



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108863720 A

(43)申请公布日 2018. 11. 23

(21)申请号 201810441588.2

C07C 31/04(2006.01)

(22)申请日 2018.05.10

C01B 3/52(2006.01)

(30)优先权数据

17400026.5 2017.05.12 EP

(71)申请人 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 马蒂亚斯·利尼西斯
桑德拉·詹森

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 杨青 穆德骏

(51)Int.Cl.

C07C 29/74(2006.01)

C07C 29/80(2006.01)

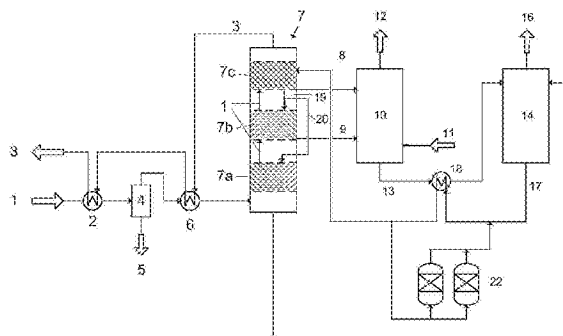
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

从粗合成气分离伴生气体的方法和设备

(57)摘要

用于通过用吸收介质洗涤从粗合成气流分离伴生气体的方法和设备,其中该吸收介质在循环过程中运送,其中还使该吸收介质通过含有吸附剂的固态床以进行再生。



1. 一种用于通过以下方式从粗合成气流分离伴生气体的方法：用液态的物理作用吸收介质洗涤该粗合成气流，其中该吸收介质在循环过程中运送，在该循环过程中该吸收介质在洗涤期间负载有伴生气体，通过降低压力、闪蒸和/或加热而单独解吸并且然后再用于洗涤该粗合成气流，其特征在于，使至少一部分该吸收介质通过含有吸附剂的固态床作为除了解吸之外的另外的措施。

2. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，解吸通过在热再生器中加热进行并且该含有吸附剂的固态床安排在该热再生器的下游并且与后者处于流体连通。

3. 根据权利要求2所述的方法，其特征在于，从该热再生器排出的该吸收介质在进料到该含有吸附剂的固态床之前通过与进料到该热再生器中的该负载的吸收介质的间接热交换而冷却。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其特征在于，低温甲醇用作吸收介质。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其特征在于，活性炭或分子筛用作吸附剂。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法用于洗涤粗合成气的用途，该粗合成气通过气化煤或石油产生并且包含 H_2S 、 CO_2 、 HCN 、 NH_3 以及硫醇类如硫醇、硫醚和/或噻吩作为伴生气体。

7. 一种用于从粗合成气流分离生气体的设备，该设备包括：

- 用于用液态的物理作用吸收介质洗涤该粗合成气流的柱，
- 用于通过闪蒸从负载的甲醇中驱除主要地二氧化碳的容器，
- 用于通过加热(热再生器)从负载的甲醇中驱除主要地硫化氢的柱，该柱包括用于加热该吸收介质的热交换器，
- 至少一个含有固态床的吸附容器，该固态床包含固体吸附剂，
- 其中该热再生器和该吸附容器处于流体连通。

8. 根据权利要求7所述的设备，进一步包括热交换器，该热交换器与该热再生器和该吸附容器处于流体连通。

9. 根据前两项权利要求中任一项所述的设备，其特征在于，该吸收介质是低温甲醇并且该设备配备有用于冷却该甲醇的冷却装置并且含有该低温甲醇的多件设备被隔热材料保护以减少冷损失。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的设备，其特征在于，该固体吸附剂是活性炭或分子筛。

从粗合成气分离伴生气体的方法和设备

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于通过以下方式从粗合成气流分离伴生气体的方法：用液态的物理作用吸收介质洗涤该粗合成气流，其中该吸收介质在循环过程中运送，在该循环过程中该吸收介质在洗涤期间负载有伴生气体，随后通过降低压力、闪蒸和/或加热而解吸并且然后再用于洗涤该粗合成气流。

