



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104203810 B

(45)授权公告日 2016.12.21

(21)申请号 201380009893.X

(22)申请日 2013.02.15

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104203810 A

(43)申请公布日 2014.12.10

(30)优先权数据
2008313 2012.02.17 NL

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.08.18

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/NL2013/050095 2013.02.15

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/122467 EN 2013.08.22

(73)专利权人 荷兰能源建设基金中心
地址 荷兰北荷兰省

(72)发明人 H·A·J·范·迪克

P·D·考伯顿 S·瓦尔斯普尔格
J·W·迪克斯特尔

(74)专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司 11283

代理人 金迪 李婉婉

(51)Int.Cl.
C01B 3/12(2006.01)
C01B 3/56(2006.01)

(56)对比文件
JP 2005041749 A, 2005.02.17,
CN 1880412 A, 2006.12.20,
CN 102264633 A, 2011.11.30,
EP 0737647 A2, 1996.10.16,
A.D.Wright et al..CAESAR:Development
of a SEWGS model for IGCC.《Energy
Procedia》.2011,第4卷第1147-1154页.

审查员 程维高

权利要求书2页 说明书11页 附图6页

(54)发明名称

水煤气变换方法

(57)摘要

水煤气变换方法使氢气生产方法中高压蒸汽的供给更有效,该方法包括,以交替的顺序:
(a)反应阶段,其中,将含有CO和H₂O的原料气输入到含有能够吸附H₂O和CO₂的吸附材料的水煤气变换反应器中,而且其中,收集从所述反应器产生的产品气,(b)再生阶段,其中,从反应器中去除CO₂,(c)装载阶段,其中,将H₂O输入到所述反应器中;其中,所述原料气混合物的H₂O和CO的摩尔比小于1.2,并且装载阶段在压力低于反应阶段的压力下进行。

1. 一种水煤气变换方法,包括:(a)反应阶段,其中,将含有CO和H₂O的原料气输入到含有能够吸附H₂O和CO₂的吸附材料的水煤气变换反应器中,而且其中,收集从所述反应器产生的产品气,(b)再生阶段,其中,从所述反应器中去除CO₂,(c)装载阶段,其中,将H₂O输入到所述反应器中,所述装载阶段与所述再生阶段(b)同时发生或跟随所述再生阶段(b)之后发生;所述装载阶段(c)在压力低于所述反应阶段(a)压力的2/3下进行,并且所述反应阶段和再生和装载阶段以交替的顺序进行,其中,所述原料气混合物的H₂O和CO的摩尔比小于1.2,其中,所述能够吸附H₂O和CO₂的吸附材料含有碱金属促进的氧化铝。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述反应阶段在4-80bar的压力下进行。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中,所述反应阶段在10-40bar的压力下进行。

4. 根据权利要求1-3中任意一项所述的方法,其中,所述再生阶段在压力低于所述反应阶段压力的1/2下进行。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中,所述再生阶段在0-4bar的压力下进行。

6. 根据权利要求1-3中任意一项所述的方法,其中,所述再生阶段(b)和所述装载阶段(c)在减压以后,使用含有至少50体积%的蒸汽的气体同时进行。

7. 根据权利要求1-3中任意一项所述的方法,其中,装载阶段跟随再生阶段之后进行,并且所述装载阶段在高于再生阶段压力的压力下进行。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中,所述再生阶段在使用含有至少50体积%的蒸汽的气体下进行。

9. 根据权利要求1-3中任意一项所述的方法,其中,所述反应阶段在反应温度为300-500℃下进行。

10. 根据权利要求1-3中任意一项所述的方法,其中,所述碱金属为Na和/或K。

11. 根据权利要求1-3中任意一项所述的方法,其中,所述吸附剂含有氧化钙和/或氧化镁和/或氧化锌。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述吸附剂含有氧化钙、氧化镁和氧化锌。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中,所述吸附剂中(Mg+Ca+Zn)与Al的原子比为0.25-1.5,并且碱金属与Al的原子比为0.1-1.0。

14. 根据权利要求12所述的方法,其中,所述吸附剂中(Mg+Ca+Zn)与Al的原子比为0.4-1.0,并且碱金属与Al的原子比为0.25-0.75。

15. 根据权利要求1-3中任意一项所述的方法,其中,所述原料气进一步含有100-10,000ppm的H₂S。

16. 根据权利要求1-3中任意一项所述的方法,进一步包括,在所述反应阶段(a)和所述再生阶段(b)之间,有一个吹扫阶段,其中,将含有CO₂的吹扫气输入到所述反应器中。

17. 根据权利要求1-3中任意一项所述的方法,其中,所述原料气混合物中H₂O和CO的摩尔比为0-0.75,而且所述原料气中CO的浓度至少为10体积%。

18. 根据权利要求1-3中任意一项所述的方法,其中,所述原料气从先前的水煤气变换反应中产生。

19. 根据权利要求1-3中任意一项所述的方法,其中,所述产品气用于燃烧,并且所述原料气混合物中H₂O和CO的摩尔比为0.5至小于1.2的范围。

20. 根据权利要求1-3中任意一项所述的方法,其中,所述产品气用于生产化学品,并且

所述原料气混合物中H₂O和CO的摩尔比低于0.8。

21. 根据权利要求20所述的方法, 其中, 所述化学品选自甲烷、甲醇和高碳烃类中的一种或多种。

22. 一种水煤气变换方法, 包括: (a) 反应阶段, 其中, 将含有CO和H₂O的原料气输入到含有能够吸附H₂O和CO₂的吸附材料的水煤气变换反应器中, 而且其中, 收集从所述反应器产生的产品气, (b) 再生阶段, 其中, 从所述反应器中去除CO₂, (c) 装载阶段, 其中, 将H₂O输入到所述反应器中, 所述装载阶段跟随所述再生阶段(b)之后发生; 所述反应阶段、再生阶段和装载阶段以交替的顺序进行, 而且所述装载阶段(c)在压力低于所述反应阶段(a)压力的2/3下进行, 并且其中, 所述原料气混合物中H₂O和CO的摩尔比为0-1.2, 其中, 所述能够吸附H₂O和CO₂的吸附材料含有碱金属促进的氧化铝。

水煤气变换方法

技术领域

[0001] 本发明涉及通过水煤气变换(WGS)方法处理合成气以减少其碳含量并增加其氢含量的技术领域。

背景技术

[0002] 水煤气变换(WGS)反应,可以表示为反应式 $\text{CO}+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{CO}_2+\text{H}_2$,是一种从碳质来源中有效生产含氢产品气的有力工具。典型地,含有例如从煤或生物量的气化(局部燃烧)中获得的一氧化碳的原料,和水(蒸汽)一起输入到WGS反应器中以获得氢气与包括二氧化碳的其他成分的混合物。另外,通过依据反应式 $\text{CH}_4+1/2\text{O}_2\rightarrow\text{CO}+2\text{H}_2$ 的催化部分氧化,或通过依据反应式 $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{CO}+3\text{H}_2$ 的蒸汽转化,或它们的混合方式,可以将甲烷用做用于WGS方法的含CO气体的来源。

[0003] 为了最多地转化为氢气,需要过量的水,因此传统的WGS方法使用的 $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}$ 的摩尔原料比远大于1,通常约为2或更高。在WGS反应期间或之后的 CO_2 的去除将导致高纯度的氢气产品。传统地,纯净的 H_2 通过如PSA去除 CO_2 还有 CO 、 CH_4 和 N_2 来获得。在传统的方法中,由于热力学有限的CO转化也会存在CO。

[0004] WO 2010/059052和Van Dijk等人,Intern.J.Greenhouse Gas Control,5(2011),505-511),描述了一种吸附增强的水煤气变换(SEWGS)方法来产生氢气和二氧化碳以及硫化氢,其中,二氧化碳和硫化氢被吸附在碱促进的铝碳酸镁(hydrotalcite)吸附剂上。二氧化碳和硫化氢随后同时从吸附剂中去除。

[0005] WGS方法通常在高压和相对较高的温度(200-600°C)下进行。高压蒸汽的供给相对昂贵并且会降低总过程的效率。这尤其关系到CPO(催化部分氧化)和气化原料,因为这些原料不含有充足的蒸汽。因此,当保留高的CO到 H_2 的转化水平时,会有降低WGS原料中水蒸气的量的情况。

