



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104030241 A

(43) 申请公布日 2014. 09. 10

(21) 申请号 201410302734. 5

(22) 申请日 2014. 06. 27

(71) 申请人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区北京市
100084-82 信箱

(72) 发明人 蔡宁生 史翊翔 杨懿

(74) 专利代理机构 北京众合诚成知识产权代理
有限公司 11246

代理人 黄家俊

(51) Int. Cl.

C01B 3/12(2006. 01)

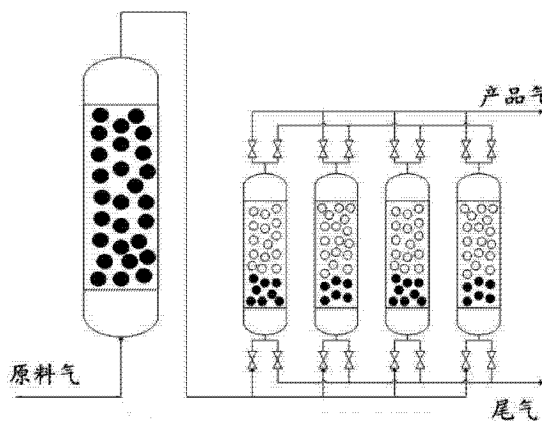
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

带有预变换反应器的处理 CO 气体的吸附增强水气变换工艺

(57) 摘要

本发明属于清洁能源技术领域,特别涉及一种带有预变换反应器的处理 CO 气体的吸附增强水气变换工艺。本发明在吸附增强水气变换工艺单元之前增加了 CO 气体的预变换过程,将一部分 CO 变换为 CO₂和 H₂,释放出部分反应热。该工艺可以处理高浓度的 CO 气体,通过预变换反应器合理分配 CO 变换过程,控制整个反应过程的温度变化,提高系统运行的平稳性和产品气的温度。本发明工艺根据粗煤气的成分变化,通过调节预变换装置的空速和水气比,实现出口气体中 CO 含量保持相对稳定,有利于采用 PSA 技术的吸附增强水气变换反应装置的可靠运行,提高原料气的适应性。



1. 一种带有预变换反应器的处理 CO 气体的吸附增强水气变换工艺,其特征在于:含有高浓度 CO 的粗煤气,首先进入预变换反应器进行预变换,通过调节水气比和空速,控制预变换反应器中 CO 的变换率为 40%~60%,控制预变换反应器的出口变换气温度不超过 400℃;经预变换反应器预变换后的出口变换气进入吸附增强水气变换工艺单元。

2. 根据权利要求 1 所述的一种带有预变换反应器的处理 CO 气体的吸附增强水气变换工艺,其特征在于:所述吸附增强水气变换工艺单元采用变压吸附工艺,每个吸附增强反应塔依次经历充压、吸附增强水气变换反应、产品气回收、均压降、顺向放压、逆向放压、蒸汽解吸、冲洗、均压升和终充步骤;通过调节每个吸附增强反应塔反应时间、冲洗比,控制每个吸附增强反应塔中 CO 的变换率均为 99.5%以上, H₂ 的纯度均为 99%以上。

3. 根据权利要求 2 所述的一种带有预变换反应器的处理 CO 气体的吸附增强水气变换工艺,其特征在于:所述吸收增强反应塔中填充有催化剂和吸附剂,所述催化剂和吸附剂的填充方法为分段填充或混合填充。

4. 根据权利要求 3 所述的一种带有预变换反应器的处理 CO 气体的吸附增强水气变换工艺,其特征在于:所述分段填充为催化剂和吸附剂分层填充,预变换反应器出口变换气先经过催化剂层,再经过吸附剂层,所述催化剂层和吸附剂层的高度比例为 1:(1~99)。

5. 根据权利要求 3 所述的一种带有预变换反应器的处理 CO 气体的吸附增强水气变换工艺,其特征在于:所述混合填充为催化剂和吸附剂混合均匀后填充,所述催化剂和吸附剂的体积比例为 1:(1~99)。

