[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C21D 1/76

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97110791.2

[45]授权公告日 2002 年 1 月 23 日

[11]授权公告号 CN 1078253C

[22]申请日 1997.4.21 [24]颁证日 2002.1.23

[21]申请号 97110791.2

[30]优先权

[32]1996.4.23 [33]FR [31]9605105

[73]专利权人 液体空气乔治洛德方法利用和研究有限公司

地址 法国巴黎

[72]发明人 J·C·莫伦

P·波尔塔莱特麦克斯温尼

P·波伊诺特

[56]参考文献

FR2628752A 1989. 9.22 _

JP62-4439A 1987. 1.10 _

审查员 葛松生

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

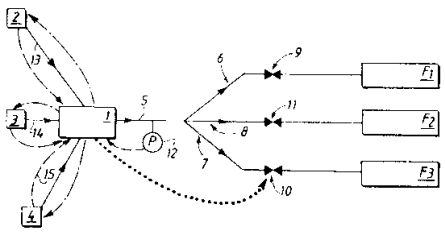
代理人 孙 爱

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 制备热处理气氛的方法及其控制方法

[57]摘要

本发明涉及一种热处理气氛的制备方法，该法使第一股含氧气体混 合物(2/3)与第二股含烃气体混合物(4)于催化反应器内进行催化反 应，旨在向至少一处用户现场(F_1,F_2,F_3,25)提供所述 气氛，依 照该方法：a)连续测量反应器出口所得热处理气氛的压力(12)；b)将步骤 a)中测得压力与某一设定压力 P_C进行比较；以及 c)根据步骤 b)中进行比较的结果，对第一气体混合物和/或第二气体混合物的相应 气流量实施必要的反馈，以期在必要时使热处理气氛在反应器出口处的 压力回复设定水平 P_C。



ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种热处理气氛的制备方法，该法使第一股含氧气体混合物（2/3）与第二股含烃气体混合物（4）于催化反应器内进行催化反应，旨在向至少一处用户现场（F_1，F_2，F_3，25）提供所述气氛，依照该方法:

a) 连续测量反应器出口所得热处理气氛的压力（12）；

b) 将步骤 a)中测得压力与某一设定压力 Pc 进行比较；以及

c) 根据步骤 b)中进行比较的结果，对第一气体混合物和/或第二气体混合物的相应气流量实施必要的反馈，以期在必要时使热处理气氛在反应器出口处的压力回复设定水平 Pc.

2. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于反应器内使用一种贵金属基催化剂且反应在 400～900℃间进行。

3. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于反应器内使用一种以贱金属为基的催化剂且反应温度介于 800～1200℃。

4. 按照权利要求 2 或 3 的方法，其特征在于反应器的加热温度与产出气氛流量间为从属关系。

5. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于所述第一气体混合物系产自膜法或吸收法空分的非纯氮气，其中的残余氧浓度高于或等于 0.5%。

6. 按照权利要求 5 的方法，其特征在于残余氧浓度介于 2%～7%间。

7. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于所述第一气体混合物系空气与深度致冷制氮的混合物。

8. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于热交换在如下两气体介质间进行:

－催化反应器出口至用户现场区间内的所述热处理气氛；和

－流入催化反应器前的所述含氧第一气体混合物。

9. 一种制备热处理气氛方法的控制方法，其间，含氧第一气体混合物和含烃第二气体混合物在催化反应器内反应并在反应器出口得到所述热处理气氛，旨在向至少一处用户现场提供气氛，依照该法:

b) 连续测定催化反应器出口所得热处理气氛的压力 P;

b) 将步骤 a)中测得压力 P 与设定压力 Pc 进行比较；以及

c) 根据步骤 b)中进行比较的结果，对反应器入口处第一气体混合物和/或第二气体混合物的相应流量实施必要的反馈，以期在必要时使压力 P 回复设定压力 Pc，通过调节产出的热处理气氛的总流量使压力 P 回复至设定值 Pc 的水平，也即将 P 与 Pc 之差变换为气氛总流量的一个设定值 Qc，而且，以总流量设定值 Qc 和所需气氛组成为已知数据进行下列步骤：