[0002] 本发明同样地涉及一种用于进行该方法的设备。

背景技术

[0003] 用于从粗合成气流分离不希望的伴生材料的方法，例如低温甲醇洗方法 (Rectisol process)，是已知的。低温甲醇洗方法从根本上描述于乌尔曼工业化学百科全书，第六版，第15卷，第399页及以下中。该方法用于纯化粗合成气，该粗合成气通过固定床加压气化过程从煤或焦炭产生并且通过吸收伴生气体主要由CO和H₂组成。该固定床加压气化过程从根本上描述于乌尔曼工业化学百科全书，第六版，第15卷，第367页及以下中。低温甲醇洗方法使用甲醇作为吸收介质，利用甲醇的以下特性：其对伴生材料的吸收能力随着温度降低大大地增加，而对于CO和H₂的吸收能力几乎保持恒定。不希望的伴生材料主要是伴生气体硫化羰 (COS)、硫化氢 (H₂S) 和二氧化碳 (CO₂)。

[0004] 在该方法中用作吸收介质的甲醇经由再生设备循环。在这些再生设备中，通过物理手段使负载的甲醇无吸收的气体。在第一再生步骤中，优先通过减压和/或用气体例如氮气汽提从负载的甲醇吸收介质中去除CO₂。在第二再生步骤中，通过加热驱除含硫化物的气体，COS和H₂S。希望的是产生非常低CO₂的COS/H₂S气体，因为具有经济利益的这些气体的进一步加工由于与CO₂混合受到损害。

[0005] 在低温甲醇洗方法中，在标准低温甲醇洗方法与选择性低温甲醇洗方法之间进行区分。

[0006] 在标准低温甲醇洗方法中，将伴生气体COS/H₂S和CO₂一起在一个吸收步骤中从粗合成气分离出来。

[0007] 在选择性低温甲醇洗方法中，将含硫伴生气体COS/H₂S和CO₂在单独的连续的吸收步骤中从粗合成气分离出来。该选择性吸收通过适当地设置工艺参数、特别是吸收介质与待吸收的气体的比率成为可能。选择性吸收的优点是COS/H₂S气体和CO₂气体在很大程度上在吸收期间保持分开并且仅小部分必须在甲醇的再生中分离出来。

[0008] 然而，该粗合成气除了上述组分COS、H₂S和CO₂之外还含有另外的伴生气体。第一出版物DE 10 2006 056 117 A1描述了相应的方法，其中用于分离出硫组分和CO₂的吸收步骤之前是另外的吸收步骤以便选择性地从该合成气分离金属羰基化合物。

[0009] 如果该合成气流含有过于大量的硫醇 (C1-C4) 和其他不希望的硫组分 (其是挥发性的但非常易溶于吸收介质甲醇，例如硫醚和/或噻吩)，这些可以在甲醇中积聚并且，由于其低蒸气压以及其在甲醇中的高溶解度，没有在热再生器中充分地从甲醇中去除。这些痕量材料的过高含量使得甲醇不能用于洗涤操作，因为其可能导致经洗涤的合成气流的污

染。避免不希望的组分在吸收介质中积聚的已知可能的方式是连续替换相应大部分的吸收介质,其中排出的部分被处置掉。

发明内容

[0010] 本发明的目的是提供一种方法,该方法避免了现有技术的上述缺点。该目的通过根据权利要求1所述的方法并且通过根据权利要求7所述的设备得以实现。

[0011] 本发明的方法:

[0012] 一种用于通过以下方式从粗合成气流分离伴生气体的方法:用液态的物理作用吸收介质液体洗涤该粗合成气流,其中该吸收介质在循环过程中运送,在该循环过程中该吸收介质在洗涤期间负载有伴生气体,通过降低压力、闪蒸和/或加热而单独解吸并且然后再用于洗涤该粗合成气流,其特征在于,使至少一部分该吸收介质通过含有吸附剂的固态床作为除了解吸之外的另外的措施。