6. 根据权利要求 3~5 任意一项权利要求所述的一种带有预变换反应器的处理 CO 气体的吸附增强水气变换工艺,其特征在于:所述吸附增强水气变换工艺的预变换反应器和吸附增强水气变换工艺单元的每个吸附增强反应塔所采用的催化剂均分别为铁系变换催化剂。

7. 根据权利要求 3~5 任意一项权利要求所述的一种带有预变换反应器的处理 CO 气体的吸附增强水气变换工艺,其特征在于:所述吸附增强水气变换工艺单元的每个吸附增强反应塔所采用的吸附剂均分别为水滑石、类水滑石、修饰的水滑石和修饰的类水滑石中的一种或多种。

8. 根据权利要求 7 所述的一种带有预变换反应器的处理 CO 气体的吸附增强水气变换工艺,其特征在于:所述吸附增强水气变换工艺单元的每个吸附增强反应塔所采用的吸附剂均分别为碳酸钾修饰的水滑石和碳酸钾修饰的类水滑石中的一种或多种。

9. 根据权利要求 1 所述的一种带有预变换反应器的处理 CO 气体的吸附增强水气变换工艺,其特征在于:所述含有高浓度 CO 的粗煤气中 CO 的干基体积分数为 50%~70%,其余组分为 H₂, CH₄, N₂, Ar 和 H₂O 中的一种或多种。

10. 根据权利要求 1~9 任意一项权利要求所述的一种带有预变换反应器的处理 CO 气体的吸附增强水气变换工艺,其特征在于,所述吸附增强水气变换工艺单元中每个吸附增强反应塔的再生,根据压力不同、吸附质在吸附剂上的吸附量不同的原理,实现吸附剂的再生,具体操作如下:

(1) 吸附增强水气变换反应:

预变换反应器的出口变换气从吸附增强反应塔底部流入,发生水气变换反应和 CO₂ 吸附反应, H₂ 作为产品气从顶部流出吸附增强反应塔;

(2) 解吸附,具体步骤依次如下:

(a) 均压降:

通过吸附增强反应塔之间的均压,降低吸附剂的操作压力,使部分 CO_2 得到解吸;

(b) 顺向放压:

完成一次均压降过程后,顺着吸附的方向放出一部分含氢气的混合气,作为另外一个处于冲洗步骤的吸附增强反应塔的气源,降低该吸附增强反应塔中的 CO_2 分压,使得该吸附增强反应塔得到再生;并且通过顺向放压,吸附增强反应塔自身的压力有所降低, CO_2 得到部分解吸;

(c) 逆向放压:

完成均压降过程后,吸附增强反应塔仍存在压力,这时,反应塔被解吸出来的 CO_2 充满,这部分 CO_2 逆着吸附的方向放出吸附增强反应塔,通过逆向放压使吸附增强反应塔的压力达到常压;

(d) 真空降压:

通过逆向放压使吸附增强反应塔的压力达到常压后,对反应塔继续进行抽真空降压;

(e) 蒸汽冲洗:

为进一步降低 CO_2 分压,采用蒸汽冲洗的方式,提高吸附剂的再生程度;

通过上面的共同作用,吸附剂的再生过程完成;

(3) 吸附准备:

吸附准备过程是将吸附增强反应塔的压力回复至系统压力水平,具体步骤依次如下:

(a) 均压升:

通过与完成吸附增强水气变换过程的吸附增强反应塔之间采用两两压力平均的方式,使完成再生的吸附增强反应塔的压力得到提高;此过程既是一个升压过程,同时也是一个回收其他吸附增强反应塔内剩余有效成分的过程;

(b) 终充:

通过均压升能使吸附增强反应塔的压力得到一定升高,但其与整个系统的压力还存在一定差值,这部分差值最终使用产品气充压,将吸附增强反应塔的压力升至系统压力水平。

带有预变换反应器的处理 CO 气体的吸附增强水气变换工艺

技术领域

[0001] 本发明属于清洁能源技术领域,特别涉及一种带有预变换反应器的处理 CO 气体的吸附增强水气变换工艺。

背景技术

[0002] H_2 作为一种清洁高效的燃料和重要的化工原料,受到了人们的普遍关注。目前,工业上大规模制氢的主要途径是通过天然气的重整反应制取氢气。煤通过气化方式转化成粗煤气,粗煤气的主要成分是 CO 和 H_2 ,通过 CO 的变换反应也可以制取氢气。由于我国煤炭资源相对丰富,煤炭在一次能源中的比重一直在 70% 左右。通过煤炭制氢的方式可以减少污染物排放,缓解大气污染现象。

