



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103210068 A

(43) 申请公布日 2013. 07. 17

(21) 申请号 201180052618. 7

C10J 3/46 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 10. 28

(30) 优先权数据

61/408,924 2010. 11. 01 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 04. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/058318 2011. 10. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02012/061235 EN 2012. 05. 10

(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 P. K. 拉曼 V. 吉拉迪罗克

E. T. 罗宾逊 A. 瑟德什潘德

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 沙捷 刘蕾

(51) Int. Cl.

C10L 3/08 (2006. 01)

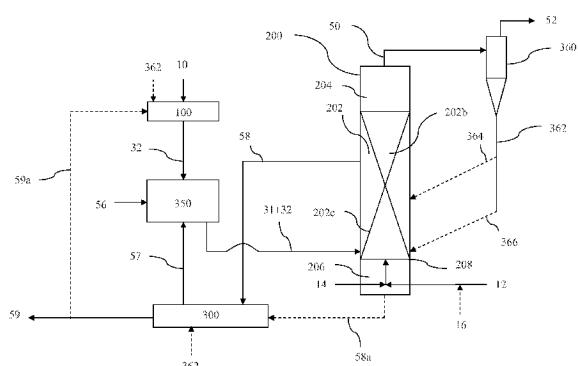
权利要求书2页 说明书27页 附图2页

(54) 发明名称

碳质原料的加氢甲烷化工艺

(57) 摘要

本发明涉及将碳质原料加氢甲烷化成富甲烷合成气的方法，其中将富氧气流和碳质原料供入流化床加氢甲烷化反应器的指定区域中，以帮助加氢甲烷化反应器内的热管理。



1. 由非气态碳质材料生成富甲烷粗产物气流的工艺,所述工艺包括步骤:

(a) 向加氢甲烷化反应器供给:

- (1) 源自非气态碳质材料的碳质原料,
- (2) 加氢甲烷化催化剂,
- (3) 过热蒸汽流,和
- (4) 富氧气流,

其中所述加氢甲烷化反应器包含具有位于下部上方的上部的流化床,且其中将所述过热蒸汽流和所述富氧气流引入所述流化床的下部;

(b) 使一部分碳质原料在加氢甲烷化反应器中在加氢甲烷化催化剂、一氧化碳、氢气和蒸汽存在下在目标操作温度下反应产生富甲烷粗气体和固体副产物炭,其中所述富甲烷粗气体包含甲烷、一氧化碳、氢气、二氧化碳、硫化氢、蒸汽、热能和夹带的细粒;以及

(c) 使一部分碳质原料与氧气反应产生一氧化碳、氢气和热能;

其中:

- (i) 步骤(b)的反应在流化床的上部占主导;
- (ii) 步骤(c)的反应在流化床的下部占主导;并且
- (iii) 将所述碳质原料供给到加氢甲烷化反应器的流化床的下部。

2. 权利要求1的工艺,特征在于所述碳质原料在进料位置供给到加氢甲烷化反应,炭副产物通过步骤(b)和(c)的反应生成,并且炭副产物在高于碳质原料进料位点的取出位点上连续或者定期地从加氢甲烷化反应器中取出。

3. 权利要求2的工艺,特征在于所述炭副产物定期或者连续地从所述流化床的上部取出。

4. 权利要求1-3任一项的工艺,特征在于供给到加氢甲烷化反应器的碳质原料包含从大于10wt%到大约25wt%的水分含量(以碳质原料的总重量计),程度使得所述碳质原料可基本上自由流动。

5. 权利要求1-4任一项的工艺,其中步骤(b)的反应具有合成气需求和热需求,且通过步骤(c)的反应来基本上满足所述合成气需求,以及所述热需求和合成气需求;并且步骤(b)的反应具有蒸汽需求,且通过供入流化床下部的过热蒸汽流、富氧气流和细粒流中的蒸汽、以及由碳质原料生成的蒸汽来基本上满足所述蒸汽需求。

6. 权利要求1-5任一项的工艺,特征在于所述过热蒸汽流、富氧气流、碳质原料和加氢甲烷化催化剂以低于步骤(b)反应的目标操作温度的温度引入加氢甲烷化反应器中。

7. 权利要求1-6任一项的工艺,特征在于所述目标操作温度是至少大约1000°F(大约538°C)至大约1500°F(大约816°C)。

8. 权利要求1-7任一项的工艺,特征在于所述富甲烷粗产物流包含至少大约15mol%的甲烷(以富甲烷粗产物流中的甲烷、二氧化碳、一氧化碳和氢气的摩尔数计)和至少50mol%的甲烷加二氧化碳(以富甲烷粗产物流中的甲烷、二氧化碳、一氧化碳和氢气的摩尔数计)。

9. 权利要求1-8任一项的工艺,特征在于将所述富甲烷粗产物流引入第一热交换器单元来回收热能和产生经冷却的富甲烷粗产物流;以及将第一热交换器单元中回收的热能用于生成第一工艺蒸汽流和使该第一工艺蒸汽流过热以用作引入加氢甲烷化反应器中的过

热蒸汽流的全部或一部分；使所述经冷却的富甲烷粗产物流中的至少一部分一氧化碳经蒸汽变换生成热能和富氢粗产物流；从蒸汽变换中回收热能并利用至少一部分回收热能来预热用于生成工艺蒸汽的锅炉给水；将所述富氢粗产物流充分脱水以产生脱水的富氢粗产物流；从所述脱水的富氢粗产物流中除去绝大部分的二氧化碳和绝大部分的硫化氢以产生脱硫气流，该脱硫气流包含来自所述脱水的富氢粗产物流的氢气、一氧化碳（如果存在于脱水的富氢粗产物流中的话）和甲烷的绝大部分；所述脱硫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反应产生热能和富甲烷的脱硫气流；以及回收来自催化甲烷化的热能并利用至少一部分回收热能生成第二工艺蒸汽流和使其过热。

10. 权利要求 9 的工艺，特征在于所述过热蒸汽流主要包含来自所述第一工艺蒸汽流和所述第二工艺蒸汽流的蒸汽。

## 碳质原料的加氢甲烷化工艺

### 发明领域

[0001] 本发明涉及将碳质原料加氢甲烷化成富甲烷合成气的方法，其中将富氧气流和碳质原料供入流化床加氢甲烷化反应器的指定区域中，以帮助加氢甲烷化反应器内的热管理。

### [0002] 发明背景

考虑到许多因素，如更高的能源价格和环境意识，由较低燃料值的碳质原料（如石油焦、残油、沥青质、煤和生物质）生产增值产物（如管道外输级代用天然气、氢气、甲醇、高级烃、氨和电力）重新受到关注。

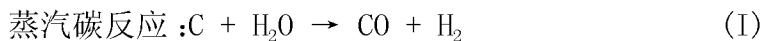
[0003] 此类较低燃料值碳质原料可以在升高的温度和压力下气化产生合成气流，其随后转化成此类增值产物。

[0004] 一种有利的气化工艺是加氢甲烷化，其中碳质原料在流化床加氢甲烷化反应器中在催化剂源和蒸汽存在下在适度升高的温度和压力下转化以直接产生富甲烷的合成气流（中等 BTU 合成气流）粗产物。这不同于常规气化法，如基于碳源在极大升高的温度和压力下的部分燃烧 / 氧化的那些（热气化，通常是非催化的），其中合成气（一氧化碳 + 氢气）是主要产物（几乎或完全没有直接产生的甲烷），其可随后进一步加工以产生甲烷（经由催化甲烷化，见以下的反应（III））或许多其它更高级的烃产物。

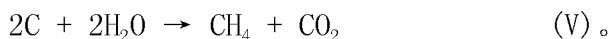
[0005] 例如在 US3828474、US3958957、US3998607、US4057512、US4092125、US4094650、US4204843、US4243639、US4468231、US4500323、US4541841、US4551155、US4558027、US4606105、US4617027、US4609456、US5017282、US5055181、US6187465、US6790430、US6894183、US6955695、US2003/0167961A1、US2006/0265953A1、US2007/000177A1、US2007/083072A1、US2007/0277437A1、US2009/0048476A1、US2009/0090056A1、US2009/0090055A1、US2009/0165383A1、US2009/0166588A1、US2009/0165379A1、US2009/0170968A1、US2009/0165380A1、US2009/0165381A1、US2009/0165361A1、US2009/0165382A1、US2009/0169449A1、US2009/0169448A1、US2009/0165376A1、US2009/0165384A1、US2009/0217582A1、US2009/0220406A1、US2009/0217590A1、US2009/0217586A1、US2009/0217588A1、US2009/0218424A1、US2009/0217589A1、US2009/0217575A1、US2009/0229182A1、US2009/0217587A1、US2009/0246120A1、US2009/0259080A1、US2009/0260287A1、US2009/0324458A1、US2009/0324459A1、US2009/0324460A1、US2009/0324461A1、US2009/0324462A1、US2010/0071235A1、US2010/0071262A1、US2010/0120926A1、US2010/0121125A1、US2010/0168494A1、US2010/0168495A1、US2010/0179232A1、US2010/0287835A1、US2011/0031439A1、US2011/0062012A1、US2011/0062722A1、US2011/0062721A1、US2011/0064648A1、US2011/0088896A1、US2011/0088897A1、US2011/0146978A1、US2011/0146979A1、US2011/0207002A1、US2011/0217602A1 和 GB1599932 中公开了加氢甲烷化工艺和所得富甲烷的合成气流的转化 / 利用以制造增值产物。还参见 Chiaramonte 等人，“Upgrade Coke by Gasification”，*Hydrocarbon Processing*，1982 年 9 月，第 255–257 页；和 Kalina

等人, “Exxon Catalytic Coal Gasification Process Predevelopment Program, Final Report”, Exxon Research and Engineering Co., Baytown, TX, FE236924, 1978 年 12 月。

