



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91110738.X

[51]Int.Cl<sup>5</sup>

C01B 3/36

[45]授权公告日 1994 年 9 月 7 日

[24]颁证日 94.6.29

[21]申请号 91110738.X

[22]申请日 91.11.15

[30]优先权

[32]90.11.16[33]US[31]614,335

[32]91.3.15 [33]US[31]669,796

[73]专利权人 德士古发展公司

地址 美国纽约

[72]发明人 W-C·F·冯 H·C·钱

R·M·桑吉特 M·E·昆塔纳

[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 任宗华

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 高纯度氢气的制备方法

[57]摘要

公开报导了高纯度氢气的制备方法,具体地说,该方法包括(1)使炼油厂尾气原料,或是气态轻质原料部分氧化,来产生 CO 和 H<sub>2</sub> 的合成混合气,该原料含一种主要组分,该组分至少含一种 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烃,且其平均分子量最高可达约 30,(2)使合成混合气与水蒸汽反应,把 CO 转化成主要含 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 的混合气,(3)使粗制混合气受到变压吸附法的纯化,从而制得高纯度氢气和不合格杂质混合气。

# 权 利 要 求 书

---

1. 一种制备高纯度氢气的方法,该法主要由下列步骤构成:

(1)部分氧化炼油厂尾气原料来产生  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  的合成混合气,或部分氧化气态烃质原料来产生  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  的合成混合气,该原料有一主要组分,该组分含至少一种  $\text{C}_1-\text{C}_3$  烃,其平均分子量最高可达 30,(2)使该合成混合气与水蒸汽反应,把  $\text{CO}$  转化成一种主要含  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  的粗制混合气,(3)用变压吸附法纯化该粗制混合气,以制备高纯度氢气和不合格的杂质混合气。

2. 按照权利要求 1 的方法,该法还包括在该原料的部分氧化工序之前,把该原料预热到  $93-371^\circ\text{C}$ 。

3. 按照权利要求 1 的方法,该法还包括在实施工序(2)之前骤冷该合成混合气。

4. 按照权利要求 1 的方法,其中用在工序(2)中的蒸汽是借助使该原料经部分氧化得出的产物骤冷而产生的。

5. 按照权利要求 1 的方法,其中把  $\text{CO}$  转化成该粗制气混合物是分两个阶段进行的。

6. 按照权利要求 5 的方法,其中第 1 阶段的反应是在温度  $316-538^\circ\text{C}$  下进行的,第 2 阶段的反应是在温度  $260-426^\circ\text{C}$  下进行的。

7. 按照权利要求 5 的方法, 其中第 1 阶段的反应是在温度  $454^{\circ}\text{C}$  下进行的, 第 2 阶段的反应是在温度  $343^{\circ}\text{C}$  下进行的。

8. 按照权利要求 1 的方法, 该法还包括以这样的方式来再循环该不合格杂质混合气, 以使该不合格混合气与该合成混合气混杂在一起, 借此使该不合格混合气与蒸汽反应把一些剩留在该不合格混合气中过量的  $\text{CO}$  转化成  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}_2$ , 从而增加了高纯度氢气的产量。

9. 按照权利要求 8 的方法, 该法还包括在该不合格混合气再循环工序之前, 回收大量存在于该不合格混合气中的  $\text{CO}_2$ , 以便使该过量  $\text{CO}$  的转化达到最高限度。

10. 按照权利要求 1 的方法, 还法还包括把该不合格混合气送进燃烧器, 使该加热过的不合格混合气能用作燃料源。

11. 按照权利要求 1 的方法, 该法还包括回收大量存在于该不合格混合气中的  $\text{H}_2\text{S}$ , 并把该  $\text{H}_2\text{S}$  加工制成单质硫。

12. 按照权利要求 11 的方法, 其中该数量的  $\text{H}_2\text{S}$  是把该不合格混合气按这样的方式送进并通过一台酸气涤气器来回收, 以致该  $\text{H}_2\text{S}$  从该不合格混合气中除去。

13. 按照权利要求 1 的方法, 该法包括在气态烃质原料部分氧化前, 把它压缩到略高于氢气产品的预定压力的预备工序。

14. 按照权利要求 1—13 任一项所述的方法, 其中所述原料在  $1204-1538^{\circ}\text{C}$  下不加催化剂进行部分氧化。

## 高纯度氢气的制备方法

本发明一般涉及一种制备氢气的方法,更具体地说,涉及一种或者从炼油厂尾气原料,或者从特定的烃质原料制备高纯度氢气的方法。

制备氢气已知有各种各样的方法。一些较经常使用的方法包括天然气或石脑油的蒸汽转化,沸点在直馏重(HSR)汽油或重油(即燃料油)范围的烃的催化重整,和重油或天然气的部分氧化。天然气的蒸汽转化可能是最广泛采用的制氢方法。但是,作为比较昂贵原料的天然气会含某些硫的化合物;一般是硫化氢。由于重整催化剂对硫极为敏感,天然气,正如本行业的人已知的那样,必须经受昂贵的除硫预处理。

据我们所知,以下文描述的炼油厂尾气为原料,用当前已知的任何方法,包括上述的方法制备高纯度氢气的这一信息从来没人提供过。其实,炼油厂尾气在特性上就不适合作蒸汽转化或催化重整的原料,尤其因炼油厂尾气烯烃含量高这一点,就不能把它送进蒸汽转化炉。因为转化用催化剂的活性因发生过分结焦而迅速失效。而

且,由于炼油厂尾气的  $H_2$  含量低,  $N_2$  和  $CO_x$  含量高,也使人难于从尾气原料中回收  $H_2$ 。尾气原料中通常以  $H_2S$  形式存在的硫也会给人带来麻烦。因为蒸汽转化现有方法中使用的催化剂是对硫高度敏感的,因此需增加必需的原料除硫工序。同样,尾气含氮也是成问题的,因为这会使某些氢加工催化剂中毒。

炼油厂尾气迄今几乎没有什么使用价值,事实上强加于炼油厂工作者的责任是必须按照环境法规安全处置炼油厂尾气,由于烯烃及诸如二烯烃和芳族化合物等其它不饱和物形成的煤烟。一般将部分炼油厂尾气用作炼油厂设施中加热炉的增补燃料,而大量的过剩尾气必须以火炬的形式烧掉。但是,又由于炼油厂尾气的烯烃含量高,产生的火焰导致煤烟含量不合乎需要。

据我们所知,采用本发明一种方式所提供的特定烃质原料用包括下文所述工序的方法制备高纯度氢气的这一信息也是迄今没人提供过的。我们还认为采用该原料制备高纯度压缩氢气的方法也是迄今未知的。

美国专利 US3,545,926 描述一种由液态烃产生氢气的方法,该法包括部分氧化继之以水煤气变换反应和脱除  $CO_2$ 。

美国专利 3,874,592 描述一种把烃部分氧化成合成气用的燃烧炉。

因此,炼油厂尾气的建设性的和有利可图的应用,同时免除了安全处置炼油尾气的负担,为本行业的人取得显著效益提供保证。

美国专利 4,553,981 描述一种从流出物气流中回收氢气的方法。特别是将从蒸汽转化,部分氧化或煤的气化操作的流出物气体在变换炉, 涤气塔和变压 吸附装置中处理,回收含纯化氢气的产物气流。经部分氧化和高温变换处理后的流出物气流一般含有 60—65% $H_2$  和 30—35% $CO_2$ (以干燥基准计算的摩尔百分数)。该专利使人认识到:变换反应流出物气流中大部分  $CO_2$ (即大于 70%,较好是 85—99.9%) 必须在使用变压 吸附法进行最终净化之前借助涤气塔除去。变换反应流出物 气流中  $CO_2$  的高含量想必是部分氧化装置的上游喂入重质烃原料所致。

