

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480032091.1

[51] Int. Cl.

C08L 77/10 (2006.01)

C01B 3/56 (2006.01)

B01D 53/047 (2006.01)

C07C 5/10 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 12 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 100439447C

[22] 申请日 2004.10.19

[21] 申请号 200480032091.1

[30] 优先权

[32] 2003.10.31 [33] FR [31] 0312819

[86] 国际申请 PCT/FR2004/050511 2004.10.19

[87] 国际公布 WO2005/042640 法 2005.5.12

[85] 进入国家阶段日期 2006.4.28

[73] 专利权人 乔治洛德方法研究和开发液化空气有限公司

地址 法国巴黎

[72] 发明人 F-X·豪勒 P·特罗默

审查员 贺勇

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

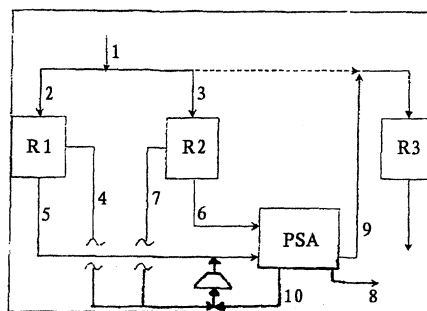
权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 1 页

[54] 发明名称

用于转化由使用氢气的化学反应器设备产生的含氢气态流体的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种回收从至少两个消耗氢气的反应设备 R1 和 R2 产生的以氢气为基础的气态流出物的方法。所述流出物具有不同程度的氢纯度。所述不同的含氢流出物在用于所述不同含氢流出物的气体分离设备 U 中处理，由此可以获得高纯氢气并且可用于供给附加反应设备 R3。设备 U 还产生具有低氢气纯度的残流，其可送入石化设备的可燃气体网络。



1. 一种有价值地回收从至少两个消耗氢气的反应设备 R1 和 R2 产生的以氢气为基础的气态流出物的方法，设备 R2 产生在压力 P 下的富氢气态流出物(6)和任选地贫氢气态流出物(7)，设备 R1 产生至少一种贫氢气态流出物 (4,5)，其特征在于进行下述步骤：

- 在步骤 a)期间，混合所有的从 R1 和任选地从 R2 产生的贫氢气态流出物(5, 4, 7)，使得获得的混合物显示压力 P，

- 在步骤 b)期间，将在步骤 a)期间调节到压力 P 的、所有由 R1 和任选地由 R2 产生的贫氢气态流出物 (5, 4, 7) 的混合物在由设备 R2 产生的富氢气态流出物(6)供给的与集成压缩机组合的变压吸附设备 PSA 中进行处理，从而在第一出口提供氢浓度大于由设备 R2 产生的富氢气态流出物(6)的氢浓度的富集物流(9)，和在第二出口提供废物流(10)，

- 在步骤 c)期间，将来自设备 PSA 的第一出口的富集物流(9)再注入消耗氢气的反应设备 R3 中。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于从设备 R2 产生的富氢流出物(6)显示至少 5 巴的压力。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于从设备 R2 产生的富氢流出物(6)显示至少 15 巴的压力。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于从设备 R2 产生的富氢流出物(6)显示 50-99 体积%的氢浓度。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于从设备 R1 和任选从设备 R2 产生的贫氢气态流出物(4, 5, 7)显示的氢浓度比富氢流出物的氢浓度值低至少 10%。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于所述消耗氢气的反应设备 R3 是反应设备 R2。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于对于设备 PSA 的每个吸附剂，使用包括一系列阶段的变压周期，这些阶段定义了吸附、降压、

吹扫和再加压阶段, 使得:

- 在吸附阶段:

● 在第一步骤期间, 使由设备 R2 产生的显示压力 P 的富氢气态流出物(6)与吸附剂床接触, 并且

● 在第二步骤期间, 由以下组成的具有压力 P 的混合物被引入与吸附剂床接触:

