



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101301996 B

(45) 授权公告日 2011.04.20

(21) 申请号 200810096294.7

(22) 申请日 2008.05.08

## (30) 优先权数据

11/745706 2007.05.08 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 G·D·斯奈德 S·P·老迪马蒂诺  
D·A·扎格诺利 J·J·斯坦戈

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 段晓玲 韦欣华

## (51) Int. Cl.

C01B 3/38 (2006.01)

## (56) 对比文件

US 4328006 A, 1982.05.04,

YUANJI DONG et al. HYNOL-AN ECONOMICAL  
PROCESS FOR METHANOL PRODUCTION  
FROM BIOMASS AND NATURAL GAS WITH  
REDUCED CO<sub>2</sub> EMISSION. Int. J. hydrogen  
Energy. 1997, 22(10-11), 971-977.

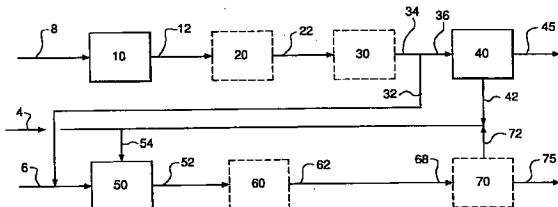
审查员 索大鹏

## (54) 发明名称

制氢方法

## (57) 摘要

本发明涉及一种制氢方法，尤其是一种整合了催化蒸汽重整器和气化器的制氢方法。在催化蒸汽重整器中以高生产速率或设计生产能力产生氢。然后将催化蒸汽重整器降负载运转至设计生产能力的一部分，同时在气化器产生所需的氢。在催化蒸汽重整器处于降负载运转状态期间，更多的由气化器流出物形成的含氢物流被作为进料引入催化蒸汽重整器，从而减少处于降负载运转状态的催化蒸汽重整器所需的进料流量。可选地，来自催化蒸汽重整器和气化器的氢混合物被引入一个或多个吸附器进行氢提纯，且吸附器流出物作为燃料在蒸汽重整器炉中燃烧以提供重整反应所需的大部分热量。



1. 一种制氢方法，包括：

在气化器(10)中产生氢从而形成气化器流出物(12)；

由至少一部分气化器流出物(12)形成含氢混合物(32)和第一吸附器进料(36)；

将含氢混合物(32)和包含蒸汽和催化蒸汽重整器进料的进料(6)引入催化蒸汽重整器(50)，其中以第一含氢混合物体积流量将含氢混合物(32)引入，并以第一制氢速率在催化蒸汽重整器(50)中产生氢从而形成催化蒸汽重整器流出物(52)；和

将含氢混合物(32)和进料(6)引入催化蒸汽重整器(50)，其中以第二含氢混合物体积流量将含氢混合物(32)引入，并以第二制氢速率在催化蒸汽重整器中产生氢，

其中所述第二制氢速率为所述第一制氢速率的5% -50%，且其中所述第二含氢混合物体积流量大于所述第一含氢混合物体积流量使得在以第二制氢速率在催化蒸汽重整器(50)中产生氢时进入催化蒸汽重整器(50)的含氢混合物(32)的体积流量比在以第一制氢速率在催化蒸汽重整器(50)中产生氢时更大。