[0006] 碳源的加氢甲烷化通常涉及四个理论上分开的反应：



[0007] 在加氢甲烷化反应中, 前三个反应(I-III)占主导产生以下的总反应：



[0008] 整个加氢甲烷化反应基本上是热平衡的;但是,由于工艺热损失和其它能量需求(如随原料进入反应器的水分的蒸发所需),必须添加一些热以保持热平衡。

[0009] 这些反应也基本上是合成气(氢气和一氧化碳)平衡的(产生和消耗合成气);因此,随着一氧化碳和氢气随产物气体取出,需要按需求将一氧化碳和氢气添加到该反应中以避免短缺。

[0010] 为使反应净热量保持尽可能接近中性(仅略微放热或吸热)和保持合成气平衡,常常将蒸汽、一氧化碳和氢气的过热气流供入加氢甲烷化反应器。该一氧化碳和氢气流常常是从产物气体中分离的再循环流和 / 或通过使一部分产物甲烷重整 / 部分氧化提供。参见例如之前并入的 US4094650、US6955595 和 US2007/083072A1。

[0011] 在加氢甲烷化工艺的一个变体中,所需的一氧化碳、氢气和热能也可以至少部分通过将氧气供入加氢甲烷化反应器来原位生成。参见例如之前并入的 US2010/0076235A1 和 US2010/0287835A1, 以及共同拥有的美国专利申请系列号 13/211476 (代理人案号 FN-0063 US NP1, 标题为 Hydromethanation of a Carbonaceous Feedstock (碳质原料的加氢甲烷化工艺)), 其申请日是 2011 年 8 月 17 日;和共同拥有的美国临时申请系列号 13/228821 (代理人案号 FN-0064 US NP1, 标题为 Hydromethanation of a Carbonaceous Feedstock (碳质原料的加氢甲烷化工艺)), 其申请日是 2011 年 9 月 9 日。

[0012] 结果是还包含显著量的氢气、一氧化碳和二氧化碳的“直接”富甲烷粗产物气流,其可例如直接用作中等 BTU 能源或可加工产生各种更高价值的产物流,如管道外输级代用天然气、高纯氢气、甲醇、氨、高级烃、二氧化碳(用于强化采油和工业用途)和电能。

[0013] 在上述加氢甲烷化工艺的变体中,其中将氧气供给到反应器中以产生加氢甲烷化反应所需的一氧化碳、氢气和热能,主要关注点之一是热点的形成,以及由氧化反应所产生的热能的控制和分布。加氢甲烷化反应器中较差的热管理会例如导致过早的(有时是灾难性的)装置失效,以及碳质材料的聚结。

[0014] 因此,解决加氢甲烷化反应器中的热管理问题是正确操作和优化加氢甲烷化工艺的关键问题,并且本发明提供了一种对于该热管理问题的解决方案。

## 发明内容

[0015] 一方面,本发明提供由非气态碳质材料生成富甲烷粗产物气流的工艺,所述工艺包括步骤:

(a) 向加氢甲烷化反应器供应：

- (1) 源自非气态碳质材料的碳质原料，
- (2) 加氢甲烷化催化剂，
- (3) 过热蒸汽流，和
- (4) 富氧气流，

其中所述加氢甲烷化反应器包括具有位于下部上方的上部的流化床，且其中将所述过热蒸汽流和所述富氧气流引入流化床的所述下部；

(b) 使一部分碳质原料在加氢甲烷化反应器中在加氢甲烷化催化剂、一氧化碳、氢气和蒸汽存在下在目标操作温度下反应产生富甲烷粗气体和固体副产物炭，其中所述富甲烷粗气体包含甲烷、一氧化碳、氢气、二氧化碳、硫化氢、蒸汽、热能和夹带的细粒；和

(c) 使一部分碳质原料与氧气反应产生一氧化碳、氢气和热能；

其中：

- (i) 步骤 (b) 的反应在流化床的上部占主导；
- (ii) 步骤 (c) 的反应在流化床的下部占主导；和
- (iii) 将碳质原料供给到加氢甲烷化反应器的流化床的下部中。

[0016] 本发明工艺可用于例如由各种碳质材料制造更高价值的产物和副产物。

[0017] 本领域普通技术人员在阅读以下的详细说明后更容易理解本发明的这些和其它实施方案、特征和优点。

## 附图说明

[0018] 图 1 是根据本发明的富甲烷粗产物气流生成工艺的实施方案的图。

[0019] 图 2 是进一步加工富甲烷粗产物流以生成一种或多种增值产物，如氢气、代用天然气和 / 或电力的实施方案的图。

[0020] 详细说明

本发明涉及将非气态碳质材料最终转化成一种或多种增值气态产物的工艺。下面提供进一步细节。

[0021] 在本说明书中，如果没有另行指明，本文中提到的所有出版物、专利申请、专利和其它参考资料明确地经此引用全文并入本文用于各种目的就像充分论述过那样。

[0022] 除非另行规定，本文所用的所有技术和科学术语具有与本公司所属领域的普通技术人员的通常理解相同的含义。在冲突的情况下，以本说明书（包括定义）为准。

[0023] 除非明文指明，商标以大写体显示。

[0024] 除非另行指明，所有百分比、份数、比率等按重量计。

[0025] 除非另行指明，以 psi 为单位表示的压力为表压，以 kPa 为单位表示的压力为绝对压力。

[0026] 当数量、浓度或其它值或参数以范围或一系列上限和下限值的形式给出时，应理解为明确公开由任何一对任何范围上限和范围下限形成的所有范围，无论是否独立地公开了这些范围。在本文中记载了一数值范围时，除非另行指明，该范围旨在包括其端点和在该范围内的所有整数和分数。无意将本公开的范围限制于在限定一范围时所记载的具体数值。

[0027] 当使用术语“大约”描述数值或一范围的端点时,本公开应理解为包括所提到的具体数值或端点。

[0028] 本文所用的术语“包含”、“包括”、“含有”、“含”、“具有”、“带有”或它们的任何其它变体旨在涵盖非穷举式的包含。例如,包含一系列要素的工艺、工艺、制品或装置不必仅限于这些要素,而是可包括未明确列出的或此类工艺、工艺、制品或装置所固有的其它要素。

[0029] 此外,除非明确作出相反的指示,“或”和“和 / 或”是指包含式的,而非排除式的。例如,以下的任一项都满足条件 A 或 B,或 A 和 / 或 B :A 真(或存在)B 假(或不存在),A 假(或不存在)B 真(或存在),以及 A 和 B 都真(或存在)。

[0030] 本文中使用“a (一个)”或“an (一种)”描述各种要素和组分仅是为方便起见和给出本公开的一般含义。这种描述应解释为包括一个(种)或至少一个(种),除非明显看出无意如此,否则该单数也包括复数情形。

[0031] 除非本文中另行规定,本文所用的术语“绝大部分”是指大于大约 90% 的所述材料,优选大于大约 95% 的所述材料,更优选大于大约 97% 的所述材料。如果没有规定,在提到分子(如甲烷、二氧化碳、一氧化碳和硫化氢)时,该百分比以摩尔计,否则以重量计(如对夹带的细粒而言)。

[0032] 除非本文中另行规定,本文所用的术语“主要部分”是指大于 50% 的所述材料。如果没有规定,在提到分子(如氢气、甲烷、二氧化碳、一氧化碳和硫化氢)时,该百分比以摩尔计,否则以重量计(如对夹带的细粒而言)。

[0033] 术语“贫(化)”意思是由原始存在量减少。例如从料流中除去绝大部分材料会产生基本脱除该材料的贫材料流。相反,术语“富(集)”意思是大于原始存在量。

[0034] 本文所用的术语“碳质”与烃同义。

[0035] 本文所用的术语“碳质材料”是含有有机烃成分的材料。碳质材料可分类为如本文中规定的生物质和非生物质材料。

[0036] 本文所用的术语“生物质”是指源自近代(例如在过去 100 年内)活生物体的碳质材料,包括植物基生物质和动物基生物质。为清楚起见,生物质不包括化石基碳质材料,如煤。例如,参见之前并入的 US2009/0217575A1、US2009/0229182A1 和 US2009/0217587A1。

[0037] 本文所用的术语“植物基生物质”是指源自绿色植物、作物、藻类和树木,例如但不限于,甜高粱、甘蔗渣、甘蔗、竹子、杂交白杨、杂交柳树、合欢树、桉树、紫花苜蓿、三叶草、油棕、柳枝稷、苏丹草、粟、麻风树和芒属(例如 *Miscanthus x giganteus*)的材料。生物质进一步包括来自农业栽培、加工和 / 或降解的废物,如玉米棒和壳、玉米秸、稻草、坚果壳、植物油、低芥酸菜籽油、菜籽油、生物柴油、树皮、木屑、锯屑和庭院废物。

[0038] 本文所用的术语“动物基生物质”是指由动物养殖和 / 或利用产生的废物。例如,生物质包括但不限于,来自家畜养殖和加工的废物,如牲畜粪、鸟粪、家禽垃圾、动物脂肪和市政固体废物(例如下水道污物)。

[0039] 本文所用的术语“非生物质”是指未涵盖在本文定义的术语“生物质”之内的那些碳质材料。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、沥青质、液体(石油)渣油或它们的混合物。例如,参见 US2009/0166588A1、US2009/0165379A1、US2009/0165380A1、US2009/0165361A1、US2009/0217590A1 和 US2009/0217586A1。

[0040] “液体重质烃材料”是在环境条件下可流动或在升高的温度条件下变得可流动的

粘性液体或半固体材料。这些材料通常是烃材料如原油加工产生的渣油。例如，原油精炼中的第一步骤通常是蒸馏以将烃的复杂混合物分离成挥发性不同的馏分。通常第一步骤蒸馏要求在大气压下加热以汽化尽可能多的烃成分而不超过大约 650 °F 的实际温度，因为更高的温度可能会造成热分解。在大气压下未蒸馏的馏分通常被称作“常压（石油）渣油”。该馏分可以在真空下进一步蒸馏，以使最大约 650 °F 的实际温度可汽化更多材料。剩余的不可蒸馏的液体被称作“减压（石油）渣油”。常压渣油和减压渣油都被视为用于本发明目的的液体重质烃材料。

