

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102159687 A

(43) 申请公布日 2011. 08. 17

(21) 申请号 200980137374. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 09. 18

C10L 3/08 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C10J 3/00 (2006. 01)

61/098, 469 2008. 09. 19 US

C10K 3/04 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 03. 18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/057542 2009. 09. 18

(87) PCT申请的公布数据

W02010/033846 EN 2010. 03. 25

(71) 申请人 格雷特波因特能源公司

地址 美国麻萨诸塞州

(72) 发明人 E·J·希波 V·S·雷林

E·T·罗宾逊 P·K·拉曼

J·史密斯 C·米姆斯

N·C·纳哈斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 徐晶 李炳爱

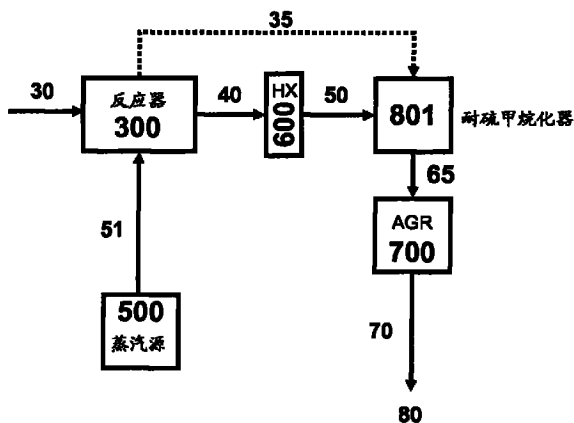
权利要求书 2 页 说明书 23 页 附图 2 页

(54) 发明名称

使用炭甲烷化催化剂的气化方法

(57) 摘要

本发明提供用于由包含一氧化碳和氢气的气体混合物产生富甲烷气体的方法,所述气体混合物诸如为通过使负载碱金属催化剂的碳质原料气化产生的气流;以及可用于这类方法的炭甲烷化催化剂。



1. 制备富甲烷气体的方法,其包括以下步骤:

(a) 将包含氢气和一氧化碳的气态混合物引入含有碳-碱金属甲烷化催化剂的反应区中,

(b) 在合适温度和压力下在所述碳-碱金属甲烷化催化剂存在下使所述反应区中的至少一部分所述氢气与至少一部分所述一氧化碳反应,以制备富甲烷气态混合物,和

(c) 从所述反应区中回收富甲烷气体,

其特征在于所述碳-碱金属甲烷化催化剂包含含有碳含量和灰分含量的碳焦,所述碳含量为约 25% - 约 75% (重量,按干物质计),所述碳焦还包含:

(i) 约 65% - 约 98% 的总元素氧化物含量 (基于灰分含量的重量计算,按干物质计),

(ii) 约 0.1- 约 0.6 的碱金属与碳的摩尔比 (AIM/C),

(iii) 约 10- 约 400m²/g 的 BET 表面积,

(iv) 约 25 μ m- 约 2500 μ m 的平均粒度,和

(v) 约 0.2- 约 1.75g/cc 的平均粒子密度。

2. 权利要求 1 的方法,其特征在于所述碳焦为由碳质物质在蒸汽和碱金属气化催化剂存在下的气化产生的固体副产物。

3. 权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于所述碱金属为钾。

4. 权利要求 1-3 中任一项的方法,其特征在于步骤 (a) 中的气态混合物为由碳质物质在气化反应器中在蒸汽和碱金属气化催化剂存在下的气化得到的气态产物流。

5. 制备富甲烷气态产物的方法,其特征在于所述方法包括以下步骤:

(a) 在气化反应器中在蒸汽和碱金属气化催化剂存在下使碳质物质气化以制备气态产物流和含碱金属的固体炭产物;

(b) 从所述气化反应器中取出所述含碱金属的固体炭产物;

(c) 将包含氢气和一氧化碳的气态混合物引入含有至少一部分所述含碱金属的固体炭产物作为甲烷化催化剂的反应区中,

(d) 在合适温度和压力下在含碱金属的固体炭产物存在下使所述反应区中的至少一部分所述氢气与至少一部分所述一氧化碳反应,以制备富甲烷气态产物,和

(e) 从所述反应区中回收富甲烷气态产物。

6. 权利要求 5 的方法,其特征在于所述含碱金属的炭产物包含碳含量和灰分含量,所述碳含量为约 25% - 约 75% (重量,按干物质计),所述含碱金属的炭产物还包含:

(i) 约 65% - 约 98% 的总元素氧化物含量 (基于灰分含量的重量计算,按干物质计),

(ii) 约 0.1- 约 0.6 的碱金属与碳的摩尔比,

(iii) 约 10- 约 400m²/g 的 BET 表面积,

(iv) 约 25 μ m- 约 2500 μ m 的平均粒度,和

(v) 约 0.2- 约 1.75g/cc 的平均粒子密度。

7. 权利要求 5 或 6 的方法,其特征在于步骤 (c) 中的气态混合物为来自步骤 (a) 的气态产物流。

8. 权利要求 5-7 中任一项的方法,其特征在于所述气态产物流包含甲烷、一氧化碳、二氧化碳和氢气。

9. 权利要求 5-8 中任一项的方法,其特征在于所述气态产物流包含基于第二气流中甲

烷、二氧化碳、一氧化碳和氢气的摩尔数计算至少约 20% 摩尔的甲烷。

10. 权利要求 5-9 中任一项的方法,其特征在于所述气态产物流包含基于第二气流中甲烷、二氧化碳、一氧化碳和氢气的摩尔数计算至少约 50% 摩尔的甲烷加二氧化碳。

使用炭甲烷化催化剂的气化方法

发明领域

[0001] 本发明涉及用于使包含氢气和一氧化碳的气态混合物甲烷化以制备富甲烷产物流的方法和催化剂。

[0002] 发明背景

[0003] 由于诸如较高能源价格和环境考虑的许多因素,由诸如石油焦炭和煤炭的较低燃料值的碳质原料制备增值气态产物重新受到了重视。通常,这类碳质物质可通过在高温高压下使物质气化而转化成多种气体,诸如包含一氧化碳、氢气和甲烷的气体混合物。

[0004] 本领域中通常已知由煤炭和其它碳源来制备包含一氧化碳和氢气的气体混合物。这类气化通常在较高温度和压力下发生,例如在 US4251227、US4252736 和 US6114400 中所公开。

[0005] 使这类物质气化以有利地制备甲烷通常是在稍微更中度的温度和压力下发生的催化方法,如例如以下专利中所公开:US3828474、US3998607、US4057512、US4092125、US4094650、US4204843、US4468231、US4500323、US4541841、US4551155、US4558027、US4606105、US4617027、US4609456、US5017282、US5055181、US6187465、US6790430、US6894183、US6955695、US2003/0167961A1、US2006/0265953A1、US2007/000177A1、US2007/083072A1、US2007/0277437A1、US2009/0048476A1、US2009/0090056A 1、US2009/0090055A1、US2009/0165383A1、US2009/0166588A1、US2009/0165379A1、US2009/0170968A1、US2009/0165380A1、US2009/0165381A1、US2009/0165361A1、US2009/0165382A1、US2009/0169449A1、US2009/0169448A1、US2009/0165376A1、US2009/0165384A1、US2009/0217584A1、US2009/0217585A1、US2009/0217590A1、US2009/0217586A1、US2009/0217588A1、US2009/0217589A1、US2009/0217575A1、US2009/0217587A1 和 GB1599932。即使在有利于甲烷制备的方法中,还是生成了相当大量的一氧化碳和氢气。

[0006] 在两种类型的气化中,从由气化器生成的粗制气体中除去细微的未反应的碳质物质,以多重处理冷却并洗涤气体以除去包括二氧化碳和硫化氢的不合需要的污染物和其它副产物。

[0007] 一氧化碳和氢气制备甲烷的反应已经在诸如各种铁、镍或钴化合物的催化剂存在下进行。虽然这些甲烷化催化剂相当有效,但是这类物质对硫化合物高度敏感且迅速中毒。为了避免中毒并继续使用这些催化剂,必须处理进料到甲烷化反应器的气体以除去含硫的有机成分和无机成分,这通常通过首先用诸如甲醇的溶剂洗涤气流以消除大部分硫化氢和硫醇,随后通过在被还原的氧化锌或类似吸附剂上吸附以除去最后痕量的这些杂质来处理。这些催化剂还需要周期性再生。这些原料气体纯化和催化剂再生步骤费用大且耗时多。

[0008] 诸如在 US3958957 中所公开的基于碳-碱金属的甲烷化催化剂的开发提供了比铁、镍和钴催化剂更加耐用(robust)的催化剂。这些碳-碱金属催化剂耐高温烧结和催化剂降解并且耐硫化物引起的中毒。然而,这些碳-碱金属催化剂需要牺牲碳料以及碱金属

化合物,否则碳料和碱金属化合物可以用作各种气化方法中的负载催化剂的碳质原料。

[0009] 因此,仍然需要用于由包含一氧化碳和氢气的气体混合物制备富甲烷气体的改进方法和用于这类方法的供选的甲烷化催化剂。

[0010] 发明概述

[0011] 一方面,本发明提供用于制备富甲烷气体的方法,其包括以下步骤:

[0012] (a) 将包含氢气和一氧化碳的气态混合物引入含有碳-碱金属甲烷化催化剂的反应区中,

[0013] (b) 在合适温度和压力下在所述碳-碱金属甲烷化催化剂存在下使所述反应区中存在的至少一部分所述氢气与至少一部分所述一氧化碳反应,以制备富甲烷气态混合物,和

[0014] (c) 从所述反应区中回收富甲烷气体,

[0015] 其特征在于所述碳-碱金属甲烷化催化剂包含含有碳含量和灰分含量的碳焦,所述碳含量为约 25% - 约 75% (重量,按干物质计),所述碳焦还包含:

[0016] (i) 约 65% - 约 98% 的总元素氧化物含量 (基于灰分含量的重量计算,按干物质计),

[0017] (ii) 约 0.1 - 约 0.6 的碱金属与碳的摩尔比 (AIM/C),

[0018] (iii) 约 10 - 约 400 m²/g 的 BET 表面积,

[0019] (iv) 约 25 μ m - 约 2500 μ m 的平均粒度,和

[0020] (v) 约 0.2 - 约 1.75 g/cc 的平均粒子密度。

[0021] 第二方面,步骤 (a) 中提供的气态混合物通过在气化反应器中使碳质物质气化得到。

[0022] 第三方面,本发明提供用于制备富甲烷气态产物的方法,其包括以下步骤:

[0023] (a) 在气化反应器中在蒸汽和碱金属气化催化剂存在下使碳质物质气化以制备气态产物流和含碱金属的固体炭产物;

[0024] (b) 从所述气化反应器中取出所述含碱金属的固体炭产物;

[0025] (c) 将包含氢气和一氧化碳的气态混合物引入含有至少一部分所述含碱金属的固体炭产物作为甲烷化催化剂的反应区中,

[0026] (d) 在合适温度和压力下在含碱金属的固体炭产物存在下使所述反应区中的至少一部分所述氢气与至少一部分所述一氧化碳反应,以制备富甲烷气态产物,和

[0027] (e) 从所述反应区中回收富甲烷气态产物。

[0028] 第四方面,所述气态混合物为气态产物流,其包含甲烷、一氧化碳、二氧化碳和氢气。

[0029] 附图简述

[0030] 图 1 为本发明气化方法的一个实施方案的示意图,其结合了氢气和一氧化碳在炭甲烷化催化剂存在下的甲烷化。

[0031] 图 2 为如图 1 中所述的本发明气化方法的一个实施方案的示意图,外加了一个任选的微调甲烷化器。

[0032] 图 3 为代表性综合气化方法的示意图,其结合了利用从催化气化器中得到的炭用作耐硫甲烷化催化剂进行的包含氢气和一氧化碳的气态混合物的甲烷化。还示出了在酸去

除工艺下游的任选的微调甲烷化器。

[0033] 发明详述

[0034] 本发明涉及用于由包含一氧化碳和氢气的气体混合物制备甲烷的方法,在某些实施方案中,其可综合到用于将碳质原料转化成至少包含甲烷的多种气态产物的广泛气化方法中。