2. 权利要求1的方法，其中所述第二制氢速率为所述第一制氢速率的5% -25%。

3. 权利要求1的方法，其中所述第二含氢混合物体积流量比第一含氢混合物体积流量大至少 $1 \times 10^6$  标准立方英尺/天。

4. 权利要求1的方法，其中所述形成含氢混合物和第一吸附器进料的步骤包括：

将气化器流出物引入第一变换转化器中以由所述气化器流出物形成第一变换转化器流出物；

取第一变换转化器流出物的第一部分用于形成含氢混合物；和

取第一变换转化器流出物的第二部分用于形成第一吸附器进料。

5. 权利要求4的方法，进一步包括：

将所述第一吸附器进料引入第一吸附器中以形成第一氢产品和第一脱附流出物；和

将至少一部分所述第一脱附流出物作为催化蒸汽重整器燃料的至少一部分引入催化蒸汽重整器。

6. 权利要求1的方法，其中所述形成含氢混合物和第一吸附器进料的步骤包括：

将气化器流出物引入第一变换转化器中以由所述气化器流出物形成第一变换转化器流出物；

将第一变换转化器流出物引入脱酸性气单元以由所述第一变换转化器流出物形成脱酸性气单元流出物；

取脱酸性气单元流出物的第一部分用于形成含氢混合物；和

取脱酸性气单元流出物的第二部分用于形成第一吸附器进料。

7. 权利要求6的方法，进一步包括：

将所述第一吸附器进料引入第一吸附器中以形成第一氢产品和第一脱附流出物；和

将至少一部分所述第一脱附流出物作为催化蒸汽重整器燃料的至少一部分引入催化蒸汽重整器。

8. 权利要求1的方法，其中形成含氢混合物和第一吸附器进料的步骤包括：

将气化器流出物引入脱酸性气单元中以由所述气化器流出物形成脱酸性气单元流出物；

将脱酸性气单元流出物引入第一变换转化器中以由所述脱酸性气单元流出物形成第

一变换转化器流出物；

取第一变换转化器流出物的第一部分用于形成含氢混合物；和

取第一变换转化器流出物的第二部分用于形成第一吸附器进料。

9. 权利要求 1 的方法，进一步包括：

将所述第一吸附器进料引入第一吸附器中以形成第一氢产品和第一脱附流出物；和

将至少一部分所述第一脱附流出物作为催化蒸汽重整器燃料的至少一部分引入催化蒸汽重整器。

10. 权利要求 9 的方法，其中催化蒸汽重整器燃料主要由第一脱附流出物组成。

11. 权利要求 9 的方法，进一步包括：

由至少一部分催化蒸汽重整器流出物形成第二吸附器进料；

将第二吸附器进料引入第二吸附器中从而形成第二氢产品和第二脱附流出物；和

将至少一部分所述第二脱附流出物作为催化蒸汽重整器燃料的第二部分引入催化蒸汽重整器。

12. 权利要求 1 的方法，进一步包括：

由至少一部分催化蒸汽重整器流出物形成第二吸附器进料；

将第一吸附器进料和第二吸附器进料引入第一吸附器中以形成氢产品和脱附流出物；和

将至少一部分所述脱附流出物作为催化蒸汽重整器燃料的一部分引入催化蒸汽重整器。

13. 权利要求 12 的方法，其中形成第二吸附器进料的步骤包括：

将催化蒸汽重整器流出物引入第二变换转化器中以由所述催化蒸汽重整器流出物形成第二变换转化器流出物；和

取所述第二变换转化器流出物的至少一部分用于形成第二吸附器进料。

## 制氢方法

### 技术领域

[0001] 本发明一般地涉及制氢，更具体地说涉及由催化蒸汽重整器和气化器制氢的方法。

### 背景技术

[0002] 重油向价值更高产品的改质 (upgrading) 通常需要大量的氢。传统上，这些氢是通过使天然气与蒸汽在所谓的蒸汽 - 甲烷重整器 (SMR) 中催化反应产生的。近来，用于改质项目的精炼器正在考虑将石油焦油或重油的汽化作为一种更经济合算的制造所需大量氢的装置。这是由与气化器给料的低成本相比天然气的升高成本驱使的。

[0003] 在蒸汽 - 甲烷重整中，天然气或其它适合的给料被与适量工艺蒸汽混合并在其流过位于蒸汽 - 甲烷重整器炉内部的装有催化剂的管时被加热。在所述重整器管中，一部分工艺蒸汽和大部分天然气进料被转化成合成气体 (合成气)，其主要含氢气、一氧化碳和未反应蒸汽以及较少量的二氧化碳和未反应甲烷。

[0004] 来自重整器管的热合成气体流被冷却以回收珍贵的余热，其被用于预热进料和产生蒸汽重整过程所需的蒸汽。在冷却操作中，通常使重整器流出物穿过一或多个水 - 气变换催化剂床以将合成气体中所含的大部分一氧化碳转化成额外的氢和二氧化碳。合成气体被冷却到接近环境温度以凝结未反应的多余蒸汽，从而在将蒸汽送往变压吸附单元 (PSA) 进行产品提纯之前将其从粗氢气流中分离出去。

[0005] PSA 产生净化的氢产品流和 PSA 脱附流出物或尾气流。尾气中含有未回收的氢以及 PSA 进料中所含的其它杂质，包括一氧化碳、二氧化碳、甲烷和氮。此尾气流一般被作为燃料在蒸汽重整器炉中燃烧，以提供驱动该吸热性重整反应所需的大部分热量。还通过燃烧辅助的燃料如天然气或精炼厂燃气提供补充的热量。蒸汽重整炉中产生的热烟道气也被冷却以回收余热，用于预热蒸汽重整器进料，产生蒸汽和预热燃烧空气。