[0041] 液体重质烃材料的非限制性实例包括减压渣油；常压渣油；重质和蒸馏后的 (reduced) 石油原油；沥青、柏油和地沥青(天然存在以及由石油炼制工艺产生)；焦油砂油；页岩油；来自催化裂化工艺的底部残留物；煤液化底部残留物；和含有显著量的重质或粘性材料的其它烃进料流，如石油蜡馏分。

[0042] 本文所用的术语“沥青质”在室温下是芳族碳质固体，并可以源自例如原油和原油焦油砂的加工。沥青质也可被视为液体重质烃原料。

[0043] 该液体重质烃材料可固有地含有次要量的固体碳质材料，如石油焦和 / 或固体沥青质，它们通常分散在液体重质烃基质内并在用作本工艺的进料条件的升高的温度条件下仍为固体。

[0044] 本文所用的术语“石油焦”和“petcoke”包括(i)在石油加工中获得的高沸点烃馏分的固体热分解产物(重质残渣 - “残油石油焦”)；和(ii)焦油砂加工的固体热分解产物(沥青砂或油砂 - “焦油砂石油焦”)。此类碳化产物包括，例如，生焦、煅烧焦、针状焦和流化床石油焦。

[0045] 残油石油焦也可源自原油，例如，通过用于将高比重残留原油(如液体石油渣油)提质的焦化工艺，该石油焦含有灰分作为次要组分，通常为该焦炭重量的大约 1.0 重量 % 或更少，更通常大约 0.5 重量 % 或更少。通常，此类低灰分焦中的灰分主要包含金属，如镍和钒。

[0046] 焦油砂石油焦可源自油砂，例如通过用于将油砂提质的焦化工艺。焦油砂石油焦含有灰分作为次要组分，通常为该焦油砂石油焦总重量的大约 2 重量 % 至大约 12 重量 %，更通常大约 4 重量 % 至大约 12 重量 %。通常，此类高灰分焦中的灰分主要包含二氧化硅和 / 或氧化铝之类的材料。

[0047] 石油焦可包含占该石油焦总重量的至少大约 70 重量 % 的碳，至少大约 80 重量 % 的碳，或至少大约 90 重量 % 的碳。通常，该石油焦包含占该石油焦重量的少于大约 20 重量 % 的无机化合物。

[0048] 本文所用的术语“煤”是指泥炭、褐煤、次烟煤、烟煤、无烟煤或它们的混合物。在某些实施方案中，该煤具有按重量计占总煤重量的小于大约 85%，或小于大约 80%，或小于大约 75%，或小于大约 70%，或小于大约 65%，或小于大约 60%，或小于大约 55%，或小于大约 50% 的碳含量。在另一些实施方案中，该煤具有按重量计占总煤重量的最大约 85%，或最大约 80%，或最大约 75% 的碳含量。可用的煤的实例包括但不限于，Illinois #6、Pittsburgh #8、Beulah (ND)、Utah Blind Canyon 和 Powder River Basin (PRB) 煤。无烟煤、烟煤、次烟煤和褐煤可分别含有折干计算为煤总重量的大约 10 重量 %，大约 5 至大约 7 重量 %，大约 4 至大约 8 重量 % 和大约 9 至大约 11 重量 % 的灰分。但是，如本领域技术人员熟悉的那样，任

何特定煤源的灰分含量取决于该煤的等级和来源。参见例如“Coal Data: A Reference”，美国能源部，能源信息管理局，煤、核、电和替代燃料办公室，DOE/EIA-0064(93)，1995年2月。

[0049] 如本领域技术人员熟悉的那样，煤燃烧产生的灰分通常包含飞灰和底灰。来自烟煤的飞灰可包含占该飞灰总重量的大约20至大约60重量%的二氧化硅和大约5至大约35重量%的氧化铝。来自次烟煤的飞灰可包含占该飞灰总重量的大约40至大约60重量%的二氧化硅和大约20至大约30重量%的氧化铝。来自褐煤的飞灰可包含占该飞灰总重量的大约15至大约45重量%的二氧化硅和大约20至大约25重量%的氧化铝。参见例如Meyers等人“Fly Ash. A Highway Construction Material,”联邦公路管理局，第FHWA-IP-76-16号报告，华盛顿，1976。

[0050] 来自烟煤的底灰可包含占该底灰总重量的大约40至大约60重量%的二氧化硅和大约20至大约30重量%的氧化铝。来自次烟煤的底灰可包含占该底灰总重量的大约40至大约50重量%的二氧化硅和大约15至大约25重量%的氧化铝。来自褐煤的底灰可包含占该底灰总重量的大约30至大约80重量%的二氧化硅和大约10至大约20重量%的氧化铝。参见例如Moulton, Lyle K. “Bottom Ash and Boiler Slag,”Proceedings of the Third International Ash Utilization Symposium, 美国矿业局，第8640号资料通报，华盛顿，1973。

[0051] 取决于其来源，甲烷之类的材料可以为上述定义下的生物质或非生物质。

[0052] “非气态”材料在环境条件下基本上为液体、半固体、固体或混合物。例如，煤、石油焦、沥青质和液体石油渣油是非气态材料，而甲烷和天然气是气态材料。

[0053] 术语“单元”是指单元操作。除非另行指明，当描述为存在多于一个“单元”时，这些单元以并列方式操作。但是，单一“单元”可视情况包括串联或并联的多于一个单元。例如，酸性气体脱除单元可包括硫化氢脱除单元和串联在其后的二氧化碳脱除单元。作为另一实例，污染物脱除单元可包括用于第一污染物的第一脱除单元和串联在其后的用于第二污染物的第二脱除单元。作为再一实例，压缩机可包括用以将料流压缩至第一压力的第一压缩机，和其后串联的用以将该料流进一步压缩至第二(更高)压力的第二压缩机。

[0054] 术语“碳质原料的一部分”是指未反应的原料以及部分反应的原料的碳成分，以及可能完全或部分源自碳质原料的其它组分(如一氧化碳、氢气和甲烷)。例如，“碳质原料的一部分”包括可能存在于副产物炭和再循环细粒中的碳成分，所述炭最终源自原始碳质原料。

[0055] 术语“过热蒸汽”在本发明中表示在所用条件下不冷凝的蒸汽流。

[0056] 术语“合成气需求”是指维持用于步骤(b)反应的加氢甲烷化反应器中的合成气平衡。如上所示，在整个期望的稳态加氢甲烷化反应(见上述方程式(I)、(II)和(III))中，相对平衡地生成和消耗氢气和一氧化碳。由于氢气和一氧化碳都作为气态产物的一部分取出，氢气和一氧化碳必须至少以基本维持这种反应平衡所需的量添加到加氢甲烷化反应器中和/或在加氢甲烷化反应器中原位生成(如下所述通过与所供应的氧气的燃烧/氧化反应)。对本发明的目的而言，为加氢甲烷化反应(步骤(b))必须添加和/或原位生成的氢气和一氧化碳的量为“合成气需求”。

[0057] 术语“蒸汽需求”是指必须添加到加氢甲烷化反应器中的蒸汽量。在加氢甲烷化

反应中消耗蒸汽并且必须向加氢甲烷化反应器中添加一些蒸汽。蒸汽的理论消耗为进料中每 2 摩尔碳消耗 2 摩尔蒸汽以产生 1 摩尔甲烷和 1 摩尔二氧化碳(见方程式(V))。在实际实践中,蒸汽消耗不完全有效且蒸汽随产物气体排出;因此,需要向加氢甲烷化反应器中加入大于理论量的蒸汽,所述添加量是“蒸汽需求”。可以例如经由过热蒸汽流和富氧气流添加蒸汽。下面更详细论述要添加的蒸汽量(和来源)。由碳质原料原位生成的蒸汽(例如由该碳质原料的任何水分含量的气化或由与该碳质原料中存在的或由该碳质原料生成的氢气、甲烷和 / 或其它烃的氧化反应)有助于满足该蒸汽需求;但是,应该指出,原位生成的或在比加氢甲烷化反应温度低的温度下送入加氢甲烷化反应器中的任何蒸汽对加氢甲烷化反应的“热需求”具有影响。

[0058] 术语“热需求”是指如上文所述和如下文进一步详述的那样为使步骤(b)的反应保持基本热平衡而必须添加到加氢甲烷化反应器中和原位生成(例如通过步骤(c)的反应)的热能的量。

[0059] 尽管在本公开的实践或测试中可以使用与本文所述的那些类似或等效的工艺和材料,但本文中描述了合适的工艺和材料。本文中的材料、工艺和实例因此仅是示例性的,除非明确指明,无意构成限制。

[0060] 通用工艺信息

在本发明的一个实施方案中,如图 1 中所示富甲烷粗产物气流(50)最终由非气态碳质材料(10)生成。

[0061] 根据本发明的实施方案,在原料制备单元(100)中加工非气态碳质材料(10)以生成碳质原料(32),将其送入催化剂施加单元(350),在此施加加氢甲烷化催化剂以生成经催化的碳质原料(31+32)。该加氢甲烷化催化剂通常包含来自再循环催化剂流(57)的再循环催化剂和来自补充催化剂流(56)的补充催化剂。下面提供进一步细节。

[0062] 经催化的碳质原料(31+32)与过热蒸汽流(12)、富氧气流(14)和任选的过热合成气进料流(16)一起供入加氢甲烷化反应器(200)中。过热蒸汽流(12)和任选的过热合成气进料流(16)可以是单股进料流,其包含至少基本上满足或者至少满足在加氢甲烷化反应器(200)中进行的加氢甲烷化反应的合成气、蒸汽和热需求所需的蒸汽和热能及任选的氢气和一氧化碳;或者是多股进料流,其与富氧气流(14)和原位产生的热能,合成气和蒸汽组合包含至少基本上满足或者至少满足在加氢甲烷化反应器(200)中进行的加氢甲烷化反应的合成气、蒸汽和热需求所需的蒸汽和热能及任选的氢气和一氧化碳。