本行业的人当然会意识到配有涤气工序的氢气制备法带来的经济损失。与涤气塔及其辅助装置的安装和运转有关的场地和费用,例如导线管和制冷装置,仅此几项,就已让人迫切需要更经济的方法。事实上,涤气塔及其辅助装置的投资最高可构成建造该加工设置所需的总投资成本. 的 50%。

因此,取消昂贵的涤气工序来制备高纯度氢气的方法就会是对本行业的重大贡献。换句话说, 在使用变压 吸附法纯化变换反应流出 物气流前不需要除去其中大部分  $CO_2$  的方法就会达到这一目标。

美国专利 US—A—4,869,894 描述一种产生和回收氢气的方法,其中使天然气或别的富有甲烷的气体混合物与蒸汽反应经受一级转化,继之以使剩余的甲烷与氧气反应经受二级转化。把  $CO_2$  和其它杂质从 1 级/2 级转化塔流出物气流中分离是在真空摆动吸附

工序中进行的。此法需要两级产氢设计方案,这在先有技术中是代表性的。因此此法的用户不得不承担较大的资本投资来制造,安装和作为实施该方法所需的硬件和材料。而且,该方法要求原料在经受一级转化工序之前先行脱硫。

因此,一种只要求单个产氢工序的方法是一个有利的改进。

本发明一方面是提供一种高纯度氢气的制备方法,该法包括(1)部分氧化炼油厂尾气原料来产生  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  的合成混合气,(2)使该合成混合气与水蒸汽反应,把  $\text{CO}$  转化成一种主要含  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  的粗制混合气,(3)用变压吸附法纯化该粗制混合气,来制备高纯度氢气和不合格的杂质混合气。

该炼油厂尾气可包含  $\text{H}_2, \text{N}_2, \text{O}_2, \text{RSH}, \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8, \text{C}_4\text{H}_8, \text{C}_4\text{H}_{10}, \text{C}_5\text{H}_{10}, \text{C}_5\text{H}_{12}, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{S}, \text{COS}, \text{NH}_3, \text{HCN}$ , 烯烃,二烯烃,炔类,芳族化合物和砷。

该炼油厂尾气可含最高达 40%(体积)的氢。

该炼油厂尾气可以包含约 8—约 40% (摩尔)  $\text{H}_2$ , 约 0—约 10% (摩尔)  $\text{N}_2$ , 约 20—约 60% (摩尔)  $\text{CH}_4$ , 约 1—约 25% (摩尔)  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 约 3—约 20% (摩尔)  $\text{C}_2\text{H}_6$ , 约 1—约 10% (摩尔)  $\text{C}_3\text{H}_6$ , 约 1—约 10% (摩尔)  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 约 0.2—约 5% (摩尔)  $\text{C}_4\text{H}_8$ , 约 0.2—约 8% (摩尔)  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , 约 0—约 1% (摩尔)  $\text{CO}$ , 约 0—2% (摩尔)  $\text{CO}_2$ , 约 0—约 4% (摩尔)  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。

该炼油厂尾气可来自流化床催化裂化装置,残余焦化装置,延迟

焦化装置,流化焦化装置,催化重整装置,加氢处理装置,或变压吸附装置。

因此,按照本发明的方法向本行业的人提供一种制备高纯度氢气的经济方法。上文所述的炼油厂尾气的建设性的和有利可图的应用,不但导致高纯度氢气的制备,而且也恰当地免除了环境法规强加的安全处置的要求。

另一方面,本发明提供一种制备高纯度氢气的一种制备方法,该法基本上包括(1)部分氧化气态烃质原料来产生  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  的合成混合气,该原料有一主要组分,该组分含至少一种  $\text{C}_1-\text{C}_3$  烃,其平均分子量最高达约 30,(2)使该合成混合气与水蒸汽反应,把  $\text{CO}$  转化成一种主要含  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  的粗制混合气,(3)用变压吸附法纯化该粗制混合气,由此制备高纯度氢气 and 不合格的杂质混合气。

该气态烃质原料可以是天然气,或天然气和炼油厂尾气的混合物。炼油厂尾气可含最高可达约 40%(体积)的氢气,其能量值至少约  $26081\text{KJ}/\text{m}^3$  ( $700\text{Btu}/\text{SCF}$ )。

按照本发明的方法还可包括以这样的方式来再循环一部分不合格杂质混合气,以使该不合格混合气与合成混合气混杂在一起,借此使该不合格混合气与蒸汽反应把剩留在不合格混合气中的  $\text{CO}$  转化成  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}_2$ ,由此增加了高纯度氢气的产量。

本发明的方法还可包括回收大量存在于不合格混合气中的  $\text{H}_2\text{S}$ ,并把该  $\text{H}_2\text{S}$  加工制成单质硫。



本发明的方法还可包括把该不合格混合气送进燃烧炉,使该等外混合气能够用作洁净的燃烧燃料源。该燃料可用作能源来预热部分氧化原料,或预热在设施中实施的其它工艺过程(例如炼油或石油化工厂)。

本发明还涉及一种加压的高纯度氢气产品的制备方法,该法包括下列工序:(1)使气态烃质原料加压到略高于氢气产品要求的压力,该原料有一主要组分,该组分含至少一种  $C_1-C_3$  烃,其平均分子量最高达约 30,(2)部分氧化该原料来产生  $CO$  和  $H_2$  的合成混合气;(3)使该合成混合气与水蒸汽反应,把  $CO$  转化成一种主要含  $CO_2$  和  $H_2$  的粗制混合气,(4)用变压吸附法纯化该粗制混合气,由此制备加压的高纯度氢气和不合格的杂质混合气。

有利的是,当用本发明的方法由下文所述的原料制备高纯度氢气时,一般伴随已知的制氢方法(例如蒸汽转化法)的一大批缺点都被克服。例如,原料不需要预处理,排除了对环境不安全的  $NO_x$  类化合物的产生。另外,在实施本发明中还不需要  $H_2$  产品压缩机,因为本发明可以在高压(例如最高可达约 8375 千帕)下实施,而且任何压缩都可以在工艺过程的开头进行。在甲烷蒸汽转化过程中压力极限最高达 2170 千帕(300psig)。而且本发明的能效更高,因为该工序是放热的,因而产生能量。相反,甲烷蒸汽转化是一种吸热过程,需要投入热量来产生氢气。因而本发明方法消耗的天然气比甲烷蒸汽转化法少约 10—约 15%。