[0003] 在天然气重整和粗煤气水气变换制氢过程中,都需要进行 CO_2 和 H_2 的分离以制得高纯度氢气。由于 CO 的变换反应受到平衡的限制,水气变换反应需要多段进行,在较低温度 (200℃ 左右) 下实现高的 CO 变换率。同时变换气的温度通常在 200 ~ 450℃ 之间,而现有的 CO_2/H_2 分离技术主要是常温或低温湿法脱碳技术 (如 Selexol/NHD 技术、活性 MDEA 技术、低温甲醇洗技术),需要对变换气进行降温处理,浪费气体显热。

[0004] 吸附增强水气变换反应是在一个反应装置中耦合发生水气变换和 CO_2 吸附反应。通过在线脱除 CO_2 ,可以在较高温度 (400℃ 左右) 下实现高的 CO 变换率,同时也可以减少水蒸气的使用量。吸附增强水气变换反应中 CO_2 脱除工艺采用的是变压吸附法 (Pressure Swing Adsorption, PSA)。PSA 技术的基本原理利用气体组分在固体吸附剂上吸附特性的差异以及吸附量随压力变化而变化的特性,通过周期性的压力变换过程实现气体的分离。采用 PSA 技术进行 CO_2 的分离,可以仅通过压力的改变实现吸附剂的再生,再生能耗小。

[0005] 目前固体吸附剂的 CO_2 吸附容量相对较小,300 ~ 400℃ 下固体吸附剂的吸附容量在 0.5 ~ 2mol/kg 之间,而国内在运行的气流床和干煤粉煤气化工艺如 shell 粉煤气化工艺,产生的粗煤气中 CO 干基含量高达 60% 以上。在高浓度 CO 的情况下, CO_2 吸附难以和水气变换反应直接相匹配。同时,水气变换和 CO_2 吸附都是放热反应,高浓度的 CO 在单个反应塔中发生水气变换和 CO_2 吸附,由于 CO 变换率接近 100%,反应塔产生大量的反应热,会引起床层温度过高甚至出现飞温现象,引起装置停车的问题。因此,目前文献研究的吸附增强水气变换的 CO 浓度都在 10% (干基) 左右。此外,由于煤质变化等因素造成粗煤气中 CO 浓度发生波动,需要调整反应塔的运行参数,对 PSA 工艺的稳定连续运行造成影响。

发明内容

[0006] 针对现有技术不足,本发明提供了一种带有预变换反应器的处理 CO 气体的吸附增强水气变换工艺。

[0007] 一种带有预变换反应器的处理 CO 气体的吸附增强水气变换工艺,含有高浓度 CO 的粗煤气,首先进入预变换反应器进行预变换,通过调节水气比和空速,控制预变换反应器

中 CO 的变换率为 40%~60%，控制预变换反应器的出口变换气温度不超过 400℃；经预变换反应器预变换后的出口变换气进入吸附增强水气变换工艺单元。

[0008] 所述吸附增强水气变换工艺单元采用变压吸附工艺，每个吸附增强反应塔依次经历充压、吸附增强水气变换反应、产品气回收、均压降、顺向放压、逆向放压、蒸汽解吸、冲洗、均压升和终充步骤；通过调节每个吸附增强反应塔反应时间、冲洗比，控制每个吸附增强反应塔中 CO 的变换率均为 99.5% 以上，H₂ 的纯度均为 99% 以上。

