



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103402606 B

(45) 授权公告日 2016. 04. 13

(21) 申请号 201280011280. 5

代理人 赵蓉民 张全信

(22) 申请日 2012. 02. 27

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

B01D 53/047(2006. 01)

61/448, 121 2011. 03. 01 US

C10L 3/10(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2013. 09. 02

CN 101947430 A, 2011. 01. 19,

(86) PCT国际申请的申请数据

US 7763102 B2, 2010. 07. 27,

PCT/US2012/026801 2012. 02. 27

US 6610124 B1, 2003. 08. 26,

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 101959576 A, 2011. 01. 26,

W02012/118758 EN 2012. 09. 07

审查员 方瑞

(73) 专利权人 埃克森美孚上游研究公司

地址 美国德克萨斯州

(72) 发明人 H·W·达克曼 R·A·约翰逊

T·N·安德森 B·T·凯莱

P·I·软维克维斯

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

公司 11245

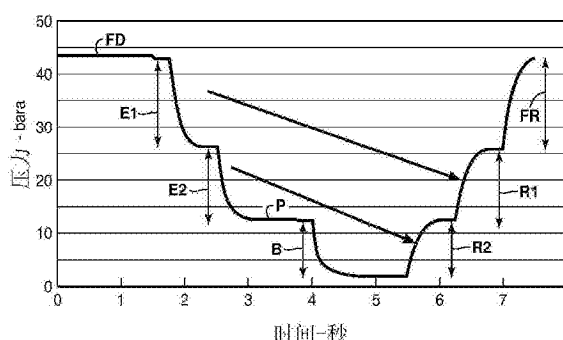
权利要求书5页 说明书42页 附图23页

(54) 发明名称

通过变吸附从烃流去除污染物的方法及相关的装置和系统

(57) 摘要

通过包含有效量的非吸附填充剂的选择性吸附材料、吸附接触器设计和吸附循环设计的组合从天然气流去除 CO₂ 的变压吸附方法。从气流, 优选地从天然气流, 除去污染物使用快速循环变吸附方法, 例如快速循环变压吸附(RC-RSA)。通过吸附材料、气体-固体接触器、系统构造和循环设计的审慎选择的组合, 提供具有高产物回收率和/或高产物纯度的高压下分离。例如, 包括吹扫和分段式泄料的步骤以及在吸附材料中包含介孔填充剂的循环设计显著提高了产物(如甲烷)回收率。可以从含有少于 1 摩尔 %H₂S 的天然气进料流生产具有少于 10ppm H₂S 的 RC-RSA 产物。



1. 从天然气流去除 CO_2 的变吸附方法, 该方法包括:

a) 通过将包括甲烷和 CO_2 的天然气流引入由选择性吸附 CO_2 的吸附材料组成的吸附床的进料输入端, 使包括甲烷和 CO_2 的天然气流经历吸附步骤, 所述吸附床具有进料输入端和产物输出端并且所述吸附床在第一压力和第一温度下操作, 其中至少一部分所述 CO_2 被所述吸附床吸附, 并且其中富含甲烷和 CO_2 减少的气态产物离开所述吸附床的产物输出端, 其中所述吸附材料是多孔的并且包含有效量的非吸附性介孔填充剂材料, 并且其中所述吸附步骤进行小于 10 秒的时间;

b) 在所述 CO_2 从所述吸附床的产物输出端穿出之前停止引入所述天然气流至所述吸附床;

c) 使所述吸附床进行连续的 1 至 10 个均衡步骤, 其中每个连续的步骤使所述床的压力降低预定的量;

d) 引导富含 CO_2 的高压气态流通过所述吸附床以从所述床去除烃;

e) 使吹扫的吸附床进行多个连续的泄料步骤, 其中每个连续泄料步骤使所述床的压力降低预定的量;

f) 使所述吸附床进行连续的 1 至 10 个均衡步骤, 其中每个连续的步骤使所述床的压力增加预定的量; 和

g) 使用进料使所述吸附床再增压至进料压力。

2. 用于从气态进料流去除污染物的循环变吸附方法, 所述方法包括:

a) 使气态进料流在进料压力下通过吸附床, 吸附时间间隔大于 1 秒并且小于 60 秒, 以从所述气态进料流分离一种或多种污染物以形成产物流;

b) 中断所述气态进料流的流动;

c) 进行多个减压步骤, 其中每个减压步骤降低所述吸附床内的压力从减压初始压力至减压终压力;

d) 使吹扫流进入所述吸附床以从所述吸附床去除烃;

e) 使所吹扫的吸附床进行一个或多个泄料步骤, 其中每个泄料步骤降低所述吸附床内的压力从泄料初始压力至泄料终压力;

f) 进行多个再增压步骤, 其中每个再增压步骤使变吸附容器内的压力从再增压初始压力增加至再增压终压力; 和

g) 重复步骤 a) 至 f) 至少一个另外的循环。

3. 权利要求 2 所述的循环变吸附方法, 其中基于所述进料流的总体积, 所述进料流是具有 >1 体积% 烃的含烃流。

4. 权利要求 2 至 3 任一项所述的循环变吸附方法, 其中所述进料流包括烃和 CO_2 , 其中 CO_2 范围为 1 摩尔% 至 80 摩尔% 和所述烃的范围为 20 摩尔% 至 99 摩尔%。

5. 权利要求 2 至 3 任一项所述的循环变吸附方法, 其中所述吸附床包括含有介孔填充剂的吸附材料, 所述介孔填充剂在直径大于 20 埃并且小于 1 微米的孔中减少吸附剂颗粒之间不可清扫的空隙空间至小于按体积计 30%。

6. 权利要求 2 至 3 任一项所述的循环变吸附方法, 其中所述吸附床包括含有介孔填充剂的吸附材料, 所述介孔填充剂在直径大于 20 埃并且小于 1 微米的孔中减少吸附剂颗粒之间不可清扫的空隙空间小于按体积计 20%。

7. 权利要求 2 至 3 任一项所述的循环变吸附方法,其中所述吸附床包括含有介孔填充剂的吸附材料,在直径大于 20 埃并且小于 1 微米的孔中所述介孔填充剂减少吸附剂颗粒之间不可清扫的空隙空间小于按体积计 10%。

8. 权利要求 2 至 3 任一项所述的循环变吸附方法,其中所述吸附床包括对 CO_2 选择性的第一吸附材料和对 H_2S 选择性的第二吸附材料。

9. 权利要求 2 至 3 任一项所述的循环变吸附方法,其中所述吸附时间间隔大于 2 秒并且小于 50 秒。

10. 权利要求 2 至 3 任一项所述的循环变吸附方法,其中所述吸附时间间隔大于 2 秒并且小于 10 秒。

11. 权利要求 2 至 3 任一项所述的循环变吸附方法,其中所述吹扫流包括小于 40 摩尔%的甲烷。

12. 权利要求 2 至 3 任一项所述的循环变吸附方法,其中所述吸附床包括 CO_2 和甲烷的单个组分扩散系数比大于 10 的吸附材料。

13. 权利要求 2 至 3 任一项所述的循环变吸附方法,其中所述吸附床包括 CO_2 和甲烷的单个组分扩散系数比大于 100 的吸附材料。

14. 权利要求 2 至 3 任一项所述的循环变吸附方法,其中所述吸附床包括结构化接触器,其具有多个通道通过所述结构化接触器。

15. 权利要求 2 至 3 任一项所述的循环变吸附方法,其中所述进料压力大于 350psig。

16. 权利要求 2 至 3 任一项所述的循环变吸附方法,其中所述进料压力大于 500psig。

17. 权利要求 2 至 3 任一项所述的循环变吸附方法,其中基于所述产物流中的期望产物除以所述气态进料流中的期望产物的比,所述方法回收大于 90% 的期望产物。

18. 权利要求 2 至 3 任一项所述的循环变吸附方法,其中基于所述产物流中的期望产物除以所述气态进料流中的期望产物的比,所述方法回收大于 95% 的期望产物。

19. 权利要求 2 至 3 任一项所述的循环变吸附方法,其中基于所述产物流中的期望产物除以所述气态进料流中的期望产物的比,所述方法回收大于 97% 的期望产物。

20. 权利要求 2 至 3 任一项所述的循环变吸附方法,其中所述减压步骤的每一个包括使所述吸附床中所述进料流的一部分到达均衡罐并且然后在所述再增压步骤之一期间使所述一部分的至少一部分从所述均衡罐到达所述吸附床。

21. 权利要求 2 至 3 任一项所述的循环变吸附方法,进一步包括在所述一个或多个泄料步骤之后并且在所述重复步骤 a-f 之前使第二吹扫通过所述吸附床。

22. 权利要求 2 至 3 任一项所述的循环变吸附方法,其中所述气态进料流包括高于污染物阈值的一种或多种污染物,其中所述一种或多种污染物包括 1 摩尔%至 80 摩尔%的 CO_2 、小于 1 摩尔%的 H_2S 的一种或多种,和其任何组合,并且其中所述污染物阈值包括小于百万分之十的 H_2S ;小于 4 摩尔%的 CO_2 的一种或多种,和其任何组合;并且所述产物流具有小于所述污染物阈值的污染物。

23. 从气态进料流去除污染物的循环变压吸附方法,所述方法包括:

引入包括期望产物和高于污染物阈值的一种或多种污染物的气态进料流,其中所述一种或多种污染物包括 1 摩尔%至 80 摩尔%的 CO_2 、小于 1 摩尔%的 H_2S 的一种或多种,和其任何组合,并且其中所述污染物阈值包括小于百万分之十的 H_2S ;小于 4 摩尔%的 CO_2 的一

种或多种,和其任何组合;

使所述气态进料流在吸附剂中经历变压吸附过程,吸附时间间隔大于 1 秒并且小于 60 秒,以从所述气态进料流分离所述一种或多种污染物以形成产物流,其中基于所述产物流中的期望产物除以所述气态进料流中的期望产物的比,所述变压吸附方法回收大于 90% 的期望产物;

引导具有小于所述污染物阈值的污染物的产物流离开所述吸附床。

24. 权利要求 23 所述的循环变压吸附方法,其中所述吸附床包括两种或更多种吸附材料,其中每种吸附材料配置为针对所述一种或多种污染物中的不同污染物。

25. 权利要求 23 和 24 任一项所述的循环变压吸附方法,其中所述变吸附方法包括下述步骤:

a) 使气态进料流在进料压力下通过吸附床;

b) 中断所述气态进料流的流动;

c) 进行多个减压步骤,其中每个减压步骤使变吸附容器内的压力从减压初始压力降低至减压终压力;

d) 进行多个再增压步骤,其中每个再增压步骤使所述变吸附容器内的压力从再增压初始压力增加至再增压终压力;和

e) 重复步骤 a) 至 d) 至少一个另外的循环。

26. 权利要求 25 所述的循环变压吸附方法,其中所述变吸附方法在步骤 c) 和 d) 之间包括进一步的步骤:使吹扫流进入所述吸附床以从所述吸附床吹扫所述期望产物连同一种或多种污染物。

27. 权利要求 26 所述的循环变压吸附方法,其中基于所述吹扫流的总体积,所述另外的吹扫流包括大于 80vol. % 的 CO_2 。

28. 权利要求 26 所述的循环变压吸附方法,其中基于所述吹扫流的总体积,所述另外的吹扫流包括大于 80vol. % 的 N_2 。

29. 权利要求 25 所述的循环变压吸附方法,其中所述变吸附方法在步骤 c) 和 d) 之间包括进一步的步骤:

进行多个泄料步骤以产生排气流,其中每个泄料步骤降低所述吸附床所暴露的压力从泄料初始压力至泄料终压力;和

使另外的吹扫流进入所述吸附床以吹扫所述一种或多种污染物。

30. 权利要求 29 所述的循环变压吸附方法,其中基于所述另外的吹扫流的总体积,所述另外的吹扫流包括大于 80vol. % 的期望产物。

31. 权利要求 29 所述的循环变压吸附方法,其中基于所述另外的吹扫流的总体积,所述另外的吹扫流包括大于 80vol. % 的 N_2 。

32. 权利要求 29 所述的循环变压吸附方法,其中进行所述多个泄料步骤包括在所述多个泄料步骤之一期间使所述排气流在第一方向上流动;和在所述多个泄料步骤的另一个期间使所述排气流在第二方向上流动。

33. 权利要求 29 所述的循环变压吸附方法,其中进行所述多个泄料步骤包括在所述多个泄料步骤的至少一个期间,使所述排气流在第一方向和第二方向上流动。

34. 权利要求 29 所述的循环变压吸附方法,其中步骤 a) 至 d) 的循环以小于 20 秒的时

间间隔进行。

35. 权利要求 23 至 24 任一项所述的循环变压吸附方法, 其中在吸附所述一种或多种污染物的期间的压力大于 350psig(2413kPag)。

36. 权利要求 23 至 24 任一项所述的循环变压吸附方法, 其中在吸附所述一种或多种污染物的期间的压力大于 500psig(3447kPag)。

37. 权利要求 23 至 24 任一项所述的循环变压吸附方法, 其中使所述气态进料流经历所述变压吸附方法是一次过程。

38. 权利要求 25 所述的循环变压吸附方法, 其中使所述气态进料流经历所述变压吸附方法包括使一种或多种污染物再循环通过所述变压吸附容器。

39. 权利要求 23 至 24 任一项所述的循环变压吸附方法, 其中变压吸附装置包括两种或更多种吸附材料, 其中每种吸附材料配置为针对所述一种或多种污染物中的不同污染物。

40. 权利要求 25 所述的循环变压吸附方法, 其中步骤 d) 之前用于所述循环的压力的范围为 0.25bar a 至 10bar a。

41. 权利要求 23 至 24 任一项所述的循环变压吸附方法, 其中所述吸附床包括形成层的吸附材料。

42. 权利要求 23 至 24 任一项所述的循环变压吸附方法, 其中基于所述产物流中的期望产物除以所述气态进料流中的期望产物的比, 所述方法回收大于 95% 的期望产物。

43. 权利要求 23 至 24 任一项所述的循环变压吸附方法, 其中基于所述产物流中的期望产物除以所述气态进料流中的期望产物的比, 所述方法回收大于 97% 的期望产物。

44. 权利要求 25 所述的循环变压吸附方法, 其中完成所述循环中所有步骤的总循环时间小于 30 秒。

45. 权利要求 25 所述的循环变压吸附方法, 其中完成所述循环中所有步骤的总循环时间小于 15 秒。

46. 权利要求 23 至 24 任一项所述的循环变压吸附方法, 其中污染物阈值包括小于百万分之四的 H_2S 。

47. 权利要求 23 至 24 任一项所述的循环变压吸附方法, 其中污染物阈值包括小于 2 摩尔%的 CO_2 。

48. 权利要求 23 至 24 任一项所述的循环变压吸附方法, 其中所述吸附床包括 CO_2 和甲烷的单个组分扩散系数比大于 10 的吸附材料。

49. 权利要求 23 至 24 任一项所述的循环变压吸附方法, 其中所述吸附床包括 CO_2 和甲烷的单个组分扩散系数比大于 100 的吸附材料。

50. 权利要求 23 至 24 任一项所述的循环变压吸附方法, 其中所述吸附床包括含有介孔填充剂的吸附材料, 所述介孔填充剂在直径大于 20 埃并且小于 1 微米的孔中减少吸附剂颗粒之间不可清扫的空隙空间至小于按体积计 30%。

51. 权利要求 23 至 24 任一项所述的循环变压吸附方法, 其中所述吸附床包括含有介孔填充剂的吸附材料, 所述介孔填充剂在直径大于 20 埃并且小于 1 微米的孔中减少吸附剂颗粒之间不可清扫的空隙空间至小于按体积计 20%。

52. 权利要求 29 所述的循环变压吸附方法, 进一步包括使来自一个或多个所述泄料步骤和减压步骤的流通过第二 RC-PSA 系统的吸附床以从所述流中去除烃。

53. 权利要求 23 至 24 任一项所述的循环变压吸附方法, 其中所述吸附床包括结构化接触器, 其具有多个通道通过所述结构化接触器。

54. 权利要求 25 所述的循环变压吸附方法, 其中所述减压步骤的每一个包括使所述吸附床中所述进料流的一部分到达均衡罐并且然后在所述再增压步骤之一期间使所述一部分的至少一部分从所述均衡罐到达所述吸附床。

通过变吸附从烃流去除污染物的方法及相关的装置和系统

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请权利要求于 2011 年 3 月 1 日提交的题目为“通过变吸附从烃流去除污染物的方法及相关的装置和系统”的美国专利申请号 61/448, 121 的权益, 其整体通过引用并入本文。

[0003] 本申请与下列申请相关: 2011 年 3 月 1 日提交的题目为“具有封闭式吸附接触器的装置和系统及其相关的变吸附方法”的美国专利申请号 61/448, 117; 2011 年 3 月 1 日提交的题目为“具有往复式阀头组件的装置和系统及其相关的变吸附方法”的美国专利申请号 61/448, 120; 2011 年 3 月 1 日提交的题目为“具有回转阀组件的装置和系统及其相关的变吸附方法”的美国专利申请号 61/448, 123; 2011 年 3 月 1 日提交的题目为“具有紧凑构造多变吸附床的装置和系统及其相关的方法”的美国专利申请号 61/448, 125, 和 2012 年 2 月 3 日提交的题目为“通过变吸附从烃流去除污染物的方法及相关的装置和系统”的美国专利申请号 61/594, 824, 其每一篇通过引用以它们整体并入本文。

技术领域

[0004] 本发明涉及通过选择性特征比如系统构造、吸附结构和材料和 / 或循环步骤的组合从烃流去除污染物例如 CO_2 和 H_2S 的变吸附方法。

背景技术

[0005] 气体分离在许多工业中是重要的并且可通过引导气体的混合物经过相对于混合物的较不容易吸附的组分优先吸附更容易吸附的组分的吸附材料实现。更重要气体分离技术类型之一是变吸附, 比如变压吸附 (PSA)。PSA 方法依赖于下列事实: 在压力下, 气体容易吸附在微孔吸附剂材料的孔结构中或吸附在聚合物材料的空容积中。压力越高, 吸附的目标气体组分的量越大。当压力降低时, 吸附的目标组分被释放, 或解吸附。PSA 方法可用于分离气体混合物中的气体, 因为不同的气体容易以不同的程度填充吸附剂的微孔或空容积。如果气体混合物比如天然气在压力下经过包含例如对二氧化碳比对甲烷更具选择性的聚合或微孔吸附剂的容器时, 至少一部分二氧化碳被吸附剂选择性吸附, 并且离开容器的气体富含甲烷。当床到达其吸附二氧化碳的容量限度时, 其通过降低压力从而释放吸附的二氧化碳进行再生。然后其通常被吹扫和再增压并准备用于另一吸附循环。

[0006] 尽管关于新吸附材料、新的和改进的平行通道接触器以及改进的快速循环 PSA (RC-PSA) 设备, 本领域有许多教导, 但是这些的任何一种迄今未对当原料气在高压下产生甲烷高回收率的问题提供可用的方案。这是关键问题, 因为天然气通常在高压下 (30-700 巴) 生产并且优选地在高压下操作分离系统以避免在传输至市场之前另外的压缩。将 PSA 方法延伸至高压, 尤其对于包含大量 CO_2 的那些流, 一个问题是在吸附步骤结束时在流动通道和空隙空间中可具有大量的产物气。这可导致期望产物的差回收率并且也导致低纯度产物流。

[0007] 在高压下分离过程中实现高回收率和高纯度在天然气处理操作中尤其有益。许多

天然气田包含显著水平的 CO_2 ，以及其他污染物，比如 H_2S 、 N_2 、 H_2O 、硫醇和/或重烃，它们在气体可传输至市场之前必须以不同的程度去除。优选地，将尽可能多的酸性气体（例如， H_2S 和 CO_2 ）从天然气去除，并且一些应用需要具有百万分之一水平污染物的高纯度产物气体以符合安全性或操作规范。在所有的天然气分离中，甲烷是有价值的组分并且用作变吸附方法中的轻组分。该轻组分回收率的小量增加可导致工艺经济的显著改善并且也用于防止不必要的资源损失。

[0008] 从天然气去除酸性气体的常规商业实践在实现高回收率和高纯度方面是受限的，尤其当酸性气体浓度大于 30% 时，因为这些方法涉及大量的致冷形式的能量输入，并且它们通常需要相当大的设备。例如，从天然气流去除达 20 摩尔百分数 (mol%) 至 30mol% 酸性气体的常规方法包括物理和化学溶剂。这些方法需要溶剂的处理和存货存储以及用于回收溶剂的大量能量消耗。对于较高的酸性气体浓度，一些应用使用批量分馏 (bulk fractionation) 结合需要致冷的技术，如 Selexol 物理溶剂系统，并且可导致重烃大量损失至酸性气流。

[0009] 一般而言，简单的 PSA 循环不能利用吸附的动力学，因为循环时间长，并且常规的 PSA 系统通常导致甲烷随同酸性气体流的显著损失。相对低的产物回收率，连同常规 PSA 系统的大尺寸和成本，通常抑制它们在大规模天然气处理应用中的使用。尽管已经提出了各种概念以增强 PSA 系统的性能，但是没有一种已经能够在高压下实现分离——其提供天然气处理所需的产物纯度和回收率。因此，本领域需要改进的方法以在高压下以高产物纯度和产物回收率从进料流比如天然气流中去除污染物。

发明内容

[0010] 按照本发明，提供从烃流比如天然气流去除污染物如 CO_2 的变吸附方法，该方法包括：a) 通过将天然气流引入由选择性吸附 CO_2 的吸附材料组成的吸附床的进料输入端，使包括甲烷和 CO_2 的天然气流经历吸附步骤，该吸附床具有进料输入端和产物输出端并且该吸附床在第一压力和第一温度下操作，其中至少一部分所述 CO_2 被吸附床吸附，并且其中富含甲烷和 CO_2 减少的气态产物离开所述吸附床的产物输出端，其中所述吸附材料是多孔的并且包含有效量的非吸附性介孔填充剂材料，并且其中吸附步骤进行的时间小于 10 秒；b) 在所述目标种类从所述吸附床的产物输出端穿出 (breakthrough) 之前停止引入所述天然气流至所述吸附床；c) 使所述吸附床进行连续的 1 至 10 个均衡 (equalization) 步骤，其中对每个连续步骤，所述床的压力降低预定的量；d) 引导富含 CO_2 的高压气态流通过所述吸附床以从床去除烃；e) 使吹扫的吸附床进行多个连续的泄料 (blow-down) 步骤，其中对每个连续泄料步骤，床的压力降低预定的量；f) 使所述吸附床进行连续的 1 至 10 个均衡步骤，其中对每个连续步骤，所述床的压力增加预定的量；和 g) 使用进料使所述吸附床再增压至进料压力。

附图说明

[0011] 本文图 1 是可用于本发明的平行通道吸附接触器的一种实施方式的图示。该接触器为整块形式，其直接由微孔吸附剂形成并且包含多个平行气体通道。

[0012] 本文图 2 是沿着本文图 1 接触器的纵轴的横截面图示。

[0013] 本文图 3 是图 2 整块的横截面视图的放大部分的图示,其显示吸附层连同占据一些介孔和大孔的封端剂的详细结构。

[0014] 本文图 4 是本文图 1 接触器横截面的小面积的放大图,其显示吸附剂分层的通道壁。

[0015] 本文图 5 是本发明使用的螺旋卷绕吸附接触器的图示。

[0016] 本文图 6 是本发明吸附接触器另一构造的图示,其由中空管束组成。

[0017] 本文图 7 是本发明示例性实施方式的流程图,其显示一个吸附床的泄料顺序。

[0018] 图 8 是可实现高产物纯度和回收率的再运行 RC-PSA 系统的示例性实施方式的工艺流程图。

[0019] 图 9 是可实现高产物纯度和回收率的示例性真空 RC-PSA 系统的工艺流程图。

[0020] 图 10 是显示本发明实施方式的吸附床压力的图表,其中 14 个吸附床组合件用于完成双压力平衡吸附循环。

[0021] 图 11a 和 11b 是显示双压力均衡 RC-PSA 循环中 14 个吸附床组合件的步骤布置的图表。

[0022] 图 12a 和 12b 是显示三压力均衡 RC-PSA 循环中 16 个吸附床组合件的步骤布置的图表。

[0023] 图 13a 和 13b 是吸附结构和床的示意图。

[0024] 图 14a 和 14b 显示图 8 中描述的 RC-PSA 循环的示例性循环的压力与时间关系。

[0025] 图 15a 和 15b 显示图 8 中基础 RC-PSA 系统的示例性循环计划。

[0026] 图 16 显示图 8 中再运行 RC-PSA 系统的示例性循环计划。

[0027] 图 17 显示使用均衡罐的基础 RC-PSA 系统的示例性循环计划。

[0028] 图 18 显示使用均衡罐的再运行 RC-PSA 系统的示例性循环计划。

[0029] 图 19 显示图 9 中描述的示例性真空 RC-PSA 循环的压力与时间关系。

[0030] 图 20 显示图 9 中描述的真空 RC-PSA 的示例性循环计划。

[0031] 图 21 是由变吸附系统组成的示例性烃处理装置的正视图的图解,14 个吸附床组合件布置在围绕中心阀和流分配组合件相等地间隔的两级 (level)7 个床中。

[0032] 图 22 是由变吸附系统组成的示例性烃处理装置的平面图的图解,14 个吸附床组合件布置在围绕中心阀和流分配组合件相等地间隔的两级 7 个床中。

[0033] 图 23 是由变吸附系统组成的另一示例性烃处理装置的三维图,7 个吸附床组合件布置在两排中。

[0034] 图 24A、24B 和 24C 分别是图 23 示例性烃处理装置的单个吸附床组合件的俯视图、侧视图和仰视图。

[0035] 图 25 是连接至图 23 示例性烃处理装置的滑座的单个吸附床支撑结构的三维图。

[0036] 图 26A、26B 和 26C 分别是具有互连管道和图 23 中示例性烃处理装置的床支撑结构的一对单个吸附床组合件的俯视图、侧视图和仰视图。

[0037] 图 27 是图 23 示例性烃处理装置的 7 个互连的吸附床的阀门和管道网络的三维图。

[0038] 发明详述

[0039] 本文详述和权利要求中的所有数值通过“约”或“大约”叙述的值改进,并且考虑

本领域普通技术人员预料到的实验误差和变化。进一步,除非另外指出,气体组成表示为摩尔百分数。

[0040] 除非另外说明,本文使用的所有技术和科技术语具有如本公开所属领域普通技术人员通常理解的意思。除非上下文清楚地另外指出,单数“一个(a、an)”和“所述”包括复数指代物。类似地,除非上下文清楚地另外指出,词汇“或”意欲包括“和”。术语“包括”意思是“包含”。本文提到的所有专利和出版物通过引用以它们的整体并入本文,除非另外指出。在术语或短语的含义冲突的情况下,采用本说明,包括术语的解释。方向术语,比如“上”、“下”、“顶”、“低”、“前”、“后”、“垂直”和“水平”本文用于表达和澄清各种要素之间的关系。应理解这类术语不代表绝对方位(例如,“垂直”组件通过旋转设备可变成水平)。本文引用的材料、方法和实例仅仅是说明性的而不意欲是限制性的。

[0041] 本发明涉及使用快速循环变吸附方法,比如快速循环变压吸附(RC-PSA),从气流,优选地天然气流,去除污染物。通过吸附材料、气体-固体接触器、系统构造和循环设计的审慎选择的组合,提供具有高产物回收率和/或高产物纯度的高压下分离。例如,包括吹扫和分段泄料的步骤的循环设计以及吸附材料中包含介孔填充剂显著提高产物(例如,甲烷)回收率。例如,当与从天然气流去除酸性气体(例如, CO_2 和 H_2S)的常规变压吸附技术比较时,本发明的某些实施方式的益处包括:较低的烃损失至酸性气体流、较低的总体功率消耗和较小的占地(footprint)和设备重量。在本文描述特征的其他组合中,提供RC-PSA系统,其从高压天然气产生高纯度产物流,同时回收超过99%的烃。例如,在RC-PSA系统的一种实施方式中,可从包含小于1摩尔% H_2S 的天然气进料流产生具有小于10ppm H_2S 的产物。

[0042] 在本技术领域的其他应用包括美国专利申请号61/447,806、61/447,812、61/447,824、61/447,848、61/447,869、61/447,835和61/447,877,其每一篇通过引用以它们整体并入本文。

[0043] 在高压下以高回收率从进料流比如甲烷流去除污染物的能力在天然气处理中是有益的。作为一个例子,气田包括甲烷并且也可包含显著水平的 H_2O 、 H_2S 、 CO_2 、 N_2 、硫醇和/或重烃,它们在气体可传输至市场之前必须以不同程度去除。天然气通常在高压(30-700巴绝对压力)下生产。优选地可在高压下操作分离系统以在传输至市场之前避免另外的压缩。即,处理可更加能源有效,因为其不包括另外的压缩。

[0044] 另外,在较高压力下处理提高了吸附剂的加工容量并且使设备的尺寸最小化。在天然气分离中,甲烷是有价值的组分并且在变吸附方法中用作轻组分。该轻组分回收率的小量增加可导致工艺经济的提高并且用于防止不必要的资源损失(例如,甲烷或其他目标产物的损失)。在污染物去除方法中,期望回收大于90%、优选大于95%的甲烷,大于97%的甲烷,或大于99%的甲烷。回收率定义为产物流中期望或目标气体的摩尔数除以进料流中相同的期望或目标气体的摩尔数的比。

[0045] 常规的PSA方法不能处理较高压力气体(大于约30bar-a(巴,绝对压力)),尽管仍提供高回收率的甲烷(例如,>90%、>95%或>97%)。典型地,在这些方法中通过两种机制甲烷与酸性气体一起损失。第一,在吸附步骤之后,来自进料流的甲烷残留在吸附剂小球和/或颗粒之间的空隙空间(例如,在接触器的孔中)。空隙容积在常规PSA方法中可相当明显——因为它们通常操作长的循环时间,大约数分钟或小时,并且因此吸附剂和设备体积