- 计算含氧第一气体混合物流量设定值 Q_{N2-O2}；以及

- 基于设定值 Q_{N2-O2} 计算含烃第二气体混合物流量设定值 Q_{CXHY}。

10. 制备热处理气氛的装置，它包括：

- 含氧第一气体混合物气源；

- 含烃第二气体混合物气源；以及

- 气体脱氧催化反应器（16），其中第一气体混合物与第二气体混合物反应后在反应器出口产出所述热处理气氛，

该装置的特征在于包括；

a) 用于连续测量反应器出口气氛压力的第一设备（12）；

b) 用于将步骤 a)中测定结果与设定压力 Pc 进行比较的第二设备（1）；以及

c) 第三设备（1），它根据步骤 b)中进行比较的结果，在必要时相应调节第一气体混合物和/或第二气体混合物在催化反应器入口处的流量，以使所述压力回复设定压力水平 Pc。

11. 按照权利要求 10 的装置，其特征在于第二和第三设备组合在一个数据处理单元中，该单元包括一个可编程计算器以及控制流量调节装置的装置。

12. 按照权利要求 10 或 11 的装置，其特征在于它包括一台可编程自动控制器。

说　　明　　书

制备热处理气氛的方法及其控制方法

本发明涉及热处理气氛领域。具体而言，本发明涉及一种含氧混合物与另一种含烃混合物在气体脱氧催化反应器中反应生成的气氛。

“混合气1”一般由空气和深度致冷氮或是含残量浓度氧的非纯氮的混合物组成，所述非纯氮可产生于经渗透或吸收进行空分的场合。

至于“混合气2”，大都为天然气，丙烷，或是烃的混合物组成。

在生产实践中，若现场对气氛流量的需求多样，则气体发生器的操作控制是非常困难的。该问题源于两种场合：a）发生器向一厂内几台热炉供热；b）发生器向一台热炉供热。

场合a）：此时，现场设多台热炉，运行期间，其中一台或几台的热炉常常在一天或一周内随时终止。这类停顿可以常规装置进行，人为方式可用热炉供气管网上设置的阀门，或举例而言，直接由气体发生器自身自动控制有关网线上电磁阀的关闭。

无论采用何种装置，气氛发生器随之都会接到响应信号以降低输出（减去停供热炉的耗量），如此则气氛发生器的总输出得以降低。

若催化反应器的出口压力改变，也即关闭一台热炉台反应器出口压力降增加，则产生的输出相应降低。

事实上，由于管网具有长度或是其上还存在阀门、流量计等附设等，故应考虑到每一管线还有其自身的压降，这样，相应仍运行热炉数而调节后的发生器输出或多或少受每一网线压降的影响，因之开通网线中的流通量也会产生偏离。故此，在实践中，对每一网线也即每一台热炉而言，输出分配并不能确保，常常是操作者还需人为地再调节每一热炉的流量，以便使其达到相应热炉所需的流量水平。

场合b）：以钟形炉为例说明。此时，发生器向单台热炉供热，气体需用流量可变。

钟形炉的温度变化发生在几小时甚或数十小时期间，一般包括大致

规律的升温、温度平稳段以及冷却阶段。一般在热稳定期间，用户的气流需用量呈台阶状递减。

此外，钟形炉内还常保持一定的过剩压力（一般数量级为数十毫巴），旨在限制空气流入炉内。在流量发生变化的特定条件下，维持相应的过剩压力非常困难，一般是人为地进行，实际上是借助阀门干预。

