

發明專利說明書

200526520

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：93128082

※ 申請日期：93.9.16

※IPC 分類：~~B01D~~^{C01B}31/08

一、發明名稱：(中文/英文)

高回收性之一氧化碳製造方法

HIGH RECOVERY CARBON MONOXIDE PRODUCTION PROCESS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商 BOC 集團公司

THE BOC GROUP, INC.

代表人：(中文/英文)

詹姆士 P 布萊克

BLAKE, JAMES P.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國紐澤西州莫瑞山新恩賜市高山大道 575 號

575 MOUNTAIN AVENUE, MURRAY HILL, NEW PROVIDENCE,

NEW JERSEY 07974, U. S. A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

葛拉梅 約翰 當恩

DUNN, GRAEME JOHN

國 籍：(中文/英文)

英國 UNITED KINGDOM

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2003 年 09 月 25 日；10/671,404

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明提供一種用於自碳氫化合物及氧氣原料製造合成氣體之整體反應器方法。

【先前技術】

該合成氣體經冷卻及純化可製成純一氧化碳及純氫氣流。該純化設備之設計及運作方式可使廢氣流再循環回製造過程，從而保證碳幾乎完全轉化成一氧化碳及極高之一氧化碳及氫氣回收率。

碳氫化合物可轉化成包含氫氣及一氧化碳之多種氣體已為業內人士所習知。此等方法之實例包括觸媒蒸汽重組法、自熱觸媒重組法、觸媒部分氧化法及非觸媒部分氧化法。每一此等方法皆具有若干優點及缺點且皆能製造不同比例之氫氣及一氧化碳，亦即吾人習知之合成氣體。

觸媒部分氧化法係一放熱反應，其中使一碳氫化合物氣體(諸如甲烷)及一含氧氣體(諸如空氣)在高溫下接觸一觸媒，以製成一含有高濃度氫氣及一氧化碳之反應物。此等方法中使用的觸媒一般係貴金屬，諸如鉑或銠，及其他過渡金屬，諸如一合適載體上的鎳。

部分氧化法可將含碳氫化合物的氣體(諸如天然氣)或輕油轉化成氫氣(H_2)、一氧化碳(CO)及其他微量組份，諸如二氧化碳(CO_2)、水(H_2O)及其他碳氫碳氫化合物。該方法之實施通常藉由將經預熱之碳氫化合物及一含氧氣體注入一燃燒室，於該燃燒室內，碳氫碳氫化合物與小於化學計

量之氧氣發生氧化反應直至完全燃燒。此化學反應在諸如超過700℃且經常超過1,000℃之極高溫度及高達150大氣壓力下進行。於某些反應中，亦可將蒸汽或CO₂注入該燃燒室內，以改良該合成氣體產物及調節H₂對CO之比例。

最近，已有人揭示了若干種部分氧化法，其中在觸媒(諸如一沈積於一整體載體上之金屬)存在下，碳氫化合物氣體以高空間速度接觸含氧氣體。該等整體載體浸漬有一貴金屬，諸如鉑、鈀或銠，或其他過渡金屬，諸如鎳、鈷、鉻及類似元素。通常，此等整體載體由諸如氧化鋁、氧化鋯、氧化鎂及其類似物之實體耐火材料或陶瓷材料製造而成。

通常，有兩種主要製程循環用於低溫回收一氧化碳：甲烷沖洗循環及部分冷凝循環。第一種循環一般可達成較高的一氧化碳回收率及較佳的氫氣純度，但需要消耗更多的動力及資金。第二種循環需要較少的動力及資金，但所達成的氫氣純度及一氧化碳回收率較低。本發明認識到此問題且可以在不增加同量動力消耗或成本費用之前提下既達成較高之一氧化碳回收率且亦達成較佳之氫氣純度。

【發明內容】

本發明提供一種用於自一整體反應器製造一氧化碳之改良方法。該方法包括將含有一氧化碳、二氧化碳、甲烷及氫氣之合成氣體自整體反應器進料至一二氧化碳分離系統之步驟。該二氧化碳分離系統包括一壓縮機，以提高進入該二氧化碳分離系統之合成氣體之壓力，藉此將二氧化碳自進料氣流中分離出來。然後，再將該合成氣流饋送至一