[0035] 所述用于制备甲烷的方法包括将包含氢气和一氧化碳的气态混合物提供到含有特定碳-碱金属甲烷化催化剂的反应区中以产生富甲烷气体。所述碳-碱金属甲烷化催化剂包含含碱金属的碳焦,所述含碱金属的碳焦例如可以在催化气化反应期间从负载催化剂的碳质原料的气化中产生并回收,导致生成包含甲烷、一氧化碳和氢气的增值气流以及作为副产物的负载催化剂的炭。通常,在诸如气化方法中,可以处理炭副产物以回收碱金属催化剂,从而在综合气化方法中再次用于制备负载催化剂的碳质原料;然而,已经发现可以将炭副产物有利地用作独立甲烷化反应的耐硫甲烷化催化剂。

[0036] 该耐用的甲烷化催化剂耐高温烧结和催化剂降解,因此特别适用于如下实施方案,其中气态混合物还包含通常将使甲烷化反应中通常使用的不耐硫的甲烷化催化剂中毒的硫(例如,在气化反应中除去酸性气体之前的气流)。炭副产物作为有价值的耐硫甲烷化催化剂回收并再使用使得节约了与购买和/或制造高价耐硫甲烷化催化剂相关的时间和费用,并且确保了气化副产物的进一步使用和再循环。另外,在包含一氧化碳和氢气的气态混合物的甲烷化反应中使用基于炭的甲烷化催化剂有利地消除了对于气态混合物的任何硫去除预处理(例如气态产物的酸性气去除)的需求。所述炭甲烷化催化剂可只用于甲烷化方法中或可用于通过例如碳质原料的催化气化反应的任何方法制备的含有氢气和一氧化碳的气流的一个或多个下游甲烷化中。

[0037] 甲烷化催化剂还可以在综合气化方法中的一个或多个下游甲烷化步骤中利用以由气流产生额外甲烷并制备富甲烷气体。具体地说,本发明提供改进的综合气化方法,其中有利的是不存在一氧化碳或氢气到气化器的再循环。

[0038] 本发明例如可使用对以下共同所有的专利中公开的催化气化技术的任何进展来实施:US2007/0000177A1、US2007/0083072A1、US2007/0277437A1、US2009/0048476A1、US2009/0090056A1、US2009/0090055A1、US2009/0090055A1、US2009/0165383A1、US2009/0166588A1、US2009/0165379A1、US2009/0170968A1、US2009/0165380A1、US2009/0165381A1、US2009/0165361A1、US2009/0165382A1、US2009/0169449A1、US2009/0169448A1、US2009/0165376A1、US2009/0165384A1、US2009/0217582A1、US2009/0220406A1、US2009/0217590A1、US2009/0217586A1、US2009/0217588A1、US2009/0218424A1、US2009/0217589A1、US2009/0217575A1 和 US2009/0217587A1。

[0039] 此外,本发明可结合以下共同所有的美国专利申请中公开的主题实施:第 12/395,330 号和第 12/395,433 号(各申请在 2009 年 2 月 27 日提交);第 12/415,042 号和第 12/415,050 号(各申请在 2009 年 3 月 31 日提交);和第 12/492,467 号、第 12/492,477 号、第 12/492,484 号、第 12/492,489 号和第 12/492,497 号(各申请在 2009 年 6 月 26 日提交)。

[0040] 此外,本发明可使用先前结合的共同所有的美国专利申请中描述的进展实施,各申请在此在同一日期提交:第 ____/____ 号,代理机构案号 FN-0040 USNP1,标

题为 Processes for Gasification of a Carbonaceous Feedstock(用于气化碳质原料的方法);第 ___/____ 号,代理机构案号 FN-0041 US NP1,标题为 Processes for Gasification of a Carbonaceous Feedstock(用于气化碳质原料的方法);和第 ___/____ 号,代理机构案号 FN-0042 US NP1,标题为 Processes for Gasification of a Carbonaceous Feedstock(用于气化碳质原料的方法)。

[0041] 如果没有另外指明,则本文提到的所有出版物、专利申请、专利和其它参考文献出于所有目的都通过引用全文结合到本文中来,正如全面阐述一样。

[0042] 除非另作定义,否则本文所用的所有技术和科学术语都具有与本发明所属领域的技术人员通常理解的含义相同的含义。如果存在冲突,则以本发明说明书(包括定义)为准。

[0043] 除非明确注明,否则商标都是以大写显示。

[0044] 尽管在实施或测试本发明中可使用与本文所述的那些方法和材料类似或等效的方法和材料,但是本文描述了合适的方法和材料。

[0045] 除非另有说明,否则所有百分数、份数、比率等都是以重量计。

[0046] 当数量、浓度或其它值或参数作为范围或一系列上下限值提供时,应当理解具体公开的所有范围都由任一对任何上下限范围形成,而与是否单独公开这些范围无关。在本文中陈述了数值范围的情况下,除非另有说明,否则所述范围旨在包括其端点和所述范围内的所有整数和分数。当限定一个范围时,并不是想要将本发明的范围限制于所述具体值。

[0047] 当使用术语“约”描述范围的值或端点时,应理解本发明包括提到的具体值或端点。

[0048] 本文所用的术语“包含”、“包括”、“具有”或其任何其它变化旨在涵盖非排他性包括。例如,包含一系列要素的工艺、方法、制品或装置未必仅限于这些要素,而是可包括没有明确列出或所述工艺、方法、制品或装置所固有的其它要素。此外,除非明确说明相反情况,否则“或”是指包括性“或”而非排他性“或”。例如,条件 A 或 B 由以下任一条件满足:A 为真(或存在)且 B 为假(或不存在)、A 为假(或不存在)且 B 为真(或存在)及 A 和 B 两者均为真(或存在)。

[0049] 仅是为了方便并给予本发明的一般含义而使用“一(种/个)”描述本文中的各种要素和组分。应理解此描述包括一种/个或至少一种/个,且除非显而易见它是指其它情况,否则单数也包括复数。

[0050] 除非本文中另作定义,否则本文所用的术语“相当大部分(substantialportion)”是指大于约 90%的提及物质、优选大于 95%的提及物质、更优选大于 97%的提及物质。当提到分子(诸如甲烷、二氧化碳、一氧化碳和硫化氢)时,百分比是以摩尔计算,其它都是以重量计算(例如,对于夹带的碳质粉末)。

[0051] 如本文所用的术语“碳质材料”例如可为如本文定义的生物质和非生物质材料。

[0052] 如本文所用的术语“生物质”是指来源于近代(例如,过去的 100 年之内)活生物的碳质物质,包括基于植物的生物质和基于动物的生物质。为了清晰起见,生物质不包括基于化石的碳质物质,诸如煤炭。例如,参见先前结合的 US2009/0217575A1 和 US2009/0217587A1。

[0053] 如本文所用的术语“基于植物的生物质”是指来源于绿色植物、作物、藻类和

树木的物质, 诸如但不限于甜高粱、甘蔗渣、甘蔗、竹子、杂种白杨、杂种柳树、合欢树 (albizia tree)、桉树、苜蓿、三叶草、油棕、柳枝稷、苏丹草、粟、麻风树属和芒草 (例如奇岗 (Miscanthus x giganteus))。生物质还包括来自农业耕种、加工和 / 或降解的废物, 诸如玉米芯和皮、玉米秸、稻草、坚果壳、植物油、芥花油、菜籽油、生物柴油、树皮毡、木屑、锯末和园林废物。

[0054] 如本文所用的术语“基于动物的生物质”是指由动物养殖和 / 或使用产生的废物。例如, 生物质包括但不限于来自家畜养殖和加工的废物, 诸如畜粪、海鸟粪、禽粪、动物脂肪和城市固体废物 (例如垃圾)。

[0055] 如本文所用的术语“非生物质”是指未被本文中定义的术语“生物质”涵盖的那些碳质物质。例如, 非生物质包括但不限于无烟煤、烟煤、次烟煤、褐煤、石油焦炭、沥青烯、液体石油残渣或其混合物。例如, 参见先前结合的 US2009/0166588A1、US2009/0165379A1、US2009/0165380A1、US2009/0165361A1、US2009/0217590A1 和 US2009/0217586A1。

[0056] 如本文使用的术语“石油焦炭 (petroleum coke 和 petcoke)”包括 (i) 石油加工中得到的高沸点馏分的固体热解产物 (重质残渣 - “残留石油焦炭 (residpetcoke)”) ; 和 (ii) 加工沥青砂的固体热解产物 (沥青质砂或油砂 - “沥青砂石油焦炭”)。这类碳化产物例如包括生石油焦炭、煅烧石油焦炭、针状石油焦炭和流化床石油焦炭。

[0057] 残留石油焦炭还可以例如由通过用以提高重质残留原油品质的焦化处理由原油得到, 该石油焦炭含有以焦炭的重量计算通常约 1.0% 重量或更低、更通常约 0.5% 重量或更低的灰分作为少量组分。通常这类灰分较低的焦炭中的灰分包含诸如镍和钒的金属。

[0058] 沥青砂石油焦炭可例如通过用来提高油砂品质的焦化处理由油砂得到。沥青砂石油焦炭含有基于沥青砂石油焦炭的总重量计算通常在约 2% 重量 - 约 12% 重量范围内、更通常在约 4% 重量 - 约 12% 重量范围内的灰分作为少量组分。通常这类灰分较高的焦炭中的灰分包含诸如二氧化硅和 / 或氧化铝的物质。

[0059] 石油焦炭具有通常在约 0.2 - 约 2% 重量范围内的固有低湿含量 (基于石油焦炭总重量计算); 其通常还具有允许常规催化剂浸渗法的极低浸水容量。所得颗粒组合物例如含有与常规干燥操作相比增加下游干燥操作效率的较低平均湿含量。

[0060] 所述石油焦炭可包含基于石油焦炭的总重量计算至少约 70% 重量的碳、至少约 80% 重量的碳或至少约 90% 重量的碳。通常所述石油焦炭包含基于石油焦炭的重量计算小于约 20% 重量的无机化合物。

[0061] 如本文所用的术语“沥青烯”为室温下的芳族碳质固体, 其可例如通过加工原油和原油沥青砂得到。

[0062] 如本文所用的术语“煤炭”是指泥煤、褐煤、次烟煤、烟煤、无烟煤或其混合物。在某些实施方案中, 基于煤炭总重量计算, 煤炭的碳含量小于约 85%、或小于约 80%、或小于约 75%、或小于约 70%、或小于约 65%、或小于约 60%、或小于约 55%、或小于约 50% 重量。在其它实施方案中, 基于煤炭总重量计算, 煤炭的碳含量至多约 85%、或至多约 80%、或至多约 75% 重量。有用的煤炭的实例包括但不限于 Illinois #6、Pittsburgh #8、Beulah (ND)、Utah Blind Canyon 和 Powder River Basin (PRB) 煤炭。无烟煤、烟煤、次烟煤和褐煤可分别含有基于煤炭的总干重计算约 10% 重量、约 5 - 约 7% 重量、约 4 - 约 8% 重量和约 9 - 约 11% 重量的灰分。然而, 如本领域的技术人员所熟知, 任何特定煤炭

来源的灰分含量将取决于煤炭的等级和来源。例如参见“Coal Data :A Reference”, EnergyInformation Administration, Office of Coal, Nuclear, Electric and Alternate Fuels, U. S. Department of Energy (美国能源部能源信息管理局煤炭、核能、电力和可替代燃料办公室), DOE/EIA-0064(93), 1995年2月)。

[0063] 如本领域的技术人员所熟知,由煤炭产生的灰分通常包括飞灰和底灰两种。基于飞灰的总重量计算,来自烟煤的飞灰可包含约 20- 约 60%重量的二氧化硅和约 5- 约 35%重量的氧化铝。基于飞灰的总重量计算,来自次烟煤的飞灰可包含约 40- 约 60%重量的二氧化硅和约 20- 约 30%重量的氧化铝。基于飞灰的总重量计算,来自褐煤的飞灰可包含约 15- 约 45%重量的二氧化硅和约 20- 约 25%重量的氧化铝。例如参见 Meyers 等,“Fly Ash. A Highway Construction Material. (飞灰 - 公路建筑材料)”, Federal Highway Administration(美国联邦公路署), FHWA-IP-76-16 号报告,华盛顿,1976。