[0009] 所述吸收增强反应塔中填充有催化剂和吸附剂，所述催化剂和吸附剂的填充方法为分段填充或混合填充。

[0010] 所述分段填充为催化剂和吸附剂分层填充，预变换反应器出口变换气先经过催化剂层，再经过吸附剂层，所述催化剂层和吸附剂层的高度比例为 1:(1~99)。

[0011] 所述混合填充为催化剂和吸附剂混合均匀后填充，所述催化剂和吸附剂的体积比例为 1:(1~99)。

[0012] 所述吸附增强水气变换工艺的预变换反应器和吸附增强水气变换工艺单元的每个吸附增强反应塔所采用的催化剂均分别为铁系变换催化剂。

[0013] 所述吸附增强水气变换工艺单元的每个吸附增强反应塔所采用的吸附剂均分别为水滑石、类水滑石、修饰的水滑石和修饰的类水滑石中的一种或多种。

[0014] 所述吸附增强水气变换工艺单元的每个吸附增强反应塔所采用的吸附剂均分别为碳酸钾修饰的水滑石和碳酸钾修饰的类水滑石中的一种或多种。

[0015] 所述含有高浓度 CO 的粗煤气中 CO 的干基体积分数为 50%~70%，其余组分为 H₂，CH₄，N₂，Ar 和 H₂O 中的一种或多种。

[0016] 所述吸附增强水气变换工艺单元中每个吸附增强反应塔的再生，根据压力不同、吸附质在吸附剂上的吸附量不同的原理，实现吸附剂的再生，具体操作如下：

[0017] (1) 吸附增强水气变换反应：

[0018] 预变换反应器的出口变换气从吸附增强反应塔底部流入，发生水气变换反应和 CO₂ 吸附反应，H₂ 作为产品气从顶部流出吸附增强反应塔；

[0019] (2) 解吸附，具体步骤依次如下：

[0020] (a) 均压降：

[0021] 利用吸附剂在高压下吸附容量大、低压下吸附容量小的特点，通过吸附增强反应塔之间的均压，降低吸附剂的操作压力，使部分 CO₂ 得到解吸；

[0022] (b) 顺向放压：

[0023] 完成一次均压降过程后，顺着吸附的方向放出一部分含氢气的混合气（氢气浓度很高的气体），作为另外一个处于冲洗步骤的吸附增强反应塔的气源，降低该吸附增强反应塔中的 CO₂ 分压，使得该吸附增强反应塔得到再生；并且通过顺向放压，吸附增强反应塔自身的压力有所降低，CO₂ 得到部分解吸；

[0024] (c) 逆向放压：

[0025] 完成均压降过程后，吸附增强反应塔仍存在压力，这时，反应塔被解吸出来的 CO₂ 充满，这部分 CO₂ 逆着吸附的方向放出吸附增强反应塔，通过逆向放压使吸附增强反应塔的压力达到常压；

[0026] (d) 真空降压：

[0027] 通过逆向放压使吸附增强反应塔的压力达到常压后,对反应塔继续进行抽真空降压;

[0028] (e) 蒸汽冲洗:

[0029] 为进一步降低 CO₂ 分压,采用蒸汽冲洗的方式,提高吸附剂的再生程度;

[0030] 通过上面的共同作用,吸附剂的再生过程完成;

[0031] (3) 吸附准备:

[0032] 吸附准备过程是将吸附增强反应塔的压力回复至系统压力水平,具体步骤依次如下:

[0033] (a) 均压升:

[0034] 通过与完成吸附增强水气变换过程的吸附增强反应塔之间采用两两压力平均的方式,使完成再生的吸附增强反应塔的压力得到提高;此过程既是一个升压过程,同时也是一个回收其他吸附增强反应塔内剩余有效成分的过程;

[0035] (b) 终充:

[0036] 通过均压升能使吸附增强反应塔的压力得到一定升高,但其与整个系统的压力还存在一定差值,这部分差值最终使用产品气充压,将吸附增强反应塔的压力升至系统压力水平。

[0037] 本发明的主要优点如下:

[0038] (1) 通过设置预变换反应器,合理分配 CO 变换过程,控制整个过程的温度变化,提高系统运行平稳性和产品气的温度。可以通过调节预变换反应器的 CO 变换率,实现整个吸附增强水气变换反应的过程优化;

[0039] (2) 根据粗煤气的成分变化,可以通过调节预变换装置的空速和水气比,实现出口气体中 CO 含量保持相对稳定,有利于采用变压吸附 (PSA) 技术的吸附增强水气变换反应装置的平稳运行,提高原料气的适应性;

[0040] (3) 采用变压吸附 (PSA) 技术可以快速实现吸附剂的再生,提高气体处理能力;