伴随本发明方法的有利条件,超出美国专利 US4,553,981 所述的方法,对本行业的人来说也是显而易见的。

图 1 是实施本发明的方法中包含的各工序的示意图。

图 2 是本发明的一个可供选择的实施方案的示意图。

用于本发明方法的第 1 个实施方案的原料通常叫作炼油厂尾气。换句话说,加工原料是指废气,排出气,净气或尾气。这里用的炼油厂尾气,通常是指一般存在于炼油厂中的各加工装置产生的各种各样的气流。炼油厂尾气通常含饱和与不饱和烃及其它杂质,诸如有机硫,有机氮化合物,和无机物包括  $H_2S$ ,  $COS$ ,  $SO_x$ ,  $NH_3$ ,  $HCN$  和砷。一些具体的组分包括  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $RSH$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_4H_8$ ,  $C_4H_{10}$ ,  $C_5H_{10}$ ,  $C_5H_{12}$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ , 和  $H_2O$ 。能产生本发明的原料,即尾气的加工装置可包括流化床催化裂化(FCC)装置,热裂化装置诸如残余焦化、延迟焦化、或流化焦化装置,催化重整(CR)装置,加氢处理(HT)装置和变压吸附(PSA)装置,来自 FCC 装置的尾气流是特别优选的。

炼油厂尾气的通常特征在于包含最高可达 40%(体积)的氢气,一般具有至少约  $26081KJ/m^3$  (700Btu/SCF) 的能量值,例如,约  $26081$ —约  $52162KJ/m^3$ 。当废气流含有大于 40%(体积)氢气时,通常宜用例如变压吸附法回收一部分氢气,然后使用这种含氢量不到 40%(体积)的不合格气,作为本发明方法的原料。

表 I 是用来说明尾气原料中所含各组分的浓度。从 FCCU 低温

残余气装置得到的优选尾气流组成也示于表 I。

表 I

| 组分                             | 摩尔百分数范围     | F C C 装置尾气* |
|--------------------------------|-------------|-------------|
| H <sub>2</sub>                 | 8 - 40      | 19.54       |
| N <sub>2</sub>                 | 0 - 10      | 7.41        |
| CH <sub>4</sub>                | 20 - 60     | 40.47       |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>  | 1 - 25      | 17.79       |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>  | 1 - 20      | 14.37       |
| C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>  | 0 - 20      | 0.06        |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>  | 0 - 20      | 0.37        |
| C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>  | 0 - 5       | -           |
| C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 0 - 8       | 1.0         |
| C <sub>5</sub> +               | 0 - 5       | -           |
| CO                             | 0 - 5       | 1.0         |
| CO <sub>2</sub>                | 0 - 5       | 250 ppm     |
| O <sub>2</sub>                 | -           | 1000 ppm    |
| 乙炔                             | -           | 100 ppm     |
| 二烯烃                            | -           | 100 ppm     |
| 芳族化合物                          | -           | 200 ppm     |
| RSH (硫醇)                       | -           | 10 ppm      |
| H <sub>2</sub> S               | 0 - 4       | 10 ppm      |
| COS                            | 0 - 1       | 10 ppm      |
| SO <sub>x</sub>                | -           | 15 ppm      |
| NH <sub>3</sub>                | -           | 5 ppm       |
| HCN                            | -           | 10 ppm      |
| 砷                              | -           | 20 ppb      |
| KJ/m <sup>3</sup>              | 26081-52162 | 38265       |

\* 数值代表摩尔%，除非另有说明。

炼油厂尾气中作为砷化三氢 ( $AsH_3$ ) 出现的砷的存在取决于原油产地。但是当更多的不合乎需要的重质原油到达炼油厂,将会有更多的可能找到砷。尤其是从油母页岩干馏回收的页岩油中业已发现有砷。随着人们对环境的日益关心,重要的是诸如砷之类的物料应在向环境排放之前分离出来。本发明的方法进一步达到这一目的。

虽然可用于本方法的优选的尾气来自 FCC,但必须说明的是,来自其它石油与化学加工装置的尾气也可使用,而且也可能含有在尾气能够点燃之前需加以除去或者破坏的物质分子。例如,含有诸如胺或腈之类的有机氮化合物的废气流,当燃烧(充分燃烧)时所产生的  $NO_x$  的量,超过环境排放标准,有利的是,按照本发明,有机氮的化合物的部分氧化只产生氮气,有限量的氨,和微量的氰化氢。后面的这些不易挥发的氮化合物易于分离出来,而燃烧这种只含  $N_2$  的合成气时形成的  $NO_x$  将减至最小量。

在实施本发明中,尾气原料被预热到约  $93-371^{\circ}C$  ( $200^{\circ}F-700^{\circ}F$ )。尾气可在例如火焰加热器或换热器中进行加热。

在本发明的第 1 工序中,尾气原料被部分氧化以产生  $CO$  和  $H_2$  的合成混合气,更具体地说,如图 1 所示,将预热的尾气以每天约 11.3—113 万标准立方米(400 万—约 4000 万标准立方英尺)的流量加入部分氧化装置。尾气原料的压力与预定的最终产品(例如氢气)压力相当。如图所示,一股氧气流也加入部分氧化装置中,使尾气原

料部分氧化。将氧气同尾气原料分别引入象美国专利 US3,874,592 中所述的部分氧化燃烧炉那样的部分氧化装置。典型的耗氧率为每天约 100—约 1200 吨。有利的是,比部分氧化相同量的天然气,油或煤原料所需的耗氧率要低约 10—约 25%。尾气原料气流的最低能量值为  $26081\text{KJ/m}^3$  ( $700\text{Btu/SCF}$ ),更有代表性的是  $29807—52162\text{KJ/m}^3$  ( $800—1400\text{Btu/SCF}$ ),因此,作为部分氧化装置的原料很合适;具体地说,本尾气原料由于其热值而相当容易部分氧化。

在一个优选的实施方案中,部分氧化装置是一种包括耐火压力容器和辅助气体冷却设备(诸如热量回收蒸汽发生器或骤冷室,将在下文中进一步论述)的气化器。气化器一般在温度约  $1204—约 1538^\circ\text{C}$  和压力约  $1379$  千帕—约  $8375$  千帕下运转。反应物在部分氧化装置中的停留时间通常为约 2—约 4 秒,因而气化器中预定量的尾气在约 2—约 4 秒的时间里部分氧化。在部分氧化装置中,制得的合成气(Syngas,即  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$ )量宜按每摩尔尾气原料得到至少约 2.0—3.5 摩尔合成气。

部分氧化装置(气化器)的内部蒸汽也借助使其中产生的合成气产品的骤冷来制备。该蒸汽被有利地用于变换炉,下面将详细描述。在合成气离开部分氧化装置以前,合成气用诸如水之类的骤冷介质冷却。合成气的骤冷设备(例如骤冷浴槽)安装在部分氧化装置中,或者用另一种方式,可以安装在该装置之外,并以这样的方式安装,以便合成气能够流过骤冷装置,然后流入  $\text{CO}$  变换炉。

在部分氧化操作的情况下,合成气产物的体积至少是尾气原料体积的 2 倍。因此,合成气的含氮量至少被稀释 2 倍。重要的是,除去稀释量的氮气要更有效,更容易。

按照本发明产生的合成混合气,即用尾气原料产生的合成混合气,含氢气至少约 59% (体积),而含 CO 至少约 30% (体积),相反,用天然气或油原料部分氧化生成的合成混合气含氢气 48%,含 CO 约 43%。按照本发明产生的合成混合气是令人满意的,因为产生的氢气更多而 CO 较少。这意味着所用的 CO 变换炉较小。