[0064] 基于底灰的总重量计算,来自烟煤的底灰可包含约 40- 约 60%重量的二氧化硅和约 20- 约 30%重量的氧化铝。基于底灰的总重量计算,来自次烟煤的底灰可包含约 40- 约 50%重量的二氧化硅和约 15- 约 25%重量的氧化铝。基于底灰的总重量计算,来自褐煤的底灰可包含约 30- 约 80%重量的二氧化硅和约 10- 约 20%重量的氧化铝。例如参见 Moulton, Lyle K. “Bottom Ash and Boiler Slag(底灰和炉渣),” Proceedings of the Third International Ash Utilization Symposium(第三届国际灰渣利用会议文集), U. S. Bureau of Mines(美国矿业局), 信息通告 8640 号, 华盛顿, 1973。

[0065] 术语“单元”是指单元操作。当描述存在多于一个“单元”时,那些单元以并联方式操作。然而,单一“单元”可包括多于一个串联的单元。例如,酸性气体去除单元可包括硫化氢去除单元和后面串联的二氧化碳去除单元。作为另一实例,痕量污染物去除单元可包括用于第一痕量污染物的第一去除单元和后面串联的用于第二痕量污染物的第二去除单元。作为又一实例,甲烷压缩机单元可包括用以压缩甲烷产物流到第一压力的第一甲烷压缩机、后面串联的用以进一步压缩甲烷产物流到第二(较高)压力的第二甲烷压缩机。

[0066] 本文中的物质、方法和实施例仅是说明性的且除非明确说明,否则不是用来加以限制。

[0067] 甲烷化反应

[0068] 本发明的炭甲烷化催化剂可用于使包含氢气和一氧化碳的气态混合物甲烷化以制备富甲烷气体。氢气和一氧化碳的气态混合物可来源于任何包含任何碳质原料(例如无烟煤、烟煤、次烟煤、褐煤、石油焦炭、沥青烯、液体石油残渣(液体残油)、生物质或其混合物)的气化的任何来源。甲烷化反应可在任何合适的反应器中进行,例如单级甲烷化反应器、一系列单级甲烷化反应器或多级反应器。甲烷化反应器包括而限于固定床、移动床或流化床反应器。例如参见 US3958957、US4252771、US3996014 和 US4235044。

[0069] 利用炭催化剂的甲烷化器的操作条件可以类似于先前结合的 US3958957 中所述的

条件。
[0070] 在一个实施方案中,所述甲烷化方法可在单一阶段中进行。将包含氢气和一氧化碳的气态混合物引入含有本发明的炭甲烷化催化剂的反应区中,例如单级甲烷化反应器的反应室中。使至少一部分氢气与至少一部分一氧化碳在合适温度和压力下反应以制备富甲烷气体。还可以进一步处理富甲烷气体,例如酸去除以便除去硫化氢和二氧化碳。气态混

合物可来源于任何合适的基于碳的来源,例如,基于碳的原料诸如煤炭、石油焦炭、其它基于化石燃料的来源和 / 或生物质的气化。

[0071] 在另一实施方案中,本发明的甲烷化方法可在多个阶段进行,例如在多个反应区中进行,允许气体在连续阶段之间冷却以回收甲烷化方法期间释放的放热。这通常包括具有整合到邻近反应容器中和 / 或插入其间的换热器或其它热量回收单元的一系列单独反应器,但在一些情况下可以使用包含两个或更多个甲烷化阶段的反应器和在各阶段之间用于散热的中间冷却器或类似的内部设备,诸如见述于 US3958957 中。所用的反应器可为固定床、移动床或流化床单元。某些固定床反应器可为向下流动类型,其中气体向下移动穿过负载在塔板或类似内部支撑元件上的催化剂粒子,但是也可以使用其它类型的固定床单元。

[0072] 在另一实施方案中,所述甲烷化方法可结合到碳质原料的综合气化反应中,其中将在催化反应器中产生的炭副产物(以及增值气体产物)转移到一个或多个甲烷化反应器中,以使用作甲烷化催化剂。随后将包含一氧化碳和氢气的气态混合物引入含有炭甲烷化催化剂的(一个或多个)甲烷化反应器中以制备富甲烷气体,其中所述气态混合物不是由气化反应制备的气流。

[0073] 在另一实施方案中,所述甲烷化方法作为一个或多个甲烷化步骤结合在碳质原料的综合气化反应中。碳质原料在催化气化器中的气化反应通常制备包含氢气和一氧化碳的气态混合物以及作为副产物的炭。如本文论述的该炭可以完全或部分地作为甲烷化催化剂使用且任何剩余部分可经处理以用于碱金属催化剂回收。气化反应制备包含一氧化碳和氢气的气态混合物,但是所述气态混合物还可包含其它气体组分,例如二氧化碳、甲烷、蒸汽和含硫污染物(例如硫化氢和 COS)。任选地可通过使来自气化器的气态混合物穿过热量回收单元(例如换热器)将其冷却到所要的甲烷化温度,其穿过时与通过输入管线引入并作为蒸汽或热流体由输出管线取出的水或其它冷却流体间接热交换。冷气体通过气体输出管线从热量回收单元中取出,且在进入(一个或多个)甲烷化阶段之前其通常具有从约 250°C、或从约 275°C、或从约 300°C 到约 600°C、或到约 550°C、或到约 500°C 的温度。

[0074] 通常,在碳-碱金属甲烷化催化剂存在下的甲烷化反应可在从约 450°C、或从约 475°C、或从约 500°C 到约 650°C、或到约 625°C、或到约 600°C 范围的温度下且在约 400- 约 750psig 的压力下进行。甲烷化反应是放热性反应,因此可将富甲烷气体在序贯甲烷化阶段之间冷却并在一个或多个序贯甲烷化阶段之后进一步处理。处理包括不限于酸性气体去除以除去二氧化碳、硫化物和其它杂质。

[0075] 所得富甲烷气体例如可以用作具有中间热值 (btu) 含量的燃料或进一步甲烷化以制备较高热值合成天然气。在一个实施方案中,所得产物为如下论述的“管道输送品质天然气 (pipeline quality natural gas)”。

[0076] 从(一个或多个)甲烷化反应器中取出的气体在物质上具有比离开催化气化器或任何任选的热交换单元的气态混合物高的甲烷含量(并因此富甲烷)。可将该富甲烷气体冷却以使蒸汽冷凝并通过常规方式处理以使用常规方法除去酸组分(例如二氧化碳和硫化氢)。所得产物气体通常将具有超过约 800btu/scf 的热值,因此可在不经进一步处理的情况下用作燃料。然而,如果需要,则可使纯化气体在较低温度下进一步甲烷化以制备具有类似于天然气的热值含量的产物气体。

[0077] 炭甲烷化催化剂

[0078] 虽然下文描述了通用气化方法,但是应当理解的是其它气化程序可以与本发明的炭甲烷化催化剂组合使用。

[0079] 本发明的甲烷化催化剂包含炭和适量的碱金属。如本文所用的炭泛指固体碳焦(carbon char)。在一些实施方案中,炭是指由碳源在蒸汽和碱金属气化催化剂存在下催化气化产生的固体残渣产物。因此,在一些实施方案中,炭甲烷化催化剂由负载碱金属催化剂的碳质原料的气化产生。

[0080] 可使用任何类型的碳源(例如碳质原料)来产生本发明的炭甲烷化催化剂。例如,在一些实施方案中,所述碳源可为煤炭、石油焦炭、沥青烯、液体残油、生物质或其组合。所得炭的粒度可以随碳源在较宽的范围内变化。在一些实施方案中,炭的平均粒度为约 25 μm -约 2500 μm 。在其它实施方案中,炭的平均粒度为约 25 μm -约 1500 μm 。在更进一步的实施方案中,炭的平均粒度为约 25 μm -约 1000 μm 。在更进一步的实施方案中,炭的平均粒度为约 25 μm -约 500 μm 。

[0081] 炭甲烷化催化剂的平均粒子密度也可以随碳源在较宽的范围内变化。在一些实施方案中,炭的粒子密度(以 g/cc 为单位)为约 0.2-约 1.75。对于包括低密度碳源(例如生物质)的某些实施方案来说,粒子密度通常为从约 0.2、或从约 0.5 到约 1.65、或到约 1.25。在包括具有更大密度的碳源(例如煤炭、石油焦炭)的其它实施方案中,粒子密度为约 0.75-约 1.75。在更进一步的实施方案中,粒子密度为从约 0.75、或从约 0.8 到约 1.65、或到约 1.25。在更进一步的实施方案中,粒子密度为从约 1.25、或从约 1.35 到约 1.75、或到约 1.65。

[0082] 考虑到这些平均粒度范围和粒子密度范围,炭甲烷化催化剂的 BET 表面积(以 m^2/g 为单位)为约 10 到约 400、或到约 350、或到约 200、或到约 100。在某些实施方案中,BET 表面积为约 25 到约 400、或到约 350、或到约 200、或到约 100。在其它实施方案中,BET 表面积为从约 100、或从约 200 到约 400、或到约 350。

[0083] 炭的碳含量(重量%,按干物质计)也可以在较宽的范围内变化。如关于炭甲烷化催化剂所用,碳含量是指有机碳,包括作为有机物含量的一部分的其它分子(诸如某些有机硫和有机氮物质)。在一些实施方案中,炭催化剂包含适量的灰分,关于炭催化剂,灰分是指除了“碳含量”中的有机碳以外的任何物质。因此,灰分包括元素氧化物、无机碳酸盐、无机碳酸氢盐、金属等。因此,碳含量与所有灰分一起构成 100%的炭甲烷化催化剂的干基重量。在一些实施方案中,炭催化剂包含约 25%到约 85%、或到约 75%、或到约 60%、或到约 50%的碳含量。

[0084] 如先前段落中所指出,所述炭甲烷化催化剂可包含灰分,所述灰分包括适量的元素氧化物。在一些实施方案中,炭催化剂包含具有从约 65%、或从约 70%到约 98%、或到约 90%的总元素氧化物含量(灰分含量的%重量,按干物质计)的灰分。

[0085] 根据初始碳源,炭催化剂中碱金属的量可以在较宽的范围内变化,且可以方便地表示为与碳含量的摩尔比(碱金属/碳含量,或“AIM/C”)。在一些实施方案中,所述摩尔比为从约 0.1、或从约 0.2 到约 0.6、或到约 0.4。

[0086] 在一个实施方案中,碳源包含煤炭,其中得自煤炭的炭具有从约 25%、或从约 35%到约 75%、或到约 60%的碳含量(%重量,按干物质计);从约 65%、或从约 70%到约

98%、或到约 90% 的总元素氧化物含量（%重量灰分含量，按干物质计）；从约 0.1、或从约 0.2 到约 0.6、或到约 0.4 的碱金属含量（摩尔比 AIM/C）；从约 100、或从约 200 到约 400、或到约 350 的 BET 表面积 (m^2/g)；从约 $25\ \mu\text{m}$ 到约 $2500\ \mu\text{m}$ 、或到约 $1500\ \mu\text{m}$ 的平均粒度；和从约 0.75、或从约 0.8 到约 1.25、或到约 1.20 的粒子密度 (g/cc)。

[0087] 在一个实施方案中，碳源包含石油焦炭，其中得自石油焦炭的炭具有从约 25% 到约 60%、或到约 50% 的碳含量（%重量，按干物质计）；从约 65%、或从约 70% 到约 98%、或到约 90% 的总元素氧化物含量（%重量灰分含量，按干物质计）；从约 0.1、或从约 0.2 到约 0.6、或到约 0.4 的碱金属含量（摩尔比 AIM/C）；从约 10、或从约 25 到约 100 的 BET 表面积 (m^2/g)；从约 $25\ \mu\text{m}$ 到约 $1000\ \mu\text{m}$ 、或到约 $500\ \mu\text{m}$ 的平均粒度；和从约 1.25、或从约 1.35 到约 1.75、或到约 1.65 的粒子密度 (g/cc)。

[0088] 在一个实施方案中，碳源包含生物质，其中得自生物质的炭具有从约 25% 到约 75%、或到约 60% 的碳含量（%重量，按干物质计）；从约 65%、或从约 70% 到约 98%、或到约 90% 的总元素氧化物含量（%重量灰分含量，按干物质计）；从约 0.1、或从约 0.2 到约 0.6、或到约 0.4 的碱金属含量（摩尔比 AIM/C）；从约 10、或从约 25 到约 400、或到约 350 的 BET 表面积 (m^2/g)；从约 $25\ \mu\text{m}$ 到约 $2500\ \mu\text{m}$ 、或到约 $1500\ \mu\text{m}$ 的平均粒度；和从约 0.2、或从约 0.5 到约 1.65、或到约 1.25 的粒子密度 (g/cc)。