因此，本发明的一个目的是提出一种生成如上定义气氛 的改进方法，它可精确控制注入每一炉内的气氛量，而不必顾及现场使用多少台热炉。

按照本发明，该法利用一种含氧气体混合物与另一种含烃的气体混合物在催化反应器内反应制备热处理气氛，目的是向至少有一台热处理炉的用户现场提供该气氛，步骤如下：

a）连续测量催化反应器出口处所得热处理气氛的压力；

b）将步骤 a）中测得压力与设定压力 Pc 进行比较；且

c）依照步骤 b）中进行比较的结果，针对催化反应器入口处混合气 1 和/或混合气 2 的气流量实施必要的反馈，如此则相应调整反应器出口热处理气氛的压力恢复至设定值 Pc 的水平。

本申请人的研究结果表明，不论是多台热炉设置还是只向单台热处理炉供气，两种场合下存在的所述问题均可通过监控催化反应器出口的压力设定值获得解决。

以三台连续热处理炉装置为例说明于后。在给定时间，用户停运第三号炉。由于第三供应管线关闭产生压降，故这个干预导致催化反应器出口压力增大。

按照本发明，相应调节供应催化反应器的混合气 1 和混合气 2 的流量，以期在出口得到压力回复设定水平 Pc 的热处理气氛。

因压力重新达到设定压力水平，且如前述每一管线压力固定，故在运行中输送至系统每一在线管线的流量固定在每一热炉的常规需用流量水平，这样运行中也就无任何干扰。

反应器出口压力设定值 Pc 依用户现场的不同要求而定，它是有关现场最大需用流量和管网特定压降的函数。

一般，设定值 Pc 介乎〔50 毫巴，400 毫巴〕之间。

有关同时向三台热炉供热的场合的更多的细节例述于下文实施例中。

按照本发明，混合气1的组分举例而言为含残余浓度氧的非纯氮气，其中的残余氧浓度高于或等于0.5%，优选残余氧浓度介于2%－7%间，这可由渗透或吸收进行空分得到，也可将空气和深度制冷氮相混得到。

同样作为例示，含烃的混合气2由天然气或是烃的混合物组成，但也可为一种更复杂的混合物，其中含工业生产现场某一过程产生的工业副产，该副产优选含氢、烃及CO混合物的比例较高一般至少占总量的50%。

举例而言，本发明的催化反应器含一种贱金属（如镍或铜）基催化剂，或以贵金属（铂或钯）为基的催化剂。

按照本发明的一种实施方案，所用催化反应器利用一种以贵金属如铂或钯为基的催化剂，混合气1与混合气2于该反应器内进行反应，温度介于400～900℃间。

按照本发明的另一种实施方案，所用催化反应器利用一种贱金属(如镍)基催化剂，混合气1与混合气2于该反应器内进行反应时温度为800～1200℃。

任何类型的数据处理单元均可用于监控在反应器出口测得的压力，将该压力与设定压力Pc进行比较，以及向进入反应器的物流实施反馈以保持压力水平Pc，其间，这类单元只接收在催化反应器出口测得的压力，它包括任何执行控制操作的装置，如流量控制装置（阀门、电磁阀等）。

这类控制装置的执行方式有多种可供选择，例如，PID控制器或本领域中任何其它已知的控制器。

举例而言，如将前述监测、比较及反馈操作以编程方式体现于数据处理单元中，则该单元也包括本领域中已知的任一种适选可编程计算器。

例如，该单元可包括一台可编程自动控制器。

反应器出口压力“连续”控制的概念应视作与所用装置的采样速率有关，以可编程自动控制器为例，数据更新一般在1秒内的各时段上进行。

就本方明的一个方面而言，催化反应器的加热温度与产生气氛的流量为从属关系。例如，这种关系可通过以下方式达成：按照用户现场所有操作变量确定需向用户提供的气氛流量，据此将反应器应产出气氛流量划分为若干区段，再将每一区段与一个催化反应器的加热温度设定值相关联。

