.25

(30) 优先权数据

11/339060 2006.01.25 US

(73) 专利权人 气体产品与化学公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 T·L·斯拉杰 D·加格 彭向东

B·C·小霍克

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 刘锴 段晓玲

(51) Int. Cl.

C01B 3/36(2006.01)

B01J 23/90(2006.01)

(56) 对比文件

US 20050229490 A1, 2005.10.20, 说明书第 0072-0079 段.

JP 昭 58-119345 A, 1983.07.15, 说明书实 施例 1.

US 3985865 A, 1976.10.12, 说明书第 2 栏第

29 行至第 4 栏第 3 行.

HEUNGSOO SHIN. Separation of a Binary Gas Mixture by Pressure Swing Adsorption: Comparison of Different PSA Cycles. Adsorption 4. 1995, 1(4), 321-333.

W.E. Waldron, S. Sircar. Parametric Study of a Pressure Swing Adsorption Process. Adsorption 6 2. 2000, 6(2), 179-188.

审查员 韩玉顺

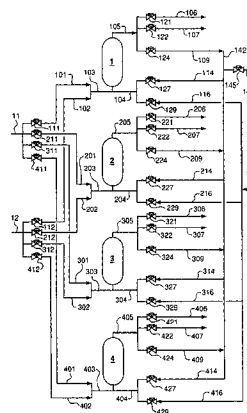
权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图 2 页

(54) 发明名称

用于生产氢的复合金属氧化物的再生

(57) 摘要

用于生产氢的复合金属氧化物的再生, 在含氢气体的生产工艺中, 将烃进料气和蒸汽引入反应容器, 该反应容器含有至少一种复合金属氧化物和至少一种蒸汽-烃重整催化剂, 从而形成含氢的可燃烧气体混合物, 将含大于 0.1 体积%氧并小于等于 2 体积%氧的再生气体引入反应容器, 以从反应容器置换至少一部分可燃烧气体混合物。随后可引入额外的再生气体到该反应容器中。提出了提供各种再生气体的很多方式。



CN 101045527 B

1. 含氢气体的生产方法,该方法包括:

将烃进料气和蒸汽引入第一反应容器,该反应容器含有至少一种复合金属氧化物和至少一种蒸汽-烃重整催化剂,从而在第一反应容器中形成含氢的可燃烧气体混合物;

将至少一个反应容器空隙体积的含大于0.1体积%氧并小于等于2体积%氧的第一再生气体引入第一反应容器;且

用第一再生气体从第一反应容器置换至少一部分可燃烧气体混合物。

2. 权利要求1的方法,进一步包括:

当再生流出气体包括一部分第一再生气体时,从第一反应容器取出含至少50ppm氧的再生流出气体。

3. 权利要求1的方法,进一步包括:

将含有2体积%至21体积%氧的第二再生气体引入第一反应容器从而再生该至少一种复合金属氧化物。

4. 权利要求3的方法,进一步包括:

将至少一个第一反应容器空隙体积的含有大于0.1体积%氧并小于等于2体积%氧的第三再生气体引入该第一反应容器;且

用该第三再生气体从该第一反应容器置换至少一部分第二再生气体。

5. 权利要求1的方法,其中该至少一种复合金属氧化物包括 $\text{Ca}_2\text{MnFeO}_5$ 、 $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ 和 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的至少之一。

6. 权利要求1的方法,其中该第一再生气体包括来自第二反应容器的至少一部分再生流出气体。

7. 权利要求3的方法,其中该第二再生气体包括废气和来自第二反应容器的至少一部分再生流出气体的至少一种。

8. 权利要求4的方法,其中该第三再生气体包括来自第二反应容器的至少一部分再生流出气体。

9. 权利要求1的方法,进一步包括:

将含氧气体与来自第二反应容器的至少一部分再生流出气体共混从而形成第一再生气体。

10. 权利要求3的方法,进一步包括:

将含氧气体与来自第二反应容器的至少一部分再生流出气体共混从而形成第二再生气体。

11. 权利要求4的方法,进一步包括:

将含氧气体与来自第二反应容器的至少一部分再生流出气体共混从而形成第三再生气体。

12. 权利要求1的方法,其中该第一再生气体包括来自第一反应容器的至少一部分再生流出气体。

13. 权利要求3的方法,其中该第二再生气体包括来自第一反应容器的至少一部分再生流出气体。

14. 权利要求4的方法,其中该第三再生气体包括来自第一反应容器的至少一部分再生流出气体。

15. 权利要求 1 的方法,进一步包括:

将含氧气体与来自第一反应容器的至少一部分再生流出气体共混从而形成第一再生气体。

16. 权利要求 3 的方法,进一步包括:

将含氧气体与来自第一反应容器的至少一部分再生流出气体共混从而形成第二再生气体。

17. 权利要求 4 的方法,进一步包括:

将含氧气体与来自第一反应容器的至少一部分再生流出气体共混从而形成第三再生气体。

18. 产生含氢气体的方法,该方法包括:

将烃进料气和蒸汽引入第一反应容器,该反应容器含有至少一种蒸汽-烃重整催化剂和至少一种复合金属氧化物,该至少一种复合金属氧化物包括 $\text{Ca}_2\text{MnFeO}_5$ 、 $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ 和 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的至少之一,从而在第一反应容器中形成含氢的可燃烧气体混合物;

将至少一个反应容器空隙体积的含大于 0.1 体积%氧并小于等于 2 体积%氧的第一再生气体引入第一反应容器;

用第一再生气体从第一反应容器置换至少一部分可燃烧气体混合物;

当第一再生流出气体包括一部分第一再生气体时,从第一反应容器取出含至少 50ppm 氧的第一再生流出气体;

将含有 2 体积%至 21 体积%氧的第二再生气体引入第一反应容器从而再生该至少一种复合金属氧化物;和

将含氧气体与来自第一反应容器的至少一部分第二再生流出气体共混从而形成第二再生气体。

用于生产氢的复合金属氧化物的再生

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本专利申请与序列号 11/339806 的美国专利申请相关, 该申请题为“Hydrogen Production Process with Regenerant Recycle”、于 2006 年 1 月 25 日临时提交。

[0003] 发明背景

[0004] 本领域已知很多生产氢气的方法。工业规模体积氢气的生产通常通过运用蒸汽 - 甲烷重整过程来实现, 该过程需要用蒸汽对天然气在高温 (800-900°C) 下进行催化重整。这个过程生成粗合成气, 其为氢气、一氧化碳和二氧化碳的混合物, 该粗合成气在催化水 - 气变换步骤中进一步反应, 将一氧化碳和水转化成额外的氢气和二氧化碳。将该经过变换的合成气净化, 生成含有 99 体积%以上氢气的氢气终产品。

[0005] 生产氢气的一种备选方法是甲烷部分氧化形成合成气, 随后如果需要则将其变换, 以及通过变压吸附 (PSA) 净化。已知部分氧化强放热。另一种产生用于氢气生产的合成气的备选方法是自热重整, 它实质上是蒸汽 - 甲烷重整过程与部分氧化的热平衡组合。与这些备选方法相联的一个相当大的缺点是部分氧化要求给反应系统供应高纯氧气。因而, 这些方法的使用要求将空气分离生产氧气的额外步骤, 并且空气分离过程提高了氢气生产的资金和操作费用。

[0006] 其它产生氢的方法公开于公开号为 2002/0010220 的美国专利申请, 以及美国专利 5827496、6007699 和 6682838 中。

[0007] 美国专利申请 11/165731 公开了一种产生氢的新方法, 包括:

[0008] (a) 提供含有复合金属氧化物和蒸汽 - 烃重整催化剂的反应器, 其中复合金属氧化物由下式代表:

[0009] $A_xB_yO_n$

[0010] 其中 A 代表至少一种具有 +1 ~ +3 范围 (包括端值) 氧化态的金属元素, 其中所述金属元素能够形成金属碳酸盐; x 是 1 ~ 10 的数字, 包括端值; B 代表至少一种具有 +1 ~ +7 范围 (包括端值) 氧化态的金属元素; y 是 1 ~ 10 的数字, 包括端值并且 n 代表使复合金属氧化物为电中性的值;

[0011] (b) 在生产步骤中, 将含有至少一种烃以及蒸汽的进料气引入反应器, 在复合金属氧化物以及蒸汽 - 烃重整催化剂存在下, 在足以形成氢气和用过的 (spent) 复合金属氧化物的反应条件下, 使该至少一种烃与蒸汽反应, 并从反应器取出 (withdraw) 包含氢气的产物气;

[0012] (c) 停止引入该至少一种烃且减压该反应器, 任选地用吹扫气吹扫反应器以从反应器置换出可燃烧组分, 并且从中排出吹扫气流出物;

[0013] (d) 在再生步骤中, 通过在足以将复合的混合金属氧化物再生的反应条件下使用过的混合金属氧化物与氧源气体反应, 将反应器再生;

[0014] (e) 任选地用吹扫气吹扫反应器;

[0015] (f) 通过在加压下将增压气体引入反应器而将反应器增压; 以及

[0016] (g) 以循环方式重复 (b) 至 (f)。

[0017] 复合金属氧化物中的 A 可以代表选自 IUPAC 元素周期表中第 1、2 和 3 族元素以及镧系元素的至少一种金属元素 ;B 代表选自 IUPAC 元素周期表中第 4 至 15 族元素的至少一种金属元素。复合金属氧化物中的 B 可以选自钒、铬、锰、铁、钴、铜、镍, 及其混合物。