預純化裝置(PPU)(以去除微量 CO_2 及水)，然後再輸送至一
一氧化碳去除系統(在此示例中係一冷卻箱)，以分離一氧化
碳、甲烷及氫氣之剩餘組份。

由該整體反應器製得的典型合成氣體具有一約1%之甲
烷含量。因此，部分冷凝循環法可用來使一氧化碳冷卻箱
之動力及資金消耗降至最低。

冷卻箱由若干步驟組成：藉由部分冷凝進料氣流來去除
一粗 H_2 氣流，然後將殘餘 H_2 自該經冷凝之進料去除至一燃
料氣流，及最終分離剩餘之一氧化碳及甲烷，以提供一純
一氧化碳物流及一甲烷流。

在一變壓吸附裝置(PSA)內對來自該冷卻箱之粗氫氣進
行純化，以提供一純氫氣物流及尾氣流。

然而，該部分冷凝循環的一局限係，其所達成之一氧化
碳回收率及氫氣純度低於甲烷沖洗冷卻箱循環。依據一部
分冷凝循環改良一氧化碳回收率及氫氣純度之典型方法係
提高該冷卻箱循環之複雜性，從而導致額外之成本及電力
消耗。本發明藉由下述方式克服了此局限：在二氧化碳分
離製程之前及用於壓縮合成氣體以導入二氧化碳分離製程
的壓縮機之前，先將失去一氧化碳之氣流，即來自變壓吸
附循環之尾氣及來自一氧化碳冷卻箱頂部之燃料氣流再循
環至進料流。此自然係於一低壓下達成，因此，無需任何
額外設備即可再循環該等兩個氣流且允許使用一低成本之
冷卻箱循環。儘管此方法自冷卻箱給出相對低之一氧化碳
回收率，但整個方法可達成一極高之一氧化碳回收率且將

總回收率提高至一高水準。

該改良包括將來自PSA氫氣分離系統之含有 H_2 及CO之尾氣及來自一氧化碳去除系統之含有 H_2 及CO之燃料氣再循環至二氧化碳去除系統之壓縮機。

來自冷卻箱之其他廢氣流係來自一氧化碳/甲烷分離塔之甲烷。該甲烷流可再循環回反應器之進料流，藉此可將進料流內碳氫碳氫化合物之總轉化率自反應器內的約97%提升至對於系統整體而言的近乎100%。當將二氧化碳再循環回反應器時，系統實際上沒有損失碳，且碳氫化合物原料內的碳至一氧化碳之總轉化率接近100%。額外之益處包括該方法不會排出 CO_2 且沒有需要處理及/或在處理前需要純化之其他廢氣。

或者，藉由或將來自氫氣分離系統之尾氣再循環至二氧化碳分離系統之壓縮機或將來自一氧化碳分離系統之燃料氣再循環至二氧化碳分離系統之壓縮機來實施本發明之方法。

【實施方式】

現在參照顯示有一實施例之圖式，該實施例描述本發明之基本運作。氧氣經由管線1輸送至整體反應器A。整體反應器包含一基本上由一金屬組成之金屬觸媒，該金屬由位於一整塊陶瓷上的一氧化鈾塗層所承載。該金屬係選自由鎳、鈷、鐵、鉑、鈮、鉍、銻、鈳、銻及鉍組成之群。該陶瓷材料係選自由氧化鋁、氧化鋁、氧化鈮、二氧化鈦、氧化鎂、氧化鈾及堇青石組成之群。氧化鈾塗層具有相對

於該整塊陶瓷約5%至約30%之重量%。於一實施例中，該陶瓷係選自由氧化鋯、氧化釷、二氧化鈦、氧化鎂、氧化鈾及堇青石組成之群。對該金屬觸媒整塊陶瓷之進一步說明可參見2003年1月9日公開的共待審申請案10/143,705號(美國2003/0007926A1，蔣等人)之共同未決申請案。

在經過脫硫裝置B1後，天然氣亦經由管線1A輸送至反應器A。該氧氣及天然氣進料壓力一般為約1巴之低壓。管線23亦接入反應器A並向其供應二氧化碳。包含一氧化碳、二氧化碳、甲烷及氫氣、氮氣、氫氣及水之進料產物氣體離開反應器A後，經由管線2到達一經由管線3提供有驟冷水之驟冷塔B。在自約1025°C驟冷至約800°C後，進料氣體經由管線4行進至一蒸汽過熱器C1、一廢熱鍋爐C2及一鍋爐給水換熱器C3，最後進入容器D。鍋爐給水經由管線5提供且於一冷凝蒸汽渦輪機C4內冷凝，藉此，冷凝水經由管線6離開該冷凝蒸汽渦輪機。管線7提供冷水循環至冷凝裝置6A。