按照本发明方法可根据用户现场特定需求制备组成多样的热处理气氛，而且，氮基混合气 1 中初始残留氧浓度可适应不同类型的热处理环境，既可是保护性气氛也可是较活性气氛，例如脱碳气氛；氮基混合气中特别加入氢(优选 1 % ~ 30 %体积)，CO(优选 0.5 % ~ 15 %体积)，CO_2（优选 100 体积 ppm ~ 2 %体积），以及水蒸汽（其露点优选 - 40 ℃ ~ + 20 ℃，甚或 + 30 ℃）。

为确保所得气氛中基本无氧，优选操作条件下烃的化学计量比略为过量，以使所得气氛中尚余残留的烃。

在此，我们将不赘述那些熟知本技术的人都能进行的有关计算，也即以氧和烃进行反应的化学计量比以及待产出气氛的给定参数（流量及组成，如 CO 和 H_2 的浓度）为依据，确定原料混合气 1 中所需最小残留氧浓度，所用混合气 1 的流量以及含烃混合气 2 的流量并以此得出平衡化学计量比条件甚而是化学计量微过量条件。

反应器出口气体压力水平 P 经记录后再传送至数据处理单元，该单元对 P 和设定值 Pc 进行比较并调整该压力，如此 P 回复至设定值 Pc 。

这种调整系经调节产出气氛的总流量完成，也即将 P 与 Pc 的差值变换为对应气氛总流量的一个设定值，该值随后成为前所提及流量/浓度计算的基本数据。

以下以使用可编程自动控制器为例，说明这种调整的实施方法：

- 自动控制器接收压力测定信号 P ，该信号得自催化反应器的出口；

- 自动控制器将该测定信号转换为数字形式（介于 0 ~ N_{max}）；

- 该数字值 N 发送至 PID 控制模块，由其实施一个控制并将表示该控制结果的 N'值（举例而言，当控制器受翻转输出作用时，则压力越高而该值越低）以其输出形式送出；

－自动控制器随后将压差 P － Pc 变换为流量设定值 Q_C，规则有三：

PID 输出……流量（Nm^3/h）

0　　0

N_{max}　　Q_{max}

N'　　Q_C

其中 $Q_C = (Q_{max} \times N') / N_{max}$，$Q_{max}$ 为装置所能产出的最大流量值；且

－自动控制器再将总流量设定值 Q_C 转换为含氧混合气 1 的流量设定值 Q_{N2-O2} 和含烃混合气 2 的流量设定值 Q_{CXHY}。

不论采用什么方法，若从流量设定值 Q_C 和所需气氛组成始，则以按以下时序进行转换为好：

－先计算含氧混合气 1 的流量设定值 Q_{N2-O2}；

－然后再由 Q_{N2-O2} 计算含烃混合气 2 的流量设定值 Q_{CXCY}（作为优选，以对设定值 Q_{N2-O2} 的化学计量比略有过量为准）。

不难看到，上述时序的优点是：由混合气 1（如非纯氮）的实际流量算得烃流量的设定值而非由气氛总流量设定值算得。这基本上避免了积碳形成的危险，这是因为，若在控制触发之时由气体总流量设定值计算烃流量的设定值则会导致烃的用量对氧为非受控过剩，因而有产生积碳的危险。

本发明也涉及热处理气氛制备方法的控制方法，其间，含氧混合气 1 和含烃混合气 2 在催化反应器内反应后脱氧，在反应器出口得到所需热处理气氛，供至少有一台热炉的用户现场使用，这种方法是：

a）连续测定催化反应器出口所得热处理气氛的压力；

b）将步骤 a）中测得压力与已设定压力值 P_C 进行比较；且

c）根据步骤 b）中进行比较的结果，针对催化反应器入口处混合气 1 和/或混合气 2 的流量执行必要的反馈，如此则相应调整反应器出口热处理气氛的压力恢复至设定值 P_C。