大。即使对于较小的常规快速循环 PSA 方法,空隙空间未被适当控制并且可仍占大部分的总体系统容积。第二,甲烷吸附在吸附材料上,因为常规 PSA 系统中采用具有相对低选择性的材料并且变化能力是这样:进入和离开吸附材料的 CO_2 与甲烷分子的有效比是约 5-10。通过这两种机制,在吸附步骤之后,大量的甲烷可残留在 PSA 系统中,并且在循环的再生步骤中与酸性气体一起损失。因为低的甲烷回收率,常规的 PSA 系统未广泛用于从天然气大规模去除酸性气体。

[0046] 除了高回收率,一些天然气处理应用需要在高压下生产高纯度产物流。为了产生可最终售卖给住宅和商业燃料市场的气体,污染物,比如 N_2 、Hg、硫醇和酸性气体(例如, CO_2 和 H_2S),必须被去除至可接受的水平。最常见地,由于健康和安全考虑,在提供用于售卖的产物中 H_2S 必须被去除至低水平,产物 H_2S 浓度小于 16ppm、小于 10ppm、小于 4ppm、或甚至小于 1ppm。对于管道销售,为符合可燃性和燃烧器要求,可优选地,产物中 N_2 和 CO_2 小于 5mol%、小于 2mol%,或优选小于 1.5mol%。进一步,当纯化的产物转化成液化天然气(LNG)时,可优选地, CO_2 小于 100ppm、小于 75ppm 或优选小于 50ppm,以防止低温换热器被固体 CO_2 结垢。产物纯度定义为产物流中期望气体的摩尔数除以产物流中气体总摩尔数的比。

[0047] 常规的 PSA 方法不能从高压进料流比如天然气中去除污染物比如 H_2S 下至百万分之一水平,同时实现高回收率。例如, Kikkinides 等能够模拟 PSA 方法,其纯化约 30bar-a 下包含 1000ppm H_2S 和 5% CO_2 的天然气并且生产包含 1ppm H_2S 和 3% CO_2 的产物流,同时实现超过 95% 的回收率。见 E. S. Kikkinides、V. I. Sikavitsas 和 R. T. Yang, "Natural Gas Desulfurization by Adsorption: Feasibility and Multiplicity of Cyclic Steady States", Ind. Eng. Chem. Res. 1995, 34(1), p. 255-262。需要在约 0.1bar-a 的压力下的真空再生,以在产物中获得低水平的 H_2S 。另一常规的 PSA 系统已经在商业上表明在设计用于从在小于约 8bar-a 的压力下的天然气去除氮的系统中将 CO_2 和 H_2S 去除至低水平。见 Guild Associates 的产品小册子, [http://www.Moleculargate.com/landfill-gas-purification/MolecularGate Introduction.pdf](http://www.Moleculargate.com/landfill-gas-purification/MolecularGate%20Introduction.pdf)。也需要真空再生,并且报告了 93% 的甲烷回收率。尽管这两个方法显示高回收率和高纯度,但是不能在较高压力下保持性能,如大部分大规模天然气处理设施要求的。当常规的方法用较高压力进料流操作时,产物回收率和产物纯度都下降。另外,这些常规的 PSA 方法不能操作快速循环,因此明显限制 PSA 系统的生产力,这产生更大和更昂贵的分离设备。许多因素限制了常规的 PSA 方法减少循环时间的能力,并且结果,限制了可实现的产物回收率和纯度。例如,快速循环方法中通过吸附床或接触器的原料气的高速度不利地影响常规 PSA 方法的性能,如上面 Kikkinides 等记载,其中当气体速度增加 25% 时,产物中的 H_2S 浓度增加一百倍。

[0048] 本发明能够使 PSA 方法用于高压进料流,比如天然气,其使用与下述相关的各种特征的组合提供高产物回收率和/或高产物纯度:A) 循环步骤(例如,吸附循环步骤、时机和压力水平);B) 吸附结构和材料;和 C) 吸附系统构造。本文描述的特征的独特组合产生 PSA 方法之前未实现的性能,并且结果,本发明可用于以大规模经济处理高压天然气。首先,循环步骤可包括上面作为特征 A 描述的吸附循环步骤、时机和压力水平的一个或多个。这些循环步骤可包括 A1) 快速循环时间;A2) 以排气吹扫(称为回收吹扫);A3) 以产物吹扫;A4) 真空再生;A5) 合适吹扫压力的选择;和 A6) 多个泄料步骤。通过以大约数秒循环时间操作 PSA 系统,而不是如常规 PSA 系统中的数分钟或小时,吸附剂的量和总体系统尺寸可明

显降低。即,快速循环 PSA 系统的重量、成本和占地明显小于常规的 PSA 方法。另外,RC-PSA 系统中吸附剂和容器的小容积能够进行提高回收率和 / 或产物纯度的各种吹扫。例如,来自一个吸附床的减压作用的一部分富含污染物的排气可用于吹扫另一吸附床,置换截留在吸附剂颗粒之间空隙空间中的甲烷或残留在吸附接触器的通道中的甲烷。该回收吹扫步骤期间置换的甲烷可被再循环和捕获,从而增加 RC-PSA 系统的甲烷回收率。对于较高的产物纯度,吸附床可使用一部分产物气吹扫,其将吸附床暴露于低分压污染物 (例如, H_2S) 和从吸附床提供 H_2S 的进一步解吸附。结果,可在随后的吸附步骤期间生产高纯度甲烷。

[0049] 可选地,可通过在再生步骤期间将装置暴露于真空降低吸附床中 H_2S 的分压,以进一步从吸附床解吸附 H_2S 。再一次,可在随后的吸附步骤中生产高纯度甲烷。对于吸附循环中任何类型的吹扫步骤,应选择压力水平以减少需要的气流体积以及任何压缩要求,同时保持吹扫步骤的期望结果。最后,可使用许多泄料步骤进行吸附床的减压以解吸附污染物,选择的压力水平对应于相关压缩设备的入口压力以减少需要的工段数量和相关的功率消耗。

[0050] 进一步,一旦步骤结束,循环中的各种步骤可涉及初始压力和终压力。例如,可以以进料压力提供进料流,而减压步骤可降低吸附床内的压力从减压初始压力至减压终压力。类似地,泄料步骤也可每个降低吸附床内的压力从泄料初始压力至泄料终压力。为了使吸附床再增压,再增压步骤可增加变吸附容器内的压力从再增压初始压力至再增压终压力。

[0051] 另外的特征可包括吸附结构和材料,其上面描述为特征 B。这些吸附结构和材料特征包括 B1) 吸附材料的选择;B2) 结构化吸附接触器;B3) 接触器中吸附材料的布置;和 B4) 介孔填充剂的使用以减少接触器中的大孔和介孔。吸附材料对待去除的一种或多种组分应具有比目标产物高的选择性。此外,快速循环过程能够实现动力学分离,其中通过使用对污染物相对于可以是甲烷的目标产物的扩散速度的差异增强选择性。结果,可实现高回收率,因为仅仅一小部分的目标产物 (例如,天然气进料流的甲烷) 被吸附并且与污染物 (例如,天然气进料流的酸性气体) 一起损失。对于 H_2S 去除,选择对 H_2S 选择性的材料以减少 CO_2 和甲烷二者的吸附。在 RC-PSA 方法中,吸附床中的气体速度也可相当高,这是由于高的体积流量和短的步骤持续时间。因此,具有与吸附材料顺排的多个基本上平行的通道的结构化吸附接触器用于使压降最小化。

[0052] 进一步,吸附接触器中吸附材料的布置也是有益的。例如,通过提供具有包含选择性去除 H_2S 的吸附材料的第一部分和包含选择性去除 CO_2 的吸附材料的第二部分的接触器 (例如,复合吸附床), H_2S 和 CO_2 二者可被去除至低水平。在复合吸附床的再生期间,从第二部分解吸附的 CO_2 流过第一部分并提供吹扫以从可包括基本上所有吸附的 H_2S 的吸附床第一部分去除 H_2S 。结果,在随后的吸附步骤中从 RC-PSA 系统可提供具有小于 4ppm 或小于 10ppm H_2S 和小于 1.5% CO_2 的甲烷产物。

[0053] 而且,结构化吸附接触器中吸附剂颗粒之间的空隙空间可使用各种类型的材料填充,所述材料允许扩散进入吸附剂颗粒并且从吸附剂颗粒扩散出来,但是基本上减小总体系统中空隙空间的体积。作为使用介孔填充剂的结果,在吸附步骤之后,较少的甲烷仍截留在接触器的吸附层中,并且因此较少的甲烷与酸性气体一起损失,产生更高的总体甲烷回收率。

[0054] 仍然更多另外的特征包括吸附系统构造特征,其上面描述为特征 C。这些特征包括下述的一个或多个:C1) 连续的 RC-PSA 布置和 C2) 每个均衡步骤的专用均衡罐。除了上面描述的某些特征或作为其的备选,多个 RC-PSA 系统可连续使用以增强回收率。第一 RC-PSA 系统处理进料流(例如,天然气)以产生高纯度产物,并且来自第一 RC-PSA 系统的排气被引导至第二 RC-PSA 系统以从酸性气体流去除产物,从而减少产物损失至酸性气体流并且提高总体产物回收率。进一步,另外的提高可包括 RC-PSA 系统中均衡罐的使用。例如,RC-PSA 系统中的每个吸附床可包括每个均衡步骤的均衡罐以便以更有效的方式控制方法的再生。即,均衡罐可用于减少与循环期间吸附床的减压和再增压相关的时间。结果,可减少循环时间,从而提高 RC-PSA 系统的生产力并且减小尺寸。

[0055] 上述特征可在不同的构造中结合以增强 RC-PSA 系统用于高压分离的性能。例如,通过下述特征的组合可实现高回收率的 PSA 系统,比如快速循环时间;以排气吹扫;吸附材料的选择;结构化吸附接触器;和介孔填充剂的使用以减少接触器中的大孔和介孔。可通过添加下述的特征选择进一步提高性能:合适吹扫压力的选择;多个泄料步骤和均衡罐。作为另一实例,可通过组合特征设计高纯度 PSA 系统,比如快速循环时间和以产物吹扫;真空再生;吸附材料的选择;结构化吸附接触器;和接触器中吸附材料的布置。可通过添加下述特征进一步提高性能:多个泄料步骤和均衡罐。作为另一实例,可通过组合特征实现高回收率和高纯度二者,比如快速循环时间;以排气吹扫;以产物吹扫;吸附材料的选择;结构化吸附接触器;接触器中吸附材料的布置;和介孔填充剂的使用以减少接触器中的大孔和介孔。可通过添加下述因素进一步提高性能:多个泄料步骤和/或连续的 RC-PSA 布置和/或用于每个均衡步骤的专用均衡罐。作为另一实例,可通过组合下述因素实现高回收率和高纯度二者:快速循环时间;以排气吹扫;真空再生;吸附材料的选择;结构化吸附接触器;接触器中吸附材料的布置;和介孔填充剂的使用以减少接触器中的大孔和介孔。可进一步通过添加因素提高性能,比如多个泄料步骤和/或连续的 RC-PSA 布置和/或用于每个均衡步骤的专用均衡罐。

[0056] 在附图和下列段落中提供具体特征的进一步细节。

[0057] 具体地,关于循环步骤特征的进一步细节提供在图 1-6 和相关的段落中。本发明的变吸附方法优选以如上称为特征 A1 的快速循环时间或模式进行。常规的变压吸附系统操作昂贵并且需要大的占地以能够从天然气流去除足够量的 CO_2 。而且,常规的变压吸附装置具有超过 1 分钟,通常超过 2-4 分钟的循环时间。相反,RC-PSA 系统的总循环时间通常小于 90 秒、优选小于 30 秒、小于 20 秒、更优选小于 15 秒,和甚至更优选小于 10 秒。RC-PSA 技术的一个优点是显著更有效使用吸附材料。实现相同的分离性能,RC-PSA 技术需要的吸附剂的量可仅仅是常规 PSA 技术需要的一部分。结果,RC-PSA 需要的占地、资本投资和活性吸附剂的量通常明显小于处理等量气体的常规 PSA 系统需要的。例如,3 秒吸附时间间隔循环的 RC-PSA 装置可仅仅使用 1 分钟吸附时间间隔循环的常规 PSA 所使用吸附剂的按重量计 5%。美国专利号 6,406,523;6,451,095;6,488,747;6,533,846 和 6,565,635 描述了 RC-PSA 技术的各个方面。

[0058] 与 RC-PSA 技术相关的较小的设备体积促进操作的灵活性,其可用于进一步增强该方法。例如,吹扫步骤可与 RC-PSA 系统一起使用以增强系统的性能。吹扫步骤可包括上面称为特征 A2 的使用废气,以增强 RC-PSA 系统的甲烷回收率。在称为回收吹扫的该步骤

中,具有低浓度产物气的气态流可用于在循环的吸附和均衡步骤之后吹扫吸附床。该富含污染物的吹扫流从流动通道和吸附剂颗粒之间的空隙空间和 / 或接触器结构中清扫甲烷,从而甲烷可被再循环或捕获和其他处理,从而减少产物气损失至排气流。该吹扫步骤显著增加产物气的回收率。

[0059] 进一步,上面称为特征 A5 的吹扫的压力也可被优化,从而压力足够低以降低吹扫进料的流速,以便有效清扫通道,但是足够高以防止污染物从吸附床解吸附进入吹扫流。回收吹扫的优选来源是从泄料步骤提取一部分排气,其然后压缩至吹扫步骤需要的压力。也可设想吹扫的备用来源,比如从其他处理装置可得的基本上不含甲烷的 N_2 或其他气体。示例性吹扫压力可包括 50bar a(巴,绝对压力)至 1bar a,其可取决于各种因素。

[0060] 可用于 RC-PSA 系统以提高产物纯度的另一类型的吹扫是产物吹扫,其上面称为特征 A3,其中基本上不含污染物(例如, CO_2 和 H_2S) 的清扫气用于在再生期间清扫吸附床。吸附床的流动通道中降低的污染物分压产生驱动力,其有助于污染物的解吸附,使得吸附材料被清扫至比用简单变压至大气压可能的更大程度。结果,在随后的吸附循环期间减少了污染物穿出进入产物流并且获得更高的产物纯度。这种气体(即,“清扫气”)的非限制例子包括甲烷和氮,其在该方法的至少一部分解吸附步骤中在与进料方向逆流的方向上保持流动通过平行通道。清扫气的优选来源是使用一部分产物流,其下降至适当的压力以用于吹扫。通常以最低的减压压力选择吹扫的压力,尽管可使用最低的减压压力和进料压力之间的任何压力水平。主要地,选择吹扫压力以降低吹扫需要的流速。

[0061] 提高来自 RC-PSA 系统的产物纯度的另一方法是使用真空再生(如上面称为特征 A4)。在一些实施方式中,在泄料步骤期间,吸附床可暴露于真空,压力大于或等于 0.1bar-a,大于或等于 0.25bar-a,或大于或等于 0.5bar-a,以进一步降低流动通道中的污染物分压。这产生增加的驱动力,其有助于使污染物解吸附,在泄料步骤结束时进一步降低吸附床中污染物的浓度。结果,在随后的吸附循环期间产生高纯度产物气。

[0062] 如果来自 RC-PSA 系统的污染物排气流在随后的使用或处置之前必须被压缩,那么可在再生期间优选使用多个泄料步骤,如特征 A6 中所述。在一种实施方式中,吸附床的减压在多个泄料步骤中进行,其中每个步骤使吸附床的压力从初始压力降低至终压力。选择泄料步骤的压力水平以减少排气流的压缩功率,同时仍减压至最小的系统压力,以允许最大的污染物解吸附。例如,具有 1bar-a 最小泄料压力的 RC-PSA 系统,终泄料压力可选择为约 1bar-a、3bar-a 和 9bar-a,因为典型的 CO_2 压缩机用约 3 的压力比操作。利用该构造,压缩泄料流的总体功率消耗远小于压缩来自 1bar-a 的全部流所需要的功率。在包括真空泄料步骤以获得高产物纯度的其他实施方式中,多个泄料步骤的使用减小了真空系统的尺寸,因为大部分的污染物在高于大气压(1bara)的压力下排出。例如,在具有 0.5bar-a 最小压力的 RC-PSA 系统中,大部分污染物通过泄料步骤在 1.5bar-a 和 4.5bar-a 排出,从而总体压缩功率被最小化并且用于 0.5bar-a 排气的真空系统的尺寸被最小化。

[0063] 作为吸附循环中泄料步骤的进一步提高,泄料步骤期间的减压可从吸附床的进料和产物两侧进行。当与仅从吸附床一端减压相比,这减少了泄料步骤需要的时间。结果,随着 RC-PSA 系统生产力提高,总体循环时间减少。可选地,对于固定的泄料时间,使用吸附床两端的减压允许达到更低的压力水平,这进一步清扫床并且在随后的吸附步骤中提供更高纯度产物。

[0064] 当吸附系统中使用复合吸附床时,从两端的减压也提高产物的回收率和纯度。在一个实例中,泄料步骤可从复合吸附床的进料和产物两侧进行,所述复合吸附床包含床的第一部分,其具有胺官能化的吸附材料用于 H_2S 去除,和床的第二部分,其具有 DDR 吸附床用于从天然气去除 CO_2 。在吸附步骤期间,可称为原料气的进料流的气体,首先接触胺官能化的吸附床并且发生 H_2S 的穿出,然后原料气接触 DDR 吸附床,其中发生 CO_2 的穿出。在泄料步骤期间,来自吸附床产物端的泄料流基本上不含 H_2S 并且可用于回收吹扫步骤,以提高期望产物的回收率,而不将 H_2S 再引入系统,其也实现在随后的吸附步骤期间产生基本上不含 H_2S 的甲烷。另外,因为吸附床的产物侧基本上不含 H_2S ,在随后的吸附步骤期间的产物流可基本上不含 H_2S 。来自吸附床进料端的泄料流包含大量的吸附的 H_2S 并且可形成排气。

[0065] 除了循环步骤特征,各种吸附结构和材料特征可用于增强该方法。例如,上面称为特征 B1 的 RC-PSA 系统适当的吸附材料的选择是获得具有高产物回收率、高产物纯度或二者的系统的主要考虑因素之一。为了获得从天然气流基本上完全去除污染物,比如酸性气体,选择对待去除的污染物选择性的但是对产物具有低容量的吸附材料。例如,吸附材料可对一种或多种酸性气体组分有选择性,但对甲烷和更重烃(例如,碳含量等于或大于约 2 的烃)具有低容量。

[0066] 用于去除酸性气体的优选吸附剂选自介孔或微孔材料,其有或没有与酸性气体化学反应的官能团。没有官能团的材料例子包括阳离子沸石和硅酸锡。与 H_2S 和 CO_2 化学反应的官能化的材料显示相对烃对 H_2S 和 CO_2 的明显增加的选择性。此外,这些材料不催化在酸性沸石中发生的与烃的非期望反应。所以,可优选官能化的介孔吸附剂,其中它们对烃的亲合力与未官能化的较小孔材料比如沸石相比进一步降低。可选地,通过使用小孔官能化吸附材料可动力学抑制重烃的吸附,其中与 H_2S 和 CO_2 相比重烃扩散缓慢。适合本文使用的官能团的非限制性例子包括伯、仲、叔和其他非给质子碱性基团,比如脒、胍和双胍。此外,这些材料可用两种或多种类型的官能团官能化。

[0067] 用于本文实施方式的优选的选择性吸附材料的其他非限制性例子包括微孔材料,比如沸石、 AlPO_4 、 SAPO 、MOF(有机金属骨架)、ZIF(沸石咪唑酯(zeolitic imidazolate)骨架,比如 ZIF-7、ZIF-9、ZIF-8、ZIF-11 等)和碳,以及介孔材料,比如胺官能化的 MCM 材料、SBA、KIT 材料。对于通常见于天然气流的酸性气体比如 H_2S 和 CO_2 ,也优选比如阳离子沸石、胺官能化的介孔材料、硅酸锡、碳的吸附剂。

[0068] 作为一个例子,对于从天然气去除 CO_2 ,某些实施方式可用特定类别的 8-环沸石材料配制吸附剂,其对 CO_2 具有超过甲烷的动力学选择性。该类别 8-环沸石材料的动力学选择性使得 CO_2 快速输送(扩散)进入沸石晶体,同时阻碍甲烷的传输,从而可能从 CO_2 和甲烷的混合物选择性分离 CO_2 。对于从天然气去除 CO_2 ,该具体类别的 8-环沸石材料的 Si/Al 比从约 2 至约 1000,优选从约 10 至约 500,和更优选从约 50 至约 300。应注意,如本文所使用,术语 Si/Al 定义为沸石结构的二氧化硅与氧化铝的摩尔比。适于本文使用的该优选类别的 8-环沸石允许 CO_2 以 CO_2 和甲烷的单组分扩散系数比(即, $D_{\text{CO}_2}/D_{\text{CH}_4}$) 大于 10、优选大于约 50 和更优选大于约 100 和甚至更优选大于 200 的方式通过 8-环窗口到达内部孔结构。优选的吸附材料是 Deca-Dodecasil3R(DDR),其是沸石。

[0069] 在平衡控制的变吸附方法中,大部分的选择性由吸附剂的平衡吸附性质赋予,并且吸附剂的微孔或空容积中轻产物(比如甲烷)的竞争性吸附等温线是不利的。在动力学

控制的变吸附方法中,大部分的选择性由吸附剂的扩散性质赋予,并且吸附剂的微孔和空容积中轻种类的传输扩散系数小于重种类(比如 CO_2 或 H_2S) 的。而且,在具有微孔吸附剂的动力学控制的变吸附方法中,扩散选择性可源于在吸附剂微孔中的扩散差异或源于组成吸附剂的晶体或颗粒中选择性扩散表面阻力。

[0070] 当使用动力学选择性吸附剂时,优选在基本上均匀尺寸的吸附剂颗粒外形成吸附层。在优选的实施方式中,颗粒具有如通过扫描电子显微镜测定的尺寸分布,从而特征性尺寸的标准偏差小于平均尺寸的 90%。在更优选的实施方式中,标准偏差可小于平均尺寸的 50%,和最优选小于平均尺寸的 25%。而且,当吸附剂是动力学选择性的时,特征性扩散时间常数可用于表征吸附剂的性能。为了本公开的目的,选择下列时间常数: $L^2/D(i)$ 的 $\tau(i)$, 以表征吸附剂的动力学行为,其中 L 是每个吸附剂颗粒或晶体的特征尺寸(米), $D(i)$ (m^2/s) 是每个分子种类(i) 在吸附剂中的扩散系数。优选地,目标气体(比如 CO_2) 的 τ 小于从其分离的进料流的主要组分 τ 的 $1/20$ 。更优选 τ 可小于从其分离的进料流的主要组分 τ 的 $1/50$ 。最优选地 τ 小于从其分离的进料流的主要组分 τ 的 $1/50$ 。当吸附剂具有动力学选择性时,也优选地,选择吸附剂颗粒的特征尺寸以使 τ 小于吸附步骤时间的 $1/4$ 并且大于吸附步骤时间的 $1/40000$ 。更优选 τ 小于吸附步骤时间的 $1/10$ 并且大于吸附步骤时间的 $1/4000$ 。

[0071] 另一吸附结构和材料特征可包括为结构化吸附接触器的吸附床,其上面称为特征 B2。结构化吸附接触器可用于提供高表面积用于在各种流的气体和吸附材料之间传质,同时减少流体阻力,以对于吸附循环的快速步骤期间遇到的高流速减少横跨吸附床的压降。数个非限制类型的吸附结构可用于本发明的实践,包括整块纤维、螺旋卷绕纤维和中空纤维。接触器的示例性实施方式提供在图 1 至 6 中。有利地,这些结构可直接由吸附剂、介孔填充剂和热质的混合基体构建,该热质使用结构材料比如陶瓷、玻璃或金属,其涂布有吸附剂和介孔填充剂的基体。对于一些某些应用可能不需要介孔填充剂和热质。通常通过经模具挤出材料以形成微通道制造整块结构,尽管其他方法比如蚀刻的金属板的扩散接合是可能的。构建方法可包括吸附剂、介孔填充剂和热质的混合基体的挤出,或结构材料比如陶瓷、金属或塑料的挤出、随后在整块微通道内侧洗涂吸附剂和介孔填充剂材料的混合基体。另外,整块结构可通过扩散接合金属板的堆叠构建,其中流动通道在接合之前已经被蚀刻并且接着用吸附剂和介孔填充剂的基体洗涂流动通道的内侧。

[0072] 在优选的实施方式中,将吸附剂并入平行通道接触器。“平行通道接触器”本文定义为吸附接触器的一种子集,其包括结构化(设计的)接触器,其中基本上平行流动通道被并入结构。美国专利申请号 2008/0282892 和 2008/0282886 详细描述了平行流动通道,二者通过引用并入本文。这些流动通道可通过各种方式形成,并且除了吸附材料,结构可包含组分比如载体材料、热沉材料和空隙减少组分。

[0073] 各种整块形状可直接通过挤出方法形成。圆柱形整块的例子示意性显示在本文图 1 中。圆柱形整块 1 包含多个平行流动通道 3,其沿着整块的整个长度。这些流动通道 3 可具有从约 5 至约 1,000 微米,优选从约 50 至约 250 微米的直径(通道空隙),只要给定接触器的所有通道具有基本上相同大小的通道空隙。通道可具有各种形状,包括,但不限于,圆形、正方形、三角形和六边形。通道之间的空间由吸附剂 5 占据。如图 1 中所显示,通道 3 占据约 25% 的整块体积并且吸附剂 5 占据约 75% 的整块体积。吸附剂 5 可占据从约 50%

至约 98% 的整块体积。吸附剂的有效厚度可从吸附剂 5 和通道结构占据的体积分数定义如下：

[0074]

$$\text{吸附剂的有效厚度} = \frac{1}{2} \text{通道直径} \frac{\text{吸附剂的体积分数}}{\text{通道的体积分数}}$$

[0075] 本文图 2 是沿着纵轴的横截面视图,其显示延伸通过整块长度的进料通道 3,流动通道的壁完全由吸附剂 5 加上粘合剂、介孔填充剂和热沉材料形成。

[0076] 放大吸附层 5 小横截面的示意图显示在本文图 3 中。吸附层 5 由微孔吸附剂或聚合颗粒 7 ;用作热沉的固体颗粒 (热质)9 ;封端剂 13 和敞开的介孔和大孔 11 构成。如显示,微孔吸附剂或聚合颗粒 7 占据约 60% 的吸附层体积和热质 9 的颗粒占据约 5% 的体积。对于该组成,空隙率 (流动通道) 是微孔吸附剂或聚合颗粒占据的体积的约 55%。微孔吸附剂 5 或聚合颗粒 7 的体积范围可从约 25% 的吸附层体积至约 98% 的吸附层体积。在实践中,用于吸附热能和限制温度升高的固体颗粒 9 的体积分数的范围从约 0% 至约 75%,优选约 5% 至约 75%,和更优选从约 10% 至约 60% 的吸附层体积。介孔非吸附填充剂或封端剂 13 填充颗粒之间留下的期望量的空间或空隙,从而吸附层 5 中敞开的介孔和大孔 11 的体积分数小于约按体积计 30%,或小于按体积计约 20%,或小于按体积计 10%。

[0077] 当整块接触器用于依靠动力学分离 (主要地扩散控制的) 的气体分离方法时,微孔吸附剂颗粒或聚合颗粒 7 为基本上相同的尺寸是有利的。对于动力学控制的方法,优选地单个微孔吸附剂颗粒或聚合颗粒 7 的体积的标准偏差小于平均颗粒体积的 100%。在更优选的实施方式中,单个微孔吸附剂颗粒或聚合颗粒 7 的体积的标准偏差小于平均颗粒体积的 50%,和甚至更优选地小于平均颗粒体积的 25%。沸石吸附剂的颗粒尺寸分布可通过用于合成颗粒的方法控制。也可能使用比如重力沉降柱的方法按照尺寸分离预先合成的微孔吸附剂颗粒。

[0078] 本文图 4 显示平行通道接触器横截面放大小面积的视图。该图显示吸附层 5 的吸附材料,其涂布吸附床结构 9 的内部以形成气体流动通道 3。吸附层 5 可包含或不包含介孔填充剂和其他材料。

[0079] 本文图 5 显示适于本发明使用的螺旋卷绕形式的吸附接触器。螺旋卷绕结构通常通过将单个平板旋转成组合件制造。优选地没有流动穿过板。可通过任何适当的方法建立螺旋卷绕板的层之间的间隔。可使用下列非限制性方法 :纵向间隔金属丝的使用 ;使板形成小凹陷或形成波纹 ;和将均匀大小的颗粒粘合至板。非限制构建方法包括螺旋卷绕由吸附剂、介孔填充剂和热质的混合基体制造的单个板 ;洗涂吸附剂和介孔填充剂的混合基体至薄的金属板,然后螺旋卷绕板 ;螺旋卷绕薄的金属板或网,然后洗涂吸附剂和介孔填充剂的混合基体至该螺旋卷绕组合件。

[0080] 本文图 6 显示由中空纤维组成的吸附接触器。可通过类似于壳管式换热器中的管束,使多个中空管成束制作中空纤维结构,以形成组合件。中空纤维可通过灌封材料,比如与中空纤维材料相容的环氧树脂,在每个末端封端。气流可在中空纤维的内侧或外侧,但是在每种情况下与组合件的纵轴平行。优选地没有气流通过中空纤维的壁。

[0081] 制作中空纤维吸附结构的一种优选方法是首先由吸附剂、介孔填充剂和热质的混合基体制作中空纤维,随后使中空纤维成束,然后用灌封材料填充围绕纤维外侧的空间,从

而气体可仅仅流过纤维的内侧。

[0082] 另一方法可首先由吸附剂、介孔填充剂和热质的混合基体制作中空纤维,然后使中空纤维成束和在灌封材料中封端纤维的两端,从而气体可在纤维的内侧和外侧二者上流动。

[0083] 制造中空纤维结构的又一方法是洗涂吸附剂和介孔填充剂的混合基体在由非限制性材料构建的小直径中空管的内侧上,所述非限制性材料选自金属(例如皮下注射针)、陶瓷、塑料等;然后用灌封材料填充围绕纤维外侧的空间,从而气体可仅在纤维的内侧流动。

[0084] 制造结构的仍另一方法是构建由选自金属、陶瓷、塑料等材料组成的小中空管的组合件,然后在灌封材料中或通过焊接封端,使两端封端,然后用吸附剂和介孔填充剂的混合基体洗涂管的内侧。

