



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102741156 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 20

(21) 申请号 201180005878. 9

(22) 申请日 2011. 01. 06

(30) 优先权数据

61/294, 354 2010. 01. 12 US

12/985, 051 2011. 01. 05 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 07. 12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/020340 2011. 01. 06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/087951 EN 2011. 07. 21

(73) 专利权人 拉默斯技术公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 S·季 C·L·威廉姆斯

R·W·赫尔巴奈克

(74) 专利代理机构 北京金思港知识产权代理有

限公司 11349

代理人 邵毓琴 李晶

(51) Int. Cl.

C01B 3/02(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2008/0028680 A1, 2008. 02. 07, 说明书第  
[0006]–[0010], [0013], [0023], [0030] 段.

US 2009/0126276 A1, 2009. 05. 21, 全文.

US 2003/0116472 A1, 2003. 06. 26, 全文.

US 2009/0038222 A1, 2009. 02. 12, 说明书第  
[0008], [0037], [0040]–[0042], [0044] 段.

审查员 顾明杰

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

由两段气化器生产低甲烷合成气

(57) 摘要

本公开内容一般性地涉及由气化器得到具有低甲烷含量的合成气的方法。合成气作为萃取气体由气化器的骤冷段得到,并可用作多种化学生产方法的原料而不需要昂贵的预处理除去甲烷。

1. 一种将含碳原料气化的方法,包括如下步骤:
  - a) 提供包含至少一个反应区和用于冷却熔融灰分的骤冷段的气化反应器;
  - b) 将含碳原料在所述反应区中部分氧化以产生包含  $H_2$ 、CO 和甲烷的产物气体;
  - c) 将一部分产物气体从气化器的所述骤冷段中的出口提取以产生提取气体,其中所述提取气体具有相对于步骤 b) 的产物气体降低的甲烷含量;
  - d) 输送提取气流以用作化学品生产的含碳原料。
2. 根据权利要求 1 的方法,其中提取气体含有以体积计 0.01% 至 1.5% 的甲烷。
3. 根据权利要求 1 的方法,其中提取气体含有以体积计少于 0.6% 的甲烷。
4. 根据权利要求 1 的方法,其中提取气体含有以体积计少于 0.25% 的甲烷。
5. 根据权利要求 1 的方法,其中将提取气体送至洗鼓中,其中所述洗鼓使用水从气体中除去颗粒物。
6. 根据权利要求 1 的方法,其中气化反应器包含第一反应区和第二反应区,且其中原料的部分氧化是第一反应区中发生的主反应,而原料的热解是第二反应区中发生的主反应。
7. 根据权利要求 4 的方法,其中提取气流由紧邻第一反应区下方的骤冷段中的出口产生。
8. 根据权利要求 1 的方法,其中气流用作化学品生产方法的原料,所述生产方法包括费托法,或用于生产甲醇、氨、乙酸甲酯、尿素、尿素硝酸铵、丁醛或氢气的方法。
9. 根据权利要求 1 的方法,其中部分 a) 的产物气体的甲烷含量为以干体积计 0.5% 至 10%。
10. 一种将含碳原料气化的方法,包括如下步骤:
  - a) 提供包含第一反应区、第二反应区和用于冷却熔融灰分的骤冷区的气化反应器,其中原料的部分氧化是第一反应区内发生的主反应,且其中原料的热解是第二反应区内发生的主反应;
  - b) 含碳原料在所述反应区中部分氧化以产生包含  $H_2$ 、CO 和甲烷的产物气体;
  - c) 将一部分产物气体从所述气化器的骤冷段中的出口提取以产生提取气流,其中所述提取气流具有相对于步骤 b) 的产物气体降低的甲烷含量;
  - d) 将提取气体送入洗鼓中,其中所述洗鼓使用水从提取气体中除去大部分颗粒物,由此产生清洁的提取气流;
  - e) 输送该清洁的提取气流以用作化学品生产的含碳原料。
11. 根据权利要求 9 的方法,其中提取气体含有以体积计 0.01% 至 1.5% 的甲烷。
12. 根据权利要求 9 的方法,其中提取气体含有以体积计少于 0.6% 的甲烷。
13. 根据权利要求 1 的方法,其中提取气体含有以体积计少于 0.25% 的甲烷。
14. 根据权利要求 9 的方法,其中气流用作化学品生产方法的原料,所述生产方法包括费托法,或用于生产甲醇、氨、乙酸甲酯、脒、脒硝酸铵、丁醛或氢气的方法。
15. 根据权利要求 9 的方法,其中部分 a) 的产物气体的甲烷含量为以重量计 0.5% 至 10%。

