



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104073294 A

(43) 申请公布日 2014. 10. 01

(21) 申请号 201410122696. 5

(22) 申请日 2009. 09. 18

(30) 优先权数据

61/098, 477 2008. 09. 19 US

(62) 分案原申请数据

200980136679. 4 2009. 09. 18

(71) 申请人 格雷特波因特能源公司

地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 V. S. 雷林 E. T. 罗宾逊

N. C. 纳哈斯 J. 史密斯 C. 米姆斯

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 刘蕾

(51) Int. Cl.

C10J 3/00(2006. 01)

C10K 3/04(2006. 01)

C10L 3/08(2006. 01)

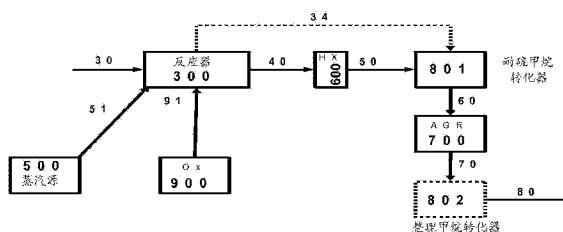
权利要求书2页 说明书22页 附图4页

(54) 发明名称

碳质原料的气化方法

(57) 摘要

本发明涉及在蒸汽和富氧气流的存在下通过碳质原料的催化气化来制备气体产物(尤其甲烷)的方法。该方法包括使用至少一个催化甲烷转化器将气体产物中的一氧化碳和氢气转化成甲烷并且没有将一氧化碳或氢气循环到催化气化器中。



1. 从碳质原料产生多种气体产物和回收甲烷产物流的方法,该方法包括以下步骤:
 - (a) 将碳质原料、富氧气流、碱金属气化催化剂和蒸汽供应到催化气化器中;
 - (b) 让该碳质原料在催化气化器的流化反应床区段中在蒸汽、氢气、一氧化碳、富氧气流和碱金属气化催化剂的存在下反应,以形成包括多种气体产物的第一气流,该多种气体产物包括甲烷、二氧化碳、氢气、一氧化碳和硫化氢;
 - (c) 任选地让在第一气流中存在的至少一部分的一氧化碳和至少一部分的氢气在催化甲烷转化器中在耐硫的甲烷化催化剂存在下进行反应,以生产甲烷-富集的第一气流;
 - (d) 从该第一气流(或甲烷-富集的第一气流,如果存在的话)中除去大部分的二氧化碳和大部分的硫化氢,以生产包含大部分的来自于第一气流(或甲烷-富集的第一气流,如果存在的话)的甲烷的第二气流;
 - (e) 任选地让在第二气流中存在的一氧化碳和氢气在催化甲烷转化器中在甲烷化催化剂存在下进行反应,以生产甲烷-富集的第二气流;和
 - (f) 回收该第二气流(或该甲烷-富集的第二气流,如果存在步骤(e)的话),
其中:
 - (i) 存在步骤(c)和步骤(e)的至少一个,
 - (ii) 该第二气流(或该甲烷-富集的第二气流,如果存在步骤(e)的话)是该甲烷产物流,或该第二气流(或该甲烷-富集的第二气流,如果存在步骤(e)的话)被提纯以产生该甲烷产物流,
 - (iii) 在步骤(b)中产生固体焦化物产物,其定期地从催化气化器中排出,和
 - (iv) 第一气流中的一氧化碳在含水介质存在下进行水-气转换反应,以将一部分的一氧化碳转化成二氧化碳和提高第一气流中氢气的分数。
2. 权利要求1的方法,其特征在于步骤(a)、(b)、(d)和(f)以及当存在时的(c)和(e)是连续的。
3. 权利要求1的方法,其特征在于该催化气化器包含流化反应床区段,并且步骤(b)的反应发生在该催化气化器的流化反应床区段中。
4. 权利要求1的方法,其特征在于该气化催化剂包括碱金属气化催化剂,在引入到催化气化器中之前该碳质原料负载气化催化剂,和该碳质原料负载以一定量的碱金属气化催化剂,该量足以提供约0.01到约0.10的碱金属原子与碳原子的比率。
5. 权利要求1的方法,其特征在于该甲烷产物流是管道质量天然气。
6. 权利要求1的方法,其特征在于存在步骤(e)。
7. 权利要求1的方法,其特征在于供应到该催化气化器中的该蒸汽通过工艺热回收的一个或多个阶段被过热到催化气化器所需的温度和压力。
8. 权利要求1的方法,其特征在于碳燃料燃烧的过热器不存在。
9. 权利要求1的方法,其特征在于该第一气流包括至少20mol%甲烷,其以该第一气流中甲烷、二氧化碳、一氧化碳和氢气的摩尔数为基础。
10. 权利要求1的方法,其特征在于该第一气流包括至少约50mol%的甲烷加上二氧化碳,其以第一气流中甲烷、二氧化碳、一氧化碳和氢气的摩尔数为基础。
11. 权利要求1的方法,其特征在于提供到该催化气化器的氧的量大于3体积%,其以进料到该催化气化器的蒸汽的体积为基础。

12. 权利要求 1 的方法,其特征在于提供到该催化气化器的氧的量为从大于 3 体积%到 15 体积%,其以进料到该催化气化器的蒸汽的体积为基础。

13. 权利要求 1 的方法,其特征在于提供到该催化气化器的氧的量为从 0.05 到 1.0 磅 O₂/ 每磅碳质原料。

14. 权利要求 1 的方法,其特征在于提供到该催化气化器的氧的量为从 0.1 到 1.0 磅 O₂/ 每磅碳质原料。

15. 权利要求 1 的方法,其特征在于提供到该催化气化器的氧的量为从 0.1 到 0.75 磅 O₂/ 每磅碳质原料。

16. 权利要求 1 的方法,其特征在于从该催化气化器中排出的固体焦化物产物通入到催化剂回收设备中。

17. 权利要求 1 的方法,其特征在于步骤 (b) 的温度为至少 450°C。

18. 权利要求 17 的方法,其特征在于步骤 (b) 的温度为从 450°C 到 800°C。

19. 权利要求 1 的方法,其特征在于步骤 (b) 的压力为至少 50psig。

20. 权利要求 19 的方法,其特征在于步骤 (b) 的压力为至少 200psig。

21. 权利要求 1-20 中任一项的方法,其特征在于该方法是一次通过方法,其中来自该第一气流的一氧化碳和氢气不循环到该催化气化器。

碳质原料的气化方法

[0001] 分案说明

[0002] 本申请是申请日为 2009 年 9 月 18 日、申请号为 200980136679.4、发明名称为“碳质原料的气化方法”的专利申请的分案申请。

发明领域

[0003] 本发明涉及在蒸汽的存在下通过碳质原料的催化气化来制备气体产物、并且尤其甲烷的方法,其中一氧化碳或氢气没有再循环到该催化气化器中。

背景技术

[0004] 鉴于诸多因素如更高的能源价格和环境保护要求,从较低燃料值碳质原料如石油焦炭和煤炭生产燃料值增加的气体产物的方法受到持续关注。此类原料的催化气化以生产甲烷和其它燃料值增加的气体(value-added gases)的方法例如已公开在 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, US2009/0090056A1, 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。

[0005] 一般,碳质材料如煤炭或石油焦炭能够在碱金属催化剂源和蒸汽的存在下,在升高的温度和压力下,通过该材料的气化被转化成多种的气体,该气体包括燃料值增加的气体如甲烷。细的未反应的碳质材料从通过该催化气化器生产的粗气体中除去,该气体在多个过程中被冷却和洗涤以除去不希望有的污染物和其它副产物,其包括一氧化碳,氢气,二氧化碳和硫化氢。

[0006] 为了维持反应的净热尽可能接近于中性(仅仅稍微地放热或吸热;即,该反应在热中性条件下进行),再循环一氧化碳和氢气气流常常被加入到催化气化器中。参见,例如, US4094650, US6955595 和 US2007/083072A1。该气体再循环环路(loops)一般需要至少附加的加热元件和加压元件以便调节该再循环气流到适合于引入该催化气化器中的温度和压力。此外,此产生甲烷的方法能够需要从该再循环气体中分离甲烷(例如通过低温蒸馏)。在这种情况下,生产甲烷的工程复杂性和总成本会大大地提高。

[0007] 因此,仍然需要改进的气化方法,其中气体再循环环路被最小化和/或省去,以降低生产甲烷的复杂性和成本。

发明内容

[0008] 在一个方面,本发明提供了从碳质原料生产多种气体产物和回收甲烷产物流的方法,该方法包括以下步骤:

[0009] (a) 将碳质原料、富氧的气流、碱金属气化催化剂、和蒸汽供应到催化气化器中;

[0010] (b) 让该碳质原料在催化气化器中在蒸汽、富氧的气流和碱金属气化催化剂的存在下和在合适的温度和压力下反应,以形成包括多种气体产物的第一气流,该多种气体产物包括甲烷、二氧化碳、氢气、一氧化碳和硫化氢;

[0011] (c) 任选地让在第一气流中存在的至少一部分的一氧化碳和至少一部分的氢气在催化甲烷转化器中在耐硫的甲烷化催化剂存在下进行反应,以生产甲烷-富集的第一气流;

[0012] (d) 从该第一气流(或甲烷-富集的第一气流,如果存在的话)中除去大部分(substantial portion)的二氧化碳和大部分的硫化氢,以便生产包含大部分的来自于第一气流(或甲烷-富集的第一气流,如果存在的话)的甲烷的第二气流;

[0013] (e) 任选地,如果该第二气流包括氢气和大于约 100ppm 的一氧化碳,则让在第二气流中存在的一氧化碳和氢气在催化甲烷转化器中在甲烷化催化剂存在下进行反应,以生产甲烷-富集的第二气流;和

[0014] (f) 回收该第二气流(或该甲烷-富集的第二气流,如果存在的话),

[0015] 其中(i)存在步骤(c)和步骤(e)的至少一个,和(ii)该第二气流(或该甲烷-富集的第二气流,如果存在的话)是该甲烷产物流,或该第二气流(或该甲烷-富集的第二气流,如果存在的话)经过提纯以产生该甲烷产物流。

[0016] 在第二方面,本发明提供从碳质原料生产多种气体产物和回收甲烷产物流的连续方法,该方法包括以下步骤:

[0017] (a) 将碳质原料、富氧的气流、碱金属气化催化剂、和蒸汽供应连续地供应到催化气化器中;

[0018] (b) 让该碳质原料在该催化气化器中在蒸汽、富氧的气流和碱金属气化催化剂的存在下和在合适的温度和压力下连续地进行反应,以形成包括多种气体产物的第一气流,该多种气体产物包括甲烷、二氧化碳、氢气、一氧化碳和硫化氢;

[0019] (c) 任选地让在该第一气流中存在的至少一部分的一氧化碳的和至少一部分的氢气在催化甲烷转化器中在耐硫的甲烷化催化剂存在下进行反应,以生产甲烷-富集的第一气流;

[0020] (d) 从该第一气流(或甲烷-富集的第一气流,如果存在的话)中连续地除去大部分的二氧化碳和大部分的硫化氢,以生产包含大部分的来自于该第一气流(或甲烷-富集的第一气流,如果存在的话)中的甲烷的第二气流;

[0021] (e) 任选地,如果该第二气流包括氢气和大于约 100ppm 的一氧化碳,则让在该第二气流中存在的一氧化碳和氢气在催化甲烷转化器中在甲烷化催化剂存在下进行反应,以生产甲烷-富集的第二气流;和

[0022] (f) 连续地回收该第二气流(或该甲烷-富集的第二气流,如果存在的话),

[0023] 其中(i)存在步骤(c)和步骤(e)的至少一个,和(ii)该第二气流(或该甲烷-富集的第二气流,如果存在的话)是该甲烷产物流,或该第二气流(或该甲烷-富集的第二气

流,如果存在的话)被提纯以产生该甲烷产物流。

[0024] 根据本发明发方法例如可用于从各种碳质原料生产甲烷。优选的方法是生产“管道质量天然气”的产物流的一种方法,下面进一步叙述。

附图说明

[0025] 图 1 是气化过程的实施方案的图解,该实施方案包括注入氧气的催化气化器和用于将过热蒸汽供应到该催化气化器中的蒸汽源和在酸性气体除去过程的下流的甲烷转化器。