[0085] 进一步,另一方法是构建如之前方法所述的相同组合件,但是不同的是吸附剂和介孔填充剂的混合基体洗涂至中空纤维的内侧和外侧二者。

[0086] 这些结构化接触器可用于以各种方式形成 RC-PSA 系统的单个吸附床。在一种方法中,吸附床由加工成吸附床长度的单个结构化吸附接触器组成。在另一方法中,吸附床可由堆栈在一起以提供全长吸附床的结构化接触器的多个更短的段组成。在该方法中,可安装结构化接触器的段,在相邻的段之间有或没有空隙。提供相邻的段之间小的空隙,优选小于 $1000\ \mu\text{m}$,或优选小于 $500\ \mu\text{m}$,和甚至更优选小于 $200\ \mu\text{m}$,使得在段之间重新分配气体,其可减少结构化接触器的流动通道中分布不均的任何影响。

[0087] 对于使用多于一种吸附材料的实施方式,上面称为特征 B3 的结构化吸附床中不同吸附材料的布置可影响 RC-PSA 系统的性能。在这些实施方式中,复合吸附床可与两种或更多种吸附剂一起使用,其每种从进料流优先吸附不同的污染物。可以数种不同的方式构建复合吸附床,比如使用分段式结构化接触器,每段具有不同的吸附材料施加至它们。作为一个例子,对于从天然气去除 CO_2 和 H_2S ,可使用复合吸附床,其中床的第一段包含用于 H_2S 去除的 KIT-6 载体上的胺官能化吸附剂,构成吸附床的剩余段包含用于 CO_2 去除的 DDR 吸附剂。在该实施方式中,随着进料流经过第一段, H_2S 被从进料流去除,然后随着进料流穿过吸附床的剩余段, CO_2 从进料流去除。以该方式使用复合床的优势是从一个吸附床段解吸附的污染物可提供另一吸附床段的分压吹扫,以提高其他污染物从各自吸附床的去除。相对于之前的例子,在泄料步骤期间从包含 DDR 的床段解吸附的 CO_2 可以逆流方向流过包含胺官能化吸附剂的第一段以提供基本上不含 H_2S 的分压吹扫,以从复合吸附床的第一段解吸附 H_2S 。如此,复合床的第一段可清扫至低水平的 H_2S ,并且结果,在随后的吸附步骤期间可生产百万分之一水平 H_2S 的高纯度产物流。注意,如果 H_2S 在吸附步骤期间未允许穿出进入床的 DDR 段,复合床 H_2S 吸附段的这种有效吹扫可能更有效,从而床 DDR 段的 CO_2 基本上不含 H_2S 。

[0088] 也可通过使材料均匀分散遍布吸附床布置吸附床中的两种吸附材料,条件是一种吸附材料的量明显大于另一吸附材料的量。例如,对于如上述从天然气去除 H_2S 和 CO_2 ,要求 DDR 比胺官能化的材料多约 10 倍。在优选的实施方式中, H_2S 选择性吸附剂的量小于 CO_2 选择性吸附剂量的 5 倍。如果这些材料沿着吸附接触器均匀混合和分布,那么实现相同的结果,其中 CO_2 提供吸附床中分布的胺官能化材料的分压吹扫并且基本上清扫 H_2S ,以允许

在随后的吸附步骤生产高纯度甲烷。

[0089] 也可通过如上特征 B4 中描述的可用于减少吸附床中空隙空间的介孔填充剂的使用提高 RC-PSA 系统的产物回收率。结果,减少了空隙空间截留的产物气的量,所以在再生期间较少的产物气与污染物一起损失,从而提高产物气的回收率。介孔填充剂的使用描述在美国专利申请公开号 2008/0282892、2008/0282885 和 2008/028286 中,其每一篇通过引用以它们的整体并入本文。吸附通道壁中存在的不可清扫的空隙空间可由介孔和大孔占据的总体积限定。介孔由 IUPAC 定义为尺寸在 20 至 500 埃大小范围的孔。本文大孔定义为尺寸大于 500 埃且小于 1 微米的孔。因为流动通道的尺寸大于 1 微米,它们不认为是大孔体积的一部分。不可清扫的空隙空间在本文定义为吸附剂中直径在 20 埃和 10,000 埃 (1 微米) 之间的孔占据的敞开孔体积除以包括吸附结构中相关介孔和大孔的吸附材料占据的接触器的总体积。可通过填充颗粒之间的介孔以减少敞开体积同时允许快速气体传输遍布吸附层,减少下文统称为介孔的不可清扫的空隙空间。这种不可清扫的空隙空间的填充期望减少快速解吸附步骤期间损失的期望产物数量至可接受水平,以及允许解吸附之后高度的吸附床纯度。这种介孔填充可以各种方式实现。例如,聚合物填充剂可用于 H_2S 和 CO_2 的快速扩散,比如硅橡胶或具有固有孔隙率的聚合物。可选地,具有中孔隙性和 / 或微孔隙性的热解碳可用于填充空隙空间。仍另一方法通过用较小尺寸的惰性固体填充空隙空间,或通过用期望的气体快速扩散通过的可再补充液体 (比如水、溶剂或油) 填充空隙空间。优选地,吸附壁中的空隙空间减少至小于敞开孔体积的约 40 体积 % (vol. %)、优选至小于 30vol. %, 和更优选至小于 20vol. %, 和甚至更优选至小于 10vol. %, 最优选小于约 5vol. %。

[0090] 除了吸附结构和材料特征,可使用各种吸附系统构造特征,加上其他特征或作为方法的可选提高。一种这样的实施方式可包括 RC-PSA 装置的串联布置以提高 RC-PSA 系统的回收率,如上面称为特征 C1。作为一个例子,通过使来自第一 RC-PSA 装置的非产物流通到第二 RC-PSA 装置以从第一 RC-PSA 装置的非产物流移出产物,RC-PSA 装置的串联布置可用于增强目标气体或产物的回收率和纯度。作为一个例子,酸性气体可从天然气流去除,以在该系统的第一 RC-PSA 装置中产生高纯度甲烷流。来自第一 RC-PSA 装置的酸性气体可包含一部分甲烷,其可使用第二 RC-PSA 装置移出。来自第二 RC-PSA 装置的甲烷产物可再循环或在设施其他地方中使用,并且酸性气体可从第二 RC-PSA 装置排出或引导离开用于处置。通过使用第二 RC-PSA 装置捕获甲烷,即使对于高压天然气,总体 RC-PSA 系统实现了高产物回收率和高产物纯度。

[0091] 而且,作为另一特征,均衡容器或罐可用于增强任何 RC-PSA 系统的生产力,如上描述为特征 C2,并且减少需要的总体循环时间。如美国专利申请号 61/594,824 中描述,其通过引用并入本文,一个或多个独立的压力容器可提供给每个均衡步骤,用于 RC-PSA 系统中的每个吸附床。即,称为均衡容器或罐的专用压力容器直接与吸附床之一连接。减压步骤期间从吸附床回收的气体临时存储在均衡罐中并且然后在循环中以后使用,用于再增压同一吸附床。因为用专用均衡容器减小了管道和阀门的距离,吸附床和均衡罐之间均衡步骤的时间间隔通常小于两个吸附床之间均衡所需要的时间,因此可减少总循环时间。结果,降低了吸附床中使用的吸附材料的量并且可减少变吸附系统的总体尺寸和重量,同时可提高性能 (例如,较低的吹扫流速,较低的再循环压缩等)。进一步,减少了 RC-PSA 系统的管道和阀门的数量,因为对于均衡步骤不需要床和床的连接。

[0092] 上述特征可并入 PSA 系统以增强高压天然气处理的性能,以实现以高回收率、高纯度或高回收率和高纯度二者的分离。图 7 至 9 是示例性 PSA 系统的图,其图解本文描述的特征可如何组合用于分离。图 7 中,通过以快速循环(特征 A1)与回收吹扫(特征 A2)在适当的中等压力(特征 A5)下并且使用多个泄料步骤(特征 A6),操作 PSA 系统 700,提供高甲烷回收率。使用涂布对 CO_2 具有动力学选择性的沸石(特征 B1)的结构化接触器(特征 B2)并且通过介孔填充剂的使用(特征 B4)减少空隙空间。RC-PSA 系统 700 的示例性实施方式进一步描述在实施例 1 和 2 中,用于在 55 巴下处理具有 30% 酸性气体的天然气,以实现超过 97% 的甲烷回收率。

[0093] 在图 8 显示的另一实施方式中,在系统 800 中使用串联的两个 PSA 装置实现高甲烷回收率和高产物纯度二者。PSA 装置 801 和 821 使用本文描述的特征,包括快速循环(特征 A1)、回收吹扫(特征 A2)、产物吹扫(特征 A3)、吹扫压力的选择(特征 A5)、用于动力学分离 CO_2 和平衡吸附 H_2S 的单独材料(特征 B1)以两个分开的段(特征 B3)布置在接触器中并且并入介孔填充剂以减少空隙体积(特征 B4)和提高回收率的结构化吸附接触器(特征 B2)。通过使用两个串联的 PSA 装置(特征 C1)以使用第二 PSA 装置 821 捕获从第一 PSA 装置 801 损失进入酸性气体流的甲烷,提高甲烷回收率。PSA 系统也可使用均衡罐(特征 C2)以减少循环时间并且提高生产力。RC-PSA 系统 800 的性能和细节描述在实施例 3 和 4 中,用于处理具有 12% CO_2 和 0.01–0.1% H_2S 的天然气,产生具有小于 1.5% CO_2 和小于 4ppm H_2S 的甲烷,同时实现超过 99% 的回收率。

[0094] 在图 9 显示的仍另一实施方式中,在单个 PSA 装置 900 中实现高甲烷回收率和高产物纯度二者。该 PSA 装置以快速循环模式操作(特征 A1),在适当的中等压力(特征 A5)下回收吹扫(特征 A2),随后泄料至真空压力(特征 A4),以实现高产物纯度。使用结构化吸附接触器(特征 B2),用于动力学分离 CO_2 和平衡吸附 H_2S 的两种具体材料(特征 B1)以两个分开的段(特征 B3)布置在接触器中,并且并入介孔填充剂以减少空隙体积(特征 B4)和提高回收率。均衡罐(特征 C2)也可用于减少需要的循环时间,从而提高系统的生产力。RC-PSA 系统 900 的性能和细节描述在实施例 5 中,用于处理具有 12% CO_2 和 0.01–0.1% H_2S 的天然气,产生具有小于 1.5% CO_2 和小于 4ppm H_2S 的甲烷,同时实现超过 99% 的回收率。

[0095] 参考下列实施例可更好地理解本发明,提供所述实施例用于说明的目的并且不认为是限制本发明。

[0096] 实施例 1

[0097] 该实施例说明使用图 7 的 RC-PSA 系统 700 从天然气在高压下去除 CO_2 和 H_2S ,其中通过模拟预测 98% 的回收率。参考图 7 中简化的工艺流程图,RC-PSA 装置 701 与各种压缩机 710a–710e 一起使用以从进料流去除污染物。RC-PSA 装置 701 包括经阀门和管道连接的多个吸附床,如下面更详细描述。为了操作,进料流经导管 702 和 704 送至 RC-PSA 装置 701。进料流优选包括天然气,其可与来自与压缩机 710a 相关联的回收吹扫出口导管 703 的再循环流混合。由于横跨 RC-PSA 装置 701 内部的吸附床、阀门和管道的压降,富含甲烷的纯化产物流经导管 706 在稍微减压下离开 RC-PSA 装置 701。在该实施例中,通过导管 702 进入的原料气包含 30% 酸性气体($\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$)和 70% CH_4 。进料流和再循环流的压力是约 55bar a。通过导管 706 离开的产物流包含约 6% 的酸性气体和 94% 的 CH_4 ,并且压力为约 54bar a。

[0098] 回收吹扫流可经导管 708 到达 RC-PSA 装置 701。该吹扫流富含酸性气体(CO_2 和

/ 或 H_2S) 并且可由来自 RC-PSA 循环中下面更详细描述泄料步骤的流出物组成。回收吹扫流的目的是从吸附层中的吸附接触器通道和空隙空间清扫甲烷和其他烃。来自该吹扫的输出在压缩机 710a 中压缩并且经导管 703 再循环回到 RC-PSA 装置的进料。如此, 甲烷被捕获, 而不是与酸性气体一起损失, 并且因此提高 RC-PSA 系统的回收率。

[0099] 从 RC-PSA 装置 701 解吸附的酸性气体在 3 个不同的压力水平离开, 以使压缩酸性气体用于处置所需要的功率消耗最小化。最小的压力设置为约 1bar a, 以增加污染物的解吸附并且在随后的吸附步骤中提供提高的产物纯度。选择剩余两个泄料步骤的压力水平, 以使与酸压缩机的整合最优化并且减少功率消耗。典型的酸性气体压缩机在约 3 的压力比下操作, 并且因此泄料压力水平为 3bar a 和 9bar a。压力比是排放压力除以吸气压力。如图 7 中所显示, 在 1bar a 的低压力排气在压缩机 710b 中压缩并且结合在约 3bar a 的中等压力排气以在压缩机 710c 中压缩。来自压缩机 710c 的排放物结合在约 9bar a 下的高压排气并且在压缩机 710d 中压缩。压缩机 710d 的输出可在约 19bar a 下, 其可具有一部分作为吹扫流到达导管 708 并且到达压缩机 710e 以在进一步处理 (例如, 酸性气体注入处置井, 管道和 / 或类似处理) 之前进一步压缩。

[0100] 每个 RC-PSA 装置 701 由 14 个吸附床组成, 其每个由具有多个气体流动通道的结构化接触器组成。气体流动通道的水压直径范围从 20 至 1000 微米, 优选从 25 至 400 微米, 和甚至更优选从 40 至 125 微米。通过接触器的气体流动通道的总长度范围从 0.2 至 3 米, 优选从 0.5 至 1.5 米和最优选范围从 0.75 至 1.25 米。结构化接触器可沿着其长度分段, 从而每个段具有多个流动通道并且气体顺序地从一个段中的流动通道到达分开段的流动通道。沿着接触器的长度可有 1 至 10 个段。通过在吸附床入口侧的流动通道的气体的物理流速范围在 1 至 10 米 / 秒的范围, 优选在 2 至 5 米 / 秒的范围。通过流动通道气体的流体阻力造成吸附步骤期间小于 8bar a, 优选小于 4bar a 和更优选小于 2bar a 的压降, 如通过进料压力、进料速度、水压通道直径和总通道长度以及入口进料速度的组合计算的。

[0101] 结构化吸附接触器中气体流动通道由包含对 CO_2 和 H_2S 选择性的吸附材料的层组成, 其可在结构化接触器壁的至少一部分上或为其部分。层也可包含介孔填充剂材料, 其减少层中的空隙空间至小于按体积计 30%, 或更优选按体积计 20%, 或甚至更优选按体积计 10%, 或最优选小于按体积计 4%。层的平均厚度范围可从 25 至 450 微米, 优选地范围从 30 至 200 微米, 和最优选 50 至 125 微米。在优选的实施方式中, 吸附材料是沸石并且对 CO_2 的动力学选择性比大于 50, 优选大于 100 和甚至更优选大于 200。动力学选择性比是污染物比如 CO_2 的扩散速度除以产物比如甲烷的扩散速度。吸附步骤期间, 沿着通道长度的吸附剂中 CO_2 和 H_2S 的平均载荷的变化优选大于 0.2 毫摩尔每克 (毫摩尔 / 克), 更优选大于 0.5 毫摩尔 / 克, 和最优选大于 1 毫摩尔 / 克, 其中平均载荷表示为每克吸附剂吸附的污染物毫摩尔数。

[0102] 通过快速循环经过包括吸附的系列步骤然后是在随后的循环中吸附步骤之前使吸附床再生的多个步骤, 操作 RC-PSA 装置 701。通过每个吸附床持续进行相同系列的步骤并且每个床循环的时间选择可以与其他床同步, 以提供持续流动的进料流、产物和吹扫流。精确步骤和循环时机的选择取决于进料流的气体组成、产物规格、污染物布置和总体烃回收率。对于在该实施例中的 RC-PSA 装置 701, 需要 14 个吸附床以完成持续流动操作的循环。

[0103] 使用吸附床的压力与时间图解单个吸附床的循环步骤,其显示在图 10 中。记录为 FD(用于进料流)的吸附步骤期间,酸性气体吸附在吸附床中并且产生纯化的甲烷产物。在酸性气体显著穿出进入产物流之前,停止进料流流动,并且通过记录为 E1 和 E2 的两个均衡步骤使床减压。当吸附床载荷大于 50%,优选载荷大于 75%时发生酸性气体显著穿出进入产物流。每个步骤之后包括简单的停留(brief hold),其未显示。均衡步骤之后,进行记录为 P 的回收吹扫步骤,以回收残留在流动通道和吸附层中的空隙空间中的甲烷。接着,通过 3 个泄料步骤使吸附床减压,以使压力下降以从吸附床解吸附酸性气体,其记录为 BD。在解吸附酸性气体至可能的程度之后,通过记录为 R1 和 R2 的 2 个再增压步骤和记录为 FR 的进料再增压步骤使吸附床再增压。两个再增压步骤 R1 和 R2 的气体来源来自同时进行减压步骤 E1 和 E2 的另一吸附床。进料再增压步骤的气体获得自经图 7 的导管 704 进入 RC-PSA 装置的进料流。

[0104] 14 个吸附床中每个的时机是同步的,从而进料、产物和吹扫流是持续的。所有 14 个吸附床的循环计划显示在图 11a 和 11b 中。图 11a 和 11b 中的参考字符与图 10 中指示的那些相同,增加了停留步骤,记录为 H。图 11a 和 11b 中,显示两组吸附床 1101 和 1102,第一组 1101 中标记为 1 至 7 的吸附床在顺序图的顶部和第二组 1102 中标记为 8 至 14 的吸附床在顺序图的底部。图 11a 是图 11b 中继续的一部分顺序,如参考字符 A 指示。在稳定状态操作期间,2 个吸附床经历吸附步骤,其中酸性气体从进料流去除,产生纯化的甲烷产物。每个吸附床循环的时机被分段,从而实现持续的进料和产物流。例如,在床 1 停止吸附步骤之后图 11a 中的床 2 立即开始吸附步骤(记录为 FD),等等。以类似的方式,为吹扫步骤提供连续流和为酸性气体压缩机提供泄料流。吸附床之间循环的时机也是同步的,从而一个床的第一均衡步骤 E1 与另一床的再增压步骤 R1 一致,以便减压步骤期间回收的气体用于使另一床再增压。例如,图 11a 中的吸附床 7 经历均衡步骤 E1,同时吸附床 2 经历再增压步骤 R1。

[0105] 下面进一步描述循环中每个步骤的压力水平、流动方向和持续时间。在下列循环描述中,术语顺流表示气体从床的进料侧流至产物侧和逆流表示以相反的方向流动。下列是一个优选的循环,其中:

[0106] FD:从第一吸附床在 55bar a 下 CO₂的吸附和纯化甲烷的产生(顺流流动);

[0107] E1:使第一吸附床从约 55bar a 减压至约 35.5bar a,输送气体至另一吸附床以从约 19bar a 增压至约 35.5bar a(顺流流动);

[0108] E2:使第一吸附床从约 35.5bar a 减压至约 19bar a,输送气体至另一吸附床以从约 1.2bar a 增压至约 19bar a(顺流流动);

[0109] P:用 9bar a 下的来自步骤 BD1 中压缩至吹扫压力的一部分气体在约 19bar a 下吹扫第一吸附床。在吹扫步骤期间从吸附床置换的气体被压缩至 55bar a 并且再循环至进料导管(顺流流动);

[0110] BD1:使第一吸附床从约 19bar a 泄料或减压至约 9bar a。将解吸附的气体排出至酸性气体压缩机的第三段(逆流流动);

[0111] BD2:使第一吸附床从约 9bar a 泄料或减压至约 3bar a。将解吸附的气体排出至酸性气体压缩机的第二段(逆流流动);

[0112] BD3:使第一吸附床从约 3bar a 泄料或减压至约 1.2bar a。将解吸附的气体排出

至酸性气体压缩机的第一段（逆流流动）；

[0113] R2：使用从经历步骤 E2 步骤的仍另一吸附床回收的气体使第一吸附床从约 1.2bar a 再增压至约 19bar a（逆流流动）；

[0114] R1：使用从经历步骤 E12 的仍另一吸附床回收的气体使第一吸附床从约 19bar a 再增压至约 35.5bar a（逆流流动）；和

[0115] FR：用来自进料导管的气体使第一吸附床从约 35.5bar a 再增压至约 55bar a（顺流流动）。

[0116] 循环中每个步骤的持续时间如下：

[0117] FD：吸附 1.5 秒；

[0118] H1：停留 0.25 秒；

[0119] E1：减压 0.75 秒；

[0120] E2：减压 0.75 秒；

[0121] P：吹扫 0.75 秒；

[0122] H2：停留 0.25 秒；

[0123] BD1：泄料 0.75 秒；

[0124] BD2：泄料 1.25 秒；

[0125] BD3：泄料 2.0 秒；

[0126] H3：停留 0.25 秒；

[0127] R2：再增压 0.75 秒；

[0128] R1：再增压 0.75 秒；和

[0129] FR：再增压 0.50 秒。

[0130] 需要总共 10.5 秒完成上面讨论的循环步骤。在该实施例中，吸附步骤持续时间通过 CO₂ 和甲烷的扩散速度设定，其中短长度的吸附步骤允许在较慢扩散的甲烷可基本上扩散进入吸附材料之前，较快扩散的 CO₂ 分子达到吸附材料中的平衡吸附容量。优选在吸附步骤之后尽可能快地降低吸附床中的压力，以减少甲烷的任何进一步扩散进入吸附剂颗粒，从而减少甲烷损失。进一步，再生步骤的总时间优选地尽可能短，以使吸附床的生产力最大化。所有均衡步骤的总时间间隔小于吸附步骤的 10 倍，优选小于 5 倍。最优选地，所有均衡步骤的总时间小于吸附步骤的时间。也优选地，所有再增压步骤的总时间小于吸附步骤的 10 倍，优选小于 5 倍。最优选地所有再增压步骤的总时间小于吸附步骤的时间。

[0131] 通过使用上面讨论的参数模拟循环，预测该实施例中描述的 RC-PSA 系统的所得性能。具有 14 个吸附床的单个 RC-PSA 装置可处理具有 30% 酸性气体和 70% 甲烷的 150MSCFD 原料气，以产生 108MSCFD 的具有约 5.4% 酸性气体和剩余甲烷的产物气。该 RC-PSA 系统中实现约 98% 的甲烷回收率。也生产具有约 94% 酸性气体的排气流用于处置。常规的 PSA 系统在这些条件下用该组成未提供在该处理天然气的 RC-PSA 系统中显示的高回收率。而且，与常规的分离技术相比，该系统减少了重烃的损失。

[0132] 实施例 2

[0133] 该实施例描述了实施例 1 中 RC-PSA 系统的改进的循环。在该实施例中，图 7 中的 RC-PSA 系统 700 用于处理如实施例 1 中描述的相同原料气。每个吸附床的构造与实施例 1 相同，包括流动通道尺寸、吸附床长度、吸附材料、介孔填充剂等。但是，吸附床的数量已经

从 14 个增加至 16 个,以适应改进的循环,其使用 3 个均衡步骤代替实施例 1 中的 2 个均衡步骤。

[0134] 该实施例的 16 个吸附床的循环计划显示在图 12a 和 12b 中。具体步骤的符号与实施例 1 中描述的图 10 和 11 中的相同。在图 12a 和 12b 中,显示两组吸附床,第一组中标记 1 至 8 的吸附床在顺序图的顶部和第二组中标记 9 至 16 的吸附床在顺序图的底部。图 12a 是一部分顺序,其在图 12b 中继续,如参考字符 B 指示。如在实施例 1 中,为进料、产物、吹扫和泄料流提供连续流动。而且,每个吸附床的循环时机是同步的,从而可如实施例 1 进行床与床的均衡。

[0135] 利用循环中的 3 个均衡步骤,单个吸附床可比用仅仅 2 个均衡步骤实现的减压至更低的压力吹扫。例如,实施例 1 中的吹扫步骤在 2 个均衡步骤之后在 19bar a 下进行,而该实施例的吹扫步骤在 3 个均衡步骤之后在 12.5bar a 下进行。结果,因为需要相同的速度,吹扫步骤需要的总流速更低,但是由于更低的压力需要更低的质量流量。更低的压力和更低的流速减小了用于吹扫流的相关压缩机的尺寸和功率消耗。

[0136] 循环中每个步骤的压力和流动方向如下:

[0137] FD:从第一吸附床在 55bar a 下 CO₂的吸附和纯化甲烷的产生(顺流流动);

[0138] E1:使第一吸附床从约 55bar a 减压至约 39bar a,输送气体至另一吸附床以从约 26bar a 增压至约 39bar a(顺流流动);

[0139] E2:使第一吸附床从约 39bar a 减压至约 26bar a,输送气体至另一吸附床以从约 12.5bar a 增压至约 26bar a(顺流流动);

[0140] E3:使第一吸附床从约 26bar a 减压至约 12.5bar a,输送气体至另一吸附床以从约 1bar a 增压至约 12.5bar a(顺流流动);

[0141] P:用 9bar a 下的来自步骤 BD1 的压缩至吹扫压力的一部分气体在约 12.5bar a 下吹扫第一吸附床。将吹扫步骤期间从吸附床置换的气体压缩至 55bar a 并且再循环至进料导管(顺流流动);

[0142] BD1:使第一吸附床从约 12.5bar a 泄料或减压至约 9bar a。将解吸附的气体排出至酸性气体压缩机的第三段(逆流流动);

[0143] BD2:使第一吸附床从约 9bar a 泄料或减压至约 3bar a。将解吸附的气体排出至酸性气体压缩机的第二段(逆流流动);

[0144] BD3:使第一吸附床从约 3bar a 泄料或减压至约 1bar a。将解吸附的气体排出至酸性气体压缩机的第一段(逆流流动);

[0145] R3:使用从经历步骤 E3 步骤的仍另一吸附床回收的气体使第一吸附床从约 1bar a 再增压至约 12.5bar a(逆流流动);

[0146] R2:使用从经历步骤 E2 的仍另一吸附床回收的气体使第一吸附床从约 12.5bar a 再增压至约 26bar a(逆流流动);

[0147] R1:使用从经历步骤 E1 的仍另一吸附床回收的气体使第一吸附床从约 26bar a 再增压至约 39bar a(逆流流动);和

[0148] FR:用来自进料导管的气体使第一吸附床从约 39bar a 再增压至约 55bar a(顺流流动)。

[0149] 循环中每个步骤的持续时间如下:

[0150] FD :吸附 1.5 秒 ;
[0151] H1 :停留 0.25 秒 ;
[0152] E1 :减压 0.5 秒 ;
[0153] H2 :停留 0.25 秒 ;
[0154] E2 :减压 0.5 秒 ;
[0155] H3 :停留 0.25 秒 ;
[0156] E3 :减压 0.5 秒 ;
[0157] P :吹扫 0.75 秒 ;
[0158] H4 :停留 0.25 秒 ;
[0159] B1 :泄料 0.75 秒 ;
[0160] B2 :泄料 1.5 秒 ;
[0161] B3 :泄料 2.0 秒 ;
[0162] H5 :停留 0.25 秒 ;
[0163] R2 :再增压 0.5 秒 ;
[0164] H6 :停留 0.25 秒 ;
[0165] R1 :再增压 0.5 秒 ;
[0166] H7 :停留 0.25 秒 ;
[0167] R3 :再增压 0.5 秒 ;和
[0168] FR :再增压 0.75 秒。

[0169] 附加的均衡和再增压步骤连同相关的停留步骤使总循环时间增加至 12 秒。基于吸附材料的动力学,吸附步骤持续时间仍与实施例 1 相同。由于附加的均衡和再增压步骤,该循环的再生步骤需要稍长的持续时间。如同实施例 1,优选地所有均衡步骤的总时间间隔小于吸附步骤的 10 倍,优选小于 5 倍。最优选地所有均衡步骤的总时间小于吸附步骤的时间。也优选地所有再增压步骤的总时间小于吸附步骤时间的 10 倍,优选小于 5 倍。最优选地所有再增压步骤的总时间小于吸附步骤的时间。

[0170] 尽管该实施例的吸附床的数量从 14 个增加至 16 个,单个 RC-PSA 装置的能力从实施例 1 的 150MSCFD 按比例增加至该实施例的约 170MSCFD。对于该实施例,生产了具有约 5.4% 酸性气体的约 120MSCFD 的纯化的甲烷产物,并且甲烷回收率提高至约 98.6%。该实施例中,使用 3 个均衡步骤的好处在吹扫流速方面是明显的,其从实施例 1 的 20.6MSCFD 下降至该实施例中的 14.3MSCFD。吹扫下降的流速连同降低的压力使得相关压缩设备的功率消耗和尺寸明显减小。

[0171] 实施例 3

[0172] 该实施例说明在高压下使用图 8 的 RC-PSA 系统 800 从天然气去除 CO_2 和 H_2S , 其中预测超过 99% 的甲烷回收率并且生产具有小于 1.5% CO_2 和小于 4ppm H_2S 的高纯度产物流。参考图 8 中简化的工艺流程图,2 个 RC-PSA 装置 801 和 821 与各种压缩机 808 和 814 一起使用以从进料流去除污染物。在该实施例中,2 个 RC-PSA 系统串联布置,其中第一 RC-PSA 装置 801 生产需要纯度的产物气并且第二 RC-PSA 装置 821 从 801 的泄料流回收甲烷,以提高系统 800 的总体产物回收率。两个 RC-PSA 装置 801 和 821 的每一个包括经阀门和管道连接的一个或多个吸附床。

