

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B01D 53/053 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02823000.0

[45] 授权公告日 2006 年 9 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1273208C

[22] 申请日 2002.11.20 [21] 申请号 02823000.0
[30] 优先权
[32] 2001.11.22 [33] FR [31] 01/15117
[86] 国际申请 PCT/FR2002/003971 2002.11.20
[87] 国际公布 WO2003/043718 法 2003.5.30
[85] 进入国家阶段日期 2004.5.19
[71] 专利权人 液体空气乔治洛德方法利用和研究的具有监督和管理委员会的有限公司
地址 法国巴黎
[72] 发明人 Y·恩格雷 E·米沙利
J·考博特 O·贡法洛内
D·西蒙斯
审查员 马彩霞

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
代理人 隗永良 林柏楠

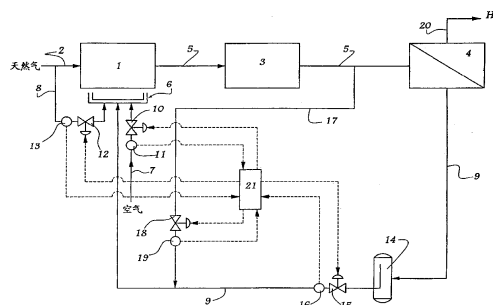
权利要求书 4 页 说明书 9 页 附图 2 页

[54] 发明名称

生产氢气的设备和使用该设备生产氢气的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种设备，其包括：用于提纯富含氢气的合成气和用于生产氢气和残余气的提纯单元(4; 104)，用于将合成气输送到提纯单元(4; 104)的第一管线(5; 105)，用于将来自提纯单元(4; 104)的残余气输送到燃烧器(6; 106)的第二管线(9; 109)，以及位于第二管线中的缓冲罐(14)，该设备的特征在于包括装有第一阀(18)并将第一管线(5)和第二管线(9)连接的第三管线(17)。



1. 一种生产至少氢气的设备，该设备包括至少：
 - 用于提纯富含氢气的合成气和用于生产氢气和废气的提纯单元(4; 104),
 - 用于将合成气输送到提纯单元(4; 104)的第一管线(5; 105),
 - 用于将来自提纯单元(4; 104)的废气输送到燃烧器(6; 106)的第二管线(9; 109), 以及
 - 位于第二管线(9; 109)中的缓冲罐(14),其中该设备的特征在于包括装有第一流量控制阀(18; 118)并将第一管线(5; 105)和第二管线(9; 109)连接以将气体从第一管线输送到第二管线的第三管线(17; 117)。

2. 如权利要求 1 所要求的设备，其特征还在于还包括第二流量控制阀(15; 115)设置在缓冲罐(14)的下游，其中第三管线(17; 117)在第二阀(15; 115)下游与第二管线(9; 109)连接。

3. 如权利要求 2 所要求的设备，其特征还在于包括设置以分别测量第一(18; 118)和第二(15; 115)阀中的流速的至少第一(19)和第二(16; 116)流量计，还有用于测量这些流速以及用于计算和控制第一(18; 118)和第二(15; 115)阀各自的开启程度的单元(21; 121)。

4. 如前述权利要求 1-3 任一项所要求的设备，其特征还在于提纯单元(4; 104)是利用环压变化的选择性吸附型。

5. 如前述权利要求 1-3 任一项所要求的设备，其特征还在于包括用蒸汽重整甲烷的单元(1; 101)，该单元由所述燃烧器(6; 106)为它提供加热，并且该单元用于生产富含氢气的合成气，其中提纯单元(4; 104)位于该重

重整单元(1; 101)的下游并且用于生产从合成气中提取的氢气。

6. 如权利要求 5 所要求的设备, 其特征在于包括将一氧化碳转化成二氧化碳的反应器(3), 该反应器位于重整单元(1)和提纯单元(4)之间, 其中第三管线(17)在该转化反应器(3)下游与第一管线(5)连接。

7. 如权利要求 5 所要求的设备, 其特征在于包括位于重整单元(101)和提纯单元之间并用于提取合成气中存在的一氧化碳的分离单元(24), 以及还有装有另一流量控制阀(30)并将第一管线(105)和第二管线(109)连接的第四管线(29), 其中第三(117)和第四管线(29)分别与分离单元(24)下游和上游的第一管线(105)连接。