. 一方面, 在步骤 a)期间被调整到压力 P 的、所有由 R1 和任选由 R2 产生的贫氢气态流出物(5, 4,7)的混合物,

. 另一方面, 来自 PSA 的再循环气体,

从而吸附除氢之外的化合物并在吸附剂床的头部产生氢浓度高于由设备 R2 产生的富氢气态流出物(6)的氢浓度的富集物流,

- 在降压阶段, 产生来自 PSA 的废物流(10),

- 在吹扫阶段, 产生吹扫气体,

- 并且其中来自 PSA 的再循环气体是被压缩到压力 P 的废物流(10)或被压缩到压力 P 的吹扫气体。

8. 如权利要求 7 所述的方法, 其特征在于设备 R1 是用于在环己烷合成中氢化苯的设备, 设备 R2 是用于在  $\epsilon$ -己内酰胺合成中氢化苯酚的设备, 设备 R3 是用于合成羟基胺的设备。

9. 如权利要求 7 所述的方法, 其特征在于其包括两个反应设备 R1, 其中一个用于苯或甲苯的加氢脱烷基化的设备, 另一个用于生产环己烷的设备; 并且设备 R2 是用于加氢歧化二甲苯或甲苯的设备。

## 用于转化由使用氢气的化学反应器设备 产生的含氢气态流体的方法

本发明涉及用于有价值地回收由使用氢气的化学反应设备产生的基于氢气的流出物的方法。

许多石油化工工艺采用氢化步骤，其中使用富氢气体。在直接由石油烃合成具有高化学活性的结构单元化合产物时就是这种情况。涉及大量富氢气体的主要结构单元化学品如下：

- 氨，甲醇，
- 芳族烃：苯、甲苯、二甲苯，
- 环己烷，苯胺，甲苯二胺（TDA），
- 己二酸，六亚甲基二胺（HMDA），己内酰胺，
- 羰基合成醇，丁二醇（BDO），过氧化氢，
- 氯，苯乙烯，直链烷基苯（LAB），甲乙酮（MEK）。

合成这些结构单元化学品的方法一般具有至少三个特征。首先，它们都在结构单元化学品的合成中采用氢化步骤。其次，这些方法都使用富含氢气（50-95 体积%）的气体循环。最后，为了再循环富氢气体，这些方法都在其回路中进行了局部排放，以便限制惰性物质在回路中的积聚。因化学消耗或因机械损失、溶解或排放而损失的氢气通过富氢的补充气体补偿，后者的组成随生产方法变化。虽然操作条件和被处理的化合物随方法而变化，但是通常表现为：

- 与要氢化的产物重量相比，氢气的总消耗量较高，
- 氢气/烃之比远远高于该反应所必需的理论氢气体量，
- 补充氢气必须具有高纯度以便限制由排放引起的氢气损耗。

因而在这些不同方法中，有必要的是不仅利用高纯度的补充氢气，而且还要通过放出再循环回路而除去那些仍然富含氢气的气体。在许多工业

情况下，石化设备的性能和（尤其是）所得产品的等级都受到进料氢气纯度的限制。而且，在针对再循环化气体进行的排出操作的影响下，氢气的消耗随着补充气体纯度的下降而增加；这样导致了附加的设备操作成本。

为了避免这些问题，已经提出了提高反应区域中氢气分压的建议。第一种解决方案在于排出小部分的再循环化气体以限制其中的惰性物质（轻质烃、痕量的反应物或氯化产物等）的浓度。但是，这种高压排出操作中存在许多缺点：

- 对氢气分压的影响一般相当低。
- 由于所述再循环气体富含氢气，排出操作的一个后果是使燃料气体系统损失氢气。这种氢气然后以小程度被有价值地回收用作燃料气体。
- 由于这种损失，必须引入大量的补充气体。

第二种方案在于利用 PSA 类型的吸附技术提纯来自再循环回路的气体。这种方法仅在一定程度上适用于石油化学，因为只有处理过的气体才是中等纯度（70-90%）的，并且纯度超过 99 体积%时获得的收率中等偏下。因此，氢气的损失致使吸附不是非常有吸引力。

第三方案，例如在专利 US6 179 996 中所公开，在于用反向选择膜处理富氢流出物。与氢选择性膜相比，这种膜的优点是能将氢气保持在压力下。另一方面，已经发现在期望的氢气纯度和收率之间存在折衷。因而，可以对来自将苯氯化以生产环己烷过程中的气态流出物进行处理以将氢气纯度由 75 体积%改变为 90 体积%，条件是损失大约 30% 的被处理的氢气。同样，在氯化硝基苯以生产苯胺的情况下，氢气纯度由 83% 改变为 95% 的结果是损失接近 40% 的被处理的氢气。