[0026] 图 2 是气化过程的实施方案的图解,该实施方案包括注入氧气的催化气化器和用于将过热蒸汽供应到该催化气化器中的蒸汽源和在酸性气体除去操作的上游的耐硫甲烷转化器。任选的整理(trim)甲烷转化器是在酸性气体除去过程的下流。该方法可以任选地采用来自该催化气化器中的至少一部分的焦化物(char)作为在耐硫甲烷转化器中的耐硫的甲烷化催化剂。

[0027] 图 3 是气化过程的另一个实施方案的图解,该实施方案包括:图 1 的方法和与其相结合的制备催化原料以及从由催化气化器生产的该焦化物中回收和再循环催化剂的方法。

[0028] 图 4 是气化过程的另一个实施方案的图解,该实施方案包括:图 2 的方法和与其相结合的制备催化原料、从一部分的由催化气化器生产的焦化物中回收和再循环催化剂并且采用来自该催化气化器的剩余部分的焦化物作为在耐硫甲烷转化器中的耐硫催化剂的方法。

具体实施方式

[0029] 本公开物涉及将碳质原料转化成至少包括甲烷的多种气体产物的方法,该方法包括以下步骤:将碳质原料、富氧的气流、碱金属气化催化剂和蒸汽供应到催化气化器中,以在碱金属催化剂和富氧的气流存在下将碳质原料转化成多种的气体产物。尤其,本发明提供改进的“一次通过(once-through)”气化方法,其中在这里使用的“一次通过”是指对于一氧化碳或氢气循环到该催化气化器中有利地无要求。该方法的一氧化碳和氢气要求能够基本上就地通过该碳质原料在催化气化器中在富氧的气流存在下的部分燃烧来满足。

[0030] 此外,从该方法中省去了碳燃料燃烧过热器(carbon fuel fired superheater),因为供应到该催化气化器中的蒸汽可以通过一个或多个的工艺热(process heat)回收阶段和/或通过经由以上所述的就地部分燃烧反应供应的附加工艺热被过热到所需的温度和压力。

[0031] 本发明能够与在共同拥有的专利申请 US2007/0000177A1, US2007/0083072A1, US2007/0277437A1, US2009/0048476A1, US2009/0090056A1, 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 中公开的主题相结合来实施。

[0032] 此外,本发明能够与公开在共同拥有的美国专利申请序列号 No12/395,330 和 12/395,433 (它们中的每一个是在 2009 年 2 月 27 日申请的);12/415,042 和 12/415,050 (它们中的每一个是在 2009 年 3 月 31 日申请的);和 12/492,467,12/492,477,12/492,484,12/492,489 和 12/492,497 (它们中的每一个是在 2009 年 6 月 26 日申请的)中的主题相结合来实施。

[0033] 进一步,本发明能够通过使用在下面的共同拥有的 U. S. 临时专利申请中描述的开发技术来实施,这些申请中的每一个是与其在同一天申请的,这些申请的全部内容就像在这里完全地阐述一样:序列号 No. ___/_____,代理案卷号 FN-0039US NP1,标题 Char Methanation Catalyst and its Use in Gasification Processes。

[0034] 如果没有另外指定,在这里提及的全部出版物,专利申请,专利和其它参考文献,对于全部的目的以它们的全部内容被明确地引入这里供参考,就象充分阐述一样。

[0035] 除非另外有规定,否则这里所使用的全部技术和科学术语具有本公开物所属于的技术领域的普通技术人员所通常理解相同意义。在冲突的情况下,本说明书,包括定义,将起控制作用。

[0036] 除特意指出的外,商标以大写体列出。

[0037] 虽然与这里描述的那些类似或等同的方法和材料能够用于本公开物的实施或试验中,但是这里描述合适的方法和材料。

[0038] 除非另有说明,否则全部百分数,份,比率等是按重量计。

[0039] 在量、浓度、或其它值或参数是作为范围,或上下限值的列表给出时,这被理解为具体地公开了从任何的范围上下限值当中的任何一对所形成的全部范围,不考虑这些范围是否单独地公开。当数值的范围在这里列举时,除非另有说明,否则希望包括它的端点,以及在该范围内的全部整数和分数。当定义一个范围时,不希望本公开物的范围限于所列举的具体值。

[0040] 当该术语“约”用于描述一个范围的值或端值时,该公开物应该理解为包括所指的特定值或端点。

[0041] 在这里使用的,术语“包括 (comprises)”,“包括 (comprising)”,“包括 (includes)”,“包括 (包括)”,“具有 (has)”,“具有 (having)”或它们的任何其它变型,用于覆盖非排他的内含物。例如,包括成列要素的工艺,方法,制品,或装置不一定限于仅仅这些要素,而能够包括没有特意为此类工艺、方法、制品或装置所列举或固有的其它要素。此外,除非特意有相反说明,否则“or”指包含或不指排除。例如,条件 A 或 B 通过下列的任何一种来满足:A 是真实的(或存在)和 B 是假的(或不存在的),A 是假的(或不存在的)和 B 是真实的(或存在),以及 A 和 B 两者都是真实的(或存在)。

[0042] 用于描述这里的各种要素和组分的“a”和“an”的使用仅仅是为了方便起见并且给出了本公开物的一般含义。这一表述应该读起来包括一种或至少一种以及单数还包括复数,除非很明显它有另外含义。

[0043] 在这里使用的该术语“大部分”,除非在这里另外限定,否则是指大于约 90% 的所提及材料,优选大于 95% 的该涉及材料,和更优选大于 97% 的该涉及材料。当涉及分子(如甲烷,二氧化碳,一氧化碳和硫化氢)时该 % 是按摩尔基础,和另外是按重量基础(如夹带的碳质细粒(fines))。

[0044] 在这里使用的术语“碳质材料”能够是例如在这里定义的生物质和非生物质材料。

[0045] 在这里使用的该术语“生物质”是指从新近（例如，在过去 100 年内）生物机体衍生的碳质材料，其中包括植物型生物质和动物型生物质。为了清楚起见，生物质不包括化石型碳质材料如煤炭。例如，参见前面引入的 US2009/0217575A1 和 US2009/0217587A1。

[0046] 在这里使用的该术语“植物型生物质”是指从绿色植物、农作物、藻类和树衍生的材料，如，但不限于，甜高粱，甘蔗渣，甘蔗，竹，混种白杨，杂混种柳树，合欢(albizia)树，桉树，苜蓿(alfalfa)，三叶草(clover)，油棕(oil palm)，柳枝稷，苏丹草，粟，麻风树属，和芒属（例如，Miscanthus x giganteus）。生物质进一步包括来自农业培育，加工，和 / 或降解的废物，如玉米棒子和外皮，玉米秸，禾秆，坚果壳，植物油，低芥酸菜籽油，菜籽油，生物柴油，树皮，木屑，锯屑，和畜栏废物。

[0047] 在这里使用的该术语“动物型生物质”是指从动物培养和 / 或利用产生的废物。例如，生物质包括，但不限于，来自家畜培养和加工中的废物如牲畜粪，海鸟粪，家禽粪便(poultry litter)，动物脂肪，和城市固体废物（例如，下水道污物）。

[0048] 在这里使用的该术语“非生物质”是指没有被这里所定义的该术语“生物质”所包括的那些碳质材料。例如，非生物质包括，但不限于，无烟煤，沥青煤，次沥青煤，褐煤，石油焦炭，沥青质，液体渣油(liquid petroleum residues)或它们的混合物。例如，参见前面引入的 US2009/0166588A1，US2009/0165379A1，US2009/0165380A1，US2009/0165361A1，US2009/0217590A1 和 US2009/0217586A1。

[0049] 这里使用的术语“石油焦炭(petroleum coke)”和“石油焦炭(petcoke)”包括(i) 在石油加工中获得的高沸点馏分的固体热分解产物（重质残渣 - “石油焦炭残渣(resid petcoke)”）；和(ii) 加工焦油砂（沥青质砂或油砂 - “tar sands petcoke”）的固体热分解产物。此类碳化产物包括，例如，初级(green)的，煅烧的，针状和流化床石油焦炭。

[0050] 石油焦炭残渣也能够从原油获得，例如，通过用于改质(upgrade)重质残留原油的焦化过程获得，该石油焦炭含有作为少量组分的灰分，典型地以焦炭的重量为基础约 1.0wt% 或更低，和更典型地约 0.5wt% 或更低。典型地，在该低灰分焦炭中的灰分包括金属如镍和钒。

[0051] 焦油砂矿石油焦炭能够从油砂获得，例如，通过用于改质油砂的焦化过程。焦油砂石油焦炭含有作为少量组分的灰分，典型地以焦油砂石油焦炭的总重量为基础在约 2wt% 至约 12wt% 之间，更典型地在约 4wt% 至约 12wt% 之间。典型地，在此更高灰分焦炭中的灰分包括诸如硅石和 / 或氧化铝之类的材料。

[0052] 石油焦炭具有固有地低水分含量，典型地，在约 0.2wt% 至约 2wt% 范围（基于总石油焦炭重量）；它也典型地具有极低的水浸容量(water soaking capacity)以允许用于普通的催化剂浸渍法。所得到的颗粒组合物含有，例如，较低的平均水分含量，这会提高相比于常规干燥操作的下游干燥操作的效率。

[0053] 以石油焦炭的总重量为基础，该石油焦炭能够包括至少约 70wt% 碳，至少约 80wt% 碳，或至少约 90wt% 碳。典型地，以石油焦炭的重量为基础，该石油焦炭包括低于约 20wt% 无机化合物。

[0054] 在这里使用的术语“沥青质”在室温下是芳族碳质固体，并且能够从例如原油和原油焦油砂的加工得到。

[0055] 在这里使用的术语“煤”指泥煤,次沥青煤,沥青煤,无烟煤或它们的混合物。在某些实施方案中,该煤具有以总煤重量为基础的按重量低于约 85%,或低于约 80%,或低于约 75%,或低于约 70%,或低于约 65%,或低于约 60%,或低于约 55%,或低于约 50wt% 的碳含量。在其它实施方案中,该煤具有以总煤重量为基础的按重量至多约 85%,或至多约 80%,或至多约 75% 的碳含量。有用煤的例子包括,但不限于, Illinois#6, Pittsburgh#8, Beulah (ND), Utah Blind Canyon, 和 Powder River Basin (PRB) 煤。无烟煤, 沥青煤, 次沥青煤和褐煤可以含有约 10wt%, 约 5—约 7wt%, 约 4—约 8wt%, 和约 9—约 11wt% 的灰分, 其分别基于煤的总重量(折干计算)。然而,任何特殊煤资源的灰分含量将取决于煤的等级和来源,这是本领域中的那些技术人员所熟知的。参见,例如,“Coal Data:A Reference”, Energy Information Administration, Office of Coal, Nuclear, Electric and Alternate Fuels, U. S. Department of Energy, DOE/EIA-0064 (93), February 1995。

[0056] 从煤生产的灰分典型地同时包括飞灰(fly ash)和炉底灰(bottomash),这是本领域中的那些技术人员所熟知的。来自沥青煤的飞灰能够包括以该飞灰的总重量为基础的约 20—约 60wt% 硅石和约 5—约 35wt% 氧化铝。来自次沥青煤的飞灰能够包括约 40—约 60wt% 硅石和约 20—约 30wt% 氧化铝,其以该飞灰的总重量为基础。来自褐煤的飞灰能够包括约 15—约 45wt% 硅石和约 20—约 25wt% 氧化铝,其以该飞灰的总重量为基础。参见,例如, Meyers 等人,“Fly Ash. A Highway Construction Material” Federal Highway Administration, Report No. FHWA-IP-76-16, Washington, DC, 1976。

[0057] 来自沥青煤的炉底灰能够包括约 40—约 60wt% 硅石和约 20—约 30wt% 氧化铝,其以该炉底灰的总重量为基础。来自次沥青煤的炉底灰能够包括约 40—约 50wt% 硅石和约 15—约 25wt% 氧化铝,其以该炉底灰的总重量为基础。来自褐煤的炉底灰能够包括约 30—约 80wt% 硅石和约 10—约 20wt% 氧化铝,其以该炉底灰的总重量为基础。参见,例如, Moulton, Lyle K, “Bottom Ash and Boiler Slag”, Proceedings of the Third International Ash Utilization Symposium. U. S. Bureau of Mines, Information Circular No. 8640, Washington, DC, 1973。