在下一工序中,合成气流从部分氧化装置流到变换炉中,更具体地说,如上所述,来自气化器的热合成气借助与水直接接触而快速冷却,在合成气发生器(气化器)的压力下,直接进入 CO 变换反应器中。如美国专利 US3,545,926 中所述的那样,足量的水蒸发到热合成气中以供应变换反应所需的水蒸汽。水蒸汽与合成气中的 CO 反应产生  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  的粗制混合气。在操作压力大约 6895 千帕的情况下,骤冷合成气的平衡温度接近  $260^\circ\text{C}$ 。由于变换炉在  $260-510^\circ\text{C}$ , 较好是在  $288-482^\circ\text{C}$  下运转,有必要把变换炉的入口气体通过与出口气逆向热交换进行加热。产生  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}_2$  的 CO 变换反应是轻微放热的,穿过变换催化剂的气体温度上升到大约  $371-510^\circ\text{C}$ , 取决于存在的 CO 含量和平衡条件。

在一个优选的实施方案中,至少有约 90% 的 CO 转化成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$ 、变换反应较好是在变换炉里配置的一个或多个固定床催化反应

器中进行。在本方法中,该变换反应宜分两个阶段进行,或更恰当地说,分两级变换。在制备高纯度氢气的常规方法中,一般使用 3 级变换反应。在使用多个固定床反应器的地方,内部冷却设备(或热交换器)要安置在各个床层之间以防止温度变得太高,因为这将有害地影响平衡转化。合乎需要的是保持第 1 级(或阶段)变换的反应温度在约 316—约 538℃ 范围内,第 2 级变换在约 260—约 427℃ 范围内。较好是第 1 级变换温度保持在约 454℃,第 2 级变换在约 343℃。

变换反应所用的催化剂较好是包括象本行业的人已知的铬与铁的氧化物。此催化剂用来促进下列变换反应:



变换反应器也为破坏或固定存在于原料中的污染物服务。例如,氰化氢水解形成氨,氢和二氧化碳。如果在炼油厂尾气中有或者怀疑有砷,那么 CO 变换催化剂就应该用合适的保护床保护,以除去合成气中的砷物质。合适的保护床材料是诸如钴,钼或氧化铝催化剂之类的加氢处理催化剂,在经骤冷的合成气露点以上约 28℃ 的温度下运转。

本发明方法的下一工序包括上述变换反应产生的粗制混合气的纯化。流出变换炉的气体主要由粗  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  组成。存在于原料混合气中的杂质一般包括氮气,CO,甲烷, $\text{H}_2\text{S}$  和水。合成气在 CO 变换炉中被加工后,使之冷却以除去水分。任何以  $\text{HCl}$  存在的氯化物,和与水一起冷凝出来的氨就被从气体中除去。于是,流出变换炉的不纯



气体直接引到氢气纯化器中以除去来自原料流出气流中剩余的杂质。

所用的纯化装置是一种变压吸附 (PSA) 装置(如图所示), 该装置是通过利用吸附床层上的压力变动来除去粗制气流中的杂质的。这种酸气除去和氢气纯化的简便装置是本发明的另一个明显特色。在常规方法中, 该粗制气流一般用胺溶液进行处理, 继之采用甲烷化法, 再接着用铜溶液洗涤法, 最后加上分子筛干燥剂法处理。

如图 1 所示, 由 PSA 装置排出两种流出物气流。一种气流是不合格气, 该气含有诸如  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$  和  $H_2S$  之类不同的杂质。在不合格气流中还包含少量未回收的  $H_2$ 。

由 PSA 装置排出的第 2 种气流是高纯度氢气。本发明方法制备的氢气的纯度至少约 99%, 采用常规装置来回收高纯度  $H_2$ , 可供各种各样的应用。这些应用包括(但不限于)。加氢处理, 氢加工, 加氢裂化, 甲醇生产, 羰基合成醇生产, 异构化加工等。

本发明的方法包括附加的实施方案, 该实施方案含有从 PSA 装置引出的不合格气的任选的处理和/或利用。需要说明的是, 下面所述的每个附加实施方案中, 本发明实施过程都包括上述各工序。

在一个这种附加实施方案中, 该不合格气被送到变换炉中再循环, 以提高氢气的回收率。这一实施方案能够使氢气回收率提高约 5%—约 10%。特别是, 参考图 2, 从 PSA 装置引出的不合格气, 在送进 CO 变换炉前先送进酸气除去装置以回收  $CO_2$  副产物和  $H_2S$ ,

借助周知的 *Benfield* 法或胺溶液法使酸气除去更加有效。起作用的胺溶液包括, 作为举例说明, 一乙醇胺(MEA), 二乙醇胺(DEA) 或 *Selexol*(一种聚乙氧基醚)。一部分来自酸气除去装置的不合格气在增压器中增压, 然后送进变换炉中, 既可把它送进合成气原料气流中(如图所示), 也可用另一种方式直接把它送进变换炉中。无论怎样, 目的都是使不合格气与合成混合气混杂在一起, 以便允许不合格气与蒸汽在变换炉中反应, 把存在于不合格气中的 CO 转化成上述的原料混合气。

由于有必要提供一个除去装置中惰性气体, 诸如氮气的装置, 来自酸气涤气器的一部分不合格气如图示气流(H)那样排出。由于这种气流中实质上除  $N_2$  之外只含有  $CH_4$ , CO 和  $H_2$ , 是洁净燃烧燃料。

能够用作燃料的洁净燃烧燃料气流(H)的量取决于存在的氮量。应该注意, 流出气体(气流(H))的热值必须保持在不低于  $5589\text{KJ}/\text{m}^3$  ( $150\text{Btu}/\text{SCF}$ ), 较好是  $9315\text{KJ}/\text{m}^3$  ( $250\text{Btu}/\text{SCF}$ ), 以产生质量好的燃料。通常必须排出足够量的酸气涤气器不合格气以保持含氮量低于 30%, 在燃料引出之前, 除去酸气, 尤其是  $\text{CO}_2$ , 能够大大提高气体的热质量, 并提高了重新进入 CO 变换炉原料的那部分酸气涤气器的不合格气中的氢气回收率。

在第 2 个可供选择的实施方案中, 不合格气由纯化装置(例如, PSA 装置)进入燃烧器, 在该燃烧器中用作燃料源来对那些进入部

分氧化装置,进入 CO 变换炉,或者进入炼油设施其它加工装置的原料气流诸如炼油厂尾气进行预热。按照环境观点,与来自炼油加工装置例如, FCC 装置的炼油厂尾气相比,来自 PSA 装置的不合格气是一种更好的燃料源,如上所述,炼油厂尾气的不饱和烃的含量高,后者燃烧时产生有煤烟的火焰。由于来自 PSA 装置的不合格气完全没有烯烃和其它不饱和物,加热时生成的火焰产生的煤烟同炼油厂尾气相差很远。

在第 3 个可供选择的实施方案中,处理 PSA 装置不合格气以除去  $H_2S$ , 后者接着加工得到单质硫磺。这个实施方案对尾气原料中含有较大量  $H_2S$  的场所尤其具有效益。可用任何已知方式除去 PSA 装置不合格气中的  $H_2S$ 。促使除去的方法之一包括使不合格气流通过酸气涤气器,以除去其中任何  $H_2S$ 。

宁愿从 PSA 装置不合格气中除去  $H_2S$  而不从炼油厂尾气原料中除去  $H_2S$ 。这是因为最初尾气原料中的硫通常部分地与有机物化合,除去这种硫,比用酸气涤气法从 PSA 装置中除去  $H_2S$  更困难,气化与变换两工序使硫磺更适于用酸气提取。