[0173] 包含 CO_2 和 H_2S 的天然气进料流经导管 802 进入第一 RC-PSA 装置 801 并且由于横跨 RC-PSA 装置 801 内部的吸附床、阀门和管道的压降,富含甲烷的纯化产物流经导管 803 在稍微减压下离开。从进料流去除的酸性气体在低压下解吸附并且废气经导管 807 离开装置。为了在 RC-PSA 装置 801 中提供高产物纯度,经导管 804 去除一部分产物流并且降低压力以用作吸附床 801 中的产物吹扫。产物流中的低分压的酸性气体形成帮助酸性气体从吸附床解吸附的驱动力,以在随后的吸附步骤期间提高产物纯度。来自产物吹扫步骤的输出经导管 806 离开并且结合导管 807 中的排气,用于在第二 RC-PSA 装置 821 中处理。在该实施例中,通过导管 802 进入的原料气包含 12% CO_2 和 100ppm H_2S 并且在 44bar a 的压力下。经导管 803 离开的产物气包含 1.3% CO_2 和约 4ppm H_2S 。导管 806 和 807 中的酸性气体在约 1.4bar a 的压力下。

[0174] 为提高 RC-PSA 系统 800 的产物回收率,在第二 RC-PSA 装置 821 中去除第一 RC-PSA 装置 801 的排气流中包含的甲烷和其他烃。从第一 RC-PSA 装置 801 排出的酸性气体和甲烷在压缩机 808 中压缩之后经导管 809 进入第二 RC-PSA 装置 821。在 RC-PSA 装置 821 中吸附来自进料流的酸性气体并且由于横跨 RC-PSA 装置 821 内部的吸附床、阀门和管道的压降,富含甲烷的产物流经导管 810 离开,具有稍低压力。在低压下经导管 811 排出酸性气体。经导管 812 去除一部分酸性气体并且在压缩机 814 中压缩,以用作经导管 815 进入 RC-PSA 装置 821 的回收吹扫。该流富含酸性气体,并且用于从吸附层中的流动通道和空隙空间清扫甲烷,以增强系统的回收率。来自该吹扫步骤的输出经导管 816 离开 RC-PSA 装置 821 并且结合来自导管 810 的产物,并且导管 817 中的组合流包含回收的烃,以用作设施中的燃料气体或其他目的。经导管 813 通过通风或压缩和再注入处理剩余的酸性气体。在该实施例中,进入第二 RC-PSA 装置 821 的进料流具有 45bar a 的压力并且包含约 65% 的酸性气体和 35% 的甲烷。产物气包含约 92% 的甲烷和 8% 的酸性气体。酸性气体排气在约 1.4bar a 的压力下离开装置,并且在约 11bar a 下进行回收吹扫步骤。

[0175] 每个 RC-PSA 装置 801 由 10 个吸附床组成,其每个由具有多个气体流动通道的结构化接触器组成。在该实施例中,气体流动通道基本上是正方形的,如图 13a 中所显示,高度 1301 为 225 μm 和宽度为 225 μm 。气体流动通道的总长度为 1.1m,并且每个吸附床的总直径是 1.2m。结构化接触器可沿着其长度分段,从而每个段具有多个流动通道并且气体顺序从一个段中的流动通道到达分开段的流动通道。沿着接触器的长度可有 1 至 10 个段。在吸附步骤期间,沿着吸附床长度的总压降是约 1 巴。

[0176] 结构化吸附接触器中的气体流动通道由下述层组成,所述层包含可在至少一部分结构化接触器壁的部分上的吸附材料。层也可包含介孔填充剂材料,其减少层中的空隙空间至小于约 20%。层的平均厚度是 150 μm ——图 13a 中的尺寸 1302。在该实施例中,复合床中使用 2 种不同的吸附材料,以实现几乎全部去除 H_2S ,产生高纯度甲烷产物。在吸附床的包括 0.10m 长度的第一段中,使用选择性吸附 H_2S 的胺官能化的吸附剂。在吸附床的包括 1m 长度的剩余段中,使用沸石比如 DDR,以吸附 CO_2 。图 13b 是复合床 1310 的示意图,其显示具有官能化的吸附剂的第一段 1311 和具有 DDR 的第二段 1312。入口和出口导管分别示意性显示在 1314 和 1316。

[0177] 第二 RC-PSA 装置 821 由 10 个吸附床组成,其除了 0.7m 的总直径外与上述吸附床相同。所有其他尺寸和材料与 801 中的吸附床相同。

[0178] 但是,在可选的实施方式中,吸附材料可混合在一起或可为相同容器中的 2 个分开吸附床的形式。

[0179] 通过快速连续循环中的一系列步骤实现污染物的吸附和随后的吸附床再生。精确步骤和循环时机的选择取决于数个因素:包括进料组成、产物规格、污染物布置和总体烃回收率。对于第一 RC-PSA 装置 801,使用图 14a 中显示的吸附床的压力与时间的图说明单个吸附床的循环步骤。除了吸附步骤 (FD),5 个均衡步骤 (E1-E5) 之后是单个泄料步骤 (B)、产物吹扫步骤 (P) 以及 5 个再增压步骤 (R1-R5) 连同进料再增压步骤 (FR)。如下详细描述图 14a 中的单个循环步骤:

[0180] FD:吸附步骤,在 44bar a 下进料天然气并且在第一吸附床中生产纯化甲烷(顺流流动);

[0181] E1:使第一吸附床从 44bar a 至减压至约 35.9bar a,输送气体至另一吸附床以使其从约 28.7bar a 增压至约 35.9bar a(顺流流动);

[0182] E2:使第一吸附床从约 35.9bar a 减压至约 28.7bar a,输送气体至另一吸附床以使其从约 22bar a 增压至约 28.7bar a(顺流流动);

[0183] E3:使第一吸附床从约 28.7bar a 减压至约 22bar a,输送气体至另一吸附床以使其从约 15.24bar a 增压至约 22bar a(顺流流动);

[0184] E4:使第一吸附床从约 22bar a 减压至约 15.24bar a,输送气体至另一吸附床以使其从约 8.05bar a 增压至约 15.24bar a(顺流流动);

[0185] E5:使第一吸附床从约 15.24bar a 减压至约 8.05bar a,输送气体至另一吸附床以从约 1.4bar a 增压至约 8.05bar a(顺流流动);

[0186] BD1:使第一吸附床从约 8.05bar a 泄料或减压至约 1.4bar a。排出的气体输送至压缩机,比如图 9 中的压缩机 908,其进料至第二 RC-PSA 装置(逆流流动);

[0187] P:用在 2.5bar a 下的产物气在约 1.4bar a 下吹扫第一吸附床。来自吹扫的输出结合来自泄料步骤的废气并且压缩至 45bar a,以进料至第二 RC-PSA 装置;

[0188] R5:用来自仍另一吸附床 E5 步骤的气体使第一吸附床从约 1.4bara 再增压至约 8.1bar a(逆流流动);

[0189] R4:用来自仍另一吸附床 E4 步骤的气体使第一吸附床从约 8.1bara 再增压至约 15.2bar a(逆流流动);

[0190] R3:用来自仍另一吸附床 E3 步骤的气体使第一吸附床从约 15.2bar a 再增压至约 22bar a(逆流流动);

[0191] R2:用来自仍另一吸附床 E2 步骤的气体使第一吸附床从约 22bara 再增压至约 28.7bar a(逆流流动);

[0192] R1:用来自仍另一吸附床 E1 步骤的气体使第一吸附床从约 28.7bar a 再增压至约 35.9bar a(逆流流动);和

[0193] FR:用原料气使第一吸附床从约 35.9bar a 再增压至约 44bar(顺流流动)。

[0194] 第一 RC-PSA 装置 801 循环的典型计划如下:

[0195] FD:吸附 3 秒;

[0196] H1:停留 0.25 秒;

[0197] E1:减压 0.5 秒;

[0198] H2 :停留 0.25 秒 ;
[0199] E2 :减压 0.5 秒 ;
[0200] H3 :停留 0.25 秒 ;
[0201] E3 :减压 0.5 秒 ;
[0202] H4 :停留 0.25 秒 ;
[0203] E4 :减压 0.5 秒 ;
[0204] H5 :停留 0.25 秒 ;
[0205] E5 :减压 0.5 秒 ;
[0206] H6 :停留 0.25 秒 ;
[0207] BD1 :泄料 1.25 秒 ;
[0208] H7 :停留 0.25 秒 ;
[0209] P :吹扫 2 秒 ;
[0210] H8 :停留 0.25 秒 ;
[0211] R5 :再增压 0.5 秒 ;
[0212] H9 :停留 0.25 秒 ;
[0213] R4 :再增压 0.5 秒 ;
[0214] H10 :停留 0.25 秒 ;
[0215] R3 :再增压 0.5 秒 ;
[0216] H11 :停留 0.25 秒 ;
[0217] R2 :再增压 0.5 秒 ;
[0218] H12 :停留 0.25 秒 ;
[0219] R1 :再增压 0.5 秒 ;
[0220] H13 :停留 0.25 秒 ;和
[0221] FR :再增压 0.5 秒。

[0222] 第一 RC-PSA 装置 801 上述步骤的总循环时间是 15 秒。与之前实施例的 1.5 秒相比,该实施例中第一 RC-PSA 装置 801 的吸附持续时间已经延长至 3 秒,因为该实施例中假定更大的吸附剂晶体大小。结果,甲烷和 CO₂ 扩散进入沸石晶体更慢并且在 3 秒内仍实现对 CO₂ 比对甲烷的高动力学选择性。

[0223] 对于第二 RC-PSA 装置 821,使用不同的循环,如图 14b 中显示,其是循环中一个吸附床的压力对时间关系图。在该循环中,吸附步骤 (FD) 之后是 2 个均衡步骤 (E1-E2)、回收吹扫步骤 (P)、单个泄料步骤 (B)、2 个减压步骤 (R1-R2) 和进料减压步骤 (FR)。下面描述循环步骤的进一步细节和图 14b :

[0224] FD :吸附步骤,进料来自第一 RC-PSA 系统的压缩废气 (顺流流动) 以产生富含甲烷的流 ;

[0225] E1 :使第一吸附床从 45bar a 减压至约 26.1bar a,输送气体至另一吸附床以使其从约 12.7bar a 增压至约 26.1bar a (顺流流动) ;

[0226] E2 :使第一吸附床从约 26.1bar a 减压至约 12.7bar a,输送气体至另一吸附床以使其从约 1.4bar a 增压至约 12.7bar a (顺流流动) ;

[0227] P :用 1.4bar a 下的来自另一吸附床步骤 BD1 的压缩至 12.7bar a 的气体在约

11.7bar a 下吹扫第一吸附床；

[0228] BD1:使第一吸附床从约 11.7bar a 泄料或减压至约 1.4bar a(逆流流动)。解吸附的气体被引导至用于处置的装置(例如,放空或压缩用于注入)；

[0229] R2:用来自仍另一吸附床 E2 步骤的气体使第一吸附床从约 1.4bara 再增压至约 12.7bar a(逆流流动)；

[0230] R1:用来自仍另一吸附床 E1 步骤的气体使第一吸附床从约 12.7bar a 再增压至约 26.1bar a(逆流流动)；和

[0231] FR:用原料气使第一吸附床从约 26.1bar a 再增压至约 45bar a(顺流流动)。

[0232] 第二 RC-PSA 装置 821 循环的典型计划如下：

[0233] FD:吸附 1.5 秒；

[0234] H1:停留 0.25 秒；

[0235] E1:减压 0.5 秒；

[0236] H2:停留 0.25 秒；

[0237] E2:减压 0.5 秒；

[0238] H3:停留 0.25 秒；

[0239] P:吹扫 0.5 秒；

[0240] H4:停留 0.25 秒；

[0241] BD1:泄料 1.25 秒；

[0242] H5:停留 0.25 秒；

[0243] R2:再增压 0.5 秒；

[0244] H6:停留 0.25 秒；

[0245] R1:再增压 0.5 秒；

[0246] H7:停留 0.25 秒；和

[0247] FR:再增压 0.5 秒。

[0248] 第二 RC-PSA 装置 821 的上述步骤的总循环时间是 7.5 秒。该装置的吸附持续时间是 1.5 秒,如之前实施例。

[0249] 对于 RC-PSA 装置 801 和 821 二者,每个吸附床的时机是同步的,从而进料、产物、泄料和吹扫流是持续的。第一 RC-PSA 装置 801 中所有 10 个吸附床的循环计划显示在图 15a 和 15b 中。具体步骤的符号与图 14a 中相同,增加了停留步骤,记录为 H。图 15a 和 15b 中,显示两组吸附床,第一组中标记 1 至 5 的吸附床在顺序图的顶部和第二组中标记 6 至 10 的吸附床在顺序图的底部。图 15a 是顺序的一部分,其在图 15b 中继续,如参考字符 C 指示。在任何给定时间,2 个吸附床进行吸附步骤,其中酸性气体从进料流中去除,以产生纯化的甲烷产物。每个吸附床的循环时机是分段的,从而实现持续的进料和产物流。例如,图 15a 中的床 2 在床 1 停止吸附步骤等之后立即开始吸附步骤(记录为 FD),等等。以类似的方式,为吹扫步骤提供连续的流和为酸性气体压缩机提供泄料流。吸附床之间的循环时机也是同步的,从而一个床的第一均衡步骤 E1 与另一床的再增压步骤 R1 一致,从而减压步骤期间回收的气体用于再增压另一床。例如,图 15a 中吸附床 7 经历均衡步骤 E1,同时吸附床 2 进行再增压步骤 R1。

[0250] 第二 RC-PSA 装置 821 的循环计划显示在图 16 中,并且具有如图 15a 和 15b 中上

述的相同特征：包括持续进料、产物、泄料和吹扫流。步骤的符号与图 14b 描述的相同，图 16 中增加了停留步骤，记录为 H。

[0251] 使用上面讨论的参数通过模拟循环，预测该实施例描述的 RC-PSA 系统的性能。结果总结在下面表 1 中。该实施方式中描述的特征比如连续的 PSA 构造、介孔填充剂和回收吹扫的组合产生 99.4% 的高产物回收率。此外，部分由于特征比如具有选择性 H_2S 吸附剂和动力学选择性 CO_2 吸附剂的复合床和包括产物吹扫步骤的组合，产生具有小于 1.5% CO_2 和 4ppm H_2S 的高纯度产物。

[0252] 表 1

[0253]

	第一 RCPSA	第二 RCPSA
售卖气体纯度	98.3	
售卖气体中的 CO_2 (%)	1.3	
售卖气体中的 H_2S (ppm)	3.6	
售卖气体回收率(%)	99.4	
台架气流速度(MSCFD)	70.1	
床数	10	10
循环时间(s)	15	7.5

[0254] 应注意，从该 RC-PSA 系统所得纯度是意料不到的，因为在该方法中以两种非常不同的程度去除 CO_2 和 H_2S 。 CO_2 从 12% 去除至 1.5%，其是减少 8 倍。 H_2S 从 100ppm 去除至 4ppm，其是减少 25 倍。通过使用复合床连同适当选择循环步骤和流动方向实现了该结果。来自原料气的 H_2S 在复合床的第一段中被吸附，而 CO_2 在第一段的吸附可忽略不计，但是在复合床的第二段强力吸附。在解吸附步骤期间，来自第二段的 CO_2 以逆流方向流过复合床的第一段。因为在从第二段解吸附的 CO_2 中基本上没有 H_2S ，该气体流提供第一段的分压吹扫，在吸附床的第一段产生非常少量的 H_2S ，其使得在随后的吸附步骤中生产基本上不含 H_2S 的高纯度产物气。如果 H_2S 选择性吸附剂与 CO_2 吸附剂沿着床的整个长度均匀分散，也可实现该结果。

[0255] 实施例 4

[0256] 该实施例描述实施例 3 中相同的 RC-PSA 系统，具有两个改进：1) 使用均衡容器代替床与床的均衡，和 2) 使用更大直径的吸附床。作为这些改进的结果，提高了 RC-PSA 系统的生产力和性能。

[0257] 均衡容器的使用减少了每个均衡步骤需要的时间，从而减少了总的循环时间。为系统中每个吸附床的 5 个均衡步骤的每一个提供一个独立的压力容器。这些均衡容器直接与一个或多个吸附床连接。减压步骤期间从吸附床回收的气体临时存储在均衡罐中，然后稍后用于相同吸附床的再增压的循环。因为利用专用均衡容器减小了管道和阀门的距离，吸附床和均衡罐之间均衡步骤的时间间隔通常比两个吸附床之间的均衡需要的时间更短，并因此可减少总循环时间，这提高生产力。也减少 RC-PSA 系统的尺寸和重量。

[0258] 该实施例中的吸附床与实施例 3 中描述的那些相同,包括吸附床和气体流动通道的尺寸、吸附材料和复合床。唯一的不同是第二 RC-PSA 装置 821 中的吸附床的直径增加至 1.16m。

[0259] 使用如实施例 3 中每个 RC-PSA 装置的相同的系列循环步骤。但是,由于均衡容器的使用而更短的循环时间涉及每个 RC-PSA 装置的不同数量的吸附床。第一 RC-PSA 装置 801 需要 16 个吸附床,而第二 RC-PSA 装置 821 需要 5 个吸附床。第一 RC-PSA 装置 801 的循环计划显示在图 17 中,和第二 RC-PSA 装置 821 的循环计划显示在图 18 中。如在之前的实施例中,提供持续的进料和产物流。但是,放松了吸附床之间的同步要求,因为由于均衡容器的使用排除了吸附容器之间的气体传输。因此,第一 RC-PSA 装置可对于床以 4 个罐操作,每个罐执行如图 17 中所显示的相同的循环计划。

[0260] 第一 RC-PSA 装置 801 的循环步骤时间间隔显示在下面表 2 中:

[0261] 表 2

步骤	dt	t	继续	继续			
H	0.1	0.1	1	H	0.1	8.38	21
E1	0.25	0.35	2	B	1.25	3.1	12
H	0.1	0.45	3	H	0.1	3.2	13
E2	0.25	0.7	4	P	2	6.2	14
H	0.1	0.8	5	H	0.1	6.3	15
E3	0.25	1.05	6	R5	0.25	5.85	16
H	0.1	1.15	7	H	0.1	6.85	17
E4	0.25	1.4	8	R4	0.25	6.8	18
H	0.1	1.5	9	H	0.1	8	19
E5	0.25	1.75	10	R3	0.25	8.25	20
					</		

[0263] 第一 RC-PSA 装置 801 的总循环时间是 10.3 秒。第二 RC-PSA 装置 821 的总循环时间是 6.7 秒,如下面表 3 循环步骤的时间间隔所显示:

[0264] 表 3

步骤	dt	t	
H	0.1	0.1	1
E1	0.25	0.35	2
H	0.1	0.45	3
E2	0.25	0.7	4
H	0.1	0.8	5
P	0.25	1.3	12
H	0.1	1.4	13
B	1.25	2.65	14
H	0.1	2.75	15
R2	0.25	3	22
H	0.1	3.1	23
R1	0.25	3.35	24
H	0.1	3.45	25
FR	0.25	3.7	26
FD	3.00	6.7	27
总计	6.7		

[0266] 使用上面讨论的参数通过模拟循环,预测该实施例描述的 RC-PSA 系统的性能。结果总结在下面表 4 中。该实施方式中描述的特征,比如串联 PSA 构造、介孔填充剂和回收吹扫的组合,产生 99.4% 的高产物回收率。此外,部分由于特征,比如具有选择性 H_2S 吸附剂和动力学选择性 CO_2 吸附剂的复合床以及包括产物吹扫步骤的组合,产生了小于 1.5% 的 CO_2 和 4ppm 的 H_2S 的高纯度产物。

[0267] 该实施例中 RC-PSA 系统的所得性能总结在下面表 4 中。如在之前的实施例中,实现了超过 99% 的甲烷回收率,同时产生具有 1.5% 的 CO_2 和约 1ppm H_2S 的高纯度产物气。该实施例 RC-PSA 系统的能力是 170MSCFD,其大于实施例 3 中类似系统的 2 倍。该实施例提高的生产力是由于均衡罐的使用。对于大规模气体处理设施,该实施例的提高可导致酸性气体去除设备的成本和尺寸的显著减少。

[0268] 表 4

[0269]

	第一 RCPSA	第二 RCPSA
售卖气体纯度	98.3	
售卖气体中的 CO_2 (%)	1.5	
售卖气体中的 H_2S (ppm)	1.1	
售卖气体回收率(%)	99.3	
台架气流速度(MSCFD)	170.1	
床数	16	5
循环时间(s)	10.3	6.7

[0270] 实施例 5

[0271] 实施例 3 和 4 中描述的天然气进料流可用使用本发明描述的不同特征组合的 RC-PSA 系统处理。一种可能的实施方式描述在该实施例中,其中单个 RC-PSA 装置用于产生具有小于 1.5% 的 CO_2 和小于 4ppm H_2S 的高纯度甲烷,同时实现高甲烷回收率。使用真空再生组合其他特征,比如回收吹扫、复合床、介孔填充剂和双吸附材料,实现高产物纯度和高甲烷回收率。图 9 是 RC-PSA 系统 900 的简化的工艺流程图,其中 RC-PSA 装置 910 与各种导管 901-905 和相关联的压缩机 906a-906b 流体连通。系统 900 是互连的以控制流体流过系统以进行下述的各种循环步骤。

[0272] 在该实施例中,经导管 903 提供进料流至 RC-PSA 系统 910,所述进料流包含来自导管 901 的天然气,其可与来自导管 902 的再循环流结合。由于横跨 RC-PSA 系统 910 内部的吸附床、阀门和管道的压降,富含甲烷的纯化产物流经导管 904 在稍微减压下离开 RC-PSA 系统 910。入口导管 901 中的原料气包含 12% 的 CO_2 和 100ppm H_2S 并且压力为约 85 巴。导管 904 中的产物流在 RC-PSA 装置 910 中被纯化至 1.5% 的 CO_2 和小于 1ppm H_2S 。酸性气体从吸附床解吸附并且经连接压缩机 906a 的导管离开 RC-PSA 装置 910,所述压缩机 906a 在约 0.5bar a 的压缩机吸力下提供真空压力。酸性气体在 906a 中压缩至约 20bar a,并且经导管 905 去除一部分流,以用于 RC-PSA 系统 910 中的回收吹扫。该流富含酸性气体并且用

于从吸附床吸附层的流动通道和空隙空间清扫甲烷,从而增加 RC-PSA 系统的产物回收率。收集该吹扫的输出物并且在压缩机 906b 中压缩。吹扫输出流富含甲烷并且可用于各种目的,比如燃料气体。在该实施例中,至少一部分可经导管 902 再循环回到 RC-PSA 装置 910 的入口并且剩余部分用于设施的其他地方。不用于回收吹扫的酸性气流部分被进一步压缩并且通过再注入或其他方法输送以便处置。

[0273] RC-PSA 装置 910 由 12 个吸附床组成,其每个由具有多个气体流动通道的结构化接触器组成。在该实施例中,气体流动通道是正方形的,如图 13a 中所显示,高度 1301 为 $225\ \mu\text{m}$ 和宽度为 $225\ \mu\text{m}$ 。气体流动通道的总长度是 1.1m,和每个吸附床的总直径是 1.2m。结构化接触器可沿着其长度分段,从而每个段具有多个流动通道并且气体顺序地从一个段的流动通道达到分开段的流动通道。沿着接触器的长度可有 1 至 10 个段。吸附步骤期间,沿着吸附床长度的总压降约 1 巴。

[0274] 结构化吸附接触器中的气体流动通道由包含吸附材料的层形成,所述吸附材料可以是在至少一部分结构化接触器壁的部分上。层也可包含使层中的空隙空间减少至小于约 20% 的介孔填充剂材料。层的平均厚度是 $150\ \mu\text{m}$ ——图 13a 中的尺寸 1302。在该实施例中,在复合床中使用两种不同的吸附材料,以实现几乎全部去除 H_2S ,产生高纯度甲烷产物。在吸附床的包括 0.10m 长度的第一段中,使用选择性吸附 H_2S 的胺官能化的吸附剂。在吸附床的包括 1m 长度的剩余段,使用沸石比如 DDR 以吸附 CO_2 。图 13b 是复合床 1310 的示意图,其显示具有官能化的吸附剂的第一段 1311 和具有 DDR 的第二段 1312。入口和出口导管分别示意性显示在 1314 和 1316。

[0275] 通过快速持续循环中的系列步骤实现污染物的吸附和随后吸附床的再生。精确步骤和循环时机的选择取决于数个因素,包括进料组成、产物规格、污染物布置和总体烃回收率。对于 RC-PSA 装置 910,使用图 19 显示的吸附床压力对时间的图说明单个吸附床的循环步骤。除了吸附步骤 (FD),5 个均衡步骤 (E1-E5) 之后是回收吹扫步骤 (P)、单个泄料步骤 (B)、5 个再增压步骤 (R1-R5) 和进料减压步骤 (FR)。如下详细描述图 19 中的单个循环步骤:

[0276] FD:从天然气在 85bar a 下吸附酸性气体和从吸附床产生纯化甲烷(顺流流动);

[0277] E1:使吸附床从 85bar a 减压至约 73bar a,输送气体至均衡罐 M1;

[0278] E2:使吸附床从约 73bar a 减压至 59bar a,输送气体至均衡罐 M2;

[0279] E3:使吸附床从约 59bar a 减压至约 45bar a,输送气体至均衡罐 M3;

[0280] E4:使吸附床从约 45bar a 减压至约 36bar a,输送气体至均衡罐 M4;

[0281] E5:使吸附床从约 36bar a 减压至约 20bar a,输送气体至均衡罐 M5;

[0282] P:用 1.4bar a 下的来自步骤 BD1 的压缩至 21bar a 的气体在约 20bar a 下吹扫吸附床。收集该步骤中从吸附床置换的气体并且压缩,用于各种应用,包括燃料气体或再循环至 RC-PSA 装置的进料;

[0283] BD1:使吸附床从约 20bar a 泄料或再减压至约 0.5bar a。将排出的气体送至压缩机的第一段。在压缩至约 21bar a 之后,一部分流用于所需吹扫;

[0284] R5:用来自 M5 的气体使第一吸附床从约 0.5bar a 再增压至约 20bar a;

[0285] R4:用来自 M4 的气体使第一吸附床从约 20bar a 再增压至约 36bar a;

[0286] R3:用来自 M3 的气体使第一吸附床从约 36bar a 再增压至约 45bar a;

[0287] R2 :用来自 M2 的气体使第一吸附床从约 45bar a 再增压至约 59bar a ;
[0288] R1 :用来自 M1 的气体使第一吸附床从约 59bar a 再增压至约 73bar a ;和
[0289] FR :用原料气使第一吸附床从约 73bar a 再增压至约 85bar a。

[0290] 该实施例中循环的典型计划如下：

[0291] FD :吸附 3 秒；
[0292] H1 :停留 0.1 秒；
[0293] E1 :减压 0.2 秒；
[0294] H2 :停留 0.1 秒；
[0295] E2 :减压 0.2 秒；
[0296] H3 :停留 0.1 秒；
[0297] E3 :减压 0.2 秒；
[0298] H4 :停留 0.1 秒；
[0299] E4 :减压 0.2 秒；
[0300] H5 :停留 0.1 秒；
[0301] E5 :减压 0.2 秒；
[0302] H6 :停留 0.1 秒；
[0303] P :吹扫 1.3 秒；
[0304] H7 :停留 0.1 秒；
[0305] BD1 :泄料 1.2 秒；
[0306] H8 :停留 0.1 秒；
[0307] R5 :再增压 0.2 秒；
[0308] H9 :停留 0.1 秒；
[0309] R4 :再增压 0.2 秒；
[0310] H10 :停留 0.1 秒；
[0311] R3 :再增压 0.2 秒；
[0312] H11 :停留 0.1 秒；
[0313] R2 :再增压 0.2 秒；
[0314] H12 :停留 0.1 秒；
[0315] R1 :再增压 0.2 秒；
[0316] H13 :停留 0.1 秒；和
[0317] FR :再增压 0.2 秒。

[0318] 上述步骤的总循环时间是 9 秒。使用均衡容器，与之前的实施例相比，均衡步骤的持续时间减少并且因此减少总循环时间。结果，增加了吸附床的生产力，因为更大部分的总循环时间用在吸附上。因此对于持续进料和产物流需要更少的吸附床。在该实施例中，对于连续流仅仅需要 3 个吸附床，因为每个床 1/3 的时间在吸附。整个的 RC-PSA 装置 910 可操作四组 3 个床，用显示在图 20 中的相同循环计划操作。步骤的考虑与图 19 描述的相同，增加在图 16 中记录为 H 的停留步骤。利用该构造，在任何给定时间 4 个吸附床处在吸附步骤。因为使用均衡容器，每个吸附床独立操作并且不同吸附床的循环时机是不同步的，以允许吸附床之间均衡。吸附床的同步仅仅对于提供持续进料和产物流是必须的。

[0319] 使用上面讨论的参数通过模拟循环,预测该实施例中描述的 RC-PSA 系统的性能。结果显示在下面表 5 中。该实施方式中特征的组合产生具有 1.5% 的 CO_2 和小于 1ppm H_2S 的高纯度产物流,同时实现超过 99% 的高产物回收率。通过组合真空再生与其他特征,比如回收吹扫、介孔填充剂和均衡容器,该实施例中描述的 RC-PSA 系统实现了与实施例 3 和 4 中描述的 RC-PSA 系统相似的纯度和回收率,但是生产力提高至 193MSCFD 并且吸附床的数量明显减少。结果,酸性气体去除设备的成本和尺寸明显小于具有相同产物纯度的常规 PSA 或其他技术。

[0320] 表 5

[0321]

	真空 RCPSA
售卖气体纯度(%)	98.4
售卖气体中的 CO_2 (%)	1.5
售卖气体中的 H_2S (ppm)	0.3
售卖气体回收率(%)	99.6

[0322]