[0006] WO 2011/000792(She11)公开了一种生产富氢气体混合物的方法,包括WGS反应,其中,在原料混合物中使用0.2-0.9的低 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ 摩尔比。这样低摩尔比的结果是,从WGS反应器中产生的气体仍然有高的CO含量和小于1的低 H_2/CO 摩尔比。根据WO 2001/000792,通过使用串联的多个WGS反应器,这个问题得以解决,其中,在每个随后的反应器之前加入蒸汽。所述WGS反应在相对较低的原料温度(190-230°C)下进行,并且需要大约2000ppm的高水平的硫化氢,目的是保持WGS催化剂(Mo/Co 基)的活性。在下游中不得不去除 H_2S 和 CO_2 ,例如,用聚乙二醇醚清洗。这是WO2010/000792方法中的一个缺点,再加上,在积累中,相对于CO的量,仍然不得不提供约化学计算量的高压蒸汽。

[0007] 在高原料温度(大约390°C)的WGS反应中,WO 2010/000387(Haldor **Topsøe**)同样解决了高压蒸汽需求的问题,同时避免了甲烷化反应。WO2010/000387提出的解决方案是在WGS反应中使用碱促进的锌/氧化铝催化剂,如在共同待决(co-pending)的EP2141118中进一步详述的那样。尽管催化剂稳定性看似满意,并且甲烷化看似被抑制了,但是为了达到满意的CO转化水平同时减少蒸汽原料,却没有提供解决方案。

[0008] Wright等(Energy Procedia,4(2011)1147)描述了蒸汽在蒸汽/CO摩尔比为1.6的SEWGS方法中的吹扫和冲洗中的作用。

[0009] Jang等(Chem.Engineering Sc.73(2012)431)描述了蒸汽/CO摩尔比为5的SEWGS方法。通过使用理论模型,得到的结论为,由于WGS反应,为了氢气生产,在SEWGS方法中获得最佳的氢气生产,并且因此,抑制了CO₂的分离。

发明内容

[0010] 本发明涉及一种经济上和技术上改进的通过使用一氧化碳(CO)的水(蒸汽)还原的生产氢气的方法。该方法与传统的水煤气变换(WGS)反应相比需要更少量的高压蒸汽作为输入。除了节约高压蒸汽的供应量,还可以实现使用更低的蒸汽与CO比,更高的吸附剂容量,并因此得到更高的氢气生产效率。

[0011] 本发明的方法涉及装载用于促进WGS反应的吸附剂,协同在下一轮WGS反应之前装载蒸汽。蒸汽的装载过程可以与从吸附剂中解吸二氧化碳(CO₂)过程一起进行以便重新生成吸附剂,或者直接在所述解吸步骤之后进行。所述蒸汽装载步骤在压力大幅低于WGS反应步骤的压力下进行。

[0012] 富氢产品气可以被调整为用于燃烧或者用于合成化合物所需要的组成,并且甚至可以根据需要除去CO、CO₂和H₂O或其他酸性杂质。因此,该方法可以导致蒸汽品质升级、更好的成本效率和更高的转化率。

具体实施方式

[0013] 本发明涉及一种水煤气变换方法,包括:(a)反应阶段,其中,将含有CO和H₂O的原料气输入到含有能够吸附H₂O和CO₂的吸附材料的水煤气变换反应器中,而且其中,收集从所述反应器产生的产品气,(b)再生阶段,其中,从反应器中去除CO₂, (c)装载阶段,其中,将H₂O输入到反应器中,所述装载阶段与所述再生阶段(b)同时发生或跟随所述再生阶段(b)之后发生;所述反应阶段和再生和装载阶段以交替的顺序进行,其中,所述原料气混合物的H₂O和CO的摩尔比小于1.2。所述装载阶段优选在比反应阶段更低的压力下进行。

[0014] 在本发明中,水煤气变换反应是一种在一氧化碳(CO)存在下水被分解以生产氢气或其他含氢气体的反应。具体地,该反应可以用反应式 $CO+H_2O \rightarrow CO_2+H_2$ 来表示。由于CO₂产品的吸附,所述反应向右手方向(氢气)转移。

[0015] 在优选的实施方式中,所述反应阶段所需要的产品气包括氢气,并且,所需气体的氢气浓度高于原料气的氢气浓度。类似地,所需气体中CO和CO₂的水平低于它们在原料气中的水平。

[0016] 在本发明的方法中,原料气混合物的H₂O与CO摩尔比达到1.2,另外在特定的实施方式中达到大约1.5或2.0。本发明方法的优选的原料气是合成气或类似的气体混合物,所述气体含有5-30体积%、优选为10-25体积%的CO,5-30体积%、优选为8-24体积%的CO₂,0-50体积%、优选为2-40体积%的氢气,和0-25%体积、优选为6-18体积%的H₂O。对(相对)干燥的原料气来说,优选的比例是5-65体积%、优选为10-40体积%的CO,5-50体积%、优选为8-30体积%的CO₂,0-50体积%、优选为2-40体积%的H₂和0-6体积%、优选为0-4体积%的H₂O。剩余的可以是次要的成分,如H₂S、及惰性气体和痕量组分。尽管从碳源的蒸汽重整得到

的WGS原料气混合物,其中含有相当量的残余蒸汽,也可以用于本发明的方法中,但是,本发明的优势,即节约高压蒸汽的费用,就不太明显,并且因此优选通过碳源(合成气)的部分氧化得到原料气混合物。

[0017] 原料气可能含有从先前的水煤气变换反应器中产生的气体。在这样的情况下,它可能已经含有相当量的氢气。然后加入更多的组分,如果必要的话包括蒸汽,以确保 H_2O 和 CO 的摩尔比低于1.2。

[0018] 优选原料气中 H_2O 和 CO 的摩尔比从0到1.0,更优选为从0到0.9,甚至更优选到0.8,或从0到0.75,最优选到0.5。原料气中完全没有 H_2O ($H_2O/CO=0$)也是可行的。其他优选的摩尔比为0.1到0.9,最优选为0.25-0.75。如果产品气是用于燃烧,原料气混合物可以有相对高的 H_2O 对 CO 的摩尔比,为0.5到1.2。在产品气用于生产化学品,如甲烷、甲醇和高碳烃类,例如费托(Fischer-Tropsch)合成的情况下,原料气混合物会更利于有较低的 H_2O 与 CO 的摩尔比,如低于0.8。

[0019] 再生气体的组分取决于再生阶段和装载阶段是同时还是相继进行。如果没有特别关系到残余 CO_2 的重获,再生(吹扫)过程可以使用蒸汽中含量低的气体进行,如氮气、空气或甚至废气,同时用消耗的空气携带 CO_2 ,并且在随后的分离的装载步骤中装载水。如果,在另一方面,残余 CO_2 的重获是重要的,那么吹扫过程优选采用蒸汽中丰富的气体,并且吹扫和装载过程可以同时进行。如果再生和装载过程是同时进行的,也就是说,在一个单独的方法步骤中,再生气体应该含有足够的蒸汽以便在本方法的条件下用水装载吸附剂,同时 CO_2 的量应该足够低以便从吸附剂中有效去除 CO_2 。 CO_2 的量低于原料气中 CO_2 的分压,并且优选低于所述分压的一半。可选择地,或另外,所述 CO_2 的量优选低于2体积%,更优选低于0.5体积%,最优选低于0.1体积%(1000ppm)。单独步骤的再生气体优选主要由水(蒸汽)和/或氮气组成。蒸汽的量优选为至少25体积%,更优选为至少50体积%,残余物,如果有的话,是非酸性气体例如氮气、空气、氩气或其他类似的气体。

[0020] 如果再生和装载过程是相继进行的,即在分离的步骤中,再生气体可以含有与上述相似的 CO_2 的量,然而所述再生气体并不需要含有大量的蒸汽。因此在两个步骤再生的情况下,再生气体主要由惰性的、非酸性的气体,例如氮气、空气、氩气或其他类似的气体组成,优选为低于50体积%的蒸汽,更优选为低于25体积%的蒸汽。然后装载的气体优选主要由水(蒸汽)和/或氮气组成。蒸汽的量优选为至少25体积%,更优选为至少50体积%,残余物,如果有的话,是非酸性(惰性)气体例如氮气或其他类似的气体。

[0021] 本发明方法的反应阶段可以在不同温度和压力等条件下进行。优选地,反应阶段在平均反应温度高于 $200^\circ C$ 下进行,更优选为 300 到 $500^\circ C$,最优选为 350 到 $450^\circ C$ 。所述压力可以为大气压力,但优选为高于大气压力,特别优选为高于4bar,更优选为高于10bar,甚至更优选为高于15bar,可以高达例如80bar,更优选为高达50bar,最优选为高达40bar,例如20-30bar。