各种石化工艺需要的补充气体的氢气纯度一般大于 99 体积%。事实上，并不总是存在着靠近具体工艺（催化重整、蒸汽裂解等）的可利用氢源，因此氢气必须通过专门生产商以期望的纯度提供。如果氢源是就近可用的，提纯所产生的氢气以满足补充气体的规定。用于提纯补充气体的技术与上述用于再循环气体的技术相似。两种用于提纯富氢气体的基本路径仍然保留吸附(PSA)或低温分离，之后进行甲烷化，原因在于化合物 CO 和

CO<sub>2</sub>对于石化工业使用的大多数催化剂都是有毒的。

本发明的一个目的是解决上述问题，更确切的是降低采用氢化步骤的石化工艺的总氢气消耗量。

另一个目的是通过提纯主要的补充气体和/或回收在排出操作中损失的氢分子来消除采用氢化步骤的一些石化工艺的瓶颈或提高其处理能力。

本发明的特点和优点通过阅读下述描述逐渐明确。本发明的实施方式作为非限定性实例提供，并通过下述附图说明：

- 图 1 是本发明的流程图，
- 图 2 是本发明可选择形式的流程图。

在这些目的下，本发明涉及有价值地回收从至少两个消耗氢气的反应设备 R1 和 R2 产生的以氢气为基础的气态流出物的方法，设备 R2 产生在压力 P 下的富氢气态流出物和任选地贫氢气态流出物，设备 R1 产生至少一种贫氢气态流出物，在所述方法中进行下述步骤：

- 在步骤 a)期间，混合所有的从 R1 和任选从 R2 产生的贫氢气态流出物以使获得的混合物显示压力 P，
- 在步骤 b)期间，将在步骤 a)期间调节到压力 P 的、所有由 R1 和任选 R2 产生的贫氢气态流出物的混合物在由设备 R2 产生的富氢气态流出物供给的气体分离设备 U 中进行处理，从而在第一出口提供氢浓度大于由设备 R2 产生的富氢气态流出物的氢浓度的富集物流，和在第二出口提供废物流，
- 在步骤 c)期间，将来自设备 U 的第一出口的富集物流再注入消耗氢气的反应设备 R3 中。

本发明包括位于数个使用氢气的反应设备的氢气系统之间的气体分离设备 U 的装置，例如石油化工现场的设备。所述气体分离设备 U 处理来自设备 R1 和 R2 的具有不同氢气纯度的含氢气体，以使用高纯度氢气供给反应设备 R3 或提纯来自该反应设备 R3 的再循环氢气，且不损失收率。本发明通过利用来自数个消耗氢气的反应设备、特别是至少两个反应设备 R1 和 R2 的含氢流出物而使达到所设定的目标成为可能。术语“反应设备”