[0058] 该术语“设备(unit)”指设备操作。当多于一个的“设备”被描述存在时,这些设备是以并联(parallel)方式操作。然而,单个“设备”可以包括多于一个的串联的设备。例如,酸性气体除去设备可以包括硫化氢除去设备,其后串联以二氧化碳除去设备。作为另一个实例,痕量污染物清除设备可以包括用于第一种痕量污染物的第一种除去设备,其后串联以用于第二种痕量污染物的第二种除去设备。作为再一个实例,甲烷压缩机设备可以包括第一种甲烷压缩机以将甲烷产品流压缩至第一种压力,其后串联以第二种甲烷压缩机以将甲烷产品流进一步压缩到第二种(更高)压力。

[0059] 这里的材料,方法和实施例仅仅是举例而已,除具体陈述之外,不希望是限制性的。

[0060] 气化方法

[0061] 在本发明的一个实施方案中,甲烷产品流(80)能够从催化的碳质原料(30)产生,如在图 1 中所示。来自蒸汽源(500)的蒸汽(51),来自氧源(900)的富氧的气流(91)(如纯化氧气),和催化的碳质原料(30)能够提供到催化气化器(300)中,以产生包括甲烷、一氧化碳、氢气、二氧化碳和硫化氢的第一气流(40)。通过该方法的多个阶段中的一个阶段所

进行的热量回收能够用于将供应给该催化气化器的蒸汽过热到所需的温度和压力,因此不需要单独的过热器。

[0062] 如以上所述,在富氧的气流存在下碳质原料的部分燃烧将产生热量以及为维持该过程的热中性(thermal neutrality)所需要的一氧化碳和氢气,因此有利地省去了对于在该方法中循环一氧化碳和氢气环路的需要。

[0063] 富氧的气流(91)能够由任何合适的方式被加入到该催化气化器(300)中,所述合适的方式例如纯化氧气、氧气-空气混合物或氧气-惰性气体混合物直接注入该反应器底部中。参见,例如,US4315753和Chiaromonte等人,Hydrocarbon Processing,1982年9月,第255-257页,它以全部内容被引入这里供参考。一般,该富氧的气流能够作为与过热蒸汽的掺混物被引入到流化反应床区段中以协助碳质原料颗粒的流化和部分燃烧,以避免在该催化气化器中热点的形成,和避免该气体产物的燃烧。氧气的量以及注射速率和压力经过控制以允许在碳质原料、部分消耗的碳质原料和焦化物残留物中碳的部分燃烧。

[0064] 在一个实施方案中,提供到该催化气化器(300)中的分子氧的量(在富氧的气体中所含)能够是在从约1体积%,或从约3体积%,或大于约3体积%,或从约4体积%,到约15体积%,或到约12体积%,或到约10体积%的范围内,其以蒸汽进料流的体积为基础。

[0065] 在另一个实施方案中,提供到该催化气化器(300)中的分子氧的量(在富氧的气体中所含)能够是从约0.05,或从约0.10,或从约0.15,到约1.0,或到约0.75,或约0.5,或到约0.3,或到约0.25,磅的O₂/每磅的碳质原料。

[0066] 本领域中的那些技术人员已知的任何蒸汽锅炉能够为该催化气化器(300)供应蒸汽。此类锅炉能够,例如,通过任何碳质材料如粉煤、生物质等的使用来供应能量,并且该材料包括但不限于来自原料制备操作中的废弃碳质材料(例如,上述的细颗粒物(fines))。蒸汽也能够从联接于燃气涡轮的附加催化气化器供应,其中来自该反应器的废热经过热交换到水源中并且产生蒸汽。另外,按照在前面所引入的US2009/0165376A1,US2009/0217584A1和US2009/0217585A1中所述,可以为该催化气化器产生蒸汽。

[0067] 从其它方法操作中回收或产生的蒸汽也能够用作唯一的蒸汽源,或与来自蒸汽发生器中的蒸汽相结合使用以便将蒸汽供应到该催化气化器(300)中。例如,当淤浆化的碳质材料用流化床淤浆干燥机干燥时,如下所讨论,通过蒸发产生的蒸汽能够被加入到该催化气化器(300)中。当热交换器设备(如600)用于蒸汽产生时,该蒸汽能够同样直接加入到该催化气化器(300)中。

[0068] 该催化的碳质原料(30)能够在富氧的气流(91)和蒸汽(51)存在下和在合适的压力和温度条件下被提供到催化气化器(300)中以产生包括多种气体产物的第一气流(40),该多种气体产物包括甲烷、二氧化碳、氢气、一氧化碳和硫化氢。该催化的碳质原料(30)典型地包括一种或多种的碳质材料和一种或多种的气化催化剂,如下所讨论。

[0069] 此类方法的催化气化器典型地在适当高的压力和温度下操作,需要该催化的碳质原料(30)引入到该催化气化器(300)的反应室中,而同时维持该原料的所需温度、压力和流速。本领域中的那些技术人员熟悉用将该催化的碳质原料供应到具有高的压力和/或高温环境的反应室中的加料入口,包括星形加料器,螺杆加料器,回转式活塞,和闭锁料斗。应该理解的是,该加料入口能够包括两个或多个压力平衡元件,闭锁料斗,它将替代使用。在一些情况下,该催化的碳质原料能够在高于催化气化器的操作压力的压力条件下制备。因

此,该颗粒组合物能够在没有进一步加压的情况下直接通入到该催化气化器中。

[0070] 几种类型的催化气化器中的任何一种都能够使用。合适的催化气化器包括具有反应室的那些,该反应室是逆流固定床,并流固定床,流化床,或夹带流(entrained flow)反应室或移动床反应室。

[0071] 在催化气化器中的气化典型地是在至少约 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;和在至少约 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。

[0072] 在用于颗粒状组合物的加压和反应的催化气化器中所使用的气体能够包括,例如,蒸汽,氧气,氮气,空气,或惰性气体如氩气,这些气体能够根据本领域中的那些技术人员已知的方法被供应到该反应器中。

[0073] 在催化气化器中发生的从碳源到甲烷的催化转化典型地包括三个单独的反应:

[0074] 蒸汽碳: $C+H_2O \rightarrow CO+H_2$ (I)

[0075] 水-气转换: $CO+H_2O \rightarrow H_2+CO_2$ (II)

[0076] CO 甲烷化: $CO+3H_2 \rightarrow CH_4+H_2O$ (III).

[0077] 这三个反应一起是基本上热平衡的;然而,由于工艺热损失和其它能量需要(如与原料一起进入到催化气化器中的水分的蒸发所需要的能量),一些的热量必须增加到该催化气化器中以维持该热平衡。在高于催化气化器的操作温度的温度下过热蒸汽的添加能够是供应该额外热量的一个机理。另外,该催化气化反应所用的少量所需热量输入能够过,在引入到催化气化器中的富氧的气体存在下,由通过碳质原料的部分燃烧所产生的热能来提供。

[0078] 如前面所提到,这允许该方法在没有单独的过热器的情况下进行构型设计。本领域中的普通技术人员能够确定要被增加到催化气化器中以基本上维持热平衡所需要的热量。

[0079] 离开催化气化器的反应室的热废气(hot gas effluent)能够穿过该催化气化器的细颗粒物除去设备,该设备用作分离区段,其中太重的以致无法被离开催化气化器的气体夹带的颗粒物(即,细颗粒物)返回到反应室(例如,流化床)中。该细颗粒物除去设备能够包括从热废气中除去细颗粒物和微粒的一个或多个内部和/或外部旋风分离器或类似设备。离开催化气化器的所得第二气流(40)一般包括 CH_4 , CO_2 , H_2 , CO , H_2S , 未反应的蒸汽,夹带的细颗粒物,和任选的其它污染物如 NH_3 , COS , HCN 和/或元素汞蒸汽,这取决于用于气化的碳质材料的性质。

[0080] 任选地,残留的夹带细颗粒物可以主要通过任何合适的设备如外部旋风分离器、任选地接着通过文丘里洗涤器被除去。回收的细颗粒物能够经过处理以回收碱金属催化剂,或直接循环回到在前面所引入的 US2009/0217589A1 中所述的原料制备中。

[0081] “大部分”的细颗粒物的除去是指,一定量的细颗粒物从第一气流中除去,使得下游处理没有不利地受影响;因此,至少大部分的细颗粒物将被除去。在下游处理没有显著地受到不利影响的程度上,部分少量的超细材料可保留在第一气流中。典型地,除去至少约 90wt%,或至少约 95wt%,或至少约 98wt%,的粒度大于约 20 μm ,或大于约 10 μm ,或大于约 5 μm 的细颗粒物。

[0082] 第一气流 (40), 在离开反应器 (300) 时, 典型地包括至少约 20mol% 甲烷, 其以第一气流中甲烷、二氧化碳、一氧化碳和氢气的摩尔数为基础。另外, 第一气流将典型地包括至少约 50mol% 的甲烷加上二氧化碳, 其以第一气流中甲烷、二氧化碳、一氧化碳和氢气的摩尔数为基础。

[0083] 第一气流 (40) 可以提供到热交换器 (600) 中以降低第一气流的温度并且产生了温度比第一气流 (40) 低的冷却了的第一气流 (50)。该冷却了的第一种气体 (50) 能够提供到如以下所述的酸性气体除去 (AGR) 工序 (700) 中。

[0084] 取决于气化条件, 能够产生第一气流 (40), 它具有约 450°C 到约 900°C (更典型地约 650°C 到约 800°C) 的温度, 约 50psig 到约 1000psig (更典型地约 400psig 到约 600psig) 的压力, 以及约 0.5 英尺 / 秒到约 2.0 英尺 / 秒 (更典型地约 1.0 英尺 / 秒到约 1.5 英尺 / 秒) 的速度。由任何一个或多个的热交换器设备 (600) (当存在时) 提取的热能够用于例如产生过热蒸汽, 该过热蒸汽能够用于催化气化器中。所获得的冷却了的第一气流 (50) 将典型地在约 250°C 到约 600°C (更典型地约 300°C 到约 500°C) 的温度, 约 50psig 到约 1000psig (更典型地约 400psig 到约 600psig) 的压力, 和约 0.5 英尺 / 秒到约 2.5 英尺 / 秒 (更典型地约 1.0 英尺 / 秒到约 1.5 英尺 / 秒) 的速度下离开该热交换器 (600)。

[0085] 后续的酸性气体除去过程 (700) 可用于从冷却了的第一气流 (50) 中除去大部分的 H_2S 和 CO_2 并且产生第二气流 (60)。酸性气体除去方法典型地包括让冷却了的第一气流 (50) 与溶剂如单乙醇胺, 二乙醇胺, 甲基二乙醇胺, 二异丙胺, 二甘醇胺, 氨基酸钠盐的溶液, 甲醇, 热的碳酸钾等等进行接触, 以产生负载 CO_2 和 / 或 H_2S 的吸收剂。一个方法能够包括具有两组 (trains) 的 **Selexol®** (UOP LLC, Des Plaines, IL USA) 或 **Rectisol®** (Lurgi AG, Frankfurt am Main, Germany) 溶剂的使用; 各组由 H_2S 吸收剂和 CO_2 吸收剂组成。

[0086] 所得到的第二气流 (60) 能够包括 CH_4 , H_2 , 和任选的 CO (当酸性气体转换设备 (sour shift unit) (下文) 不是该方法的一部分时), 和典型地, 少量的 CO_2 和 H_2O 。从冷却了的第二气流 (50) 中除去酸性气体的一种方法已描述在先前引入的 US2009/0220406A1 中。

[0087] 至少大部分 (例如, 基本上全部) 的该 CO_2 和 / 或 H_2S (和其它剩余痕量污染物) 应该经由酸性气体除去方法被除去。在酸性气体除去的上下文中的“大(部分)”除去是指足够高的百分数的组分的除去, 使得能够产生所需的最终产物。实际除去量因此因组分不同而变化。对于“管道 - 质量天然气”, 仅仅痕量 (至多) 的 H_2S 能够存在, 虽然更高量的 CO_2 是可容忍的。