[0022] 所述再生和装载阶段优选在压力低于反应阶段的压力下进行。优选地,再生阶段的压力低于反应阶段压力的一半,更优选低于它的 $1/3$ 。换句话说,所述再生阶段的压力比反应阶段的压力低至少2bar,更优选至少5bar,最优选至少10bar。按绝对值计算,所述再生阶段的压力优选低于15bar,更优选为低于10bar,特别是0到4bar,例如1bar。

[0023] 如果装载阶段没有与再生阶段同时进行,施加于装载阶段的压力可以与再生阶段

的压力相同。如果蒸汽的等温线不是方形(square)或者在高于所述再生阶段的P处不是方形,压力可能高于再生过程的压力。并且,根据吸附容量和相对高压蒸汽的可用性,装载过程的压力可能高于再生过程的压力。具体地,出于方法效率的原因,装载阶段在低于反应阶段压力的2/3的压力下进行,更优选地,在低于反应阶段压力的一半的压力下进行。装载阶段的压力低于反应阶段的压力优选至少2bar,更优选至少5bar,最优选至少8bar。装载阶段的压力高于再生阶段的压力可以至少1bar,优选至少3bar。按绝对值计算,再生阶段的压力优选为低于15bar,更优选为低于10bar,最优选为0到5bar。

[0024] 在所述反应阶段(a)和所述再生阶段(b)之间,可以实施冲洗阶段。然后将含有H₂O和/或CO₂的冲洗气输入到反应器中。在冲洗步骤受限于再生阶段之前,冲洗步骤允许完全替换从反应器中得到的H₂产品气,以避免CO₂产品的H₂污染,或者在H₂产品中存在不期望量的CO或其他组分,如CO₂或H₂S。冲洗可以在实质上反应阶段的压力下进行,在这种情况下,从经济的角度考虑的话,蒸汽不是优选的冲洗气。那么可以优选使用CO₂或氮气或空气或混合了CO₂和氮气或空气的混合气。在本发明的一种实施方式中,在吸附床的再生(吹洗)过程之前不进行冲洗。在进一步的实施方式中,冲洗过程可以与反应床减压(“排料”)到再生和/或装载阶段的压力的过程同时进行。又或者,冲洗可以在减压之后进行,在这种情况下,由于低压蒸汽比高压蒸汽便宜,可以采用蒸汽或蒸汽与CO₂或氮气的混合气作为冲洗气。在装载阶段和随后的反应阶段之间可以采用任何气体进行增压过程,任何气体包括原料气和惰性气体如氮气。增压气体可以以与原料气进入床体的入料方向顺流或逆流的方向加入。当采用高反应阶段压力时,优选使用蒸汽含量较低(低于50体积%,优选为低于25体积%)的增压气体,以便进一步减少高压蒸汽的使用。

[0025] 本发明的方法可以在多个反应床中进行,反应床可以串联或并联。在操作中,一个或多个床体可以处于反应条件下,换句话说,一个或多个床体可以用于生产,当一个或多个其他床体同时进行再生和/或装载时,就提高了总的效率。研究发现,再生过程是动力学受阻的,也就是说增加的再生流(和减少的时间)并不会导致再生速度成比例的增加。相反地,更低的原料流(与更长的时间)可以在再生过程更加有效率,从而导致单位CO₂解吸量所需要的总原料流,即单位CO₂所需要的蒸汽量,更加高效。因此,在一种多床体方法的具体的实施方式中,再生(冲洗)和/或装载过程可以在两个或多个反应床上并列进行,使用一种单一的再生(和/或装载)气分流将要进行再生(和/或装载)的反应器从而节省将要使用的再生(和/或装载)气的量。任选的同时进行的反应阶段可以在一个或两个或多个其他的床中进行。这就允许了有利的更长的再生/装载相而不是用单一的反应床的单独的再生/装载。例如,在并列设置的四个反应床中,再生/装载过程可以同时在第一和第二个反应床,然后同时在第二和第三个反应床,然后第三和第四,然后第四和第一,等等,相继地进行,同时至少一个其他反应床处于生产模式中。类似地,第1、2、3床,然后第2、3、4床等的多床反应器单元可以处于再生/装载模式中,同时剩下的床处于生产模式中,并考虑减压和增加过程。

[0026] 因此,本发明,在一种优选的实施方式中,涉及一种使用包含多个反应床的水煤气变换反应器的水煤气变换方法,优选为三个或更多,更优选为四个或更多个反应床,包括能够吸附H₂O和CO₂的吸附剂,该方法包括:(a)反应阶段,其中,将含有CO和H₂O的原料气输入到所述多反应床的至少一个反应床中,并且其中,收集反应器中产生的产品气,(b)再生阶段,其中,从所述多反应床的至少一个中去除CO₂,(c)装载阶段,其中,将H₂O输入到所述多反应

床的至少一个反应床中,所述装载阶段优选与所述再生阶段(b)同时进行,或选择性地跟随所述再生阶段(b)之后进行;所述装载阶段(c)在低于所述反应阶段(a)压力的2/3的压力下进行,其中,所述再生阶段和/或所述装载阶段在并列的所述反应床的至少两个反应床中同时进行,并且所述反应阶段在并列运行的所述多反应床的至少一个其他的反应床中同时进行。通过作为再生和/或装载的所述至少两个反应床输入的再生和/或装载气可能优选为被所述两个或多个反应床分开的一种单一的气体流。优选地,再生和装载阶段同时进行,也就是说,作为一个单一的步骤,在所述至少两个反应床中。原料气混合物优选的H₂O与CO的摩尔比小于2,一直低到0,更优选为小于1.2,最优选为小于0.75。进一步优选的方法参数,包括温度、压力、吸附剂、气体组分,就如在此参考本发明的方法所描述的那样,也可以优选地用于这个多反应床实施方式的方法中。

[0027] 用于使WGS反应向H₂移动的吸附剂是一种能够吸附H₂O和CO₂的材料,并且优选为也可以吸附H₂S和其他气态酸性组分。合适的吸附剂包括碱促进的氧化铝。

[0028] 本发明的方法中所使用的吸附剂优选为无机氧化物,该无机氧化物包括三价金属氧化物,尤其是氧化铝、氧化铝的氧化物氢氧化物(alumina oxide hydroxide)或氢氧化铝。用于替代铝或除铝以外,可以有能够出现三价态的其他金属,例如Fe、Mn、Cr、Ti和Zr。吸附剂进一步含有一种或多种碱金属氧化物,氢氧化物和/或碳酸盐。任何碱金属都可以被使用,包括Li、Na、K、Rb和Cs。优选的碱金属是Na和K。吸附剂可以进一步优选含有一种或多种二价金属氧化物、氢氧化物或碳酸盐。所述二价金属可以是碱土金属(Mg、Ca、Sr和Ba)或Co、Ni、Cu、Zn、Cd、Pb。优选的二价金属为Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Ni和Cu。更优选地,所述吸附剂含有氧化钙和/或氧化镁和/或氧化锌。特别地,所述吸附剂中二价金属(尤其是Mg、Ca和Zn中的一种或多种)与Al的摩尔(=原子)比在0.25到1.5之间,优选在0.4到1.0之间,并且碱金属(尤其是Na和/或K)与Al的原子比在0.1到1.0之间,优选在0.25到0.75之间。当需要更高的WGS催化活性时,Zn的存在是有利的,例如采用Zn:Al的摩尔比为2:98到80:20,优选为5:95到60:40,在上述总的二价金属与铝的比之内。

[0029] 优选地,所述吸附剂含有氧化镁(苦土),并且Mg与Al+Mg的摩尔(原子)比介于0.05到0.95之间,更优选介于0.1到0.8之间,最优选介于0.2到0.6之间。在此以氧化铝、氧化镁等为参照,这些包括铝、镁各自的氧化物,还有氢氧化物和其他的氧化物的等同物。如下面进一步详述,因为发现镁基吸附剂对硫化物不敏感,所以镁特别优选用于含有相当数量的含硫污染物如H₂S的原料气混合物。

[0030] 可能除了其他的金属和抗衡离子之外,氧化铝也含有碱金属,在此被称为“碱促进的氧化铝”。氧化铝,也包括镁和/或其他二价金属,并且也包括碱金属,可能与其他金属和抗衡离子一起,在此被称为“碱促进的铝碳酸镁”。氧化铝本身可以以已知的方式使用,可能包括将金属氧化物和进一步的添加剂与氧化铝或铝碳酸镁或其他基材料以干燥或溶液或悬浊液状态混合,并且任选干燥并燃烧所得到的混合物。氧化铝可以是能够被再水化的任意形式的氧化铝,尤其是有一定量的羟基。例子包括γ-氧化铝、水软铝石(boehmite)、三水铝石(gibbsite)和三羟铝石(bayerite)。