[0006] 在气化过程中，适合的烃原料如煤、石油焦油或重油被准备和供应给一或多个气化器。在气化器容器中，进料被加热并与氧反应产生主要含一氧化碳和氢以及较少量的甲烷、二氧化碳、氮气、氩气、蒸汽和含硫化合物的合成气。气化器流出物可通过直接注入水骤冷或通过在热量回收设备中制造蒸汽而冷却。

[0007] 由于气化器流出物中含有大量的二氧化碳，所以使合成气体流穿过多个耐硫变换催化剂床以通过水 - 气变换反应将一部分一氧化碳转化成氢。

[0008] 由该放热变换反应产生的额外余热被在变换部分回收。然后变换的合成气体被通往脱酸性气单元 (AGR) 以除去合成气体中所含的硫和二氧化碳。来自脱酸性气单元的粗氢气流被引入 PSA 以提纯氢产品。

[0009] 或者，该脱酸性气单元可以除去含硫化合物，后接水 - 气变换，再接 CO<sub>2</sub> 去除 AGR 和 PSA。

[0010] 近来出现了大量与加拿大油砂操作的膨胀有关的行动，主要涉及将油砂中含有的沥青或重油改质成价值更高的合成原油。由于改质过程通常会消耗大量的氢，所以精

制器必须在蒸汽重整过程或气化过程之间进行选择作为制氢的手段。

[0011] 在 Petro-Canada Oil Sands Inc. 的 Fort Hill Sturgeon Upgrader 项目中，精制器计划安装以天然气为原料的蒸汽重整器以向膨胀的初始阶段（一个或多个）提供可靠的氢供给，如以下所述：the Application for Approval of Fort Hills Sturgeon Upgrader，第 1 卷，项目说明，第 2 部分，处理设施，2.5.2.7 分部，气化单元，2006 年 12 月。当膨胀进行到随后的阶段，重油、沥青质或石油焦油变得可利用时，精制器计划安装气化器以供应基本上完全膨胀所需的所有氢。阶段 1 中建造的蒸汽重整器制氢设备将以最低处理量运行以减少天然气的引入。在阶段 2 和 3，气化单元将提供其余的总计  $410,000 \text{Nm}^3/\text{h}$  的氢。在气化单元检修停机及其它操作中断时期，蒸汽重整器制氢设备将加速运行以满足该氢需求，这将消除对备用 (spare) 气化单元机组的需求。气化单元允许了可能的将来  $\text{CO}_2$  回收和隔离。

[0012] 操作甚至在深度降负荷运转 (deep turndown) 情况下的催化蒸汽重整器都存在的问题在于其将持续昂贵地消耗进料如天然气。

[0013] 减少催化蒸汽重整器进料和 / 或在催化蒸汽重整器降负荷运转 (turndown) 和 / 或深度降负荷运转期间用作燃料的进料的消费量将是可取的。

## 发明内容

[0014] 本发明涉及一种整合了催化蒸汽重整器和气化器的制氢方法。

[0015] 此制氢方法包括在气化器中产生氢从而形成气化器流出物，以及由至少一部分气化器流出物形成含氢混合物和第一吸附器进料。此方法进一步包括以第一含氢混合物体积流量将含氢混合物引入催化蒸汽重整器并以第一制氢速率在催化蒸汽重整器中产生氢从而形成催化蒸汽重整器流出物。此方法进一步包括以第二含氢混合物流量将含氢混合物引入催化蒸汽重整器并以第二制氢速率在催化蒸汽重整器中产生氢。第二制氢速率小于第一制氢速率，且第二含氢混合物体积流量大于第一含氢混合物体积流量。第一含氢混合物体积流量可以为零。

[0016] 第二制氢速率可以为第一制氢速率的 5% -50%、或 5% -40%、或 5% -25%、或 5% -15%。

[0017] 第二含氢混合物体积流量可以为第二制氢速率的 25% -150%。

[0018] 第二含氢混合物体积流量可以比第一含氢混合物体积流量大至少  $1 \times 10^6$  标准立方英尺 / 天。

[0019] 形成含氢混合物和第一吸附器进料的步骤可以包括将气化器流出物引入第一变换转化器中以由所述气化器流出物形成第一变换转化器流出物，取第一变换转化器流出物的第一部分用于形成含氢混合物，取第一变换转化器流出物的第二部分用于形成第一吸附器进料。

[0020] 形成含氢混合物和第一吸附器进料的步骤可以包括将气化器流出物引入第一变换转化器中以由所述气化器流出物形成第一变换转化器流出物，将该第一变换转化器流出物引入脱酸性气单元以由所述第一变换转化器流出物形成脱酸性气单元流出物，取脱酸性气单元流出物的第一部分用于形成含氢混合物，和取脱酸性气单元流出物的第二部分用于形成第一吸附器进料。