[0018] 蒸汽-烃重整催化剂可以含有一种或多种选自镍、钴、钨、钨、铈、钨、钨、前述金属的氧化物和催化剂载体的组分。该至少一种烃可以选自具有 1-20 个碳原子的脂肪烃。该至少一种烃可以是作为天然气组分得到的甲烷。蒸汽与甲烷的摩尔比范围为 1.3 : 1 ~ 4 : 1, 包括端值。可供选择地, 该至少一种烃可由预重整的天然气提供。

[0019] 进料气可含有甲烷, 消耗每摩尔甲烷产生的氢收率可以在最大氢收率的 $\pm 10\%$ 之内, 该最大氢收率是能够在热中和条件下实现的最大氢收率。消耗每摩尔甲烷产生的氢收率可以在能够在热中和条件下实现的最大氢收率的 $\pm 5\%$ 之内。

[0020] 生产步骤特征在于生产温度在 350°C - 900°C 或 650°C - 750°C , 生产压力在 1-100 大气压。蒸汽与该至少一种烃的摩尔比可以在 1 : 1-20 : 1。

[0021] 美国专利申请 11/165731 公开在该两个吹扫步骤中的吹扫气体可以选自蒸汽、氮气、或其混合物。在步骤 (c) 中的吹扫气可以被引入反应器以减少残留在反应容器中的可燃烧气体浓度至对于随后的加入空气而言的安全水平, 该随后加入的空气用于再生用过的复合金属氧化物材料。在步骤 (e) 中的吹扫气可以被引入反应器以减少反应容器中的氧气浓度至对于随后加入的可燃烧加压气体而言的安全水平。为防止反应容器内可燃烧气体和再生气体中存在的高浓度氧气的混合, 吹扫反应容器可能是理想的, 从而减少任何不受控的能量释放或者温度漂移的可能性。

[0022] 根据美国专利申请 11/165731, 再生步骤的氧源可选自空气、氧气、贫氧空气及其混合物。生产步骤特征可在于生产温度, 再生步骤的特征可在于再生温度, 其中再生温度可等于或高于生产温度, 并且其中再生温度与生产温度之间的差值为 100°C 或更低。再生步骤的特征可在于 450°C ~ 900°C 范围的再生温度。

[0023] 生产步骤特征可在于生产压力, 再生步骤的特征可在于再生压力, 其中再生步骤压力可低于生产步骤压力。

[0024] 元素碳可在生产步骤期间沉积且可被氧化并从再生步骤中的反应器除去。

[0025] 增压气体可以得自热的反应器进料、热的反应器流出物、蒸汽、变压吸附系统的进料以及产物气。该方法可以在 (c) 中吹扫反应器之前, 进一步包含通过从其中取出减压气体而使反应器减压。进料气可以含有至多 25 体积%的氢气。进料气可以是经预重整的天然气。该方法可以进一步包含将产物气冷却并在变压吸附处理中从其中除去非氢组分, 以生成包含至少 99 体积%氢气的高纯氢气产品。

[0026] 根据美国专利申请 11/165731, 该方法可以进一步包含提供至少一个含有复合金属氧化物和蒸汽-烃重整催化剂的附加反应器, 并且通过进行步骤 (b) 至 (f) 来操作该至少一个附加反应器, 从而每个反应器在不同的时期内经历生产步骤 (b)。可以保留一部分来自生产步骤的产物气, 并将其在随后的生产步骤中与进料气一起引入反应器。

[0027] 本发明人已经发现用氮吹扫复合金属氧化物, 如美国专利申请 11/165731 公开的那样, 减少了复合金属氧化物随时间的 CO_2 保留容量。保持复合金属氧化物的 CO_2 保留容量将是理想的。

[0028] 尽管用氮吹扫可能不利地作用于复合金属氧化物的 CO_2 保留容量, 然而但是其对

于消除任何不受控的能量释放或者不可接收的温度漂移的可能性而言是仍旧理想的。

[0029] 因为氢气产生是能量密集型的,所以增加采用复合金属氧化物的氢气生产工艺的能量效率将是理想的。用蒸汽和 / 氮气来吹扫可减少工艺的能量效率。

[0030] 因此从烃类产生氢气的已知方法带有相关缺点和限制。在氢气生产领域需要改进的工艺技术,用于通过甲烷或其它烃与蒸汽的反应生产氢气而无已知方法中所带有的特定限制。这种需要由下述本发明的实施方案解决并由其后的权利要求限定。

发明概要

[0031] 本发明涉及含氢气体的生产工艺。该工艺包括将烃进料气和蒸汽引入反应容器,该反应容器含有至少一种复合金属氧化物和至少一种蒸汽 - 烃重整催化剂,从而在反应容器中形成含氢的可燃烧气体混合物,将至少一个反应容器空隙体积的含大于 0.1 体积%氧并小于等于 (up to and inclusive) 2 体积%氧的再生气体引入反应容器,且用再生气体从反应容器置换至少一部分可燃烧气体混合物。该至少一种金属氧化物可包括 Ca、Mn、和 / 或 Fe。该再生气体可包括至少一种来自反应容器的再生流出气体 (即循环) 或另一反应容器。该再生气体可通过将再生流出气体与含氧气体 (例如空气) 共混而形成。

[0032] 根据本发明的方法可包括一种或多种以下特征,其为单独的或者以任何可行的技术组合。

[0033] 本发明方法可进一步包括当再生流出气体包括一部分再生气体时,从反应容器取出含至少 50ppm 氧气的再生流出气体。

[0034] 本发明方法可包括将另一含有 2 体积%至 21 体积%氧的再生气体引入反应容器的步骤。该另一再生气体可包括至少一部分来自反应容器的再生流出气体 (即循环) 或另一反应容器,该再生气体可通过将再生流出气体与含氧气体 (例如空气) 共混而形成。

[0035] 本发明方法可包括将又一含有 0.1 体积%至多 2 体积%氧的再生气体引入反应容器且置换至少一部分更高氧气浓度的再生气体的步骤。该另一再生气体可包括至少一部分来自反应容器的再生流出气体 (即循环) 或另一反应容器,该再生气体可通过将再生流出气体与含氧气体 (例如空气) 共混而形成。

[0036] 本发明可包括在至少一部分引入烃进料气体步骤期间化学吸附二氧化碳以形成 CaCO_3 。

[0037] 附图若干视图简述

[0038] 图 1 是根据本发明采用复合金属氧化物结合蒸汽 - 甲烷重整催化剂生成氢气的示例性方法的示意流程图。

[0039] 图 2 是具有四个反应容器的系统的循环时刻表。

[0040] 发明详述

[0041] 本发明的实施方案涉及通过一种或多种气态烃与气态水即蒸汽的反应产生氢气的方法。在本发明的实施方案中,用于产生含氢气体的方法包含步骤:(a) 将烃进料气体和蒸汽引入含有至少一种复合金属氧化物和至少一种蒸汽 - 烃重整催化剂的第一反应容器之中,维持一段时期,从而在该第一反应容器中形成含氢的第一可燃烧气体混合物;(b) 将至少一个反应容器空隙体积的含大于 0.1 体积%并小于等于 2 体积%氧的第一再生气体引入第一反应容器,和 (c) 用第一再生气体从第一反应容器置换至少一部分可燃烧气体混合

物。

[0042] 烃进料气体可以包括甲烷,蒸汽-烃重整催化剂可以是蒸汽-甲烷重整催化剂。术语“复合金属氧化物”本文中定义为包含氧以及两种或多种元素的化合物,所述元素被认为是在正常外界条件下纯的未氧化态的金属。复合金属氧化物可以包括例如三元或四元金属氧化物,其分别包含与氧结合的两种或三种金属元素。与复合金属氧化物相反,简单金属氧化物是单一种元素与氧的结合,通常称为二元氧化物。复合和简单氧化物之间的这种区分在 *Comprehensive Inorganic Chemistry*, 第 2 卷第 729-735 页, Pergamon Press (1975) 中用具体的例子进一步阐述。

[0043] 在本发明的一种实施方案中,在单一反应区或反应床中通过一种或多种烃与蒸汽的反应将自热过程用于直接生产氢气。该一种或多种烃可以包含甲烷。

[0044] 术语“自热工艺”本文中用于描述一种方法,包含多个化学反应,其中至少一个是放热且其中至少一个是吸热的,其中该一个或多个吸热反应所需的部分或全部能量由该一个或多个放热反应供应。由此,一旦该方法的化学反应被引发,仅需要极小的额外能量输入来维持该反应,该方法基本上是热量自维持的。在该方法的第一或反应步骤中,一种或多种烃与水的催化重整反应所需吸收的热由该一种或多种烃与氧气(源自复合金属氧化物)的部分氧化放出的热以及二氧化碳与复合金属氧化物的一般放热反应供应。在该方法的第二或再生步骤中,复合金属氧化物的再生由氧气与用过的复合金属氧化物的反应以及在第一步中被复合金属氧化物吸收的二氧化碳的释放来进行,这种再生步骤也是自热过程。

[0045] 不定冠词“一种”和“一个”如文中所用,当用于说明书和权利要求书中所述本发明的实施方案中的任何特征时,是指一个或多个。“一种”和“一个”的使用不是将含义限定为单一特征,除非特别指明这种限制。单数或复数名词或名词短语前的定冠词“该”指示特别指定的一个或多个特征,取决于用到它的上下文,可以具有单数或复数的涵义。形容词“任何”是指一个、一些或全部,无论多少数量都无差别。

[0046] 实际上,可以期望在略微净放热的条件下进行生产和再生步骤,以补偿过程期间的任何热损失。这种热损失可能导致小的温度变化,可由反应步骤各个焓及反应床热容确定。然而,整个过程越接近热中和过程,氢的收率越大并且氢气产品生产的能量效率越高。