[0088] 典型地, 至少约 85%, 或至少约 90%, 或至少约 92%, 的该 CO_2 , 和至少约 95%, 或至少约 98%, 或至少约 99.5%, 的该 H_2S , 应该从该冷却了的第一气流 (50) 中除去。

[0089] 在酸性气体除去步骤中所需产物 (甲烷) 的损失应该最小化, 使得该第二气流 (60) 包括至少大部分 (和基本上全部) 的来自该冷却了的第一气流 (50) 中的甲烷。典型地, 该损失应该是约 2mol% 或更低, 或约 1.5mol% 或更低, 或约 1mol% 的更低, 的来自该冷却了的第一气流 (50) 中的甲烷。

[0090] 在这里描述的气化方法采用至少一个甲烷化步骤从在第一气流 (the first gas streams) (例如, 热的第一气流 (40) 和 / 或冷却了的第一气流 (50)) 和第二气流 (60) 中的一个或多个气流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, 在第一气流中存在的一氧化碳的至少一部分和氢气的至少一部分在催化甲烷转化器中

在耐硫的甲烷化催化剂存在下进行反应以生产甲烷-富集的第一气流,它然后进行以上所述的酸性气体除去(即,进行步骤(c))。在本发明的其它实施方案中,如果该第二气流包括氢气和高于100ppm的一氧化碳,则在第二气流中存在的一氧化碳和氢气将在催化甲烷转化器中在甲烷化催化剂存在下进行反应,以生产甲烷-富集的第二气流(例如,进行步骤(e))。在本发明的某些实施方案中,这些甲烷化步骤(例如,步骤(c)和(e))都进行。

[0091] 例如,在一个实施方案中,如图1中所示,第二气流(60)可以通入到催化甲烷转化器(800)中,其中在第二气流(60)中存在的一氧化碳和氢气能够进行反应以产生甲烷,因此产生甲烷-富集的第二气流(70)(即,步骤(e)存在于该方法中)。在各种实施方案中,甲烷-富集的第二气流(70)是甲烷产物流(80)。在各种其它实施方案中,甲烷-富集的第二气流(70)能够进一步提纯以产生甲烷产物流(80)。进一步提纯过程包括,但不限于,附加的整理甲烷转化器(例如,在图2中的(802)),低温分离器和膜分离器。

[0092] 在另一个实施方案中,如图2中所示,第一气流(40)或冷却了的第一气流(50)能够通入到耐硫的催化甲烷转化器(801)中,其中在第一气流(40)或冷却了的第一气流(50)中的一氧化碳和氢气能够进行反应以产生甲烷,因此生产甲烷-富集的第一气流(60)(即,步骤(e)存在于该方法中)。热的第一气流(40)或冷却了的第一气流(50)典型地含有大量的硫化氢,其能够使甲烷化催化剂减活,这是本领域中的那些技术人员所熟知的。因此,在该实施方案中,催化甲烷转化器(801)包括耐硫的甲烷化催化剂如钼和/或钨硫化物。耐硫的甲烷化催化剂的其它例子包括,但不限于,公开在US4243554、US4243553、US4006177、US3958957、US3928000、US2490488中的催化剂;Mills and Steffgen, Catalyst Rev. 8, 159(1973),和Schultz等人,U. S. Bureau of Mines, Rep. Invest. No. 6974(1967)。

[0093] 在一个特殊的实例中,耐硫的甲烷化催化剂是由催化气化器(300)产生的焦化物产物(34)的一部分,该焦化物产物能够定期从催化气化器(300)中排出并且转移到耐硫的催化甲烷转化器(801)中,这已描述于共同拥有的和同时申请的美国临时专利申请序列号No. __/_____, FN-0039US NP1,标题:Char Methanation Catalyst and its Use in Gasification Systems,该申请为充分阐述的全部目的在这里引入作为参考。采用焦化物的甲烷转化器的操作条件能够类似于在前面引入的US3958957中阐述的那些。当一个或多个甲烷化步骤包括在采用该焦化物产物的至少一部分作为耐硫的甲烷化催化剂的集成气化过程(integrated gasification process)中(例如在图4中所示的集成气化过程)时,该甲烷化温度一般是在从约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的范围内和在从约400psig到约750psig的压力下进行。

[0094] 任何剩余部分的焦化物能够经过加工以回收和再循环所夹带的催化剂化合物,如下面所讨论。

[0095] 继续参见图2,甲烷-富集的第一气流(60)能够被提供到后续的酸性气体除去过程(700)(如前面所述)中,以便从甲烷-富集的第一气流(60)中除去大部分的H₂S和CO₂并且产生第二气流(70)。在各种实施方案中,第二气流(70)是甲烷产物流(80)。

[0096] 在其它实施方案中,该第二气流(70)能够含有显著量的一氧化碳和氢气。在该实例中,该第二气流(70)能够提供到甲烷转化器(例如,整理甲烷转化器(802))中,其中在第二气流(70)中的一氧化碳和氢气能够在合适的温度和压力条件下进行反应,以产生甲烷和因此甲烷-富集的第二气流(80)(例如,如上所述的步骤(e)和(g))。

[0097] 在特殊的实例中,第二气流(70),当它含有显著量的CO(例如,大于约100ppm CO)时,能够通过进行甲烷化(例如整理甲烷化)以减少CO含量来进一步富集甲烷。可以使用本领域中普通技术人员已知的任何合适方法和装置来进行整理甲烷化,包括例如公开在US4235044(其引入这里供参考)中的方法和装置。

[0098] 特定的实施方案的例子

[0099] 正如在下面更详细描述,在本发明的一个实施方案中,该气化催化剂能够包括碱金属气化催化剂。

[0100] 正如下面详细描述,在某些实施方案中,第一碳质原料和第二碳质原料能够各自包括许多碳质材料中的任何种。例如,在本发明的一个实施方案中,碳质原料能够包括无烟煤,沥青煤,次沥青煤,褐煤,石油焦炭,沥青质,液体渣油或生物质中的一种或多种。

[0101] 正如下面更详细描述,在本发明的某些实施方案中,该碳质原料在其引入到催化气化器中之前负载气化催化剂(即,以形成催化的碳质原料)。例如,整个的碳质原料能够负载催化剂,或仅仅一部分的碳质原料能够负载催化剂。当然,在本发明的其它实施方案中,该碳质原料在其被引入催化气化器中之前没有负载气化催化剂。

[0102] 正如下面更详细描述,在本发明的某些实施方案中,该碳质原料负载一定量的碱金属气化催化剂,该量足以提供约0.01到约0.10的碱金属原子与碳原子的比率。

[0103] 在本发明的某些实施方案中,该碳质原料、气化催化剂和富氧的气流被引入到多个的催化气化器中。从单独的催化气化器中流出的第一气流(the first gas streams)然后进一步单独处理,或能够在下游过程中的任何点上重新汇合。

[0104] 本领域中的技术人员将会认识到,这里所述的方法能够例如作为连续过程或间歇过程来进行。

[0105] 在本发明的某些实施方案中,如图1-4中所示,该方法是一次通过工艺(方法)。在“一次通过”方法中,没有从催化气化器下游的任何气流(gas streams)中将碳基气体循环到气化器中。然而,在本发明的其它实施方案中,该方法能够包括一种循环碳基气流。例如,为了提供在启动条件中在催化气化器中氢气和/或一氧化碳的平衡,含甲烷的流(取自于例如甲烷-富集的第一气流,甲烷-富集的第二种流或甲烷产物流)能够在重整装置中重整以形成一氧化碳和氢气,它们与碳质原料、富氧的气流和气化催化剂一起进入到催化气化器中。然而在连续的操作中,希望将该方法作为“一次通过”方法来操作。

[0106] 本发明的方法能够在不使用碳燃料燃烧的过热器的情况下实施。因此,在本发明的某些实施方案中,不存在碳燃料燃烧的过热器。

[0107] 本发明提供系统(systems),在某些实施方案中,所述系统能够从碳质原料的催化气化产生“管道质量天然气”。“管道质量天然气”典型地指这样的天然气,它(1)在纯甲烷的热值的 $\pm 5\%$ 之内(它的热值是在标准大气条件下1010btu/ft³), (2)基本上不含水(典型地约-40°C或更低的露点),和(3)基本上不含有毒的或腐蚀性的污染物。在本发明的一些实施方案中,在上述方法中描述的甲烷产物流满足这些要求。

[0108] 管道质量天然气能够含有除甲烷之外的一些气体,只要所得气体混合物具有在1010btu/ft³的 $\pm 5\%$ 之内的热值并且既不是有毒的也不是腐蚀性的。因此,甲烷产物流能够包括这样的一些气体,该气体的热值低于甲烷的热值和仍然在质量上可作为管道质量天然气,只要其它气体的存在不会使气流的热值降低到低于950btu/scf(折干计算)。甲烷

产物流能够,例如,包括至多约 4mol% 氢气和仍然用作管道质量天然气。一氧化碳具有比氢气更高的热值;因此,管道质量天然气能够含有甚至更高百分数的 CO 但没有降解气流的热值。适合用作管道质量天然气的甲烷产物流优选具有低于约 1000ppm 的 CO。

[0109] 催化的碳质原料的制备

[0110] (a) 碳质材料加工

[0111] 碳质材料,如生物质和非生物质(上述),能够根据现有技术中已知的任何方法如冲击粉碎以及湿磨或干磨法,单独或一起进行破碎和/或研磨,以得到一种或多种碳质微粒来制备。取决于用于碳质材料资源的破碎和/或研磨中的方法,所得到的碳质微粒可以筛选尺寸(即,根据尺寸进行分离)以提供加工的原料,而用于催化剂负载过程中以形成催化的碳质原料。

[0112] 本领域中的那些技术人员已知的任何方法能够用于为该微粒筛选尺寸。例如,尺寸筛选能够通过用筛网或多个筛网筛选或让该微粒通过筛网或多个筛网来进行。筛选设备能够包括栅筛,铁栅筛,和金属丝筛网。筛网能够是静态的或引入可震动或振动该筛网的机构。另外,筛选能够用于分离该碳质微粒。筛选设备能够包括矿物分级机,气体旋风分离器,旋液分离器,耙式分级机,旋转滚筒筛或流化分选机。碳质材料也能够能够在研磨和/或破碎之前进行尺寸筛选或分选。

[0113] 该碳质微粒能够作为具有从约 25 微米,或从约 45 微米,直至约 2500 微米,或直至约 500 微米的平均粒度的精细微粒来提供。本领域中技术人员能够容易地确定碳质微粒的合适粒度。例如,当使用流化床催化气化器时,该碳质微粒能够具有平均粒度,其允许在流化床催化气化器中所用的气体速度下该碳质材料的初始流化。

[0114] 另外,某些碳质材料,例如玉米秸和柳枝稷,和工业废物,如锯屑,由于特细的颗粒尺寸,也许不能进行破碎或研磨操作,或可能不适合用于该催化催化气化器中。此类材料可以形成为具有适合用于破碎或适合直接用于例如流化床催化气化器中的尺寸的颗粒(pellet)或团块(briquette)。一般来说,颗粒能够通过一种或多种碳质材料的挤粒(compaction)来制备,参见例如,前面引入的 US2009/0218424A1。在其它实例中,生物质材料和煤能够形成为团块,如描述在 US4249471、US4152119 和 US4225457 中。此类颗粒或团块能够与前面的碳质微粒在下面的讨论中可互换使用。

[0115] 附加的原料加工步骤可以是需要的,这取决于碳质材料资源的质量。生物质可以含有高的水分含量,如绿色植物和草,并且可以在破碎之前需要干燥。城市垃圾和下水道污物也可含有高的水分含量,该含量可通过压机或辊轧机(roll mill)的使用来减少(例如,US4436028)。同样地,非生物质如高水分的煤需要在破碎之前干燥。一些结块煤能够需要部分氧化来简化催化气化器操作。缺乏离子交换位点的非生物质原料如无烟煤或石油焦炭能够被预处理以产生附加的离子交换位点以促进催化剂负载和/或缔合。该预处理能够利用产生能够离子交换的位点和/或增加原料的孔隙度的在现有技术中已知的任何方法来实现(参见,例如,前面引入的 US4468231 和 GB1599932)。氧化预处理能够通过使用现有技术中已知的任何氧化剂来进行。