[0089] 在一个实施方案中，炭甲烷化催化剂通过在蒸汽和碱金属气化催化剂存在下使碳质物质气化产生。在另一实施方案中，炭甲烷化催化剂为由在蒸汽和碱金属气化催化剂存在下使碳质物质气化产生的固体副产物。在更进一步的实施方案中，炭甲烷化催化剂是由包括无烟煤、烟煤、次烟煤、褐煤、石油焦炭、沥青烯、液体石油残渣（液体残油）、生物质或其混合物的碳质物质的气化产生。

[0090] 用于制备适合作为甲烷化催化剂的炭的典型催化气化方法在许多先前结合的参考文献中公开。在这类方法中，通常将催化的碳质原料进料到气化器中，并在蒸汽存在下在高温和高压下气化，产生产物气体（诸如甲烷）和残留炭。气化方法的具体实施方案在下文中详细描述。

[0091] 在一个实施方案中，炭是在结合到综合气化方法的甲烷化步骤中利用以便由包含一氧化碳和氢气的一种或多种气流制备富甲烷气体。在下文中提供关于气化、炭制备和综合方法的更多细节。

[0092] 制备用于气化的催化的碳质原料

[0093] (a) 碳质物质加工

[0094] 根据本领域中已知的任何方法，诸如生物质和非生物质的碳质物质可通过单独或一起粉碎和 / 或研磨（诸如冲击粉碎和湿式或干式研磨）以生成一种或多种碳质颗粒来制备。根据用于粉碎和 / 或研磨碳质物质源的方法，可将所得碳质颗粒定尺寸（即，根据尺寸分离）以提供已加工原料作为碳质原料或用于催化剂装载工艺从而形成催化的碳质原料。

[0095] 可使用本领域技术人员已知的任何方法将颗粒定尺寸。例如，可通过筛分或使颗粒穿过筛子或多个筛子进行定尺寸。筛分设备可包括格筛、棒筛和金属网筛。筛子可为用以摇动或振动筛子的静态或混合机构。或者，可使用分类来分离碳质颗粒。分类设备可包括矿石分选器、旋风分离器、水力旋流器、耙式分级器、旋转滚筒筛或流态化分级器。也可在研磨和 / 或粉碎之前将碳质物质定尺寸或分类。

[0096] 碳质颗粒可作为平均粒度为约 25 微米、或约 45 微米、至多约 2500 微米、或至多约 500 微米的颗粒粉末供应。本领域技术人员可容易地确定碳质颗粒的适当粒度。例如,当使用流化床催化气化器时,所述碳质颗粒可具有能够在流化床催化气化器中所用的气体速度下使碳质物质初步流态化的平均粒度。

[0097] 另外,例如由于特细粒度,某些碳质物质(例如玉米秸和柳枝稷和诸如锯末的工业废物)可能不能经受粉碎或研磨操作或者可能不适合在催化气化器中使用。所述物质可形成具有适合粉碎或在例如流化床催化气化器中直接使用的尺寸的粒料或团块。通常,粒料可通过压实一种或多种碳质物质制备,例如参见先前结合的 US2009/0218424A1。在其它实施例中,生物质材料和煤炭可形成如 US4249471、US4152119 和 US4225457 中所述的团块。在下文论述中,所述粒料或团块可与先前的碳质颗粒互换使用。

[0098] 根据碳质物质源的品质可能需要其它原料加工步骤。生物质可含有高湿含量,诸如绿色植物和禾草,且可需要在粉碎之前进行干燥。城市废物和垃圾也可含有高湿含量,其例如可通过使用压磨机或辊压机降低(例如 US4436028)。同样,诸如高湿度煤炭的非生物物质可能需要在粉碎之前进行干燥。一些炼焦煤可能需要部分氧化以简化催化气化器操作。可预处理诸如无烟煤或石油焦炭的离子交换位点不足的非生物物质原料以生成另外的离子交换位点以利于催化剂装载和/或结合。所述预处理可通过本领域中已知的任何方法实现,这产生了离子交换能力位点和/或增加了原料孔隙度(例如参见,先前结合的 US4468231 和 GB1599932)。可使用本领域已知的任何氧化剂实现氧化预处理。

[0099] 可根据非生物物质和生物质源的技术因素、加工经济性、利用率和可得性选择碳质颗粒中碳质物质的比率。碳质物质源的利用率和可得性可影响原料的价格,由此影响催化气化工艺的总生产成本。例如,可根据加工条件以约 5 : 95、约 10 : 90、约 15 : 85、约 20 : 80、约 25 : 75、约 30 : 70、约 35 : 65、约 40 : 60、约 45 : 55、约 50 : 50、约 55 : 45、约 60 : 40、约 65 : 35、约 70 : 20、约 75 : 25、约 80 : 20、约 85 : 15、约 90 : 10 或约 95 : 5(基于湿重或干重计算)共混生物物质和非生物物质材料。

[0100] 显著地可使用碳质物质源以及碳质颗粒的单个组分(例如生物物质颗粒和非生物物质颗粒)的比率控制碳质颗粒的其它物质特性。诸如煤炭的非生物物质材料和诸如稻壳的某些生物物质材料通常包括相当大量的无机物质(包括钙、氧化铝和二氧化硅),它们在催化气化器中形成无机氧化物(即,灰分)。在高于约 500°C - 约 600°C 的温度下,可使钾和其它碱金属与灰分中的氧化铝和二氧化硅反应以形成不溶性碱金属铝硅酸盐。在此形式中,碱金属基本不溶于水且没有催化剂活性。为了防止残渣在催化气化器中堆积,可定期取出包含灰分、未反应的碳质物质和各种碱金属化合物(可溶于水的化合物和不可溶于水的化合物两种)的炭固体排出物。

[0101] 在制备碳质颗粒的过程中,可根据例如各种碳质物质的比率和各种碳质物质中的起始灰分,选择各种碳质物质的灰分含量例如为约 20% 重量或更低、或约 15% 重量或更低、或约 10% 重量或更低、或约 5% 重量或更低。在其它实施方案中,所得碳质颗粒可包含基于碳质颗粒的重量计算约 5% 重量、或约 10% 重量到约 20% 重量、或到约 15% 重量的灰分含量。在其它实施方案中,碳质颗粒的灰分含量可包含基于灰分的重量计算小于约 20% 重量、或小于约 15% 重量、或小于约 10% 重量、或小于约 8% 重量、或小于约 6% 重量的氧化铝。在某些实施方案中,碳质颗粒可包含基于所加工原料的重量计算小于约 20% 重量的灰

分含量,其中碳质颗粒的灰分含量包含基于灰分的重量计算小于约 20%重量的氧化铝、或小于约 15%重量的氧化铝。

[0102] 碳质颗粒中的所述较低氧化铝值允许最终降低碱金属催化剂在工艺的催化气化部分中的损失。如上文所指出,可使氧化铝与碱金属源反应以生成例如包含碱金属铝酸盐或硅铝酸盐的不溶性炭。所述不溶性炭可导致催化剂回收率降低(即,催化剂损失增加),因此在整个气化工艺中需要补充催化剂的额外费用。

[0103] 另外,所得碳质颗粒可具有显著较高的碳百分含量,因此较高的 btu/lb 值和甲烷产物/单位重量的碳质颗粒。在某些实施方案中,所得碳质颗粒可具有基于非生物物质和生物物质的组合重量计算约 75%重量、或约 80%重量、或约 85%重量、或约 90%重量、至多约 95%重量的碳含量。

[0104] 在一个实例中,将非生物物质和/或生物物质湿磨并定尺寸(例如到约 25-约 2500 μm 的粒度分布),随后排出其游离水(即,脱水)到湿饼稠度。本领域技术人员已知用于湿磨、定尺寸和脱水的方法的实例;例如,参见先前结合的 US2009/0048476A1。通过根据本发明的一个实施方案湿磨形成的非生物物质和/或生物物质颗粒的滤饼的湿含量可为约 40%-约 60%、或约 40%-约 55%、或低于 50%。本领域普通技术人员应了解脱水湿磨的碳质物质的湿含量取决于特定碳质物质类型、粒度分布和所用的特定脱水设备。如本文所述,可将所述滤饼热处理以生成通到催化剂装载单元操作中的一种或多种湿度降低的碳质颗粒。

[0105] 如上所述,所述一种或多种碳质颗粒可各自具有独特的组成。例如,可使用两种碳质颗粒,其中第一碳质颗粒包含一种或多种生物物质材料,第二碳质颗粒包含一种或多种非生物物质材料。或者,可使用包含一种或多种碳质物质的单一碳质颗粒。

[0106] (b) 催化剂装载

[0107] 将所述一种或多种碳质颗粒进一步加工以结合通常包含至少一种碱金属的源的至少一种气化催化剂从而产生催化的碳质原料(30)(图 1-3)。

[0108] 可将为催化剂装载而提供的碳质颗粒处理以形成通到催化气化器(300)的催化的碳质原料(30),或分成一种或多种加工物流,其中至少一种加工物流与气化催化剂结合以形成至少一种催化剂处理的原料物流。例如可处理剩余的加工物流以使其与第二组分结合。另外,可再次处理催化剂处理的原料物流以使其与第二组分结合。第二组分例如可为第二气化催化剂、辅助催化剂或其它添加剂。

[0109] 在一个实例中,可将主要气化催化剂提供到单一碳质颗粒(例如钾和/或钠源),接着进行单独处理以提供一种或多种辅助催化剂和添加剂(例如钙源)到相同的单一碳质颗粒,从而产生催化的碳质原料(30)。例如参见先前结合的 US2009/0217590A1 和 US2009/0217586A1。气化催化剂和第二组分还可以作为单一处理中的混合物提供到单一碳质颗粒,从而产生催化的碳质原料(30)。

[0110] 当为催化剂装载而提供一种或多种碳质颗粒时,使至少一种碳质颗粒与气化催化剂结合以形成至少一种催化剂处理的原料物流。此外,可如上详述将任何碳质颗粒分成用于使其与第二或其它组分结合的一种或多种加工物流。可以任何组合共混所得物流以提供催化的碳质原料(30),条件是使用至少一种催化剂处理的原料物流以形成催化的原料物流。

[0111] 在一个实施方案中,至少一种碳质颗粒与气化催化剂和任选的第二组分结合。在

另一实施方案中,各碳质颗粒与气化催化剂和任意的第二组分结合。

[0112] 可使用本领域技术人员已知的任何方法使一种或多种气化催化剂与任何碳质颗粒和 / 或加工物流结合。所述方法包括但不限于与固体催化剂源混合并将催化剂浸渗到所加工的碳质物质上。可使用本领域技术人员已知的数种浸渗方法以结合气化催化剂。这些方法包括但不限于初步湿式浸渗、蒸发浸渗、真空浸渗、浸泡浸渗、离子交换和这些方法的组合。

[0113] 在一个实施方案中,可通过在装载槽中用碱金属气化催化剂的溶液(例如,水溶液)浆化而将所述催化剂浸渗到碳质颗粒和 / 或加工物流中一种或多种中。当用催化剂和 / 或辅助催化剂的溶液浆化时,可将所得浆液脱水以提供催化剂处理的原料物流,其通常又为湿饼。催化剂溶液可由本发明方法中的任何催化剂源制备,包括新鲜或补充催化剂和再循环催化剂或催化剂溶液。使浆液脱水以提供催化剂处理的原料物流的湿饼的方法包括过滤(重力或真空)、离心和液压。

[0114] 适于组合煤炭颗粒和 / 或包含煤炭的加工物流与气化催化剂以提供催化剂处理的原料物流的一种特定方法是通过如先前结合的 US2009/0048476A1 中所述的离子交换进行。如该结合的参考文献中所论述,通过离子交换机构装载催化剂可最大程度地基于针对煤炭具体研究的吸附等温线。所述装载提供作为湿饼的催化剂处理的原料物流。可控制离子交换颗粒湿饼(包括内部的孔)上存留的其它催化剂以使得可以受控方式得到总催化剂目标值。所装载的催化剂和脱水的湿饼例如可含有约 50% 重量的湿分。如相关领域的普通技术人员根据原料煤炭的特性可容易地确定,催化剂的总装载量可通过控制溶液中催化剂组分的浓度以及接触时间、温度和方法来控制。