可用任何已知方法制得单质硫。一般优选的是诸如 Clans 脱硫法之类的氧化法。

下列实施例为实施本发明一些实施方案的方式与方法提供进一步的说明。

### 实施例 I

本实施例为实施本发明不包括任选的再循环工序的优选方式提供具体说明。在表Ⅱ中为本方法所有的各气流提供了优选的压力，温度和流量的参数。在表Ⅲ中提供了折干计算的各气流所含组分的摩尔数。在两表中用下列书写符号代表各气流：

*A*—进入“部分氧化装置”的尾气加工原料

*B*—流出“部分氧化装置”进入变换炉的气体(主要是合成气)

*C*—流出变换炉，进入纯化器(例如 *PSA* 装置)的气体

*D*—来自纯化器的高纯度氢气流

*E*—来自纯化器的不合格气流(尾气)

表 II

| 参数                    | 气 流        |            |            |           |           |
|-----------------------|------------|------------|------------|-----------|-----------|
|                       | A          | B          | C          | D         | E         |
| 压力 千帕 (psig)          | 3103(450)  | 2930(425)  | 2758(400)  | 2689(390) | 35(5)     |
| 温度 °C (°F)            | 316(600)   | 343(650)   | 38(100)    | 43(110)   | 32(90)    |
| 流量 百万标准立方米/天 (mmscfd) | 0.32(11.4) | 1.03(36.5) | 1.35(47.9) | 0.85(30)  | 0.5(17.9) |

表 III

| 组分                                                            | 气 流  |      |      |       |      |
|---------------------------------------------------------------|------|------|------|-------|------|
|                                                               | A    | B    | C    | D     | E    |
| H <sub>2</sub>                                                | 17.5 | 59.3 | 71.0 | 99.75 | 22.8 |
| N <sub>2</sub>                                                | 6.6  | 2.0  | 2.0  | 0.25  | 4.9  |
| CH <sub>4</sub>                                               | 36.0 | 2.5  | 2.7  | -     | 7.2  |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>  | 28.7 | -    | -    | -     | -    |
| C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>  | 8.2  | -    | -    | -     | -    |
| C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> +C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 2.0  | -    | -    | -     | -    |
| C <sub>5</sub> +                                              | 1.0  | -    | -    | -     | -    |
| CO                                                            | -    | 35.6 | 3.4  | -     | 9.1  |
| CO <sub>2</sub>                                               | -    | 0.6  | 20.9 | -     | 56.0 |
| H <sub>2</sub> O                                              | 未饱和  | 饱和   | 饱和   | 干     | 饱和   |

## 实施例 II

本实施例为实施本发明的另一种实施方案的优选方式提供具体说明。该实施方案包括一个任选的来自 PSA 装置的不合格气再循环工序。该工序是使该不合格气,在进入变换炉之前,先通过一个酸气除去装置,然后进入合成气流中,以提高氢气的回收率。表 IV 和 V 分别指出了操作参数和折干计算的组分摩尔浓度值。气流 A—E 与表 II 和表 III 中所用的相同。在表 IV 和表 V 中气流 F、G 和 H 各表示:

F—来自酸气除去装置的二氧化碳气流

G—流出“二氧化碳除去装置”的滑流,随着未转化的合成气再进入变换炉

H—流出“二氧化碳除去装置”的废气排放气流,用来控制装置中惰性组分(氮气)的积累,被用作洁净燃烧燃料

表 N

| 参数                      | 气 流        |            |            |           |            |            |           |           |
|-------------------------|------------|------------|------------|-----------|------------|------------|-----------|-----------|
|                         | A          | B          | C          | D         | E          | F          | G         | H         |
| 压力千帕 (psig)             | 3103(450)  | 2930(425)  | 2758(400)  | 2689(390) | 35(5)      | 35(5)      | 2930(425) | 35(5)     |
| 温度 °C (°F)              | 316(600)   | 343(650)   | 38(100)    | 43(110)   | 32(90)     | 32(90)     | 38(100)   | 38(100)   |
| 流量百万标准立方米/天<br>(mmscfd) | 0.31(10.9) | 0.98(34.8) | 1.39(49.6) | 0.85(30)  | 0.56(19.6) | 0.33(11.7) | 0.1(3.4)  | 0.13(4.5) |



表 V

| 组分                                                            | 气 流  |      |      |       |      |     |       |  |
|---------------------------------------------------------------|------|------|------|-------|------|-----|-------|--|
|                                                               | A    | B    | C    | D     | E    | F   | G & H |  |
| H <sub>2</sub>                                                | 17.5 | 59.3 | 68.7 | 99.75 | 20.6 | -   | 56.0  |  |
| N <sub>2</sub>                                                | 6.6  | 2.0  | 2.3  | 0.25  | 5.4  | -   | 13.0  |  |
| CH <sub>4</sub>                                               | 36.0 | 2.5  | 3.1  | -     | 7.8  | -   | 19.0  |  |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>  | 28.7 | -    | -    | -     | -    | -   | -     |  |
| C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>  | 8.2  | -    | -    | -     | -    | -   | -     |  |
| C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> +C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 2.0  | -    | -    | -     | -    | -   | -     |  |
| C <sub>5</sub> +                                              | 1.0  | -    | -    | -     | -    | -   | -     |  |
| CO                                                            | -    | 35.6 | 2.6  | -     | 6.5  | -   | 12.0  |  |
| CO <sub>2</sub>                                               | -    | 0.6  | 23.2 | -     | 59.7 | 100 | -     |  |
| H <sub>2</sub> O                                              | 未饱和  | 饱和   | 饱和   | 干     | 饱和   | -   | -     |  |

用于本发明方法的下列实施方案中的原料通常是含烃的混合物的气体。更具体地说,用于本发明方法的原料的重要特征是,气体中烃的主要部分(即相当大的量)是至少一种  $C_1-C_3$  烃,更实际地说,是其平均分子量最高可达 30 的  $C_1-C_3$  烃的混合物。也就是说,原料中占优势的主要组分至少包含一种  $C_1-C_3$  烃,其混合物(主要部分)的平均分子量最高可达 30。因此,加工原料中只能存在微量的重质烃。

本发明方法采用上述的气态烃加工原料,变换反应流出物气流中就不会有美国专利 US4,553,981 所述那样高的  $CO_2$  含量,从而回避了该专利所述方法中需用的花钱多的涤气工序。并且,当实施本发明方法,变换反应流出物气流中的  $H:CO_2$  比值也会较大。由于氢气是预定的最终产品,这更是有关本发明的另一个优点。

作为具体说明,天然气是这类预期加工原料的代表。事实上,天然气是优选的原料。表 A 中给出一种典型的天然气组成。如不另行指出,所有确定的数值是用摩尔百分数表示的。

表 A

| 组 分                            | 浓 度       |
|--------------------------------|-----------|
| H <sub>2</sub>                 | 0-5       |
| N <sub>2</sub>                 | 0-2       |
| CH <sub>4</sub>                | 60-98     |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>  | 2-20      |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>  | 1-10      |
| C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 0-5       |
| C <sub>5</sub> <sup>+</sup>    | 0-5       |
| CO <sub>2</sub>                | 0-3       |
| H <sub>2</sub> S               | 0-200 ppm |
| H <sub>2</sub> O               | 0- 饱和     |