被理解为代表进行反应的生产场所；所述反应设备等同于反应器如收集来自生产操作的各种流出物的槽的组合。这些设备必须经过选择以使它们的流出物显示一定的特性，根据本发明应该理解的是，可以仅处理各种流出物的一部分。所述两种设备 R1 和 R2 各自必须产生至少一种以不同浓度包含氢气的流出物。设备 R2 产生的含氢流出物的氢浓度高于其他所有由 R1 和 R2 产生的含氢流出物。因而，术语“富氢流出物”代表从反应设备产生的显示最高氢纯度的流出物。一般而言，这种富氢流出物显示的氢浓度在 50-99 体积%之间。这种由设备 R2 产生的富氢流出物可以显示至少 5 巴、优选至少 15 巴的压力 P。从设备 R1 和 R2 产生的其他气态流出物是“贫氢流出物”，这意味着，对于每种流出物，它们的氢浓度值比富氢浓度流出物的氢浓度低至少 10%，优选低至少 15%，更优选低 15-50%。根据本发明，R2 产生至少一种贫氢气态流出物，这种贫氢流出物显示出接近压力 P 的压力。根据本发明的方法，可以由 R1 或 R2 产生其他另外的贫氢气态流出物。根据本发明，贫氢流出物或贫氢流出物的混合物的压力可以调节到接近 P。如果只有 R1 产生贫氢流出物，则可通过压缩或落差损失来调节压力。如果 R1 和/或 R2 产生多种贫氢流出物，则它们被全部混合以使它们的混合物显示等于 P 的压力。为了获得这种压力，用低于压力 P 的压力压缩一部分贫氢流出物可能是必要的。但是，如果所述贫氢流出物中的至少一种显示高于 P 的压力，则这种压缩可以是非必要的。另外，如果一种贫氢流出物的压力高于 P，可以通过例如落差损失降低其压力。本发明还包括一种方法，其中由 R2 产生的贫氢流出物或由 R1 和任选 R2 产生的贫氢流出物的混合物已经显示出接近 P 的压力；在这些情况下，没有调节压力的必要。通过处理这些不同的流出物，本发明使得有可能富集由 R2 产生的富氢流出物，从而能够在消耗氢气的反应设备中使用它。这种富集通过耗尽贫氢流出物来实现。所述设备因而产生一般显示氢纯度高于 99 体积%的富集物流，并且该设备还产生具有低氢纯度且低压力的废物流，其可以被输送到燃料气体系统。废物流的压力和氢浓度分别低于进入设备 U 的所有流出物的压力和氢浓度值。

根据本发明的具体可选择形式，消耗氢的反应设备 R3 可以是反应设备 R2。在这种情况下，本发明使得既能够回收由反应设备 R2 产生的富氢气态流出物，又能够使用从 R1 产生的贫氢气态流出物使其富集氢，从而能够在设备 R2 中再循环这种富集的流出物。在这种可选择形式中，对于由设备 R3（或 R2）产生的富氢气态流出物来说，可能有必要的是在供给气体分离设备（U）之前压缩该流出物。

根据本发明，所述气体分离设备（U）优选是吸附类型的。优选地，所述气体分离设备（U）是一种与集成压缩机组合的变压吸附设备（PSA），对于该设备的每个吸附剂，使用包括一系列阶段的变压周期，这些阶段定义了吸附、降压、吹扫和再加压阶段，使得：

- 在吸附阶段：

● 在第一步骤期间，使由设备 R2 产生的显示压力 P 的富氢气态流出物与吸附剂床接触，并且

● 在第二步骤期间，由以下组成的具有压力 P 的混合物被引入而与吸附剂床接触：

· 一方面，在步骤 a) 期间被调整到压力 P 的由 R1 和任选由 R2 产生的所有贫氢气态流出物的混合物，

· 另一方面，来自 PSA 的再循环气体，

从而吸附除氢之外的化合物并在吸附剂床的头部产生氢浓度高于由 R2 产生的富氢气态流出物的氢浓度的富集物流，

- 在降压阶段，产生来自 PSA 的废物流，

- 在吹扫阶段，产生吹扫气体，

- 并且其中来自 PSA 的再循环气体是由被压缩到压力 P 的废物流和/或被压缩到压力 P 的吹扫气体组成。根据该 PSA 方法，在第一吸附阶段，来自 R2 的富氢气态流出物与 PSA 的第一吸附剂床接触，并且在第二阶段，来自设备 R1 和 R2 的其他贫氢流出物与来自 PSA 的再循环气体的混合物与第一吸附剂系统接触。所述再循环气体可以由两种气体组成，单独或作为混合物：已经被压缩的来自 PSA 的废气和已经被压缩的来自 PSA 的吹扫