冷凝液經由管線11亦離開容器D並可在此處得到回收。進料氣流經由管線9經一空氣冷卻器8進至水冷卻器E，水冷卻器E利用經由管線10再循環之冷水。此時，進料氣流之溫度約為環境溫度。該進料氣體經由管線9行進至容器F，藉此，其他冷凝水經由管線12排出至管線11，且頂部進料氣體經由管線13離開並到達合成氣體壓縮機G，在此，合成氣體被壓縮至約10至約50巴。經壓縮之合成氣體進料流經由管線14行進至容器H，在此，其他冷凝水經由管線15排出至管線

11。經壓縮之頂部進料氣體流經由管線16行進至以10至30巴壓力運作的二氧化碳去除塔I。

該塔I之蒸餾殘渣經由管線17離開並被輸送至塔J之頂部，且塔J之再沸器蒸餾殘渣經由管線18離開且到達泵19，並經由管線20被泵送至CO₂去除塔I之頂部。管線21自管線18接入再沸器裝置K並返回至塔J之蒸餾殘渣。管線22給再沸器K提供低壓蒸汽。進料氣流中約2-3%含量之二氧化碳被排出並經由管線23到達一壓縮機裝置24，最後其經由一乾燥裝置L返回至整體反應器A之進料流。管線25將一氧化碳、甲烷及氫氣輸送至預純化裝置M，以便自一氧化碳、甲烷及氫氣之混合物中去除水、微量二氧化碳及其他外來氣體。此等被去除氣體經由管線29進入一氧化碳冷卻箱組件P。

一氧化碳作為自PPU分離出之氣體之一部分行進流過管線29，且作為冷卻箱方法之一部分經冷卻後流至分離容器P1。來自分離容器P1之頂餾份(一約90%H₂及10%CO之粗H₂流)經由管線30排出至一藉由一低壓蒸汽管線31提供熱能之再生加熱器裝置O且粗氫氣將再進入PPU組件M以給吸附劑體提供一再生氣流。

管線26離開預純化裝置M，將主要含氫氣(大約90%)之再生氣體載送至一氫氣變壓吸附(PSA)裝置N。含有PSA尾氣(其中氫氣對一氧化碳之比率約為2:1)之管線27返回至管線13，以便向壓縮機G內提供分離出的一氧化碳。該氫氣產物經由管線28離開氫氣PSA裝置N並供應給最終用戶。

該PSA裝置可係一單狀態(one-state)純化法，可自一氣體混合物中去除諸如一氧化碳、氮氣、碳氫化合物、二氧化碳及水蒸汽等雜質氣體。使用兩級PSA法可達成較高之純度，該方法首先利用活性炭之吸附作用去除所有二氧化碳、水蒸汽及碳氫化合物，然後利用沸石層去除所有一氧化碳、氮氣及殘餘碳氫化合物。可使用的傳統沸石吸附劑包括A型沸石及具有式 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 之摩爾比約為2.5:1之八面沸石。

塔P1之蒸餾殘渣經由管線32排至塔P2且塔P2之頂餾份經由管線34排出。該等頂餾份包含一其氮氣對一氧化碳之比例約為2:1之燃料氣，該燃料氣被導入管線27並最終經由管線13進入壓縮機組件G。塔P2之蒸餾殘渣經由管線33被導入塔P3，在此，一氧化碳經由管線36自頂部排至一一氧化碳壓縮機裝置Q，自此，一氧化碳產物經由管線37導送至其最終用戶。管線38將某些一氧化碳氣體再循環回冷卻箱以提供熱泵唧效率(heat pumping duties)。塔P1之頂餾份亦可經由管線33A排出並進入管線35。來自塔P3蒸餾殘渣之甲烷經由管線35排出並再循環回整體反應器，藉此有助於在進料中達成更高之碳氫化合物轉化率。

雖然本文根據具體實施例闡釋本發明，但顯而易見，熟悉此項技藝者將會發現本發明之諸多其他形式及改良。通常，本發明之隨附申請專利範圍應予解釋為涵蓋所有此等未脫離本發明之真實精神及範圍的明顯之形式及改良。

【圖式簡單說明】

該圖示係一基於氧化碳製造工廠之一整體反應器之示意圖。

【主要元件符號說明】

1	管線
2	管線
3	管線
4	管線
5	管線
6	管線
7	管線
8	空氣冷卻器
9	管線
10	管線
11	管線
12	管線
13	管線
14	管線
15	管線
16	管線
17	管線
18	管線
19	泵
20	管線
21	管線