台架气流速度(MSCFD)	192.8
床数	12
循环时间(s)	9.0

[0323] 该实施例中的数个特征实现了 RC-PSA 系统的非显而易见的结果。如之前所述,在该方法中去除 CO_2 和 H_2S 至非常不同的程度。 CO_2 从 12% 去除至 1.5%,其减少 8 倍。 H_2S 从 100ppm 去除至 1ppm,其减少 100 倍。通过使用复合床连同适当选择循环步骤和流动方向,实现该结果。来自原料气的 H_2S 在复合床的第一段吸附,而 CO_2 在第一段的吸附几乎忽略不计,但是在复合床的第二段强力吸附。在解吸附步骤期间,来自第二段的 CO_2 以逆流方向流过复合床的第一段。因为在从第二段解吸附的 CO_2 中基本上没有 H_2S ,该气体流提供第一段的分压吹扫,在吸附床的第一段产生非常少量的 H_2S ,其使得在随后的吸附步骤中产生基本上不含 H_2S 的高纯度产物气。在包含 CO_2 和 H_2S 选择性吸附剂的混合物的复合床中可获得相同的作用。但是与以去除 H_2S 至相同程度的分段式复合床相比,需要更大的 H_2S 与 CO_2 选择性吸附剂的比。对于实施例 5,分段式复合床的 H_2S 与 CO_2 选择性吸附剂的比是 1:9,具有混合在一起的 H_2S 和 CO_2 选择性吸附剂以减少产物中的 H_2S 至 1ppm 的该比例是 2:8。来自原料气的 H_2S 基本上被复合床进料端附近的 H_2S 选择性吸附剂吸附。来自原料气的 CO_2 基本上被 CO_2 选择性吸附剂吸附并且复合床中 CO_2 前沿移动超过 H_2S 前沿。解吸附步骤期间, CO_2 以逆流方向解吸附并且提供分压吹扫用于吸附床进料端附近的 H_2S 解吸附。

[0324] 而且,泄料可从复合吸附床的进料侧和产物侧两侧进行,以减少泄料时间并且提高产物回收率和纯度。

[0325] 可设想 RC-PSA 系统的进一步优化以提高性能。例如,可通过增加均衡容器的体积或增加均衡步骤的数量降低回收吹扫压力。在从吸附床进行任何显著量的污染物解吸附之

前,吹扫压力可尽可能降低至最小的水平。降低吹扫流的压力减小了需要的流速,因为在吹扫步骤中必须清扫固定的体积,并且更低的压力导致更低的质量流量。更低的压力和更低的质量流量的组合可导致相关压缩设备的成本、尺寸和功率消耗的显著降低。

[0326] 另一种优化是使用多个泄料步骤,选择压力水平以使总体酸性气体压缩功率消耗最小化。如实施例 1 和 2 中描述,每个泄料步骤的绝对压力为 3 的比例,以对应酸性气体压缩机的操作压力比。具有真空再生的多个泄料步骤的使用尤其有用,因为其减少真空压缩机台的尺寸。在该实施例中,仅仅一部分酸性气体可在 0.5bar a 下排出并且剩余部分可在 1.5bar a 和 4.5bar a 下排出。减少了酸性气体压缩的相关功率消耗并且也显著降低了真空压缩机和相关管道的尺寸。

[0327] 实施例 3 至 5 可用于更宽范围的条件,以高产物回收率产生高纯度气体。

[0328] 在一种或多种实施方式中,如果污染物超过污染阈值,系统可用于从进料流去除酸性气体(CO_2 和 H_2S)的一种或多种组分。例如,对于进料流,比如天然气,在大于 350psig(2413kPag)的压力下,进料流可包含高于污染阈值的污染物。污染物的例子可包括范围为 1 至 80 摩尔 % 的 CO_2 ,和小于 1 摩尔 % 的 H_2S ,优选小于 1 摩尔 %,优选小于 0.5 摩尔 % 的 H_2S 和甚至更优选小于 0.075 摩尔 % 的 H_2S 。产生了高纯度产物气,其包含小于 4 摩尔 % 的 CO_2 和小于 10ppm 的 H_2S ,优选小于 4ppm 的 H_2S ,甚至更优选小于 1ppm 的 H_2S 。在分离期间获得大于 90%、优选大于 95% 和甚至更优选大于 97% 的高甲烷回收率。

[0329] 在一种或多种实施方式中,系统可用于在较高压力下从进料流去除酸性气体(CO_2 和 H_2S)的一种或多种组分。例如,进料压力可为大于 350psig(2413kPag),大于 500psig(3447kPag),或大于 600psig 的压力。进料压力的其他例子可包括大于 20bar-a,大于 30bar-a,或大于 40bar-a 的压力。

[0330] 示例性烃处理装置显示在图 21 和 22 中。图 21 是变吸附系统 2100 的俯视图,而图 22 是变吸附系统 2200 的局部侧视图,为了简化省略了某些吸附床组合件。该装置是小型变吸附系统 2100,具有 14 个吸附床组合件。14 个吸附床组合件堆叠成两个层,顶吸附床组合件 2101-2107 图解在图 21 中。回转阀组合件 2108 同心坐落在具有回转阀的圆柱形壳体中,其与要求的(enjoined)吸附床组合件等距布置。圆柱形壳体进一步用作支撑多个这种以多层水平布置的吸附床组合件、导管和阀门的装置。经位于容器头上的中心回转阀和一个或多个往复式阀二者,气态流被传输通过给定的吸附床。气态流通过固定的导管在往复式阀或回转阀的任一个的端口之间具有双向移动。通过预定的吸附循环限制和指导随后气态流的传输持续时间。

[0331] 图 21 和 22 中显示的装置的另一特征涉及调整往复式阀的启动机构以在回转阀本身的数个预定物理区域处打开或关闭的方法。在本实施方式中,为吸附循环提供在各阀门的打开和关闭端口之间重复精确可操作的调整的可靠和可重复的手段。该实施方式使用指定为发送区域的移动磁铁,其与指定为接收区域的固定磁体对齐。磁体之间产生的通量信号启动给定往复式阀的指定机械化驱动器指定的持续时间。产生和读取磁通量信号变化的技术在科学上公知是霍尔效应。图 21 和 22 中显示的烃处理装置可在许多不同的构造中实施。

[0332] 一种可能的可选实施方式显示在图 23、24A、24B、24C、25、26A、26B 和 26C 中。在该实施方式中,14 个单个吸附床组合件可布置在两个台架中,每个台架包含两排布置的 7 个

单个吸附床组合件。一个示例性台架显示在图 23 中。多个往复（或提升）阀布置在每个容器的顶部和底部并且经吸附床组合件上方和下方的管道和集管连接。

[0333] 单个吸附床组合件显示在图 24A-24C 中。如在图 24B 的侧视图中所显示，各进料管道可使气态进料流到达吸附床组合件 2402 并且产物流可经底部管道移出。如图 24A 的俯视图所显示，通过容器顶部的管道和阀门，原料气进入和废气离开。如图 24C 仰视图所显示，通过容器底部的阀门和管道系统之一，产物流离开吸附容器。其他均衡和吹扫阀门和管道也包括在图 24A-24C 中。

[0334] 每个吸附床组合件可首先配备必要的往复式阀并且接着放置在图 25 中显示的安装在台架 (skid) 2510 上的床支撑结构 2501-2507 中。一旦 7 个吸附床组合件设置在它们各自的支撑结构 2501-2507 中，床组合件可经管道和集管互连。床支撑结构 2501-2507 可配置为允许移动，以允许与床组合件相关联的管道系统热膨胀或收缩。尽管单个床支撑结构 2501-2507 被固定至滑座 2510，但是在其他图中记载的吸附床组合件可放入床支撑结构 2501-2507 而不用刚性附连或牢固固定。因此，整个吸附床组合件可在床支撑结构内自由移动，以适应管道的热膨胀或收缩并且使对管道和阀门的应力最小化。

[0335] 图 26A-26C 提供两个床组合件的不同视图。例如，两个互连的床的俯视图显示在图 26A 中，两个互连的床组合件的仰视图显示在图 26C 中，支撑结构中的互连床组合件的侧视图显示在图 26B 中。

[0336] 连接的完整台架的管道、阀门和集管显示在图 27 中而没有吸附床组合件或支撑结构，以图解说明管道网络。在该实施方式中顶部管道和集管 2701 相对于底部管道和集管 2702 显示。管道可设计为自支撑，或可提供另外的结构以支撑台架内的管道网络。

[0337] 概念

[0338] 上面提供的方法可用于变吸附分离技术。非限制性变吸附方法包括变压吸附 (PSA)、真空变压吸附 (VPSA)、变温吸附 (TSA)、变分压吸附 (PPSA)、快速循环变压吸附 (RCPSA)、快速循环变热吸附 (RCTSA)、快速循环变分压吸附 (RCPPSA)，以及这些方法的组合，比如变压 / 变温吸附。

[0339] PSA 方法依赖于气体处于压力下时气体更容易被吸附在吸附材料的孔结构或空容积中的现象，即气体压力越高，吸附的容易吸附的气体量越大。当降低压力时，吸附的组分被释放，或解吸附。

[0340] PSA 方法可用于分离气体混合物的气体，因为不同的气体倾向于以不同程度填充吸附剂的微孔。如果气体混合物，比如天然气，在压力下通过包含相比于甲烷而更选择二氧化碳的聚合或微孔吸附剂的容器时，至少一部分二氧化碳可被吸附剂选择性吸附，并且离开容器的气体可富含甲烷。当吸附剂到达其吸附二氧化碳的容量极限时，可通过减压使其再生，从而释放吸附的二氧化碳。然后吸附剂典型地被吹扫和再增压，并且准备用于另一吸附循环。

[0341] TSA 方法依赖于气体在较低温度下比在较高温度下更容易吸附至吸附材料的孔结构或空容积的现象，即当吸附的温度增加时，吸附的气体被释放或解吸附。通过周期性地改变吸附床的温度，当与对气体混合物的一个或多个组分具有选择性的吸附剂一起使用时，TSA 方法可用于分离混合物中的气体。

[0342] 如上所述，吸附动力学分离方法、装置和系统可用于烃的开发和生产，比如气和油

的处理。特别地,提供的方法、装置和系统可用于快速的、大规模的、有效的从气体混合物分离各种目标气体。

[0343] 提供的方法、装置和系统可通过去除污染物和重烃,即至少具有两个碳原子的烃,用于制备天然气产物。提供的方法、装置和系统可用于制备公用工程中使用的气态进料流,包括分离应用,比如露点控制、脱硫/去毒、腐蚀保护/控制、脱水、热值、调整和纯化。使用一种或多种分离应用的公用工程例子包括燃料气体、密封气体、非饮用水、表层气体、仪器和控制气体、冷却剂、惰性气体的产生和烃回收。示例性“不超过”产物(或者“目标”)气体规格包括:(a) 2vol. %CO₂, 4ppm H₂S, (b) 50ppm CO₂, 4ppm H₂S, 或 (c) 1.5vol. %CO₂, 2ppm H₂S。

[0344] 提供的方法、装置和系统可用于从烃流去除酸性气体。酸性气体去除技术变得日益有益,因为剩余的气储量展示更高浓度的酸性气体,即酸性气体资源。烃进料流的酸性气体量变化大,比如从百万分之几酸性气体至 90vol. % 酸性气体。来自示例性气储量的酸性气体浓度的非限制性例子包括至少下述的浓度:(a) 1vol. %H₂S, 5vol. %CO₂, (b) 1vol. %H₂S, 15vol. %CO₂, (c) 1vol. %H₂S, 60vol. %CO₂, (d) 15vol. %H₂S, 15vol. %CO₂, 和 (e) 15vol. %H₂S, 30vol. %CO₂。

[0345] 下列概念 A-O 的一个或多个可用于上面提供的方法、装置和系统,以制备期望的产物流同时保持高烃回收率:

[0346] 概念 A:使用一种或多种动力学变吸附方法,比如变压吸附(PSA)、变热吸附(TSA)、煅烧和变分压或置换吹扫吸附(PPSA),包括这些方法的组合;每种变吸附方法可与下述一起使用:快速循环,比如使用一个或多个快速循环变压吸附(RC-PSA)装置,一种或多种快速循环变温吸附(RC-TSA)装置,或一种或多种快速循环变分压吸附(RC-PPSA)装置;示例性动力学变吸附方法描述在美国专利申请公开号 2008/0282892、2008/0282887、2008/0282886、2008/0282885 和 2008/0282884 中,其每一篇通过引用以它们整体并入本文;

[0347] 概念 B:如于 2011 年 3 月 1 日提交的美国专利申请号 61/447848 中所描述的,使用高级循环和吹扫通过 RC-TSA 去除酸性气体,其通过引用整体并入本文;

[0348] 概念 C:使用介孔填充剂减少吸附剂中截留甲烷的量并且提高总体烃回收率,如在美国专利申请公开号 2008/0282892、2008/0282885、2008/0282886 中所描述,其每一篇通过引用以它们整体并入本文。在吸附通道壁内存在的不可清扫的空隙空间可通过介孔和大孔占据的总体积限定。介孔由 IUPAC 定义为尺寸在 20 至 500 埃范围的孔。本文定义大孔为尺寸为大于 500 埃并且小于 1 微米的孔。因为流动通道的尺寸大于 1 微米,它们不被认为是大孔体积的一部分。本文定义不可清扫的空隙空间为吸附剂中直径在 20 埃和 10,000 埃(1 微米)之间的孔占据的敞开孔体积除以吸附剂材料占据的接触器的总体积,包括吸附剂结构中相关的介孔和大孔。通过填充颗粒之间的介孔和大孔可减少不可清扫的空隙空间,以减少敞开体积同时允许快速气体传输通过吸附层。期望可称为介孔填充的不可清扫空隙空间的这种填充降低在快速解吸附步骤中期望产物损失的数量至可接受的水平,以及允许解吸附之后高度的吸附床纯度。该介孔填充可以各种方式实现。例如,聚合物填充剂可用于 H₂S 和 CO₂ 的快速扩散,比如硅橡胶或具有固有孔隙率的聚合物。可选地,具有中孔性和/或微孔性的热解碳可用于填充空隙空间。仍另一方法通过用越来越小尺寸的惰性固体填充空隙空间,或通过用期望气体快速扩散通过的可再补充的液体(比如水、溶剂或油)

填充空隙空间。优选地,吸附壁中的空隙空间减少至小于约 40 体积%(vol.%)、优选至小于 30vol.%,更优选至小于 20vol.%,甚至更优选至小于 10vol.%,和最优选小于约 5vol.%的敞开孔体积。

[0349] 概念 D:选择适当的吸附材料以提供高选择性并且使甲烷和其他烃的吸附(和损失)最小化,比如在美国专利申请公开号 2008/0282887 和 2009/0211441 中描述的一种或多种沸石,其每一篇通过引用以它们的整体并入本文。

[0350] 用以去除酸性气体的优选吸附剂选自介孔或微孔材料,其有或没有与酸性气体化学反应的官能团。没有官能团的材料的例子包括阳离子沸石和硅酸锡。与 H_2S 和 CO_2 化学反应的官能化的材料显示对 H_2S 和 CO_2 比对烃显著增加的选择性。此外,这些材料不催化在酸性沸石中发生的与烃的非期望反应。也优选官能化的介孔吸附剂,其中它们对烃的亲合力与未官能化的较小孔的材料比如沸石相比进一步降低。

[0351] 可选地,通过使用小孔的官能化的吸附材料可动力学抑制重烃的吸附,其中与 H_2S 和 CO_2 相比重烃扩散缓慢。也应注意降低碳含量等于或大于约 4(即 C_4+ 烃)的烃在 H_2S 和 CO_2 选择性吸附剂外表面的凝聚。

[0352] 适合本文使用的官能团的非限制性例子包括伯、仲、叔和其他非给质子碱性基团,比如脒、胍和双胍。此外,这些材料可用两种或多种类型的官能团官能化。为了获得从天然气基本上完全去除 H_2S 和 CO_2 ,吸附材料优选地对 H_2S 和 CO_2 是选择性的但是对甲烷和重烃(C_2+)具有低容量。在一种或多种实施方式中,优选地使用负载在二氧化硅型载体或其他载体上的胺,因为它们对于酸性气体种类具有强吸附等温线。它们也对这些种类也具有高容量,并且由于它们高的吸附热,它们具有相对强的温度响应(即当充分加热时,它们容易解吸附 H_2S 和 CO_2 ,并且因此可被使用而没有过多的温度变化)。优选的是在 $25^\circ C$ 至 $70^\circ C$ 范围内吸附并且在 $90^\circ C$ 至 $140^\circ C$ 内解吸附的吸附剂。在对于 CO_2 和 H_2S 去除需要不同吸附剂的系统中,可期望包括目标种类的合适吸附剂的层状床。

[0353] 对于从天然气去除 CO_2 ,优选地用具有动力学选择性的特定类别的 8-环沸石材料配制吸附剂。该类别 8-环沸石材料的动力学选择性允许 CO_2 快速输送至沸石晶体内部同时阻碍甲烷的传输,从而可能从 CO_2 和甲烷的混合物中选择性分离 CO_2 。对于从天然气中去除 CO_2 ,该特定类别的 8-环沸石材料优选具有从约 1 至约 25 的 Si/Al 比。在其他优选的实施方式,沸石材料的 Si/Al 比从 2 至约 1000,优选地从约 10 至约 500,和更优选从约 50 至约 300。应注意,如本文所使用,术语 Si/Al 定义为沸石结构的二氧化硅与氧化铝的摩尔比。适于本文使用的该优选类别的 8-环沸石允许 CO_2 以 CO_2 与甲烷的单组分扩散系数比(即, D_{CO_2}/D_{CH_4}) 大于 10、优选大于约 50 和更优选大于约 100 和甚至更优选大于 200 的方式通过 8-环窗口到达内部孔结构。

[0354] 在许多情况中,氮也必须从天然气或与油的生产相关的气体中去除,以从含氮气体中获得高回收率的纯化的甲烷产物。对从甲烷中分离氮存在极少数的具有显著平衡或动力学选择性的分子筛吸附剂。对从天然气分离 N_2 也优选具有动力学选择性的 8-环沸石材料类别配制吸附剂。该类别 8-环沸石材料的动力学选择性允许 N_2 快速输送至沸石晶体内部同时阻碍甲烷的传输,从而可能选择性地从 N_2 和甲烷的混合物分离 N_2 。为了从天然气中去除 N_2 ,该特定类别的 8-环沸石材料的 Si/Al 比也从约 2 至约 1000,优选地从约 10 至约 500,和更优选地从约 50 至约 300。适于本文使用的该优选类别的 8-环沸石允许 N_2 以 N_2 比

甲烷的单组分扩散系数比（即， D_{N_2}/D_{CH_4} ）大于 5、优选大于约 20 和更优选大于约 50 和甚至更优选大于 100 的方式通过 8- 环窗口到达内部孔结构。从天然气中去除 N_2 的过程中变吸附方法的抗结垢是该类别 8- 环沸石材料提供的另一优势。

[0355] 在优选的实施方式中，用非水性吸附剂选择性去除 H_2S ，其包括负载在大孔、介孔或微孔固体上的碱性非给质子含氮化合物。非给质子含氮化合物选择性地与原料气混合物中至少一部分 H_2S 反应。合适的多孔固体载体的例子包括活性炭或固体氧化物（包括混合的氧化物），比如氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝或酸性或非酸性沸石。碱性非给质子含氮化合物可简单地物理吸附在载体材料上（例如通过浸渍或通过其键合或者接枝在其上，以便将吸附剂种类锚定在载体上）。但是，有效固相吸附剂材料不需要键合。包含反应表面基团比如出现在沸石和 M41S 二氧化硅氧化物上的硅烷醇基团的载体材料能够与化合物比如三甲氧基甲硅烷基丙基二甲胺中的硅氧烷基团反应。非给质子含氮化合物在缺水时不参与和 CO_2 的化学吸附反应，尽管它们的确与 H_2S 反应。该不同的化学反应性被用于 H_2S 和 CO_2 之间的分离。各种碱性含氮化合物可被用作基本吸附剂。如果期望，可使用这种化合物的组合。对 H_2S 吸附的期望选择性的要求是含氮基团是非给质子的，即不能够作为质子供体。因此含氮基团不包含酸性、易解离的氢原子，比如在伯胺或仲胺中的氮。不要求整个化合物是无质子的，仅要求化合物中的含氮基团为非给质子的。非给质子氮种类不能提供 H^+ （质子）， H^+ （质子）是在缺水条件下作为 CO_2 化学吸附反应的路线形成氨基甲酸酯类的必要条件；在一般的反应条件下它们是非给质子的。合适的含氮化合物包括叔胺，比如三乙胺、三乙醇胺（TEA）、甲基二乙醇胺（MDEA）、N- 甲基二乙醇胺（ $CH_3N(C_2H_4OH)_2$ ）、NNN' N' - 四（2-羟乙基）乙二胺以及具有环状、多环和无环结构的非给质子含氮碱，比如亚胺、杂环亚胺和胺，脒（甲脒）比如二甲基脒、胍、叠氮二环癸烯、咪唑啉和嘧啶。也可使用化合物比如 N, N- 二（低级烷基）甲脒——其中低级烷基优选 C_1 - C_6 烷基，N- 甲基四氢嘧啶（MTHP），1, 8- 二氮杂二环 [5. 4. 0] - 十一碳 - 7- 烯（DBU），1, 5, 7- 叠氮二环 [4. 4. 0] 癸 - 5- 烯（TBD），7- 甲基 - 1, 5, 7- 三叠氮二环 [4. 4. 0] 癸 - 5- 烯（MTBD），1, 5- 二氮杂二环 [4. 3. 0] 壬 - 5- 烯（DBN），式 $(R^1R^2N)(R^3R^4N)C=N-R^5$ 的取代胍，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 优选为低级烷基（ C_1 - C_6 ）和 R^5 优选为 H 或低级烷基（ C_1 - C_6 ），比如 1, 1, 3, 3- 四甲基胍和双胍。也可使用这些化合物上的其他取代基比如更高级烷基、环烷基、芳基、烯基和取代烷基以及其他结构。

[0356] 能够从天然气流去除 H_2S 和 CO_2 的另一类材料是阳离子沸石。这些材料对 H_2S 和 CO_2 的选择性取决于骨架结构、阳离子的选择和 Si/Al 比。在优选的实施方式中，阳离子材料的 Si/Al 比范围为 1 至 50 和更优选地范围为 1 至 10。阳离子沸石的例子包括沸石、4A、5A 和八面沸石（Y 和 X）。优选地，在进气流脱水之后，使用这些材料选择性地去除 H_2S 和 CO_2 。

[0357] 本文实施方式使用的优选的选择性吸附材料的其他非限制性例子包括微孔材料比如沸石、AlPO、SAPO、MOF（有机金属骨架）、ZIF（沸石咪唑酯骨架，比如 ZIF-7、ZIF-8、ZIF-22 等）和碳，以及介孔材料比如胺官能化的 MCM 材料。对于比如通常在天然气流中出现的硫化氢和二氧化碳的酸性气体，也优选比如阳离子沸石、胺官能化的介孔材料、硅酸锡、碳的吸附剂。

[0358] 概念 E：在多个步骤中使一个或多个 RC-PSA 装置减压至中等压力，从而酸性气体排气可在更高的平均压力下被捕获，从而减少酸性气体注入需要的压缩；中间减压步骤的

压力水平可匹配酸性气体压缩机（一个或多个）的级间压力以使总压缩系统优化；

[0359] 概念 F：使用排气或再循环流使处理和烃损失最小化，比如使用来自一个或多个 RC-PSA 装置的排气流作为燃料气体代替再注入或排气；

[0360] 概念 G：在单个床中使用多种吸附材料以在去除第二污染物比如 CO_2 之前去除痕量的第一污染物比如 H_2S ；这种分段式床使用 RC-PSA 装置以最小的吹扫流速提供严格的酸性气体去除至 ppm 水平；

[0361] 概念 H：在一个或多个 RC-PSA 装置之前使用进料压缩以实现期望的产物纯度；

[0362] 概念 I：同时去除非酸性气体污染物比如硫醇、COS 和 BTEX；选择实现其的方法和材料；

[0363] 概念 J：将结构化吸附剂用于气体-固体接触器，以与常规的填充床相比使压降最小化；

[0364] 概念 K：基于吸附材料动力学选择循环时间和循环步骤；

[0365] 概念 L：使用串联使用两个 RC-PSA 装置等的方法和装置，其中第一 RC-PSA 装置清扫气流至期望的产物纯度和第二 RC-PSA 装置清扫来自第一装置的排气以捕获甲烷并且维持烃的高回收率；使用该串联设计可减少对介孔填充剂的需要；

[0366] 概念 M：使用平行通道接触器，其中气体/固体接触发生在相对小直径的吸附剂衬里的通道中。该接触器结构通过最小化气体膜阻力和高的气体固体交流提供快速吸附动力学的好处。优选的吸附器设计产生尖锐的吸附前沿。

[0367] 优选地吸附动力学有非常快速的气体，即目标种类（例如目标气体）扩散与吸附壁接触的长度保持是短的，优选地小于 1000 微米，更优选地小于 200 微米，并且最优选地小于 100 微米。可通过在限制床压降至可接受值的同时，使用平行通道接触器实现有利的吸附动力学，其中进料和吹扫气体被限定在多个非常窄的（直径 1000 至 30 微米）敞开通道，敞开通道衬有有效厚度的吸附材料。

[0368] “有效厚度”，对于大部分应用我们的意思是约 500 微米至 5 微米的范围。在层状气流的最限制情况下，非常窄的通道限制了痕量种类的最大扩散距离不大于该通道直径的一半 ($1/2$)。甚至当在吸附前沿的前缘吸附期望的种类时——此处它们在气体相中的浓度接近零，通过使用如此小直径平行通道的结构化吸附床构造，可保持尖锐的吸附前沿。这样构造可为多个独立的平行通道的形式，或为非常宽的、非常短的通道的形式，如通过使用螺旋卷绕设计可实现的；

[0369] 概念 N：一种快速加热和冷却吸附床结构的方法，从而吸附可在更低的温度下发生和解吸附可在更高的温度下发生。然后吸附步骤在高压下发生并且更高温度解吸附步骤可任选地发生在减压下以便增加吸附剂变化能力。取决于吸附剂性能，可期望使用适合于外部温度控制或内部温度控制方案的床结构。

[0370] “内部温度控制”我们指使用气态或液态、优选液态的加热和冷却流体介质，其可通过用于气态进料流的相同吸附剂衬里的通道循环。内部温度控制需要吸附材料不受温度控制流体的不利影响并且温度控制流体在加热步骤之后容易与之前吸附的种类 (H_2S 和 CO_2) 分离。进一步，对内部温度控制，在气态进料吸附步骤期间跨过结构化床的每个平行通道的压降优选地足够高，以清理每个通道（或者在螺旋卷绕设计的情况下的单个通道）的温度控制流体。另外，内部流体流温度设计优选地使用不强力吸附温度控制流体的吸附剂，

从而即使在存在温度控制流体的情况下 H_2S 和 CO_2 也可被有效吸附。

[0371] 这种吸附剂的非限制性例子包括胺官能化的微孔和介孔吸附剂。这种系统的非限制例子可以是使用水稳定载体上的负载胺,其中使用热水和冷水(加压的液体或用作加热的流)加热或冷却。而吸附步骤期间液体水可留在吸附壁内,如果吸附壁的厚度保持小(小于 1000 微米,优选小于 200 微米,和最优选小于 100 微米), H_2S 和 CO_2 可能在小于 1 分钟,更优选小于 10 秒的时间范围内扩散通过液体水而被负载胺吸附。解吸附步骤之后, H_2S 和 CO_2 可容易采用本领域已知的蒸馏或其他方法分离。

[0372] “外部温度控制”,我们意思是其中加热和冷却流体不与携带气体的吸附通道接触的吸附床结构。这种结构可类似于在外径或在内径具有流体不可渗透阻挡层的管壳式换热器、板框式换热器或中空纤维,或任何其他合适的结构。为了获得快速加热和冷却,从温度控制流体热扩散至吸附层的距离应保持最小,理想地小于 10,000 微米,更优选小于 1000 微米,最优选小于 200 微米。

[0373] 这种外部温度控制床设计的非限制例子可以是使用在外径上具有流体不可渗透阻挡层的中空纤维,其中中空纤维由聚合吸附剂和负载胺吸附剂的混合基体系统组成。在冷却温度控制流体流过纤维外径的同时,原料气通过多孔纤维的内径以在更低温度下被吸附剂吸附。通过使热温度控制流体流过纤维外径,优选地以逆流方向,从而加热吸附剂,完成解吸附。通过热温度控制流体与冷流体交换使包含吸附剂的纤维返回期望的吸附温度完成循环。

[0374] 在优选的实施方式中,系统中热流的速度是这样,在加热和冷却期间确定温度控制流体中的急剧温度梯度,从而系统的显热可在吸附床结构中回收。对于这种非限制中空纤维例子,有用的纤维外径尺寸小于 20,000 微米,优选小于 2000 微米,和最优选小于 1000 微米。有用的中空纤维内径(原料气通道)小于 10,000 微米,优选小于 1000 微米,和最优选小于 500 微米,如基于期望的吸附和解吸附循环时间、进料吸附种类浓度和那些种类的吸附层变化能力而言合适的。

[0375] 在一种或多种实施方式中,保持吸附床中非吸附热质与吸附剂的比尽可能低是有利的。该比例可优选小于 20,更优选小于 10,和最优选的小于 5。以此方式,在每个循环中变化的系统的显热可保持最小。

[0376] 概念 0:基本上不含 H_2S 或 CO_2 的清扫气总进料的约 0.01 至 5vol.% 的相对低流量用作吹扫气体。这种气体(即,“清扫气”)的非限制性例子包括甲烷和氮,其在该方法的至少一部分解吸附步骤期间以与进料方向逆流的方向保持流动通过平行通道。优选地该清扫气的流速充足,以克服解吸附的 H_2S 和 CO_2 的自然扩散,保持吸附通道的产物端为基本上清洁的条件。即,吹扫流应具有足够的流速以从通道和/或孔清扫解吸附的 CO_2 和 H_2S 。正是解吸附期间的这种逆流吹扫流确保了在每个随后的吸附循环中可以没有目标种类如 H_2S 或 CO_2 穿出进入产物流。清洁吹扫的进一步的优势或目的是通过降低吸附床的流动通道中污染物的分压帮助污染物解吸附。分压的这种减小可用于从吸附床驱赶污染物。

[0377] 用于本发明实践的优选循环和床设计是吸附通道的产物端(即原料气进入端的相对端)具有低的或理想地基本上零浓度的吸附 H_2S 和 CO_2 。以此方式,并且利用如上述的合适的结构化通道,严格地从原料气流去除 H_2S 和 CO_2 。如所述,通过在循环的解吸附步骤(一个或多个)期间或更优选地在所有加热和冷却步骤期间,保持基本上不含 H_2S 和 CO_2 的