[0063] 在一种实施方案中,如共同拥有的美国专利申请系列号 13/211476 (代理人案号 FN-0063 US NP1,标题为 Hydromethanation of a Carbonaceous Feedstock (碳质原料的加氢甲烷化工艺),申请日为 2011 年 8 月 17 日)中所公开的,不存在任选的过热合成气进料流(16),并且经催化的碳质原料(31+32)、过热蒸汽流(12)和富氧气流(14)全部以低于加氢甲烷化反应的目标操作温度的温度供给到加氢甲烷化反应器(200)中。

[0064] 加氢甲烷化反应器(200)包括具有上部(202b)和下部(202c)的流化床(202),在此发生步骤(b)和步骤(c)的反应。不受制于任何特定理论,步骤(b)的反应(加氢甲烷化反应)在上部(202b)占主导,步骤(c)的反应(氧化反应)在下部(202c)占主导。认为在这两部分之间没有特定的清晰边界,而是随着氧气在下部(202c)中消耗(并生成热能和合成气)而存在过渡。还认为氧气消耗在加氢甲烷化反应器(200)中存在的条件下很快速;因

此,流化床(202)的主导部分是上部(202b)。

[0065] 过热蒸汽流(12)和富氧气流(14)可分开送入加氢甲烷化反应器(200),但通常在送入流化床(202)的下部(202c)之前合并。在一个实施方案中,这两个料流(独立和合并)在引入流化床(202)的下部(202c)时的温度低于步骤(b)反应的目标操作温度。

[0066] 根据本发明,将碳质原料(32)(或者经催化的碳质原料(31+32))也供入到流化床(202)下部(202c)中。进一步的细节在下面提供。

[0067] 碳质原料的至少一部分在流化床(202)的下部(202c)中与来自富氧气流(14)的氧气反应生成热能以及氢气和一氧化碳(合成气),合宜地生成量足以满足步骤(b)的加氢甲烷化反应的热和合成气需求(合宜地在所述工艺的稳态操作中不采用单独的过热合成气进料流(16))。这包括来自未反应的(新鲜)原料、部分反应的原料的固体碳(如炭和再循环细粒),以及可能由该原料和再循环细粒生成或随该原料和再循环细粒带入的气体(一氧化碳、氢气、甲烷和更高级烃)在下部(202c)中的反应。通常可能产生一些水(蒸汽)以及取决于燃烧/氧化程度的其它副产物如二氧化碳。

[0068] 在加氢甲烷化反应器(200)中(在流化床(202)的上部(202b)中占主导),碳质原料、蒸汽、氢气和一氧化碳在加氢甲烷化催化剂存在下反应生成富甲烷粗产物,其最终作为富甲烷粗产物流(50)从加氢甲烷化反应器(200)中取出。

[0069] 碳质原料在流化床(202)中的反应还产生了副产物炭,其包含来自于碳质原料(包括加氢甲烷化催化剂)的未反应碳以及非碳成分,如下面进一步详细描述的那样。为了防止残留物在加氢甲烷化反应器(200)中积聚,经由炭取出管线(58)将副产物炭的固体清除物定期取出(周期性地或者连续地)。因为经催化的碳质原料(31+32)引入到流化床(202)的下部(202c),炭取出管线(58)的布置位点应使得副产物炭在高于经催化的碳质原料(31+32)的进料位置的一个或者多个位点上从流化床(202)中取出,通常从流化床(202)的上部(202b)取出。

[0070] 另外,由于经催化的碳质原料(31+32)进入加氢甲烷化反应器(200)的进料点较低,而副产物炭从加氢甲烷化反应器(200)中的取出点较高,因此加氢甲烷化反应器(200)具有如下所论述的上行流构造。

[0071] 加氢甲烷化反应器(200)还通常包括位于流化床(202)下方的区域(206),并且这两段通常通过栅格板(208)或者类似隔离物分隔开。太大而不能在流化床段(202)中流化的粒子,例如大颗粒副产物炭和不可流化的聚结体,通常收集在流化床(202)的下部(202c),以及区域(206)中。这样的粒子通常包含碳成分(以及灰分和催化剂成分),并且可以如下所述经由炭取出管线(58a)从加氢甲烷化反应器(200)中定期除去用于催化剂回收。

[0072] 通常,该富甲烷粗产物在从加氢甲烷化反应器(200)中取出之前流过流化床段(202)上方的初始分离区(204)。分离区(204)可任选包含例如一个或多个内部旋风分离器和/或其它夹带粒子分离机构。“取出的”(见下文论述)富甲烷粗产物气流(50)通常至少包含甲烷、一氧化碳、二氧化碳、氢气、硫化氢、蒸汽、热能和夹带的细粒。

[0073] 富甲烷粗产物气流(50)经初步处理以除去绝大部分夹带的细粒,通常通过旋风分离器组件(360)(例如一个或多个内部和/或外部旋风分离器),如果必要,其后可接着如下文更详细论述的任选的附加处理,如文丘里洗涤器。因此,“取出的”富甲烷粗产物气流

(50) 被认为是细粒分离之前的粗产物,无论细粒分离在加氢甲烷化反应器(200)的内部和 / 或外部进行。

[0074] 如图1明确所示,富甲烷粗产物流(50)从加氢甲烷化反应器(200)送到旋风分离器组件(360)用于夹带粒子的分离。虽然为了简明,在图1中将旋风分离器组件(360)表示为单个外部旋风分离器,但是如上所述旋风分离器组件(360)可以是内部和 / 或外部旋风分离器,并且也可以是一系列多个内部和 / 或外部旋风分离器。

[0075] 富甲烷粗产物气流(50)在旋风分离器组件(360)中处理产生细粒贫化的富甲烷粗产物气流(52)和回收细粒流(362)。

[0076] 回收细粒流(362)可以回供给加氢甲烷化反应器(202),例如经由细粒再循环管线(364)供入流化床(202)的上部(202b),和 / 或经由细粒再循环管线(366)供入流化床(202)的下部(202c)(如共同拥有的美国临时申请系列号13/228821(代理人案号FN-0064US NP1,标题为Hydromethanation of a Carbonaceous Feedstock(碳质原料的加氢甲烷化工艺),申请日2011年9月9日)所公开的)。在不回供给流化床(202)的情形中,回收细粒流(362)可以例如再循环回到原料制备单元(100)和 / 或催化剂回收单元(300)。

[0077] 细粒贫化的富甲烷粗产物气流(52)通常包含至少甲烷、一氧化碳、二氧化碳、氢气、硫化氢、蒸汽、氨和热能以及少量污染物,如剩余的残留夹带细粒以及所述碳质原料中可能存在的其它挥发和 / 或携带的材料(例如汞)。在细粒贫化的富甲烷粗产物气流(52)中通常几乎不存在(通常总计小于大约50 ppm)的可冷凝(在环境条件下)烃。

[0078] 如下文的“加氢甲烷化”章节中引用的许多文献中所公开和如下文更详细论述地,细粒贫化的富甲烷粗产物气流(52)可以在一个或多个下游加工步骤中处理以回收热能、去除污染和转化,以产生一种或多种增值产物,例如代用天然气(管道外输级)、氢气、一氧化碳、合成气、氨、甲醇、其它合成气衍生的产物和电力。

[0079] 下面提供更多细节和实施方案。

#### [0080] 加氢甲烷化

通常例如在US3828474, US3998607, US4057512, US4092125, US4094650, US4204843, US4468231, US4500323, US4541841, US4551155, US4558027, US4606105, US4617027, US4609456, US5017282, US5055181, US6187465, US6790430, US6894183, US6955695, US2003/0167961A1和US2006/0265953A1,以及共同拥有的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, US2009/0229182A1, US2009/0217587A1, US2009/0246120A1, US2009/0259080A1, US2009/0260287A1, US2009/0324458A1, US2009/0324459A1, US2009/0324460A1, US2009/0324461A1, US2009/0324462A1, US2010/0076235A1, US2010/0071262A1, US2010/0121125A1, US2010/0120926A1, US2010/0179232A1, US2010/0168494A1, US2010/0168495A1, US2010/0292350A1, US2010/0287836A1,

US2010/0287835A1, US2011/0031439A1, US2011/0062012A1, US2011/0062722A1, US2011/0062721A1, US2011/0064648A1, US2011/0088896A1, US2011/0088897A1, US2011/0146978A1, US2011/0146979A1, US2011/0207002A1 和 US2011/0217602A1, 以及美国专利申请系列号 13/094438 (代理人案号 FN-0061 US NP1, 标题为 Hydromethanation of a Carbonaceous Feedstock with Vanadium Recovery (具有钒回收的碳质原料加氢甲烷化工艺)), 其申请日为 2011 年 4 月 26 日; 美国专利申请系列号 13/211476 (代理人案号 FN-0063 US NP1, 标题为 Hydromethanation of a Carbonaceous Feedstock (碳质原料的加氢甲烷化工艺), 申请日 2011 年 8 月 17 日); 和美国专利申请系列号 13/228821 (代理人案号 FN-0064 US NP1, 标题为 Hydromethanation of a Carbonaceous Feedstock (碳质原料的加氢甲烷化工艺), 申请日 2011 年 9 月 9 日) 中公开了催化气化 / 加氢甲烷化和 / 或粗产物转化工艺和条件。

[0081] 在如图 1 中所示的本发明的实施方案中, 将经催化的碳质原料(31+32)、过热蒸汽流(12)和任选的过热合成气进料流(16)引入加氢甲烷化反应器(200)。此外, 如上文一般性论述和许多之前并入的参考资料(参见例如之前并入的 US2010/0076235A1、US2010/0287835A1、US2011/0062721A1 和美国专利申请系列号 13/211476)中所公开地, 还将一定量的富氧气流(14)引入加氢甲烷化反应器以原位生成热能和合成气。