## 由两段气化器生产低甲烷合成气

[0001] 相关申请交叉引用

[0002] 本申请为非临时申请,其根据 35 USC § 119(e) 要求 2010 年 1 月 12 日提交的,标题为“PRODUCING LOW METHANE SYNGAS FROM A TWO STAGE GASIFIER”的美国临时申请序列号 61/294,354 的利益,将其全部内容并入本文中。

[0003] 公开领域

[0004] 本发明涉及将含碳原料转化成理想的气体产物如合成气的气化方法。更具体而言,本公开内容涉及容许由气化反应器生产具有低甲烷浓度的合成气的改进。本发明方法不需要在合成气用作多种化学品的工业规模生产的原料以前进行昂贵的合成气处理以除去过量甲烷。

[0005] 发明背景

[0006] 气化方法广泛用于将固体或液体原料如煤、石油焦和石油残渣转化成合成气。合成气主要由氢气 ( $H_2$ ) 和一氧化碳 (CO) 组成,并用作发电的燃料以及生产化学品如氢气、甲醇、氨、合成天然气 / 天然气代用品或合成运输油的原料。通过含碳材料的气化产生的合成气通常含有一些甲烷。合成气中甲烷的相对量随所用气化系统的类型而变化,但通常观察到在两段系统如 ConocoPhillips E-Gas™ 两段气化器中更高。另一实例是 Lurgi GmbH(Frankfurt) 的固定床干底气化器设计。一般而言,显著量的甲烷可存在于通过其中合成气在小于 2000 °F 的温度下离开反应器的任何气化系统产生的合成气中。

[0007] 两段气化器构造具有更高能量效率的益处,因为离开第一段的热合成气中的一部分显热用于在氧气的不存在下将加入第二段中的一部分原料气化。热解反应在第二段中占优势并不仅产生氢气和一氧化碳,而且产生显著量的甲烷。因此,由两段气化反应器产生的合成气一般具有比来自大多数单段气化器设计的合成气更高的甲烷含量。例如,E-Gas™ 气化器 (ConocoPhillips Co.) 中产生的合成气通常含有 1.5-4% 甲烷 (干体积)。当所产生的合成气待用作发电的燃气涡轮机的燃料时,甲烷的量不是重要的。然而,当合成气待用作生产化学品的原料时,该甲烷水平是不理想的,因为  $H_2$  和 CO 是用作这些化学品生产方法的原料的合成气的组分,在一些情况下,甲烷的存在对意欲的化学品生产方法有害。其实例为丁醛的生产,其中该方法需要含有少于 0.6% 甲烷 (以体积计) 的原料合成气。

[0008] 使用具有高甲烷含量的合成气作为原料的现有化学品生产方法通常需要从粗合成气中分离甲烷。产生的富甲烷吹扫气体有时作为燃料气体燃烧,或通过甲烷在高温和压力下在催化剂的存在下蒸汽重整而转化成另外的氢气和一氧化碳。作为选择,可将甲烷通过其它方法如低温贫油吸收而除去。然而,这些方法对建立和操作而言是昂贵的。因此,需要容许通过其中合成气通常在小于 2000 °F 的温度下离开反应器的任何气化反应器生产具有降低甲烷含量的粗合成气的改进技术。本文描述的发明提供用于提供低甲烷合成气作为化学品生产方法的原料而不需要昂贵的预处理以除去甲烷的独特方法。

[0009] 发明概述

[0010] 在本发明中,提供将含碳原料气化的方法。该方法一般性地包括将原料在气化反应器中部分氧化,由此产生包含  $H_2$ 、CO 和小百分数甲烷的产物气体。产物气体的甲烷含量

一般为约 0.01-1.5% (干体积), 但优选为 0.6% 以下, 因为 0.6% 以上的甲烷含量可能妨碍产物气体作为大量化学品生产方法的原料的使用。

[0011] 本发明某些实施方案包括包括如下步骤的方法: a) 提供气化反应器; b) 将含碳原料在所述反应区中部分氧化以产生包含  $H_2$ 、CO 和甲烷的产物气体; c) 从气化器底部的骤冷段中的出口提取一部分产物气体以产生提取气体, 其中所述提取气体具有相对于步骤 b) 的产物气体降低的甲烷含量; d) 借助导管将提取气流输送至化学品生产方法中, 其中提取气流用作化学品生产的含碳原料。提取气体中甲烷的百分数可以为约 0.01 至约 1.5% (以体积计), 但优选少于 0.6% (以体积计)。