低流量清洁流体在相对于进料方向的逆流方向上,床的下游端可保持清洁。进一步优选地,在吸附步骤期间,循环的吸附部分可限于下述时间,使得负载 H_2S 和 CO_2 的吸附剂的前进吸附前沿不达到通道的末端,即在 H_2S 和 / 或 CO_2 穿出之前吸附停止,从而吸附通道的基本上清洁部分保持基本上不含目标种类。利用合理的尖锐吸附前沿,这允许使用大于 50vol. % 的吸附剂,更优选大于 75vol. %, 和最优选大于 85vol. %。

[0378] 本文提供的方法、装置和系统可用于大型气体处理设施,比如处理大于 500 万标准立方英尺每天 (MSCFD) 的天然气、或大于 15MSCFD 的天然气、或大于 25MSCFD 的天然气、或大于 50MSCFD 的天然气、或大于 100MSCFD 的天然气、或大于 500MSCFD 的天然气、或大于 10 亿标准立方英尺每天 (BSCFD) 的天然气、或大于 2BSCFD 的天然气的设施。

[0379] 与常规的技术相比,提供的方法、装置和系统需要更低的资本投资、更低的操作成本和更少的物理空间,从而实现海上实施和在偏远区域如北极环境中实施。提供的方法、装置和系统提供前述益处,同时提供与常规技术相比高的烃回收率。

[0380] 另外的实施方式提供在下列实施方式 A-M 中:

[0381] 实施方式 A:从天然气流去除一种或多种污染物的变吸附方法,包括下述步骤:

[0382] a) 通过将其引入吸附床的进料输入端,使包括甲烷和一种或多种污染物的天然气流经历吸附步骤,所述吸附床由选择性吸附至少一种污染物的吸附材料组成,该吸附床具有进料输入端和产物输出端并且所述吸附床在第一压力和第一温度下操作,其中至少一种污染物的至少一部分被吸附床吸附并且其中富含甲烷并且至少一种污染物减少的气态产物离开所述吸附床的产物输出端。

[0383] 实施方式 B:实施方式 A 的从天然气流去除一种或多种污染物的变吸附方法,其中污染物是酸性气体。

[0384] 实施方式 C:实施方式 A 的从天然气流去除一种或多种污染物的变吸附方法,其中污染物是 CO_2 。

[0385] 实施方式 D:实施方式 A-C 任一项的从天然气流去除一种或多种污染物的变吸附方法,其中所述吸附材料是多孔的并且包含有效量的非吸附性介孔填充剂材料。

[0386] 实施方式 E:实施方式 A-D 任一项的从天然气流去除一种或多种污染物的变吸附方法,其中吸附步骤进行的时间小于约 60 秒,或小于约 50 秒,小于约 40 秒,小于约 30 秒,小于约 20 秒,小于约 10 秒,小于约 5 秒。

[0387] 实施方式 F:实施方式 A-E 任一项的从天然气流去除一种或多种污染物的变吸附方法,进一步包括下述步骤:

[0388] b) 在所述目标种类从所述吸附床的产物输出端穿出之前停止引入所述天然气流至所述吸附床;

[0389] c) 使所述吸附床经历一个或多个均衡步骤,其中用一个或多个均衡步骤的每个降低所述床的压力;

[0390] d) 引导富含一种或多种污染物的高压气态流通过所述吸附床以从床去除烃;

[0391] e) 使吹扫的吸附床进行一个或多个泄料步骤,其中用一个或多个泄料步骤的每一个,降低床的压力预定的量;

[0392] f) 使所述吸附床经历一个或多个均衡步骤,其中用一个或多个均衡步骤的每个增加所述床的压力;和

[0393] g) 使用进料使所述吸附床再增压至进料压力。

[0394] 实施方式 G: 实施方式 F 的从天然气流去除一种或多种污染物的变吸附方法, 其中步骤 (c) 的一个或多个均衡步骤是 2 至 20 个步骤或 2 至 15 个步骤或 2 至 10 个步骤或 2 至 5 个步骤并且利用每个连续的步骤使压力降低预定的量。

[0395] 实施方式 H: 实施方式 F 或 G 的从天然气流去除一种或多种污染物的变吸附方法, 其中一个或多个泄料步骤是 2 至 20 个步骤或 2 至 15 个步骤或 2 至 10 个步骤或 2 至 5 个步骤并且利用每个连续的步骤使压力降低预定的量。

[0396] 实施方式 I: 实施方式 F-H 的从天然气流去除一种或多种污染物的变吸附方法, 其中步骤 (f) 的一个或多个均衡步骤是 2 至 20 个步骤或 2 至 15 个步骤或 2 至 10 个步骤或 2 至 5 个步骤并且利用每个连续的步骤使压力增加预定的量。

[0397] 实施方式 J: 实施方式 A-I 的从天然气流去除一种或多种污染物的变吸附方法, 进一步包括下述步骤:

[0398] 回收至少 500 万, 或至少 1500 万, 或至少 2500 万, 或至少 5000 万, 或至少 1 亿, 或至少 5 亿, 或至少 10 亿, 或至少 20 亿标准立方英尺每天 (SCFD) 的天然气。

[0399] 实施方式 K: 实施方式 A-J 的从天然气流去除一种或多种污染物的变吸附方法, 其中一个或多个附加步骤使用选自下述的动力学变吸附方法: 变压吸附 (PSA)、变热吸附 (TSA)、煅烧、变分压或置换吹扫吸附 (PPSA) 和这些方法的组合。

[0400] 实施方式 L: 实施方式 K 的从天然气流去除一种或多种污染物的变吸附方法, 其中一种或多种变吸附方法使用快速循环。

[0401] 实施方式 M: 实施方式 A-L 的从天然气流去除一种或多种污染物的变吸附方法, 其中处理气态进料流以实现: (a) 期望的露点, (b) 期望水平的去毒, (c) 期望的腐蚀保护组成, (d) 期望的脱水水平, (e) 期望的气体热值, (f) 期望的纯化水平, 或 (g) 其组合。

[0402] 另外的实施方式提供在下列段落 2-54 中:

[0403] 2. 用于从气态进料流去除污染物的循环变吸附方法, 所述方法包括: a) 使气态进料流在进料压力下通过吸附床, 吸附时间间隔大于 0.1 或 1 秒并且小于 60 秒, 以从气态进料流分离一种或多种污染物以形成产物流; b) 中断所述气态进料流的流动; c) 进行多个减压步骤, 其中每个减压步骤降低所述吸附床内的压力从减压初始压力至减压终压力; d) 使吹扫流进入所述吸附床以从所述吸附床去除烃; e) 使所述吹扫的吸附床进行一个或多个泄料步骤, 其中每个泄料步骤降低所述吸附床内的压力从泄料初始压力至泄料终压力; f) 进行多个再增压步骤, 其中每个再增压步骤使所述变吸附容器内的压力从再增压初始压力增加至再增压终压力; 和 g) 重复步骤 a) 至 f) 至少一个另外的循环。

[0404] 3. 段落 2 所述的循环变吸附方法, 其中基于所述进料流的总体积, 所述进料流是具有 >1 体积 % 烃的含烃流。

[0405] 4. 段落 2 至 3 任一项所述的循环变吸附方法, 其中进料流包括烃和 CO_2 , 其中所述 CO_2 范围为 1 至 80 摩尔 % 和所述烃范围为 20 至 99 摩尔 %。

[0406] 5. 段落 2 至 4 任一项所述的循环变吸附方法, 其中所述吸附床包括含有介孔填充剂的吸附材料, 所述介孔填充剂在直径大于 20 埃并且小于 1 微米的孔中减少吸附剂颗粒之间不可清扫的空隙空间至小于按体积计 30%。

[0407] 6. 段落 2 至 4 任一项所述的循环变吸附方法, 其中所述吸附床包括含有介孔填充

剂的吸附材料,所述介孔填充剂在直径大于 20 埃并且小于 1 微米的孔中减少吸附剂颗粒之间不可清扫的空隙空间至小于按体积计 20%。

[0408] 7. 段落 2 至 4 任一项所述的循环变吸附方法,其中所述吸附床包括含有介孔填充剂的吸附材料,在直径大于 20 埃并且小于 1 微米的孔中所述介孔填充剂减少吸附剂颗粒之间不可清扫的空隙空间至小于按体积计 10%。

[0409] 8. 段落 2 至 5 任一项所述的循环变吸附方法,其中所述吸附床包括对 CO₂选择性的第一吸附材料和对 H₂S 选择性的第二吸附材料。

[0410] 9. 段落 2 至 8 任一项所述的循环变吸附方法,其中所述吸附时间间隔大于 2 秒并且小于 50 秒。

[0411] 10. 段落 2 至 8 任一项所述的循环变吸附方法,其中所述吸附时间间隔大于 2 秒并且小于 10 秒。

[0412] 11. 段落 2 至 10 任一项所述的循环变吸附方法,其中吹扫流包括小于 40 摩尔 % 的甲烷。

[0413] 12. 段落 2 至 11 任一项所述的循环变吸附方法,其中所述吸附床包括 CO₂和甲烷的单个组分扩散系数比大于 10 的吸附材料。

[0414] 13. 段落 2 至 11 任一项所述的循环变吸附方法,其中所述吸附床包括 CO₂和甲烷的单个组分扩散系数比大于 100 的吸附材料。

[0415] 14. 段落 2 至 11 任一项所述的循环变吸附方法,其中所述吸附床包括结构化接触器,其具有多个通道通过所述结构化接触器。

[0416] 15. 段落 2 至 14 任一项所述的循环变吸附方法,其中所述进料压力大于 350psig。

[0417] 16. 段落 2 至 14 任一项所述的循环变吸附方法,其中所述进料压力大于 500psig。

[0418] 17. 段落 2 至 16 任一项所述的循环变吸附方法,其中基于产物流中的期望产物除以气态进料流中的期望产物的比,所述方法回收大于 90% 的期望产物。

[0419] 18. 段落 2 至 16 任一项所述的循环变吸附方法,其中基于产物流中的期望产物除以气态进料流中的期望产物的比,所述方法回收大于 95% 的期望产物。

[0420] 19. 段落 2 至 16 任一项所述的循环变吸附方法,其中基于产物流中的期望产物除以气态进料流中的期望产物的比,所述方法回收大于 97% 的期望产物。

[0421] 20. 段落 2 至 19 任一项所述的循环变吸附方法,其中所述减压步骤的每一个包括使所述吸附床中所述进料流的一部分到达均衡罐并且然后在所述再增压步骤之一期间使所述一部分的至少一部分从所述均衡罐到达所述吸附床。

[0422] 21. 段落 2 至 16 任一项所述的循环变吸附方法,进一步包括在所述一个或多个泄料步骤之后并且在所述重复所述步骤 a-f 之前使第二吹扫通过吸附床。

[0423] 22. 段落 2 至 21 任一项所述的循环变吸附方法,其中所述气态进料流包括高于污染物阈值的一种或多种污染物,其中一种或多种污染物包括 1 至 80 摩尔 % 的 CO₂、小于 1 摩尔 % 的 H₂S 的一种或多种,和其任何组合,并且其中污染物阈值包括小于百万分之十的 H₂S; 小于 4 摩尔 % 的 CO₂的一种或多种,和其任何组合;并且所述产物流具有小于所述污染物阈值的污染物。

[0424] 23. 从气态进料流去除污染物的循环变压吸附方法,所述方法包括:

[0425] 引入包括期望产物和高于污染物阈值的一种或多种污染物的气态进料流,其中所

述一种或多种污染物包括 1 至 80 摩尔 % 的 CO_2 , 小于 1 摩尔 % 的 H_2S 的一种或多种, 和其任何组合, 并且其中所述污染物阈值包括小于百万分之十的 H_2S ; 小于 4 摩尔 % 的 CO_2 的一种或多种, 和其任何组合;

[0426] 使所述气态进料流在吸附剂中经历变压吸附过程, 吸附时间间隔大于 1 秒并且小于 60 秒, 以从所述气态进料流分离所述一种或多种污染物以形成产物流, 其中基于产物流中的期望产物除以气态进料流中的期望产物的比, 所述变压吸附方法回收大于 90% 的期望产物;

[0427] 引导具有小于污染物阈值的污染物的产物流离开所述吸附床。

[0428] 24. 段落 23 所述的循环变压吸附方法, 其中所述吸附床包括两种或更多种吸附材料, 其中每种吸附材料配置为针对一种或多种污染物中的不同污染物。

[0429] 25. 段落 23 和 24 任一项所述的循环变压吸附方法, 其中所述变吸附方法包括下述步骤:

[0430] a) 使气态进料流在进料压力下通过吸附床;

[0431] b) 中断气态进料流的流动;

[0432] c) 进行多个减压步骤, 其中每个减压步骤使变吸附容器内的压力从减压初始压力降低至减压终压力;

[0433] d) 进行多个再增压步骤, 其中每个再增压步骤使所述变吸附容器内的压力从再增压初始压力增加至再增压终压力; 和

[0434] e) 重复步骤 a) 至 d) 至少一个另外的循环。

[0435] 26. 段落 25 所述的循环变压吸附方法, 其中所述变吸附方法在步骤 c) 和 d) 之间包括进一步的步骤: 使吹扫流进入吸附床以从吸附床吹扫期望产物连同一种或多种污染物。

[0436] 27. 段落 26 所述的循环变压吸附方法, 其中基于所述吹扫流的总体积, 所述另外的吹扫流包括大于 80vol. % 的 CO_2 。

[0437] 28. 段落 26 所述的循环变压吸附方法, 其中基于所述吹扫流的总体积, 所述另外的吹扫流包括大于 80vol. % 的 N_2 。

[0438] 29. 段落 24 和 28 任一项所述的循环变压吸附方法, 其中所述变吸附方法在步骤 c) 和 d) 之间包括进一步的步骤:

[0439] 进行多个泄料步骤以产生排气流, 其中每个泄料步骤降低吸附床所暴露的压力从泄料初始压力至泄料终压力; 和

[0440] 使另外的吹扫流进入吸附床以吹扫所述一种或多种污染物。

[0441] 30. 段落 29 所述的循环变压吸附方法, 其中基于所述另外的吹扫流的总体积, 所述另外的吹扫流包括大于 80vol. % 的期望产物。

[0442] 31. 段落 29 所述的循环变压吸附方法, 其中基于所述另外的吹扫流的总体积, 所述另外的吹扫流包括大于 80vol. % 的 N_2 。

[0443] 32. 段落 29 至 31 任一项所述的循环变压吸附方法, 其中进行多个泄料步骤包括在所述多个泄料步骤之一期间使所述排气流在第一方向上流动; 和在所述多个泄料步骤的另一个期间使所述排气流在第二方向上流动。

[0444] 33. 段落 29 至 31 任一项所述的循环变压吸附方法, 其中进行多个泄料步骤包括在

所述多个泄料步骤的至少一个期间,使所述排气流在第一方向和第二方向上流动。

[0445] 34. 段落 23 至 33 任一项所述的循环变压吸附方法,其中步骤 a) 至 d) 的循环以小于约 20 秒的时间间隔进行。

[0446] 35. 段落 23 至 34 任一项所述的循环变压吸附方法,其中所述一种或多种污染物的吸附期间的压力大于 350psig(2413kPag)。

[0447] 36. 段落 23 至 34 任一项所述的循环变压吸附方法,其中所述一种或多种污染物的吸附期间的压力大于 500psig(3447kPag)。

[0448] 37. 段落 23 至 36 任一项所述的循环变压吸附方法,其中使所述气态进料流经历所述变压吸附方法是一次过程。

[0449] 38. 段落 23 至 37 任一项所述的循环变压吸附方法,其中使所述气态进料流经历所述变压吸附方法包括使一种或多种污染物再循环通过所述变压吸附容器。

[0450] 39. 段落 23 至 38 任一项所述的循环变压吸附方法,其中变压吸附装置包括两种或更多种吸附材料,其中每种吸附材料配置为针对一种或多种污染物中的不同污染物。

[0451] 40. 段落 23 至 39 任一项所述的循环变压吸附方法,其中步骤 d) 之前用于所述循环的压力的范围为 0.25bar a 至 10bar a。

[0452] 41. 段落 23 至 40 任一项所述的循环变压吸附方法,其中所述吸附床包括形成层的吸附材料

[0453] 42. 段落 23 至 41 任一项所述的循环变吸附方法,其中基于所述产物流中的期望产物除以所述气态进料流中的期望产物的比,所述方法回收大于 95% 的期望产物。

[0454] 43. 段落 23 至 41 任一项所述的循环变吸附方法,其中基于所述产物流中的期望产物除以所述气态进料流中的期望产物的比,所述方法回收大于 97% 的期望产物。

[0455] 44. 段落 23 至 43 任一项所述的循环变吸附方法,其中完成循环中所有步骤的总循环时间小于 30 秒。

[0456] 45. 段落 23 至 43 任一项所述的循环变吸附方法,其中完成循环中所有步骤的总循环时间小于 15 秒。

[0457] 46. 段落 23 至 45 任一项所述的循环变吸附方法,其中污染物阈值包括小于百万分之四的 H_2S 。

[0458] 47. 段落 23 至 45 任一项所述的循环变吸附方法,其中污染物阈值包括小于 2 摩尔 % 的 CO_2 。

[0459] 48. 段落 23 至 47 任一项所述的循环变吸附方法,其中所述吸附床包括 CO_2 和甲烷的单个组分扩散系数比大于 10 的吸附材料。

[0460] 49. 段落 23 至 47 任一项所述的循环变吸附方法,其中所述吸附床包括 CO_2 和甲烷的单个组分扩散系数比大于 100 的吸附材料。

[0461] 50. 段落 23 至 49 任一项所述的循环变吸附方法,其中所述吸附床包括含有介孔填充剂的吸附材料,所述介孔填充剂在直径大于 20 埃并且小于 1 微米的孔中减少吸附剂颗粒之间不可清扫的空隙空间小于按体积计 30%。

[0462] 51. 段落 23 至 49 任一项所述的循环变吸附方法,其中所述吸附床包括含有介孔填充剂的吸附材料,所述介孔填充剂在直径大于 20 埃并且小于 1 微米的孔中减少吸附剂颗粒之间不可清扫的空隙空间小于按体积计 20%。

[0463] 52. 段落 23 至 51 任一项所述的循环变吸附方法,进一步包括使来自一个或多个泄料步骤和减压步骤的流经过第二 RC-PSA 系统的吸附床以从所述流中去除烃。

[0464] 53. 段落 23 至 52 任一项所述的循环变吸附方法,其中所述吸附床包括结构化接触器,其具有多个通道通过所述结构化接触器。

[0465] 54. 段落 23 至 53 任一项所述的循环变吸附方法,其中所述减压步骤的每一个包括使所述吸附床中进料流的一部分到达均衡罐并且然后在所述再增压步骤之一期间使所述一部分的至少一部分从所述均衡罐到达吸附床。