[0115] 在另一实例中,可用气化催化剂处理碳质颗粒和 / 或加工物流中的一种,可用第二组分处理第二加工物流(参见先前结合的 US2007/0000177A1)。

[0116] 先前产生的碳质颗粒、加工物流和 / 或催化剂处理的原料物流可以任何组合共混以提供催化的碳质原料,条件是至少一种催化剂处理的原料物流用于形成催化的碳质原料(30)。最终将催化的碳质原料(30)通到催化气化器(300)上。

[0117] 通常,各催化剂装载单元包括至少一个装载槽,所述装载槽用以使碳质颗粒和 / 或加工物流中一种或多种与包含至少一种气化催化剂的溶液接触以形成一种或多种催化剂处理的原料物流。或者,催化组分可作为固体颗粒共混到一种或多种碳质颗粒和 / 或加工物流中以形成一种或多种催化剂处理的原料物流。

[0118] 通常,气化催化剂在催化的碳质原料中的存在量足以使颗粒组合中碱金属原子与碳原子的比率在约 0.01、或约 0.02、或约 0.03、或约 0.04 到约 0.10、或约 0.08、或约 0.07、或约 0.06 范围。

[0119] 用某些原料,还可以在催化的碳质原料内提供碱金属组分以达到比催化的碳质原料中碳质物质的组合灰分含量大约 3- 约 10 倍的碱金属含量(基于质量计算)。

[0120] 合适的碱金属为锂、钠、钾、铷、铯和其混合物。特别有用的是钾源。合适的碱金属化合物包括碱金属碳酸盐、碳酸氢盐、甲酸盐、草酸盐、酰胺、氢氧化物、乙酸盐或类似化合物。例如,催化剂可包括以下各物中的一种或多种:碳酸钠、碳酸钾、碳酸铷、碳酸锂、碳酸铯、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铷或氢氧化铯,特别为碳酸钾和 / 或氢氧化钾。

[0121] 可使用任意的辅助催化剂或其它催化剂添加剂,诸如先前结合的参考文献中公开

的那些辅助催化剂或催化剂添加剂。

[0122] 组合形成催化的碳质原料的所述一种或多种催化剂处理的原料物流通常构成与催化的碳质原料 (30) 结合的装载催化剂总量的大于约 50%、大于约 70%、或大于约 85%、或大于约 90%。可根据本领域技术人员已知的方法确定与各种催化剂处理的原料物流结合的装载催化剂总百分数。

[0123] 可适当共混单独的碳质颗粒、催化剂处理的原料物流和加工物流以例如如先前所论述控制总催化剂装载或催化的碳质原料 (30) 的其它品质。所组合的各种物流的适当比率将取决于各自包含的碳质物质的品质以及催化的碳质原料 (30) 的所要性质。例如,如先前所论述,生物质颗粒物流和催化的非生物质颗粒物流可以生成具有预定灰分含量的催化的碳质原料 (30) 的比率组合。

[0124] 任何先前的催化剂处理的原料物流、加工物流和加工的原料物流作为一种或多种干燥颗粒和 / 或一种或多种湿饼可通过本领域技术人员已知的任何方法组合,所述方法包括但不限于捏合和立式或卧式混合器,例如单或双桨、螺带式或滚筒式混合器。可将所得催化的碳质原料 (30) 储备待以后使用或转移到一种或多种进料操作以便引入催化气化器中。可根据本领域技术人员已知的方法例如螺旋输送机或风力转移输送催化的碳质原料以便储存或进料操作。

[0125] 此外,可从催化的碳质原料 (30) 中除去多余的水份。例如,催化的碳质原料 (30) 可用流化床浆液干燥器干燥(即,用过热蒸汽处理以使液体蒸发)或用在真空或惰性气体流下热蒸发或除去溶液干燥,以提供剩余湿含量例如为约 10% 重量或更低、或约 8% 重量或更低、或约 6% 重量或更低、或约 5% 重量或更低、或约 4% 重量或更低的催化的碳质原料。

[0126] 综合气化方法

[0127] 本发明用于制备富甲烷气体和炭甲烷化催化剂的综合方法可与本领域已知的任何类型的碱金属催化气化体系一起使用。这类体系的实例例如包括在以下先前结合的美国专利申请中公开的体系:第 ___/____ 号,代理机构案号 FN-0040US NP1,标题为 Processes for Gasification of a Carbonaceous Feedstock(用于气化碳质原料的方法);第 ___/____ 号,代理机构案号 FN-0041 US NP1,标题为 Processes for Gasification of a Carbonaceous Feedstock(用于气化碳质原料的方法);和第 ___/____ 号,代理机构案号 FN-0042 US NP1,标题为 Processes for Gasification of a Carbonaceous Feedstock(用于气化碳质原料的方法)。

[0128] 在本发明综合方法的一个实施方案(参见图 1)中,甲烷产物流 (80) 可由碱金属催化的碳质原料 (30) 产生。如上文论述,催化的碳质原料 (30) 通常包含一种或多种碳质物质和一种或多种气化催化剂。可将来自蒸汽源 (500) 的至少一部分蒸汽 (51) 提供到催化气化器 (300),所述催化气化器还装备有负载碱金属催化剂的碳质原料 (30)。催化的碳质原料 (30) 在所需气化条件下的反应自催化气化器提供包含多种气态产物的热气流 (40) 和固体炭副产物 (35),所述气态产物包括甲烷、二氧化碳、氢气、一氧化碳和硫化氢。固体炭副产物 (35) 可通过催化气化器 (300) 中的炭出口(未绘出)除去并提供到甲烷化器 (801) 的反应区用作炭甲烷化催化剂。在一个实施方案中,固体炭产物 (35) 经炭出口从催化气化器 (300) 中定期取出,所述炭出口为活底料斗体系,尽管本领域技术人员已知其它方法。本

领域技术人员熟知除去固体炭产物的方法。例如可使用 EP-A-0102828 指出的一种这样的方法。

[0129] 本领域技术人员已知的任何蒸汽锅炉都可为催化气化器 (300) 供应蒸汽。所述锅炉可例如通过使用诸如粉煤、生物质等的任何碳质物质施以动力,且所述碳质物质包括但不限于被原料制备操作拒绝的碳质物质(例如,上文中的粉末)。蒸汽还可由与燃气涡轮机连接的其它催化气化器供应,其中来自反应器的废气与水源热交换并生成蒸汽。或者,可产生蒸汽用于如先前结合的 US2009/0165376A1 和 US2009/0217584A1 中所述的催化气化器。

[0130] 自其它工艺操作再循环或产生的蒸汽还可用作单独的蒸汽源或与来自蒸汽发生器的蒸汽组合使用以供应蒸汽到催化气化器 (300)。例如,当如上文论述用流化床浆液干燥器干燥浆化的碳质物质时,可将通过汽化产生的蒸汽进料到催化气化器 (300) 中。当使用换热器单元(诸如 600) 进行蒸汽发生时,那些蒸汽也可直接进料到催化气化器中。

[0131] 可将催化的碳质原料 (30) 提供到催化气化器 (300),且使碳含量在气化催化剂和蒸汽存在下且在合适压力和温度条件下气化以产生包含多种气态产物的第一气流 (40),所述气态产物通常包含甲烷、二氧化碳、氢气、一氧化碳和硫化氢。如上文论述,催化的碳质原料 (30) 通常包含一种或多种碳质物质和一种或多种气化催化剂。

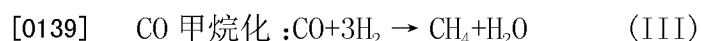
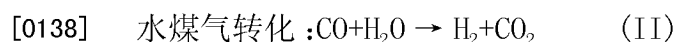
[0132] 这类方法的催化气化器通常在中度高压和高温下操作,需要将催化的碳质原料 (30) 引入催化气化器的反应室中,同时保持原料的所需温度、压力和流速。本领域技术人员熟知用以供应催化的碳质原料到具有高压和 / 或高温环境的反应室的进料口,包括星形进料器、螺旋进料器、旋转活塞和活底料斗。应当理解的是进料口可包括两个或更多个压力均衡元件,诸如活底料斗,它们将交替使用。在有些情况下,可在高于催化气化器的操作压力的压力条件下制备催化的碳质原料。因此,可将颗粒组合物直接通到催化气化器中,而无需进一步加压。

[0133] 可利用数种类型催化气化器中的任一种。合适的催化气化器包括具有如下反应室的催化气化器,所述反应室为逆流固定床、并流固定床、流化床或夹带流或移动床反应室。

[0134] 催化气化器中的气化通常在至少约 450°C、或至少约 600°C、或至少约 650°C 到约 900°C、或到约 800°C、或到约 750°C 的中等温度下并在至少约 50psig、或至少约 200psig、或至少约 400psig 到约 1000psig、或到约 700psig、或到约 600psig 的压力下进行。

[0135] 在用于使颗粒组合物加压并反应的催化气化器中利用的气体例如可包括蒸汽、氧气、氮气、空气、合成气(一氧化碳和氢气的混合物)或诸如氩气的惰性气体,且根据本领域技术人员已知的方法将其供应到反应器中。

[0136] 催化气化器中发生的碳源到甲烷的催化转化通常包括三个单独的反应:



[0140] 这三个反应共同基本热平衡;然而,由于工艺热量损失和其它能量需求(诸如蒸发随原料进入催化气化器的水份所需要的热量),必须将一些热量加到催化气化器中以保持热平衡。加入处于高于催化气化器的操作温度的温度的过热蒸汽可为供应该额外热量的一种机制。本领域普通技术人员可确定需要加到催化气化器中以基本保持热平衡所需热量的量。

[0141] 离开催化气化器 (300) 的反应室的热气排出物流 (40) 可穿过催化气化器的粉末去除器单元部分 (未绘出), 该部分充当使太重而不能被离开催化气化器的气体夹带的粒子 (即, 粉末) 回到反应室 (例如流化床) 的脱除区。粉末去除器单元可包括用以从热第一气体中除去粉末和颗粒的一种或多种内置式和 / 或外置式旋风分离器或类似装置。根据用于气化的碳质物质的性质, 离开催化气化器的热第一气体排出物通常包含 CH_4 、 CO_2 、 H_2 、 CO 、 H_2S 、 NH_3 、未反应的蒸汽、夹带的粉末和诸如 COS 、 HCN 和 / 或元素汞蒸气的其它污染物。

[0142] 残留的夹带粉末可通过诸如任选后面有文丘里 (Venturi) 涤气器的外置式旋风分离器的任何合适装置基本除去。可加工回收的粉末以回收碱金属催化剂, 或者如先前结合的 US2009/0217589A1 中所述使其直接再循环到原料制备物中。

[0143] 除去“相当大部分的”粉末是指从热第一气流中除去的粉末量使得不会不利地影响后续加工; 因此应该除去至少相当大部分的粉末。少量的超细物质可能保留在热第一气流中, 在程度上不会显著不利地影响后续加工。通常, 除去至少约 90% 重量、或至少约 95% 重量、或至少约 98% 重量的粒度大于约 $20\ \mu\text{m}$ 、或大于约 $10\ \mu\text{m}$ 、或大于约 $5\ \mu\text{m}$ 的粉末。

[0144] 离开反应器 (300) 后的第一气流 (40) 通常将包含基于第一气流中的甲烷、二氧化碳、一氧化碳和氢气的摩尔数计算至少约 20% 摩尔的甲烷。另外, 第一气流通常将包含基于第一气流中的甲烷、二氧化碳、一氧化碳和氢气的摩尔数计算至少约 50% 摩尔的甲烷加二氧化碳。

[0145] 可将第一气流 (40) 提供到换热器 (600) 中以降低第一气流 (40) 的温度 (例如, 以产生具有低于第一气流 (40) 的温度的冷气流 (50)) 以便在引入酸性气体去除 (AGR) 工艺 (700) 之前引入甲烷化器 (801), 以进行本文所述的甲烷化工艺。