[0116] 在碳质微粒中碳质材料的比率能够以非生物质和生物质源的工业考虑因素、加工经济性、可获得性和接近度为基础来选择。碳质材料源的可获得性和接近度能够影响该原料的价格,和因此影响该催化气化过程的总生产成本。例如,按湿基或干基计算,该生物质

和非生物质材料能够按重量以约 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 来掺混, 这取决于该加工条件。

[0117] 重要地, 该碳质材料源, 以及碳质微粒例如生物质微粒和非生物质微粒的各组分的比率能够用于控制该碳质微粒的其它材料特性。非生物质材料如煤和某些生物质材料如稻壳典型地包括大量的无机物质, 该无机物质包括构成了在催化气化器中的无机氧化物(即灰分)的钙、氧化铝和硅石。在高于约 500°C 到约 600°C 的温度下, 钾和其它碱金属能够与灰分中的氧化铝和硅石反应形成不溶的碱金属铝硅酸盐。在这一形式中, 该碱金属是基本上水不可溶的和作为催化剂无活性的。为了防止在催化气化器中残留物的积聚, 可以例行地排出包括灰分、未反应的碳质材料和各种的碱金属化合物(水可溶的和不可溶的)的焦化物的固体清除物(solid purges)。

[0118] 在制备该碳质微粒时, 各种碳质材料的灰分含量能够被选择为, 例如约 20wt% 或更低, 或约 15wt% 或更低, 或约 10wt% 或更低, 或约 5wt% 或更低, 这取决于例如各种碳质材料的比率和 / 或在各种碳质材料中的起始灰分。在其它实施方案中, 所得到的碳质微粒能够包括基于碳质微粒的重量从约 5wt%, 或从约 10wt%, 到约 20wt%, 或到约 15wt% 的灰分含量。在其它实施方案中, 碳质微粒的灰分含量能够包括基于灰分的重量低于约 20wt%, 或低于约 15wt%, 或低于约 10wt%, 或低于约 8wt%, 或低于约 6wt% 的氧化铝。在某些实施方案中, 该碳质微粒能够包括低于约 20wt% (基于加工原料的重量) 的灰分含量, 其中碳质微粒的灰分含量包括基于灰分的重量的低于约 20wt% 的氧化铝, 或低于约 15wt% 的氧化铝。

[0119] 在碳质微粒中的此较低氧化铝值允许在该方法的催化气化部分中最终碱金属催化剂的减少的损失。如上所指出, 氧化铝能够与碱源反应得到包括例如碱金属铝酸盐或碱金属铝硅酸盐的不溶性焦化物。该不溶性焦化物能够导致降低的催化剂回收率(即, 增大的催化剂损失), 和因此需要在总气化过程中补充催化剂的附加成本。

[0120] 另外, 所得到的碳质微粒能够具有显著更高的 % 碳, 和因此 btu/lb 值和甲烷产物 / 每单位重量的碳质微粒。在某些实施方案中, 所得到的碳质微粒能够具有从约 75wt%, 或从约 80wt%, 或从约 85wt%, 或从约 90wt%, 直到约 95wt% 的碳含量, 其以非生物质和生物质的合并重量为基础。

[0121] 在一个例子中, 非生物质和 / 或生物质进行湿研磨和筛分尺寸(例如, 到约 25 — 约 2500 μm 的粒度分布), 和然后排除它的自由水分(即, 脱水)到湿滤饼稠度。湿研磨、筛分尺寸和脱水的合适方法的例子是本领域中的那些技术人员已知的, 例如参见前面引入的 US2009/0048476A1。由根据本公开物的一个实施方案的湿研磨法所形成的非生物质和 / 或生物质微粒的滤饼可具有约 40%—约 60%, 或约 40%—约 55%, 或低于 50% 的水分含量。本领域中的普通技术人员可以理解的是, 已脱水的湿研磨碳质材料的水分含量取决于碳质材料的具体类型、粒度分布、和所使用的具体的脱水设备。该滤饼能够如这里所述进行热处理, 以生产一种或多种减少水分的碳质微粒, 其被通入到催化剂负载设备操作中。

[0122] 如上所述, 一种或多种碳质微粒当中的每一种能够具有独特的组成。例如, 能够采用两种碳质微粒, 其中第一种碳质微粒包括一种或多种生物质材料和该第二种碳质微粒包括一种或多种非生物质材料。另外地, 单个碳质微粒包括所用的一种或多种碳质材料。

[0123] (b) 催化剂负载

[0124] 一种或多种碳质微粒进一步加工以缔合至少一种气化催化剂,该催化剂典型地包括至少一种碱金属的来源,以产生该催化的碳质原料(30)。

[0125] 为催化剂负载所提供的碳质微粒能够进行处理以形成催化的碳质原料(30)(它通入到催化气化器(300)中),或分成一个或多个工艺流(processing stream),其中该工艺流的至少一种与气化催化剂缔合以形成至少一种催化剂处理的原料流。剩余工艺流能够例如进行处理以与第二组分缔合。另外,该催化剂处理的原料流能够进行第二次处理以缔合第二组分。该第二组分能够是例如第二种气化催化剂、助催化剂或其它添加剂。

[0126] 在一个例子中,可以提供主要气化催化剂到单种碳质微粒(例如,钾和/或钠源)中,随后进行单独处理以为相同的单种碳质微粒提供一种或多种助催化剂和添加剂(例如,钙源),以得到该催化的碳质原料(30)。例如,参见前面引入的US2009/0217590A1和US2009/0217586A1。该气化催化剂和第二组分也能够单个处理中作为混合物被提供到单种碳质微粒中,以得到该催化的碳质原料(30)。

[0127] 当一种或多种碳质微粒为催化剂负载而提供时,则至少一种的碳质微粒与气化催化剂缔合,以形成至少一种催化剂处理的原料流。此外,按照以上所述,碳质微粒的任何种能够被分成一个或多个工艺流来与第二组分或附加组分缔合。所得的流能够以任何混合比率(in any combination)掺混以提供催化的碳质原料(30),前提条件是至少一种催化剂处理的原料流用于形成该催化的原料流。

[0128] 在一个实施方案中,至少一种碳质微粒与气化催化剂和任选的第二组分缔合。在另一个实施方案中,各碳质微粒与气化催化剂和任选的第二组分缔合。

[0129] 本领域中的那些技术人员已知的任何方法能够用于将一种或多种气化催化剂与该碳质微粒和/或工艺流中的任何种进行缔合。此类方法包括但不限于,与固体催化剂源混合并将该催化剂浸渍到该加工的碳质材料之上。本领域中的那些技术人员已知的几种浸渍方法能够用于引入该气化催化剂。这些方法包括但不限于,初始湿浸渍法,蒸发浸渍,真空浸渍,浸涂浸渍(dip impregnation),离子交换,和这些方法的结合。

[0130] 在一个实施方案中,碱金属气化催化剂能够通过负载罐中用催化剂的溶液(例如水溶液)制成淤浆而被浸渍到一种或多种的碳质微粒和/或工艺流中。当用催化剂和/或助催化剂的溶液制成淤浆时,所得淤浆能够被脱水以提供催化剂处理的原料流,再次典型地,作为湿滤饼。该催化剂溶液能够从本发明方法的任何催化剂源制备,该催化剂源包括新鲜的或补充的催化剂和回收的催化剂或催化剂溶液。将淤浆脱水得到催化剂处理的原料流的湿滤饼的方法包括过滤(重力或真空)、离心处理、和液压(fluid press)。

[0131] 适合将包含煤的煤微粒和/或工艺流与气化催化剂混合以得到催化剂处理的原料流的一种特殊方法是利用在前面引入的US2009/0048476A1中描述的离子交换。由离子交换机理所进行的催化剂负载能够以对于煤特定开发的吸附等温线为基础来最大化,如在所引入的参考文献中讨论的那样。该负载提供催化剂处理的原料流作为湿滤饼。保留在离子交换微粒湿滤饼上(包括在孔隙之内)的附加催化剂能够进行控制,使得总催化剂目标值能够以控制的方式来获得。负载的催化剂的和已脱水的湿滤饼可以含有例如约50wt%水分。催化剂负载总量能够通过控制在溶液中催化剂组分的浓度,以及接触时间、温度和方法来加以控制,这些能够由本领域中普通技术人员以起始煤的特性为基础来容易地确定。

[0132] 在另一个实例中,碳质微粒和/或工艺流中的一种能够用该气化催化剂处理以及

第二种工艺流能够用第二组分处理（参见前面引入的 US2007/0000177A1）。

[0133] 从前面得到的碳质微粒、工艺流, 和 / 或催化剂处理的原料流能够以任何混合比率被掺混以得到该催化的碳质原料, 前提条件是至少一种催化剂处理的原料流用于形成该催化的碳质原料 (30)。最终, 该催化的碳质原料 (30) 通入到催化气化器 (300) 上。

[0134] 一般, 各催化剂负载设备包括至少一种负载罐以让一种或多种的碳质微粒和 / 或工艺流与包含至少一种气化催化剂的溶液进行接触, 以形成一种或多种催化剂处理的原料流。另外, 该催化组分可以作为固体颗粒物掺混到一种或多种碳质微粒和 / 或工艺流中而形成一种或多种催化剂处理的原料流。

[0135] 典型地, 该气化催化剂是以一定量存在于该催化的碳质原料中, 该量足以获得在从约 0.01, 或从约 0.02, 或从约 0.03, 或从约 0.04, 到约 0.10, 或到约 0.08, 或到约 0.07, 或到约 0.06 的范围内的在微粒组成中碱金属原子与碳原子的比率。

[0136] 对于一些原料, 该碱金属组分也可提供在该催化的碳质原料中以实现按质量计算比在催化的碳质原料中碳质材料的合计灰分含量高约 3—约 10 倍的碱金属含量。

[0137] 合适的碱金属是锂, 钠, 钾, 铷, 铯, 和它们的混合物。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、氨化物 (amide)、氢氧化物、乙酸盐、或类似的化合物。例如, 该催化剂能够包括碳酸钠, 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中的一种或多种, 和特别地, 碳酸钾和 / 或氢氧化钾。

[0138] 任选的助催化剂或其它催化剂添加剂可以采用, 如公开在前面引入的参考文献中的那些。

[0139] 相混合以形成该催化的碳质原料的一种或多种催化剂处理的原料流典型地包括与该催化的碳质原料 (30) 缔合的负载的催化剂的总量的大于约 50%, 大于约 70%, 或大于约 85%, 或大于约 90%。与各种催化剂处理的原料流缔合的总负载催化剂的百分比能够根据本领域中的那些技术人员已知的方法来确定。

[0140] 单独的碳质微粒、催化剂处理的原料流和工艺流能够适当地掺混以控制, 例如, 该催化的碳质原料 (30) 的总催化剂负载量或其它质量, 如上所述。被混合的各种流的合适比率将取决于包含各个流的碳质材料的质量以及该催化的碳质原料 (30) 的所需性能。例如, 如上所述, 生物质微粒流和催化的非生物质微粒流能够按照使得产生具有预定的灰分含量的催化的碳质原料 (30) 的比率相混合。

[0141] 前述的催化剂处理的原料流、工艺流、和加工的原料流中的任何一种, 作为一种或多种干燥微粒和 / 或一种或多种湿滤饼, 能够由本领域中的那些技术人员已知的任何方法来混合, 这些方法包括但不限于捏合、和立式或卧式混合器, 例如单或双螺杆、螺条或滚筒式混合机。所得的催化的碳质原料 (30) 能够贮备供未来使用或转移到一个或多个进料操作中以便引入到催化气化器中。该催化的碳质原料能够根据本领域中的那些技术人员已知的任何方法被传输到存储或进料操作中, 例如螺旋输送机或气动输送。

[0142] 此外, 多余的水分能够从该催化的碳质原料 (30) 中除去。例如, 该催化的碳质原料 (30) 可以用流化床淤浆干燥机进行干燥 (即, 用过热蒸汽处理以蒸发该液体), 或该溶液热蒸发或在真空下或在惰性气体流下除去水分, 以得到具有例如约 10wt% 或更低, 或约 8wt% 或更低, 或约 6wt% 或更低, 或约 5wt% 或更低, 或约 4wt% 或更低的残留水分含量的催化