[0466] 就公开发明的原理可能应用的许多可能的实施方式而言,应认识到说明性实施方式仅仅是本发明的优选实施例,而不应被认为限制本发明的范围。

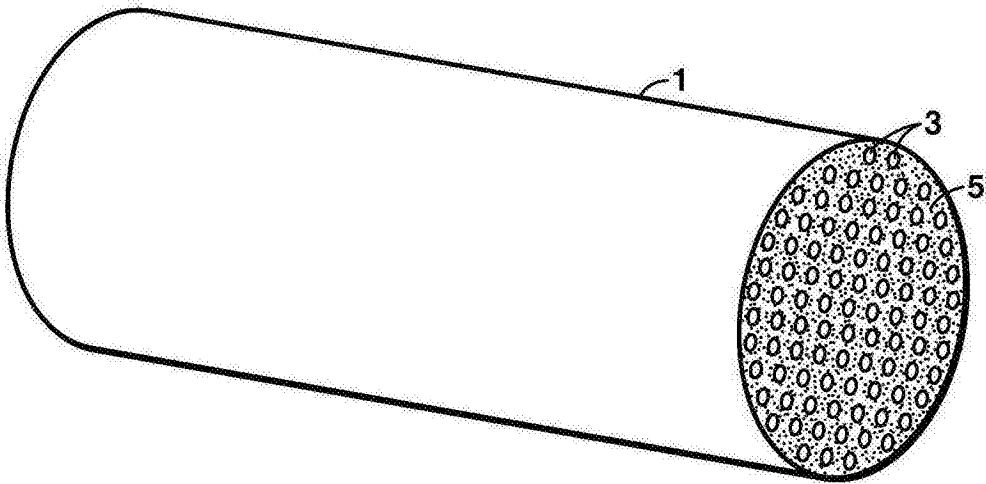


图 1

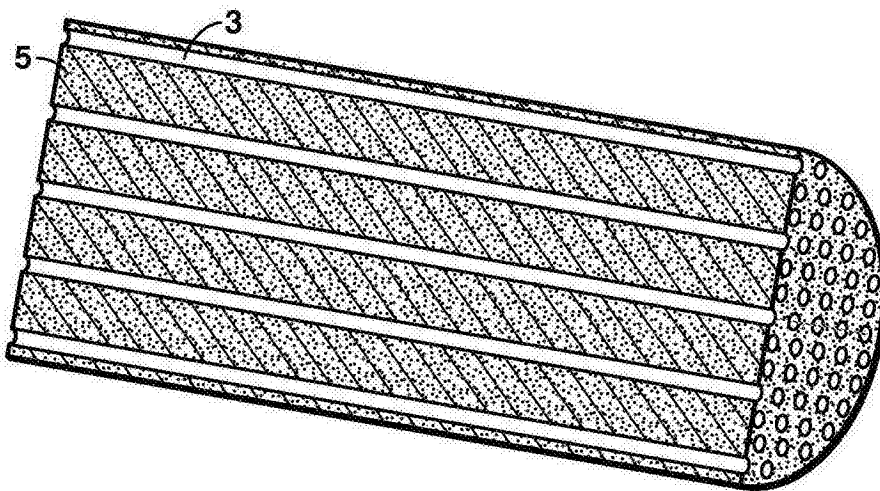


图 2

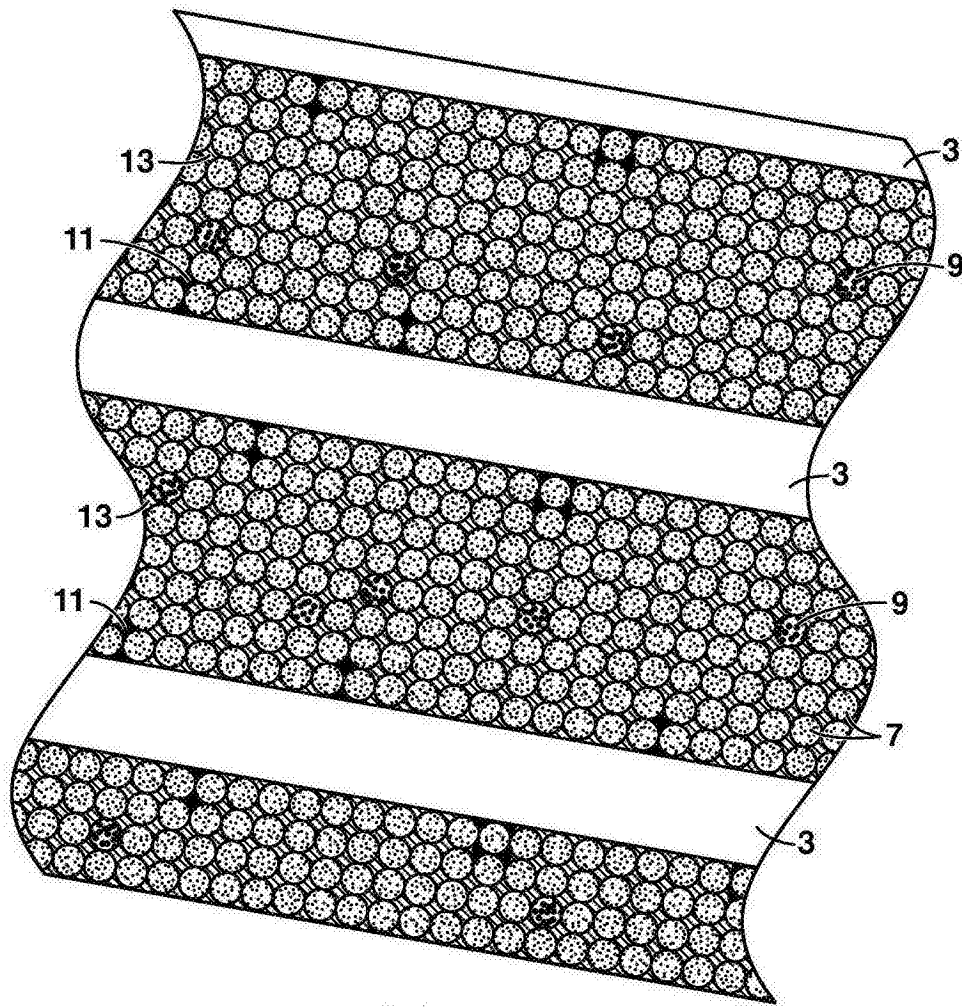


图 3

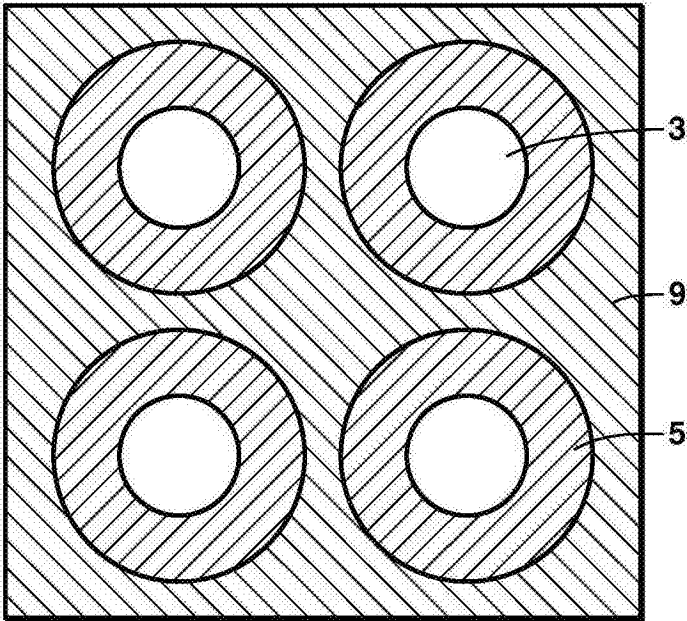


图 4

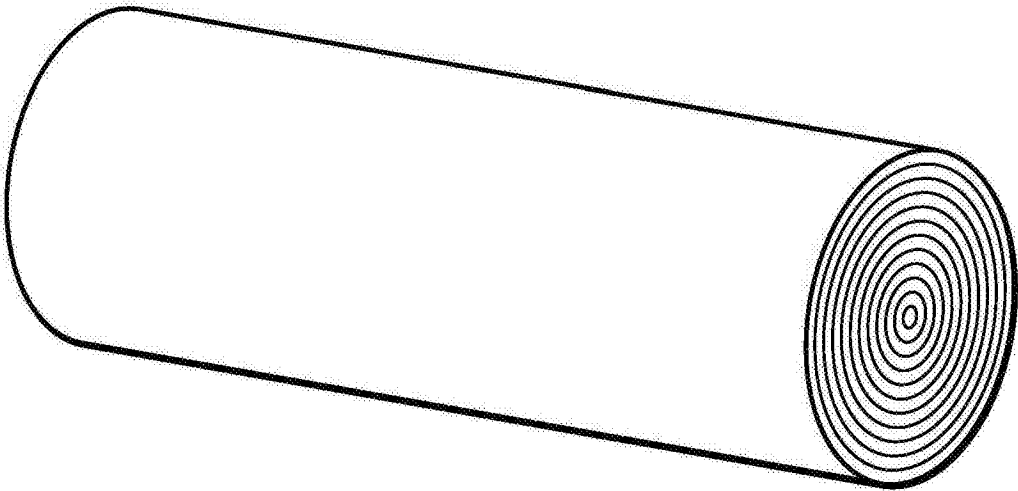


图 5

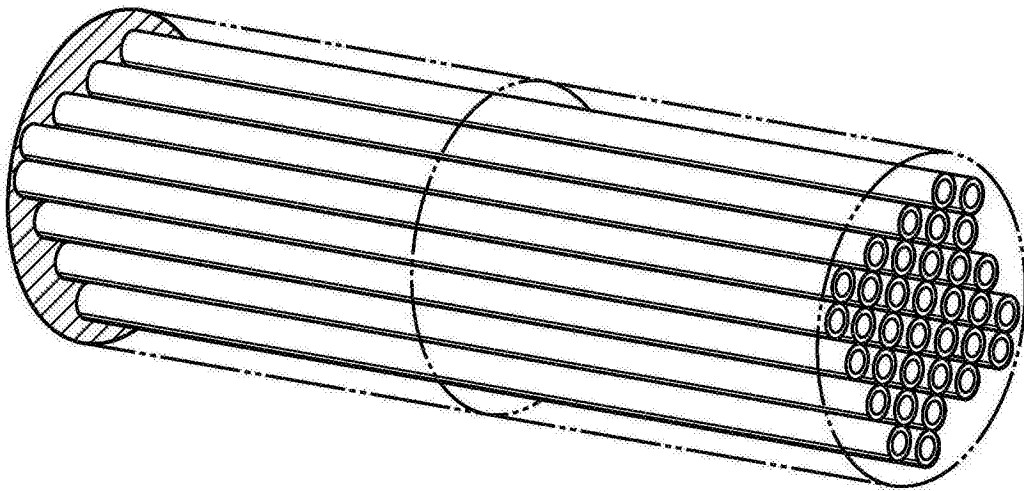


图 6

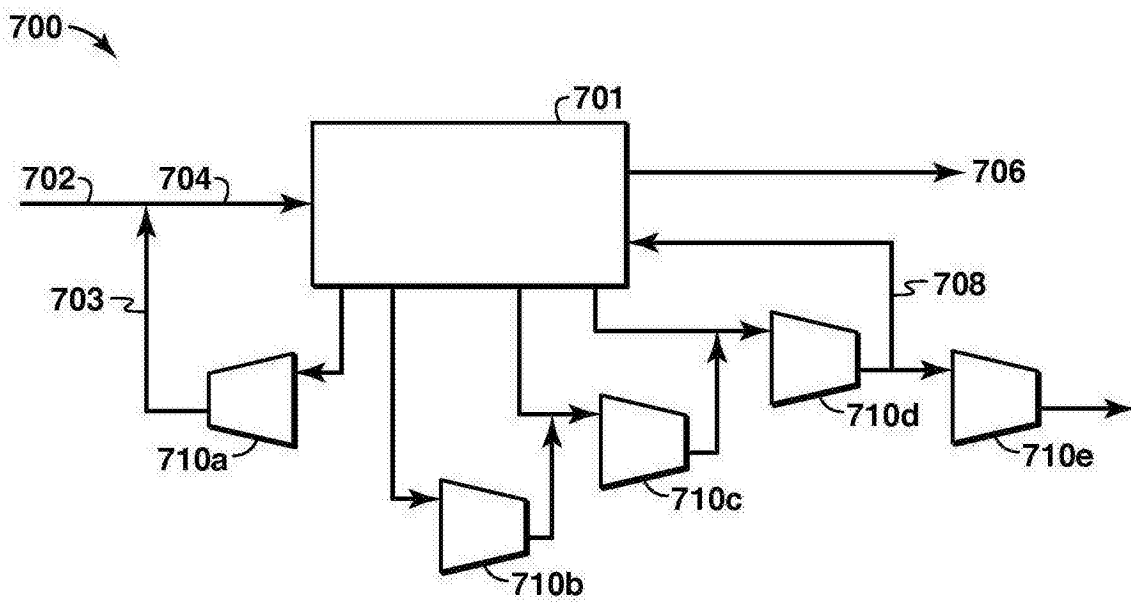


图 7

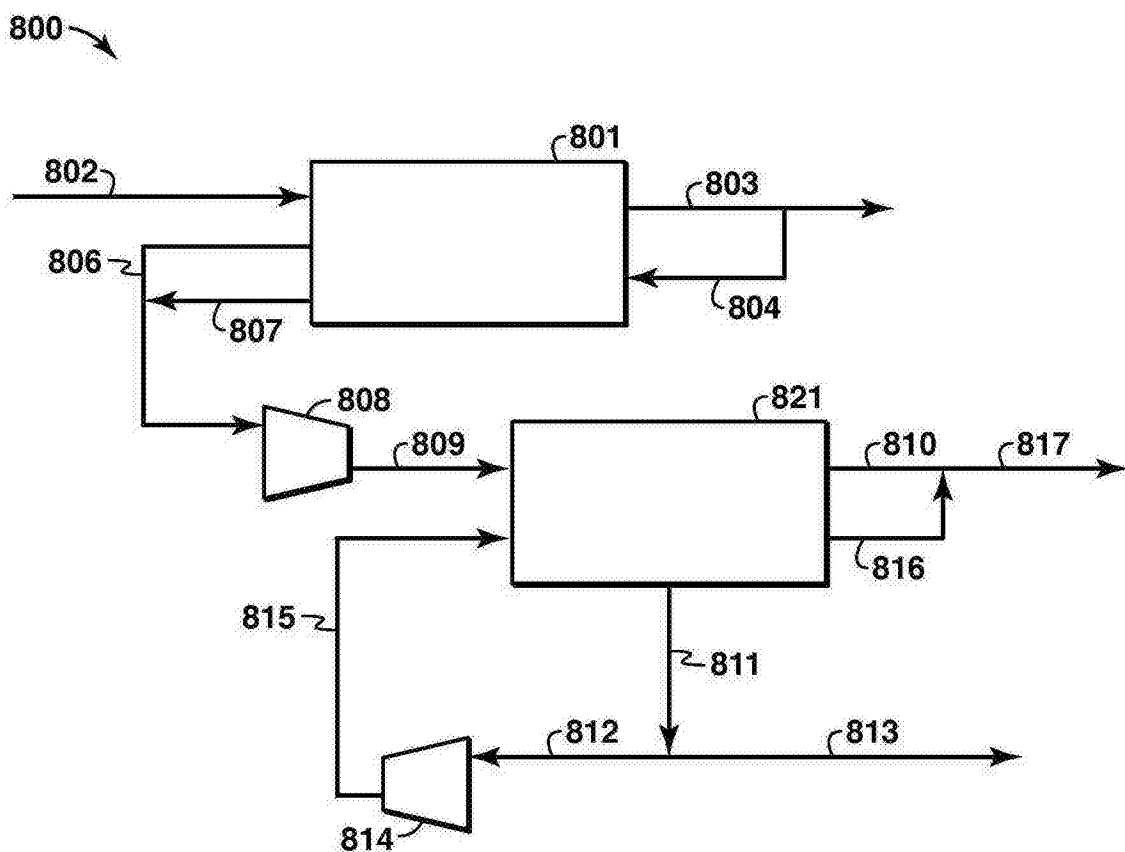


图 8

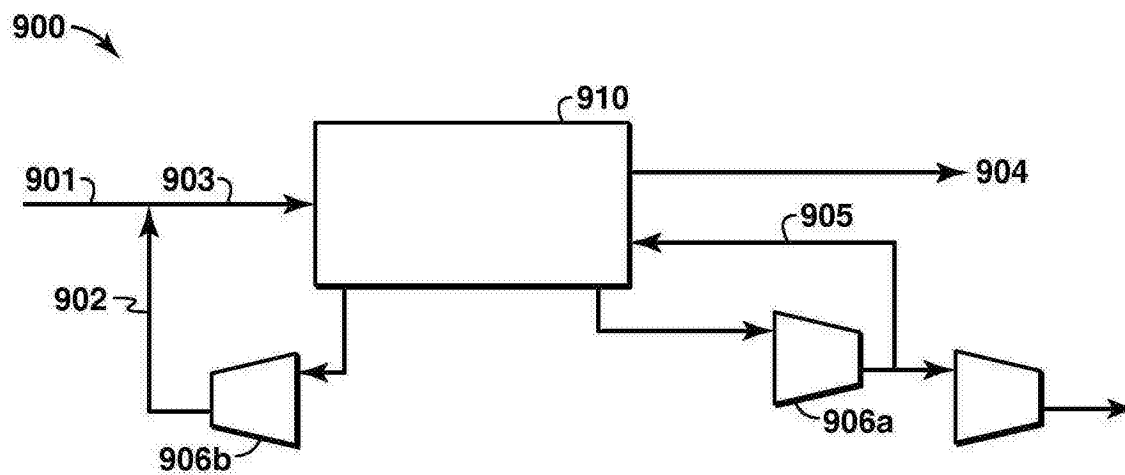


图 9

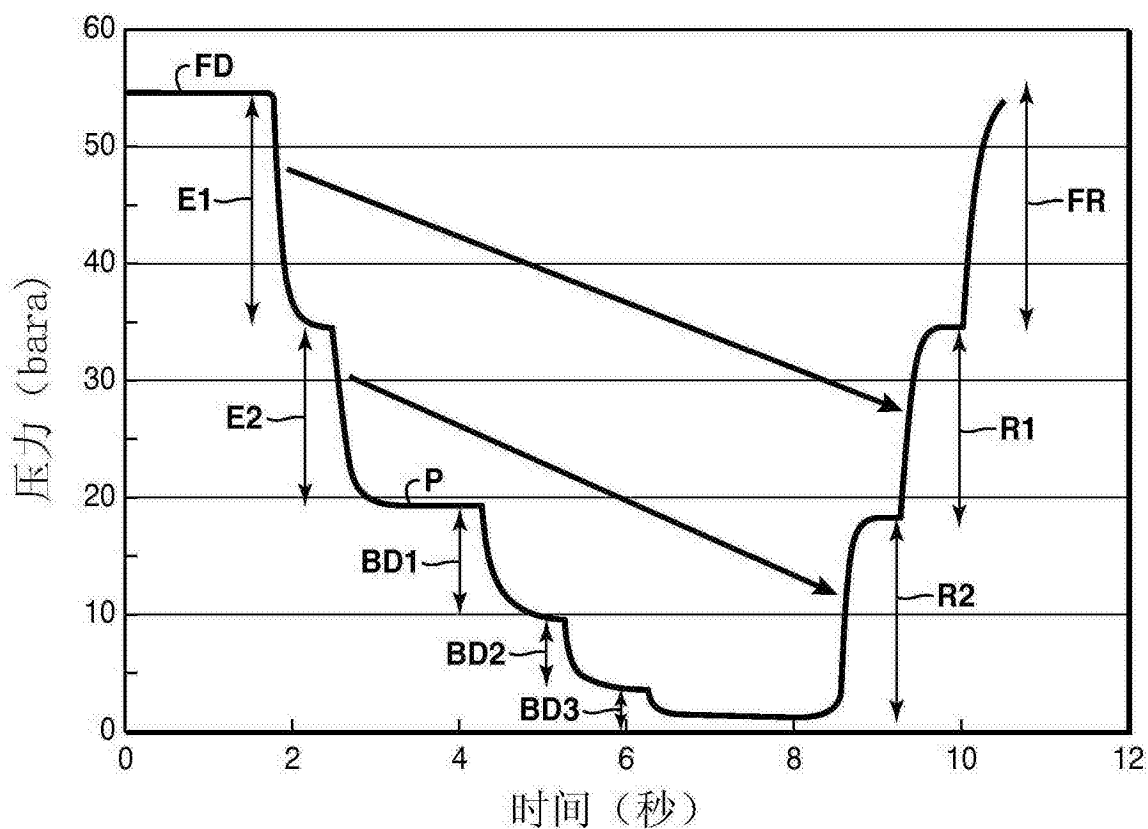


图 10

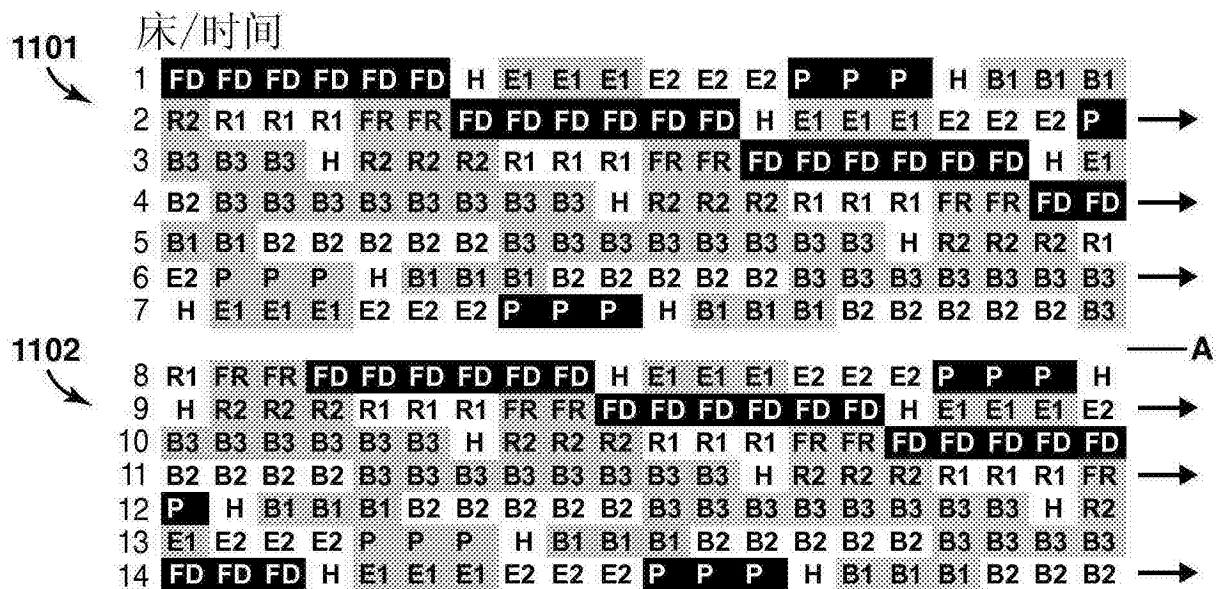


图 11A

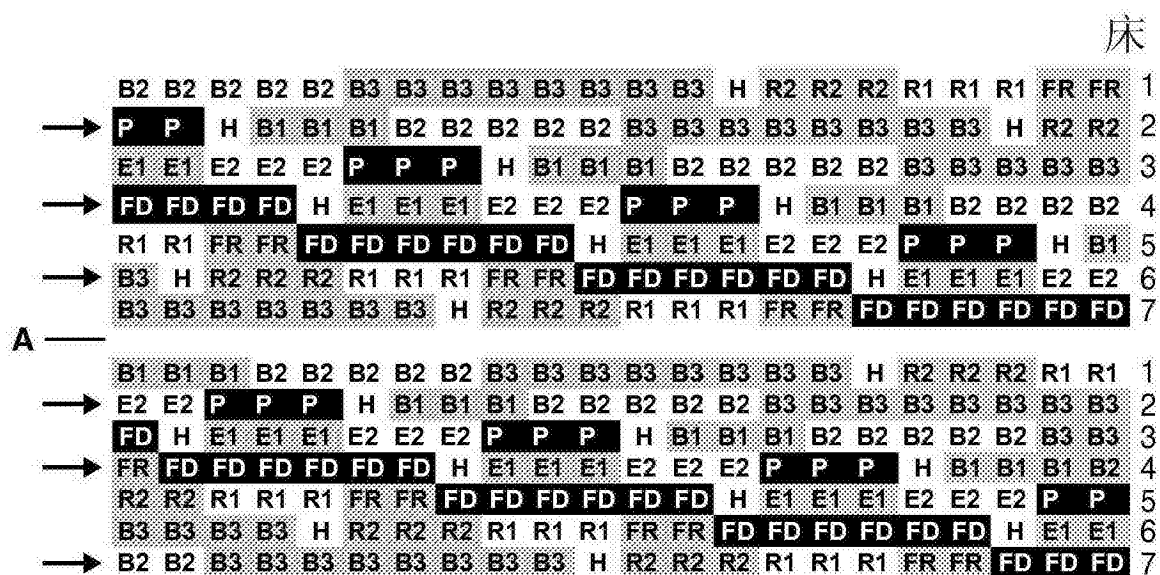


图 11B

床/时间

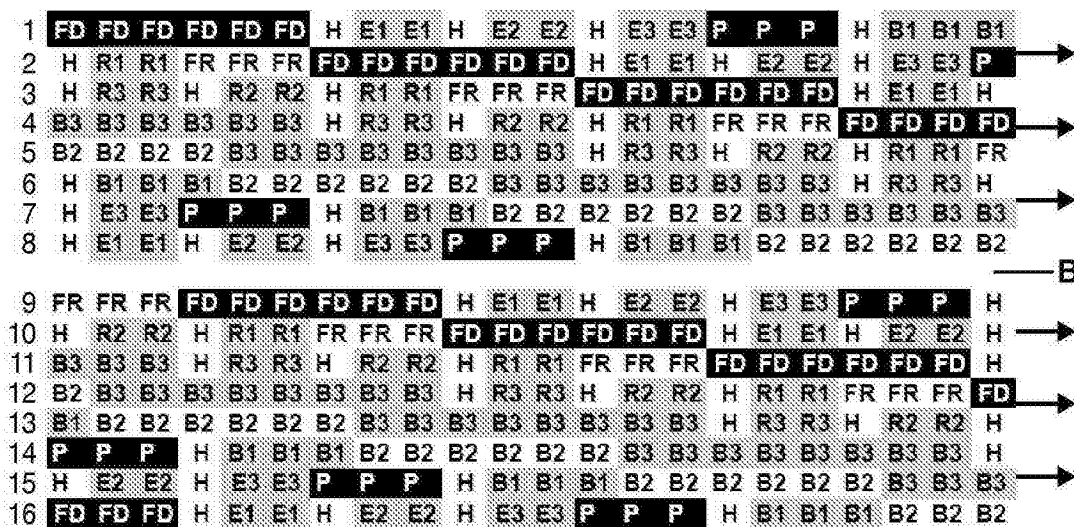


图 12A

床

	B2	B2	B2	B2	B2	B2	B3	B3	B3	B3	B3	B3	B3	B3	H	R3	R3	H	R2	R2	H	R1	R1	FR	FR	FR	1	
→	P	P	H	B1	B1	B1	B2	B2	B2	B2	B2	B2	B3	B3	B3	B3	B3	B3	B3	B3	B3	H	R3	R3	H	R2	R2	2
	E2	E2	H	E3	E3	P	P	P	H	B1	B1	B1	B2	B2	B2	B2	B2	B2	B2	B3	B3	B3	B3	B3	B3	B3	3	
→	FD	FD	H	E1	E1	H	E2	E2	H	E3	E3	P	P	P	H	B1	B1	B1	B2	B2	B2	B2	B2	B2	B2	B3	4	
	FR	FR	FD	FD	FD	FD	FD	FD	H	E1	E1	H	E2	E2	H	E3	E3	P	P	P	H	B1	B1	B1	B2	B2	5	
	R2	R2	H	R1	R1	FR	FR	FR	FD	FD	FD	FD	FD	FD	H	E1	E1	H	E2	E2	H	E3	E3	P	P	P	6	
→	B3	B3	H	R3	R3	H	R2	R2	H	R1	R1	FR	FR	FR	FD	FD	FD	FD	FD	FD	H	E1	E1	H	E2	E2	7	
	B3	B3	B3	B3	B3	B3	B3	B3	H	R3	R3	H	R2	R2	H	R1	R1	FR	FR	FR	FD	FD	FD	FD	FD	FD	8	
B																												
	B1	B1	B1	B2	B2	B2	B2	B2	B2	B3	B3	B3	B3	B3	B3	B3	H	R3	R3	H	R2	R2	H	R1	R1		9	
→	E3	E3	P	P	P	H	B1	B1	B1	B2	B2	B2	B2	B2	B2	B3	B3	B3	B3	B3	B3	B3	B3	B3	H	R3	R3	10
	E1	E1	H	E2	E2	H	E3	E3	P	P	P	H	B1	B1	B1	B2	B2	B2	B2	B2	B2	B3	B3	B3	B3	B3		11
→	FD	FD	FD	FD	FD	H	E1	E1	H	E2	E2	H	E3	E3	P	P	P	H	B1	B1	B1	B2	B2	B2	B2	B2	12	
	R1	R1	FR	FR	FR	FD	FD	FD	FD	FD	FD	H	E1	E1	H	E2	E2	H	E3	E3	P	P	P	H	B1	B1	13	
	R3	R3	H	R2	R2	H	R1	R1	FR	FR	FR	FD	FD	FD	FD	FD	FD	H	E1	E1	H	E2	E2	H	E3	E3	14	
→	B3	B3	B3	B3	B3	H	R3	R3	H	R2	R2	H	R1	R1	FR	FR	FR	FD	FD	FD	FD	FD	FD	H	E1	E1	15	
	B2	B2	B2	B3	B3	B3	B3	B3	B3	B3	B3	H	R3	R3	H	R2	R2	H	R1	R1	FR	FR	FR	FD	FD	FD	16	

图 12B

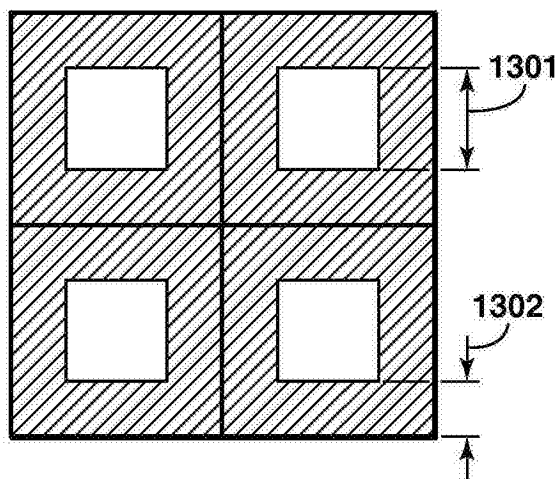


图 13A

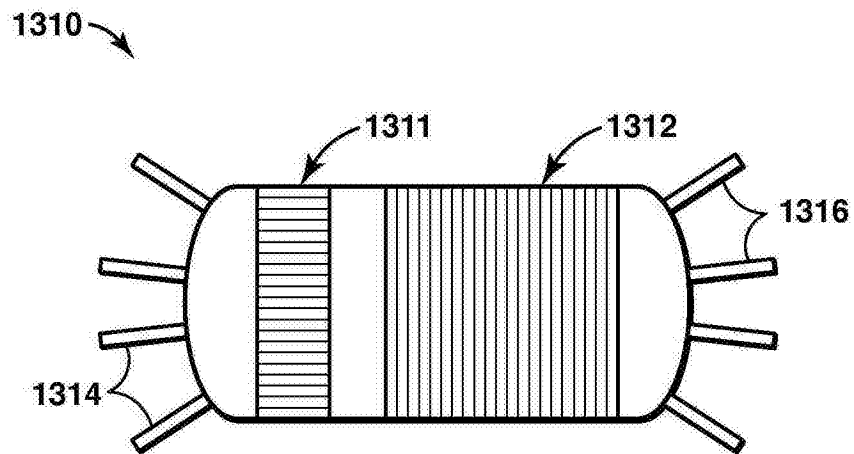


图 13B

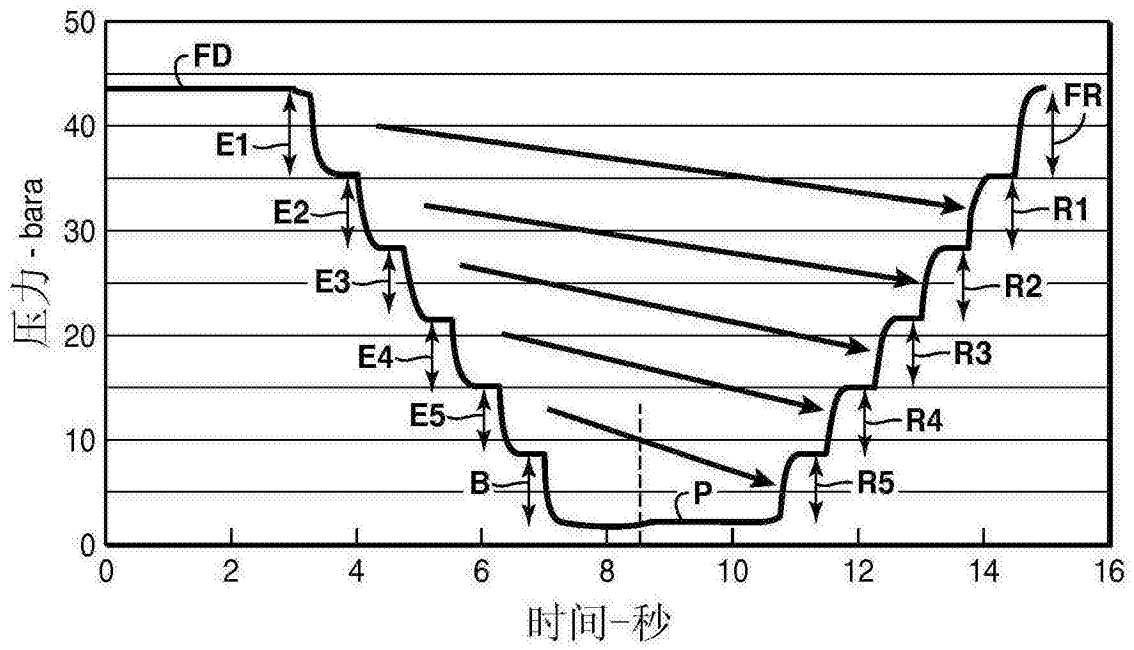


图 14A

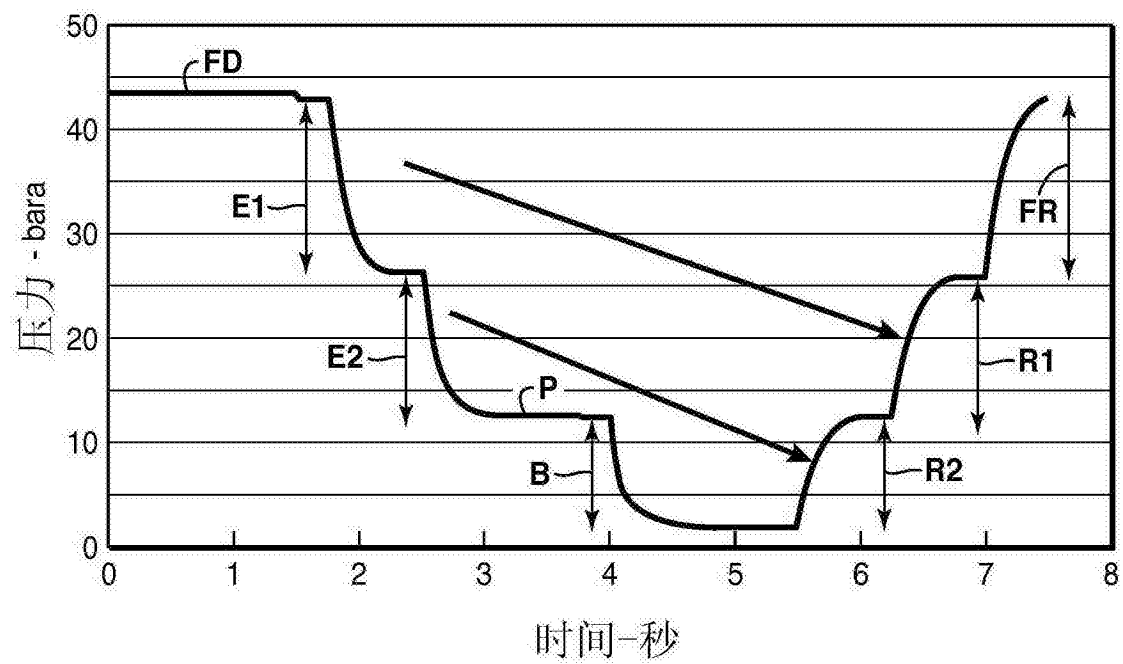


图 14B

时间(s)	0.25	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00	2.25	2.50	2.75	3.00	3.25	3.50	3.75	4.00	4.25	4.50	4.75	5.00	5.25	5.50	5.75	6.00	6.25	6.50	6.75	7.00	7.25	7.50
床																														
1	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD
2	H	R3	R3	H	R4	R4	H	R5	R5	H	FR	FR	FR	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD
3	P	P	P	P	P	P	H	R1	R1	H	R2	R2	H	R3	R3	H	R4	R4	H	R5	R5	H	FR	FR	FD	FD	FD	FD	FD	FD
4	H	E5	E5	H	B	B	B	B	B	H	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	R1	R1	H	R2	R2	H	R3	R3	H	R4
5	H	E1	E1	H	E2	E2	H	E3	E3	H	E4	E4	H	E5	E5	H	B	B	B	B	B	H	P	P	P	P	P	P	P	P
6	B	B	B	H	P	P	P	P	P	P	P	P	H	R1	R1	H	R2	R2	H	R3	R3	H	R4	R4	H	R5	R5	H	FR	FR
7	H	E3	E3	H	E4	E4	H	E5	E5	H	B	B	B	B	B	H	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
8	FD	FD	FD	FD	FD	FD	H	E1	E1	H	E2	E2	H	E3	E3	H	E4	E4	H	E5	E5	H	B	B	B	B	B	B	H	P
9	H	R5	R5	H	FR	FR	FR	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	H	E1	E1	H	E2	E2	H	E3	E3	H	E4
10	H	R1	R1	H	R2	R2	H	R3	R3	H	R4	R4	H	R5	R5	H	FR	FR	FR	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD

图 15A

时间(s)	7.75	8.00	8.25	8.50	8.75	9.00	9.25	9.50	9.75	10.00	10.25	10.50	10.75	11.00	11.25	11.50	11.75	12.00	12.25	12.50	12.75	13.00	13.25	13.50	13.75	14.00	14.25	14.50	14.75	15.00
床																														
1	B	B	B	H	P	P	P	P	P	P	P	P	H	R1	R1	H	R2	R2	H	R3	R3	H	R4	R4	H	R5	R5	H	FR	FR
2	H	E3	E3	H	R4	R4	H	E4	H	E5	H	B	B	B	B	H	P	P	P	P	P	P	P	P	H	R1	R1	H	R2	R2
3	FD	FD	FD	FD	FD	FD	H	E1	E1	H	E2	E2	H	E3	E3	H	E4	E4	H	E5	E5	H	B	B	B	B	B	H	P	P
4	H	R5	R5	H	FR	FR	FR	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	H	E1	E1	H	E2	E2	H	E3	E3	H	E4	E4
5	H	R1	R1	H	R2	R2	H	R3	R3	H	R4	R4	H	R5	R5	H	FR	FR	FR	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD
6	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	H	E1	E1	H	E2	E2	H	E3	E3	H	E4	E4	H	E5	E5	H	B
7	H	R3	R3	H	R4	R4	H	R5	R5	H	FR	FR	FR	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD
8	P	P	P	P	P	P	H	R1	R1	H	R2	R2	H	R3	R3	H	R4	R4	H	R5	R5	H	FR	FR	FD	FD	FD	FD	FD	FD
9	H	E5	E5	H	B	B	B	B	B	H	P	P	P	P	P	P	P	P	H	R1	R1	H	R2	R2	H	R3	R3	H	R4	R4
10	H	E1	E1	H	E2	E2	H	E3	E3	H	E4	E4	H	E5	E5	H	B	B	B	B	H	P	P	P	P	P	P	P	P	P

图 15B

时间(s)	0.25	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00	2.25	2.50	2.75	3.00	3.25	3.50	3.75	4.00	4.25	4.50	4.75	5.00	5.25	5.50	5.75	6.00	6.25	6.50	6.75	7.00	7.25	7.50
床																														
1	FD	FD	FD	FD	FD	FD	H	E1	E1	H	E2	E2	H	P	P	H	B	B	B	B	B	H	R1	R1	H	R2	R2	H	FR	FR
2	H	R2	R2	H	FR	FR	FR	FD	FD	FD	FD	FD	H	E1	E1	H	E2	H	H	P	P	H	B	B	B	B	B	H	R1	R1
3	B	B	B	P	R1	R1	H	R2	R2	H	FR	FR	FD	FD	FD	FD	FD	FD	H	E1	E1	H	E2	E2	H	P	P	H	B	B
4	H	P	P	H	B	B	B	B	B	H	R1	R1	H	R2	R2	H	FR	FR	FD	FD	FD	H	FD	FD	H	E1	E1	H	E2	E2
5	H	E1	E1	H	E2	E2	H	P	P	H	B	B	B	B	B	H	R1	R1	H	R2	R2	H	FR	FR	FD	FD	FD	FD	FD	FD
6	H	B	B	B	B	B	H	R1	R1	H	R2	R2	H	FR	FR	FD	FD	FD	FD	FD	H	E1	E1	H	E2	E2	H	H	P	P
7	H	E2	E2	H	P	P	H	B	B	B	B	B	H	R1	R1	H	R2	H	FR	FR	FD	FD	FD	FD	FD	FD	FD	H	E1	E1
8	FD	FD	FD	H	E1	E1	H	E2	E2	H	P	P	H	B	B	B	B	B	H	R1	R1	H	R2	R2	H	FR	FR	FD	FD	FD
9	H	FR	FR	FD	FD	FD	FD	FD	FD	H	E1	E1	H	E2	E2	H	P	P	H	B	B	B	B	B	B	R1	R1	H	R2	R2
10	H	R1	R1	H	R2	R2	H	FR	FR	FD	FD	FD	FD	FD	FD	H	E1	E1	H	E2	E2	H	P	P	H	B	B	B	B	B