8. 如权利要求 7 所要求的设备, 其特征在于分离单元是低温分离冷箱(24)。

9. 如权利要求 7 或 8 所要求的设备, 其特征在于二氧化碳提纯装置(22)和干燥装置(23)位于重整单元(101)和提纯单元(104)之间, 其中第四管线(29)在二氧化碳提纯装置(22)和干燥装置(23)上游与第一管线(105)连接。

10. 一种操作如前述权利要求中任一项所要求的设备的方法, 其中:

- 在提纯单元(4; 104)中, 提取合成气中存在的氢气并回收废气,
- 将该废气储存在缓冲罐(14)中, 以及

- 向所述燃烧器(6; 106)至少供应缓冲罐(14)中所储存的废气,

该方法的特征在于, 在提纯单元(4; 104)非正常停工之后:

- 利用缓冲罐(14)中所储存的气体至少在初始阶段继续向燃烧器(6; 106)供应废气,
- 逐步开启第一流量控制阀(18; 118)向燃烧器(6; 106)供应越来越多

的由至少部分合成气组成的替代气体。

11. 如权利要求 10 所要求的方法，其特征在于使用如权利要求 2 或 3 所要求的设备并且特征在于：

- 逐步关闭第二流量控制阀(15; 115)，
- 连续测量供应给燃烧器(6; 106)的废气的流速，
- 实时并连续计算补偿因供应给燃烧器(6; 106)的废气的流速降低所需的替代气体的理论流速，以及
- 通过调节第一流量控制阀(18; 118)的开启程度将供应给燃烧器(6; 106)的替代气体的实际流速调节为约所述计算的理论流速。

12. 一种启动权利要求 5-9 中任一项所要求的设备的方法，其特征在于包括：

- 第一步骤，在该步骤中通过向燃烧器(6; 106)供应至少部分由甲烷重整单元(1; 101)生产的合成气而逐步启动甲烷重整单元(1; 101)，其中这部分合成气经由第三管线(17; 117)供入，以及
- 第二步骤，在该步骤中启动产生废气的提纯单元(4; 104)，并向燃烧器(6; 106)供应份额越来越多的废气，以逐步代替供应给该燃烧器(6; 106)的那部分合成气。

13. 一种降低由权利要求 5-9 中任一项所要求的设备生产的氢气产率的方法，其中：

- 在重整单元(1; 101)中，使含甲烷的气体与蒸汽反应生产富含氢气的合成气，
- 在提纯单元(4; 104)中，提取可能经预处理的合成气中存在的氢气，并回收废气，
- 向燃烧器(6; 106)中供应这种废气，以及
- 重整单元(1; 101)的加热通过燃烧辅助燃料来进行，其特征在于至

少首先:

- 通过经由第三管线(17; 117)除去部分合成气而降低在提纯单元(4; 104)中处理的合成气的流速,
- 将这部分合成气供应给燃烧器(6; 106), 以及
- 同时降低补充的辅助燃料的流速。

生产氢气的设备和使用该设备生产氢气的方法

技术领域

本发明涉及一种生产至少氢气的设备，其中该设备包括至少：

- 用于提纯富含氢气的合成气和用于生产氢气和废气的提纯单元，
- 用于将合成气输送到提纯单元的第一管线(5; 105)，
- 用于将来自提纯单元的废气输送到燃烧器的第二管线(9; 109)，

以及

- 位于第二管线的缓冲罐(14)。

本发明还涉及一种当提纯单元非正常停工之后再操作该设备时采用的方法。

此外，本发明还涉及启动前述设备中某些装置的方法和降低方法中氢气产率的方法。

背景技术

在前述类型的设备中，提纯单元产生废气，该废气经回收在燃烧器中燃烧，在该提纯单元非正常停工的过程中，对该燃烧器的废气供应中断，而这是不利的。

该设备尤其可装有甲烷重整单元，其中将该重整单元加热的燃烧器使用废气在其中燃烧。在这种构造中，提纯单元突然关闭经常导致该重整单元停止生产。这是特别严重的缺陷，因为再启动该重整单元所需的时间要达几十小时，成本非常高。此外，即使该重整单元能保持连续操作，它也要在几小时后才能回到稳定状态。