气体。优选地，其为吹扫气体而不是废气。所述废气是来自 PSA 降压阶段的最终步骤，并利用安装在 CPSA 处理装置的 PSA 中的压缩机被部分地压缩，而吹扫气体是来自 PSA 的吹扫阶段，并且在用作再循环气体之前利用安装在 PSA 中的相同压缩机被部分地压缩。这两种气体都包含氢气和必要的杂质。一旦压缩，它们与来自 R1 和/或 R2 的贫氢流出物混合。根据来自 R1 和 R2 的贫氢流出物的压力值，这种混合可以按照各种方式进行。显示非常低压力的一种或多种贫氢流出物可以与废气或与吹扫气体混合，然后利用安装在 PSA 中的压缩机将该混合物压缩到压力 P。如果贫氢流出物显示高于 P 的压力，则对其他贫氢流出物的压缩可以避免；在这种情况下，只有废气或吹扫气体被压缩以形成再循环气体。所有这些混合气体在压力 P 下引入吸附剂床允许它们进行再处理。在吸附阶段，所述气态流出物以“同向”方向引入所述床的底部。在该接触阶段，除氢气之外的最能吸附的化合物被吸附在吸附剂上，并且主要包含氢气的气体在通过大约 1 巴落差降低的压力 P 下生产。在该步骤期间，所产生的氢气一般具有大于至少 99 摩尔%的纯度，优选大于至少 99.5 摩尔%。这种氢气因此可应用于另外的氢化反应设备，例如 R3。

为了实现有效的提纯，PSA 床的吸附剂尤其必须能够吸附并解吸杂质。吸附剂床一般由各种吸附剂的混合物组成，所述混合物包含例如至少两种选自下列的吸附剂：活性炭、硅胶、氧化铝或分子筛。优选地，硅胶应显示在  $0.4\text{cm}^3/\text{g}$  和  $0.8\text{cm}^3/\text{g}$  之间的孔体积和大于  $600\text{m}^2/\text{g}$  的比表面积。优选地，氧化铝显示大于  $0.2\text{cm}^3/\text{g}$  的孔体积和大于  $220\text{m}^2/\text{g}$  的比表面积。沸石优选具有小于  $4.2\text{\AA}$  的孔径，具有小于 5 的 Si/Al 摩尔比，并且包含 Na 和 K。活性炭优选显示大于  $800\text{m}^2/\text{g}$  的比表面积和在  $8\text{\AA}$  和  $20\text{\AA}$  之间的微孔直径。根据优选形式，PSA 的每个吸附剂床由至少三层不同性质的吸附剂组成。PSA 的每个吸附剂床可包含：在底部中，由氧化铝和/或硅胶组成的保护层，被活性炭和/或分子筛的层和任选地在顶部被分子筛层围绕。它们的比例根据要处理的气体混合物的性质（特别是根据  $\text{CH}_4$  和  $\text{C}_{3+}$  烃的百分比）变化。例如，包含 75 摩尔%  $\text{H}_2$ 、5 摩尔%  $\text{C}_{3+}$  和 20 摩尔% 的轻质烃

( $C_1-C_2$ )、CO 和  $N_2$  的无水气体混合物可以用在底部床中具有至少 10 体积%氧化铝和 15 体积%硅胶、其余为活性炭的吸附设备处理。

在 PSA 的降压阶段，产生废气。所述废气可通过在低于压力 P 的压力下引发的逆流降压产生。该废气包含杂质，并且显示出低于来自 R1 和 R2 的所有流出物的氢浓度。这种废气可从工艺中排放和焚烧，或如上所述作为再循环气体再应用于 CPSA。

达到循环的低压后，进行吹扫阶段以完成吸附剂的再生。在吹扫阶段期间，将气体逆流引入吸附剂并产生吹扫气体。在吹扫阶段逆流引入吸附剂的气体是由降压阶段的步骤之一产生的气体物流。所述吹扫气体一般在再加压后用作再循环气体。

在再加压阶段，通过逆流引入包含氢气的气体物流，例如在降压阶段的各个步骤产生的气体，来提高吸附剂的压力。

与集成压缩机组合的变压吸附设备 (CPSA) 的使用显示出能够同时处理所有的含氢流出物并且达到的氢回收收率优于每个物流单独使用变压吸附设备处理时的收率的优势。另外，由于 CPSA 是由两个单独的流出物供给，可以为了第三反应设备而保持均匀地生产氢气。这是因为所述两种设备 R1 和 R2 可以根据它们产生的流出物彼此补充。一般地，只有部分来自 R1 和 R2 的流出物被处理。