[0031] 更普遍地,可以用作吸附剂的无机氧化物可以通过下面的化学式表示。

[0032] $[Mg_{((1-x)\beta)}M^{II}_{((1-x)(1-\beta))}Al_{(\alpha x)}M^{III}_{((1-\alpha)x)}(OH)_y][Z^{n-}]_{((x-y+2)/n)} \cdot pH_2O \cdot qM^I(A^{m-})_{1/m}$,

[0033] 其中:

- [0034] M^I 是从Li、Na、K、Rb和Cs中选取的一种或多种金属；
- [0035] M^{II} 是从Ca、Sr、Ba、Co、Ni、Cu、Zn、Cd和Pb中选取的一种或多种金属，优选为Ni、Cu、Zn，更优选为Zn；
- [0036] M^{III} 是从Fe、Mn、Cr、Ti和Zr中选取的一种或多种金属；
- [0037] Z^n 是从卤化物、硝酸盐或醋酸盐中选取的一种或多种阴离子($n=1$)，或从氧化物、硫酸盐、草酸盐或碳酸盐中选取的一种或多种阴离子($n=2$)；
- [0038] A^m 是从氢氧化物中选取的一种或多种阴离子($m=1$)，并且所述阴离子如上述Z所定义，且 m 相应于 n ；
- [0039] m 和 n 分别根据A和Z等于1或2；
- [0040] $x=0.05-1$ ，优选为 $0.05-0.95$ ，更优选为 $0.20-0.90$ ；
- [0041] $\alpha=0-1$ ，优选为 $0.5-1$ ；
- [0042] $\beta=0-1$ ，优选为 $0.25-1$ ，更优选为 $0.5-1$ ；
- [0043] $p=0-15$ ；
- [0044] $q=0.1-1$ ；
- [0045] $y=0-4$ 。
- [0046] 当吸附剂含有铝和镁和/或另一种二价金属 M^{II} 例如Ca或Zn时，铝的比例，在上面的式中用 x 表示，优选为相对较高，即 $x=0.45-0.90$ ，尤其当施用了高压($>15\text{bar}$)时。在低压下，例如低于 15bar ，尤其是低于 10bar 时，较高的 $M^{II}:Al$ 比可能比较有利，例如 $x=0.20-0.70$ 。在中间压力下， x 可以是例如 $0.3-0.8$ 。上述式中铝碳酸镁的特定实施例在此称为KMG30，它的 $MgO:Al_2O_3$ 的重量比为 $30:70$ ，并且具有式 $[Mg_{0.35}Al_{0.65}(OH)_2][CO_3^{2-}]_{0.325} \cdot 0.5H_2O \cdot 0.32K(CO_3^{2-})_{0.5}$ ，其中，K:Mg:Al的摩尔比为大约 $1.0:1.1:2.0$ ；并且称为KMG50，它的 $MgO:Al_2O_3$ 的重量比为 $50:50$ ，K:Mg:Al的摩尔比为大约 $1.0:1.7:1.4$ ，并且具有式 $[Mg_{0.55}Al_{0.45}(OH)_2][CO_3^{2-}]_{0.225} \cdot 0.5H_2O \cdot 0.32K(CO_3^{2-})_{0.5}$ 。
- [0047] 复合金属氧化物中的阴离子优选包括氢氧化物和/或碳酸盐阴离子，以确保用于有效吸附酸性气体种类的充足的碱度。具体地，至少50%的阴离子(以单一价态表示)由氢氧化物和/或碳酸盐组成。
- [0048] 适合的无机氧化物可以具有层状结构，其中，部分阴离子位于插入含有阳离子的层之间的层中。合适的层状氧化物的例子包括具有比例式例如 $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$ 的铝碳酸镁，或具有不同Mg:Al比的类似的组合。其他合适的氧化物包括一些类似物，其中，不含镁(例如羟碳酸铝矿(scarbroite))，或镁被钙(如铝水钙石(alumohydrocalcites))、锶(如多水碳铝锶石(montroyalite))、或钡(如拽希瑞特(dreserrites))取代，也可以是Mg/Fe、Mg/Cr、Mg/Mn、Ni/Al等类似物(磷镁铁矿(pyroaurite)、碳酸镁铬矿(stichtite)、水碳锰镁石(desautelsite)、水铝镍石(takovite))。
- [0049] 吸附剂优选含有碱金属化合物。这种含碱材料也称为“碱促进的”。因此，吸附剂的基础材料可以是碱促进的氧化铝。这种碱促进剂可以以氧化物、氢氧化物，或优选为碳酸盐的形式存在。特别地，相对于最终的混合的氧化物组分来说，以碱金属计，碱的含量为 ≥ 5 重量%，优选为 $5-30$ 重量%。
- [0050] 吸附剂可能已经进行了热处理，换句话说，已经在约 200°C 以上的温度下进行了加热，甚至更优选在约 400°C 以上的温度下进行了加热。例如，假设铝碳酸镁，当在WGS反应之

前或期间在反应器中加热这种铝碳酸镁,铝碳酸镁就会改性为促进的氧化铝,例如 K_2CO_3 和 MgO 促进的氧化铝,因为在升高的温度下,铝碳酸镁可能在失去铝碳酸镁晶体结构和层状双氢氧化物结构时,至少部分地在混合的氧化物中重新排列。这在本领域公知并且被描写在例如US 5,358,701、US 6,322,612和WO 2005/102916中。

[0051] 尽管无机氧化吸附剂可以优选为反应器中仅有的吸附剂-催化剂体系,但是反应器可能进一步含有(传统的)水煤气变换催化剂,其中,优选吸附剂与催化剂的重量比在2-50的范围内,例如大约5-20,优选大约10-20,或在约2-100的范围内,例如20-50,优选大约25-50。

[0052] 本发明的方法也可以用于原料气,该原料气除了含有WGS组分,还含有杂质,尤其是酸性杂质尤其是 H_2S 。其他可能的酸性杂质包括硫氧化物、氮氧化物、氯化氢(盐酸)和其他的氢卤化物、氰化氢,等等。羰基硫(COS)和二硫化碳(CS_2),可以在吸附和/或解吸的条件下被转化为 H_2S ,被认为是 H_2S 的等同物并且因此也被包括在术语“酸性杂质”或“酸性组分”之中。在本发明的这个实施方式中,酸性组分,例如 H_2S ,也会在反应阶段被吸附剂吸附,并且在再生阶段或装载阶段从吸附剂上被选择性地去除。原料气中的 H_2S 或它的等同物COS和 CS_2 的量可以在100到10,000ppm的范围内,以 H_2S 计。在这种实施方式中,吸附剂应该优选为能够也吸附 H_2S 和类似物,特别是碱促进的氧化铝,更优选为如上定义的碱促进的含镁氧化铝,例如,参照上述式:

[0053] $[Mg_{((1-x)\beta)}M^{II}_{((1-x)(1-\beta))}Al_{(\alpha x)}M^{III}_{((1-\alpha)x)}(OH)_y][Z^{n-}]((x-y+2)/n) \cdot pH_2O \cdot qM^I(A^{m-})_{1/m}$ 。

[0054] 然后,再生阶段包括多个步骤:

[0055] -在吸附剂已经与含有酸性组分的原料气接触的反应阶段之后,可能进行冲洗步骤,以确保所需要的产品,例如氢气,不会被酸性杂质破坏;在这样的冲洗步骤中,吸附剂与不含大量 CO_2 的冲洗气接触;特别地, CO_2 在分压低于原料气中的分压下存在;优选地,冲洗气是蒸汽或氮气或它们的组合,这些气体可能含有低量的 CO_2 ;在冲洗步骤中施加的全部压力优选为与吸附步骤的全部压力相同,或更低;

[0056] -在可选择的冲洗步骤之后,吸附剂可以与第一吹扫气接触;这个第一吹扫气在分压下可能含有 CO_2 ,该分压至少为原料气中 CO_2 的分压;

[0057] -随后吸附剂接触第二吹扫气,该吹扫气是再生气或上述结合的再生与装载气;这个第二吹扫气可能含有或不含 CO_2 并且,如果这样的话,它在分压下含有 CO_2 ,该分压低于原料气中的分压。