如表 A 所示,天然气组合物中存在的相当大量(主要组分)的烃是其组合物的平均分子量为约 30 的  $C_1-C_3$  烃(主要是甲烷)。

用于本发明方法的另一个优选的原料可以是天然气和炼油厂尾气的混合物。此处使用的炼油厂尾气通常是指一般存在于炼油厂中的各个加工装置生成的各种气流。炼油厂尾气通常含饱和与不饱和烃及其它杂质,诸如有机硫,有机氮化合物,和  $H_2S$ ,  $COS$ ,  $SO_x$ ,  $NH_3$ ,  $HCN$  及砷等无机物质。一些具体的组分包括  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $RSH$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_4H_8$ ,  $C_4H_{10}$ ,  $C_5H_{12}$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ , 和  $H_2O$ 。能够产生用作本发明加工原料的尾气和增补组分的加工装置可以有流化床催化裂化(FCC)装置,热裂化装置,诸如一种残余焦化,延迟焦化或流化焦化装置,催化重整(CR)装置,加氢处理(HT)装置,和压力摆动吸附装置。特别优选的是来自 FCC 装置的尾气流。

炼油尾气通常的特征在于包含最高可达 40% (体积)的氢气,一般具有至少约  $26081KJ/m^3$  ( $700Btu/SCF$ ) 的能量值。

表 B 对增补尾气原料中组分的浓度作了具体说明。对来自 FCCU 深冷残余物装置的优选的尾气流的典型组分也在表 B 中作了具体说明。

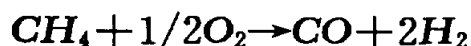
表 B

| 组分                             | 摩尔 % 范围       | FCC 装置尾气 * |
|--------------------------------|---------------|------------|
| H <sub>2</sub>                 | 8 - 40        | 19.54      |
| N <sub>2</sub>                 | 0 - 10        | 7.41       |
| CH <sub>4</sub>                | 20 - 60       | 40.47      |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>  | 1 - 25        | 17.79      |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>  | 1 - 20        | 14.37      |
| C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>  | 0 - 20        | 0.06       |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>  | 0 - 20        | 0.37       |
| C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>  | 0 - 5         | -          |
| C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 0 - 8         | 1.0        |
| C <sub>5</sub> +               | 0 - 5         | -          |
| CO                             | 0 - 5         | 1.0        |
| CO <sub>2</sub>                | 0 - 5         | 250 ppm    |
| O <sub>2</sub>                 | -             | 1000 ppm   |
| 乙炔                             | -             | 100 ppm    |
| 二烯烃                            | -             | 100 ppm    |
| 芳族化合物                          | -             | 200 ppm    |
| RSH (硫醇)                       | -             | 10 ppm     |
| H <sub>2</sub> S               | 0 - 4         | 10 ppm     |
| COS                            | 0 - 1         | 10 ppm     |
| SO <sub>x</sub>                | -             | 15 ppm     |
| NH <sub>3</sub>                | -             | 5 ppm      |
| HCN                            | -             | 10 ppm     |
| 砷                              | -             | 20 ppb     |
| KJ/m <sup>3</sup>              | 26081 - 52162 | 38265      |

\* 除非另行指出，数值代表摩尔百分数。

虽然用于本发明的优选的增补尾气加工原料起源于 FCC,但需要说明的是,可以使用来自其它石油和化学加工装置的尾气,而且还可以含有尾气燃烧前需要除去或者破坏的化合物。例如,含有机氮的化合物,诸如胺或腈的废气流,当(充分)燃烧时产生的  $\text{NO}_x$  的量超过排放标准。有利的是,有机氮的化合物按照本发明进行部分氧化时只生成氮气,有限量的氨和微量的氰化氢。后面这些不易挥发的氮的化合物是易于分离的,而仅含氮气的合成气的燃烧所形成的  $\text{NO}_x$  将减至最低限度。

有关本发明方法的许多优点中的另一个优点是能够输送压缩氢气产品而不必使最终产品(即氢气)加以压缩,且在实施本加工工序时不必压缩任何生成的流出物气流,尤其在向部分氧化装置装载加工原料前为制备压缩氢气产品所需的任何气体压缩。有利的是在这一阶段要被压缩的气体的体积处于最小量,尤其是在本方法第 1 工序生成的合成气的体积较之加工原料的体积有明显的增大,这是因为与初始加工原料相比有更多摩尔数的合成气生成。作为具体说明,在主要含甲烷的天然气加工原料的部分氧化状况下,合成气是按照下列反应式生成的:



象这样,1.5 摩尔加工原料气生成 3 摩尔合成气,因而表现出体积加倍。另外,在下述变换反应工序中,当 CO 与水蒸汽反应时生成包括

氢气的更多的气体体积。因而本行业的人会很快地意识到,通过压缩加工原料,而不是压缩产品,能够获得能量与费用的节约。

由于氢气产品的预定压力是已知的,加工原料组分,在引入部分氧化装置前,必要时应压缩到略高于(例如,约 446 千帕)预定的产品压力。为保障部分氧化反应喂入部分氧化装置的氧气同样应压缩到略高于预定的产品压力。过量的压力,象本行业的人熟悉的那样,为实施本方法时微小的压力下降所抵销。

在实施本发明过程中,应把上述气体加工原料预热到约 93—371℃。例如,加工原料可以在火焰加热器或换热器中加热。

在本方法的第 1 工序中,气体加工原料被部分氧化生成 CO 和  $H_2$  的合成混合气,更具体地说,如图 1 所示,将预热的天然气加工原料(用来举例说明)以约 11.3 万—113 万标准立方米/天

的流量喂入部分氧化装置中。如上所述,天然气加工原料的压力与最终产品(即氢气)预定的压力大体相当(略高)。如图所示,将一股氧气流也喂入部分氧化装置中,使天然气加工原料部分氧化。氧气流同样压缩到与预定的氢气产品的压力大体相当。氧气通过美国专利 US3,874,592 所述的部分氧化燃烧炉同天然气加工原料分别引入部分氧化装置中。典型的耗氧率为每天约 115—1400 吨。

在一个优选的实施方案中,部分氧化装置是一种包括耐火压力容器和辅助气体冷却设备(诸如热量回收蒸汽发生器或骤冷室,将在下文进一步论述的气化器)。气化器一般在温度约 1204—约

1538℃和压力约 1379 千帕—约 8375 千帕 下运转。由于本方法能够在这种高压下实施,这样制得的氢气的最终和结构复杂的压缩操作就没有必要了。

反应物在部分氧化装置中的停留时间通常为约 2—约 4 秒。因而气化器中预定量的加工原料气在约 2—约 4 秒的时间里被部分氧化。在部分氧化装置中,合成气(Syngas,即 CO 和  $H_2$ )宜按每摩尔气体加工原料生成至少约 2—3 摩尔合成气的数量产生。

部分氧化装置(气化器)的内部蒸汽也借助使其中产生的合成气产品的骤冷来制备。该蒸汽有利地用于变换炉,下面将详细描述。合成气在离开部分氧化装置以前,用诸如水之类的骤冷介质冷却。合成气的骤冷设备(例如骤冷浴槽)安装在部分氧化装置中。或者用另一种方式,可以安装在装置以外,并以这样的方式安装,以便合成气能够流过骤冷装置,随后流入 CO 变换炉。

按照本发明产生的合成混合气所含的氢气至少约 59% (体积),所含的 CO 至少约 30% (体积)。按照本发明产生的合成混合气是合乎需要的,因为产生的氢气更多而 CO 较少。这意味着所用的 CO 变换炉要小于用重烃质原料的变换炉。