本发明可通过组合在同一现场建立的各种设备 R1、R2 和 R3 来实施。因而，本发明特别涉及这样的情况：其中设备 R1 是环己烷合成中氯化苯的设备，设备 R2 是氯化苯酚或合成  $\epsilon$ -己内酰胺的设备，并且 R3 是合成羟基胺的设备，苯酚的氯化 and 羟基胺的合成是合成己内酰胺的两个步骤。本发明可使用若干 R1 设备和一个 R2 设备实施。本发明因而涉及这样的情况：存在两个反应设备 R1，其中一个是用用于甲苯的加氢脱烷基化，另一个是用用于生产环己烷；并且设备 R2 是用用于加氢歧化二甲苯或甲苯的设备。

图 1 说明了本发明方法的具体实施方式。两个使用氢气的反应设备 R1 和 R2 存在于所示的石油化工现场。它们一般用氢气 2、3 和纯氢源 1 供给。之后的反应在设备 R1 和 R2 中进行：

- R2 产生两种含氢流出物；富含氢气且显示压力 P 的流出物 6，以及氢贫乏且显示低于 P 的压力的流出物 7，
- R1 产生两种含氢流出物：氢贫乏且显示压力 P 的流出物 5，以及氢贫乏且显示低于 P 的压力的流出物 4。

这四种含氢流出物通过分离设备 U 处理，该设备是 PSA 和压缩机的组合。富氢流出物 6 在 PSA 头部引入并除去其中存在的杂质。来自 PSA 的吹扫气体 10 与流出物 7 和 4 混合，所述的流出物缺乏氢并且显示低于 P 的压力。三种流出物 10、4 和 7 的混合物任选通过设备 U 的压缩机压缩直到达到压力 P，并且使被压缩的混合物与来自设备 R1 的流出物 5 混合，以使流出物 4、5 和 7 与吹扫气体 10 的混合物显示压力 P 并且在吸附阶段的步骤之一期间通过 PSA 处理。PSA 产生了物流 9，其显示高于流出物 6 的氢浓度和接近于 P 的压力。物流 9 用于反应设备 R3，该设备使用或不使用高纯度氢源 1。PSA 还产生包含杂质的低压废物流 8，其中含有的杂质是来自反应设备 R1 和 R2 产生的各种含氢流出物。

图 2 说明了本发明方法可选择方式的具体实施方式。所显示的石油化工现场存在着三种使用氢气的反应设备 R11、R12 和 R2。R11 和 R12 是等同的：它们用富氢源供给并产生供给设备 U 的含氢流出物。R11 一般用氢气 21 和纯氢源 1 供给。R12 用氢气 22 以及所述氢源 1 供给。总的氢源 1 还可以供给反应设备 R2。随后在设备 R11、R12 和 R2 中进行反应：

- R2 产生含氢流出物；即流出物 6，其富集氢气且显示初始压力 P，
- R11 产生两种含氢流出物：氢贫乏且显示大于或等于 P 的压力的流出物 51，以及氢贫乏且显示低于 P 的压力的流出物 41，
- R12 产生两种含氢流出物：氢贫乏且显示大于或等于 P 的压力的流出物 52，以及氢贫乏且显示低于 P 的压力的流出物 42。

这六种含氢流出物通过分离设备 U 处理，该设备是 PSA 和压缩机的组合。流出物 6 在 PSA 头部引入并除去其中存在的杂质。来自 PSA 的吹扫气体 10 与贫氢流出物 41 和 42 混合。这些流出物 10、41 和 42 的混合物可以任选地通过设备 U 的压缩机压缩直到达到压力 P，使这种被压缩并且

与来自设备 R11 和 R12 的流出物 51 和 52 混合的混合物显示压力 P。根据一种可选择形式，流出物 51 和/或 52 中的至少一种可显示高于 P 的压力；在这种情况下，如果流出物 41、42、51 和 52 以及吹扫气体 10 的简单混合能够直接获得在压力 P 下的混合物，则可以证明使用压缩机是非必要的。这种在压力 P 下的、流出物 41、42、51 和 52 以及吹扫气体 10 的混合物在吸附阶段中通过 PSA 处理。PSA 产生了物流 9，其显示高于流出物 6 的氢浓度和接近于 P 的压力。该物流 9 在反应设备 R2 中再循环，所述设备使用或不使用高纯度氢源 1 补充。PSA 还产生包含杂质的低压废物流 8，其中的杂质来自从反应设备 R11、R12 和 R2 产生的各种含氢流出物。根据本发明，不是必须具有两个 R1 设备。根据所研究的石油化工现场，单个 R1 设备或多于两个的 R1 设备可应用于本发明方法。通过使用上述定义的装置，反应设备 R1、R2 和 R3 所处的石油化工现场的操作人员可以提高在各种设备中使用的含氢气体的质量并减少补充氢气的消耗量，原因在于不再必须排放（图 2 中的排放 11），从该排放操作中回收氢分子。如果在使用本发明的同时在现场继续引入含氢补充气体，本发明方法还允许操作人员去除这些反应设备中的某些瓶颈。