[0082] 过热蒸汽流(12)、富氧气流(14)和过热合成气进料流(16)(如果存在)合宜地在比加氢甲烷化反应的目标操作温度低的温度下引入加氢甲烷化反应器中。尽管在这些条件下, 对加氢甲烷化反应(在步骤(c)的反应之前)的热需求具有负面影响, 但是这实际上使得能够在不使用以来自该工艺的一部分产物为燃料的燃料燃烧式过热器(在该工艺的稳态操作中)的情况下实现该工艺的完全蒸汽 / 热集成。通常, 不存在过热合成气进料流(16)。

[0083] 步骤(b)和(c)在加氢甲烷化反应器(200)内进行。

[0084] 加氢甲烷化反应器(200)是流化床反应器。如上所述, 加氢甲烷化反应器(200)具有“上行流”并流构造, 其中经催化的碳质原料(31+32)在较低的位点(流化床(202)的底部(202c))进料, 使得粒子与气体一起在流化床(202)中向上流动到炭副产物脱除区, 例如接近或者处于流化床(202)上部(202b)的顶部, 到达流化床(202)的顶部。在一种实施方案中, 碳质原料(例如经催化的碳质原料(31+32))的进料位点应当使得合理地尽可能接近氧气(来自于富氧气流(14))的引入位点引入到流化床(200)中。

[0085] 加氢甲烷化反应器(200)通常在适度高的压力和温度下操作, 要求在保持所需温度、压力和料流流率的同时将固体流(例如经催化的碳质原料(31+32)和再循环细粒(如果存在的话))引入该反应器的反应室。本领域技术人员熟悉用于将固体供应到具有高压力和 / 或温度环境的反应室中的进料装置, 包括星形加料器、螺旋进料器、旋转活塞和闭锁料斗。应理解的是, 该进料装置可包括交替使用的两个或更多个压力平衡元件, 如闭锁料斗。在一些情况下, 可以在比该反应器的操作压力高的压力条件下制备碳质原料, 因此, 该颗粒组合物无需进一步加压就可直接送入该反应器。加压用的气体可以是惰性气体, 如氮气, 更通常是可例如从酸性气体脱除单元生成的二氧化碳流中再循环的二氧化碳流。

[0086] 加氢甲烷化反应器(200)合意地在适中温度下(与常规气化工艺相比), 其中目标操作温度为至少大约 1000 °F(大约 538°C), 或至少大约 1100 °F(大约 593°C)至大约 1500 °F(大约 816°C), 或至大约 1400 °F(大约 760°C), 或至大约 1300 °F(704°C); 和大约 250 psig

(大约 1825 kPa, 绝对压力), 或大约 400 psig(大约 2860 kPa), 或大约 450 psig(大约 3204 kPa) 至大约 800 psig (大约 5617 kPa), 或至大约 700 psig (大约 4928 kPa), 或至大约 600 psig (大约 4238 kPa), 或至大约 500 psig (大约 3549 kPa) 的压力下操作。

[0087] 加氢甲烷化反应器(200)中的典型气体流速从大约 0.5 ft/sec (大约 0.15 m/sec), 或从大约 1 ft/sec (大约 0.3 m/sec), 至大约 2.0 ft/sec (大约 0.6 m/sec), 或至大约 1.5 ft/sec (大约 0.45 m/sec)。

[0088] 随着将富氧气流(14)送入加氢甲烷化反应器(200), 碳质原料的一部分(合意地为来自部分反应的原料、副产物炭和再循环细粒的碳)在氧化 / 燃烧反应中消耗, 生成热能以及通常一定量的一氧化碳和氢气(和通常其它气体, 如二氧化碳和蒸气)。向加氢甲烷化反应器(200)供应的氧气量的变化提供有利的工艺控制以最终维持合成气和热平衡。提高氧气量会提高氧化 / 燃烧并因此提高原位生热。降低氧气量会相反地降低原位生热。生成的合成气量最终取决于氧气用量, 较高的氧气量可能导致更完全燃烧 / 氧化成二氧化碳和水, 而非更多地部分燃烧成一氧化碳和氢气。

[0089] 向加氢甲烷化反应器(200)供应的氧气量必须足以燃烧 / 氧化足够的碳质原料以生成足以满足稳态加氢甲烷化反应的热需求和合成气需求的热能和合成气。

[0090] 在一个实施方案中, 向加氢甲烷化反应器(200)提供的分子氧(包含在富氧气流(14)中)的量为每磅碳质原料大约 0.10, 或大约 0.20, 或大约 0.25, 至大约 0.6, 或至大约 0.5, 或至大约 0.4, 或至大约 0.35 磅 O<sub>2</sub>。

[0091] 加氢甲烷化和氧化 / 燃烧反应同时进行。取决于加氢甲烷化反应器(200)的构造, 这两个步骤在分开的区域占主导 - 加氢甲烷化在流化床(202)的上部(202b), 氧化 / 燃烧在流化床(202)的下部(202c)。通常将富氧气流(14)与过热蒸汽流(12)混合并在流化床(202)底部或底部附近在下部(202c)中引入该混合物, 以避免在反应器(200)中形成热点和避免(尽可能减少)所需气态产物的燃烧。根据本发明, 将经催化的碳质原料(31+32)供入流化床(202)下部(202c)也有助于热消散和避免在反应器(200)中形成热点。如果存在过热合成气进料流(16), 则该料流通常作为与蒸汽流(12)的混合物引入, 富氧气流(14)单独引入到流化床(202)的下部(202c)从而不优先消耗合成气组分。

[0092] 富氧气流(14)可通过任何合适方式送入加氢甲烷化反应器(200), 如作为纯氧、氧气 - 空气混合物、氧气 - 蒸汽混合物或氧气 - 惰性气体混合物直接注入该反应器。参见例如 US4315753 和 Chiaramonte 等人, Hydrocarbon Processing, 1982 年 9 月, 第 255-257 页。

[0093] 富氧气流(14)通常通过标准空气分离技术生成并通常与蒸汽混合进给, 并在高于大约 250 °F (大约 121°C), 至大约 400 °F (大约 204°C), 或至大约 350 °F (大约 177°C), 或至大约 300 °F (大约 149°C) 的温度下和至少略高于加氢甲烷化反应器(200)中存在的压力的压力下引入。富氧气流(14)中的蒸汽应在富氧流(14)输送至加氢甲烷化反应器(200)的过程中是不可冷凝的, 因此富氧流(14)可能需要在较低压力下输送, 然后在即将引入加氢甲烷化反应器(200)之前加压(压缩)。

[0094] 如上所述, 该加氢甲烷化反应具有蒸汽需求、热需求和合成气需求。这些条件一起是决定加氢甲烷化反应以及该工艺的其余部分的操作条件的重要因素。

[0095] 例如, 该加氢甲烷化反应的蒸汽需求要求至少大约 1 的蒸汽 / 碳摩尔比(原料中)。

但是,通常,该摩尔比大于大约 1,或从大约 1.5 (或更大),至大约 6 (或更小),或至大约 5 (或更小),或至大约 4 (或更小),或至大约 3 (或更小),或至大约 2 (或更小)。经催化的碳质原料(31+32)的水分含量、在加氢甲烷化反应器(200)中由碳质原料生成的水分以及过热蒸汽流(12)、富氧气流(14)和再循环细粒流(以及任选的过热合成气进料流(16))中包括的蒸汽应足以至少基本满足(或至少满足)该加氢甲烷化反应的蒸汽需求。

[0096] 也如上所述,该加氢甲烷化反应(步骤(b))基本热平衡,但由于工艺热损失和其它能量要求(例如,原料上的水分汽化),必须在该加氢甲烷化反应中生成一些热以保持热平衡(热需求)。碳在由富氧气流(14)引入加氢甲烷化反应器(200)中的氧气存在下的部分燃烧/氧化应足以至少基本满足(或至少满足)该加氢甲烷化反应的热和合成气需求。

[0097] 在加氢甲烷化反应器(200)中用于经催化的碳质原料(31+32)的加压和反应的气体包含过热蒸汽流(12)和富氧气流(14)(以及任选的过热合成气进料流(16))和任选的附加氮气、空气或惰性气体如氩气,其可根据本领域技术人员已知的工艺供应至加氢甲烷化反应器(200)。因此,过热蒸汽流(12)和富氧气流(14)必须在允许它们进入加氢甲烷化反应器(200)的更高压力下提供。

[0098] 合宜地,所有料流应当以低于加氢甲烷化反应器的目标操作温度的温度供入到加氢甲烷化反应器(200)中,例如在前文并入的美国临时申请系列号 13/211476 中所公开的。

[0099] 过热蒸汽流(12)可以在低至进料压力下的饱和点的温度,但期望在高于此的温度下进给以避免发生任何冷凝的可能性。过热蒸汽流(12)的典型进料温度从大约 500 °F (大约 260°C),或从大约 600 °F (大约 316°C),或从大约 700 °F (大约 371°C),至大约 950 °F (大约 510°C),或至大约 900 °F (大约 482°C)。过热蒸汽流(12)的温度最终取决于如下论述地从该工艺中回收的热水平。无论如何,在该工艺的稳态操作中在蒸汽流(12)的过热中不应使用燃料燃烧式过热器。

[0100] 在合并过热蒸汽流(12)和富氧流(14)以送入流化床(202)的下部(202c)时,合并料流的温度通常从大约 500 °F (大约 260°C),或从大约 600 °F (大约 316°C),或从大约 700 °F (大约 371°C),至大约 900 °F (大约 482°C),或至大约 850 °F (大约 454°C)。

[0101] 可以例如通过控制过热蒸汽流(12)的量和温度以及向加氢甲烷化反应器(200)供应的氧气量来控制加氢甲烷化反应器(200)的温度。

[0102] 有利地,用于该加氢甲烷化反应的蒸汽通过工艺热捕获由其它工艺操作生成(如在废热锅炉中生成,常被称作“工艺蒸汽”或“工艺生成的蒸汽”),和在一些实施方案中仅作为工艺生成的蒸汽供应。例如,热交换器单元或废热锅炉生成的工艺蒸汽流可以如例如之前并入的 US2010/0287835A1 和美国专利申请系列号 13/211476 中所公开和如下所述地作为过热蒸汽流(12)的一部分送入加氢甲烷化反应器(200)。