[0013] 本发明的设备:

[0014] 一种用于从粗合成气流分离伴生气体的设备,该设备包括:

[0015] -用于用液态的物理作用吸收介质洗涤该粗合成气流的柱,

[0016] -用于通过闪蒸从负载的甲醇中驱除主要地二氧化碳的容器,

[0017] -用于通过加热(热再生器)从负载的甲醇中驱除主要地硫化氢的柱,该柱包括用于加热该吸收介质的热交换器,

[0018] -至少一个含有固态床的吸附容器,该固态床包含固体吸附剂,

[0019] -其中该热再生器和该吸附容器处于流体连通。

[0020] 为了本发明的目的,本发明的反应器的两个区域之间的流体连通是任何类型的连接,该连接能够使流体,例如进料气体流或合成气产物流,从这两个区域之一流到另一个,无论其间的任何区域或部件。

[0021] 本发明使得有可能延长吸收介质的使用期限。这节省了用于新鲜吸收介质和处置被污染的吸收介质的成本。

[0022] 被运送通过含有吸附剂的固态床的吸收介质的比例的大小被设定为使得不希望的组分的含量被保持的如此低以致于避免了不希望的硫组分的积聚并且吸收介质可以执行其洗涤功能。

[0023] 有利的是该吸附设备被配置有两个平行的管线,其中之一是交替地运行的(在另一个正在被再生时)。

[0024] 该方法和根据其运行的设备特别适合用于洗涤粗合成气,该粗合成气通过气化煤或石油产生并且包含 H_2S 、 CO_2 、 HCN 、 NH_3 以及硫醇类(thiols)如硫醇(mercaptans)、硫醚和/或噻吩作为伴生气体。长期以来尝试并测试了借助于液态的物理作用吸收介质洗涤含有挥发性伴生气体的合成气,因为该吸收介质可以容易地通过降低压力、闪蒸和/或加热再生。本发明的用固体吸附剂附加处理吸收介质将该方法的可用性甚至扩大到包含相对较大比例的相对不挥发的含硫伴生气体的合成气。

[0025] 当活性炭床的吸附能力耗尽时,将该负载的床停止运行并且该负载的活性炭被新鲜的炭替换。作为其替代方案,该负载的床可以借助于通过加热甲醇产生的甲醇蒸气来再生。被污染的甲醇蒸气可以在适合的位置处添加到从甲醇驱除的伴生气体流中。

具体实施方式

[0026] 解吸优选地通过在特别配置的柱(称为热再生器)中加热进行,并且该含有吸附剂的固态床安排在该热再生器的下游并且与后者处于流体连通。以此方式,在该热再生器中可能没有去除或仅不充分地去除的组分可以按定向的方式通过结合到该吸附剂从再生的吸收介质中去除。

[0027] 从该热再生器中排出的吸收介质特别优选地在进料到该含有吸附剂的固态床中之前通过与进料到该热再生器中的负载的吸收介质的间接热交换而冷却。借助于吸收的干扰性组分的更完全去除通过降低温度是可能的。释放出的热量在热集成意义上可以被转移到进入该热再生器的仍负载的吸收介质,其结果是在此节省热能。

[0028] 本发明的优选实施例的特征在于低温甲醇用作吸收介质。此程序被称为低温甲醇洗方法并且被证明。在此,利用在低温下甲醇的高吸收能力。因此设备必须配备有用于冷却甲醇的装置和适当的隔热。

[0029] 本发明的另外的优选实施例的特征在于活性炭或分子筛,即,由合成产生的沸石构成的球状材料,用作吸附剂。所使用的吸附剂取决于本地可获得性及市场价格并且取决于对于待纯化的相应合成气和存在于其中的伴生气体的适合性。

[0030] 在本发明的另一个优选的实施例中,该设备包括热交换器,该热交换器与该热再生器和该吸附容器处于流体连通。通过此手段,进行在从闪蒸容器转移到热再生器中的吸收介质与从热再生器转移到洗涤柱中的吸收介质之间的热交换。