因此，尝试了各种努力以改进所用提纯单元的可靠性。然而，这些提纯单元仍旧有于突然停工的倾向。

发明内容

本发明的目的尤其旨在克服前述缺点，从而改进前述类型的设备的操作和/或收益性。

为了实现这一目的，本发明的主题是这样一类设备，其特征在于它包括装有第一流量控制阀并将第一管线和第二管线连接的第三管线。

所述设备的其它有利特征在于：

- 第二流量控制阀设置在缓冲罐的下游，其中第三管线在该第二阀下游与第二管线连接；

- 包括分别设置的为了测量第一和第二阀中的流速的至少第一和第二流量计，还有用于控制这些流速以及用于计算和控制第一和第二阀各自的开启程度的单元；

- 提纯单元是利用环压变化的选择性吸附型；

- 包括用蒸汽重整甲烷的单元(1; 101)，该单元由所述燃烧器为它提供加热，并且该单元用于生产富含氢气的合成气，其中提纯单元位于该重整单元的下游并且用于生产从合成气中提取的氢气；

- 包括将一氧化碳转化成二氧化碳的反应器，该反应器位于重整单元和提纯单元之间，其中第三管线在该转化反应器下游与第一管线连接；

- 包括位于重整单元和提纯单元之间并用于提取合成气中存在的一氧化碳的分离单元，还有装有另一流量控制阀并将第一管线和第二管线连接的第四管线，其中第三和第四管线分别在分离单元下游和上游与第一管线连接；

- 分离单元是低温分离冷箱；

- 二氧化碳提纯装置和干燥装置位于重整单元和分离单元之间，其中第四管线在二氧化碳提纯装置和干燥装置上游与第一管线连接。

本发明的主题还包括操作如上所述的设备的方法，其中：

- 在提纯单元中，提取合成气中存在的氢气并回收废气，
- 将该废气储存在缓冲罐中，以及

- 向所述燃烧器至少供应缓冲罐中所储存的废气，
其中该方法的特征在于，在提纯单元非正常关闭之后：
- 利用缓冲罐中所储存的气体至少在初始阶段继续向燃烧器供应废气，
- 逐步开启第一流量控制阀向燃烧器供应越来越多的由至少部分合成气组成的替代气体。

根据该方法的其它有利特征，该方法包括如下步骤：

- 逐步关闭第二流量控制阀，
- 连续测量供应给燃烧器的废气的流速，
- 实时并连续计算补偿因供应给燃烧器的废气流速的降低所需的替代气体的理论流速，以及
- 通过调节第一流量控制阀的开启程度将供应给燃烧器的替代气体的实际流速调节为约所述计算的理论流速。

此外，本发明的目的是一种启动如上所定义的设备的方法，其特征在于包括：

- 第一步骤，在该步骤中通过向燃烧器供应至少部分由甲烷重整单元生产的合成气而逐步启动甲烷重整单元，其中这部分合成气经由第三管线供入，以及
- 第二步骤，在该步骤中启动产生废气的提纯单元，并向燃烧器供应份额越来越多的废气，以逐步代替供应给该燃烧器的那部分合成气。

此外，本发明的目的是降低由如上所定义的设备生产氢气的产率的方法，其中：

- 在重整单元中，使含甲烷的气体与蒸汽反应生产富含氢气的合成气，
- 在提纯单元中，提取可能经预处理的合成气中存在的氢气，并回收废气，
- 向燃烧器中供应这种废气，以及
- 重整单元的加热通过燃烧辅助燃料来进行，其特征在于至少首先：

- 通过经由第三管线除去部分合成气而将降低在提纯单元中处理的合成气的流速，
- 这部分合成气用于供应给燃烧器，以及
- 同时降低补充燃烧的辅助燃料的流速。

附图说明

在阅读下面的描述后，本发明将清楚地被理解，下面的描述仅作为举例给出并参照附图提供，其中：

- 图 1 是根据本发明并设计用以从含甲烷的气体中生产氢气的设备的示意简图；以及
- 图 2 是根据本发明并设计用以从含甲烷的气体中生产氢气和一氧化碳的设备的示意简图。

在这些图中，代表流动管线的实线表示所示两套设备中各自流体的流动方向。类似地，代表传输监测和控制数据的线路的虚线表示该数据流向的方向。

另外，所示设备以常规且已知的基本布局组合。在图 1 和 2 中，这种基本布局在实际上是复杂的，这里通过省去本身已公知的某些组成部分而简化，这是为了清楚起见。

具体实施方式

本发明的设备示于图 1 中。它是由含甲烷的气体，如天然气生产氢气的设备。该设备包括用于用蒸汽重整甲烷的单元 1，该单元的设计是经由管线 2 供应加压天然气，并用于生产作为产出物的富含氢气的合成气；位于重整单元 1 下游并用于将一氧化碳转化成二氧化碳的反应器 3；以及位于转化反应器 3 下游其设计用以提取合成气中存在的氢气和产生废气的提纯单元。用于输送高压合成气的管线 5 将重整单元 1 的出口和转化反应器 3 的入口连接，并且后者的出口与提纯单元 4 连接。