[0041] (4) 通过回收变换反应热和原料气显热,提高系统整体热效率,并且减少换热设备,进一步降低设备投资。

附图说明

[0042] 图 1 为本发明采用分段填装的一种带有预变换反应器的处理 CO 气体的吸附增强水气变换工艺流程图;

[0043] 图 2 为本发明采用混合填装的一种带有预变换反应器的处理 CO 气体的吸附增强水气变换工艺流程图。

具体实施方式

[0044] 本发明提供了一种带有预变换反应器的处理 CO 气体的吸附增强水气变换工艺,下面结合附图和具体实施方式对本发明做进一步说明。

[0045] 实施例 1

[0046] 本实例采用一个预变换反应器和四个吸附增强反应塔,见图 1 所示。原料气(粗煤气)经过保温管道,进入预变换反应器。出口变换气经耐高温程序控制阀,输送至吸附增

强反应塔。每个吸附增强反应塔在一个循环周期中需要经历吸附增强水气变换反应、2次均压降、顺向放压、逆向放压、冲洗、2次均压升和终充步骤。

[0047] 原料气的体积分数组成如下：

[0048] CO :35%， H_2 :20%， CO_2 :5%， H_2O :40%；

[0049] 原料气压力 :3MPa；

[0050] 原料气温度 :300℃；

[0051] 预变换反应器中装有铁系变换催化剂。吸附增强反应塔中催化剂和吸附剂采用分段填装的方式，催化剂层和吸附剂层的填装高度比例为 40 :60，所用催化剂为铁系变换催化剂，所用吸附剂为碳酸钾修饰的水滑石。

[0052] 原料气进入预变换反应器后，在 3MPa 的操作压力下，调节水气比（体积比）为 1.43，空速为 9000h^{-1} ，发生水气变换反应，实现 60% 的 CO 变换率，出口变换气的温度为 400℃。出口变换气进入吸附增强反应塔后，在反应时间为 50s，空速为 9000h^{-1} ，冲洗比（蒸汽冲洗气和原料气的体积比）为 0.1 的情况下，反应产生的 CO_2 被吸附剂吸附，而 H_2 流出吸附增强反应塔。吸附增强反应塔之间自动切换，先前工作的吸附增强反应塔降压进入降压再生状态，再生好的吸附增强反应塔经预升压至工作压力后再进入反应状态。

[0053] 吸附增强反应塔的再生主要根据压力不同，吸附质在吸附剂上的吸附量不同的原理，实现吸附剂的再生。反应塔的再生包括均压降、逆向降压和蒸汽冲洗三个步骤。

[0054] 具体操作步骤如下：

[0055] (1) 吸附增强水气变换反应：

[0056] 预变换反应器的出口变换气从吸附增强反应塔底部流入，发生水气变换反应和 CO_2 吸附反应， H_2 作为产品气从顶部流出吸附增强反应塔；

[0057] (2) 解吸附，具体步骤依次如下：

[0058] (a) 均压降：

[0059] 利用吸附剂在高压下吸附容量大、低压下吸附容量小的特点，通过吸附增强反应塔之间的均压，降低吸附剂的操作压力，使部分 CO_2 得到解吸；

[0060] (b) 顺向放压：

[0061] 完成一次均压降过程后，顺着吸附的方向放出一部分含氢气的混合气（氢气浓度很高的气体），作为另外一个处于冲洗步骤的吸附增强反应塔的气源，降低该吸附增强反应塔中的 CO_2 分压，使得该吸附增强反应塔得到再生；并且通过顺向放压，吸附增强反应塔自身的压力有所降低， CO_2 得到部分解吸；

[0062] (c) 逆向放压：

[0063] 完成均压降过程后，吸附增强反应塔仍存在压力，这时，反应塔被解吸出来的 CO_2 充满，这部分 CO_2 逆着吸附的方向放出吸附增强反应塔，通过逆向放压使吸附增强反应塔的压力达到常压；