[0031] 在本发明的另一个优选的实施例中,该吸收介质是低温甲醇并且该设备配备有用于冷却甲醇的冷却装置并且含有低温甲醇的设备的部件借助于隔热材料进行保护以减少冷损失。

[0032] 在本发明的另一个优选的实施例中,该固体吸附剂是活性炭或分子筛。所使用的吸附剂取决于本地可获得性及市场价格并且取决于对于待纯化的相应合成气和存在于其中的伴生气体的适合性。

[0033] 工作实例

[0034] 本发明的另外的特征、优点以及可能的用途还可以从以下工作实例和附图的说明中得出。在此,所描述和/或所描绘的所有特征其本身或以任何组合构成本发明的主题,不论在权利要求或其回引中总结它们的方式。

[0035] 单个附图示出了:

[0036] 图1本发明的设备的说明性实施例的流程图

[0037] 在下文中,根据本发明的说明性实施例的设备将借助于图1描述。

[0038] 粗合成气1在热交换器2中经处理过的合成气3冷却。在冷凝物分离器4中,所形成的冷凝物5被分离出来。在热交换器6中进一步冷却后,将该粗合成气引入洗涤柱7中。该柱被分为三个洗涤阶段,每个阶段包括滴流床。在第一阶段7a中,进行预洗涤,在第二7b中,洗涤出主要 H_2S 并且在第三阶段7c中,洗涤出主要 CO_2 。已经以此方式处理过的合成气3然后离开洗涤柱7,在热交换器2和6中用于冷却粗合成气1并且然后从该设备排出用于进一步处理。将现在仅轻负载的甲醇8、9引入闪蒸容器10。在该闪蒸容器中,通过降低压力并且通过用氮气11闪蒸从该甲醇中驱除二氧化碳12并且将其从该设备排出用于进一步处理。然后将

已经以此方式预纯化的甲醇13引入柱14,在该柱中通过加热该甲醇驱除主要含硫的伴生气体14。同样,将已经经历洗涤柱7的第三洗涤阶段和第一洗涤阶段的甲醇15在柱14中进行处理。将从该甲醇中驱除的含硫伴生气体16从该设备中排出用于进一步处理,例如在克劳斯(Claus)设备中。使已经在柱14中解吸的甲醇17经由热交换器18再循环到洗涤柱7中用于再利用。流19和20代表从顶部向下流过洗涤阶段的甲醇。在热交换器18中,进行在已经在闪蒸容器10中预处理过的甲醇13与已经进一步再生的甲醇17之间的热交换。在本发明的此实施例中,甲醇17的子流21在热交换器18的下游取出并且在吸附设备22中进行处理,在该吸附设备中使该甲醇通过活性炭床。在此实例中,吸附设备22由两个平行管线组成,使得当活性炭在这些管线之一中被替换或再生时,吸附设备22的运行可以继续。将此子流21随后进料回该甲醇流17。

[0039] 工业实用性

[0040] 本发明提供了一种有利的方法,该方法增加了吸收介质的使用期限以及因此该吸收过程的经济性。本发明因此是以有利的方式工业上可应用的。

[0041] 附图标记清单

[0042] 1 粗合成气

[0043] 2 热交换器

[0044] 3 合成气,处理过的

[0045] 4 冷凝物分离器

[0046] 5 冷凝物

[0047] 6 热交换器

[0048] 7 洗涤柱,a、b、c洗涤阶段

[0049] 8 甲醇,负载的

[0050] 9 甲醇,负载的

[0051] 10 闪蒸容器

[0052] 11 氮气

[0053] 12 二氧化碳

[0054] 13 甲醇,预纯化的

[0055] 14 柱(热再生器)