[0021] 形成含氢混合物和第一吸附器进料的步骤可以包括将气化器流出物引入脱酸性气单元中以由所述气化器流出物形成脱酸性气单元流出物，将脱酸性气单元流出物引入第一变换转化器中以由所述脱酸性气单元流出物形成第一变换转化器流出物，取第一变换转化器流出物的第一部分用于形成含氢混合物，和取第一变换转化器流出物的第二部分用于形成第一吸附器进料。

[0022] 此方法可以进一步包括将所述第一吸附器进料引入第一吸附器中以形成第一氢产品和第一脱附流出物，以及将至少一部分所述第一脱附流出物作为催化蒸汽重整器燃料的至少一部分引入催化蒸汽重整器。

[0023] 催化蒸汽重整器燃料可以主要由第一脱附流出物组成。

[0024] 此方法可以进一步包括由至少一部分催化蒸汽重整器流出物形成第二吸附器进料，将第二吸附器进料引入第二吸附器中从而形成第二氢产品和第二脱附流出物，以及将至少一部分所述第二脱附流出物作为催化蒸汽重整器燃料的第二部分引入催化蒸汽重整器。

[0025] 此方法可以进一步包括由至少一部分催化蒸汽重整器流出物形成第二吸附器进料，将第一吸附器进料和第二吸附器进料引入共用吸附器中以形成氢产品和脱附流出物，以及将至少一部分上述脱附流出物作为催化蒸汽重整器燃料的一部分引入催化蒸汽重整器。

[0026] 形成第二吸附器进料的步骤可以包括将催化蒸汽重整器流出物引入第二变换转化器中以由所述催化蒸汽重整器流出物形成第二变换转化器流出物，以及取第二变换转化器流出物的至少一部分用于形成第二吸附器进料。

## 附图说明

[0027] 图 1 是适于执行本发明方法的设施简图。

## 具体实施方式

[0028] 在本文中不定冠词“一种”和“一个”在应用于说明书和权利要求书所述的本发明的实施方案中的任何特征时都是指一个或多个。除非对限制进行特别指出，“一种”和“一个”的使用并不将其含义仅限于单一的特征。单数或复数名词或名词短语前的定冠词“所述”或“该”代表专门指定的一个或多个特征，且根据其使用的上下文可能具有单数或复数涵义。形容词“任何”表示一个、一些或所有，不加区别地无论什么数量。

[0029] 为简明起见，省略了对公知设备、流程和方法的详细说明，以免用不必要的细节模糊了本发明的说明。

[0030] 本发明涉及一种整合了催化蒸汽重整器和气化器的制氢方法。

[0031] 催化蒸汽重整，又称蒸汽甲烷重整 (SMR) 或蒸汽重整，定义为用于通过在催化剂作用下与蒸汽反应将重整器进料转化成合成气体的任何过程。合成气体，一般称作合成气，是含有氢和一氧化碳的混合物。

[0032] 催化蒸汽重整器，又称蒸汽甲烷重整器，在此定义为用于通过在催化剂作用和由燃料燃烧提供的热量作用下与蒸汽反应将含元素氢和碳的进料转化成合成气体的任何

燃烧炉。进料可以为天然气、甲烷、石脑油、丙烷、精炼厂废气或其它适合的重整器进料。催化蒸汽重整器可以具有多个装有催化剂的重整器管，重整器进料气体混合物从其中穿过以形成含氢的重整气体混合物。在此，多个代表至少两个。含催化剂的重整器管载有本领域已知的适合的催化剂。适用于重整重整器进料的催化剂在本领域中是已知的。适于制造重整器管的材料在本领域中是已知的。催化蒸汽重整器的适合操作温度和压力在本领域中也是已知的。

[0033] 气化器，又称部分氧化反应器，在此定义为在其中发生进料的部分氧化、将进料转化成合成气体的任何反应器。部分氧化反应器在本领域中是已知的，部分氧化反应的条件也是已知的。参见，例如美国专利 US4,328,006, US4,959,080 和 US5,281,243，它们都通过引用并入本文。气化器的进料与含氧气体，例如空气、富集空气或几乎纯氧，以及温度调节剂，例如水或蒸汽，在气化器中反应产生合成气体。所述氧用于将进料中的碳部分氧化成主要为一氧化碳和氢的气体。所述温度调节剂用于控制气化器内部的温度。所述氧与温度调节剂一起可以影响合成气体的组成。气化器的进料可以为石油焦油、来自沥青砂的沥青或重油、煤炭或本领域中已知的其它适合的进料。