[0047] 因此,在文中所述的方法的第一步(步骤(a))中,一种或多种烃与蒸汽的吸热反应由一种或多种烃的放热部分氧化以及二氧化碳与混合金属氧化物的一般放热反应来平衡。在稳态条件下,期望的自热过程在启动后不需要向反应器供应热量来维持反应。然而,在启动期间,可能需要初始量的热能输入来生成用于反应的蒸汽。这种热能可以通过任何适宜的方法来供应,例如利用燃料材料的反应放热或燃烧。该自热的,以及期望微放热的方法提供从烃和蒸汽高效地生成氢气。此外,文中所述方法减少在常规蒸汽-烃重整反应器系统中对高传热表面和以及特定合金的需要,由此可以致使重整反应器简化并使其成本减少。

[0048] 在该方法的生产步骤(a)中,等同地也称为反应、或合成步骤,将烃进料和蒸汽引入反应器。适宜的反应器可以是填料床催化反应器、流化床反应器以及任何其它的反应器构造。该烃进料气体可以包括能与蒸汽催化反应形成氢的任何烃。该烃可以选自具有 1-20 个碳原子的脂肪烃,有利地选自具有 1-6 个碳原子的脂肪烃。理想地,烃进料可选自甲烷、天然气、丙烷或主要为 C₁-C₄ 脂肪烃的混合物。该方法通过使含有蒸汽和一种或多种烃的气

态进料混合物穿过反应床来进行,该反应床包含复合金属氧化物材料和常规蒸汽-烃重整过程催化剂并被保持在高温。

[0049] 期望的气态进料混合物包含蒸汽和甲烷。蒸汽/甲烷气态混合物中的甲烷可以得自任何适宜的来源,例如可以是已经脱除硫化物的天然气。为了有助于催化剂的还原/活化并且可能降低积碳的可能性,有利的是以产物重新循环到进料流的形式包括进少量的氢气,例如~0.5摩尔%,特别在未重整的天然气或者C₂和更高级的烃存在于进料中时。

[0050] 蒸汽对烃的摩尔比通常在约1:1~约20:1范围内。蒸汽对烃的最小或理论比取决于烃的组成。在一种实施方案中,烃为丙烷,蒸汽对丙烷的摩尔比可以为约4:1~约10:1。在另一种实施方案中,烃为甲烷,蒸汽对甲烷的摩尔比可以在约1.3:1~约4:1之间,具体而言,该比值可以在约1.3:1~约2:1之间。

[0051] 在另一种实施方案中,气态进料混合物可以是绝热预重整天然气和蒸汽的混合物。绝热预重整过程通过将天然气加热到约500°C的温度并使该经加热的气体穿过绝热镍催化剂床来进行。天然气通常含有约5%重质烃级分,其中术语“重质”理解为是指含有两个或多个碳原子的级分。重质级分通常比甲烷更活泼,催化重整生成二氧化碳、氢气和低水平的一氧化碳。因而所得气体混合物含有甲烷、二氧化碳、蒸汽、一氧化碳与氢的混合物。预重整反应通常是吸热的,而且因为反应通常绝热进行,所得气体混合物的温度降低。典型地,预重整后,气体混合物的温度降至约450°C。

[0052] 在另一种实施方案中,气态进料混合物可以是预重整天然气和蒸汽的混合物。预重整过程通过将天然气加热到500°C或以上的温度并使该经加热的气体穿过绝热镍催化剂床或镍催化剂的对流加热床来进行。重质级分被催化重整来产生二氧化碳、氢气和低水平的一氧化碳。因而所得气体混合物含有甲烷、二氧化碳、蒸汽、一氧化碳与氢的混合物。

[0053] 采用预重整天然气代替未处理的天然气具有相关优点。首先,预重整过程生成一些氢,该氢可用于将随后蒸汽-甲烷重整反应的催化剂化学还原至活性态。其次,重质烃级分的去除降低了在蒸汽-甲烷重整催化剂上积碳的可能。由于积碳最终导致催化剂的失活,因此预重整的使用延长了催化剂的寿命。

[0054] 复合金属氧化物材料以及常规蒸汽-烃重整过程催化剂可在装入反应床之前结合。复合金属氧化物与蒸汽-烃重整催化剂的结合可以以任何适宜的方式进行,例如通过将蒸汽-烃重整催化剂与复合金属氧化物材料混合,或者通过将蒸汽-烃重整催化剂浸渍复合金属氧化物材料。备选地或另外地,当氧化物的组分B(参见以下)在氢气合成反应期间被还原成其金属态或零氧化态时,复合金属氧化物本身可以促进蒸汽-烃重整。组分B的例子包括钴和镍,其以正氧化态作为复合金属氧化物结构的一部分存在并且可在反应条件下被还原成金属钴和金属镍,它们以这种形式可以和蒸汽-烃重整催化剂一样具有活性。这种情形中,复合金属氧化物充当蒸汽-烃重整催化剂的前体、氧源以及二氧化碳受体。如上所述蒸汽-烃重整催化剂可以与复合金属氧化物材料物理混合。典型地,将反应床保持在高温,重整反应可以在约350°C~约900°C的范围内进行,更具体地在约600°C~约750°C的范围内。

[0055] 适于用在本发明实施方案中的复合金属氧化物材料包括具有以下通式并包含两种或多种金属元素的氧化物:

[0056] $A_xB_yO_n$

[0057] 其中 A 是至少一种具有 +1 ~ +3 范围（包括端值）氧化态的金属元素，其中金属元素能够形成金属碳酸盐；x 是 1 ~ 10 的数字，包括端值；B 是至少一种具有 +1 ~ +7 范围（包括端值）氧化态的金属元素，其中 B 可以是以至少两种不同氧化态存在的相同元素；y 是 1 ~ 10 的数字，包括端值；并且 n 代表使复合金属氧化物为电中性的值。金属元素 A 的碳酸盐可以通过该元素的氧化物与二氧化碳的反应形成，其中该元素的氧化物可以通过该元素与水中的氧反应形成。

[0058] 在一种实施方案中，式 $A_xB_yO_n$ 的复合金属氧化物材料是组合物，其中 A 是选自 IUPAC 元素周期表中第 1、2 和 3 族元素以及镧系元素的至少一种金属元素；B 是选自 IUPAC 元素周期表中第 4 至 15 族元素的至少一种金属元素。例如 B 可以选自钒、铬、锰、铁、钴、铜、镍，及其混合物。组分 B 可以包含一种或多种金属元素，每种可以形成具有至少两种不同价态的氧化物。在氢气生产步骤期间，组分 B 的至少一种金属类可被还原至金属零价态。氢生产步骤期间可被还原至金属态的组分 B 金属类包括但不限于铁、钴、镍和铜。

[0059] 在一个实施方案中，式 $A_xB_yO_n$ 的复合金属氧化物材料是组合物，其中 A 是钙；x 是 1-2 的数字，包括端值；B 是铁和锰的至少之一；y 是 1-2 的数字，包括端值；n 代表使复合金属氧化物为电中性的值。

[0060] 用于本发明实施方案的合适的复合金属氧化物材料包括含有两种或者多种金属元素的氧化物，其可由通式 $Ca_zMn_yFe_zO_n$ 代表，其中 $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, $y+z = 2$, 且 $3 \leq n \leq 7$ 。合适的复合金属氧化物材料可包括 Ca_2MnFeO_5 、 $Ca_2Mn_2O_5$ 、和 / 或 $Ca_2Fe_2O_4$ 。

[0061] 适宜的蒸汽 - 烃重整工艺催化剂包括对甲烷或高级烃与蒸汽的重整生产氢气有效的任何材料。这些材料可以包括例如镍、钴、铂族金属（即：钌、铑、铈、钯、铂和铱）以及前述金属的氧化物中的任一种。该材料可以负载在氧化锆、氧化铝或其它适宜的载体上。

[0062] 在该生产步骤 (a) 期间，将气态反应物即蒸汽和烃进料气体供应穿过反应床，该反应床包含至少一种复合金属氧化物材料和常规蒸汽 - 烃重整工艺催化剂，反应器床层保持在高温。得到相对较纯的氢产品，即大于约 90% 纯度，直到复合金属氧化物损失其化学吸附二氧化碳的容量为止。典型地，通过配制复合金属氧化物和蒸汽 - 烃重整催化剂的物理混合物并将该混合物作为填料床装入反应器，来制备用于本发明方法的反应器。将蒸汽源以期望的比例与烃进料气体混合，将该混合物供入反应器，并将产物气从反应器移出。该合成步骤中出口气体的组成可用标准技术如在线 IR 光谱监测。合成步骤的完成由反应器流出物中二氧化碳或烃含量的增加来指示，或者该工艺可根据时间表来顺序进行。随后复合金属氧化物的再生可在首先终止烃进料气体流动之后启动在终止烃进料气体流动之后，可以将反应器减压到低于反应压力的压力，在放空步骤中下降到并包括约大气压。然而，反应器将仍旧含有残余可燃烧气体。

[0063] 复合金属氧化物可由将热空气通过用过的材料床而再生。在生产步骤之后立即将热空气通过用过的复合金属氧化物材料床并不安全，因为可燃烧气体例如氢和 / 或甲烷存在于反应容器中。因此，较早的公开文献建议在用空气再生用过的复合金属氧化物材料之前吹扫反应器。

[0064] 尽管较早的公开文献建议采用氮、惰性气体、和 / 或蒸汽来吹扫反应器从而减少反应容器内可燃烧气体的浓度，但是本发明人发现用含有低于约 0.1 体积 % 氧的气体吹扫降低了复合金属氧化物在随后的生产步骤中的二氧化碳保留容量。

[0065] 因此,根据本发明方法,至少一个反应容器空隙体积的含大于 0.1 体积%并小于等于 2 体积%氧的第一再生气体被引入第一反应容器,从而置换第一反应容器中至少一部分残余可燃烧气体。含大于 0.1 体积%并小于等于 2 体积%氧的第一再生气体被引入反应容器以减少可燃烧气体在反应容器中的浓度至安全水平,从而减少任何不受控的能量释放或温度漂移的可能性。