[0012] 在某些实施方案中, 贫甲烷提取气流用作多种化学品生产方法中任一种的原料, 例如费托法, 或用于生产甲醇、乙酸甲酯、尿素、尿素硝酸铵 (urea ammonium nitrate)、氢气、丁醛等的方法。

[0013] 附图简述

[0014] 本发明的优点借助以下说明书和经参考附图为本领域技术人员了解。

[0015] 图 1 为根据本发明一个实施方案的示意图, 其描绘了两段气化反应器, 显示出各段的相对位置, 以及含碳原料的入口和用于得到具有低甲烷含量的提取气体的出口。

[0016] 本发明可易感于各种改进和可选形式, 其具体实施方案例如显示于附图中。附图不意欲按比例制图。应当理解图和它们所附的详细描述不意欲将本发明的范围限于所公开的具体实施方案。而是, 本发明涵盖属于如所附权利要求书限定的本发明精神和范围内的所有改进、等效物和可选实施方案。

[0017] 发明详述

[0018] 本发明可用于任何气化系统, 其中产生的合成气温度通常小于 2000 °F, 且产生的合成气的甲烷含量不首先除去至少一部分甲烷而阻止它用作化学品生产的原料。这类生产方法可包括但不限于煤-至-油 (coal-to-liquids) 装置, 或氢气、氨、尿素、甲醇或丁醛的生产。

[0019] 气化方法的详情是本领域中熟知的, 因此此处仅描述于完全公开本发明所需的详情中。在某些实施方案中, 本发明基于美国临时专利申请 61/165784、61/138312、61/165,784 和 61/146189 以及美国专利申请 12/192471 和 11/834751 的公开内容建立, 将其全部的全部内容通过引用并入本文中。

[0020] 在本发明的某些实施方案中, 气化通过含碳原料在气化反应器中与空气或高纯度氧气部分燃烧而实现, 产生主要包含氢气和一氧化碳以及一些甲烷的热合成气。含碳原料的残余矿物质含量形成熔渣, 将其连续地从气化器中除去。第一反应区中产生的热合成气蒸发并提供引入第二反应区中的其它含碳原料气化所需的热。将离开气化反应器的合成气冷却并清除掉颗粒物和化学污染物, 然后在用作燃气轮机的燃料或用作化学品生产的原料以前进一步调整。本发明方法涉及合成气作为化学品生产的原料的用途。

[0021] 尽管本发明的应用不限于两段气化方法, 本发明某些实施方案提供包含第一和第二反应区的两段气化反应器。图 1 描绘了根据 ConocoPhillips Co. 拥有的 E-Gas™ 气化反应器构造的两段气化反应器。第一反应区包含反应器下段 30, 同时第二反应区包含反应器上段 40。在图 1 中, 反应器 10 的不用火加热的反应器上段 40 直接连接在反应器 10 的用火加热的反应器下段 30 的顶部, 使得第一反应区的热反应产物直接从反应器下段 30 输送至

反应器上段 40 的第二反应区中,由此使热损失最小化。

[0022] 进一步参考图 1,气化方法在第一反应区(或反应器下段 30)内开始,当将含碳原料与包含含氧气体和/或蒸汽的气流混合时,发生快速放热反应,其中含碳原料转化成包含蒸汽、氢气、一氧化碳、二氧化碳、甲烷和夹带的颗粒物如灰分的第一混合物产物。灰分由含碳原料的不可燃矿物内容物组成。第一反应区 30 的温度保持高于灰分熔点,这使灰分熔融并附聚而形成称为熔渣的粘性液体。熔渣下降至反应器下段 30 的底部,流过排放口 20 并进入骤冷室 70 中,由此将它水骤冷并经由出口 90 送入熔渣加工系统(未显示)中进行最终处理。

[0023] 第一反应区中发生的初级燃烧反应为  $C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$ , 其为高度放热的。它使第一反应区中的温度上升至 2000-3500 °F。第一反应区中产生的热被气流携带着上升,由此为不用火加热的第二反应区中发生的热解反应,包括进料水的蒸发、碳-蒸汽反应和 CO 与 H<sub>2</sub>O 之间的水-气反应提供热。碳-蒸汽反应形成 CO 和 H<sub>2</sub>, 因此提高这些可用气体的收率。