22	管 線
23	管 線
24	壓 縮 機
25	管 線
26	管 線
27	管 線
28	管 線
29	管 線
30	管 線
31	管 線
32	管 線
33	管 線
34	管 線
35	管 線
36	管 線
37	管 線
38	管 線
A	整 體 反 應 器
1A	管 線
6A	冷 凝 裝 置
33A	管 線
B	驟 冷 塔
B1	脫 硫 裝 置
C1	蒸 汽 過 熱 器

C2	廢熱鍋爐
C3	鍋爐給水換熱器
C4	冷凝蒸汽渦輪機
D	容器
E	水冷卻器
F	容器
G	合成氣體壓縮機
H	容器
I	二氧化碳去除塔
J	塔
K	再沸器
L	乾燥裝置
M	預純化裝置
N	氫氣變壓吸附裝置(PSA)
O	再生加熱器裝置
P	一氧化碳冷卻箱組件
P1	塔
P2	塔
P3	塔
Q	一氧化碳壓縮機裝置

五、中文發明摘要：

本發明提供一種用於自碳氫化合物及氧氣原料製造合成氣體之整體反應器方法。該合成氣體經冷卻及分離可製成一氧化碳及氫氣，且於該分離方法中使用之純化設備可將尾氣及燃料氣再循環至該合成氣體進氣管線且可將甲烷自該一氧化碳分離系統再循環並輸送回該整體反應器。該方法可將碳幾乎完全轉化成一氧化碳且具有非常高之一氧化碳及氫氣回收率。