[0034] 下面将参照图 1 对此方法进行说明。

[0035] 此方法包括在气化器 10 中产生氢从而形成气化器流出物 12。此方法进一步包括由至少一部分气化器流出物 12 形成含氢混合物 32 和吸附器进料 36。所述含氢混合物 32 可以取自气化器 10 下游的任何位置。进料流 8 包含气化器进料、氧化剂、和水或蒸汽。

[0036] 形成可以包括不同步骤例如混合、反应、加热、冷却、压缩、膨胀、节流、分离等等的组合。如果混合物中包含来自第一气体的一或多种元素组分和来自第二气体的一或多种元素组分，则由第一气体和第二气体形成混合物。例如，含有来自含甲烷的第一气体的元素碳和 / 或元素氢和来自含水的第二气体的元素氢和 / 或元素氧的混合物形成自含甲烷的第一气体和含水的第二气体。混合物中可以以来自所述含甲烷第一气体的甲烷的形式含有元素碳和元素氢，和以来自所述含水第二气体的水的形式含有元素氢和元素氧。或者所述含甲烷第一气体和所述含水第二气体可以反应，从而混合物中以二氧化碳的形式包含来自所述含甲烷第一气体的元素碳和来自所述含水第二气体的元素氧。

[0037] 如果第一混合物中包含来自第二混合物的一或多种元素组分，则由第二混合物形成第一混合物。例如，可以通过以一氧化碳和水的形式含元素碳、元素氢和元素氧的第二混合物的变换反应形成以二氧化碳和氢的形式含元素碳、元素氢和元素氧的第一混合物。

[0038] 形成含氢混合物 32 和吸附器进料 36 的步骤可以包括将气化器流出物 12 引入变换转化器 20 中以由气化器流出物 12 形成变换转化器流出物 22，将变换转化器流出物 22 引入脱酸性气单元 30 中以由所述变换转化器流出物 22 形成脱酸性气单元流出物 34，取该脱酸性气单元流出物 34 的第一部分用于形成含氢混合物 32，和取脱酸性气单元流出物 34 的第二部分用于形成吸附器进料 36。

[0039] 变换转化器可以包括一或多个并联或串联的变换反应器，它们各自包含各种变换催化剂，所述变换催化剂各自在不同的温度范围具有活性。可以使用且不用过度试验就能确定高温变换、中温变换和低温变换的适合排列。

[0040] 或者，形成含氢混合物 32 和吸附器进料 36 的步骤可以包括将气化器流出物 12

引入变换转化器 20 中以由所述气化器流出物 12 形成变换转化器流出物 22，取变换反应器流出物 22 的第一部分用于形成含氢混合物，取变换反应器流出物 22 的第二部分用于形成吸附器进料 36。可以将变换转化器流出物的所述第一部分通往脱酸性气单元 30。可将变换转化器流出物的所述第二部分通往另一脱酸性气单元（未显示）。

[0041] 变换转化器定义为其中一氧化碳与水在有催化剂存在的情况下反应形成氢和二氧化碳的任何装置。可以使用且不经过度试验就能选择任何适合的变换转化器。在本领域中变换转化器是公知的。

[0042] 脱酸性气单元，如果存在，可以是用于去除至少一部分二氧化碳和硫化氢的任何装置或系统。脱酸性气单元在本领域中是公知的，例如胺类气体处理、Selexol 过程（由 UOP LLC 许可）和 Rectisol 过程（由 Lurgi AG 许可）。

[0043] 胺类气体处理是指用不同胺的水溶液来从气体中去除硫化氢和二氧化碳的一组过程。它是用于精炼厂、石油化工厂、天然气处理厂和其它工业的共同单元过程。可以使用各种胺，例如单乙醇胺 (MEA)、二乙醇胺 (DEA)、甲基二乙醇胺 (MDEA)、二异丙胺 (DIPA) 和二甘醇胺 (DGA)。

[0044] Selexol 和 Rectisol 是能溶解（吸收）来自所述气体的酸性气体的物理溶剂。Selexol 溶剂是聚乙二醇的二甲醚的混合物。Rectisol 使用甲醇作为溶剂。

[0045] 本领域的技术人员可以很容易地选择适合的脱酸性气单元。

[0046] 变换转化器 20 可以，如图所示，位于脱酸性气单元 30 之前，或者脱酸性气单元 30 也可以位于变换转化器 20 之前。

[0047] 此方法进一步包括以第一含氢混合物体积流量将含氢混合物 32 引入催化蒸汽重整器 50 并以第一制氢速率在催化蒸汽重整器 50 中产生氢从而形成催化蒸汽重整器流出物 52。所述第一制氢速率可以大致相当于满负荷生产速率或设计生产速率。在试运行气化器之前或在气化器的修理或例行维护期间可能需要满负荷生产。在此公开中，制氢速率指为离开催化蒸汽重整器的氢的体积流量。氢的体积流量可以根据测量氢的摩尔分数和总体积流量来确定。