[0024] 在图 1 所示实施方案中,将含碳原料的粉状固体料流通过进料装置 80 和/或 80a 注入第二反应区(或上段 40)中。在某些可选实施方案(未描绘)中,可选进料装置,例如但不限于淤浆进料系统,可用于将原料加入气化反应器中。

[0025] 控制第二反应区(或反应器上段 40)中反应的物理条件以确保快速气化和原料在其塑性范围以上的加热。当分散于反应器上段中时,原料与从第一反应区(或反应器下段 30)上升的热第一混合物产物接触。当淤浆中的水变成蒸汽时,含碳原料干燥,且一部分原料通过热解反应如碳蒸汽反应 ( $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ ) 气化而产生氢气和一氧化碳。

[0026] 进一步参考图 1,经由导管 120 离开气化反应器的粗气流可包含一种或多种如下组分:一氧化碳(CO)、二氧化碳(CO<sub>2</sub>)、氢气(H<sub>2</sub>)、水(H<sub>2</sub>O)、甲烷(CH<sub>4</sub>)及其它轻质烃和氮气(N<sub>2</sub>)。另外,粗气流可包含一种或多种不理想组分(即污染物),其应在粗气流用于生产化学品以前除去。硫化合物如硫化氢(H<sub>2</sub>S)、硫化羰(COS)、二硫化碳(CS<sub>2</sub>),以及甚至有机硫化合物如硫醇和各种噻吩化合物为在粗气流中找到的通常污染物的几个实例。通常存在于粗气流中的污染物的其它实例可包括但不限于氨(NH<sub>3</sub>)、盐酸(HCl)和氰化氢(HCN)。将高温粗合成气冷却,并将颗粒物和酸性气体借助本领域技术人员通常已知且在本文件范围外(未描述)的方法除去。所产生的清洁合成气然后可用作燃料以驱动燃气轮机,但对于一些化学应用,必须将过量甲烷在合成气用作多种化学品生产方法中任一种的原料以前除去。

[0027] 下表 1 汇总了根据本发明某些实施方案的粗合成气流的组成,其中合成气通过 E-Gas™构造的两段淤浆进料气化器产生。

[0028] 表 1:

| 组分                    | 粗气流中的组分(基于总料流体积)     |                      |                      |
|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|                       | 宽范围                  | 中间范围                 | 窄范围                  |
| <b>H<sub>2</sub></b>  | <b>8-50 体积%</b>      | <b>10-40 体积%</b>     | <b>15-35 体积%</b>     |
| <b>CO</b>             | <b>10-75 体积%</b>     | <b>15-60 体积%</b>     | <b>25-50 体积%</b>     |
| <b>CO<sub>2</sub></b> | <b>1-40 体积%</b>      | <b>5-30 体积%</b>      | <b>7-20 体积%</b>      |
| <b>H<sub>2</sub>O</b> | <b>4-40 体积%</b>      | <b>8-30 体积%</b>      | <b>10-25 体积%</b>     |
| <b>H<sub>2</sub>S</b> | <b>0.001-5 体积%</b>   | <b>0.1-2.5 体积%</b>   | <b>0.5-2 体积%</b>     |
| <b>CH<sub>4</sub></b> | <b>0.05-10 体积%</b>   | <b>0.1-7.5 体积%</b>   | <b>0.5-5.0 体积%</b>   |
| <b>COS</b>            | <b>100-5,000ppmv</b> | <b>200-2,500ppmv</b> | <b>350-1,500ppmv</b> |
| <b>HCl</b>            | <b>50-2,000ppmv</b>  | <b>100-1,500ppmv</b> | <b>250-1,000ppmv</b> |
| <b>NH<sub>3</sub></b> | <b>50-2,000ppmv</b>  | <b>100-1,500ppmv</b> | <b>250-1,000ppmv</b> |
| <b>其它(总计)</b>         | <b>&lt; 2.5 体积%</b>  | <b>&lt; 2.0 体积%</b>  | <b>&lt; 1 体积%</b>    |

[0030] 表 1 显示由气化器的第二反应区（或上段 40）产生的粗合成气流可含有显著量的甲烷（达 10 体积 %）。甲烷不是许多使用合成气的 H<sub>2</sub> 和 CO 组分作为原料的化学品合成方法的有用原料组分，在一些情况下，甲烷的存在妨碍化学品合成。