[0064] (d) 真空降压：

[0065] 通过逆向放压使吸附增强反应塔的压力达到常压后，对反应塔继续进行抽真空降压；

[0066] (e) 蒸汽冲洗：

[0067] 为进一步降低 CO_2 分压，采用蒸汽冲洗的方式，提高吸附剂的再生程度；

[0068] 通过上面的共同作用,吸附剂的再生过程完成;

[0069] (3) 吸附准备:

[0070] 吸附准备过程是将吸附增强反应塔的压力回复至系统压力水平,具体步骤依次如下:

[0071] (a) 均压升:

[0072] 通过与完成吸附增强水气变换过程的吸附增强反应塔之间采用两两压力平均的方式,使完成再生的吸附增强反应塔的压力得到提高;此过程既是一个升压过程,同时也是一个回收其他吸附增强反应塔内剩余有效成分的过程;

[0073] (b) 终充:

[0074] 通过均压升能使吸附增强反应塔的压力得到一定升高,但其与整个系统的压力还存在一定差值,这部分差值最终使用产品气充压,将吸附增强反应塔的压力升至系统压力水平。

[0075] 至此,单个吸附增强反应塔完成了一个完整的操作过程,其余的吸附增强反应塔也经历相同的过程。出口变换气经过吸附增强反应塔的 PSA 工艺后,实现 99.6% 的 CO 变换率,出口 H₂ 纯度为 99.5% (干基)。

[0076] 实施例 2

[0077] 本实例采用一个预变换反应器和四个吸附增强反应塔,见图 2 所示。原料气(粗煤气)经过保温管道,进入预变换反应器。出口变换气经耐高温程序控制阀,输送至吸附增强反应塔。每个吸附增强反应塔在一个循环周期中需要经历吸附增强水气变换反应、2 次均压降、顺向放压、逆向放压、冲洗、2 次均压升和终充步骤。

[0078] 原料气的体积分数组成如下:

[0079] CO:30%, H₂:22%, CO₂:10%, H₂O:38%;

[0080] 原料气压力:4MPa;

[0081] 原料气温度:200℃;

[0082] 预变换反应器中装有铁系变换催化剂。吸附增强反应塔中催化剂和吸附剂采用混合填装的方式,催化剂和吸附剂的填装提及比例为 1:1,所用催化剂为铁系变换催化剂,所用吸附剂为碳酸钾修饰的硬脂酸根水滑石。

[0083] 原料气进入预变换反应器后,在 4MPa 的操作压力下,调节水气比(体积比)为 1.27,空速为 5000h⁻¹,发生水气变换反应,实现 60% 的 CO 变换率,出口变换气的温度为 380℃。出口变换气进入吸附增强反应塔后,在反应时间为 100s,空速为 5000h⁻¹,冲洗比(蒸汽冲洗气和原料气的体积比)为 0.2 的情况下,反应产生的 CO₂ 被吸附剂吸附,而 H₂ 流出吸附增强反应塔。吸附增强反应塔之间自动切换,先前工作的吸附增强反应塔降压进入降压再生状态,再生好的吸附增强反应塔经预升压至工作压力后再进入反应状态。

[0084] 吸附增强反应塔的具体操作步骤同实施例 1。

[0085] 至此,单个吸附增强反应塔完成了一个完整的操作过程,其余的吸附增强反应塔也经历相同的过程。出口变换气经过吸附增强反应塔的 PSA 工艺后,实现 99.9% 的 CO 变换率,出口 H₂ 纯度为 99.6% (干基)。