[0146] 根据气化条件, 可产生具有在约 450°C - 约 900°C (更通常约 650°C - 约 800°C) 的温度、约 50psig- 约 1000psig (更通常约 400psig- 约 600psig) 的压力和约 0.5 英尺 / 秒 - 约 2.0 英尺 / 秒 (更通常约 1.0 英尺 / 秒 - 约 1.5 英尺 / 秒) 的速度的第一气流 (40)。例如可使用由换热器单元 (600) 中任一个或多个 (存在时) 提取的热能来产生蒸汽。所得冷气流 (50) 通常将在约 250°C - 约 600°C (更通常约 300°C - 约 500°C) 的温度、约 50psig- 约 1000psig (更通常约 400psig- 约 600psig) 的压力和约 0.5 英尺 / 秒 - 约 2.5 英尺 / 秒 (更通常约 1.0 英尺 / 秒 - 约 1.5 英尺 / 秒) 的速度下离开换热器 (600)。通常冷第一气流 (50) 将在诸如酸性气体去除的气体分离工艺之前通到甲烷化器 (801) 以制备第二气流 (65)。

[0147] 可使用随后的酸性气体去除单元 (700) 以从第二气流 (65) 中除去相当大部分的 H_2S 和 CO_2 并产生第三气流 (70), 第三气流 (70) 可为甲烷产物流 (80) 或可进行进一步纯化 / 处理以制备甲烷产物流 (80)。酸性气体去除工艺通常包括使第二气流 (65) 与诸如单乙醇胺、二乙醇胺、甲基二乙醇胺、二异丙胺、二甘醇胺、氨基酸的钠盐溶液、甲醇、热的碳酸钾等的溶剂接触以产生负载 CO_2 和 / 或 H_2S 的吸收剂。一种方法可包括使用具有两列的 **Selexol**[®] (UOP LLC, Des Plaines, IL USA) 或 **Rectisol**[®] (Lurgi AG, Frankfurt am Main, Germany) 溶剂; 各列由 H_2S 吸收剂和 CO_2 吸收剂组成。

[0148] 所得第三气流 (70) 可包含 CH_4 、 H_2 和任选的 (当酸转变单元 (下文论述) 不是所述工艺的一部分时) CO 和通常少量 CO_2 和 H_2O 。一种从第二气流 (65) 中除去酸性气体的方法描述在先前结合的美国专利申请第 12/395,344 号中。

[0149] 至少相当大部分（例如基本所有）的 CO_2 和 / 或 H_2S （和其它剩余的痕量污染物）将通过酸性气体去除单元除去。在酸性气体去除的上下文中，“相当大部分”去除是指除去足够高百分数的组分以使得可产生所要的终产物。实际去除量因此可因组分而不同。对于“管道输送品质天然气”，可仅存在（至多）痕量 H_2S ，尽管较高量的 CO_2 也是可以容忍的。

[0150] 通常酸性气体去除将除去至少约 85%、或至少约 90%、或至少约 92% 的来自第二气流 (65) 的 CO_2 和至少约 95%、或至少约 98%、或至少约 99.5% 的来自第二气流 (65) 的 H_2S 。

[0151] 应使酸性气体去除步骤中所要产物（甲烷）的损失减至最少，以使得贫酸性气体物流包含至少相当大部分（和基本所有）的来自第二气流 (65) 的甲烷。通常所述损失应为约 2% 摩尔或更低、或约 1.5% 摩尔或更低、或约 1% 摩尔或更低的来自冷第一气流 (50) 的甲烷。

[0152] 如刚才所述，本发明的综合气化方法使用至少一个甲烷化步骤以由第一气流（例如热第一气流 (40)、和 / 或冷第一气流 (50)）和 / 或第三气流 (70) 中的一种或多种中存在的一氧化碳和氢气产生甲烷。例如，在本发明的一个实施方案中，冷第一气流 (50) 中存在的至少一部分一氧化碳和至少一部分氢气在催化甲烷化器中在耐硫的炭甲烷化催化剂存在下反应以制备富甲烷第一气流，随后可对富甲烷第一气流进行如上所述的酸性气体去除。在本发明的其它实施方案中，如果第二气流 (65) 和 / 或第三气流 (70) 包含氢气和大于 100ppm 的一氧化碳，所述气流中存在的一氧化碳和氢气则可在例如如图 2 中所示的微调甲烷化器 (802) 的催化甲烷化器在例如炭甲烷化催化剂的甲烷化催化剂存在下反应以制备富甲烷气流。在本发明的某些实施方案中，进行这些甲烷化步骤中的两个步骤。

[0153] 在另一实施方案中，如图 2 中所说明，可将第一气流 (40) 或冷第一气流 (50) 通到甲烷化器 (801) 中，其中可使第一气流 (40) 或 (50) 中的一氧化碳和氢气反应以产生甲烷，由此产生富甲烷第二气流 (65)。第一气流 (40) 或 (50) 通常含有大量硫化氢，其可使诸如包含铁、镍和钴化合物的催化剂的甲烷化催化剂失活。因此，在这类实施方案中，甲烷化器 (801) 含有诸如上述炭甲烷化催化剂的耐硫甲烷化催化剂、或者本发明的炭甲烷化催化剂与诸如硫化钼和 / 或硫化钨的另外耐硫甲烷化催化剂的混合物。耐硫甲烷化催化剂的其它实例包括但不限于在以下文献中公开的催化剂：US4243554；US4243553；US4006177；US3958957；US3928000；US2490488；Mills 和 Steffgen, Catalyst Rev. 8, 159 (1973)；和 Schultz 等的 U. S. Bureau of Mines, Rep. Invest. No. 6974 (1967)。

[0154] 在一个实施方案中，炭甲烷化催化剂包含来自催化气化器 (300) 的炭产物 (35) 的一部分，可定期将其从催化气化器 (300) 中除去并转移到如上所述的甲烷化器 (801) 和 / 或微调甲烷化器 (802) 中，或积存并储备待以后在甲烷化方法中使用。

[0155] 如下论述，可加工任何剩余部分的炭以回收夹带的催化剂化合物并使其再循环。

[0156] 继续参看图 2，可将富甲烷第二气流 (65) 提供到如先前所述的随后酸性气体去除单元 (700) 中以从富甲烷第二气流 (65) 中除去相当大部分的 H_2S 和 CO_2 并产生气流 (70)。在各种实施方案中，气流 (70) 为甲烷产物流 (80)。在其它实施方案中，气流 (70) 可含有可观量的一氧化碳和氢气。在这类实例中，可将第三气流 (70) 提供到例如微调甲烷化器 (802) 的甲烷化器中，其中可使气流 (70) 中的一氧化碳和氢气反应以产生甲烷，由此产生富甲烷第三气流 (80)。在其中第三气流 (70) 含有可观量的 CO（例如大于约 100ppm 的 CO）

的实施方案中,可使用本领域技术人员已知的任何合适方法和设备进行微调甲烷化,所述方法和设备例如包括 US4235044 中公开的方法和设备。

[0157] 其它综合气化实施方案

[0158] 如下文更详细地描述,在本发明的一个实施方案中,气化催化剂可包含碱金属气化催化剂。

[0159] 如下文更详细地描述,在某些实施方案中,碳质原料可包含许多碳质物质中的任一种。例如,在本发明的一个实施方案中,碳质原料可包含无烟煤、烟煤、次烟煤、褐煤、石油焦炭、沥青烯、液体石油残渣或生物质中的一种或多种。

[0160] 如下文更详细地描述,在本发明的某些实施方案中,在引入催化气化器之前将碳质原料用气化催化剂装载(即,形成催化的碳质原料)。例如,可将全部碳质原料用催化剂装载,或者可仅将部分碳质原料用催化剂装载。当然,在本发明的其它实施方案中,在引入催化气化器之前,碳质原料可以不用气化催化剂装载。

[0161] 如下文更详细地描述,在本发明的某些实施方案中,碳质原料装载有足以提供约 0.01-约 0.10 的碱金属原子与碳原子之比的量的碱金属气化催化剂。

[0162] 在本发明的某些实施方案中,可将碳质原料、气化催化剂和过热蒸汽引入多个催化气化器中。随后可单独进一步处理从单独的催化气化器中排出的第一气流,或者可将其在下游工艺中的任一点处重新组合。

[0163] 如本领域技术人员将理解,例如,本文所述的方法可作为连续方法或分批方法进行。

[0164] 在本发明的某些实施方案中,如图 1-3 中所示,所述方法为单程法。在“单程”方法中,不存在基于碳的气体从催化气化器下游的任何气流中到气化器的再循环。然而,在本发明的其它实施方案中,所述方法可包括基于碳的气流的再循环。例如,为了在起动调节期间保持催化气化器中氢气和/或一氧化碳的平衡,可使含甲烷物流(例如,取自富甲烷第一气流、富甲烷第二物流或甲烷产物流)在转化器中转化以形成一氧化碳和氢气,可使它们与碳质原料和催化气化器一起进入催化气化器。然而,在连续操作中,希望该方法作为“单程”方法操作。

[0165] 在某些实施方案中,本发明提供能够自碳质原料的催化气化产生“管道输送品质天然气”的方法。“管道输送品质天然气”通常指如下天然气:(1) 在纯甲烷(在标准大气条件下其热值为 1010btu/ft³)热值的 ±5% 内,(2) 基本不含水(通常露点为约 -40°C 或更低),且 (3) 基本不含毒性或腐蚀性污染物。在本发明的一些实施方案中,上述方法中描述的甲烷产物流符合所述需求。

[0166] 管道输送品质天然气可含有除甲烷以外的气体,只要所得气体混合物的热值在 1010btu/ft³±5% 之内且既无毒性也无腐蚀性即可。因此,甲烷产物流可包含热值小于甲烷热值且作为管道输送品质天然气仍合格的气体,只要其它气体的存在不使气流热值降低到 950btu/scf(基于干重计算)以下即可。甲烷产物流例如可包含至多约 4% 摩尔的氢气且仍然可作为管道输送品质天然气。一氧化碳具有比氢气高的热值;因此,管道输送品质天然气可在不降低气流的热值的情况下含有甚至更高百分数的 CO。适合用作管道输送品质天然气的甲烷产物流优选具有小于约 1000ppm 的 CO。

[0167] 在一个供选的实施方案中,因为固体炭可通过气化以超过作为炭甲烷化催化剂的

使用量的量产生且因为这类炭通常包含大量未反应的碳质物质和夹带的催化剂,可将一部分从反应室中除去以便如下论述用于取样、排出和 / 或催化剂回收 (例如参见图 3(1000))。如本文所用的术语“夹带的催化剂”是指包含碱金属组分的化合物。例如,“夹带的催化剂”可包括但不限于可溶性碱金属化合物 (诸如碱金属碳酸盐、碱金属氢氧化物和碱金属氧化物) 和 / 或不溶性碱金属化合物 (诸如碱金属铝硅酸盐)。与从催化气化器中提取的与炭结合的催化剂组分的性质和它们回收的方法在下文和先前结合的 US2007/0277437A1、US2009/0165383A1、US2009/0165382A1、US2009/0169449A1 和 US2009/0169448A1 中详细论述。

[0168] 任选的补充气化方法

[0169] (a) 催化剂回收

[0170] 催化的碳质原料 (30) 在所述条件下的反应通常提供第一气流 (40) 和来自催化气化器的固体炭产物。固体炭产物通常包含大量未反应的碳质物质和夹带的催化剂。固体炭产物可从反应室中除去以使用作甲烷化催化剂,经炭出口取样、排出和 / 或催化剂回收。

[0171] 如本文所用的术语“夹带的催化剂”是指包含碱金属组分的化合物。例如,“夹带的催化剂”可包括但不限于可溶性碱金属化合物 (诸如碱金属碳酸盐、碱金属氢氧化物和碱金属氧化物) 和 / 或不溶性碱金属化合物 (诸如碱金属铝硅酸盐)。与从催化气化器中提取的炭结合的催化剂组分的性质和它们回收的方法在下文和先前结合的 US2007/0277437A1、US2009/0165383A1、US2009/0165382A1、US2009/0169449A1 和 US2009/0169448A1 中详细论述。

[0172] 虽然本领域技术人员已知其它方法,但可通过炭出口从各催化气化器中定期取出固体炭产物,所述炭出口为活底料斗体系。本领域技术人员熟知除去固体炭产物的方法。例如可使用 EP-A-0102828 指出的一种这样的方法。