[0058] 冲洗气和两种吹扫气都基本上不含酸性杂质,也就是说,酸性杂质具有低于50ppm的量,优选低于5ppm。

[0059] 第一吹扫气应该含有充足量的 CO_2 以防止 CO_2 在这个阶段大量的解吸,因此允许分离的选择性的解吸。特别地, CO_2 的分压应该优选高于原料气中的分压,更优选为至少高50%。例如,如果两种气体在相同的压力下使用,当原料气含有20体积%的 CO_2 时,第一吹扫气应该含有至少20体积%,优选为至少30体积%的 CO_2 。如果原料气含有20体积%的 CO_2 并且在压力为例如20bar下施加,而且吹扫气在压力为10bar下施加,第一吹扫气应该含有至少40体积%,优选为至少60体积%的 CO_2 。吹扫气的残余优选由其他的,特别是非酸性气体,尤其是氮气、氧气(空气、燃料气)、水(蒸汽)或甲烷组成。

[0060] 第二吹扫气的组分不如第一吹扫气严格。然而,优选第二吹扫气不含大量的 H_2S 和

CO₂。CO₂的量优选低于原料气中的CO₂分压,且低于第一吹扫气中CO₂量的一半。可选择地,或另外,CO₂的量优选为低于2体积%,更优选为低于0.5体积%,最优选为低于0.1体积%。第二吹扫气优选由大量的如上所述的水(蒸汽)和/或氮气组成,用于再生气。如上所述,第二吹扫步骤可以与装载阶段同时进行或在装载阶段之前进行。根据第二吹扫步骤(再生阶段)与装载步骤是否同时进行,可以调整蒸汽的量。

[0061] 本发明方法的不同步骤可以同期并逆流进行。逆流的吹扫是特别有利的,尤其是在再生或第一次吹扫步骤中。因为H₂S吸附通常将在吸附剂床的上游部分中出现,逆流吹扫将导致更有效和/或更快速或更简单的解吸过程。另一个优势是在产品中减少的H₂S的事故用于逆流操作。在一种优选的实施方式中,逆流吹扫只吹扫部分的吸附剂,即装载有处于吸附步骤的上游部分的第一酸组分(H₂S)的部分。这可以通过在反应床或系列反应床的中间位置引入吹扫气而实现,例如在反应(床)长度的四分之一到四分之三之间,例如一半。这允许了吹扫时间和吹扫体积的减少和H₂S进入产品气的事实的减少。

[0062] 压力波动模式,即包括相对高压吸附和相对低压解吸的循环也是有利的。可以在压力循环的不同部分使用来自其他反应器的压力均衡的气体来进行加压。可以引入这样的均衡步骤用来减少压力的损失和改善产品的分离。

[0063] 本发明水煤气变换方法的一种特定的实施方式使用了更大范围的H₂O与CO的比并且是一种多步骤的方法。该方法包括:(a)反应阶段,其中,将含有CO和H₂O的原料气输入到含有能够吸附H₂O和CO₂的吸附材料的水煤气变换反应器中,而且其中,收集从所述反应器产生的产品气,(b)再生阶段,其中,从反应器中去除CO₂, (c)装载阶段,其中,将H₂O输入到反应器中,所述装载阶段在所述再生阶段(b)之后进行;所述反应阶段、再生阶段和装载阶段以交替的顺序进行,其中,所述原料气混合物中H₂O和CO的摩尔比为0-2.0。如上所述,吹扫步骤和/或H₂S去除步骤可能插入在步骤(a)和(b)之间。如上所述的方法的条件也适用于本发明的这种实施方式。

[0064] 因此,本发明的方法使用相对较低的H₂O与CO的比,可以用于以更低的成本和更高的效率生产用于燃烧或合成目的的氢气。出乎意料地,吸附剂上似乎没有碳的沉积物产生,这个现象原本常见于高温条件下使用传统的WGS催化剂的情况下。

[0065] 实施例

[0066] 实施例1

[0067] 合成气混合物的组分如下表1所示,该合成气混合物有不同的蒸汽成分,在长10cm,内径10mm,含有筛分粒度级的K促进的铝碳酸镁(KMG30:Mg:Al的摩尔比大约1:2)的圆柱形反应器中的反应床中,在1bar和400°C的条件下受到吸附,随后在单一步骤中在并流操作中用组分如表1所示的再生气再生用于CO₂并用蒸汽装载。结果如图1所示。黑色线代表蒸汽/CO摩尔比为1/2,线越浅,蒸汽/CO的摩尔比越高:2/3、1/1、3/2。H₂:上升的第一个,最高的线,CO:上升(突破)的第二个,中间的线,CO₂:上升的最后一个,最低的线。

[0068] -在每个蒸汽/CO比中,都有完全的CO转化和相应的H₂生产;

[0069] -CO₂的响应与蒸汽/CO的比无关;

[0070] -CO的突破时间随着原料中蒸汽/CO比的减少而缓慢减少;

[0071] -所有的合成气组分都有显著的H₂O解吸。

[0072] 表1:原料气和吹扫气的气体组分

[0073]

	原料气 (体积%)				再生 (体积%)			
	实施例 1 a-b-c-d				实施例 1 a-b-c-d			
H ₂ O	26	17	11	8.6	26	17	11	8.6
He	31	40	46	49	31	40	46	49
CO ₂	13				0			
CO	17				0			
H ₂	13				0			
Ar	0				43			
H ₂ O/CO 的比	3/2	1/1	2/3	1/2				

[0074] 实施例2

[0075] 气体混合物的组分如下表2所示,该气体混合物有不同的蒸汽成分,在含有筛分粒度级的K促进的铝碳酸镁(KMG30)的反应床(反应器类型同实施例1)中,在20bar和400℃的条件下,受到30分钟的吸附,随后在单一步骤中在并流操作中用组分如表2所示的再生气再生用于CO₂并用蒸汽装载,在1bar和400℃的条件下进行45分钟。结果如图2所示。黑色线代表蒸汽/CO摩尔比为1.5,深灰色线蒸汽/CO=0.95,浅灰色线蒸汽/CO=0.65。H₂:上升的第一个,12分钟以后较低的线,CO:上升(突破)的第二个,12分钟以后中间的线,CO₂:上升的最后一个,12分钟以后最高的线。

[0076] -在每个蒸汽/CO比中,都有完全的CO转化和相应的H₂生产;

[0077] -CO₂的响应与蒸汽/CO的比无关;

[0078] -CO的突破时间随着蒸汽/CO比的降低而缓慢减少。

[0079] 表2:原料气和吹扫气的气体组分

[0080]

	原料气 (体积%)			再生 (体积%)		
	实施例 2 a-b-c			实施例 2 a-b-c		
H ₂ O	25	16	11	26	16	11
N ₂ +惰性气体	46	55	60	74	84	89
CO ₂	12			0		
CO	17			0		
H ₂	0			0		
H ₂ O:CO 的比	1.5	0.95	0.65			

[0081] 实施例3

[0082] 气体混合物的组分如下表3所示,该气体混合物有不同的蒸汽成分,在含有K促进的铝碳酸镁(KMG50,其中Mg:Al的摩尔比为0.55:0.45)的反应床中,在20bar和400℃的条件下,受到30分钟的吸附,随后在单一步骤中在并流操作中用组分如表3所示的再生气再生用于CO₂并用蒸汽装载,在1bar和400℃的条件下进行45分钟。结果如图3所示:黑色线代表蒸汽/CO摩尔比为3.0,深灰色线蒸汽/CO=1.7,浅灰色线蒸汽/CO=1.03。H₂:上升的第一个,11分钟以后中间的线,CO:上升(突破)的第二个,10分钟以后较低的线,CO₂:上升的最后一

个,11分钟以后最高的线。

[0083] 表3:原料气和吹扫气的气体组分

[0084]

	原料气 (体积%)			再生 (体积%)		
	实施例 3 a-b-c			实施例 3 a-b-c		
H ₂ O	26	17	11	25	16	11
H ₂ +惰性气体	43	47	50	75	84	89
CO ₂	23	26	28	0		
CO	8.5	9.4	10.3	0		
N ₂	0			0		
H ₂ O:CO 的比	3.0	1.9	1.1			

[0085] -在每个蒸汽/CO比中,都有完全的CO转化和相应的H₂生产;

[0086] -CO₂的响应与蒸汽/CO的比无关;

[0087] -CO的突破时间随着蒸汽/CO比的降低而缓慢减少。

[0088] 实施例4

[0089] 气体混合物的组分如下表4所示,该气体混合物有不同的蒸汽成分,在长2m,内径38mm,含有K促进的铝碳酸镁(KMG30)的圆柱形反应器中,在28bar和400°C的条件下在满载CO₂(突破模式)的压力波动吸附(PSA)中受到吸附。用60%的蒸汽(见表4)在1.5bar下吹扫并进行加压。结果如图4所示。在每个蒸汽/CO比下,在突破之前总是有一段时间的100%CO转化。