[0103] 在某些实施方案中,本文所述的总体工艺是至少基本上蒸汽中性的,以致可通过在其中不同阶段与工艺热的热交换来满足该加氢甲烷化反应的蒸汽需求(压力和量),或者是蒸汽过剩的,以致生成过量蒸汽并可例如用于发电。合意地,工艺生成的蒸汽占该加氢甲烷化反应的蒸汽需求的大于大约 95 重量 %,或大于大约 97 重量 %,或大于大约 99 重量 %,或大约 100 重量 % 或更高。

[0104] 该加氢甲烷化反应的结果是作为富甲烷粗产物流(50)从加氢甲烷化反应器(200)中取出的富甲烷粗产物,取决于用于加氢甲烷化的碳质材料的性质,其通常包含 CH<sub>4</sub>、

CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、CO、H<sub>2</sub>S、未反应的蒸汽和任选的其它污染物,如夹带的细粒、NH<sub>3</sub>、COS、HCN 和 / 或元素汞蒸气。

[0105] 如果该加氢甲烷化反应在合成气平衡下操作,富甲烷粗产物流(50)在离开加氢甲烷化反应器(200)时通常包含占富甲烷粗产物流(50)中甲烷、二氧化碳、一氧化碳和氢气的摩尔数的至少大约 15 摩尔 %,或至少大约 18 摩尔 %,或至少大约 20 摩尔 % 的甲烷。此外,富甲烷粗产物流(50)通常包含占富甲烷粗产物流(50)中甲烷、二氧化碳、一氧化碳和氢气的摩尔数的至少大约 50 摩尔 % 的甲烷加二氧化碳。

[0106] 如果该加氢甲烷化反应在合成气过量下操作,例如含有高于和超过合成气需求的过量一氧化碳和 / 或氢气(例如,由于送入加氢甲烷化反应器(200)的富氧气流(14)量,生成过量一氧化碳和 / 或氢气),则可能对富甲烷粗产物流(50)中甲烷和二氧化碳的摩尔百分比有一定稀释作用。

[0107] 可用在这些工艺中的非气态碳质材料(10)包括例如多种多样的生物质和非生物质材料。碳质原料(32)源自如下论述地在原料制备段(100)中加工的一种或多种非气态碳质材料(10)。

[0108] 加氢甲烷化催化剂(31)可包含一种或多种如下论述的催化剂物类。

[0109] 碳质原料(32)和加氢甲烷化催化剂(31)通常在供应至加氢甲烷化反应器(200)之前密切混合(即提供经催化的碳质原料(31+32))。

#### [0110] 进一步气体加工

##### 细粒脱除

离开加氢甲烷化反应器(200)的反应室的热气体流出物可以流过结合入加氢甲烷化反应器(200)中和 / 或在其外部的细粒脱除器单元(例如旋风分离器组件(360)),其充当分离区。太重以致无法被离开加氢甲烷化反应器(200)的气体夹带的粒子(即细粒)返回加氢甲烷化反应器(200),例如返回反应室(例如流化床(202))。

[0111] 通过任何合适的装置(如内部和 / 或外部旋风分离器,任选地随后是文丘里洗涤器)基本上除去残留的夹带细粒。如上所述,可以经由再循环管线(366)将这些细粒的至少一部分返回到流化床(202)的下部(202c),和 / 或经由再循环管线(364)返回到流化床(202)的上部(202b)。任何余下的回收细粒可以经加工以回收碱金属催化剂,或如之前并入的US2009/0217589A1 中所述直接再循环回原料制备。

[0112] 除去“绝大部分”细粒是指从所得气流中除去一定量的细粒以使下游加工不受负面影响;因此,应除去至少绝大部分细粒。一定次要水平的超细材料可能在不会显著不利地影响下游加工的程度上留在所得气流中。通常,除去至少大约 90 重量 %,或至少大约 95 重量 %,或至少大约 98 重量 % 的粒度大于大约 20 微米,或大于大约 10 微米,或大于大约 5 微米的细粒。

#### [0113] 热交换

取决于加氢甲烷化条件,可以生成温度在大约 1000 °F(大约 538°C)至大约 1500 °F(大约 816°C),更通常大约 1100 °F(大约 593°C)至大约 1400 °F(大约 760°C),压力在大约 50 psig(大约 446 kPa)至大约 800 psig(大约 5617 kPa),更通常大约 400 psig(大约 2860 kPa)至大约 600 psig(大约 4238 kPa),和速度在大约 0.5 ft/sec(大约 0.15 m/sec)至大约 2.0 ft/sec(大约 0.61 m/sec),更通常大约 1.0 ft/sec(0.30 m/sec)至大约 1.5

ft/sec (大约 0.46 m/sec) 的细粒贫化的富甲烷粗产物流(52)。

[0114] 细粒贫化的富甲烷粗产物流(52)可以例如供应至热回收单元,例如如图 2 中所示的第一热交换器单元(400)。第一热交换器单元(400)从细粒贫化的富甲烷粗产物流(52)中除去至少一部分热能并降低细粒贫化的富甲烷粗产物流(52)的温度以生成温度低于细粒贫化的富甲烷粗产物流(52)的经冷却的富甲烷粗产物流(70)。第二热交换器单元(400)回收的热能可用于生成第一工艺蒸汽流(40),其中至少一部分第一工艺蒸汽流(40)可例如送回加氢甲烷化反应器(200)。

[0115] 在一个实施方案中,如图 2 中所示,第一热交换器单元(400)具有蒸汽锅炉段(400b)和在其前方的过热段(400a)。锅炉给水流(39a)可流过蒸汽锅炉段(400b)以生成第一工艺蒸汽流(40),其随后流过蒸汽过热器(400a)以生成具有适合引入加氢甲烷化反应器(200)中的温度和压力的过热工艺蒸汽流(25)。蒸汽过热器(400a)也可用于将其它再循环蒸汽流(例如第二工艺蒸汽流(43))过热至送入加氢甲烷化反应器(200)所需的程度。

[0116] 所得经冷却的富甲烷粗产物流(70)通常在大约 450 °F (大约 232°C) 至大约 1100 °F (大约 593°C),更通常大约 550 °F (大约 288°C) 至大约 950 °F (大约 510°C) 的温度,大约 50 psig (大约 446 kPa) 至大约 800 psig (大约 5617 kPa),更通常大约 400 psig (大约 2860 kPa) 至大约 600 psig (大约 4238 kPa) 的压力和大约 0.5 ft/sec (大约 0.15 m/sec) 至大约 2.0 ft/sec (大约 0.61 m/sec),更通常大约 1.0 ft/sec (0.30 m/sec) 至大约 1.5 ft/sec (大约 0.46 m/sec) 的速度下离开第二热交换器单元(400)。

#### [0117] 气体提纯

产物提纯可包括例如水煤气变换工艺(700)、脱水(450)和酸性气体脱除(800)和任选的痕量污染物脱除(500)和任选的氨脱除和回收(600)。

#### [0118] 痕量污染物脱除(500)

如本领域技术人员熟悉的那样,气流如经冷却的富甲烷粗产物流(70)的污染程度取决于用于制备该碳质原料的碳质材料的性质。例如,某些煤如 Illinois #6 具有高硫含量,造成更高的 COS 污染;另一些煤如 Powder River Basin 煤,含有显著含量的可以在加氢甲烷化反应器(200)中挥发的汞。

[0119] 可以通过 COS 水解(参见 US3966875、US4011066、US4100256、US4482529 和 US4524050);使该气流通过粒状石灰石(参见 US4173465)、酸性缓冲 CuSO<sub>4</sub> 溶液(参见 US4298584)、含有四亚甲基砜(环丁砜,参见 US3989811)的链烷醇胺吸收剂,如甲基二乙醇胺、三乙醇胺、二丙醇胺或二异丙醇胺;或用冷藏液态 CO<sub>2</sub> 逆流洗涤经冷却的第二气流(参见, US4270937 和 US4609388),来从气流如经冷却的富甲烷粗产物流(70)中除去 COS。

[0120] 可以通过与硫化铵或多硫化铵反应生成 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S 和 NH<sub>3</sub>(参见 US4497784、US4505881 和 US4508693),或用甲醛、接着多硫化铵或多硫化钠两阶段洗涤(参见 US4572826),用水吸收(参见 US4189307)和 / 或流过氧化铝负载的水解催化剂如 MoO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> 和 / 或 ZrO<sub>2</sub> 进行分解(参见, US4810475、US5660807 和 US 5968465)来从气流如经冷却的富甲烷粗产物流(70)中除去 HCN。

[0121] 可以从气流如经冷却的富甲烷粗产物流(70)中除去元素汞,例如,通过用硫酸活化的碳吸收(参见 US3876393),用硫浸渍的碳吸收(参见 US4491609),用含 H<sub>2</sub>S 的胺溶剂吸收(参见 US4044098),用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<sub>2</sub> 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 / 或用含氯的氧化性气体氧化(例如, ClO, 参见 US7118720)。

[0122] 当使用水溶液来去除任何或全部 COS、HCN 和 / 或 Hg 时, 可以将痕量污染物脱除单元中产生的废水送往废水处理单元(未绘出)。

[0123] 当存在时, 特定痕量污染物的痕量污染物脱除应从经如此处理的气流(例如, 经冷却的富甲烷粗产物流(70)) 中除去至少绝大部分(或基本全部) 的该痕量污染物, 通常至等于或低于所需产物流的规格界限的水平。通常, 以处理前的污染物重量计, 痕量污染物脱除应从冷却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。

#### [0124] 氨脱除和回收(600)

如本领域技术人员熟悉的那样, 生物质、某些煤、某些石油焦的气化和 / 或利用空气作为加氢甲烷化反应器(200)的氧气源会在产物流中产生显著量的氨。任选地, 气流如经冷却的富甲烷粗产物流(70)可以在一个或多个氨脱除和回收单元(600)中用水洗涤以脱除和回收氨。