图 16

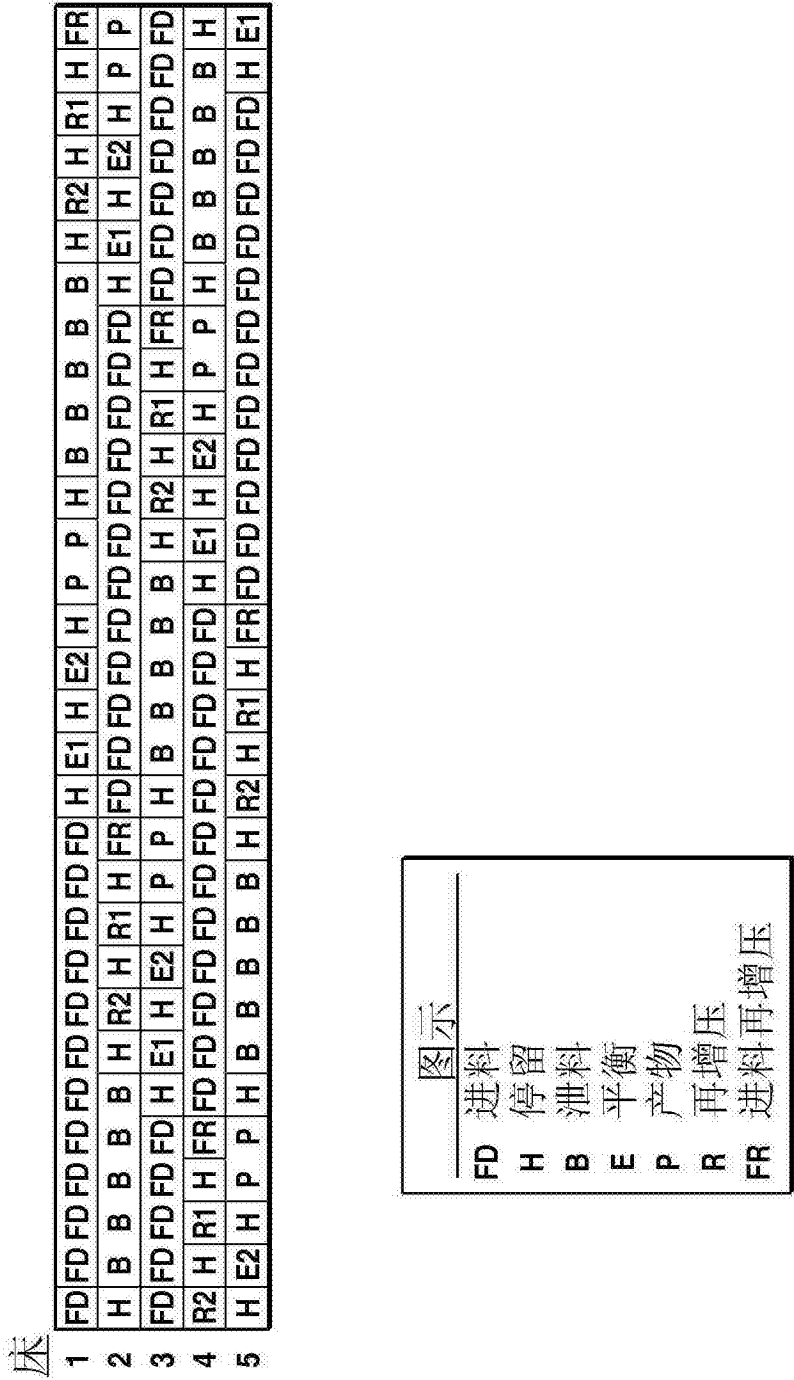


图 18

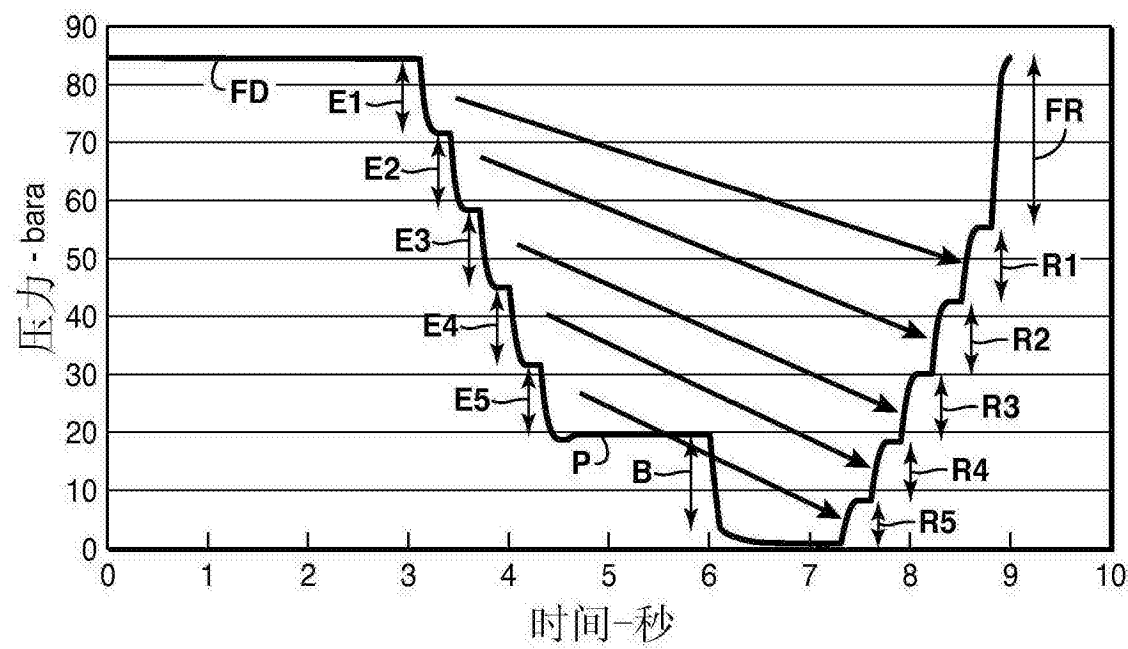


图 19

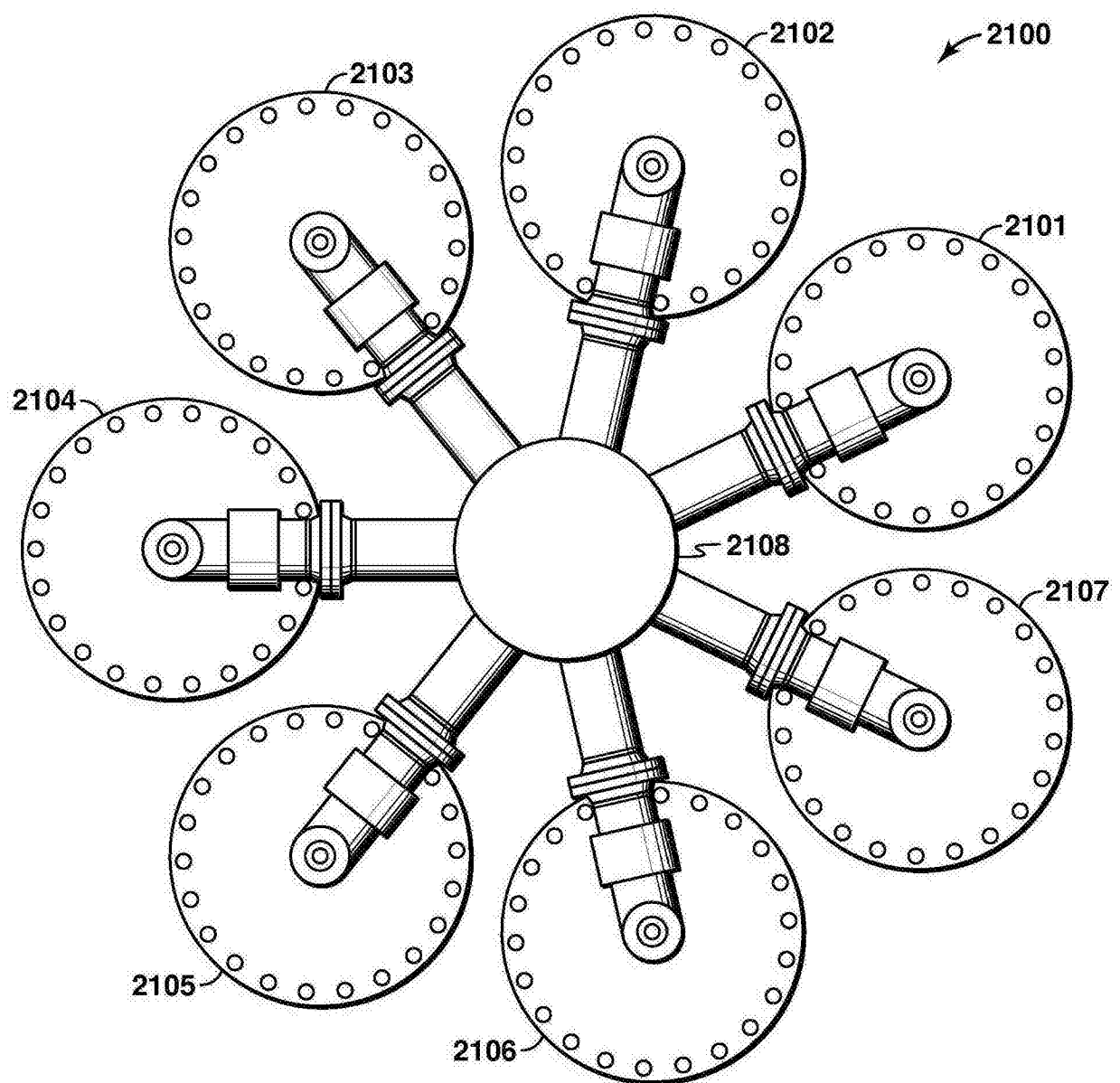


图 21

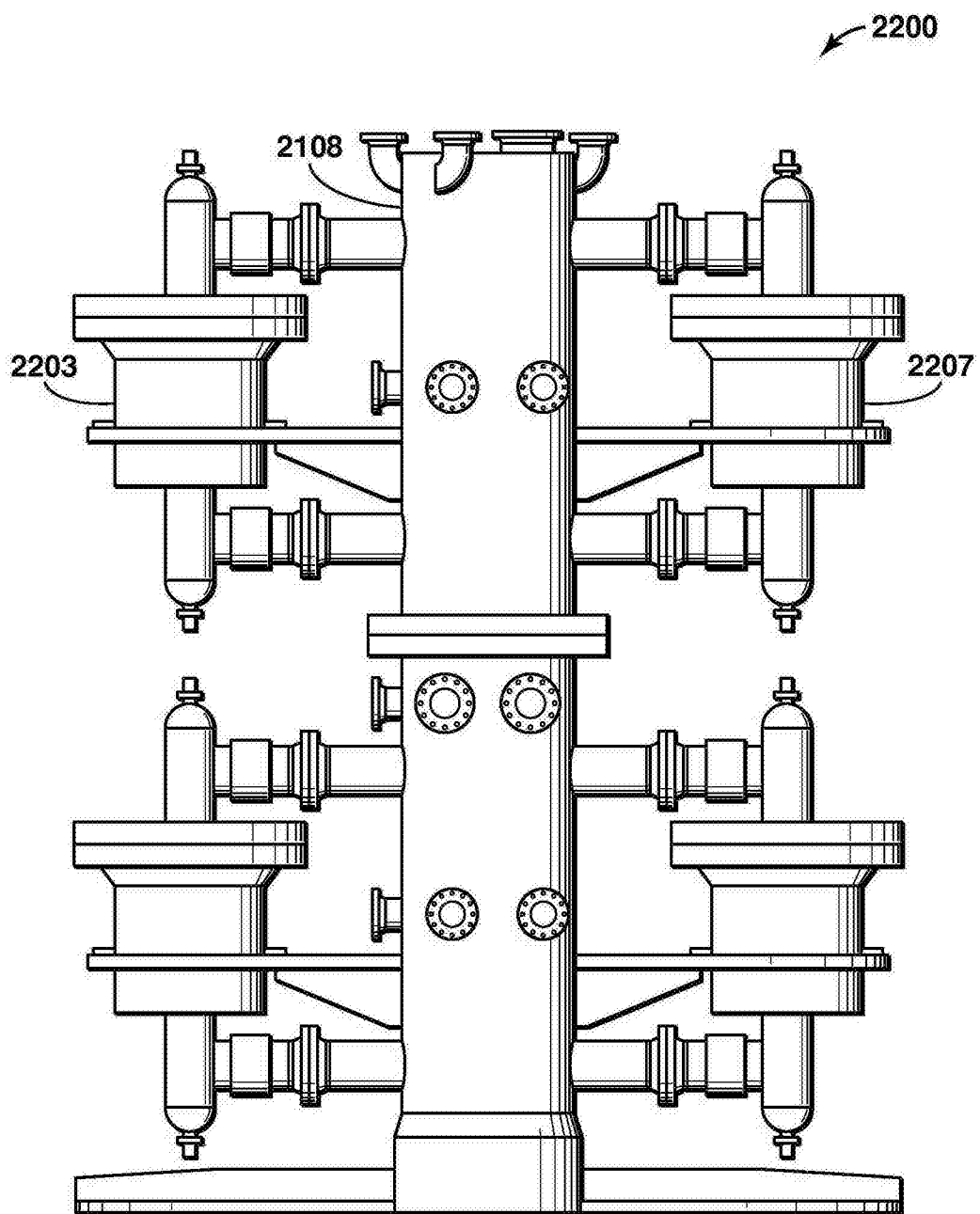


图 22

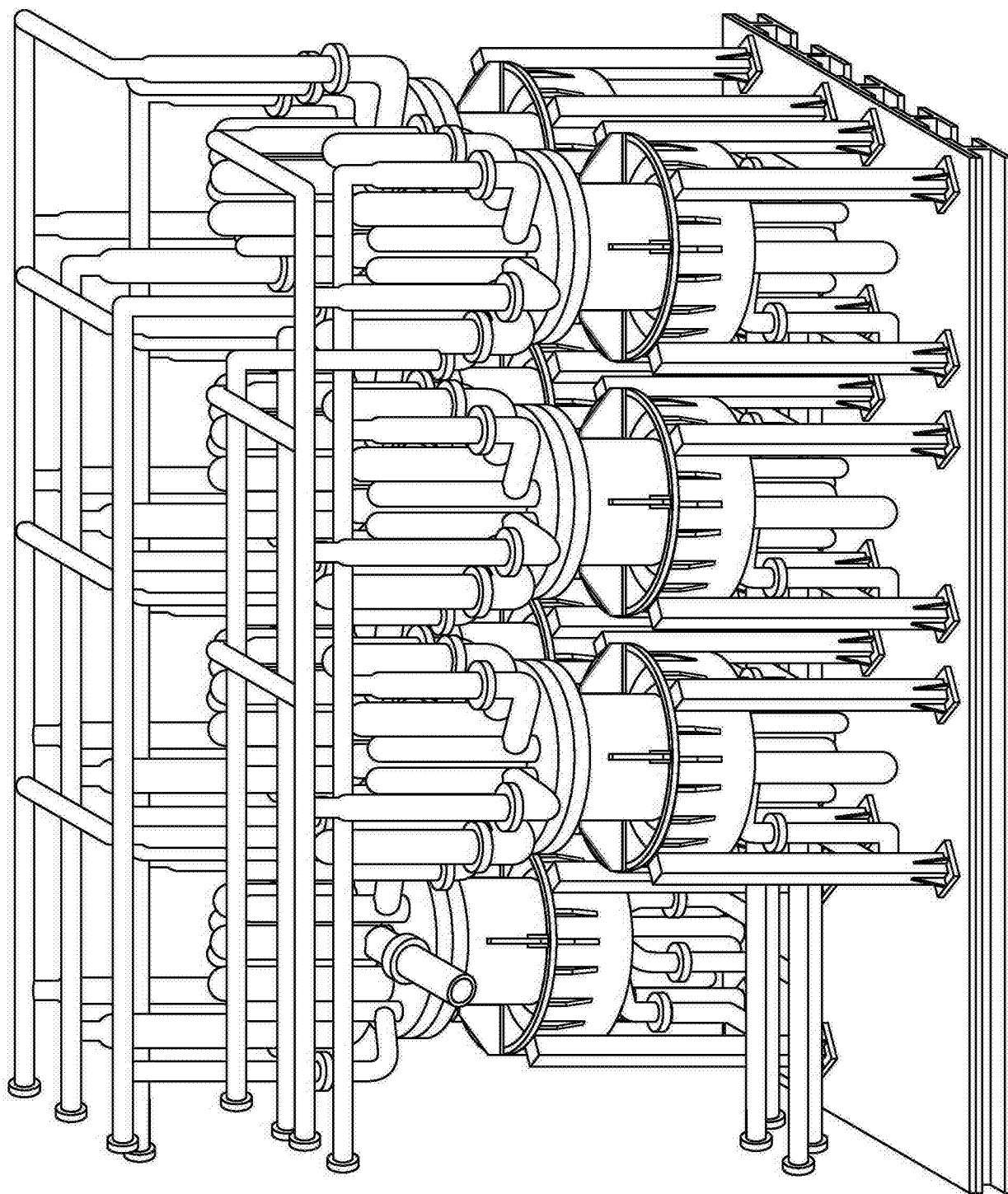


图 23

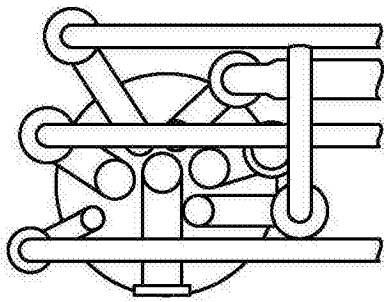


图 24A

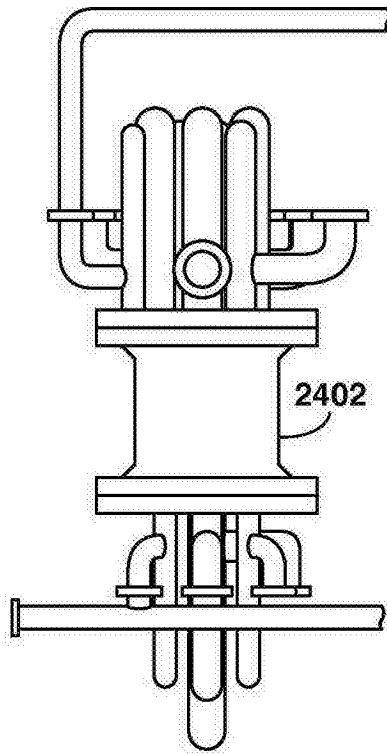


图 24B

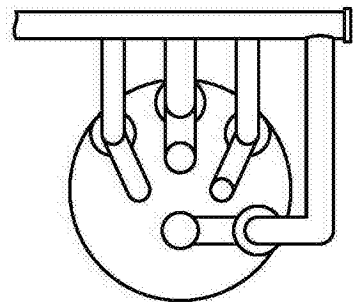


图 24C

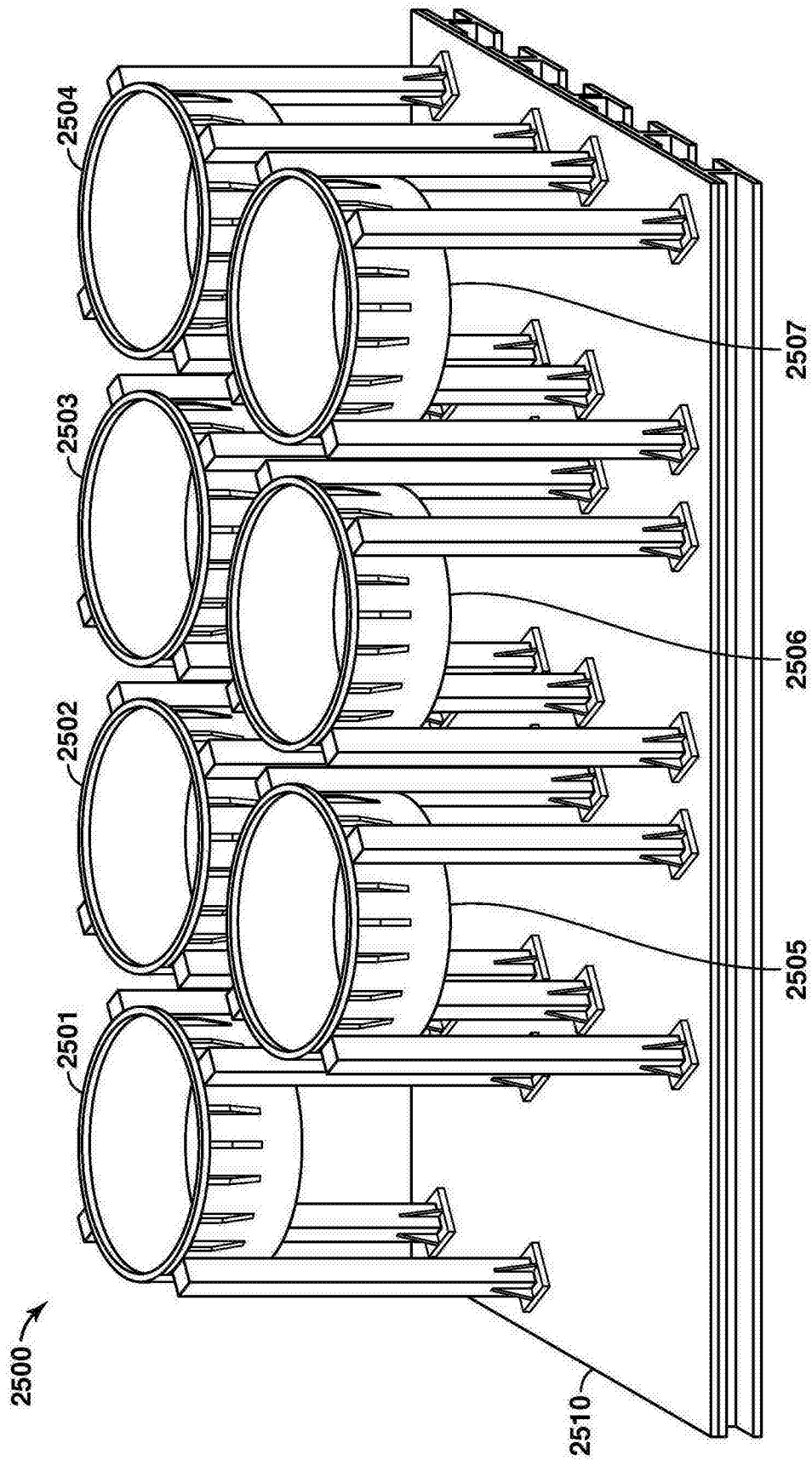


图 25

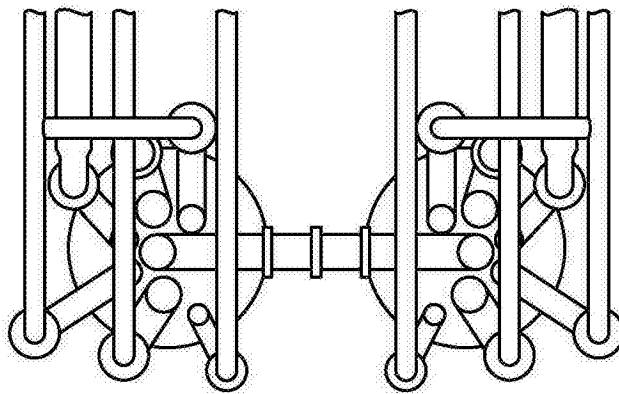


图 26A

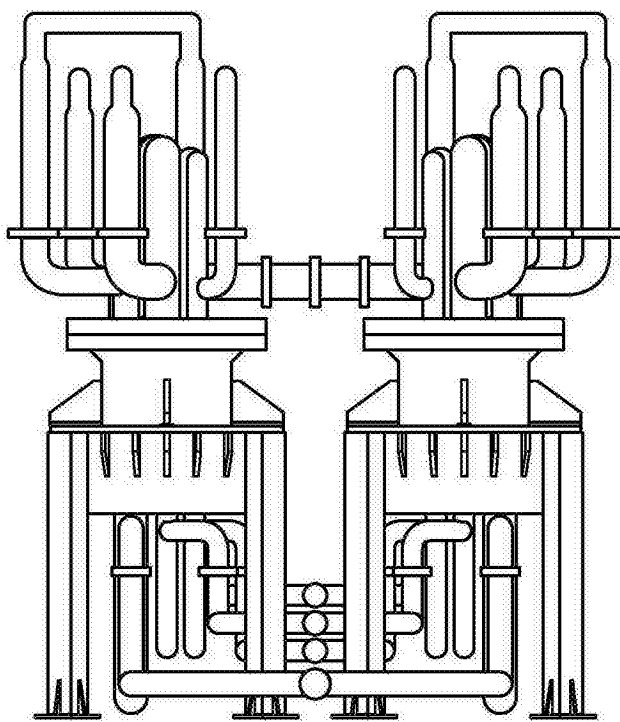


图 26B

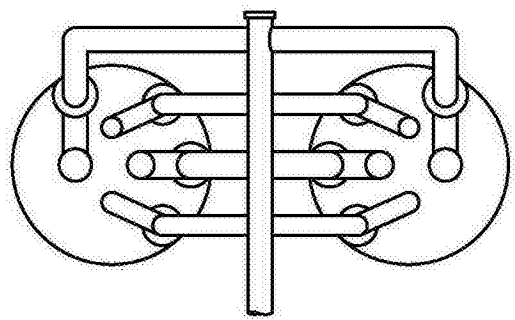


图 26C

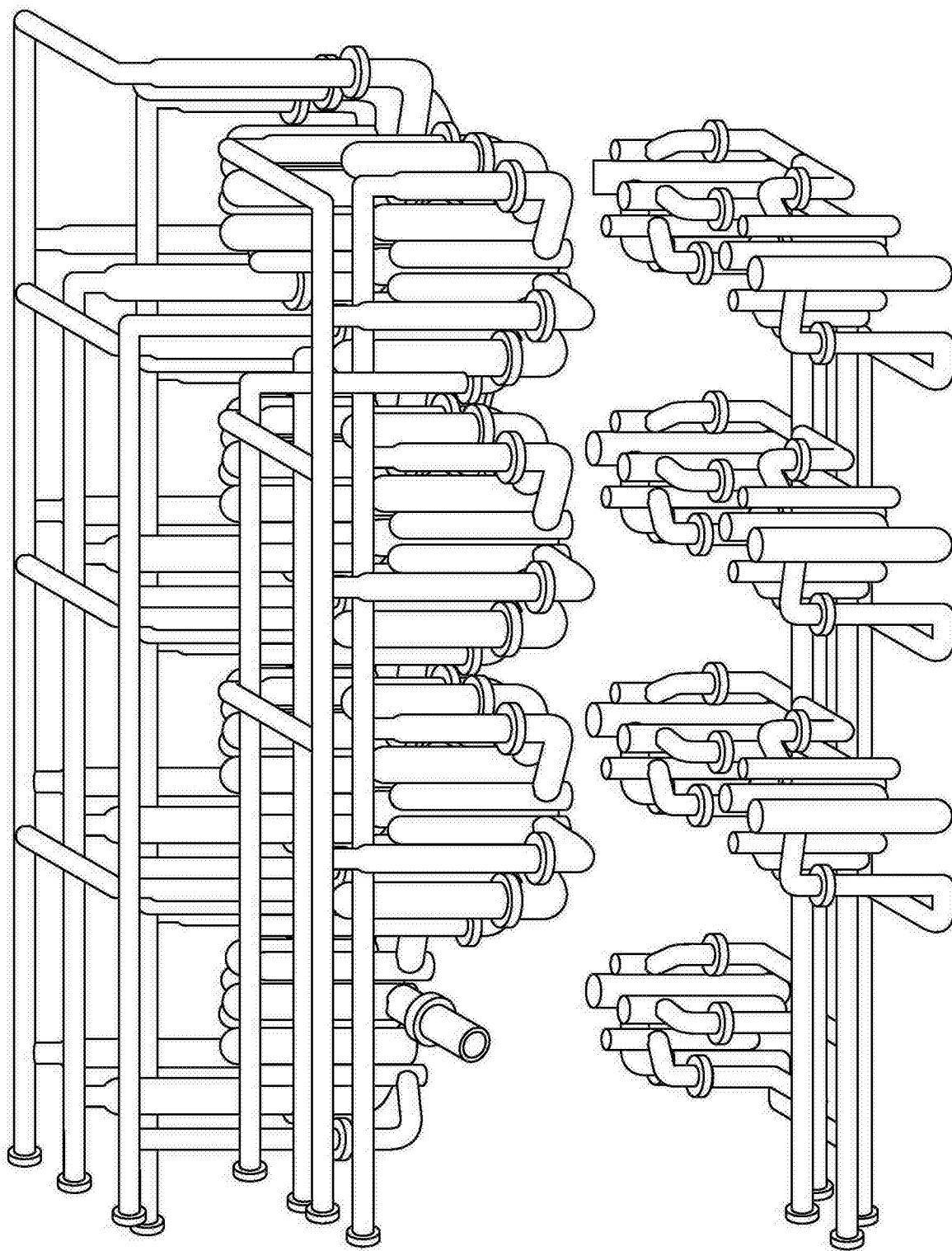


图 27