[0048] 第一含氢混合物体积流量可以为零。在所述第一制氢速率下可能不存在作为进料引入催化蒸汽重整器的含氢混合物流。所述第一制氢速率可以对应于气化器尚未处于运转中 (on-stream) 由此无含氢混合物可用的情况。

[0049] 包含蒸汽和催化蒸汽重整器进料的进料 6，分别或作为混合进料，被引入催化蒸汽重整器 50。所有或部分催化蒸汽重整器燃料 54 可以由燃料流 4 提供。催化蒸汽重整器燃料 54 被引入催化蒸汽重整器以通过燃料的燃烧提供热量。燃料 4 可以与用于进料 6 的给料相同，例如天然气。可以使用各种其它可燃物流来形成催化蒸汽重整器燃料 54 以通过燃烧提供热量。所述各种物流可以一起或分别加入。

[0050] 此方法进一步包括以第二含氢混合物流量将含氢混合物 32 引入催化蒸汽重整器 50 并以第二制氢速率在催化蒸汽重整器 50 中产生氢。第二制氢速率小于第一制氢速率且可以相应于降负荷运转或深度降负荷运转的情况。第二制氢速率可以为第一制氢速率的 5% -50%、或 5% -40%、或 5% -25%、或 5% -15%。

[0051] 此方法的特征在于在以较小的第二制氢速率在催化蒸汽重整器 50 中产生氢时进入催化蒸汽重整器 50 的含氢混合物 32 的体积流量比在以较大的第一制氢速率在催化蒸汽

重整器 50 中产生氢时更大。第二制氢速率小于第一制氢速率，且第二含氢混合物体积流量大于第一含氢混合物体积流量。

[0052] 含氢混合物 32 可以与进料和蒸汽一起引入催化蒸汽重整器 50 中以通过重整器催化剂的重整反应产生氢。

[0053] 第二含氢混合物体积流量可以为第二制氢速率的 25% -150%。所述更大的体积流量可以比第一含氢混合物体积流量大至少  $1 \times 10^6$  标准立方英尺 / 天。标准条件为 1 个大气压和 32° F。

[0054] 此方法可以，单独或以任何可能的技术组合，包括以下特征中的一个或多个。

[0055] 此方法可以进一步包括将吸附器进料 36 引入吸附器 40 中以形成氢产品 45 和脱附流出物 42，以及将至少一部分脱附流出物 42 作为催化蒸汽重整器燃料 54 的至少一部分引入催化蒸汽重整器 50。脱附流出物 42 可以提供一些或所有的催化蒸汽重整器燃料。吸附器 40 可以是任何适合的吸附类型系统，例如变压吸附系统 (PSA) 或变真空吸附系统 (VSA)。在本领域中吸附器是公知的。吸附器可以包括多个含一或多种适用于氢分离的吸附剂材料的容器。

[0056] 脱附流出物通常被称作尾气。脱附流出物是在吸附器床脱附期间，例如在吹扫和 / 或吹除期间，从吸附器系统中取出的任何气体。

[0057] 催化蒸汽重整器燃料可以主要由气化器下游的脱附流出物组成，即至少 95 体积% 的催化蒸汽重整器燃料是来自处理气化器流出物的吸附器的脱附流出物。

[0058] 此方法可以进一步包括由至少一部分催化蒸汽重整器流出物 52 形成吸附器进料 68，将吸附器进料 68 引入吸附器 70 从而形成氢产品 75 和脱附流出物 72，并将至少一部分脱附流出物 72 作为催化蒸汽重整器燃料 54 的另一部分引入催化蒸汽重整器 50。

[0059] 形成吸附器进料 68 的步骤可以包括将催化蒸汽重整器流出物 52 引入变换转化器 60 中以由所述催化蒸汽重整器流出物 52 形成变换转化器流出物 62，以及取变换转化器流出物 62 的至少一部分形成吸附器进料 68。

[0060] 催化蒸汽重整器燃料可以主要由脱附流出物 42 和脱附流出物 72 组成，即至少 95 体积% 的催化蒸汽重整器燃料为来自处理气化器流出物的吸附器的脱附流出物和来自处理催化蒸汽重整器流出物的吸附器的脱附流出物。