[0125] 可以例如在直接来自热交换器(400)或在(i)一个或多个痕量污染物脱除单元(500); 和(ii)一个或多个耐硫变换(sour shift)单元(700)中一者或两者中处理过后的经冷却的富甲烷粗产物流(70)上进行氨回收处理。

[0126] 在洗涤后, 该气流如经冷却的富甲烷粗产物流(70)通常包含至少 H<sub>2</sub>S、CO<sub>2</sub>、CO、H<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub>。当经冷却的富甲烷粗产物流(70)之前已流过耐硫变换单元(700)时, 在洗涤后该气流通常包含至少 H<sub>2</sub>S、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub>。

[0127] 可以根据本领域技术人员已知的方法从洗涤器水中回收氨, 氨通常以水溶液(61) (例如 20 重量 %) 形式回收。可以将废洗涤器水送往废水处理单元(未绘出)。

[0128] 当存在时, 氨脱除工艺应从经洗涤的料流如经冷却的富甲烷粗产物流(70)中除去至少绝大部分(和基本全部) 氨。就氨脱除而言, “绝大部分”除去是指除去足够高百分比的该组分使得产生所需最终产物。通常, 以处理前的料流中的氨重量计, 氨脱除工艺除去经洗涤的第一气流的氨含量的至少大约 95%, 或至少大约 97%。

#### [0129] 水煤气变换(700)

将一部分或全部的富甲烷粗产物流(例如经冷却的富甲烷粗产物流(70)) 供应至水煤气变换反应器, 如耐硫变换反应器(700)。

[0130] 在耐硫变换反应器(700)中, 气体在水性介质(如蒸汽)存在下发生耐硫变换反应(也称作水煤气变换反应) 以将至少主要部分(或绝大部分或基本全部) 的 CO 转化成 CO<sub>2</sub> 并提高 H<sub>2</sub> 的分数。提高的氢气成分的生成用于例如优化氢制备或优化用于下游甲烷化的 H<sub>2</sub>/CO 比。

[0131] 可以在直接来自热交换器(400)的经冷却的富甲烷粗产物流(70)上或在已经过痕量污染物脱除单元(500)和 / 或氨脱除单元(600)的经冷却的富甲烷粗产物流(70)上进行该水煤气变换处理。

[0132] 例如在 US7074373 中详细描述了耐硫变换工艺。该工艺包括加入水或利用该气体中所含的水, 并使所得水 - 气体混合物在蒸汽重整催化剂上绝热反应。典型的蒸汽重整催化剂包括在耐热载体上的一种或多种第 VIII 族金属。

[0133] 在含 CO 的气流上进行酸气变换 (sour gas shift) 反应的方法和反应器是本领域技术人员公知的。合适的反应条件和合适的反应器可以取决于必须从该气流中脱除的 CO 的量而变。在一些实施方案中, 该酸性气体变换可以在单阶段中在从大约 100°C, 或从大约 150°C, 或从大约 200°C, 至大约 250°C, 或至大约 300°C, 或至大约 350°C 的温度范围内进行。在这些实施方案中, 可以用本领域技术人员已知的任何合适的催化剂催化该变换反应。此类催化剂包括但不限于,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - 基催化剂, 如  $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$  催化剂, 和其它过渡金属基和过渡金属氧化物基催化剂。在另一些实施方案中, 该酸性气体变换可以在多个阶段中进行。在一个具体实施方案中, 该酸性气体变换在两个阶段中进行。这种两阶段工艺使用高温序列, 随后是低温序列。该高温变换反应的气体温度为大约 350°C 至大约 1050°C。典型的高温催化剂包括但不限于, 任选与较少量的氧化铬结合的氧化铁。低温变换的气体温度为大约 150°C 至大约 300°C, 或大约 200°C 至大约 250°C。低温变换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。在之前并入的 US2009/0246120A1 中描述了适用于该耐硫变换过程的方法。

[0134] 该耐硫变换反应是放热的, 因此其通常用热交换器, 如第二热交换器单元(401), 进行以便有效利用热能。利用这些构件的变换反应器是本领域技术人员公知的。在之前并入的 US7074373 中阐述了合适的变换反应器的实例, 不过本领域技术人员已知的其它设计也是有效的。

[0135] 在酸性气体变换工序后, 所得富氢粗产物流(72)通常含有  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、蒸汽、任选的 CO 和任选次要量的其它污染物。

[0136] 如上所述, 富氢粗产物流(72)可供应至热回收单元, 例如第二热交换器单元(401)。尽管第二热交换器单元(401)在图 2 中被描绘为单独的单元, 但是它可以就这样存在和 / 或集成到耐硫变换反应器(700)中, 由此能够冷却耐硫变换反应器(700)和从富氢粗产物流(72)中除去至少一部分热能以降低温度和生成经冷却的料流。

[0137] 至少一部分回收的热能可用于由水 / 蒸汽源生成第二工艺蒸汽流。

[0138] 在如图 2 中所示的具体实施方案中, 富氢粗产物流(72)在离开耐硫变换反应器(700)后引入过热器(401a), 接着是锅炉给水预热器(401b)。过热器(401a)可用于例如使料流(42a)过热, 其可以是经冷却的富甲烷粗产物流(70)的一部分, 以生成过热流(42b), 其随后再合并到经冷却的富甲烷粗产物流(70)中。可选择地, 所有经冷却的富甲烷产物流可以在过热器(401a)中预热, 随后作为过热流(42b)送入耐硫变换反应器(700)。可以使用锅炉给水预热器(401b)来例如预热锅炉给水(46)以生成用于第一热交换器单元(400)和第三热交换器单元(403)以及其它蒸汽发生操作中的一项或多项的经预热的锅炉水进料流(39)。

[0139] 如果期望保留富甲烷粗产物流(50)的一些一氧化碳成分, 可以提供与第一热回收单元(400)连通的气体旁通回路(71)以允许离开第一热交换器单元(400)的一些经冷却的富甲烷粗产物流(70)绕过耐硫变换反应器(700)和第二热交换器单元二者并在脱水单元(450)和 / 或酸性气体脱除单元(800)之前的某一位置与富氢粗产物流(72)合并。当期望回收单独的甲烷产物时这特别有用, 因为保留的一氧化碳可随后如下所述甲烷化。

[0140] 脱水 (450)

在耐硫变换反应器(700)和第二热交换器单元(401)之后和在酸性气体脱除单元

(800) 之前,通常经由分离鼓或类似水分离装置(450)处理富氢粗产物流(72)以降低水含量。所得废水流(47)(其是酸性水流)可送往废水处理单元(未绘出)用于进一步加工。将所得脱水的富氢粗产物流(72a)送往如下论述的酸性气体脱除单元(800)。

[0141] 酸性气体脱除(800)

使用后续酸性气体脱除单元(800)从脱水的富氢粗产物流(72a)中除去绝大部分 H<sub>2</sub>S 和绝大部分 CO<sub>2</sub> 和生成脱硫气流(80)。

[0142] 酸性气体脱除工艺通常包括使气流与溶剂接触以生成载有 CO<sub>2</sub> 和 / 或 H<sub>2</sub>S 的吸收剂,该溶剂如单乙醇胺、二乙醇胺、甲基二乙醇胺、二异丙基胺、二乙二醇胺、氨基酸钠盐的溶液、甲醇、热碳酸钾等。一种方法涉及使用 Selexol® (UOP LLC, Des Plaines, IL USA) 或 Rectisol® (Lurgi AG, Frankfurt am Main, Germany) 溶剂,其具有两个序列;各序列均包含 H<sub>2</sub>S 吸收剂和 CO<sub>2</sub> 吸收剂。

[0143] 在之前并入的 US2009/0220406A1 中描述了除去酸性气体的一种方法。

[0144] 应通过酸性气体脱除工艺除去至少绝大部分(例如基本全部)的 CO<sub>2</sub> 和 / 或 H<sub>2</sub>S(和其它剩余痕量污染物)。就酸性气体脱除而言,“绝大部分”除去是指除去足够高百分比的该组分使得产生所需最终产物。实际脱除量因此可随组分不同而变。对“管道外输级天然气”而言,只可存在痕量(最多)的 H<sub>2</sub>S,不过可能容许更高量(但仍为少量)的 CO<sub>2</sub>。

[0145] 通常,应从脱水的富氢粗产物流(72a)中除去至少大约 85%,或至少大约 90%,或至少大约 92% 的 CO<sub>2</sub>。通常,应从脱水的富氢粗产物流(72a)中除去至少大约 95%,或至少大约 98%,或至少大约 99.5% 的 H<sub>2</sub>S。

[0146] 应使所需产物(氢气和 / 或甲烷)在酸性气体脱除步骤中的损失最小化以使脱硫气流(80)包含来自脱水的富氢粗产物流(72a)的甲烷和氢气的至少绝大部分(和基本全部)。通常,这种损失应分别为来自脱水的富氢粗产物流(72a)的甲烷和氢气的大约 2 摩尔 % 或更少,或大约 1.5 摩尔 % 或更少,或大约 1 摩尔 % 或更少。

[0147] 所得脱硫气流(80)通常包含 CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub> 和任选的 CO (用于下游甲烷化) 和通常少量 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。

[0148] 可以通过本领域技术人员已知的任何方法,包括 Claus 工艺将来自酸性气体脱除(和其它工艺,如酸性水汽提)的任何回收的 H<sub>2</sub>S (78) 转化成元素硫。硫可以熔融液体形式回收。

[0149] 来自酸性气体脱除的任何回收的 CO<sub>2</sub> (79) 可以压缩以供在 CO<sub>2</sub> 管道中运输、用于工业用途和 / 或封存或其它工艺,如强化采油。

[0150] 所得脱硫气流(80)可例如直接用作中 / 高 BTU 燃料源,或用作如之前并入的 US2011/0207002A1 和 US2011/0217602A1 中公开的燃料电池的进料,或如下所述进一步加工。

[0151] 氢气分离单元(850)