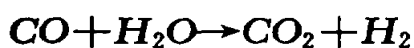
在下一工序中合成气流从部分氧化装置流到变换炉中。更具体地说,如上所述来自气化器的热合成气借助与水直接接触而快速冷却,在合成气发生器(气化器)的压力下,直接进入 CO 变换反应器中。如美国专利 US3,545,926 中所述的那样,足量的水蒸发到热合



成气中以供应变换反应所需的蒸汽。蒸汽与合成气中的 CO 反应产生  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  的粗制混合气。在操作压力大约 5894 千帕的情况下, 骤冷合成气的平衡温度接近  $260^\circ\text{C}$ 。由于变换炉在  $260-510^\circ\text{C}$ , 较好是在  $288-482^\circ\text{C}$  下运转, 有必要把变换炉的入口气体通过与出口气逆向热变换进行加热。产生  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}_2$  的 CO 变换反应是轻微放热的, 穿过变换催化剂的气体温度上升到大约  $371-510^\circ\text{C}$ , 取决于存在的 CO 含量和平衡条件。

在一个优选的实施方案中, 至少有约 90% 的 CO 转化成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$ 。变换反应较好是在变换炉里配置的一个或多个固定床催化反应器中进行。在本方法中, 该变换反应宜分两个阶段进行, 或更恰当地说, 分两级变换。在制备高纯度氢气的常规方法中一般使用 3 级变换反应。在使用多个固定床反应器的地方, 内部冷却设备或热交换器要安置在各个床层之间以防止温度变得太高, 因为这将有害地影响平衡转化。合乎需要的是保持第 1 级(或阶段)变换的反应温度在约  $316-538^\circ\text{C}$  范围内, 第 2 级变换温度在约  $260-426^\circ\text{C}$  范围内。较好是第 1 级变换温度保持在约  $454^\circ\text{C}$ , 第 2 级变换在约  $343^\circ\text{C}$ 。

变换反应所用的催化剂较好是包括象本行业的人已知的铬与铁的氧化物。此催化剂用来促进下列变换反应:



变换反应器也为破坏或固定存在于原料中的污染物服务。例

如,氰化氢水解形成氨。氢和二氧化碳。

从本方法变换工序流出的粗制气体包含最高可达约 71% 的氢气,不多于约 26% 的  $\text{CO}_2$ ,其余 3% 为  $\text{CO}$  和其它微量组分。

本发明方法的下一工序包括上述变换反应产生的粗制混合气的纯化。流出变换炉的气体主要由粗  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  组成。存在于粗制混合气中的杂质一般包括氮,  $\text{CO}$ , 甲烷,  $\text{H}_2\text{S}$ , 和水。合成气在  $\text{CO}$  变换炉中被加工后,使之冷却以除去水分。任何以  $\text{HCl}$  存在的氯化物,和与水一起冷凝出来的氨就被从气体中除去。于是,流出变换炉的不纯气体直接引到氢气纯化器中以除去来自粗制流出物气流中剩余的杂质。

纯化工序是由变压吸附法执行的,因此所用的纯化装置是一种变压吸附 (PSA) 装置(如图所示),该装置是通过利用吸附床层上的压力变动来除去粗制气流中的杂质的。这种酸气除去和氢气纯化的简便装置是本发明的另一个明显特色。在常规方法中,该粗制气流一般用胺溶液进行处理,继之以甲烷化法,再接着用铜溶液洗涤法,最后加上分子筛干燥剂法处理。

如图 1 所示,由 PSA 装置排出两种流出物气流。一种气流是不合格气,该气包含诸如  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  和  $\text{H}_2\text{S}$  之类不同的杂质。在不合格气流中还包含少量未回收的  $\text{H}_2$ 。

由 PSA 装置排出的第 2 种气流是高纯度氢气。本发明方法制备的氢气的纯度至少约 99%,更具有代表性的纯度是 99.9%。采用

常规装置来回收高纯度氢气,可供各种各样的应用。这些应用包括(但不限于),加氢处理,氢加工(hydroprocessing),加氢裂化,甲醇生产,羰基合成醇生产,异构化加工,借助 *Fisher-Tropsch* 法生产的产品等。

本发明的方法包括附加的实施方案,该实施方案含有从 *PSA* 装置引出的不合格气的任选的处理和/或利用。需要说明的是,下面所述的每个附加实施方案中,本发明的实施都包括上述各工序。

在一个这种附加实施方案中,该不合格气被送到变换炉中再循环,以提高氢气的回收率。这一实施方案能够使氢气回收率提高约 5%—约 15%。特别是,参考图 2,从 *PSA* 装置引出的不合格气,在送进 *CO* 变换炉前先送进酸气除去装置以回收  $\text{CO}_2$  副产物和  $\text{H}_2\text{S}$ , 借助周知的 *Benfield* 法或胺溶液法使酸气除去更加有效。起作用的胺溶液包括,作为举例说明,一乙醇胺(*MEA*),二乙醇胺(*DEA*)或 *Selexol*(一种聚乙氧基醚)。一部分来自酸气除去装置的不合格气在增压器中增压,然后送进变换炉中:既可把它送进合成气原料流中(如图所示),也可用另一种方式直接把它送进变换炉中。无论怎样,目的都是使不合格气与合成混合气混杂在一起,以便允许不合格气与蒸汽在变换炉中反应,把存在于不合格气中的 *CO* 转化成上述的原料混合气。

由于有必要提供一个除去装置中惰性气体,诸如氮气的装置,来自酸气涤气器的一部分不合格气如图示气流(*H*)那样排出。由于这

种气流中实质上除  $N_2$  之外只含有  $CH_4$ ,  $CO$  和  $H_2$ , 是洁净燃烧燃料。

能够用作燃料的洁净燃烧燃料气流( $H$ )的量取决于存在的氮含量。应该注意, 流出气体(气流( $H$ ))的热值必须保持在不低于  $5589\text{KJ/m}^3$ , 较好是  $9315\text{KJ/m}^3$ , 以产生好质量的燃料。通常必须排出足够量的酸气涤气器不合格气以保持含氮量低于 30%。在燃料引出之前除去酸气, 尤其  $CO_2$ , 能够大大提高气体的热质量, 并提高了重新进入  $CO$  变换炉原料的那部分酸气涤气器的不合格气中的氢气回收率。

在第 2 个可供选择的实施方案中, 不合格气由纯化装置(例如,  $PSA$  装置)进入燃烧器, 在该燃烧器中用作燃料源来对那些进入部分氧化装置, 进入  $CO$  变换炉, 或者进入炼油设施其它加工装置的原料气流进行预热。按照环境观点, 采自  $PSA$  装置的不合格气是一种良好的燃料源, 因为它完全没有烯烃和其它不饱和物。因而加热产生的火焰不产生环境不能接受含量的煤烟。

在第 3 个可供选择的实施方案中, 处理  $PSA$  装置不合格气以除去  $H_2S$ , 后者接着加工得到单质硫。这个实施方案对尾气原料中含有较大量  $H_2S$  的场所尤其具有效益。可用任何已知方式除去  $PSA$  装置不合格气中的  $H_2S$ 。促使除去的方法之一包括使不合格气流通通过酸气涤气器以除去其中任何  $H_2S$ 。

宁愿从  $PSA$  装置不合格气中除去  $H_2S$  而不从炼油厂尾气原料

中除去  $H_2S$ 。这是因为最初尾气原料中的硫通常部分地与有机物化合,使这种硫的除去比用酸气涤气法从 PSA 装置中除去  $H_2S$  更困难。气化与变换两工序使得硫磺更适于用酸气提取。