为了重整单元 1 的加热，重整单元 1 包括装有大气空气进气管 7 的

燃烧器 6。这些燃烧器的设计使得可以向其供应经由管线 2 的分枝管线 8 输送的天然气以及由提纯单元 4 产生的低温废气。该废气由提纯单元 4 经由管线 9 输送到燃烧器 6 中。

空气进气管 7 中的空气流速通过阀 10 来调节并通过流量计 11 来测量。该进气管可装有鼓风机，在这种情况下通过流量计 11 测量的空气流速可通过控制该鼓风机来调节。

管线 8 本身装有阀 12 和流量计 13，它们分别用于调节和测量供应给燃烧器 6 的天然气的流速。

由于提纯单元 4 属于基于通过环压变化而选择性吸附的类型，因此设计用以缓冲离开提纯单元 4 的废气流速的变化的缓冲罐 14，其位于燃烧器 6 上游废气流经的管线 9 中。还在管线 9 中设置用于调节离开缓冲罐 14 的流体的流速的阀 15 和用于测量该流速的流量计 16。

管线 17 将分别输送合成气和废气的管线 5 和 9 连接。更具体而言，管线 17 在转化反应器 3 和提纯单元 4 之间与管线 5 连接，而在阀 15 和流量计 16 下游与管线 9 连接。它装有利于调节它所输送的合成气的流速的阀 18 和用于测量该流速的流量计 19。

提纯单元 4 包括所生产的氢气的出口，该出口与用于排出氢气的管线 20 连接。

用于监测、计算和控制供应给燃烧器 6 的空气、天然气、废气和合成气的流速的单元 21 一方面设计用以接收来自流量计 11、13、16 和 19 各自的流速测量，另一发明用以计算和控制阀 10、12、15 和 18 各自的开启程度。

在稳态操作中，阀 18 是关闭的，使得燃烧器 6 仅燃烧废气和辅助天然气。图 1 所示设备相应地以本身已知的方式操作。

当提纯单元 4 突然和非正常停工时，所述单元与该设备其余部分自动隔开，并且不再向缓冲罐 14 中供入废气。监测、计算和控制单元 21 以预设速率开始逐步关闭阀 15。同时，它实时并连续计算补偿因供应给燃烧器 6 的废气流速的降低所需的合成气的理论流速，并且将阀 18 开

启并进行控制，以将供应给燃烧器 6 的合成气的实际流速调节为约所计算的理论流速。所述计算考虑废气和合成气的卡路里值。

作为变型，可不将阀 18 的开启程度作为流量计 16 的测量值的函数来计算，但它是与燃烧器 6 操作相关的温度如燃烧气体的温度或重整反应的温度的调节的直接结果。

由于涉及到的设备，特别是阀的反应时间的缘故，部分合成气替代废气不能立即发生。因此，缓冲罐 14 使上述过渡逐步替代阶段成为可能。在该阶段结束之后，重整单元 1 保持稳定的操作状态，尽管现在向它的燃烧器 6 中仅仅供应天然气和合成气，因为阀 15 已经关闭。

然后，可迅速重新启动提纯单元 4。这就节约了重新启动重整单元 1 通常所需的达几十小时的时间。

我们现在将尝试描述启动图 1 所示设备的有利程序。该程序包括第一和第二步骤。在第一步骤中，通过向燃烧器 6 供应至少部分所生产的合成气而逐步启动重整单元 1。在管线 17 中流动的这部分合成气的流速通过由单元 21 控制的阀 18 的开启程度来确定。

在第二启动步骤中，通过向提纯单元 4 供应流速不断增加的合成气而启动提纯单元 4。该提纯单元 4 然后产生氢气和废气，该废气逐步替代合成气供应给燃烧器 6。

燃烧器 6 中燃烧合成气旨在使启动设备的过程中被消耗的燃料经济化。

现在将描述当需要迅速降低氢气的生产量时可有利地采用的程序。

重整单元 1 和提纯单元 4 二者均表现出惯性，使得氢气的生产量不能立刻降低。重整单元 1 进展比提纯单元更慢。因此，在现有技术中，正是这一点限制了氢气生产量速率的降低。若该速率低于所需速率，则过剩氢气以焰火燃烧。