与现有技术的方案相比，本发明具有许多优点。首先，本发明能够在氢化反应设备的出口有价值地回收数种含氢气体，而这些气体一般用作燃料。因此，借助本发明，可以提纯含氢的再循环气体，其中具有下述优点：

- 在该再循环气体的提纯期间获得的氢气收率可以超过 100%（氢气收率对应于从设备 U 的第一出口获得的物流(9)的氢流速与富氢气态流出物(6)的氢流速之比），
- 排出(11)可以省却，
- 所述设备可以去除瓶颈或者其产物性能可得到改善。另外，“新鲜”氢气的贡献显著降低。而且，本发明还使得在相同的变压吸附循环中处理高氢纯度的气体混合物、中等氢纯度的高压混合物和低氢纯度的低压混合物成为可能。最后，本发明方法产生了处于复合燃料气体系统压力下的废物流，其可因此被送入该系统。

### 实施例 1-通过苯酚的氢化合成 $\epsilon$ -己内酰胺 (生产尼龙的现场)

图 1 显示的流程适用于通过苯酚氢化合成  $\epsilon$ -己内酰胺工艺的各个阶段, 设备 R1 是环己烷合成中用于氢化苯的设备, 设备 R2 是  $\epsilon$ -己内酰胺合成中用于氢化苯酚的设备, 设备 R3 是用于合成“羟基胺”的设备。这些设备可建立在生产尼龙的同一现场。

各种流出物的特性总结在下表 1 中。

表 1

	来自 R1 的流出物		来自 R2 的流出物	
	流出物 4	流出物 5	流出物 6	流出物 7
流速 ( $\text{Nm}^3/\text{h}$ )	1000	1500	5000	0
P(巴)	10	20	10	0
$\text{H}_2$ 体积 %	30	70	97	0

被引入和从包含 PSA 与压缩机的提纯设备 U 产生的各种物流的特性总结在下表 2 中。

表 2

	流出物 6	混合物 11	富集的流出物 9	废物流 8
纯 $\text{H}_2$ 的流速 ( $\text{Nm}^3/\text{h}$ )	4850	1350	5600	600
$\text{H}_2$ 体积 %	97	54	99.99	31.6
P(巴)	10	3	10	3

本发明方法使得对于该现场的燃料系统降低氢气损耗成为可能。在不使用本发明时, 三种设备的运行导致经由排出操作损失  $6200\text{Nm}^3/\text{h}$ 。用于处理富氢流出物 6 的传统 PSA 的装置使得该损失可降低到大约  $1850\text{Nm}^3/\text{h}$ 。借助本发明, 可以将这种氢损失降低到  $600\text{Nm}^3/\text{h}$ 。因此, 用于操作设备 R3 所必需的高纯度补充氢气的消耗被降低 45%, 从  $12500\text{Nm}^3/\text{h}$  改变为  $6900\text{Nm}^3/\text{h}$ 。

### 实施例 2-生产芳族配合物的现场

图 2 显示的流程使用两个反应设备 R1 和一个设备 R2 实施, R1 称为

R11 和 R12, 其中一个用于甲苯的加氢脱烷基化的设备, 另一个用于生产环己烷的设备; R2 为加氢歧化二甲苯或甲苯的设备。这些设备可在生产用于制备例如聚酯的芳族原料的过程中建立在同一现场。

用于加氢歧化二甲苯或甲苯的设备 R2 产生了氢纯度接近 80 体积% 的含氢流出物。本发明能够提纯该流出物并将其再循环到设备 R2。

各种流出物的特性总结在下表 3 中。

表 3

	来自 R11 的流出物		来自 R12 的流出物		来自 R2 的流出物
	流出物 51	流出物 41	流出物 52	流出物 42	流出物 6
流速 (Nm <sup>3</sup> /h)	5000	0	1500	1000	40000
P(巴)	30	0	25	10	25
H <sub>2</sub> 体积 %	55	0	70	30	80