本发明还涉及热处理气体的制备装置，其中包括：

－含氧混合气 1 原料；

－含烃混合气 2 原料；

一气体脱氧催化反应器，其中混合气1与混合气2进行反应后在反应器出口生成所述热处理气氛。

所述装置的特征包括：

a）装置1：用于连续测量反应器出口气氛压力；

b）装置2：监控装置1的测量并将该测量与设定压力P_C进行比较；以及

c）装置3：根据步骤b）中进行比较的结果，必要时相应调整混合气1和/或混合气2在催化反应器入口处的流量，以使气体压力回复至设定压力P_C。

按照本发明的一种实施方案，将装置2与3组合在一个数据处理单元中，该单元包括一个可编程计算器以及控制流量调节装置的装置。

按照本发明的一种实施方案，这些控制装置包括一台PID控制器。

本发明的其它特点和优势由以下实施方案叙述及一并给出的附图不难看出，但应指出，这些实施方案仅为例示而非仅限于此。

图1以框图示出适宜实施本发明生成气氛方法的一种设置。

图2为图1中催化反应器1的更为详细的图示。

图1中框内符号1表示气体发生器，此处，参照图2所示，它包括一个以氧化铝负载铂作催化剂的催化反应器，一台气/气热交换器以及包括一台可编程计算器在内的数据处理单元。

此处，作为反应器供料的含氧混合气1系空气（原料2）与深度致冷氮（原料3）相混而得，另一供料含烃混合气2在本例中由天然气组成（原料4）。

按照本发明，混合气1举例而言也可由经渗透或吸收所得非纯氮组成。

上述混合气在反应器内反应后所得热处理气氛经气体管线5输送至若干并列的气体管线（6、7、8），如此则在这些管线的终点处向三台热处理炉（图中以F_1、F_2和F_3表示）供气。

每一管线均安装一个产生压降的装置（分别为9、10和11），这类装置举例有用于调节管线入流的节流阀和截止阀，或是气体制动仪表。在更一般情形下，这类产生压降的装置也可通过每一管线的敷设方

式实现，或是通过向每一炉内喷射气体的喷嘴的几何构置实现。

发生器输送气体压力测量装置（12）安装在管线5上，介于发生器1与支线6、7、8之间。

图1中：

－虚线（－－－）例示发生器1的数据处理单元所接收的数据流（特别是由压力检测器12发生的压力数据）；

－点划线（－·－·－）例示该单元向催化反应器原料气发出的反馈；且

－点线（……）例示该单元作用于管线网之一的一个使该管线关闭的动作，例如，用户对发生器发出的强制动作（如启动按钮）。

有许多可能的数据流方式以及经数据处理单元输出和输入的动作方式，该图所示配置仅为例示而已；同样作为例示，可举出以下数例：

i）至该单元的数据流；

－在反应器内测得的温度。举例而言，据此可确定一个与反应混合物相关的阈值控制该混合物的喷射，或是一个与装置有关的安全阈值控制其关停；

－在催化反应器入口测得的压力；

－在输送混合气1的系统内测得的压力，如非纯氮系统；

－深度致冷氮系统（若使用该原料）内测得的压力；以及

－取自热炉的各种数据，如温度、炉内气体成分等。

ii）该单元发出的动作流：

－针对环绕反应器的热电阻调节加热温度，按本发明的一个方面，该温度与产生气氛流量存在从属关系；以及

－与装置有关的反馈，如过热、需切换另一种原料时流体中某一原料的缺乏等。

图2部分示出了催化反应器1的一个实施方案的部分说明，其中，含氧混合气2/3在通过板式换热器23后，再经管路21流入催化反应器16的底部19。含烃的第二种混合气4在第一种混合气进入催化反应器之前加入其中。