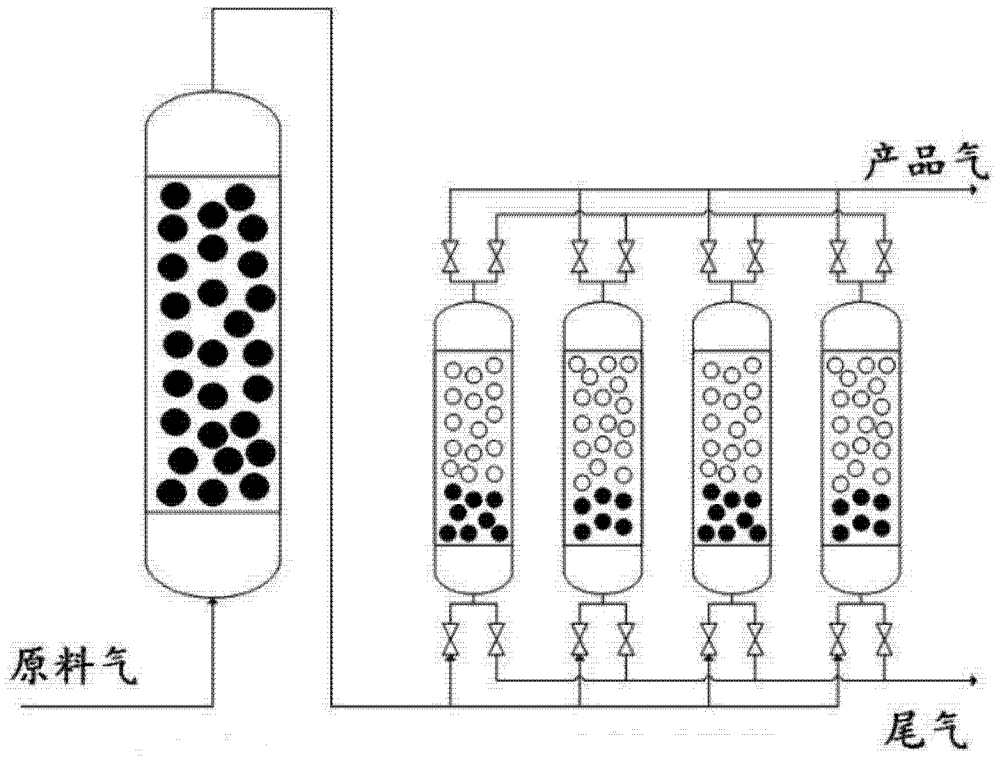


图 1

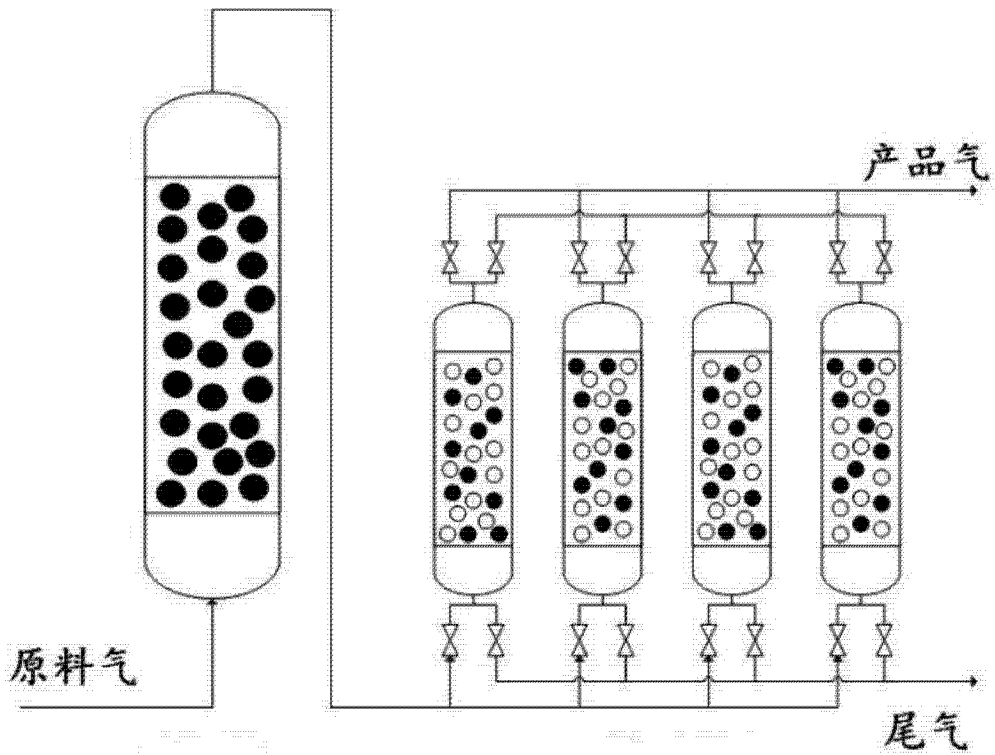


图 2