的碳质原料。

[0143] 任选的附加的气化方法

[0144] (a) 催化剂回收

[0145] 在所述条件下该催化的碳质原料 (30) 的反应一般从催化气化器中得到第一气流 (40) 和固体焦化物产物。该固体焦化物产物典型地包括一定的未反应的碳质材料和夹带的催化剂。该固体焦化物产物能够经由焦化物出口从反应室中取出,以取样、冲洗和 / 或催化剂回收。

[0146] 在这里使用的该术语“夹带的催化剂”是指包括碱金属组分的化合物。例如,“夹带的催化剂”能够包括,但不限于,可溶的碱金属化合物(如碱金属碳酸盐,碱金属氢氧化物,和碱金属氧化物)和 / 或不可溶的碱金属化合物(如碱金属铝硅酸盐)。与从催化气化器中抽出的焦化物发生缔合的催化剂组分的性质以及它们的回收方法在下面进行讨论,并且详细描述在前面引入的 US2007/0277437A1, US2009/0165383A1, US2009/0165382A1, US2009/0169449A1 和 US2009/0169448A1 中。

[0147] 固体焦化物产物能够定期地经由焦化物出口(它是闭锁料斗系统)从催化气化器中的每一个中排出,尽管其它方法是本领域中的那些技术人员已知的。除去固体焦化物产物的方法是本领域中的那些技术人员公知的。能够使用例如由 EP-A-0102828 教导的一种此类方法。

[0148] 来自催化气化器中的焦化物可以通入到如下所述的催化回收设备中。另外地,此类焦化物可以通入到催化剂回收设备操作中,如下所述。该焦化物也能够被分成多个流,其中的一个可以通入到催化剂回收设备中,和另一个可以用作甲烷化催化剂(如上所述)并且没有为催化剂回收的目的进行处理。

[0149] 在某些实施方案中,在从催化气化器的反应室中排出的固体焦化物产物中的夹带催化剂所含的碱金属能够被回收,并且任何未回收的催化剂能够通过催化剂补充流来补偿。在该原料中氧化铝和硅石越多,获得更高的碱金属回收率的成本越高。

[0150] 在一个实施方案中,来自催化气化器中的固体焦化物产物能够用再循环气体和水冷却(quench)以提取一部分的该夹带催化剂。该回收的催化剂能够引导至催化剂负载过程中以便该碱金属催化剂的再利用。贫化的焦化物(depleted char)能够例如被引导至原料制备操作当中的任何一个或多个中以便再用于该催化的原料的制备中,被燃烧以便为一个或多个蒸汽发生器供能(如公开在前面引入的 US2009/0165376A1 和 US2009/0217585A1 中),或本身用于各种的应用中,例如用作吸收剂(如公开在前面所引入的 US2009/0217582A1 中)。

[0151] 其它特别有用的回收和再循环方法已描述在 US4459138, 以及前面所引入的 US2007/0277437A1, US2009/0165383A1, US2009/0165382A1, US2009/0169449A1 和 US2009/0169448A1 中。对于其它工艺细节能够参见这些文件。

[0152] 催化剂的再循环能够是一个的催化剂负载过程,或多个催化剂负载过程的结合。例如,全部该再循环的催化剂能够提供到一个催化剂负载过程中,而另一个过程仅仅采用补充催化剂。再循环的催化剂对比补充催化剂的水平(level)也能够以催化剂负载过程中各过程为基础加以控制。

[0153] (b) 气体提纯

[0154] 产物提纯可以包括,例如,任选的痕量污染物除去、氨除去和回收、以及酸性气体转换过程(sour shift processes)。如以上所讨论,酸性气体除去操作(如以上所述)可以针对直接从热交换器中引出的冷却了的第一气流(50)来进行,或针对已通过一个或多个下列设备的已冷却的第一气流来进行:(i)一个或多个的痕量污染物除去设备;(ii)一个或多个酸性气体(sour)转移设备;(iii)一个或多个氨回收设备和(iv)耐硫的催化甲烷转化器。

[0155] (1) 痕量污染物除去

[0156] 正如本领域中的那些技术人员所熟知,气流例如冷却的第一气流(50)的污染程度将取决于用于制备该催化的碳质原料的碳质材料的性质。例如,某些煤,如 Illinois#6,能够具有高的硫含量,导致更高的 COS 污染;和其它煤,如 Powder River Basin 煤,能够含有显著水平的汞,该汞能够在催化气化器中挥发。

[0157] 通过 COS 水解(参见, US3966875, US4011066, US4100256, US4482529 和 US4524050),让冷却了的第二气流通过微粒状石灰石(参见, US4173465),酸性缓冲 CuSO_4 溶液(参见, US4298584),含有四亚甲基砷(环丁砷,参见 US3989811)的烷醇胺吸收剂如甲基二乙醇胺、三乙醇胺、二丙醇胺或二异丙醇胺;或冷却了的第二气流利用冷冻的液态 CO_2 的逆流洗涤(参见, US4270937 和 US4609388),能够从气流例如冷却了的第一气流(50)中除去 COS。

[0158] HCN 能够通过和铵硫化物(ammonium sulfide)或多硫化物反应以产生 CO_2 、 H_2S 和 NH_3 (参见, US4497784、US4505881 和 US4508693),或通过用甲醛随后用铵或钠多硫化物的两阶段洗涤(参见, US4572826)而从气流(例如冷却了的第一气流(50))中被除去,被水吸收(参见, US4189307),和/或通过流过氧化铝担载的水解催化剂如 MoO_3 、 TiO_2 和/或 ZrO_2 (参见, US4810475、US5660807 和 US5968465)被分解。

[0159] 元素汞能够例如借助于由已用硫酸活化的炭所进行的吸收作用(参见, US3876393),借助于由浸渍了硫的炭(carbon)所进行的吸收作用(参见, US4491609),借助于由含 H_2S 的胺溶剂所进行的吸收作用(参见, US4044098),借助于由银或金浸渍的沸石所进行的吸收作用(参见, US4892567),借助于用过氧化氢和甲醇氧化成 HgO (参见, US5670122),借助于用含溴或碘的化合物在 SO_2 存在下的氧化作用(参见, US6878358),借助于用含 H、Cl 和 O 的等离子体所进行的氧化作用(参见, US6969494),和/或借助于由含氯的氧化性气体(例如, ClO ,参见, US7118720)所进行的氧化作用,从气流(例如冷却了的第一气流(50))中除去。

[0160] 当水溶液用于除去 COS、HCN 和/或 Hg 中的任何一种或全部时,在痕量污染物除去设备中产生的废水能够被引导至废水处理设备中。

[0161] 当存在时,特殊的痕量污染物的痕量污染物除去应该从所处理的气流(例如,冷却了的第一气流(50))中除去至少大部分(或基本上全部)的痕量污染物,典型地达到等于或低于所需产物流的规定限值。典型地,痕量污染物除去操作应该从冷却了的第一气流中除去至少 90%,或至少 95%,或至少 98%,的 COS、HCN 和/或汞。

[0162] (2) 酸性气体转换(Sour Shift)

[0163] 气流,例如冷却了的第一气流(50),也能够含在水介质(如蒸汽)存在下进行水-气转换反应,以将一部分的 CO 转化成 CO_2 和提高 H_2 的分数(fraction)。在某些实例

中,增大的氢气含量的产生能够用于形成氢气产物气体,其能够按照以上所述从甲烷中分离出来。在某些其它实例中,酸性气体转换过程能够用于调节气流(例如冷却了的第一气流(50))中的一氧化碳:氢气比率,用于提供到后续的甲烷转化器中。该水-气转换处理可以针对直接从热交换器引出的冷却了的第一气流进行或针对通过痕量污染物除去设备的冷却了的第一气流进行。

[0164] 酸性气体转换过程已详细描述在例如 US7074373 中。该过程包括添加水,或使用该气体中所含的水,并且让所得的水-气混合物在蒸气转化催化剂(steam reforming catalyst)上进行绝热反应。典型的蒸气转化催化剂包括在耐热载体上的一种或多种 VIII 族金属。

[0165] 用于针对含 CO 的气流进行酸性气体转换反应的方法和反应器是本领域中技术人员所熟知的。合适的反应条件和合适的反应器能够根据必须从气流中清除的 CO 的量来改变。在一些实施方案中,该酸性气体转换能够在单个阶段中在从约 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,该转换反应能够由本领域中的那些普通技术人员已知的任何合适催化剂来催化。此类催化剂包括,但不限于,Fe₂O₃ 型催化剂,如 Fe₂O₃-Cr₂O₃ 催化剂,和其它过渡金属型和过渡金属氧化物型催化剂。在其它实施方案中,该酸性气体转换能够在多个阶段中进行。在一个特殊的实施方案中,酸性气体转换能够在两个阶段中进行。这两阶段程序使用高温序列(sequence),随后使用低温序列。高温转换反应的气体温度是约 350°C 到约 1050°C。典型的高温催化剂包括,但不限于,任选与少量的氧化铬相结合的氧化铁。低温转换的气体温度是约 150°C - 约 300°C,或约 200°C - 约 250°C。低温转换催化剂包括,但不限于,担载于氧化锌或氧化铝上的氧化铜。酸性气体转换方法的合适方法已描述在前面所引入的美国专利申请序列号 No. 12/415,050 中。

[0166] 蒸汽转换常常用热交换器和蒸汽发生器来进行,以便允许热能的高效利用。采用这些特征的转换反应器是本领域中技术人员所熟知的。合适的转换反应器的例子已在前面所引入的 US7074373 中进行描述,虽然本领域中的技术人员已知的其它设计也是有效的。在酸性气体转换程序之后,一种或多种的冷却了的第二气流一般各自含有 CH₄、CO₂、H₂、H₂S、NH₃ 和蒸汽。

[0167] 在一些实施方案中,希望从冷却了的气流中除去大部分的 CO,并因此转化大部分的 CO。在此上下文中的“大的”转化率是指,足够高的百分数的组分的转化,使得能够产生所需的最终产物。典型地,离开该转换反应器的气流(其中大部分的 CO 已经转化)将具有约 250ppm 或更低的 CO 的,和更典型地约 100ppm 或更低的 CO 的一氧化碳含量。

[0168] 在其它实施方案中,希望转化仅仅一部分的 CO 以便为后续甲烷化例如整理甲烷化提高 H₂ 的分数,它将典型地需要约 3 或更大,或大于约 3,或约 3.2 或更大的 H₂/CO 摩尔比率。

[0169] (3) 氨回收

[0170] 本领域中的那些技术人员已知的是,生物质的气化和 / 或利用空气作为催化气化器的氧气源能够在产物气流中产生大量的氨。任选地,气流,例如冷却了的第一气流(50),能够在一个或多个氨回收设备中由水洗涤以回收氨。氨回收处理可以,例如,针对直接从热交换器中引出的冷却了的第二气流来进行,或针对已通过了下列设备中的一种或两种的气

流(例如冷却了的第一气流 (50))来进行:(i) 一个或多个痕量污染物除去设备;和(ii) 一个或多个酸性气体转换设备。

[0171] 在洗涤后,气流例如冷却了的第一气流 (50) 能够包括至少 H_2S 、 CO_2 、 CO 、 H_2 和 CH_4 。当冷却了的气流已经预先通过了酸性气体转换设备时,则,在洗涤后,该气流能够包括至少 H_2S 、 CO_2 、 H_2 和 CH_4 。

[0172] 氨能够根据本领域中的那些技术人员已知的方法从洗涤水中回收,并且能够典型地作为水溶液(例如,20wt%)被回收。洗涤废水能够转送到废水处理设备。

[0173] 当存在时,氨除去方法应该从已洗涤的气流例如冷却了的第一气流 (50) 中除去至少大部分(和基本上全部)的氨。在氨除去的上下文中的“大的”除去是指,足够高的百分数的组分的除去,使得能够产生所需的最终产物。典型地,氨除去过程将除去已洗涤过的第一气流的氨含量的至少约 95%,或至少约 97%。