[0066] 第一再生气体的反应容器空隙体积是反应容器体积减去固体材料例如复合金属氧化物和重整催化剂占据的任何体积,由步骤期间第一再生气体的时间-平均温度和压力估计。

[0067] 在本发明的一个实施方案中,复合金属氧化物在整个再生周期期间通过含大于 0.1 体积%并小于等于 2 体积%氧的第一再生气体再生。令人惊喜的是,本发明人发现通过使用含大于 0.1 体积%并小于等于 2 体积%氧的再生气体,反应容器中可燃烧气体可被置换且用过的复合金属氧化物可被有效再生,而不会损失随后生产步骤中的二氧化碳吸附容量。在再生气体中的氧与可燃烧气体在反应容器内反应,计算了再生气体中 2 体积%氧的上限以限制反应容器中温度上升到可接受水平。

[0068] 在本发明实施方案中,该方法包括当再生气体流出物包括一部分再生气体时,将含有至少 50ppm 氧的再生气体流出气从反应容器取出。当再生气体开始引入反应容器时,流出物将含有可燃烧气体混合物。最终,流出物将含有再生气体的组分。再生气体中的氧可通过与金属氧化物和 / 或可燃烧物在反应容器中反应而消耗。因此,当流出物包括早期部分再生气体时,氧气浓度可被减少。为使得对金属氧化物的任何不利反应最小化,理想的是提供足够空速的再生气体从而当流出气体含有一部分再生气体时反应容器的出口部分附近的金属氧化物暴露于至少 50ppm 氧。在面对再生气体之前,金属氧化物暴露于可燃烧气体混合物,其对金属氧化物将不具有任何不利影响。

[0069] 在本发明一个实施方案中,含有大于 0.1 体积%氧并小于等于 2 体积%氧的第一再生气体被引入该反应容器进行一部分再生周期,且含 2-21 体积%氧的第二再生气体被引入该反应容器进行另一部分再生周期,从而进一步再生该用过的复合金属氧化物。

[0070] 根据本发明一个实施方案,在将烃进料气体引入反应容器进行生产步骤之前,至少一个反应容器空隙体积的含大于 0.1 体积%并小于等于 2 体积%氧的第三再生气体被引入该反应容器,从而从该反应容器置换至少一部分第二再生气体。这是为了避免将烃进料气体与高浓度的氧在反应容器中的混合。

[0071] 该再生的复合金属氧化物通常具有与初始复合金属氧化物非常类似的活性。然而,随着重复循环,该再生复合金属氧化物会呈现与初始复合金属氧化物略有不同的化学组成。然而,该再生的复合金属氧化物足以用在该过程中并且能够重复地循环。

[0072] 在该工艺的再生步骤中,复合金属氧化物由含氧气体再生且重复生产步骤。这两个步骤可整合到一个产生氢的连续循环工艺中。

[0073] 尽管本发明实施方案的整个方法可用两次循环步骤来描述,但是该方法可以包含多个步骤。因而,可以采用多个平行反应容器,该反应容器含有复合金属氧化物和蒸汽-烃重整催化剂的反应床层,并且该反应容器可以以循环方式运转。例如,一个或多个反应容器可在氢气生产步骤中运转;而同时一个或多个其它的反应容器可在再生步骤中运转,为随后氢气生产步骤做准备。

[0074] 每个反应容器可以以下示例性顺序的步骤运转：

[0075] (a) 生产步骤,在其中,将烃与蒸汽的进料混合物引入适宜温度和压力下的反应床中。该反应床可以包含预热和后冷却区。该反应床含有复合金属氧化物和蒸汽-烃重整催化剂的混合物。进料混合物与复合金属氧化物和蒸汽-烃重整催化剂在自热反应中反应生成作为主要产物的氢气和二氧化碳。该二氧化碳与复合金属氧化物反应并由其保留,反应器流出物含有氢气、蒸汽、未反应甲烷、和低含量二氧化碳和一氧化碳的混合物。该流出混合物处于高温高压下。进行反应直至床层中的复合金属氧化物还原,此时该床层被所捕集的二氧化碳饱和并且耗尽(deplete)了氧。该生产步骤的特征可以在于生产温度,该温度定义为生产步骤期间反应器流出物的时间平均温度。该生产步骤的特征可以在于生产压力,该压力定义为反应器流出物流的时间平均压力。

[0076] (b) 贫氧气体再生步骤,其中反应容器中的残余可燃烧气体由含大于 0.1 体积%并小于等于 2 体积%氧的再生气体置换,且其中反应床被至少部分再生。再生释放二氧化碳并用氧再装填床层,从而制备床层以进行生产步骤。当贫氧再生气体含有蒸汽时,该工艺流出物可主要由蒸汽和氢组成,其可被循环到生产步骤。贫氧再生气体压力可接近大气压;然而,若贫氧再生气体主要含有蒸汽,则其可处于高或低压,因为高压蒸汽用作生产步骤中其它床层进料混合物的组分。对于低压贫氧气体再生而言,该贫氧再生步骤之前有压力减少或放空步骤。对于高压贫氧气体再生而言,该贫氧再生步骤之前有降压步骤。该贫氧气体再生步骤的特征可以在于再生温度,该温度定义为反应器流出物在贫氧气体再生步骤期间的平均温度。

[0077] (c) (任选) 富氧气体再生步骤,其中,反应容器内的残余可燃烧气体由含有 2-21 体积%氧的高温再生气体在环境压力再生。该床层应当充分耗尽可燃烧气体,以允许富氧气体的安全引入。该富氧再生步骤进一步释放二氧化碳且用氧气再充床层,从而制备床层以进行随后的生产步骤。该富氧气体再生步骤特征可在于再生温度,该温度定义为富氧气体再生步骤期间反应器流出物的时间平均温度。

[0078] (d) 再增压步骤,在其中,将经再生的床层增压至反应压力。再增压可以通过采用例如高压蒸汽与烃的进料混合物来进行。备选地,再增压可以通过热的高压反应器流出物来进行,该流出物来自经历反应步骤的另一床层。它也可以是供给 PSA(变压吸附)系统的粗合成气。备选地,再增压气体可以是高压蒸汽。任选地,再增压步骤之前引入贫氧再生气体来减少反应容器中的氧浓度(在引入氢和/或烃进料气体之前)。

[0079] 当进料是天然气或 C₂-C₄ 重质烃时,或者当使用低蒸汽/碳摩尔比的进料流时,存在一些碳沉积在反应器中的可能。这在常规重整中会是严重的问题,但是在本方法中不是,因为在本方法中形成的碳将在后序的贫氧或富氧再生步骤之前的贫氧中借助氧化经气化成为 CO 和 CO₂。

[0080] 第一再生气体,其为含大于 0.1 体积%并小于等于 2 体积%氧的贫氧再生气体,可包括再生流出气体、空气、燃烧产品、工业氮、和空气分离单元的排放流体中的至少之一。工业氮可由在线(on site)气体分离单元和/或罐中储存的液氮供应。再生流出气体是再生步骤期间离开反应容器或者从反应容器去除的所得气体。燃烧产物可形成于具有过量空气的单独反应腔室或者炉内从而提供贫氧再生气体。可共混各种气体源来形成第一再生气体且第一再生气体组成可随时间变化,但是仍旧保持大于 0.1 体积%并小于等于 2 体积%的

氧浓度。

[0081] 任选的第二再生气体,其为含 2-21 体积%氧的富氧再生气体,可包括再生流出气体、空气、燃烧产品、工业氮、和空气分离单元的排放流体中的至少之一。备选地,大量过量空气可与燃料共燃烧以在直接燃烧工艺中产生富氧废气混合物。各种气源可共混以形成第二再生气体,且第二再生气体组成可随时间变化,但是仍旧保持大于 2-21 体积%氧浓度。

[0082] 任选的第三再生气体,其为含大于 0.1 体积%并小于等于 2 体积%氧的贫氧再生气体,可包括再生流出气体、空气、燃烧产品、工业氮、和空气分离单元的排放流体中的至少之一。各种气源可共混以形成第三再生气体,且第三再生气体组成可随时间变化,但是仍旧保持大于 0.1 体积%并小于等于 2 体积%氧浓度。

[0083] 第一再生气体和任选的第二和第三再生气体被引入反应容器以产生复合金属氧化物的再生。该再生气体可通过换热器被外部加热或从固定加热器直接加热到再生温度。复合金属氧化物的再生可自发发生,具有最小的热输入或热损失,且可出现在与合成步骤的相同温度,即约 450°C - 约 900°C。更具体而言,该温度可以约 600°C - 约 800°C。通常,复合金属氧化物的再生可在比氢产生步骤温度高至多约 150°C 的温度发生。更具体而言,再生步骤可在比氢产生步骤温度高至多约 100°C 的温度发生,且可能在比氢产生步骤温度高至多约 50°C 的温度发生。可能存在于该工艺中的再生步骤和生产步骤温度之间的紧密联系得到改进的催化剂稳定性并减少或者消除在反应和再生步骤期间提供外部加热的需要。

[0084] 根据本发明示例性实施方案采用复合金属氧化物和蒸汽烃重整催化剂从烃和水生成氢,这在图 1 的示意性工艺流程和图 2 的循环时刻表中得以举例说明。本发明的示例性实施方案阐述了本发明,但是并未限制本发明到该处所述任何具体细节。

[0085] 该示例性实施方案显示了四个氢反应容器,1、2、3 和 4。各氢反应容器可以以下示例性步骤顺序操作:

[0086] (a) 生产步骤,在其中,将烃与蒸汽的进料混合物引入适宜温度和压力下的反应床中。该反应床可以包含预热和后冷却区。该反应容器含有复合金属氧化物和蒸汽-烃重整催化剂的混合物。气体进料混合物在复合金属氧化物和蒸汽-烃重整催化剂存在下在自热反应中反应生成氢和“用过的”固体,该固体含有金属碳酸盐和还原氧化物。反应器流出物含有氢气和蒸汽以及少量反应产物,包括二氧化碳、一氧化碳和未反应的甲烷。该流出混合物处于高温高压下。进行反应直至床层中的大量复合金属氧化物还原,此时该床层被二氧化碳饱和并且耗尽了氧。该反应器中的温度和反应器流出物温度可以在氢生产期间随时间变化。该生产步骤的特征可以在于生产温度,该温度定义为生产步骤期间反应器流出物的时间平均温度。该生产步骤的特征可以在于生产压力,该压力定义为反应器流出物流的时间平均压力。

[0087] (b) 贫氧再生步骤(在图 2 中缩写为 R1),其中至少部分饱和或者用过的床层由至少一个反应器空隙体积的贫氧再生气体至少部分再生。贫氧再生气体压力可接近大气压。该贫氧再生步骤之前有压力减少或放空步骤(在图 2 中缩写为 BD)。对于高压贫氧气体再生而言,该贫氧再生步骤之前有降压步骤或放空步骤。

[0088] (c) 富氧气体再生步骤,其中,反应床层由含有 2-21 体积%氧的高温再生气体在环境压力再生。该床层应当充分耗尽可燃烧气体,以允许富氧再生气体的安全引入。该富氧再生步骤期间氢反应容器中的温度和反应容器流出物温度可随时间变化。该富氧再生步

骤期间离开反应容器的流出物的氧浓度可随时间变化。该再生步骤特征可在于再生温度，该温度定义为再生步骤期间反应器流出物的时间平均温度。

[0089] (d) 第二贫氧再生步骤（在图 2 中缩写为 R3），其中反应容器中气体氧浓度通过引入至少一个反应器空隙体积的贫氧再生气体而减少。该贫氧再生气体压力可接近大气压。

[0090] (e) 再增压步骤（在图 2 中缩写为 RP），在其中，将经再生的床层增压至反应压力。再增压可以通过采用例如高压蒸汽或蒸汽 / 烃进料混合物来进行。

[0091] 再次参考图 1，含加热烃进料气，例如甲烷、天然气、或预重整天然气，在 1.379-5.516MPa(200-800psia) 压力和约 200°C -250°C 温度下流经管道 11。进料气体可在换热器（未示出）中预热。进料气体流经开放阀门 111 至管道 101 且工艺蒸汽流经管道 12 通过开放阀门 112 至管道 102。进料气体与工艺蒸汽混合形成烃 - 蒸汽进料混合物，该混物流经管道 103 至氢反应容器 1。氢反应容器可通过本领域已知的方式和材料来构造。当烃是甲烷或者预重整天然气时，蒸汽与烃的摩尔比可以是约 1 : 1-约 4 : 1，通常可以是约 2 : 1。对于重质烃，该蒸汽与烃的摩尔比会较高，可以至多约 20 : 1。

[0092] 将蒸汽 - 烃混合物引入换热器（未示出），并在其中通过与热工艺流的热交换被进一步加热。可将蒸汽 - 烃混合物加热至约 350°C - 约 900°C 范围内的温度，通常可以在约 600°C - 约 750°C 的范围内。然后将该经加热的混合物经管道 103 引入反应器 1，该反应器具有填有复合金属氧化物材料和蒸汽 - 烃重整催化剂的床层。进料混合物在该床层中反应，主要形成氢气和含有经还原的氧化物 - 碳酸盐的用过后的固体。

[0093] 在反应器设计中可以调节可用作反应物的化学键合氧的总量 (inventory)，即与复合金属氧化物和蒸汽反应物相关的氧，以使反应产物流出物流在约 400°C ~ 约 750°C 之间的时间平均温度经管道 105 离开反应器 1。反应产物流出物流流经开放阀门 121 且经由管道 106 至换热器（未示出），在此用如先前所述进入的蒸汽 - 烃混物流进行间接热交换将其冷却至约 250°C ~ 约 350°C 范围内的温度。该冷却的反应产物流出物离开换热器（与进入的进料气体具有热交换关系）（未示出），并在换热器和 / 或锅炉中进一步冷却，生成典型温度为 40°C 的进一步冷却的反应产物流出物流。

[0094] 冷却的反应产物流可以被变压吸附 (PSA) 进一步纯化。通过 PSA 系统从氢气移出的组分典型地包括二氧化碳、水、甲烷和其它未反应烃、和一氧化碳，这些在通常用在 PSA 过程循环中的放空和吹扫步骤期间作为废气回收。本领域中已知的任何 PSA 循环和系统都可以用在本发明的这个或其它实施方案中所述的方法中。废气通常含有可燃组分，可以用作设施中的燃料。

[0095] 反应器 1 中复合金属氧化物材料与蒸汽 - 烃重整催化剂的混合物具有有限的化学键合氧总量以及对作为经还原的氧化物 - 碳酸盐的二氧化碳具有有限吸附容量。一旦这其中之一耗尽，经管道 105 和 106 离开反应器 1 的反应产物流出物流中的氢气的纯度和收率就开始下降。这种情况发生的时刻可以通过采用任何已知分析手段的物流实时分析来确定，例如在线气相色谱，或通过预定的循环时间。在这一点时，反应器 1 准备好再生。进料气体和蒸汽的流动由关闭阀门 121 停止，容器由开放阀门 122 减压，使得放空气体流经管道 107。放空气体可用作燃料，例如在锅炉中（未示出）。

[0096] 贫氧再生气体被引入反应器 1 以再生复合金属氧化物和至少部分从反应器空隙体积除去残余氢和 / 或烃。贫氧再生气体可由来自另一进行再生的反应容器的流出物形

成,视需要与空气共混。备选地,蒸汽可与空气共混形成贫氧再生气体。在另一备选中,氮(未示出)可与空气共混以形成贫氧再生气体。参考图 2,反应器将处于再生阶段且流出物的低氧浓度可以使得反应器 4 的流出物适用作贫氧再生气体。来自反应容器 4 的流出物,通过管道 405 离开,将流经开放阀门 424,通过管道 409,通过管道 142,通过管道 114,通过开放阀门 127,通过管道 104 并进入反应容器 1。空气可视需要与流出物共混以提供大于 0.1 体积%并小于等于 2 体积%的氧浓度。来自管道 13 的空气将流经管道 116,通过阀门 129,与流出物在管道 104 共混从而形成贫氧再生气体。来自含有残余氢和 / 或烃的反应容器 1 的再生气体流出物通过开放阀门 122 和管道 107 除去。流出气体可用作燃料,例如在锅炉中(未示出)。

[0097] 在可燃烧气体从反应容器 1 除去之后,阀门 122 关闭且阀门 124 打开。一些再生气体流出物流过阀门 145 和管道 143 到工艺的另一部分以备用作燃料。再生流出物流体离开反应容器 1,经由管道 105、开放阀门 124 和管道 109。从管道 109,流出物气体与空气共混并循环回到富氧再生步骤中的反应容器 1。可将在线氧传感器或者等同设备(未示出)包括到管道 109 中来测量离开容器 1 的氧浓度。与流出物气体共混的空气量可以基于测量的氧浓度受控。

[0098] 图 1 显示了这样的布置:其中进料、放空、吹扫、和再生气体在反应容器中全部向上流动。阀门和管道的其它布置可允许一种或多种这些气体在反应容器中向下流动。例如,进料气体和再生气体可以在床层内以相反方向流动。

[0099] 反应容器 1 的富氧再生气体通过共混流出物气体和空气而形成。经由管道 13 提供约 0.103-0.345MPa(15-50psia) 和 500°C -900°C 或约 700°C -800°C 的空气,通过管道 116、阀门 129、管道 104,与来自 114 经由开放阀门 127 的流出物共混,作为富氧再生气体引入反应容器 1。可将在线氧传感器或者等同设备(未示出)包括到管道 104 中来测量进入容器 1 的氧浓度并且用于控制经由阀门 129 的共混空气量。富氧再生气体中的氧气再生复合金属氧化物材料,且再生气体解吸之前化学吸附的二氧化碳。该富二氧化碳、耗尽氧的再生流出物经由管道 105 在约 600°C -约 900°C 的温度并典型地为约 650°C -约 750°C 离开反应器。该氧耗尽地再生流出物随后经过开放阀门 124、管道 109、和管道 142。一些流出物转移通过开放阀门 145,和管道 143。从管道 143,该气体可引入各种换热器(未示出)从而重获热。一些流出物经由开放阀门 127 被循环回到反应容器 1。

[0100] 根据图 2,来自反应容器 1 的富二氧化碳、耗尽氧的再生流出物可用于反应容器 2 的贫氧再生。来自反应容器 1 的富二氧化碳、耗尽氧的再生流出物流过管道 142、管道 214、开放阀门 227、管道 204 并进入反应容器 2。贫氧再生气体可通过共混来自反应容器 1 的再生流出物与来自管道 216 经由开放阀门 229 的空气而形成。

[0101] 在反应器 1 通过再氧化复合金属氧化物并除去化学吸附二氧化碳的基本再生之后,经由阀门 129 共混的空气量被减少以提供贫氧再生气体,从而耗尽反应容器 1 中的氧浓度。反应容器 1 可随后由蒸汽、进料气体、或产物气体再加压。再加压之后,反应容器进行生产步骤,且如之前所述重复该循环。