再股混合气在反应器16中反应，生成的热处理气氛经催化反应器

16 顶部 20 排入与热交换器 23 另一处相接的气体管线 22，经该交换器后再从管路 24 引出送至一个或多个用户地点 25，F_1，F_2……

标号 17 表示环绕催化反应器的热电阻，方框 18 表示反应器周围的热绝缘。

为阅读方便计，图 2 中未包括数据处理单元或压力测量系统以及流量控制装置的有关细节，该单元（如自动控制器）正是从这类装置采集数据或向其发出动作指令。

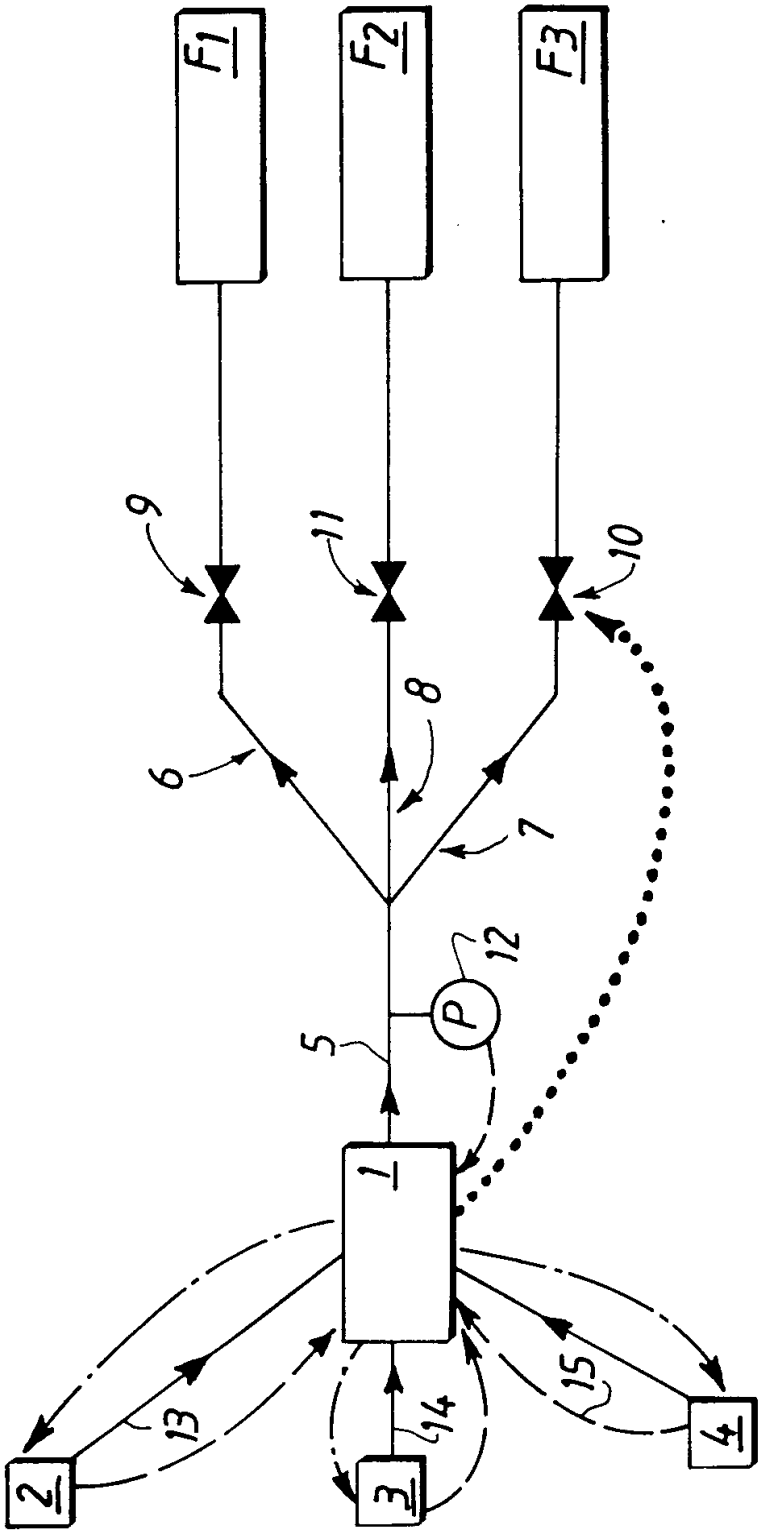


图 1

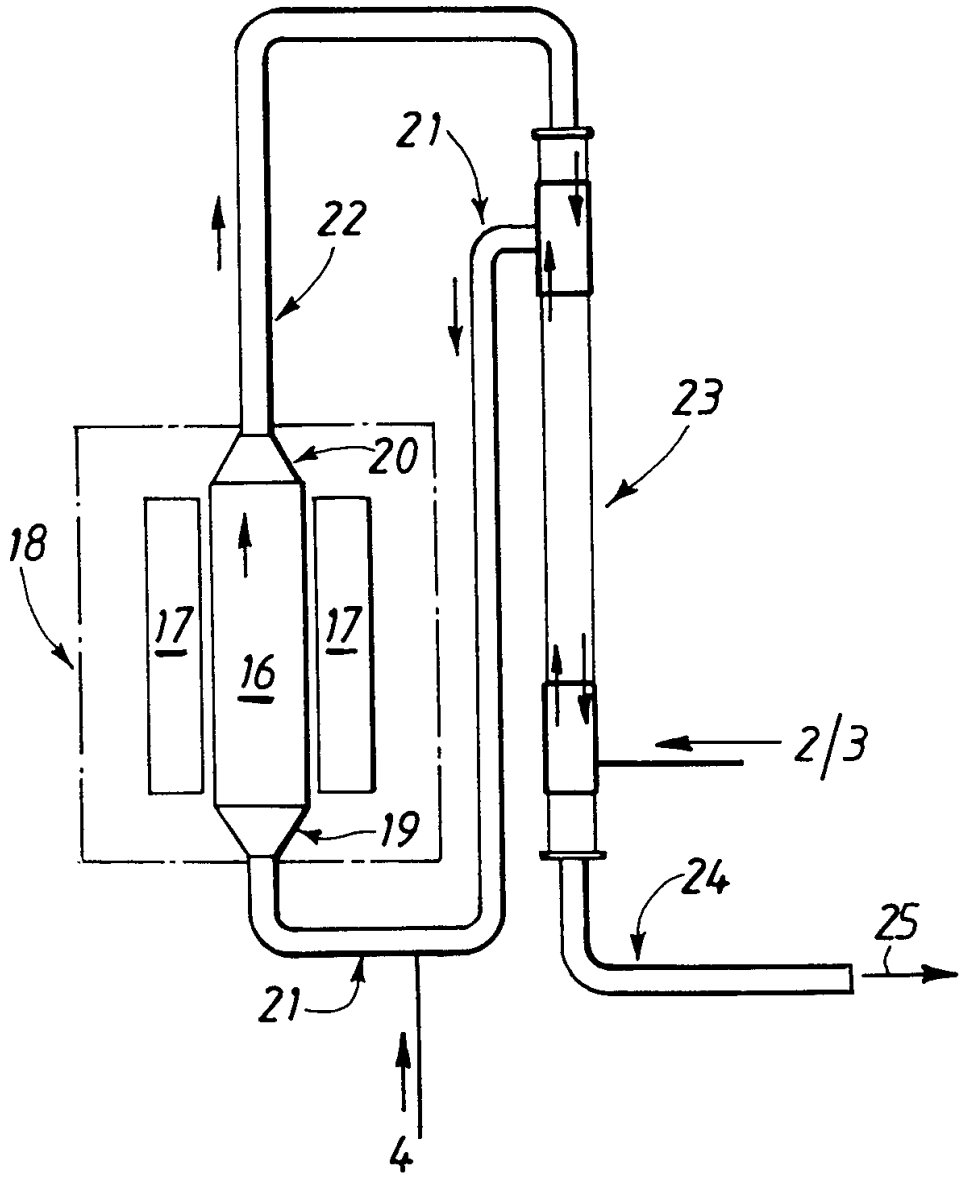


图 2