[0173] 如下所述,可将来自催化气化器的炭通到催化回收单元中。或者,如下所述,可将这类炭通到催化剂回收单元操作。还可将这类炭分成多个物流,可将其中的一个通到催化剂回收单元中,且可将另一个用作甲烷化催化剂 (如上所述) 并不经处理用于催化剂回收。

[0174] 在某些实施方案中,可回收从催化气化器的反应室中取出的固体炭产物中的夹带催化剂中的碱金属,并可通过催化剂补充物流补偿任何未收回的催化剂。原料中的氧化铝和二氧化硅越多,实现较高碱金属回收率的成本越大。

[0175] 在一个实施方案中,来自催化气化器的固体炭产物可用再循环气体和水骤冷以提取一部分夹带的催化剂。可将回收的催化剂引导到催化剂装载工艺以便再次使用碱金属催化剂。可将贫化的炭例如引导到原料制备操作中的任一种或多种中以便在制备催化的原料中再次使用,使其燃烧来为一种或多种蒸汽发生器提供动力 (诸如先前结合的 US2009/0165376A1 中所公开),或例如在多种应用中用作吸收剂 (诸如先前结合的 US2009/0217582A1 中公开)。

[0176] 其它特别有用的回收和再循环方法见述于 US4459138 以及先前结合的 US2007/0277437A1、US2009/0165383A1、US2009/0165382A1、US2009/0169449A1 和 US2009/0169448A1 中。对于其它工艺细节,可参考那些文献。

[0177] 催化剂可再循环到一个催化剂装载工艺或催化剂装载工艺组合中。例如,可将所有再循环的催化剂供应到一个催化剂装载工艺,而另一工艺仅使用补充催化剂。还可以基

于催化剂装载工艺逐个控制再循环催化剂相对于补充催化剂的量。

[0178] (b) 气体纯化

[0179] 产物纯化可例如包括任选的痕量污染物去除工艺、氨去除和回收工艺以及酸转变工艺。可对直接来自换热器的冷第一气流 (50) 或穿过以下单元中的一个或多个的冷第一气流进行酸性气体去除 (上述): (i) 痕量污染物去除单元中的一个或多个; (ii) 一个或多个酸转变单元; (iii) 一个或多个氨回收装置; 和 (iv) 如上论述的耐硫催化甲烷化器。

[0180] (1) 痕量污染物去除

[0181] 如本领域技术人员所熟知, 例如冷第一气流 (50) 的气流的污染程度将取决于用于制备催化的碳质原料的碳质物质的性质。例如, 诸如 Illinois #6 的某些煤炭可具有高硫含量, 导致 COS 污染程度较高; 且诸如 Powder River Basin 煤炭的其它煤炭可含有显著汞含量, 所述汞可在催化气化器中挥发。

[0182] 例如可通过 COS 水解 (参见 US3966875、US4011066、US4100256、US4482529 和 US4524050)、使冷第一气流穿过颗粒石灰石 (参见 US4173465)、酸性 CuSO_4 缓冲溶液 (参见 US4298584)、诸如甲基二乙醇胺、三乙醇胺、二丙醇胺或二异丙醇胺的烷醇胺吸收剂、含四亚甲基的砷 (环丁砷, 参见 US3989811); 或用冷冻的 CO_2 液体逆流洗涤冷第一气流 (参见 US4270937 和 US4609388) 来从例如冷第一气流 (50) 的气流中除去 COS。

[0183] 例如可通过与硫化铵或多硫化物反应以产生 CO_2 、 H_2S 和 NH_3 (参见, US4497784、US4505881 和 US4508693)、或用甲醛接着用多硫化铵或多硫化钠两级洗涤 (参见, US4572826)、用水吸收 (参见, US4189307) 和 / 或通过穿过氧化铝负载的水解催化剂诸如 MoO_3 、 TiO_2 和 / 或 ZrO_2 来分解 (参见, US4810475、US5660807 和 US 5968465) 从例如冷第一气流 (50) 的气流中除去 HCN。

[0184] 例如可通过由经硫酸活化的碳吸收 (参见, US3876393)、由经硫浸渍的碳吸收 (参见, US4491609)、由含 H_2S 的胺溶剂吸收 (参见, US4044098)、由银或金浸渍的沸石吸收 (参见, US4892567)、用过氧化氢和甲醇氧化成 HgO (参见, US5670122)、在 SO_2 存在下用含溴或碘的化合物氧化 (参见, US6878358)、用含 H、Cl 和 O 的等离子体氧化 (参见, US6969494)、和 / 或由含氯的氧化气体氧化 (例如 ClO , 参见, US7118720) 来从例如冷第一气流 (50) 的气流中除去元素汞。

[0185] 当利用水溶液来除去任何或所有 COS、HCN 和 / 或 Hg 时, 可将痕量污染物去除单元中产生的废水引导到废水处理单元。

[0186] 用于特定痕量污染物的痕量污染物去除单元 (存在时) 将从如此处理过的气流 (例如冷第一气流 (50)) 中除去至少相当大部分 (或基本所有) 的痕量污染物通常到处于或低于所要产物流的规定极限。通常痕量污染物去除单元应当从冷第一气流中除去至少 90%、或至少 95%、或至少 98% 的 COS、HCN 和 / 或汞。

[0187] (2) 酸转变

[0188] 还可使例如冷第一气流 (50) 的气流 (gas steam) 在水性介质 (诸如蒸汽) 存在下进行水气转变反应以使一部分 CO 转化为 CO_2 并增加 H_2 的分数。在某些实例中, 可产生增加的氢含量以形成产物氢气, 如下论述, 其可从甲烷中分离。在某些其它实例中, 可使用酸转变工艺来调整例如冷第一气流的气流中的一氧化碳: 氢气比, 以便提供到随后的甲烷化器。可对直接来自换热器的冷第一气流或对穿过痕量污染物去除单元的冷第一气流进行水

气转变处理。

[0189] 例如在 US7074373 中详细描述了酸转变方法。所述方法包括加入水或使用气体中所含的水并使所得水-气混合物在蒸汽转化催化剂上绝热反应。典型的蒸汽转化催化剂包括在耐热载体上的一种或多种 VIII 族金属。

[0190] 本领域技术人员熟知用于对含 CO 的气流进行酸气转变反应的方法和反应器。合适的反应条件和合适的反应器可根据必须从气流贫化的 CO 的量而变化。在一些实施方案中,酸气转变可在单一级点在从约 100°C、或从约 150°C、或从约 200°C 到约 250°C、或到约 300°C、或到约 350°C 的温度范围内进行。在这些实施方案中,转变反应可通过本领域技术人员已知的任何合适催化剂催化。这类催化剂包括但不限于诸如 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 催化剂的基于 Fe_2O_3 的催化剂和基于其它过渡金属和基于过渡金属氧化物的催化剂。在其它实施方案中,酸气转变可在多个级点中进行。在一个特定实施方案中,酸气转变在两个级点中进行。该两级工艺使用高温顺序,接着低温顺序。高温转变反应的气体温度为约 350°C - 约 1050°C。典型的高温催化剂包括但不限于任选结合少量氧化铬的氧化铁。用于低温转变的气体温度为约 150°C - 约 300°C、或约 200°C - 约 250°C。低温转变催化剂包括但不限于可负载在氧化锌或氧化铝上的氧化铜。酸转变工艺的合适方法描述在先前结合的美国专利申请第 12/415,050 号中。

[0191] 蒸汽转变常用换热器和蒸汽发生器进行以允许有效地使用热能。本领域技术人员熟知使用这些特征的转变反应器。合适转变反应器的实例说明在先前结合的 US7074373 中,尽管本领域技术人员已知的其它设计也是有效的。在酸气转变程序之后,所述一种或多种冷第二气流通常各自含有 CH_4 、 CO_2 、 H_2 、 H_2S 、 NH_3 和蒸汽。

[0192] 在一些实施方案中,将需要从冷气流中除去相当大部分的 CO,因此转化相当大部分的 CO。在上下文中“相当大部分”转化是指转化足够高百分数的组分使得可产生所要终产物。通常,离开转变反应器的物流(此时相当大部分的 CO 已转化)将具有约 250ppm 或更低 CO、更通常约 100ppm 或更低 CO 的一氧化碳含量。

[0193] 在其它实施方案中,将需要仅转化一部分 CO 以增加例如微调甲烷化的随后甲烷化的 H_2 的分数,所述甲烷化通常将需要约 3 或更大、或大于约 3、或约 3.2 或更大的 H_2/CO 摩尔比。

[0194] (3) 氨回收

[0195] 如本领域技术人员所熟知,使生物质气化和 / 或利用空气作为催化气化器的氧源可在产物气流中生成显著量的氨。任选可通过在一个或多个氨回收单元中用水洗涤冷第一气流以回收氨。氨回收处理可对直接来自换热器的冷第二气流或对穿过 (i) 一个或多个痕量污染物去除单元;和 (ii) 一个或多个酸转变单元中一者或两者的例如冷气流的气流进行。

[0196] 洗涤之后,例如冷第一气流的气流可至少包含 H_2S 、 CO_2 、CO、 H_2 和 CH_4 。当所述冷气流先前已穿过酸转变单元时,则洗涤之后,所述气流可至少包含 H_2S 、 CO_2 、 H_2 和 CH_4 。

[0197] 可根据本领域技术人员已知的方法从洗涤水中回收氨,氨通常可作为水溶液(例如 20% 重量)回收。可将废物洗涤水送到废水处理单元。

[0198] 氨去除工艺(存在时)应除去来自例如冷第一气流的涤气物流的至少相当大部分(和基本所有)的氨。在氨去除的上下文中,“相当大部分”去除是指除去足够高百分数的

组分使得可产生所要的终产物。通常氨去除单元将除去洗涤的第一气流的至少约 95% 或至少约 97% 的氨含量。

[0199] (c) 甲烷去除

[0200] 可通过包括但不限于低温蒸馏和使用分子筛或气体分离（例如陶瓷）膜的本领域技术人员已知的任何合适的气体分离方法加工由碳质原料气化产生的例如第三气流（70）的气流。例如，当存在酸转变单元时，气流可含有甲烷和氢气，它们可根据本领域技术人员熟知的方法分离。

[0201] 其它气体纯化方法包括如先前结合的美国专利申请第 12/395,330 号、第 12/415,042 号和第 12/415,050 号中所公开的甲烷水合物的产生。

[0202] (d) 发电

[0203] 可将由蒸汽源（500）产生的一部分蒸汽提供到一个或多个发电机，诸如蒸汽涡轮机，以生成可在成套设备内利用或可销售到电网的电力。还可将气化工艺内产生的高温高压蒸汽提供到蒸汽涡轮机以产生电力。例如，可利用在换热器处与热第一气流（40）接触而捕获的热能来产生提供到蒸汽涡轮机的蒸汽。

[0204] (e) 废水处理

[0205] 可根据本领域技术人员已知的任何方法将由痕量去除工艺、酸转变工艺、氨去除工艺和 / 或催化剂回收工艺中的任一个或多个产生的废水中的残留污染物在废水处理单元中除去以使回收水在成套设备内再循环和 / 或处置来自成套设备工艺的水。所述残留污染物例如可包含苯酚、CO、CO₂、H₂S、COS、HCN、氨和汞。例如，可通过将废水酸化到 pH 为约 3、在汽提塔中用惰性气体处理酸性废水、将 pH 增加到约 10 以除去 H₂S 和 HCN 并用惰性气体再次处理废水以除去氨（参见 US5236557）。可通过在残留焦炭粒子存在下用氧化剂处理废水以将 H₂S 转化为可通过浮选或过滤除去的不溶性硫酸盐来除去 H₂S（参见 US4478425）。可通过使废水与含有一价和二价碱性无机化合物的碳质炭（例如，上文中的固体炭产物或催化剂回收后的贫化炭）接触并调整 pH 来除去苯酚（参见 US4113615）。还可通过用有机溶剂提取接着在汽提塔中处理废水来除去苯酚（参见 US3972693、US4025423 和 US4162902）。