[0174] (c) 甲烷除去

[0175] 必要时,第二气流或甲烷-富集的第二气流能够被加工以通过本领域中的那些技术人员已知的任何合适气体分离方法来分离和回收 CH_4 ,该方法包括但不限于低温蒸馏以及分子筛或气体分离(例如,陶瓷)膜的使用。例如,当酸性气体转换过程存在时,该第二气流可以含有甲烷和氢气,这些气体能够根据本领域中的那些技术人员熟知的方法如低温蒸馏法来分离。

[0176] 其它气体提纯方法包括经由在前面所引入的美国专利申请序列号 No. 12/395,330,12/415,042 和 12/415,050 中公开的甲烷水合物的产生。

[0177] (d) 发电

[0178] 由蒸汽源 (500) 产生的一部分的蒸汽可以提供到一个或多个发电机如蒸汽轮机,以生产电能,该电能可以用于装置(plant)内或能够销售到电网(power grid)上。在气化过程内产生的高温和高压蒸汽也可以提供到蒸汽轮机以供发电用。例如,在与第一气流 (40) 接触的热交换器上捕获的热能够用于蒸汽的产生,该蒸汽被提供给蒸汽轮机。

[0179] (e) 废水处理

[0180] 在从痕量污染物除去、酸性气体转换、氨除去、和/或催化剂回收过程当中的任何一个或多个过程所得到的废水中的残留污染物能够在废水处理设备中被除去,以让回收的水在装置中再循环和/或以根据本领域中的那些技术人员已知的任何方法对于来自装置工艺中的水进行废弃处理。此残留污染物能够包括,例如,酚类, CO 、 CO_2 、 H_2S 、 CO_2S 、 HCN 、氨和汞。例如, H_2S 和 HCN 能够通过以下过程被除去:废水被酸化到约 3 的 pH 值,在汽提塔中用惰性气体处理该酸性废水,提高 pH 到约 10,和第二次用惰性气体处理该废水以除去氨(参见 US5236557)。 H_2S 能够通过存在下用氧化剂处理该废水以便将 H_2S 转化成不溶性硫酸盐而被除去,该不溶性硫酸盐可通过浮选(floating)或过滤被除去(参见 US4478425)。通过让该废水与含有一价和二价碱无机化合物的碳质焦化物(例如,固体焦化物产物或在催化剂回收后的贫化焦化物,如以上所述)接触并调节该 pH 来除去酚类(参见 US4113615)。通过用有机溶剂提取,随后在汽提塔中处理该废水,也能够除去酚类(参见 US3972693, US4025423 和 US4162902)。

[0181] (f) 多组(Multi-train)方法

[0182] 在本发明的方法中,各方法可以在一个或多个加工设备中进行。例如,一个或多个

催化气化器可以从一个或多个催化剂负载和 / 或原料制备设备操作中供应碳质原料。类似地, 由一个或多个催化气化器产生的第一气流可以在热交换器、耐硫的催化甲烷转化器、酸性气体除去设备、整理甲烷转化器和 / 或甲烷除去设备上单独地或经由它们的组合来加工或提纯, 这取决于例如在前面所引入的美国专利申请序列号 No12/492, 467, 12/492, 477, 12/492, 484, 12/492, 489 和 12/492, 497 中所讨论的具体系统配置。

[0183] 在某些实施方案中, 该方法采用两个或多个催化气化器 (例如, 2-4 个催化气化器)。在此类实施方案中, 该方法可以含有在催化气化器之前最终为多个催化气化器提供该催化的碳质原料的分散型 (divergent) 加工设备 (即, 低于催化气化器的总数), 和 / 或在催化气化器之后用于加工由多个催化气化器产生的多个的第二气流的收敛型 (convergent) 加工设备 (即, 低于催化气化器的总数)。

[0184] 例如, 该方法可以采用: (i) 为催化气化器提供该催化的碳质原料的分散型催化剂负载设备; (ii) 为该催化剂负载设备提供碳质微粒的分散型碳质材料加工设备; (iii) 从催化气化器接收多个的第一气流的收敛型热交换器; (iv) 从该热交换器中接收多个的冷却了的第一气流的收敛型耐硫的甲烷转化器; (v) 从热交换器中接收多个的冷却了的第一气流或从耐硫的甲烷转化器 (当存在时) 接收甲烷-富集的第一气流的收敛型酸性气体除去设备; 或 (vi) 从酸性气体除去设备中接收多个的第二气流的收敛型催化甲烷转化器或整理甲烷转化器。

[0185] 当该系统含有收敛型加工设备时, 每个的收敛型加工设备能够经过选择而具有可接收大于供应给该收敛型加工设备的总气流的 $1/n$ 部分的容量, 其中 n 是收敛型加工设备的数量。例如, 在采用 4 个催化气化器和用于从该催化气化器中接收 4 个第二气流的 2 个热交换器的方法中, 该热交换器能够经过选择以具有大于 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, 并且与两个或多个的催化气化器实现连通以在无需关闭整个处理系统的情况下允许一个或多个的热交换器的日常维修。

[0186] 类似地, 当该系统含有离散型加工设备时, 每个的分散型加工设备能够经过选择而具有可接收大于供应给该收敛型加工设备的总进料流的 $1/m$ 部分的容量, 其中 m 是分散型加工设备的数量。例如, 在采用 2 个催化剂负载设备和为该催化剂负载设备提供碳质微粒的单个碳质材料加工设备的方法中, 该催化剂负载设备 (各自与碳质材料加工设备连通) 能够经过选择而具有可从单个碳质材料加工设备中接收碳质微粒的全部总体积的 $1/2$ 的容量, 以允许在无需关闭整个处理系统的情况下该催化剂负载设备其中的一个设备的日常维修。

[0187] 实施例

[0188] 实施例 1

[0189] 本发明方法的一个实施方案示于图 3 中。其中, 碳质原料 (10) 提供到原料加工设备 (100) 中并且转化成具有低于约 $2500 \mu\text{m}$ 的平均粒度的碳质微粒 (20)。碳质微粒 (20) 提供到催化剂负载设备 (200), 其中该微粒与包含气化催化剂的溶液在负载罐中进行接触, 多余的水通过过滤被除去, 和所得到的湿滤饼用干燥器干燥而得到催化的碳质原料 (30)。该催化的碳质原料提供到催化气化器 (300) 中。

[0190] 在催化气化器中, 该催化的碳质原料 (30) 与来自氧源 (900) 中的富氧的气流 (91) 和来自蒸汽源 (500) 的一部分的过热蒸汽 (51) 在适合于将该原料转化成至少包括甲烷、二

氧化碳、一氧化碳、氢气和硫化氢的第一气流 (40) 的条件下进行接触。该催化气化器产生包括夹带的催化剂的固体焦化物产物 (31), 该固体焦化物产物定期从它们各自反应室中除去并且被引导至催化剂回收操作 (1000), 在这里该夹带的催化剂 (32) 被回收和返回到催化剂负载操作 (200)。由回收过程产生的贫化焦化物 (33) 能够被引导至该原料加工设备 (100)。

[0191] 在原料加工设备 (100) 的研磨或破碎过程中产生的细颗粒物 (15) 能够提供到该蒸汽源用于燃烧。单独地, 由蒸汽源 (500) 产生的第二部分 (53) 的蒸汽被引导至蒸汽轮机 (1100) 中以发电 (11)。

[0192] 第一气流 (40) 被提供到热交换器设备 (600) 中以产生冷却了的第一气流 (50)。该冷却了的第一气流 (50) 被提供到酸性气体除去设备 (700), 其中在气流中存在的硫化氢和二氧化碳通过让该气流与 H₂S 和 CO₂ 吸收剂接触来由顺序吸收过程所除去, 和最终产生包含一氧化碳、氢气和甲烷的第二气流 (60)。

[0193] 第二气流 (60) 被提供到催化甲烷转化器 (800) 中, 其中在第二气流 (60) 中存在的一氧化碳和氢气被转化成甲烷而产生甲烷-富集的第二气流 (70)。该甲烷-富集的第二气流 (70) 可以是甲烷产物流 (80), 或可以进一步处理以产生甲烷产物流 (80)。

[0194] 实施例 2

[0195] 本发明方法的另一个实施方案示于图 4 中。其中, 碳质原料 (10) 被提供到原料加工设备 (100) 中并且转化成具有低于约 2500 μm 的平均粒度的碳质微粒 (20)。碳质微粒 (20) 提供到催化剂负载设备 (200), 其中该微粒与包含气化催化剂的溶液在负载罐中进行接触, 多余的水通过过滤被除去, 和所得到的湿滤饼用干燥器干燥以得到催化的碳质原料 (30)。该催化的碳质原料被提供到催化气化器 (300) 中。

[0196] 在催化气化器中, 该催化的碳质原料 (30) 与来自氧源 (900) 中的富氧的气流 (91) 和来自蒸汽源 (500) 中的一部分的过热蒸汽 (51) 在适合于最终将该原料转化成至少包括甲烷、二氧化碳、一氧化碳、氢气和硫化氢的第一气流 (40) 的条件下进行接触。催化气化器产生包括夹带的催化剂的固体焦化物产物 (31), 该固体焦化物产物定期从它们各自反应室中除去并且被引导至催化剂回收操作 (1000), 在这里该夹带的催化剂 (32) 被回收和返回到催化剂负载操作 (200)。由回收过程产生的贫化焦化物 (33) 能够被引导至该原料加工设备 (100)。

[0197] 在原料加工设备 (100) 的研磨或破碎过程中产生的细颗粒物 (15) 能够提供到该蒸汽源用于燃烧。单独地, 由该蒸汽源 (500) 产生的第二部分 (53) 的蒸汽被引导至蒸汽轮机 (1100) 中用于发电 (11)。

[0198] 第一气流 (40) 被提供到热交换器设备 (600) 中以产生冷却了的第一气流 (50)。该冷却了的第一气流 (50) 被提供到耐硫的甲烷转化器 (801) 中, 其中在冷却了的第一气流 (50) 中存在的一氧化碳和氢气在耐硫的甲烷化催化剂存在下进行反应而产生包括甲烷、硫化氢、二氧化碳、残余一氧化碳和剩余氢气的甲烷-富集的第一气流 (60)。耐硫的甲烷化催化剂从催化气化器产生的一部分的焦化物 (34) 中提供到耐硫的甲烷转化器中。

[0199] 甲烷-富集的第一气流 (60) 能够被提供到酸性气体除去设备 (700), 其中在该气流中存在的硫化氢和二氧化碳是通过让该气流与 H₂S 和 CO₂ 吸收剂接触由顺序吸收过程所除去, 和最终产生包括甲烷、残余一氧化碳和残留氢气的第二气流 (70)。第二气流 (70) 被

提供到催化整理甲烷转化器 (802) 中, 其中在该第二气流中存在的残留一氧化碳和残留氢气被转化成甲烷而产生甲烷 - 富集的第二气流 (80)。甲烷 - 富集的第二气流 (70) 可以是甲烷产物流 (80), 或可以进一步处理以产生甲烷产物流 (80)。