[0031] 再次参考图 1，建立的方法从骤冷室 70 中取出提取气体 100 以产生负压，该负压促使来自气化反应器的熔融灰分流过排放口 20 并流入骤冷室 70 中。通过取出提取气体而产生的负压还防止排放口被熔融灰分堵塞。根据建立的方法，使提取气体 100 在颗粒物除去系统（未描绘）上游与由第二反应区（上段 40）得到的粗合成气 120 结合。

[0032] 然而，本发明方法提供由气化反应器得到合成气的方法，其甲烷含量远远低于第二反应区（上段 40）中产生的合成气的甲烷含量。在某些实施方案中，所得低甲烷合成气的甲烷含量可以低于约 1.5%（干体积）。优选，所得低甲烷合成气的甲烷含量可以低于约 0.6%（干体积）。最优选，所得低甲烷合成气的甲烷含量可以低于约 0.25%（干体积）。在本发明中，将提取气体 100 经由导管送入洗鼓 110 中。洗鼓含有水的入口 125，并洗涤提取气体以除去颗粒物。与该洗鼓有关的方法和设备通常是本领域技术人员已知的。产生无颗粒物合成气 140 并且不进一步预处理而可用作多种化学品生产方法的原料。

[0033] 实施例 1

[0034] 根据本发明方法，提取气体 100 从骤冷室 70 中的出口得到。该提取气体包含甲烷含量比从气化器的第二反应区（上段 40）排出的合成气低得多的合成气。进行分析以测定由两段淤浆进料 E-Gas<sup>TM</sup> 气化器排出的合成气的组成。将气体试样从第二反应区 120 的顶部，以及骤冷室 70 中的提取气体出口 100 取出。分析两种试样的化学组成，各试样内各种气体组分的相对量显示于表 2 中。

[0035] 表 2：

[0036]

| 组分 | 来自第二反应区的合成气（摩尔分数） | 提取气体（摩尔分数） |
|----|-------------------|------------|
|----|-------------------|------------|

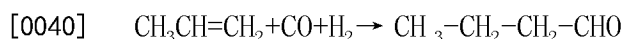
|                  |       |       |
|------------------|-------|-------|
| N <sub>2</sub>   | 1.5%  | 1.7%  |
| Ar               | 0.8%  | 1.0%  |
| H <sub>2</sub>   | 35.3% | 32.3% |
| CH <sub>4</sub>  | 2.7%  | 0.1%  |
| CO               | 42.8% | 53.1% |
| CO <sub>2</sub>  | 16.1% | 11.6% |
| H <sub>2</sub> S | 0.4%  | 0.2%  |

[0037]

|                 |        |        |
|-----------------|--------|--------|
| NH <sub>3</sub> | 0.4%   | 0.0%   |
| 合计              | 100.0% | 100.0% |

[0038] 表 2 显示从第二反应区的顶部得到的合成气的甲烷含量具有比从骤冷室 (0.1%) 中得到的提取气体高得多的甲烷含量 (2.7%)。提取气体还具有降低的硫化氢和氨含量。然后使提取气体经受在常规洗鼓中的简单清洗程序以提供适用作多种化学品生产方法的原料的无颗粒物合成气。

[0039] 本发明方法可用于使用合成气的组分作为原料的多种不同的化学品生产方法 (如所述)。在本发明的一个实施方案中,由精炼厂产生的石油焦用作两段淤浆进料气化反应器的含碳原料。通过该原料的气化产生的合成气可用作某些精炼方法 (如加氢处理等) 的氢气来源,以及用作需要使用低甲烷合成气作为其原料的任何石油化工装置的原料。一个实例为“羰基合成”方法,其涉及丙烯加氢甲酰化成丁醛,其中主反应如下:



[0041] 该化学合成方法要求合成气原料的甲烷含量为 0.6% (干体积),该要求容易通过本发明降低甲烷提取气体 (如表 2 所示) 满足而不需要合成气的昂贵预处理以除去甲烷。

[0042] 定义

[0043] 就本公开内容而言,术语“合成气”与合成气体同义,术语“气体”与甲烷、天然气,以及汽油或任何其它液态烃燃料同义。

[0044] 就本公开内容而言,术语“低甲烷合成气”或“低甲烷合成气体”的使用指甲烷含量为 1.5% (干体积) 或更少的合成气。

[0045] 除非另外说明,所有气体组成百分数以干体积表示。

[0046] 本发明各个方面的其它改进和可选实施方案由本领域技术人员考虑本说明书而了解。因此,本说明书应当理解仅为说明性的,且就教导本领域技术人员而言,为进行本发明的一般方式。应当理解本文所示和所述本发明的形式视为实施方案的实例。元素和材料代替本文所述和描述的那些,部分和方法可颠倒,且本发明某些特征可独立地使用,所有均