[0206] (f) 多列方法

[0207] 在本发明的方法中，各方法可在一个或多个加工单元中进行。例如，一个或多个催化气化器可供应有来自一个或多个催化剂装载和 / 或原料制备单元操作的碳质原料。类似地，可将由一个或多个催化气化器产生的第一气流在换热器、耐硫催化甲烷化器、酸性气体去除单元、微调甲烷化器和 / 或甲烷去除单元处单独地或以其组合来加工或纯化，这取决于特定体系配置，例如在先前结合的美国专利申请第 12/492,467 号、第 12/492,477 号、第 12/492,484 号、第 12/492,489 号和第 12/492,497 号中所论述。

[0208] 在某些实施方案中，所述方法利用两个或更多个催化气化器（例如 2-4 个催化气化器）。在这类实施方案中，所述方法可包括在催化气化器之前的离散（divergent）加工单元（即小于催化气化器的总数）以便最终提供催化的碳质原料到多个催化气化器；和 / 或在催化气化器之后的会聚加工单元（即，小于催化气化器的总数）以便加工由多个催化气化器产生的多种第二气流。

[0209] 例如，所述方法可利用 (i) 离散催化剂装载单元以将催化的碳质原料提供到催化气化器；(ii) 离散碳质物质加工单元以将碳质颗粒提供到催化剂装载单元；(iii) 会聚换

热器以从催化气化器接受多种第一气流；(iv) 会聚耐硫甲烷化器以从换热器接受多种冷第一气流；(v) 会聚酸性气体去除单元以从换热器接受多种冷第一气流或从耐硫甲烷化器（存在时）接受富甲烷第一气流；或 (vi) 会聚催化甲烷化器或微调甲烷化器以从酸性气体去除单元接受多种第二气流。

[0210] 当体系含有会聚加工单元时，可选择会聚加工单元中的每一个以具有可接受大于进料到会聚加工单元的总气流的 $1/n$ 部分的容量，其中 n 为会聚加工单元的数量。例如，在利用 4 个催化气化器和 2 个用于从催化气化器中接受 4 个第二气流的换热器的方法中，可选择换热器以具有接受大于所述 4 个第二气流的总气体体积的 $1/2$ （例如， $1/2$ 到 $3/4$ ）的容量并与两个或更多个催化气化器连通，以允许日常维修所述一个或多个换热器，而无需关闭整个加工体系。

[0211] 类似地，当体系包括离散加工单元时，可选择离散加工单元中的每一个以具有接受大于供应到会聚加工单元的总进料流的 $1/m$ 部分的容量，其中 m 为离散加工单元的数量。例如，在利用 2 个催化剂装载单元和用于将碳质颗粒提供到催化剂装载单元的单个碳质物质加工单元的方法中，可选择各自与碳质物质加工单元连通的催化剂装载单元以具有接受来自单一碳质物质加工单元的碳质颗粒总体积的 $1/2$ 的容量，以便允许日常维修催化剂装载单元中的一个，而无需关闭整个加工体系。

实施例

[0212] 实施例 1

[0213] 在图 3 中说明本发明方法的一个实施方案。其中，将碳质原料 (10) 提供到原料加工单元 (100) 并将其转化为平均粒度小于约 $2500 \mu\text{m}$ 的碳质颗粒 (20)。将碳质颗粒 (20) 提供到催化剂装载单元 (200)，其中使颗粒与包含气化催化剂的溶液在装载槽中接触，通过过滤除去过量水，并将所得湿饼用干燥器干燥以提供催化的碳质原料 (30)。将催化的碳质原料提供到气化器 (300)。

[0214] 在催化气化器 (300) 中，在适于将原料转化为至少包含甲烷、二氧化碳、一氧化碳、氢气和硫化氢的第一气体混合物 (40) 的条件下使催化的碳质原料 (30) 与来自蒸汽源 (500) 的一部分过热蒸汽 (51) 接触。催化气化器 (300) 产生包含夹带的催化剂的固体炭产物 (35)，将其从它们的相应反应室中定期除去。将该炭 (35) 引导到甲烷化器 (801) 中并用作炭甲烷化催化剂以由气态混合物制备富甲烷气体 (65)、(70) 和 / 或 (80)。或者，将一部分炭 (35) 引导到催化剂回收操作 (1000) 中，其中将夹带的催化剂 (32) 回收并使其回到催化剂装载操作 (200)。可将由回收工艺产生的贫化炭 (33) 引导到原料加工单元 (100)。

[0215] 可将在原料加工单元 (100) 的研磨和粉碎工艺中产生的粉末 (15) 提供到蒸汽源用于燃烧。单独地，将由蒸汽源 (500) 产生的蒸汽的第二部分 (53) 引导到蒸汽涡轮机 (1100) 以便产生电力 (11)。

[0216] 将热第一气流 (40) 提供到换热器单元 (600) 以产生冷第一气流 (50)。将冷第一气流 (50) 提供到耐硫甲烷化器 (801)，其中使冷第一气流 (50) 中存在的一氧化碳和氢气在耐硫炭甲烷化催化剂存在下反应以产生包含甲烷、硫化氢、二氧化碳、残留一氧化碳和残留氢气的富甲烷第一气流 (65)。将来自自由气化反应器产生的炭的一部分 (35) 的耐硫炭甲烷化催化剂提供到耐硫甲烷化器。

[0217] 将富甲烷第一气流 (65) 提供到酸性气体去除单元 (700), 其中物流中的硫化氢和二氧化碳通过使物流与 H_2S 和 CO_2 吸收器接触经顺次吸收而除去, 并最终产生包含甲烷、残留一氧化碳和残留氢气的第二气流 (70)。将第二气流 (70) 提供到催化微调甲烷化器 (802), 其中将第二气流中的残留一氧化碳和残留氢气转化成甲烷以产生富甲烷第二气流 (80)。可使第二气流的一部分 (71) 再循环用于其它用途, 例如作为燃料气体; 将剩余部分提供到微调甲烷化器 (802) 以产生甲烷产物流 (80)。

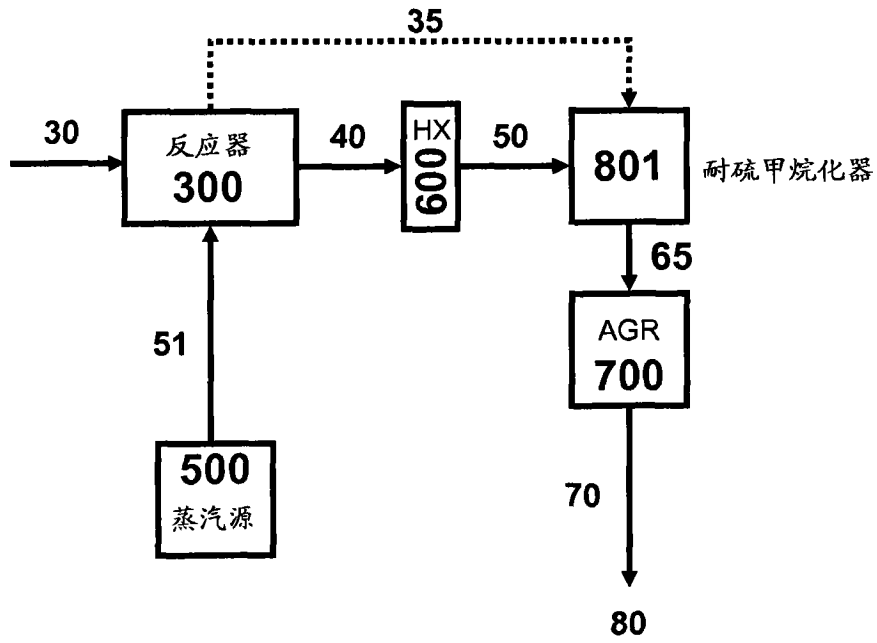


图 1

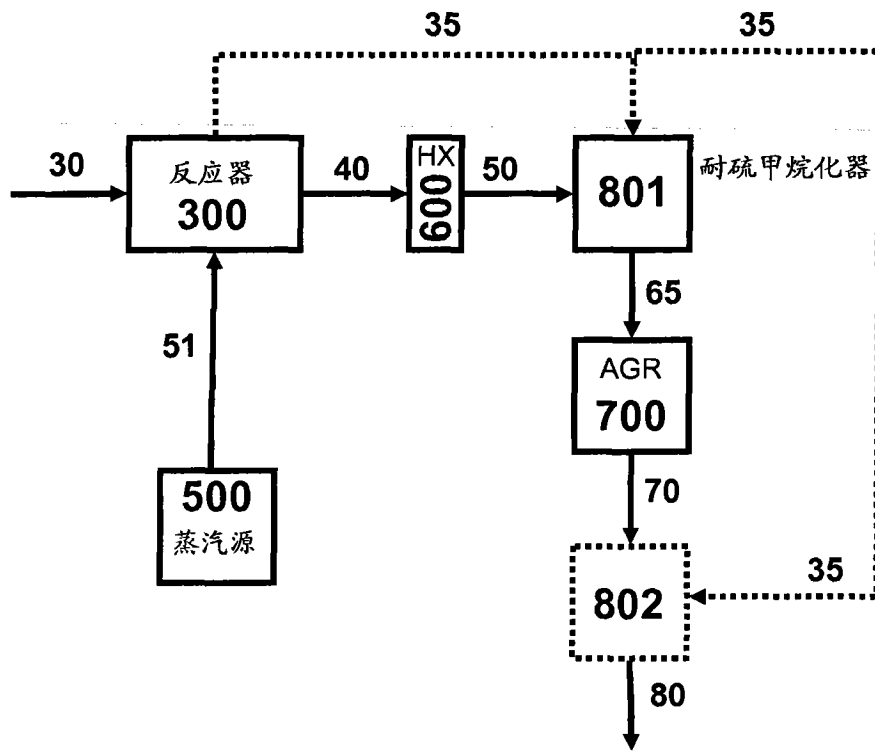


图 2

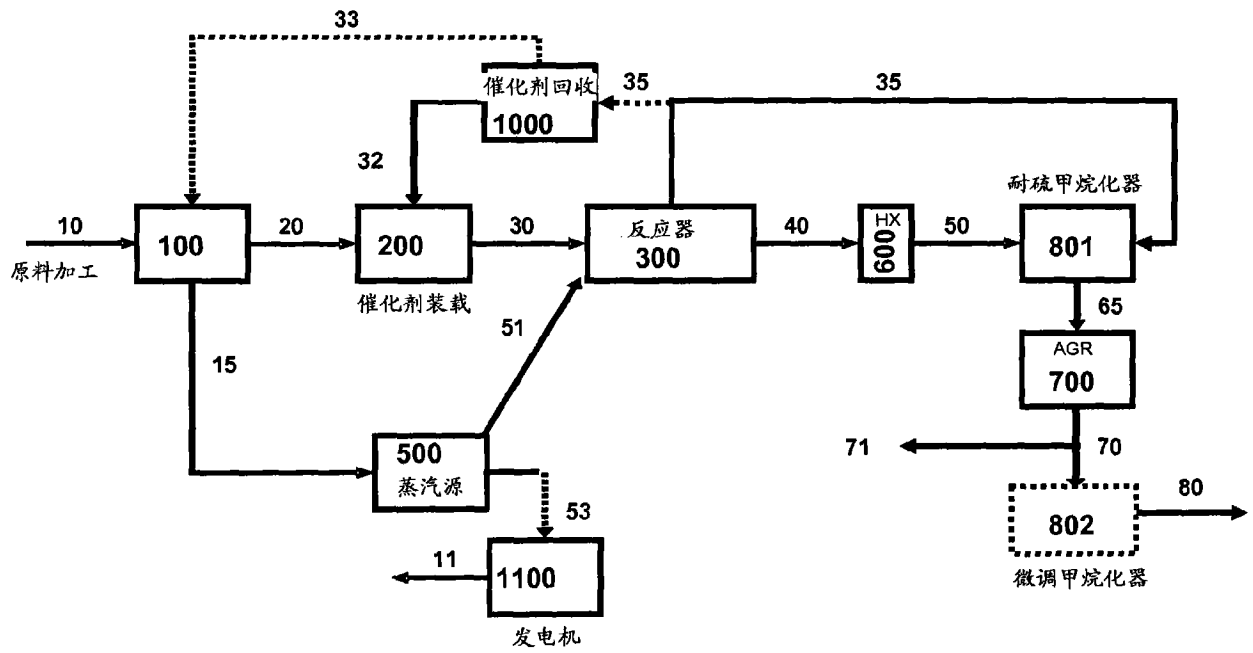


图 3