[0061] 变换转化器 60 可以包括一或多个含有各种变换催化剂的容器，所述变换催化剂各自在不同的温度范围具有活性。

[0062] 此方法可以进一步包括将催化蒸汽重整器流出物 52 引入变换转化器 60 中以由所述催化蒸汽重整器流出物 52 形成变换转化器流出物 62，将变换转化器流出物 62 引入吸附器 70 从而形成氢产品 75 和脱附流出物 72，并将至少一部分脱附流出物 72 作为催化蒸汽重整器燃料 54 的一部分引入催化蒸汽重整器 50。

[0063] 所述气化器和重整器可以使用共同的吸附器。此方法可以进一步包括由至少一部分催化蒸汽重整器流出物 52 形成吸附器进料 68，将吸附器进料 36 和吸附器 68 引入共同的吸附器中以形成氢产品和脱附流出物，并将至少一部分所述脱附流出物作为催化蒸汽重整器燃料的一部分引入催化蒸汽重整器。

[0064] 形成吸附器进料 68 的步骤可以包括将催化蒸汽重整器流出物 52 引入变换转化器 60 中以由所述催化蒸汽重整器流出物 52 形成变换转化器流出物 62，取变换转化器流出物

62 的至少一部分以形成吸附器进料 68。

[0065] 此方法可以采用各种热量回收方案。 来自催化蒸汽重整器和变换转化器的热量回收在本领域中是公知的。

[0066] 实施例

[0067] 下面进行了几次模拟来显示本方法的优点。

[0068] 表 1 提供了通过采用本方法可节省的天然气量的估计值。 设计情形列中所示的值给出了运行催化蒸汽重整器 (SMR) 制造  $165 \times 10^6$  标准立方英尺 / 天的氢时所消耗的天然气进料和燃料的估计量。 降负荷运转 -100% 天然气进料列中所示值显示了运行催化蒸汽重整器制造仅  $33 \times 10^6$  标准立方英尺 / 天的氢时所消耗的天然气进料和燃料的估计量，代表降负荷运转至设计生产速率的 20% 时的情形。

[0069] 在无 PSA 尾气输入的降负荷运转 - 气化器含氢混合物输入列中的值显示了使用  $25 \times 10^6$  标准立方英尺 / 天的来自气化器的含氢气体混合物作为催化蒸汽重整器进料的一部分时，天然气进料和燃料消耗的估计量。 尽管在这种情形下总制氢速率从  $33 \times 10^6$  标准立方英尺 / 天略微降低到  $30.5 \times 10^6$  标准立方英尺 / 天，但天然气进料减少了 67%。 天然气燃料流也减少了差不多 10%。

[0070] 含氢混合物输入值为较高热值 (HHV)。 天然气消费量值为较高热值 (HHV)。 重整器燃烧值为较低热值 (LHV)。

[0071] 来自气化器的含氢混合物的假定浓度为 93.0% H<sub>2</sub>, 2.0% CO<sub>2</sub>, 4.2% CO, 0.1% CH<sub>4</sub>, 0.2% Ar, 0.3% N<sub>2</sub> 和 0.2% H<sub>2</sub>O。 此流和组成产生 H<sub>2</sub> 浓度为 80% 的掺混进料 (包括天然气进料)。 上述百分比为体积百分比。

[0072] 尽管使用一些由气化器产生的含氢混合物作为降低负荷运转的催化蒸汽重整器的进料将导致更高的气化器进料速率，但在催化蒸汽重整器中的显著天然气节约将远远抵消增加的气化器进料的成本，因为气化器使用的是低成本的进料。

[0073] 此方法的另一优点在于在催化蒸汽重整器烟道气中排放的二氧化碳减少了。

[0074] 在有 PSA 尾气输入的降负荷运转 - 气化器含氢混合物输入列中的值显示了使用  $25 \times 10^6$  标准立方英尺 / 天的来自气化器的含氢气体混合物作为催化蒸汽重整器进料的一部分时，天然气进料和燃料消耗估计量。 此外，在催化蒸汽重整器中燃烧了 47.5MMBtu/h (基于较低热值, LHV) 的气化器 PSA 尾气。 优点在于将催化蒸汽重整器天然气调整燃料 (trim fuel) 减少了 43%。 此方法还将减少来自催化蒸汽重整器的二氧化碳排放。

[0075] 此方法的另一可能优点在于可以在催化蒸汽重整器燃烧器中保持一个可接受的 PSA 尾气燃烧负载操作弹性 (firing duty turndown ratio)。 在所给实施例中，如无来自气化器 PSA 的尾气输入，将需要至少 8 : 1 的 SMR 尾气燃烧器操作弹性。 在具有尾气输入时这可以降低到 6 : 1 的比率，简化了燃烧器的设计。