[0102] 反应容器 2、3 和 4 通过上述反应容器 1 的相同循环步骤操作,但是各循环如图 2 所示交错,使得它们操作提供富氢产物气体的连续供应。

[0103] 在适当时间,含烃进料气体分别流经阀门 111、211、311 和 411 到管道 101、201、301

和 401。蒸汽分别经由阀门 112、212、312、和 412 加入管道 102、202、302 和 402。

[0104] 在根据图 2 的循环时刻表的合适时间,来自管道 101 的进料气体与来自管道 102 的蒸汽混和形成烃-蒸汽进料混合物,其流经管道 103 至氢反应容器 1。来自管道 201 的进料气体与来自管道 202 的蒸汽混和以形成烃-蒸汽进料混合物,其流经管道 203 至氢反应容器 2。来自管道 301 的进料气体与来自管道 302 的蒸汽混和以形成烃-蒸汽进料混合物,其流经管道 303 至氢反应容器 3。来自管道 401 的进料气体与来自管道 402 的蒸汽混和以形成烃-蒸汽进料混合物,其流经管道 403 至氢反应容器 4。

[0105] 来自反应容器 1、2、3、和 4 的流出物分别流过管道 105、205、305、和 405,并且根据容器循环步骤安排。来自反应容器 1、2、3、和 4 的富氢产物气分别通过阀门 121、221、321、和 421 进料到管道 106、206、306、和 406。在减压期间,来自反应容器 1、2、3、和 4 的放空气体分别通过开放阀门 122、222、322、和 422 被进料到管道 107、207、307、和 407。在除去残余氢和 / 或烃进料气体期间,来自反应容器 1、2、3、和 4 的气体流出物分别通过阀门 122、222、322、和 422 被进料到管道 107、207、307、和 407。在富氧气体再生期间,来自反应容器 1、2、3、和 4 的再生气体流出物分别通过阀门 124、224、324、和 424 被进料到管道 109、209、309、和 409。

[0106] 在反应容器 1、2、3 和 4 的富氧再生期间,来自管道 109、209、309 和 409 的流出气体分别被循环通过阀门 127、227、327、和 427 并与分别经由阀门 129、229、329 和 429 的空气共混,从而分别在管道 104、204、304、和 404 形成富氧再生气体。

[0107] 对于贫氧再生气体包括来自另一容器的再生气体流出物的情况,贫氧再生气体流经管道 142,通过管道 114、214、314 和 414,分别通过阀门 127、227、327 和 427,分别通过管道 104、204、304 和 404 分别到达反应容器 1、2、3 和 4。

[0108] 尽管采用具有 4 个反应容器的系统进行详述,但是任何适宜数目的平行反应器都可以交错运转使用,以实现连续氢气生产。实践中,使用特定复合金属氧化物的氢气生产步骤的持续时间可能不同于再生步骤的持续时间。例如,如果再生步骤的时间是生产步骤的两倍长,采用三个平行床层的构造可以有利地使用,其中两个床层在再生时第三个床层用于氢气生产。

[0109] 以下给出了阐述用气体不用氧气吹扫的效果相对于用贫氧再生气体再生的效果的试验结果。以下实施方案举例说明本发明的实施方案但不将本发明限于其中所述的任何具体细节。

[0110] 实施例 1

[0111] 复合金属氧化物 $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_5$ 的合成

[0112] 通过煅烧碳酸盐前体(名义上为 $\text{Ca}_2\text{FeMn}(\text{CO}_3)_x$)实现复合金属氧化物 $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_5$ 的合成。通过在含水 NaHCO_3 中沉淀可溶盐来制备若干批碳酸盐前体。通过将 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、和 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 以 2 : 1 : 1 摩尔比溶解在去离子水中来制备水溶液。所得溶液体积是 40ml, Ca^{2+} 浓度为 0.46M。含 300mL 的 1.0M NaHCO_3 的烧瓶被加热到 80-95°C 并且在没有 CO_2 气体吹扫的情况下强烈搅拌。该 Ca-Fe-Mn 溶液被滴加到该 NaHCO_3 溶液,得到褐色沉淀。一旦沉淀完成,过滤收集固体并反复清洗。在短暂的空气干燥之后,固体被加入 1L 的水,短暂搅拌、过滤、并反复清洗。该清洗工艺第二次重复。碳酸盐产物在 100°C 在空气吹扫炉中干燥 12h。为获得氧化物产物,碳酸盐产物被转移到瓷坩锅并且在空气吹扫炉

中加热到 100℃达 2h,随后以 2℃/min 速度加热到高达 750℃并且在 750℃维持 12h。产物为黑色固体,名义上为 $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_5$ 。元素分析确认了预期组成以及存在显著浓度的钠,0.26 摩尔 Na^+ /1 摩尔碳酸盐和 0.28 摩尔 Na^+ /1 摩尔氧化物。

[0113] 实施例 2

[0114] 氮气吹扫以及空气再生 50 次循环

[0115] 在实施例 1 中合成的 $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_5$ 样品(部分样品 #19540-21-1)置于热解重量分析仪(TGA)中且加热到 700℃,同时用氮气流吹扫。样品随后暴露于模拟的重整气体(含有在 700℃重整反应期间产生的 CO_2)30 分钟以通过形成 CaCO_3 同时降低复合金属氧化物中 Fe/Mn 氧化物的氧化态来从气体混合物中化学吸附二氧化碳。由 TGA 记录由于复合金属氧化物材料对 CO_2 的吸附而增加的重量。复合金属氧化物材料被 CO_2 饱和并且随后被再生,通过首先用氮气吹扫样品 1 分钟,在空气中加热样品到 750℃,且继续将样品暴露到空气 30 分钟。对空气的暴露分解了 CaCO_3 ,产生 CO_2 ,并将复合金属氧化物材料中的 Fe/Mn 氧化物的氧化态提高。由于从复合金属氧化物样品中除去 CO_2 造成的重量损失被 TGA 记录。在将复合金属氧化物样品暴露于含 CO_2 的气体、氮气吹扫、和空气暴露之间的循环重复总共 50 次循环。

[0116] 在第一次循环之后,复合金属氧化物样品当在 700℃暴露于含 CO_2 的气体时由于 CO_2 的吸附增加了约 24.2% 的重量。当用氮气吹扫和用空气在 750℃再生时该样品损失了全部所增加的重量。增加的重量在下 2 次循环保持相同,但是随后随着连续循环而逐渐下降。在 50 次循环之后,增加的重量是约 22.7%。这意味着复合金属氧化物样品在仅 50 次循环后损失接近 6% 的 CO_2 保留容量。该降低的 CO_2 保留容量并不理想。

[0117] 实施例 3

[0118] 氮气吹扫以及空气再生 556 次循环

[0119] 采用另一部分样品 #19540-21-1 重复实施例 2 中的条件 556 次循环。在第一次循环之后,复合金属氧化物样品当在 700℃暴露于含 CO_2 的模拟重整气体时由于 CO_2 的吸附增加了约 24.2% 的重量。当用氮气吹扫和用空气在 750℃再生时该样品损失了全部所增加的重量。增加的重量在下 2 次循环保持相同,但是随后随着连续循环而逐渐下降。在 556 次循环之后,增加的重量是约 18.8%。这意味着复合金属氧化物样品在仅 556 次循环后损失接近 22% 的 CO_2 保留容量。该降低的 CO_2 保留容量并不理想。

[0120] 实施例 4

[0121] 空气再生 50 次循环,无传统的氮气吹扫

[0122] $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_5$ 样品(部分样品 #19540-21-1)置于热解重量分析仪(TGA)中且加热到 700℃,同时用氮气流吹扫。样品随后在 700℃暴露于含 CO_2 的模拟重整气体 30 分钟以通过形成 CaCO_3 同时降低复合金属氧化物中 Fe/Mn 氧化物的氧化态来从气体混合物中化学吸附二氧化碳。由 TGA 记录由于复合金属氧化物材料对 CO_2 的吸附而增加的重量。复合金属氧化物材料被 CO_2 饱和并且随后被再生,通过在空气中加热样品到 750℃(没有首先用氮气来吹扫),且继续将样品暴露到空气 30 分钟。对空气的暴露分解了 CaCO_3 ,产生 CO_2 ,并将复合金属氧化物材料中的 Fe/Mn 氧化物的氧化态提高。由于从复合金属氧化物样品中除去 CO_2 造成的重量损失被 TGA 记录。在将复合金属氧化物样品暴露于含 CO_2 的气体、和空气暴露之间的循环重复总共 50 次循环。

[0123] 在第一次循环之后,复合金属氧化物样品当在 700℃暴露于含 CO_2 的气体时由于

CO₂ 的吸附增加了约 24.2% 的重量。当用空气在 750°C 再生时该样品损失了全部所增加的重量。增加的重量在下 2 次循环保持相同,但是随后随着连续循环而逐渐下降。在 50 次循环之后,增加的重量是约 24.6%。这意味着复合金属氧化物样品通过该处理在 50 次循环后增加了 CO₂ 保留容量。CO₂ 保留容量的维持或增长是理想的。

[0124] 该实施例显示了通过避免惰性氮气吹扫和将用过的样品直接暴露于空气,复合金属氧化物得到更加有效的再生。然而,在氢生产工艺中将用过的复合金属氧化物床层直接暴露于空气而不先从反应容器除去可燃和易燃气体如氢和甲烷则是不现实或不安全的。