[0090] 表4:原料气和吹扫气的气体组分

[0091]

	原料气 (体积%)				吹扫 气(体 积%)	加压气 (体 积 %)	吹扫 气(体 积%)	加压气 (体 积 %)
	实施 例 4a-b-c-d 和 5a-b-c-d				实施 例 4 a-b-c-d		实施 例 5 a-b-c-d	
H ₂ O	23	19	13	9	60	60	100	0
N ₂ +惰性气体	6	10	16	19	40	40	0	100
CO ₂	19				0	0	0	0
CO	13				0	0	0	0
H ₂	40				0	0	0	0
H ₂ O:CO 的比	1.8	1.5	1.0	0.7	-	-	-	-

[0092] 实施例5

[0093] 重复实施例4,使用100%蒸汽进行吹扫并且使用干燥氮气进行加压,替代了两者均使用60/40的蒸汽/氮气(见表4)。结果如图5所示。在每个蒸汽/CO比下,总是在突破之前有一段时间的100%CO转化。CO的突破稍早于CO₂的突破。

[0094] 实施例6

[0095] 干燥原料气混合物(蒸汽/CO摩尔比=0),组分如下表5所示,在长2m,内径38mm,含

有K促进的铝碳酸镁(KMG30)的圆柱形反应器中,在28bar和400℃的条件下,在逆流模式下在满载CO₂(突破模式)的压力波动吸附(PSA)中受到吸附。在减压之后,用100%N₂(见表5)在1.5bar下进行吹扫并进行加压。在再生之前不进行冲洗。结果如图6所示。黑色线代表CO浓度,在10-15%干燥之上中断是为了显示CO₂浓度线(浅灰色)。即便原料气中不含蒸汽,在突破之前仍然有完全的CO转化及相应的H₂生产。吸附剂吸附CO₂的能力大致提高了15%。CO和CO₂的突破基本上同时发生。

[0096] 表5:原料气和吹扫气的气体组分

实施例 6a	原料气 (体积%)	吹扫气 (体积%)	加压气 (体积%)
H ₂ O	0	100	0
CO ₂	15	0	0
CO	13	0	0
H ₂	30	0	0
N ₂	42	0	100
H ₂ O:CO 的比	0		