在获益于该本发明说明书以后为本领域技术人员所了解。可不偏离如以下权利要求书所述的本发明精神和范围地作出对本文所述元素的改变。

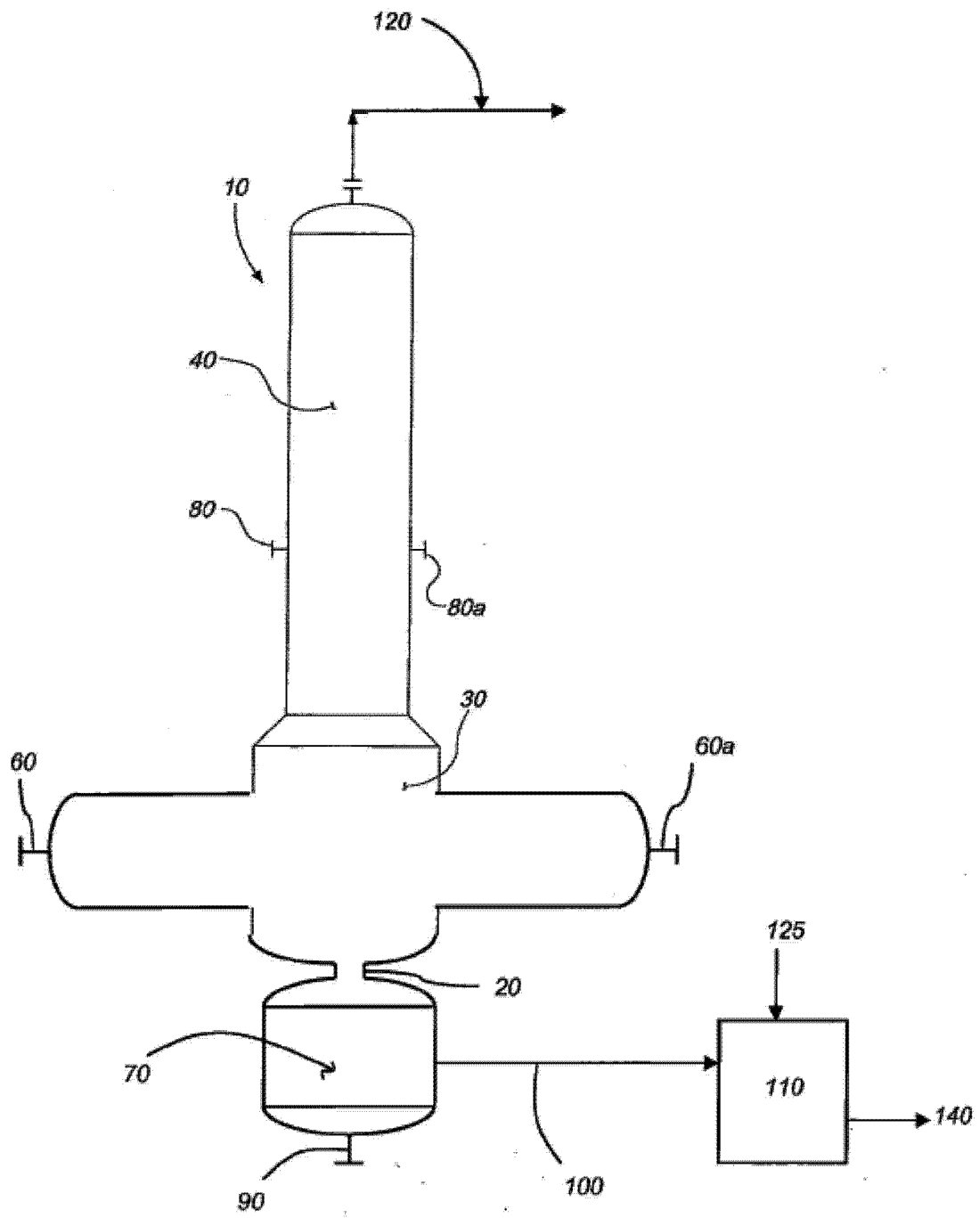


图 1