若在图 1 所示设备中决定比重整单元 1 更快地降低提纯单元 4 的生产率，则可经由管线 17 将不再供应给提纯单元 4 的那部分合成气排出，并在燃烧器 6 中燃烧。这相应地降低了供应给燃烧器 6 的天然气的流速，

从而实现节省。

作为变型，可改变管线 17 分别与管线 5 和 9 的两个接点的各自位置。若管线 17 与管线 9 的连接位于缓冲罐 14 上游，则可在前述过渡过程中控制阀 18 以调节缓冲罐 14 的压力，于是通过管线 9 中的流速调节而将阀 15 控制在设定点值。考虑到流经管线 9 的气体的组成变化，这通过对由流量计 16 的测量施以校正而实现。

图 2 表示由天然气生产氢气和一氧化碳的设备。该设备设计上与图 1 所示设备成大致类似布局。因此，在下面我们仅仅描述该设备与图 1 所示设备的区别之处，其中各相似组成部分用增加了 100 的参考数字代表，以在下面表示图 2 中所示设备的相似部分。

用二氧化碳提纯装置 22、位于提纯装置 22 下游的干燥装置 23 和由低温分离冷箱 24 代替用于将一氧化碳转化成二氧化碳的反应器 3。该冷箱 24 位于干燥装置 23 下游。其设计用以提取通过它的合成气中存在的一氧化碳。

为了除去一氧化碳，使管线 25 与冷箱 24 连接，后者设计用以产生废气。用于输送该废气的管线 26 将冷箱 24 与管线 109 连接，管线 26 与管线 109 在阀 115 和流量计 116 下游连接。管线 26 装有控制阀 27 和流量计 28。阀 27 通过监测、计算和控制单元 121 根据流量计 28 的测量值来控制。

管线 117 将管线 109 和 105 连接，它与管线 105 的接点在冷箱 24 和提纯单元 104 之间。

参考数字为 29 的另一管线还将管线 105 和管线 109 连接，管线 29 与管线 109 也在阀 115 和流量计 116 下游连接。然而，管线 29 与管线 105 的连接不同于 117 的连接，它位于冷箱 24 上游，更精确地是位于重整单元 101 和二氧化碳提纯装置 22 之间。管线 29 设置有流量控制阀 30 和流量计 31，二者均与监测、计算和控制单元 121 连接。

在稳态操作中，阀 118 和 30 是关闭的，并且设备处于本身已知的常规操作中。

在提纯单元 104 突然和非正常停工的过程中, 阀 115 逐步关闭, 同时按照类似于上述当突然关闭图 1 所示设备的提纯单元 4 时所采用的程序开启由单元 121 控制的阀 118。完成上述程序后, 从重整单元 101 至冷箱 24 的这部分设备保持基本稳定操作状态, 这就实现了两个优点。首先, 它避免了重整单元 101 的缓慢且耗费成本的重新启动。其次, 尽管提纯单元 104 关闭, 但可以继续生产一氧化碳。

若非正常停工涉及冷箱 24, 其导致接连关闭提纯单元 104, 则按照类似于上述在图 1 所示设备的提纯单元 4 的停工过程中所采用的程序进行。由单元 121 控制的阀 30 于是起与阀 18 类似的作用, 开启阀 30 以补偿阀 115 的逐步关闭。这样, 使得重整单元 101 保持操作。

此外, 上述两种程序, 其中一种是在重新启动图 1 所示设备的过程中实施的, 另一种是在降低该设备的氢气生产量的过程中实施的, 这两种程序还可有利地用于图 2 所示设备中, 其中它们的变换对本领域熟练技术人员而言不是困难的。

作为变型, 可自然地省去管线 29 和 117 之一。

而且, 为图 1 所示设备所考虑的变型也可以用于图 2 所示设备。

此外, 单元 1 和 101 可以是各种类型。例如它的构型可以是简单的蒸汽甲烷重整(SMR)或对流型蒸汽甲烷重整(TCR)。

此外, 还可是与单元 1 和 101 所示不同的其它类型的用于蒸汽甲烷重整的合成气发生器而不是用于生产富含氢气的合成气。例如其设计可以是催化或非催化反应的化学反应器。