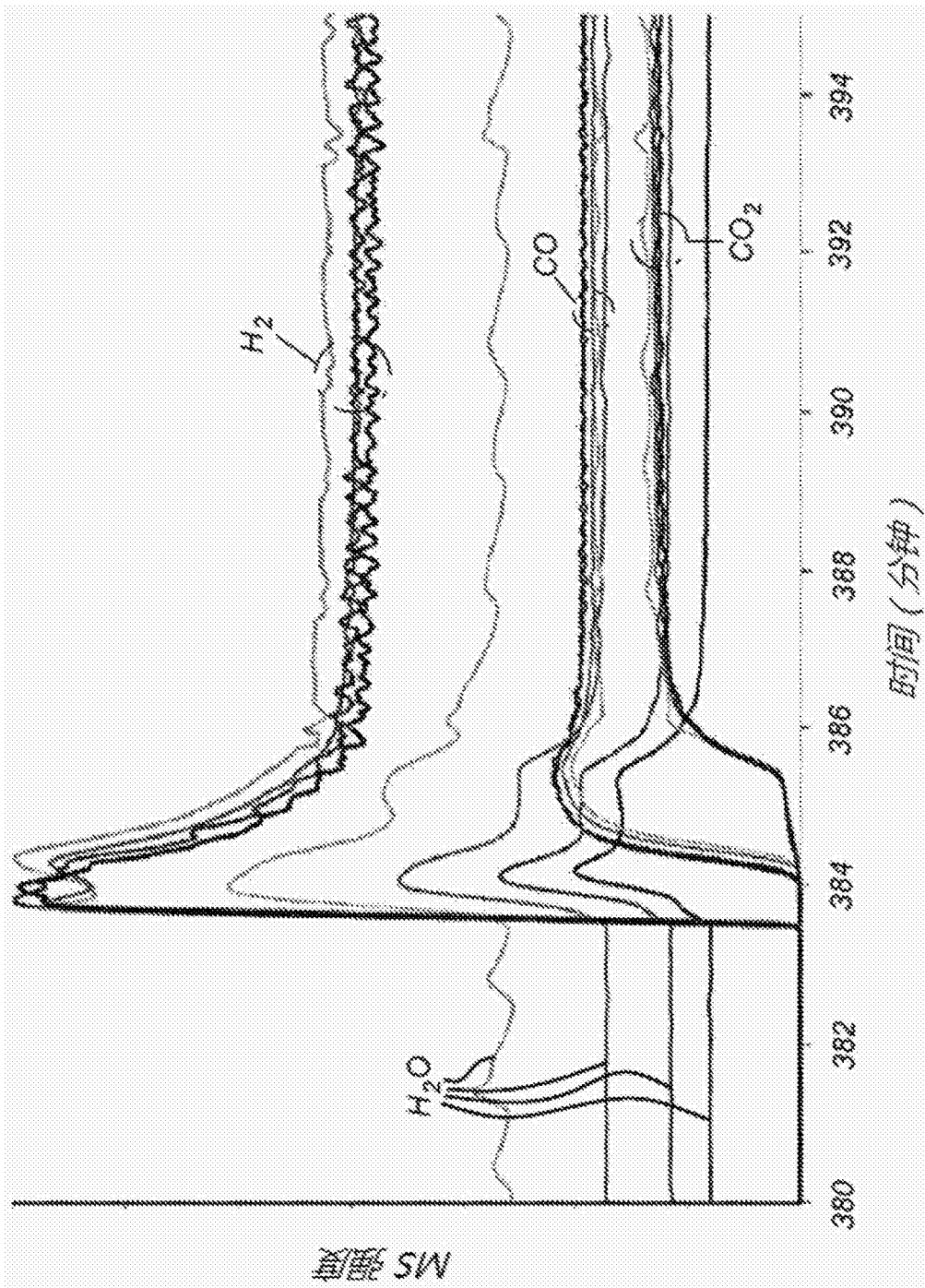


图1

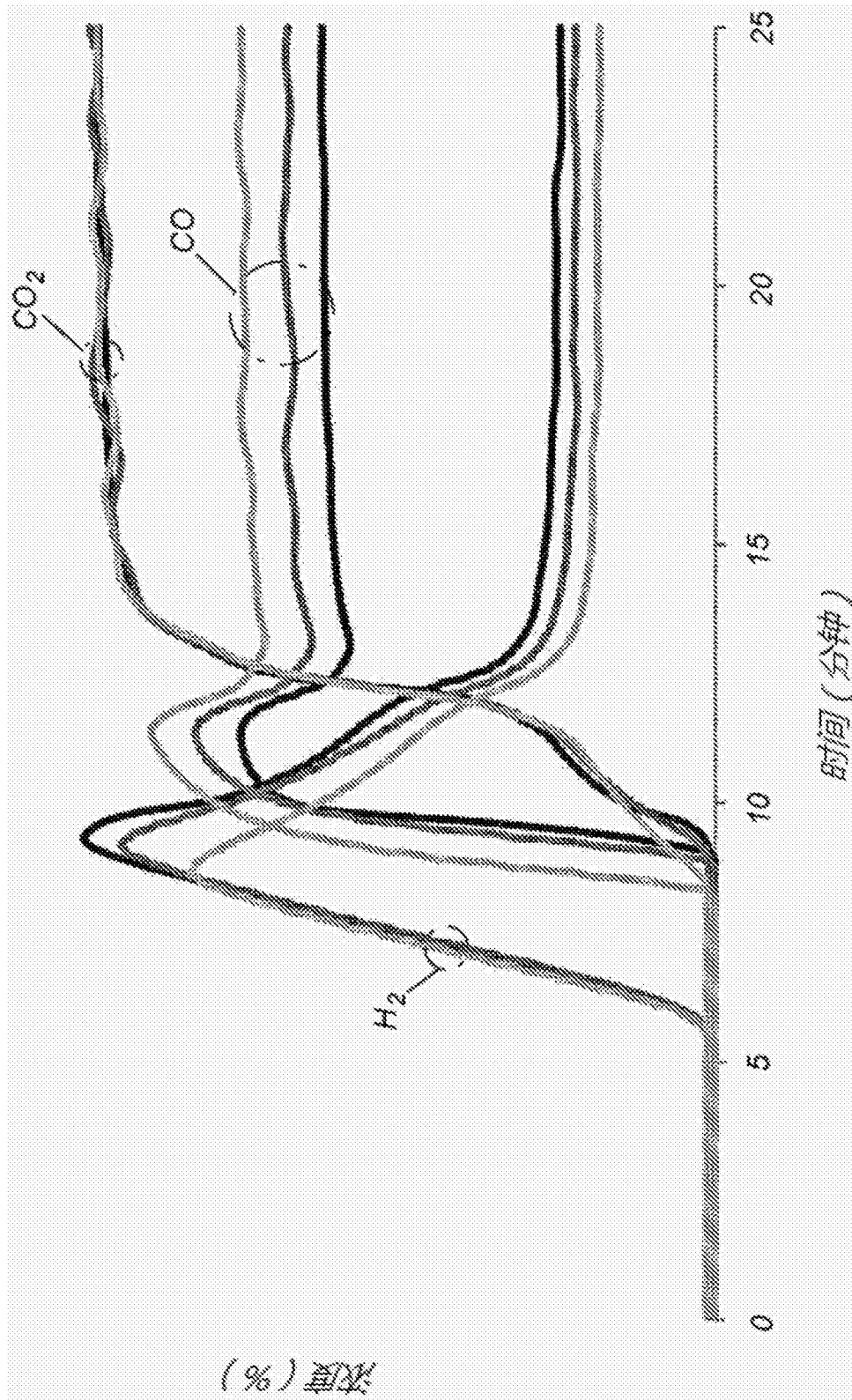


图2

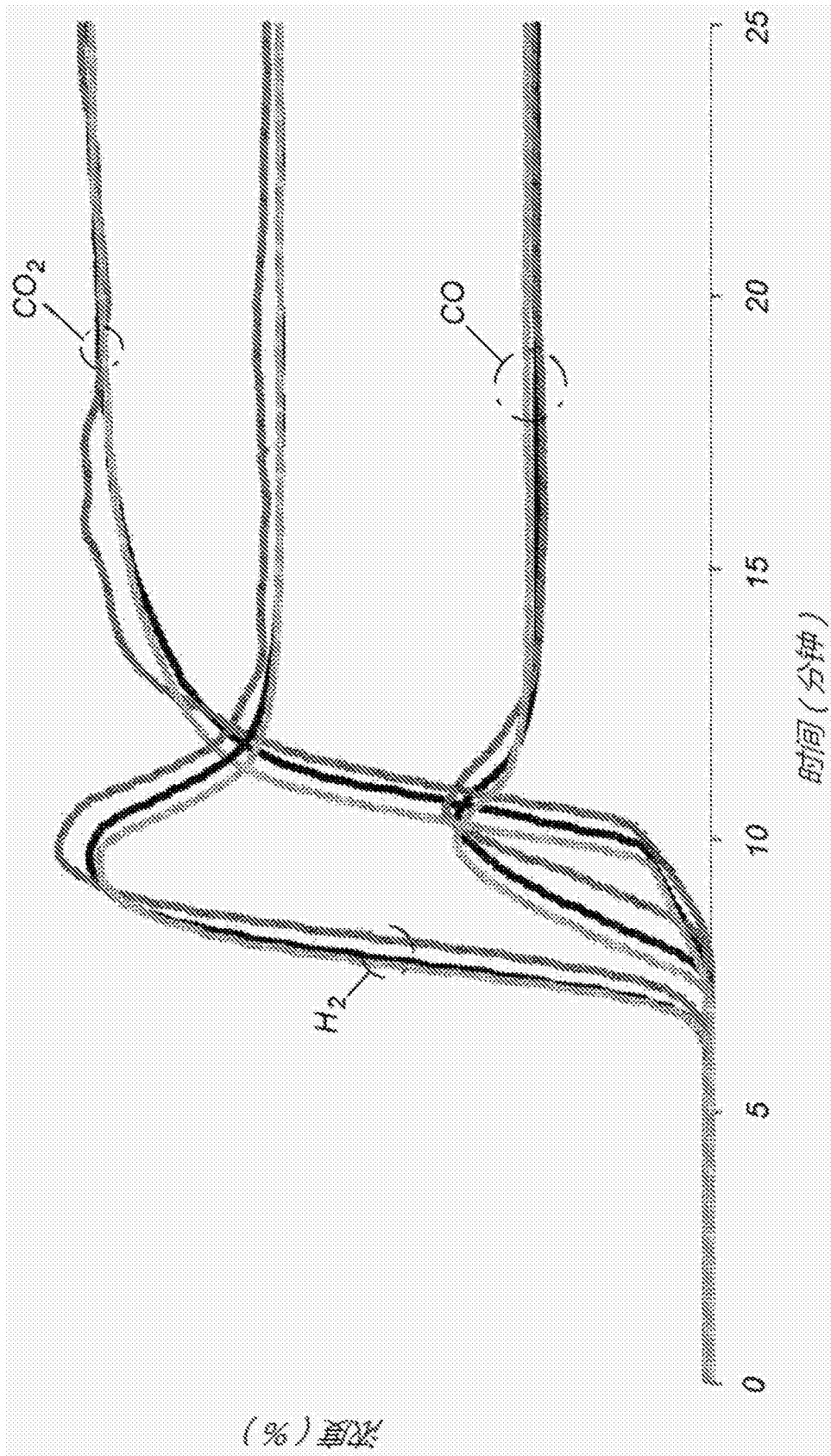


图3