[0056] 15 甲醇

[0057] 16 伴生气体

[0058] 17 甲醇

[0059] 18 热交换器

[0060] 19 甲醇

[0061] 20 甲醇

[0062] 21 甲醇

[0063] 22 吸附设备

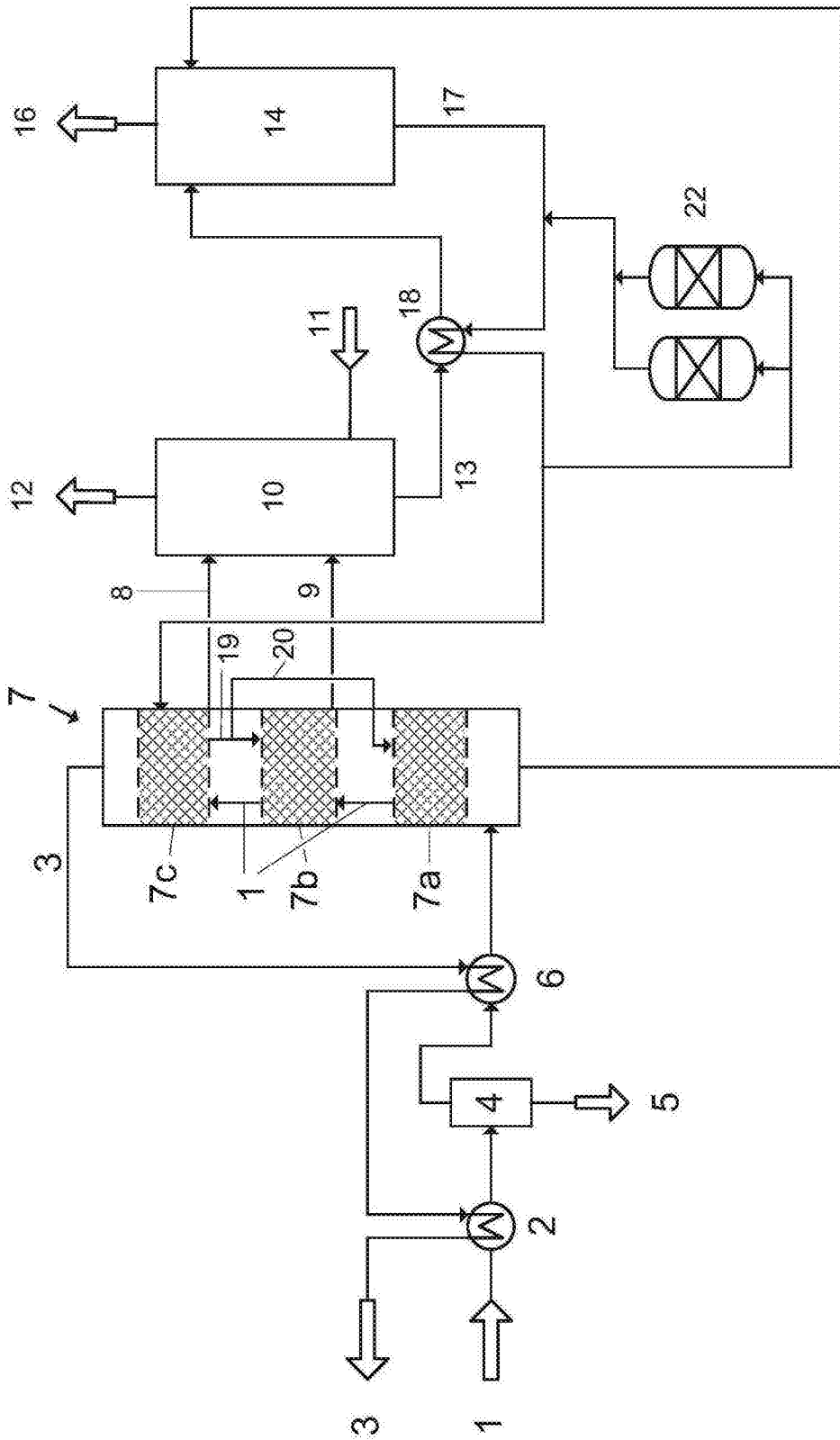


图1