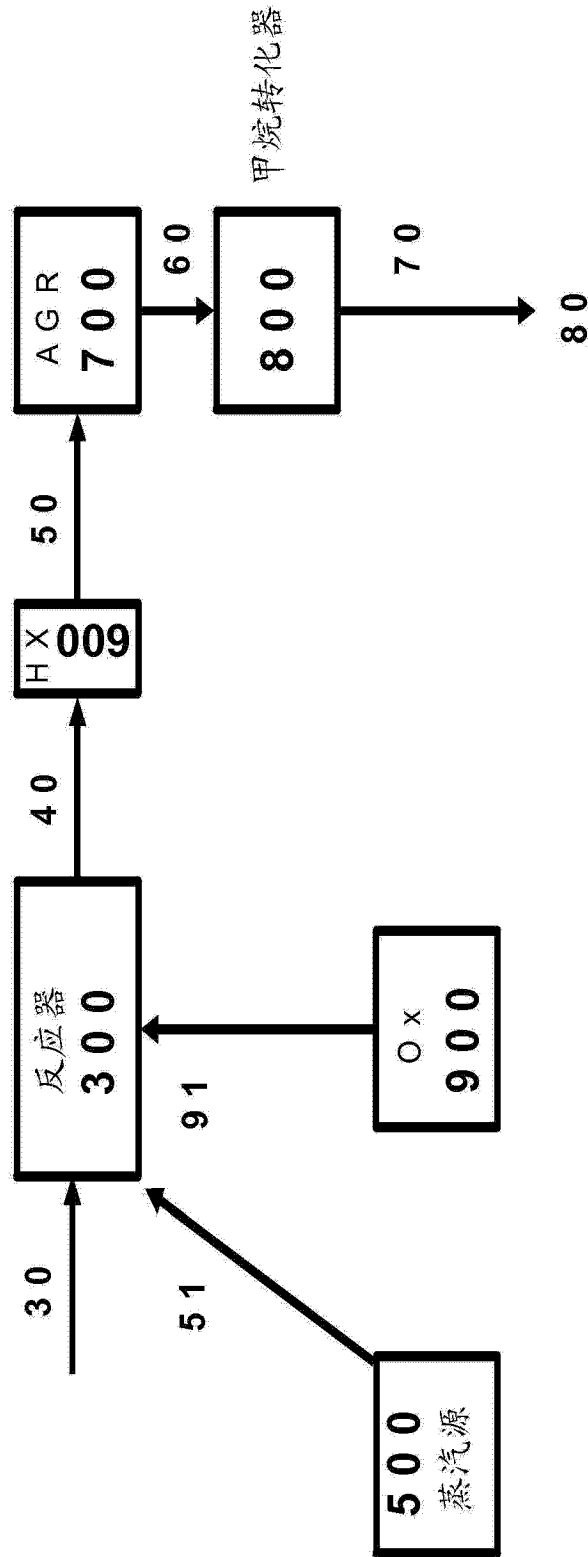


图 1

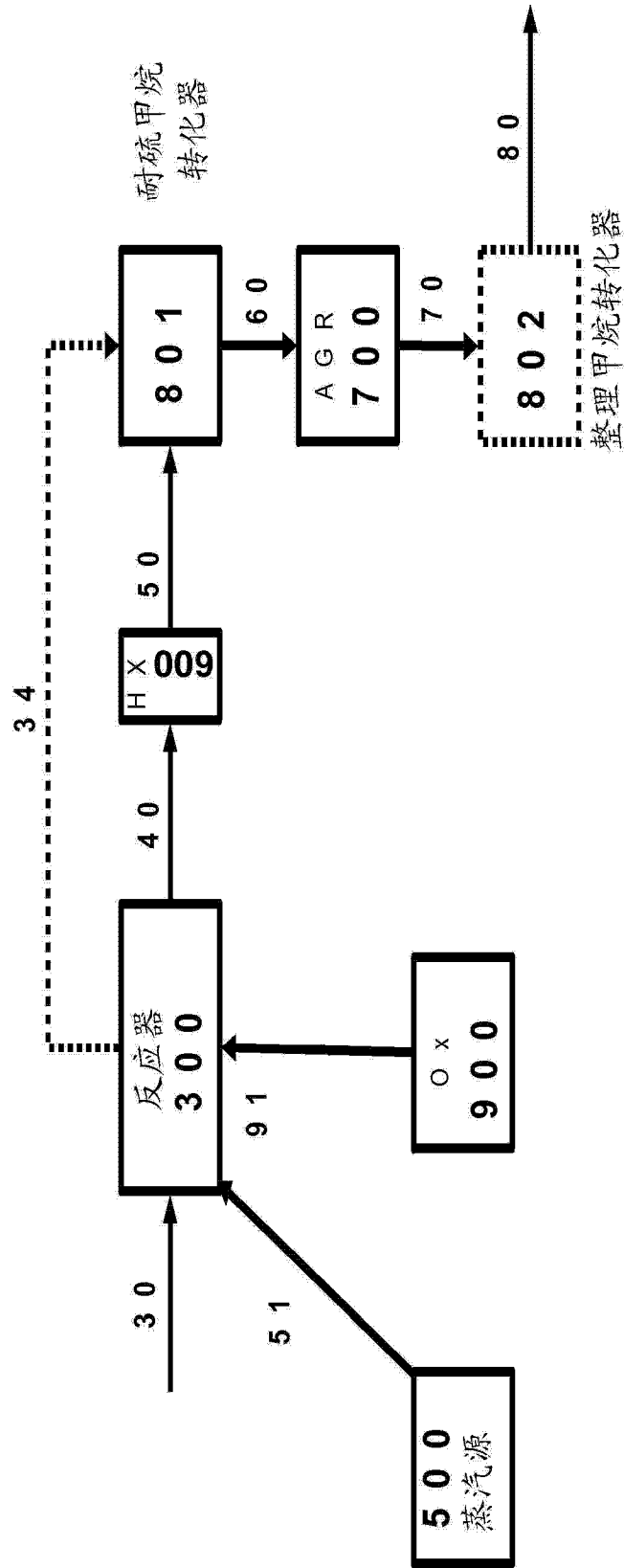


图 2

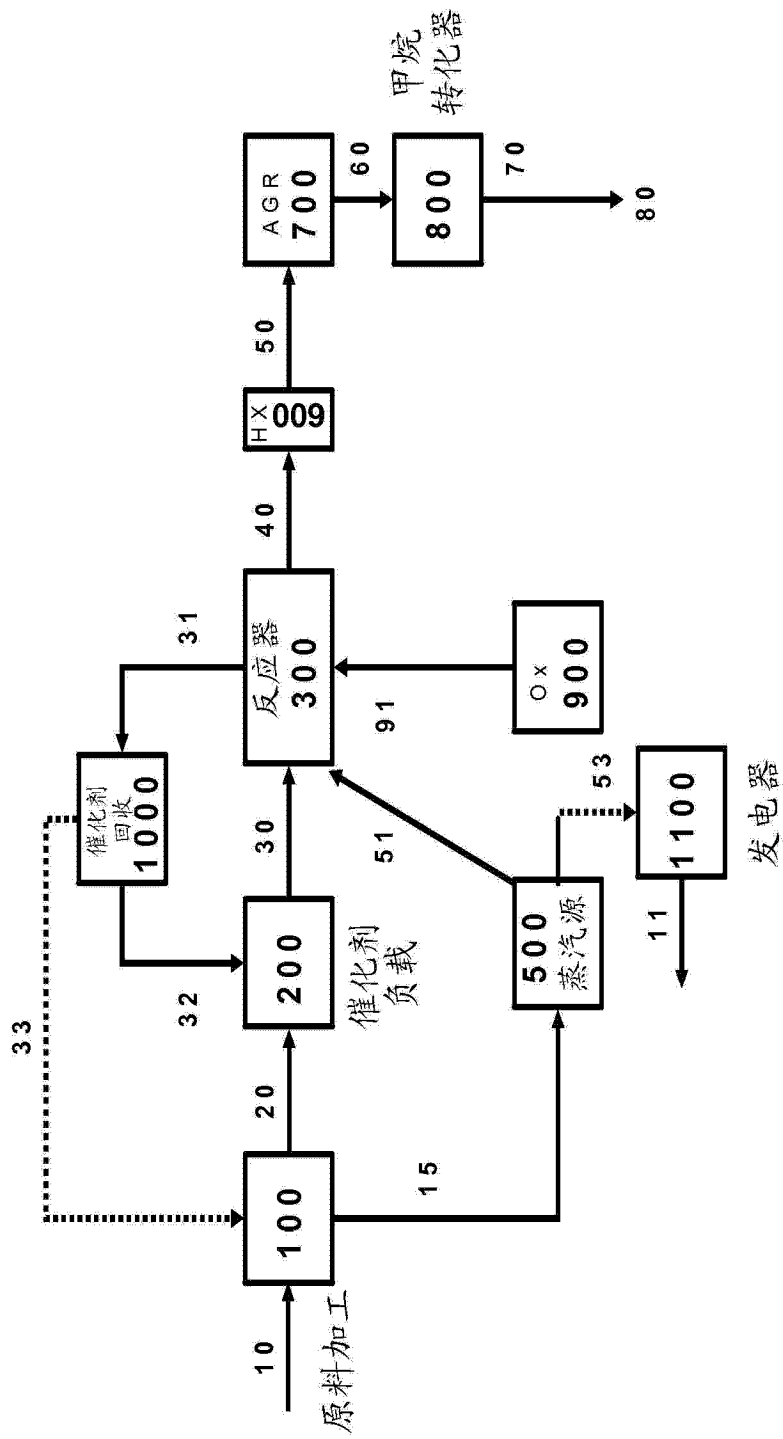


图 3

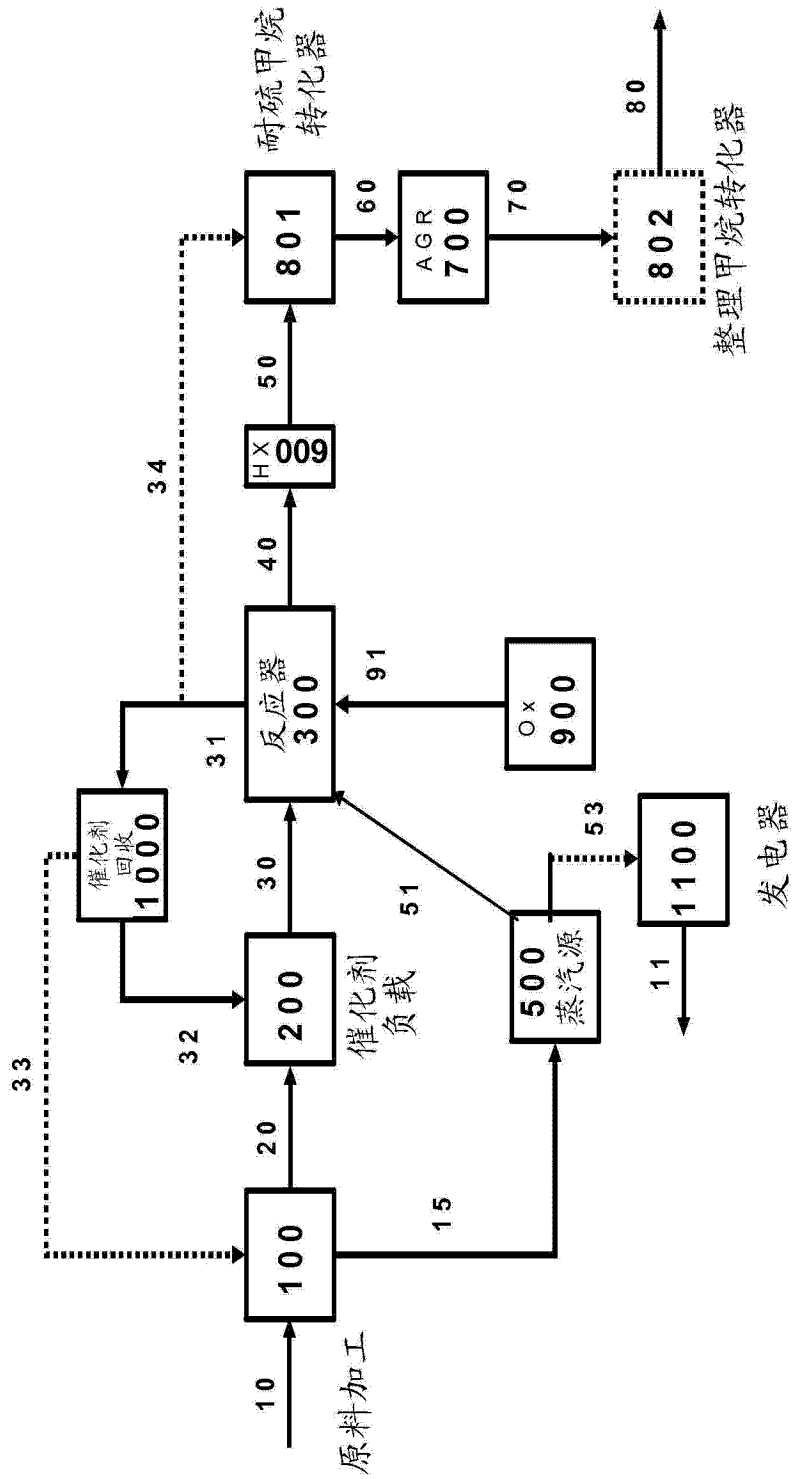


图 4