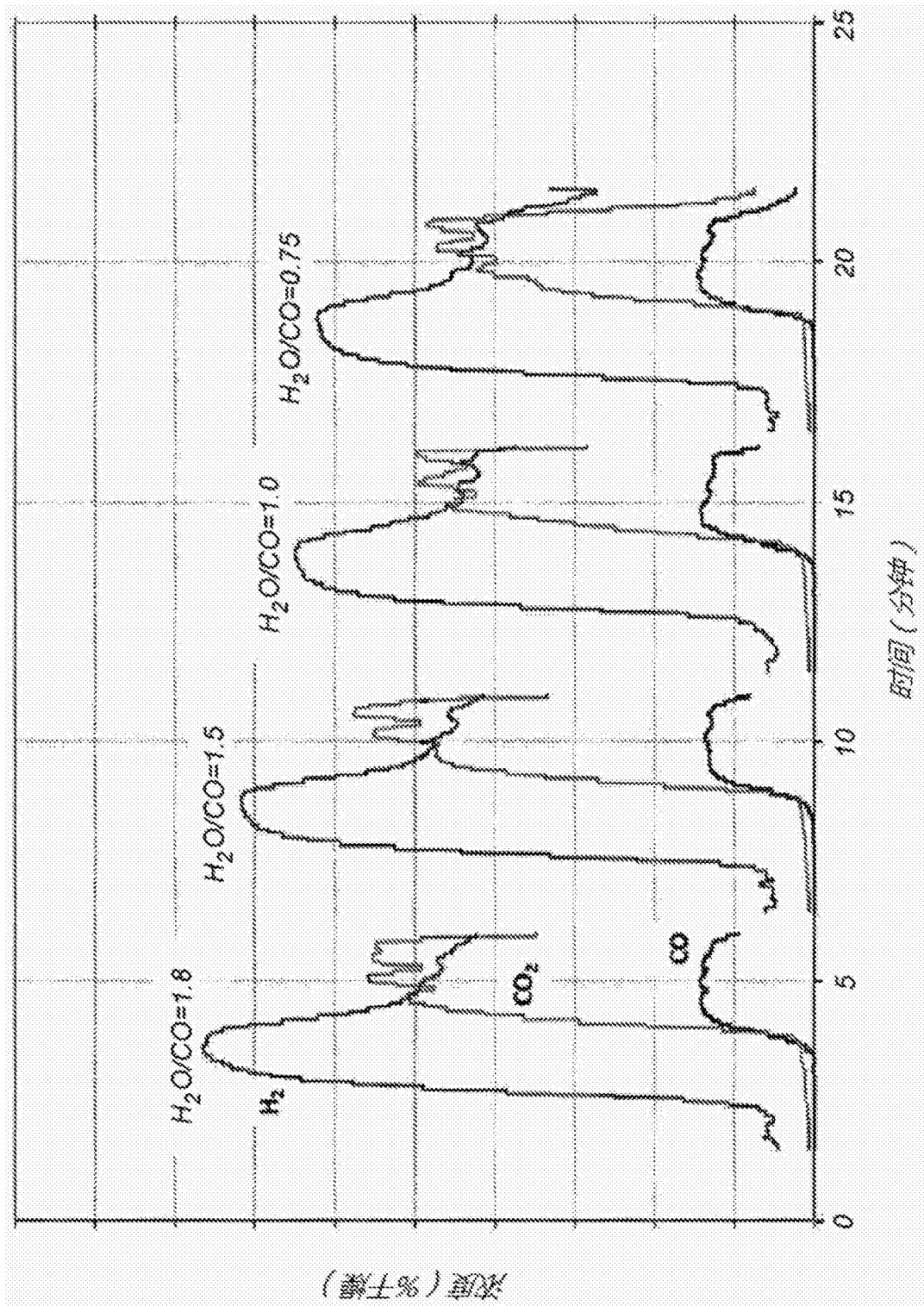


图4

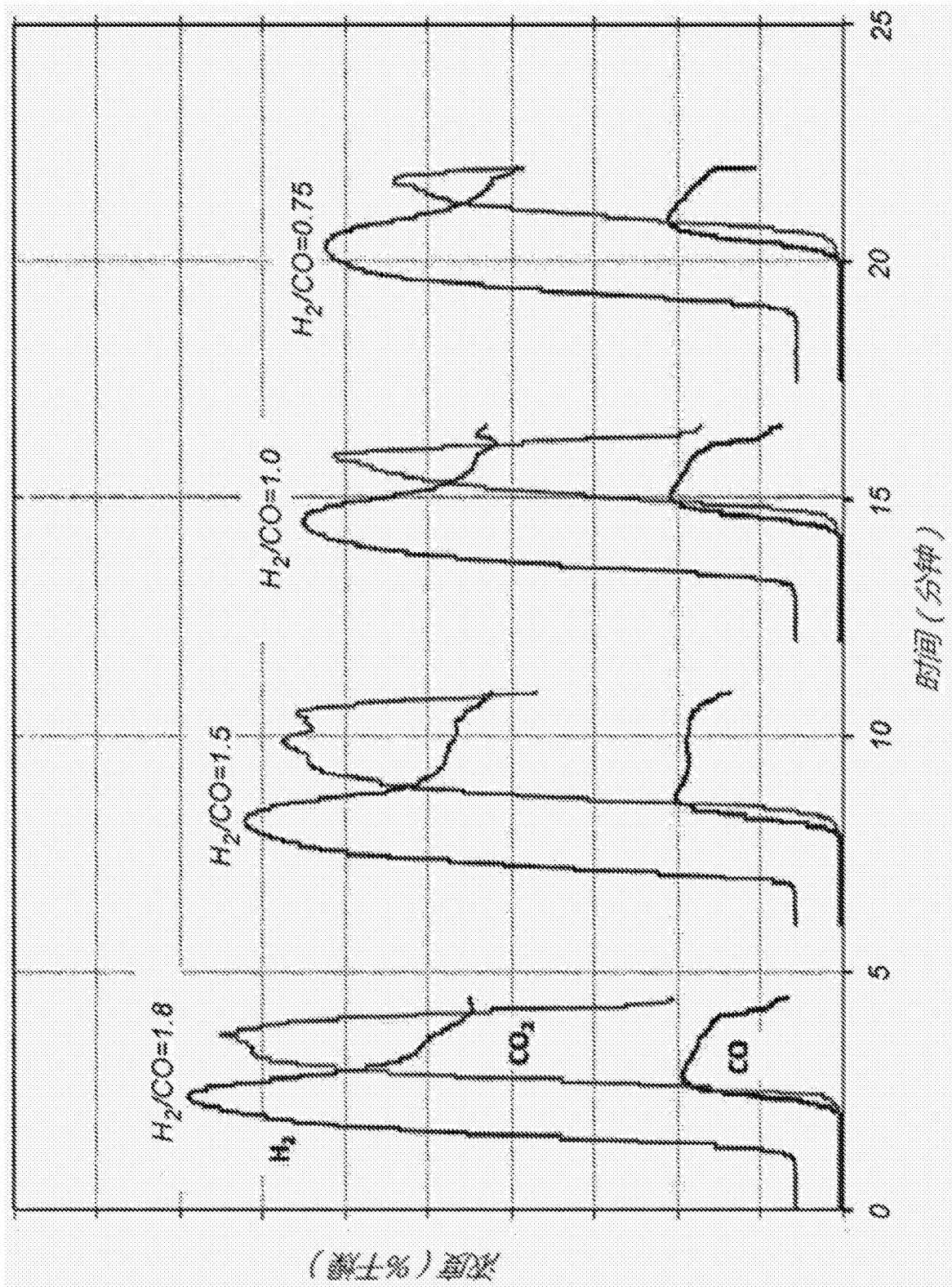


图5

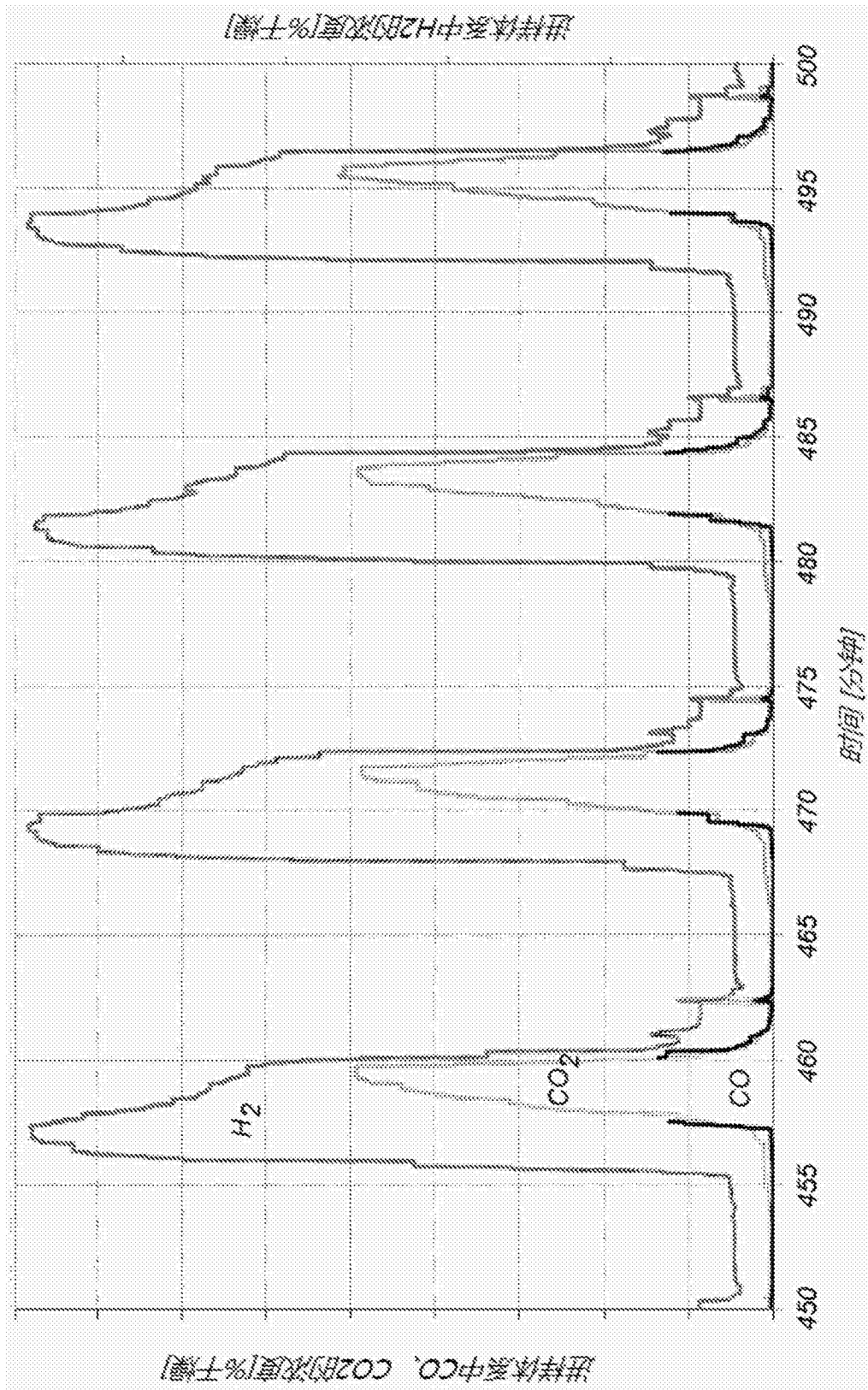


图6