[0125] 实施例 5

[0126] 空气再生 50 次循环,无传统的氮气吹扫

[0127] 本实施例基本上与实施例 4 相同,不同之处在于采用不同的样品制备来再次确证结果。

[0128] 采用类似于样品 #19540-21-1 的工艺制备的另一 Ca₂FeMnO₅ 样品(部分样品,制备 #19786-81-2)置于热解重量分析仪(TGA)中且加热到 700°C,同时用氮气流吹扫。样品随后在 700°C 暴露于含 CO₂ 的模拟重整气体 30 分钟以通过形成 CaCO₃ 同时降低复合金属氧化物中 Fe/Mn 氧化物的氧化态来从气体混合物中化学吸附二氧化碳。由 TGA 记录由于复合金属氧化物材料对 CO₂ 的吸附而增加的重量。复合金属氧化物材料被 CO₂ 饱和并且随后被再生,通过在空气中加热样品到 750°C(没有首先用氮气来吹扫),且继续将样品暴露到空气 30 分钟。对空气的暴露分解了 CaCO₃,产生 CO₂,并将复合金属氧化物材料中的 Fe/Mn 氧化物的氧化态提高。由于从复合金属氧化物样品中除去 CO₂ 造成的重量损失被 TGA 记录。在将复合金属氧化物样品暴露于含 CO₂ 的气体、和空气暴露之间的循环重复总共 50 次循环。

[0129] 在第一次循环之后,复合金属氧化物样品当在 700°C 暴露于含 CO₂ 的气体时由于 CO₂ 的吸附增加了约 24.4% 的重量。当用空气在 750°C 再生时该样品损失了全部所增加的重量。增加的重量在下 2 次循环保持相同,但是随后随着连续循环而逐渐下降。在 50 次循环之后,增加的重量是约 25.3%。这意味着复合金属氧化物样品通过该处理在 50 次循环后增加了 CO₂ 保留容量。CO₂ 保留容量的维持或增长是理想的。

[0130] 实施例 6

[0131] 贫氧吹扫与空气再生 50 次循环

[0132] Ca₂FeMnO₅ 样品(部分样品,制备 #19786-81-2)置于 TGA 中且加热到 700°C,同时用氮气流吹扫。样品随后在 700°C 暴露于含 CO₂ 的模拟重整气体 30 分钟以通过形成 CaCO₃ 同时降低复合金属氧化物中 Fe/Mn 氧化物的氧化态来从气体混合物中化学吸附二氧化碳。由 TGA 记录由于复合金属氧化物材料对 CO₂ 的吸附产生的重量增加。复合金属氧化物材料被 CO₂ 饱和并且随后被再生,通过在氮气中的含 1% 氧气的贫氧气流中加热样品到 750°C(没有首先用氮气来吹扫),且继续将样品暴露到贫氧气流 30 分钟。对贫氧气流的暴露分解了 CaCO₃,产生 CO₂,并将复合金属氧化物材料中的 Fe/Mn 氧化物的氧化态提高。由于从复合金属氧化物样品中除去 CO₂ 造成的重量损失被 TGA 记录。在将复合金属氧化物样品暴露于含 CO₂ 的气体、和贫氧空气暴露之间的循环重复总共 50 次循环。

[0133] 在第一次循环之后,复合金属氧化物样品当在 700°C 暴露于含 CO₂ 的气体时由于 CO₂ 的吸附增加了约 24.2% 的重量。当用贫氧气流在 750°C 再生时该样品损失了全部所增加的重量。增加的重量在下 2 次循环保持相同,但是随后随着连续循环而逐渐下降。在 50

次循环之后,重量增加约 25.5%。这意味着复合金属氧化物样品通过该处理在 50 次循环后增加了 CO₂ 保留容量。令人惊喜的是,显示出仅仅通过暴露于仅含 1% 氧的贫氧流体,复合金属氧化物被有效再生。

[0134] 实施例 7

[0135] 贫氧吹扫与空气再生 50 次循环

[0136] Ca₂FeMnO₅ 样品 (部分样品,制备 #19786-81-2) 置于 TGA 中且加热到 700°C,同时用氮气流吹扫。样品随后在 700°C 暴露于含 CO₂ 的模拟重整气体 30 分钟以通过形成 CaCO₃ 同时降低复合金属氧化物中 Fe/Mn 氧化物的氧化态来从气体混合物中化学吸附二氧化碳。由 TGA 记录由于复合金属氧化物材料对 CO₂ 的吸附产生的重量增加。复合金属氧化物材料被 CO₂ 饱和并且随后被再生,通过在氮气中的含 0.5% 氧气的贫氧气流中加热样品到 750°C (没有首先用氮气来吹扫),且继续将样品暴露到贫氧气流 30 分钟。对贫氧气流的暴露分解了 CaCO₃,产生 CO₂,并将复合金属氧化物材料中的 Fe/Mn 氧化物的氧化态提高。由于从复合金属氧化物样品中除去 CO₂ 造成的重量损失被 TGA 记录。在将复合金属氧化物样品暴露于含 CO₂ 的气体、和贫氧空气暴露之间的循环重复总共 50 次循环。

[0137] 在第二次循环之后,复合金属氧化物样品当在 700°C 暴露于含 CO₂ 的气体时由于 CO₂ 的吸附增加了约 24.3% 的重量。当用贫氧气流在 750°C 再生时该样品损失了全部所增加的重量。增加的重量在接着的 4-5 次循环保持相同,但是随后随着连续循环而逐渐下降。在 50 次循环之后,重量增加约 25.1%。这意味着复合金属氧化物样品通过该处理在 50 次循环后增加了 CO₂ 保留容量。令人惊喜的是,显示出仅仅通过暴露于仅含 0.5% 氧的贫氧流体,复合金属氧化物被有效再生。

[0138] 在将复合金属氧化物样品暴露于含 CO₂ 的气体、和贫氧空气暴露之间的循环再继续 50 次循环,不同之处在于采用仅含 0.1% 氧的贫氧气体。在两次额外循环之后材料的重量增量约 26.8%。当用贫氧气流在 750°C 再生时该样品损失了全部所增加的重量。此后,增加的重量开始随着连续循环而逐渐下降。在 50 次循环之后,重量增加约 24.9%。这意味着复合金属氧化物样品通过该处理在 50 次循环后损失了 CO₂ 保留容量。这一信息显示了含有仅 0.1% 氧的贫氧流体并不能如仅含 0.5% 氧或 1.0% 氧的贫氧流体那样有效再生复合金属氧化物。

[0139] 实施例 8

[0140] 复合金属氧化物 Ca₂Mn₂O₅ 的合成

[0141] 通过煅烧碳酸盐前体, CaMn(CO₃)₂, 实现复合金属氧化物 Ca₂Mn₂O₅ 的合成。通过将 Ca(NO₃)₂ · 4H₂O 和 MnCl₂ · 4H₂O 以 1 : 1 摩尔比溶解在去离子水中来制备水溶液。所得溶液体积是 40ml, Ca²⁺ 浓度为 0.52M。含 285mL 的 1.0M NH₄HCO₃ 的烧瓶于室温在没有 CO₂ 气体吹扫的情况下强烈搅拌。该 Ca-Mn 溶液被滴加到该 NH₄HCO₃ 溶液,得到灰白色沉淀。一旦沉淀完成,过滤收集固体并反复清洗。在短暂的空气干燥之后,固体被加入 1L 的水,短暂搅拌、过滤、并反复清洗。该清洗工艺第二次重复。碳酸盐产物在 100°C 在空气吹扫炉中干燥 12h。为获得氧化物产物,碳酸盐产物被转移到瓷坩锅并且在空气吹扫炉中加热到 100°C 达 2h,随后以 2°C /min 速度加热到高达 750°C 并且在 750°C 维持 12h。产物为黑色固体,名义上为 Ca₂Mn₂O₅。元素分析确认了预期组成。

[0142] 实施例 9

[0143] 氮吹扫与空气再生 50 次循环

[0144] 实施例 8 中合成的 $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ 样品（部分样品，制备 #19873-46-3）置于热解重量分析仪（TGA）中且加热到 700°C ，同时用氮气流吹扫。样品随后在 700°C 暴露于含有重整反应期间产生的 CO_2 的模拟重整气体 30 分钟，以通过形成 CaCO_3 同时降低复合金属氧化物中 Mn 氧化物的氧化态来从气体混合物中化学吸附二氧化碳。由 TGA 记录由于复合金属氧化物材料对 CO_2 的吸附产生的重量增加。复合金属氧化物材料被 CO_2 饱和并且随后被再生，首先用氮吹扫样品达 1 分钟，通过在空气中加热样品到 750°C ，且继续将样品暴露到空气达 30 分钟。对空气的暴露分解了 CaCO_3 ，产生 CO_2 ，并将复合金属氧化物材料中的 Mn 氧化物的氧化态提高。由于从复合金属氧化物样品中除去 CO_2 造成的重量损失被 TGA 记录。在将复合金属氧化物样品暴露于含 CO_2 的气体、氮气吹扫、和空气暴露之间的循环重复总共 50 次循环。

[0145] 在前两次循环之后，复合金属氧化物样品当在 700°C 暴露于含 CO_2 的气体时由于 CO_2 的吸附增加了约 22.0% 的重量。当用氮气吹扫且用空气在 750°C 再生时该样品损失了全部所增加的重量。增加的重量随后随着连续循环而逐渐下降。在 50 次循环之后，重量增加约 21.3%。这意味着仅在 50 次循环之后复合金属氧化物样品损失接近 3% 的 CO_2 保留容量。该降低的 CO_2 保留容量并不理想。