可用任何已知方法制得单质硫。一般优选的是诸如 Claus 脱硫法之类的氧化法。

下列实施例为实施本发明一些实施方案的方式与方法提供进一步的说明。

### 实施例 III

本实施例为实施本发明不包括任选的再循环工序的优选方式提供具体说明。在表 C 中,为本方法涉及的各气流提供了优选的压力,温度和流量的参数。在表 D 中提供了折干计算的各气流所含组分的摩尔数。在两表中用下列书写符号代表各气流:

A—进入“部分氧化装置”的尾气加工原料

B—流出“部分氧化装置”进入变换炉的气体(主要是合成气)

C—流出变换炉,进入纯化器(例如,PSA 装置)的气体

D—来自纯化器的高纯度氢气流

E—来自纯化器的不合格气流(尾气)

表 C

| 参 数                  | 气 流        |            |            |           |            |
|----------------------|------------|------------|------------|-----------|------------|
|                      | A          | B          | C          | D         | E          |
| 压力千帕 (psig)          | 7587(1100) | 7070(1025) | 6622(960)  | 6553(950) | 103(15)    |
| 温度 °C (°F)           | 316(600)   | 343(650)   | 38(100)    | 43(110)   | 32(90)     |
| 流量百万标准立方米/天 (mmscfd) | 0.35(12.4) | 1.1(39.0)  | 1.47(52.0) | 0.85(30)  | 0.62(22.0) |

表 D

| 组 分                            | 气 流             |        |        |                 |        |
|--------------------------------|-----------------|--------|--------|-----------------|--------|
|                                | A               | B      | C      | D               | E      |
| H <sub>2</sub>                 | 0               | 60.41  | 70.27  | 99.90           | 29.80  |
| N <sub>2</sub>                 | 0.4             | 0.13   | 0.1    | 0.10            | 0.20   |
| CH <sub>4</sub>                | 82.60           | 0.4    | 0.3    | -               | 0.70   |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>  | 8.61            | -      | -      | -               | -      |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>  | 3.80            | -      | -      | -               | -      |
| C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 1.91            | -      | -      | -               | -      |
| C <sub>5</sub> +               | 0.92            | -      | -      | -               | -      |
| CO                             | -               | 36.89  | 2.76   | 10 ppm<br>(max) | 6.50   |
| CO <sub>2</sub>                | 1.76            | 2.05   | 26.57  | -               | 62.80  |
| H <sub>2</sub> S               | 50 ppm<br>(max) | 16 ppm | 12 ppm | -               | 28 ppm |
| H <sub>2</sub> O               | 未饱和             | 饱和     | 饱和     | 干燥              | 饱和     |

#### 实施例IV

本实施例为实施本发明的另一种实施方案的优选方式提供具体说明。该实施方案包括一个任选的来自 *PSA* 装置的不合格气再循环工序。该工序是使来自 *PSA* 装置的不合格气在进入变换炉之前,先通过一个酸气除去装置,然后进入合成气流中,以提高氢气的回收率。表 *E* 和表 *F* 分别指出了操作参数和折干计算的组分摩尔浓度值。气流 *A—E* 与表 *C* 和表 *D* 中所用的相同。在表 *E* 和表 *F* 中气流 *F, G* 和 *H* 各表示:

*F*—来自酸气除去装置的二氧化碳气流

*G*—流出“二氧化碳除去装置”的滑流,随着未转化的合成气再进入变换炉

*H*—流出“二氧化碳除去装置的废气排放气流,用来控制装置中惰性组分(氮气)的积累,被用作洁净燃烧燃料。



表 E

| 参 数                  | 气 流        |            |           |           |            |            |            |           |
|----------------------|------------|------------|-----------|-----------|------------|------------|------------|-----------|
|                      | A          | B          | C         | D         | E          | F          | G          | H         |
| 压力千帕 (psig)          | 7587(1100) | 7070(1025) | 6622(960) | 6553(950) | 103(15)    | 103(15)    | 7070(1025) | 103(15)   |
| 温度 °C (°F)           | 1316(600)  | 343(650)   | 38(100)   | 43(110)   | 32(90)     | 32(90)     | 38(100)    | 38(100)   |
| 流量百万标准立方米/天 (mmscfd) | 0.31(11.0) | 0.98(34.8) | 1.5(53.2) | 0.85(30)  | 0.65(23.2) | 0.39(13.7) | 0.14(5.0)  | 0.13(4.5) |

表 F

| 组 分                            | 气 流              |        |        |                  |        |        |       |  |
|--------------------------------|------------------|--------|--------|------------------|--------|--------|-------|--|
|                                | A                | B      | C      | D                | E      | F      | G & H |  |
| H <sub>2</sub>                 | 0                | 60.41  | -      | 99.90            | 33.6   | -      | 82.4  |  |
| N <sub>2</sub>                 | 0.4              | 0.13   | -      | 0.10             | 0.3    | -      | 0.8   |  |
| CH <sub>4</sub>                | 82.60            | 0.4    | -      | -                | 1.0    | -      | 2.4   |  |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>  | 8.61             | -      | -      | -                | -      | -      | -     |  |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>  | 3.80             | -      | -      | -                | -      | -      | -     |  |
| C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 1.91             | -      | -      | -                | -      | -      | -     |  |
| C <sub>5</sub> +               | 0.92             | -      | -      | -                | -      | -      | -     |  |
| CO                             | -                | 36.89  | -      | 10 ppm<br>( 最大 ) | 5.9    | -      | 14.4  |  |
| CO <sub>2</sub>                | 1.76             | 2.05   | -      | -                | 59.2   | 100    | -     |  |
| H <sub>2</sub> S               | 50 ppm<br>( 最大 ) | 16 ppm | 10 ppm | -                | 24 ppm | 40 ppm | -     |  |
| H <sub>2</sub> O               | 未饱和              | 饱和     | 饱和     | 干燥               | 饱和     | -      | -     |  |

# 说明书附图

图. 1.

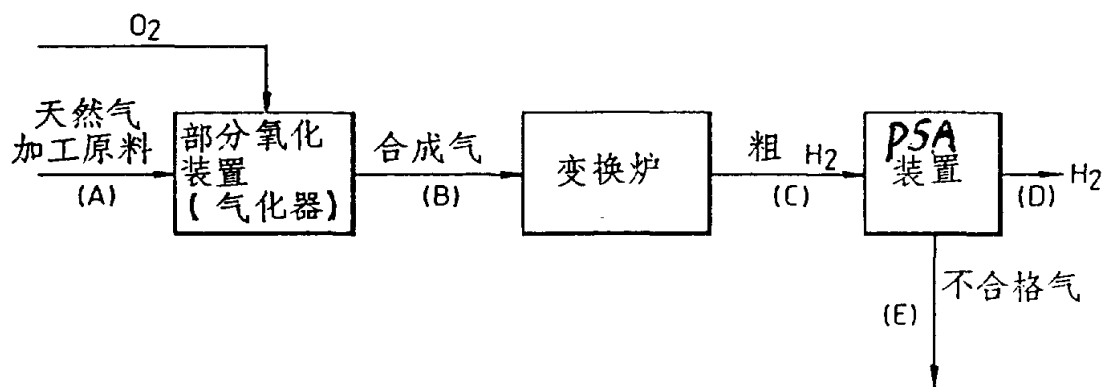


图. 2.