另外, 提纯单元 4 和 104 也可设计成实现各种方法的装置。例如, 它们可以是基于通过环压变化而选择性吸附的类型, 或可以由低温分离冷箱形成, 或者甚至可利用用胺洗涤的原理。

类似地, 可将冷箱 24 用另一类分离单元替代, 后者的设计可以通过低温法以外的其它方法提取合成气中存在的一氧化碳。例如可用选择性膜装置替代。

此外, 特别是若合成气通过化学反应器来生产, 根据需要, 则燃烧

器 6 可用于替代了重整单元 1 或 101 的化学反应器，即可将燃烧器 6 配置于另一装置中如燃烧炉或蒸汽锅炉，其中该装置可构成部分生产线，这样，便不是提纯单元 4 或 104 所在的排布方式了。

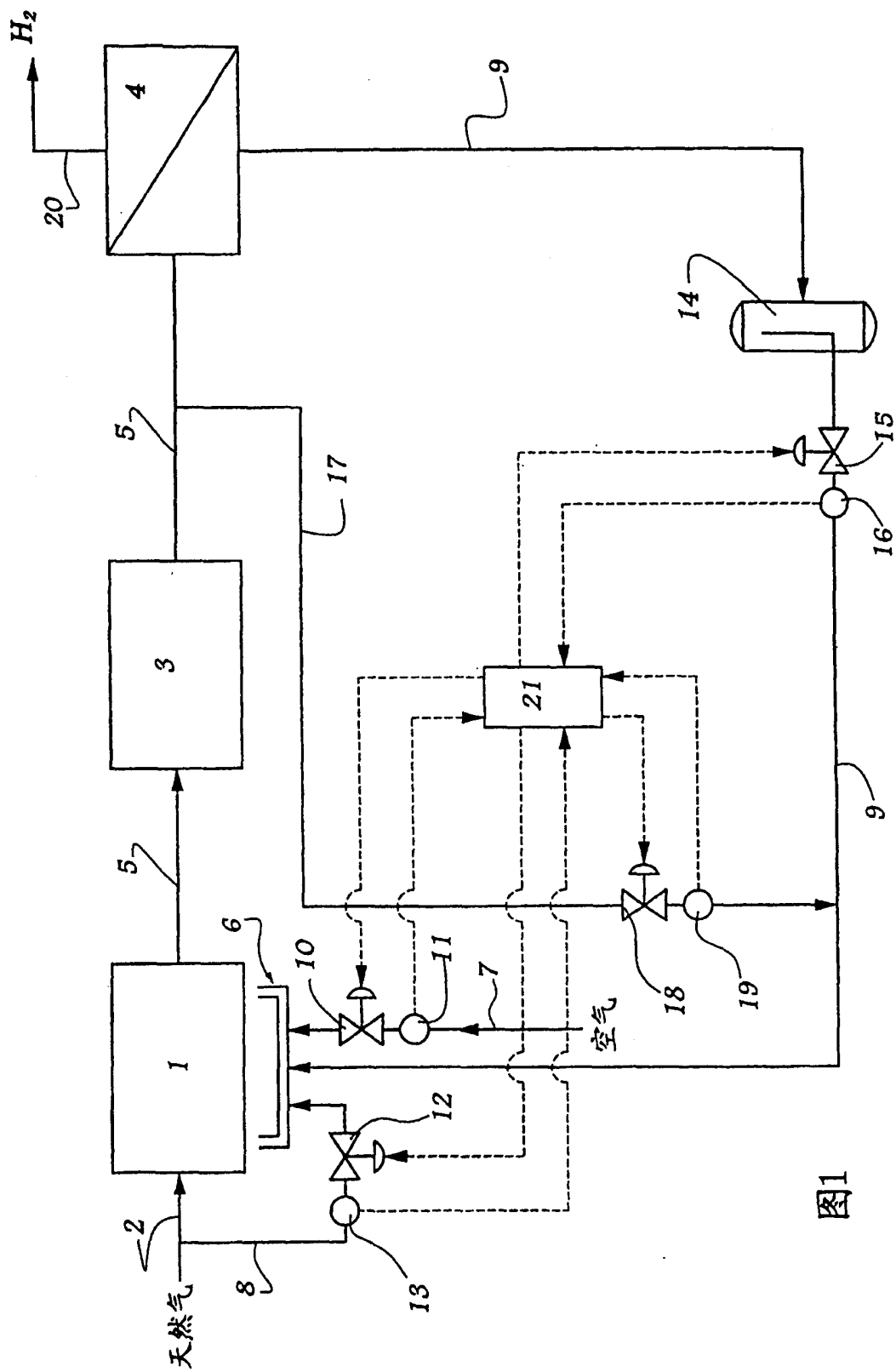


图1

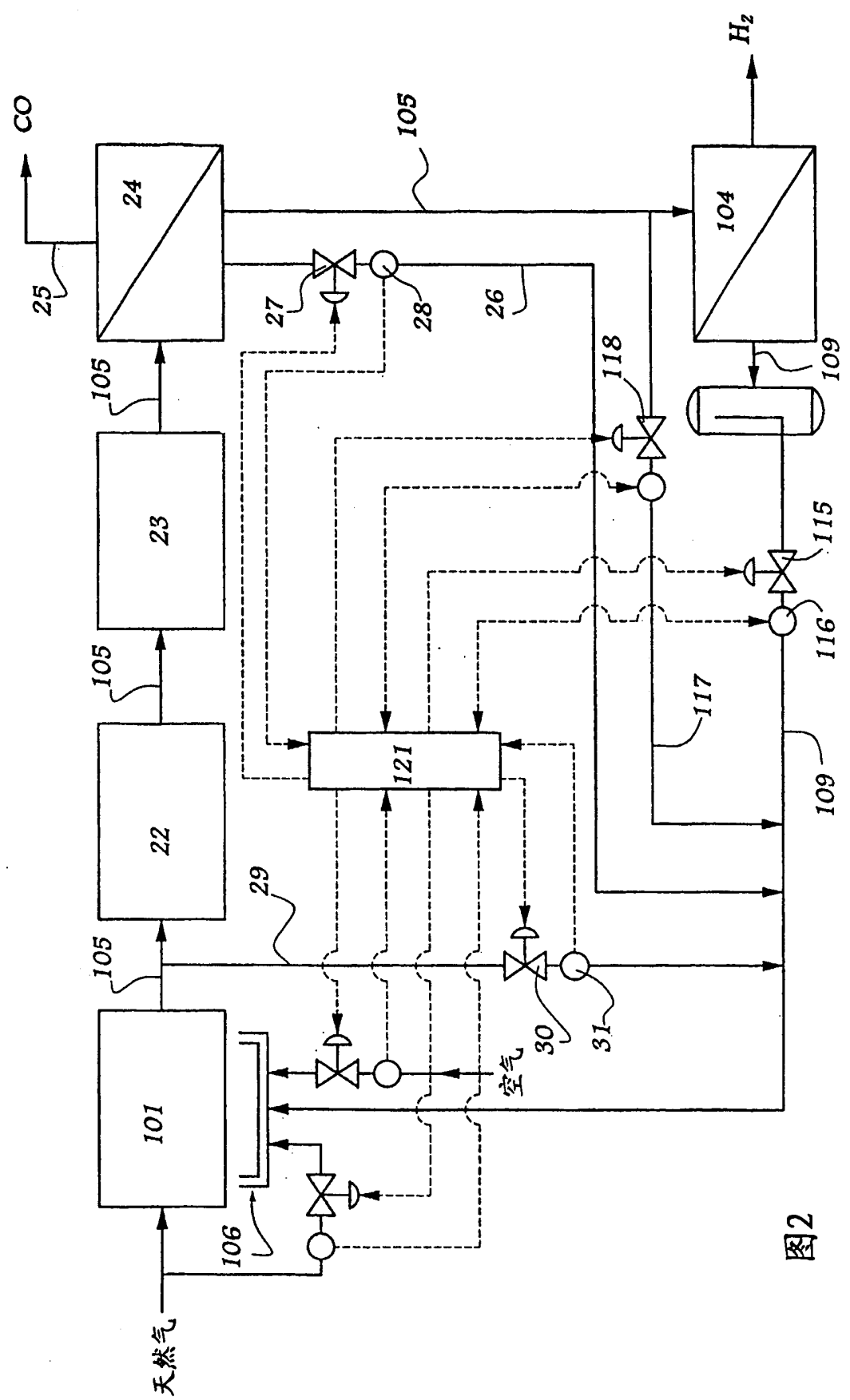


图2