六、英文發明摘要：

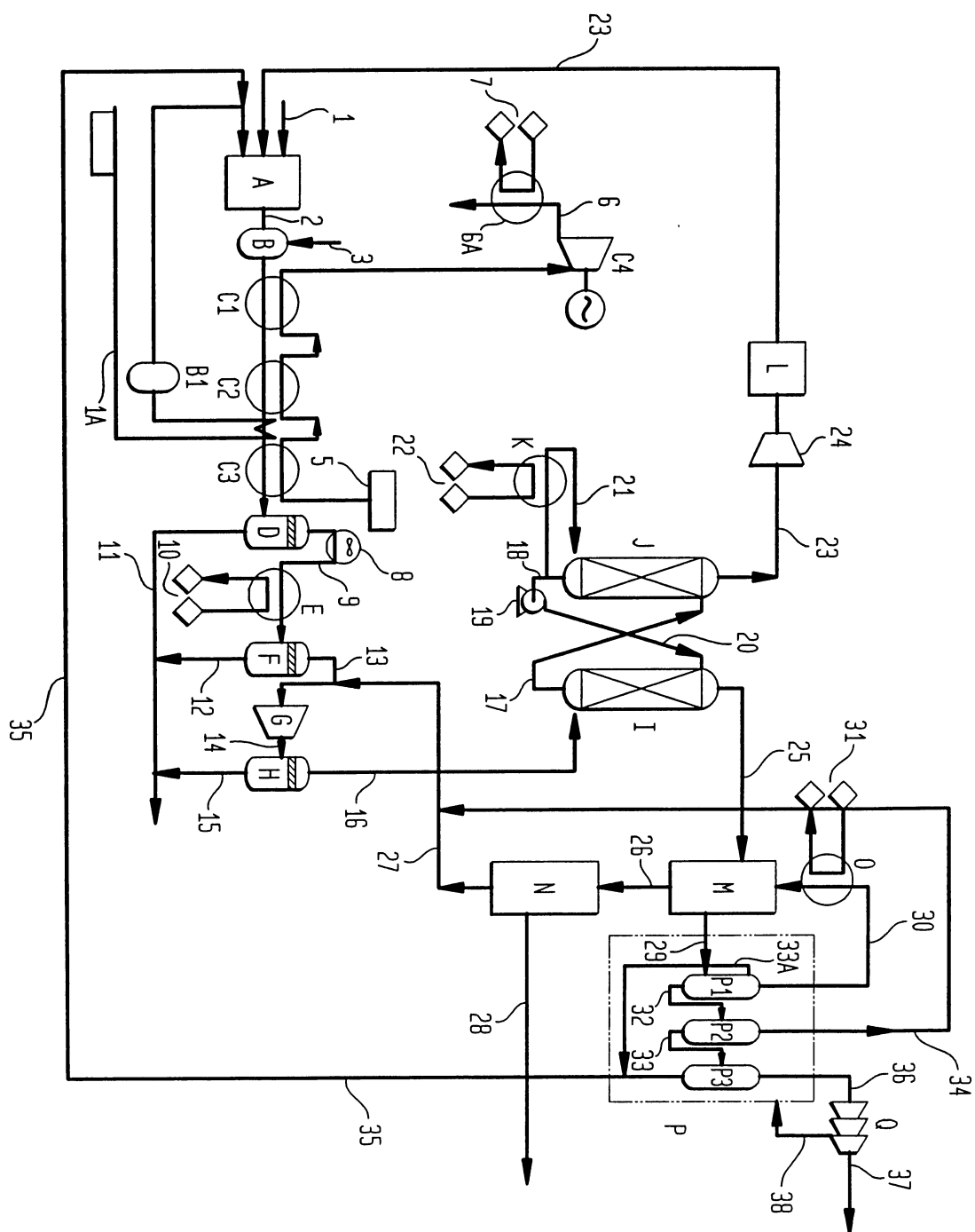
十、申請專利範圍：

1. 一種用於自一整體反應器製造一氧化碳之改良方法，其包括此等步驟：
 - a) 將一包含一氧化碳、二氧化碳、甲烷及氫氣之進料氣體進料至一至少具有一個壓縮機之二氧化碳分離系統；
 - b) 將該進料氣體自該二氧化碳系統進料至一一氧化碳分離系統；
 - c) 將一氫氣流自該一氧化碳分離系統進料至一氫氣分離系統；
 - d) 該改良包括將尾氣自該氫氣分離系統再循環至該二氧化碳分離系統內之該壓縮機。
2. 如請求項1之方法，其中該改良進一步包括將燃料氣自該一氧化碳分離系統再循環至該二氧化碳分離系統內之該壓縮機。
3. 如請求項1之方法，其進一步包括將甲烷自該一氧化碳分離系統再循環至該整體反應器。
4. 如請求項1之方法，其中該二氧化碳分離系統包括一壓縮機、一CO₂吸附塔及一CO₂汽提塔。
5. 如請求項1之方法，其中該氫氣分離系統係一變壓吸附系統。
6. 如請求項1之方法，其中該一氧化碳分離系統包括一冷卻箱，其包括一分離容器、汽提塔及一氧化碳/甲烷分離塔。
7. 如請求項1之方法，其中該整體反應器包含一金屬觸媒，

該金屬觸媒基本上係由一位於一整塊陶瓷上之氧化鈰塗層所承載的金屬組成，其中該金屬係選自由鎳、鈷、鐵、鉑、鈮、鉍、銻、釷、銻及鐵組成之群，該陶瓷係選自由氧化鋯、氧化鋁、氧化鈮、二氧化鈦、氧化鎂、氧化鈰及堇青石組成之群且該氧化鈰塗層具有一相對於該整塊陶瓷介於約5%至30%之間的重量%。

8. 如請求項1之方法，其進一步包括高純度氫氣之製造。
9. 如請求項1之方法，其中該尾氣包括約2:1之氫氣對一氧化碳之體積比，且該燃料氣包括約2:1之氫氣對一氧化碳之體積比。
10. 如請求項1之方法，其中二氧化碳在步驟(a)中自該進料氣體中去除，且一氧化碳在步驟(b)中自該進料氣體中去除。
11. 如請求項1之方法，其中氫氣在步驟(b)中自該進料氣流中去除以作為粗 H_2 流並在步驟(c)中進一步純化。

十一、圖式：



回
I

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	管 線
2	管 線
3	管 線
4	管 線
5	管 線
6	管 線
7	管 線
8	空 氣 冷 卻 器
9	管 線
10	管 線
11	管 線
12	管 線
13	管 線
14	管 線
15	管 線
16	管 線
17	管 線
18	管 線
19	泵
20	管 線
21	管 線

22	管 線
23	管 線
24	壓 縮 機
25	管 線
26	管 線
27	管 線
28	管 線
29	管 線
30	管 線
31	管 線
32	管 線
33	管 線
34	管 線
35	管 線
36	管 線
37	管 線
38	管 線
A	整 體 反 應 器
1A	管 線
6A	冷 凝 裝 置
33A	管 線
B	驟 冷 塔
B1	脫 硫 裝 置
C1	蒸 汽 過 熱 器

C2	廢熱鍋爐
C3	鍋爐給水換熱器
C4	冷凝蒸汽渦輪機
D	容器
E	水冷卻器
F	容器
G	合成氣體壓縮機
H	容器
I	二氧化碳去除塔
J	塔
K	再沸器
L	乾燥裝置
M	預純化裝置
N	氫氣變壓吸附裝置(PSA)
O	再生加熱器裝置
P	一氧化碳冷卻箱組件
P1	塔
P2	塔
P3	塔
Q	一氧化碳壓縮機裝置

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)