被引入和从包含 PSA 和压缩机的提纯设备产生的各种物流的特性总结在下表 4 中。

表 2

	流出物 6	混合物 11	富集流出物 9	废物流 8
纯 H <sub>2</sub> 的流速(Nm <sup>3</sup> /h)	32000	4100	32500	3600
H <sub>2</sub> 体积 %	80	55	99.9	24.7
P(巴)	25	5	24	5

本发明方法能够将加氢歧化反应设备 R2 中的氢分压提高 15-20%。因而, 能够使该设备去除瓶颈(提高处理异构化烃的能力)。还能够在相同的装填速率下减少裂化反应并改善异构化产物的选择性。

最后, 利用本发明, 能够省却所有的气体排出, 并且补充氢气的贡献受到极度控制。因而, 省却排出操作能够节约 1300Nm<sup>3</sup>/h, 并且补充物质的减少能够节约 1500Nm<sup>3</sup>/h。

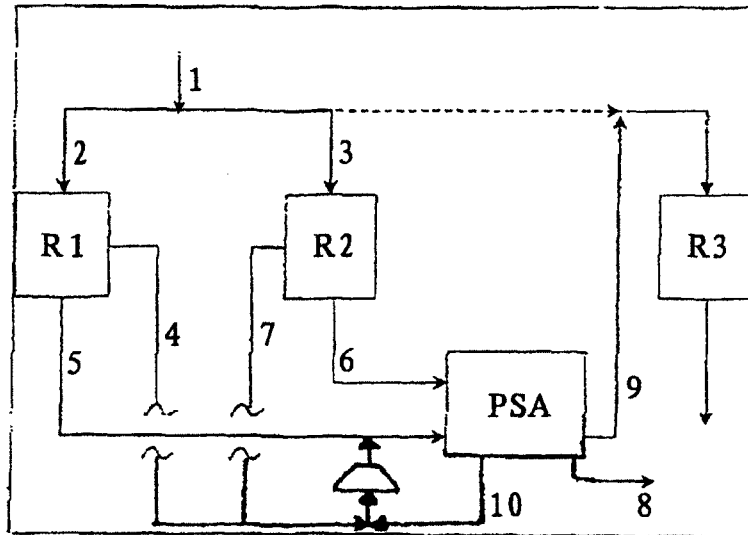


图 1

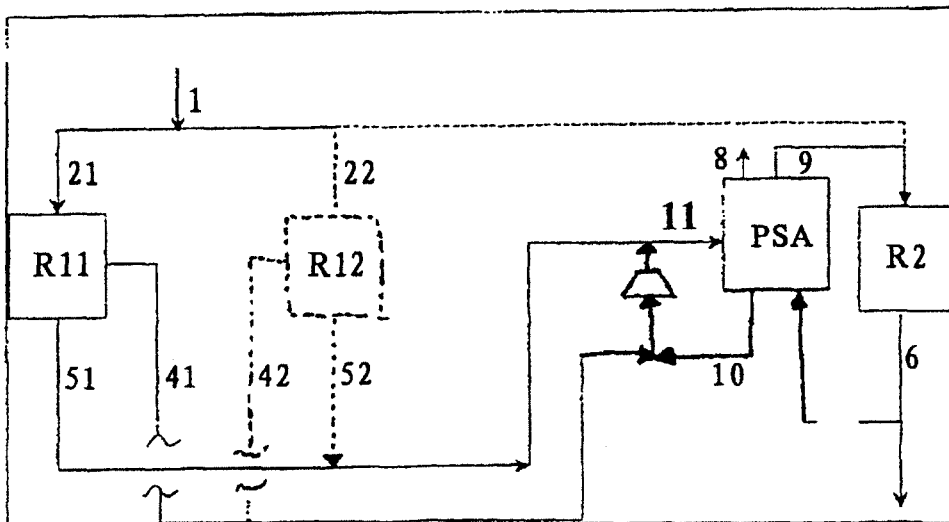


图 2