[0146] 实施例 10

[0147] 空气再生 50 次循环，无传统的氮气吹扫

[0148] 将 $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ 样品（部分样品 #19873-46-3）置于热解重量分析仪（TGA）中且加热到 700°C ，同时用氮气流吹扫。样品随后在 700°C 暴露于含 CO_2 的模拟重整气体 30 分钟以通过形成 CaCO_3 同时降低复合金属氧化物中 Mn 氧化物的氧化态来从气体混合物中化学吸附二氧化碳。由 TGA 记录由于复合金属氧化物材料对 CO_2 的吸附而增加的重量。复合金属氧化物材料被 CO_2 饱和并且随后被再生，通过在空气中加热样品到 750°C （没有首先用氮气来吹扫），且继续将样品暴露到空气 30 分钟。对空气的暴露分解了 CaCO_3 ，产生 CO_2 ，并将复合金属氧化物材料中的 Mn 氧化物的氧化态提高。由于从复合金属氧化物样品中除去 CO_2 造成的重量损失被 TGA 记录。在将复合金属氧化物样品暴露于含 CO_2 的气体、和空气暴露之间的循环重复总共 50 次循环。

[0149] 在前两次循环之后，复合金属氧化物样品当在 700°C 暴露于含 CO_2 的气体时由于 CO_2 的吸附增加了约 22.1% 的重量。当用空气在 750°C 再生时该样品损失了全部所增加的重量。增加的重量随后随着连续循环而逐渐下降。在 50 次循环之后，增加的重量是约 22.7%。这意味着复合金属氧化物样品通过该处理在 50 次循环后增加了 CO_2 保留容量。维持或增长 CO_2 保留容量是理想的。

[0150] 该实施例显示了通过避免惰性氮气吹扫并将用过的样品直接暴露于空气，复合金属氧化物材料得以更加有效的再生。通过使用贫氧气体代替空气预期到了相似的再生结果。

[0151] 既然含有低于约 2 体积%氧的贫氧气体流并未与易燃和可燃烧气体例如氢和 / 或甲烷形成爆炸性或可燃烧混合物，并且经计算由于氧和氢和 / 或甲烷之间的反应产生的反应器头部空间的温度上升是可接受的，因此将用过的复合金属氧化物床层暴露于含有并小于等于 2 体积%氧的贫氧气流、而不首先从该床层吹扫易燃和可燃烧气体例如氢和甲烷，这是实用的。这意味着含有大于 0.1 体积%并小于等于 2 体积%氧的贫氧气流可有效用于从反应容器除去可燃气体并且再生该用过的复合金属氧化物材料。

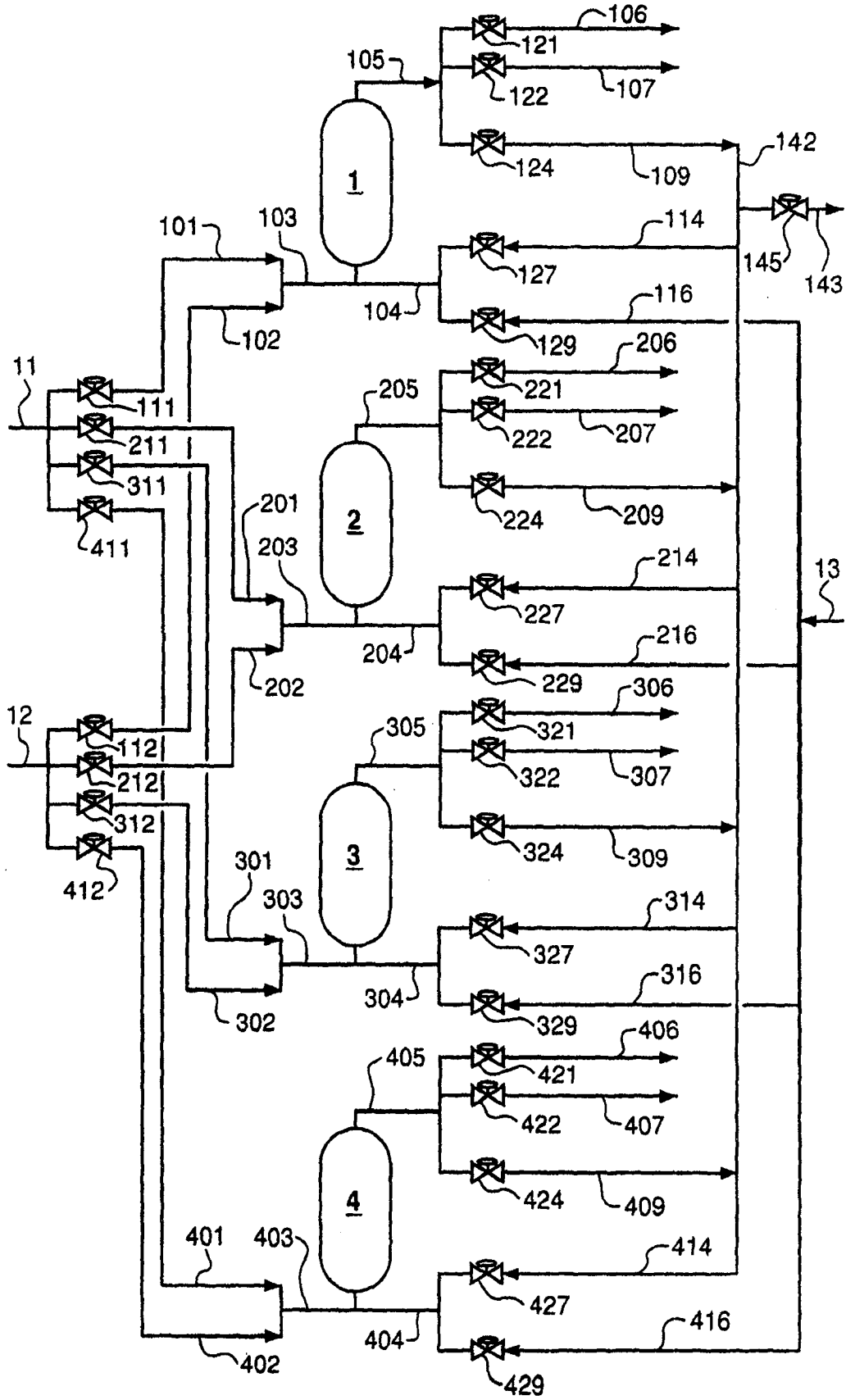


图 1

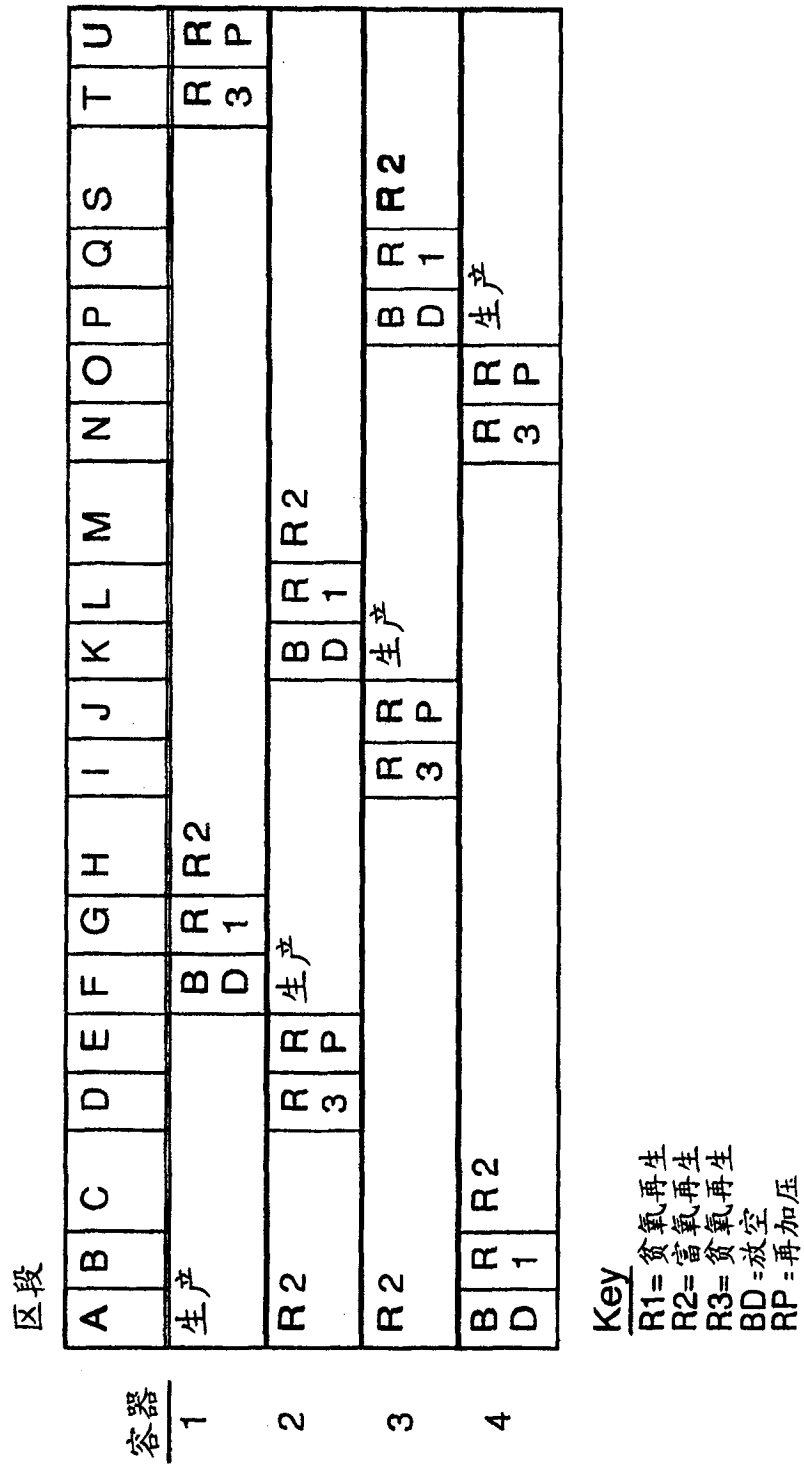


图 2