[0076] 使用此方法，可用的输出蒸汽量也减少了。

[0077] 表 1

[0078]

	设计 情况	降负载运转 100% 天然气 进料		降负载运转 - 气化器含氢 混合物输入		
		无PSA 尾气 输入	PSA尾气 输入			
<b>H2产生</b>						
总产出						
含H2混合物	MMSCFD	165	33	30.5	30.5	
来自气化器的输入	MMSCFD	0	0	25	25	
	MMBtu/h	0	0	329	329	
<b>天然气消耗</b>						
进料						
	lb.mols/h	6979	1406	454	454	
	MMBtu/h	2653	535	173	173	
燃料						
	lb.mols/h	1082	390	353	201	
	MMBtu/h	411	148	134	76	
总计						
	lb.mols/h	8061	1797	807	655	
	MMBtu/h	3065	683	307	249	
<b>输出物流</b>						
压力						
	psig	610	610	610	610	
温度						
	°F	775	804	783	776	
流量						
	lb/h	315670	36850	28684	24748	
<b>重整器燃烧</b>						
调整燃料						
	MMBtu/h	371	134	121	69	
总PSA尾气 (包括输入的)						
	MMBtu/h	902	187	112	160	
输入的PSA尾气						
	MMBtu/h	0	0	0	48	
总计						
	MMBtu/h	1273	321	233	229	

[0079] 尽管已经使用具体实施方案或实施例对本发明进行了描述，但它并不局限于此，在不偏离所附权利要求书所定义的本发明的范围的基础上它可以变化或修改成任何不同的其它形式。

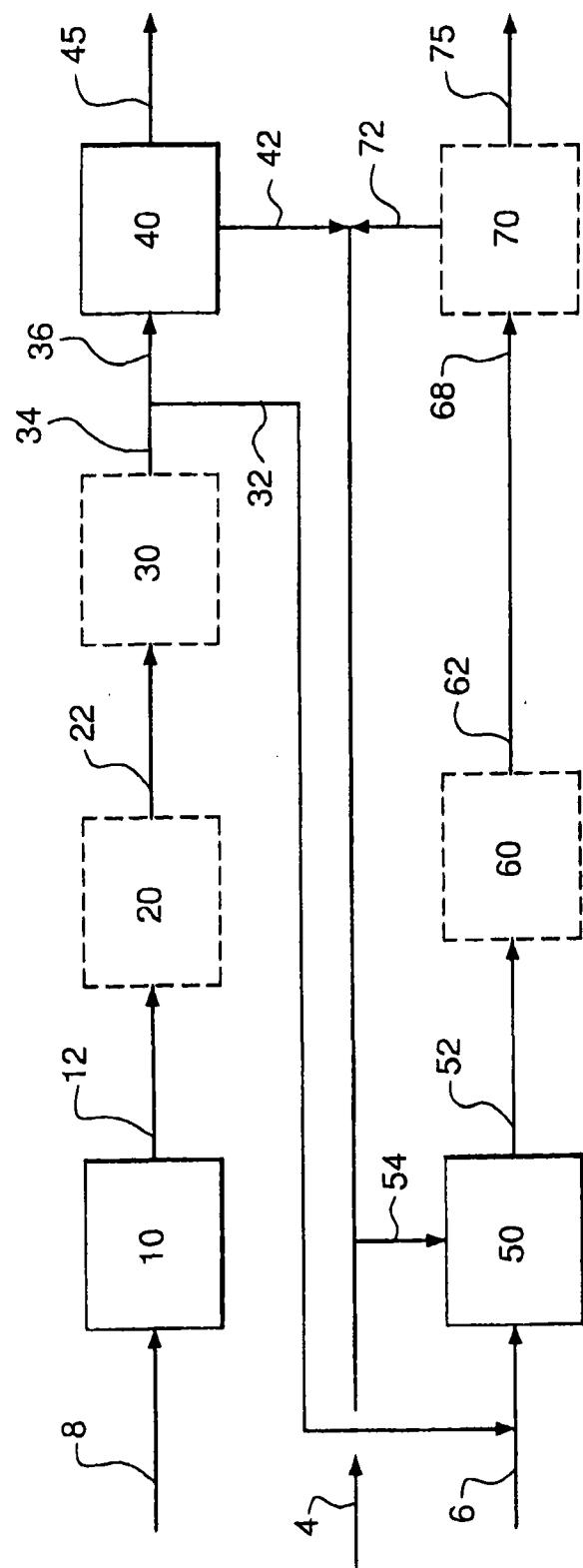


图 1