可以根据本领域技术人员已知的工艺,如低温蒸馏、使用分子筛、气体分离(例如陶瓷)膜和 / 或变压吸附(PSA)技术,从脱硫气流(80)中分离氢气。参见例如之前并入的 US2009/0259080A1。

[0152] 在一个实施方案中,PSA 装置用于氢气分离。从含有甲烷(和任选的一氧化碳)的气体混合物中分离氢气的 PSA 技术通常是相关领域普通技术人员公知的如例如 US6379645

(和其中引用的其它引文)中公开地。PSA 装置通常是市售的,例如基于可获自 Air Products and Chemicals Inc. (Allentown, PA)、UOP LLC (Des Plaines, IL) 等的技术。

[0153] 在另一实施方案中,可以在 PSA 装置前使用氢气膜分离器。

[0154] 这种分离提供了高纯氢产物流(85)和氢贫化的脱硫气流(82)。

[0155] 回收的氢产物流(85)优选具有至少大约 99 摩尔 %,或至少 99.5 摩尔 %,或至少大约 99.9 摩尔 % 的纯度。

[0156] 氢产物流(85)可例如用作能源和 / 或反应物。例如,该氢气可用作氨基燃料电池的能源,用于发电和 / 或蒸汽发生(参见图 2 中的 980、982 和 984)和 / 或用于后续的加氢甲烷化工艺。该氢气也可用作各种氢化工艺中如化学和石油炼制工业中存在的那些的反应物。

[0157] 氢贫化的脱硫气流(82)基本包含甲烷,以及任选的次要量的一氧化碳(主要取决于耐硫变换反应和旁通程度)、二氧化碳(主要取决于酸性气体脱除工艺的效率)和氢气(主要取决于氢气分离技术的程度和效率)。该氢贫化的脱硫气流(82)可以直接使用和 / 或可如下所述进一步加工 / 使用。

#### [0158] 甲烷化(950)

所有或一部分脱硫气流(80)或氢贫化的脱硫气流(82)可直接用作甲烷产物流(99),或所有或一部分的这些料流可进一步加工 / 提纯以产生甲烷产物流(99)。

[0159] 在一个实施方案中,将脱硫气流(80)或氢贫化的脱硫气流(82)送入修整(trim)甲烷转化器(950)以由这些料流中可能存在的一氧化碳和氢气生成额外的甲烷,从而产生富甲烷产物流(97)。

[0160] 如果存在氢气分离单元(850),则一部分脱硫气流(80)可经由旁通管线(86)绕过氢气分离单元(850)以调节氢贫化的脱硫气流(82)的氢气含量以优化甲烷化的 H<sub>2</sub>/CO 比。

[0161] 该甲烷化反应可以在任何合适的反应器,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中进行。甲烷化反应器包括但不限于,固定床、移动床或流化床反应器。参见例如 US3958957、US4252771、US3996014 和 US4235044。甲烷化反应器和催化剂通常是市售的。甲烷化中所用的催化剂和甲烷化条件是相关领域普通技术人员公知的并例如取决于引入的气流的温度、压力、流率和组成。

[0162] 由于甲烷化反应是高度放热的,在各种实施方案中可以将富甲烷产物气流(97)例如进一步供应至热回收单元,例如第三热交换器单元(403)。尽管第三热交换器单元(403)被描绘为单独的单元,但是它可以就这样存在和 / 或集成到甲烷转化器(950)中,从而能够冷却甲烷转化器单元和从富甲烷气流中除去至少一部分热能以降低该富甲烷气流的温度。回收的热能可用于由水和 / 或蒸汽源(39b)生成第二工艺蒸汽流(43)。尽管未如此描绘在图 2 中,第三热交换器单元(403)可以如之前对第一热交换器单元(400)描述的那样包括过热段和其后的锅炉段。由于甲烷化反应的高放热性质,第二工艺流(43)通常不要求进一步过热,或者所有或一部分可以与所有或一部分的过热工艺蒸汽流(25)合并以用作过热蒸汽流(12)。但是如果需要,过热器(990)可以用于将过热蒸汽流(12)过热到所期望的供入加氢甲烷化反应器(200)的温度。

[0163] 富甲烷产物气流(97)可用作甲烷产物流(99),或在必要时可通过本领域技术人员已知的任何合适的气体分离方法进一步加工以分离和回收 CH<sub>4</sub>,这类方法包括但不限于

低温蒸馏和使用分子筛或气体分离(例如陶瓷)膜。另外的气体提纯方法包括例如之前并入的 US2009/0260287A1、US2009/0259080A1 和 US2009/0246120A1 中公开的甲烷水合物的生成。

#### [0164] 管道外输级天然气

本发明在某些实施方案中提供能由非气态碳质材料的加氢甲烷化生成“管道外输级天然气”(或“管道外输级代用天然气”)的工艺和系统。“管道外输级天然气”通常是指(1)在纯甲烷(其热值在标准大气条件下为 1010 btu/ft<sup>3</sup>)热值的 ±5% 以内,(2)基本不含水(通常露点为大约 -40°C 或更小),和(3)基本不含毒性或腐蚀性污染物的含甲烷流。在本发明的一些实施方案中,上述工艺中描述的甲烷产物流(99)满足这样的要求。

#### [0165] 废水处理

由痕量污染物脱除、耐硫变换、氨脱除、酸性气体脱除和 / 或催化剂回收工艺中的任一项或多项产生的废水中的残留污染物可以在废水处理单元中除去以使回收的水能在该工厂内再循环和 / 或者能根据本领域技术人员已知的任何方法处置来自该工厂工艺的水。取决于原料和反应条件,此类残留污染物可包含例如芳烃、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、COS、HCN、氨和汞。例如,可通过将废水酸化至大约 3 的 pH 值、在汽提塔中用惰性气体处理酸性废水将 pH 提高至大约 10 并用惰性气体二次处理该废水来除去氨(参见 US5236557)。可通过在残留焦炭粒子存在下用氧化剂处理废水来将 H<sub>2</sub>S 转化成不溶性硫酸盐(其可通过浮选或过滤除去)来除去 H<sub>2</sub>S (参见 US4478425)。可通过使废水与任选含有在一价和二价碱性无机化合物的碳质炭(例如固体炭产物或在催化剂回收后的废炭,见上文)接触并调节 pH 来除去芳族化合物(参见 US4113615)。也可以通过用有机溶剂萃取而后在汽提塔中处理该废水来除去芳族化合物(参见 US3972693、US4025423 和 US4162902)。

#### [0166] 工艺蒸汽

可提供用于进给由热能回收生成的各种工艺蒸汽流(例如 25/40 和 43)的蒸汽进料回路。

[0167] 可通过使水 / 蒸汽源(如(39a)和(39b))与使用一个或多个热回收单元,如第一和第三热交换器单元(400)和(403)从各种工艺操作中回收的热能接触来生成工艺蒸汽流。

[0168] 可以使用本领域中已知的任何合适的热回收单元。例如,可以使用利用回收的热能生成蒸汽的蒸汽锅炉或任何其它合适的蒸汽发生器(如壳 / 管热交换器)。该热交换器也可充当蒸汽流(如图 2 中的(400a))的过热器以使通过该工艺的一个或多个阶段回收的热可用于将蒸汽过热至所需温度和压力,从而不需要单独的燃料燃烧式过热器。

[0169] 尽管可以使用任何水源生成蒸汽,但已知锅炉系统中常用的水是经纯化和去离子的(大约 0.3–1.0 μS/cm)以减缓腐蚀过程。

[0170] 在本工艺的一个实施方案中,该加氢甲烷化反应具有蒸汽需求(温度、压力和体积),且工艺蒸汽和工艺热回收的量足以提供这种总蒸汽需求的至少大约 97 重量 %,或至少大约 98 重量 %,或至少大约 99 重量,或至少大约 100%。如果需要,剩余的大约 3 重量 % 或更少,或大约 2 重量 % 或更少,或大约 1 重量 % 或更少可由补充蒸气流供应,其可作为蒸汽流(12)(或作为其一部分)送入该系统。在该工艺的稳态操作中,工艺蒸汽应为具有足以满足加氢甲烷化反应的蒸汽需求的温度和压力的量。

[0171] 如果需要,可以使用合适的蒸汽锅炉或蒸汽发生器提供补充蒸汽流。这些锅炉可

以例如使用任何碳质材料如粉煤、生物质等来供能,包括但不限于来自原料制备操作的废弃碳质材料(例如细粒,见上文)。在一个实施方案中,这样的附加蒸汽锅炉 / 发生器可能存在,但在稳态操作中不使用。

[0172] 在另一实施方案中,该工艺蒸汽流或多工艺蒸汽流供应加氢甲烷化反应的至少所有总蒸汽需求,其中在稳态操作过程中基本没有补充蒸汽流。

[0173] 在另一实施方案中,生成过量工艺蒸汽。该过量蒸汽可如下论述地例如用于通过蒸汽轮机发电和 / 或在流化床干燥器中将碳质原料干燥至所需的水分含量。

#### [0174] 发电

如任何回收氢气(85)的一部分那样,一部分甲烷产物流(99)可用于燃烧(980)和蒸汽发生(982)。如上所示,可以向一个或多个发电机(984)如燃气轮机或蒸汽轮机提供过量的再循环蒸汽,以产生可用在该工厂内或可出售给电网的电力。

#### [0175] 碳质原料的制备

##### 碳质材料加工(100)

颗粒碳质材料,如生物质和非生物质,可单独或一起根据本领域已知的任何方法如冲击粉碎和湿或干磨法,通过粉碎和 / 或研磨来制备以产生一种或多种碳质颗粒。取决于用于粉碎和 / 或研磨碳质材料源的方法,所得碳质颗粒可以按大小分类(即根据尺寸分离)以提供用在催化剂加载过程(350)中的碳质原料(32),从而形成用于加氢甲烷化反应器(200)的经催化的碳质原料(31 + 32)。

[0176] 可以使用本领域技术人员已知的任何方法将颗粒按大小分类。例如,可以通过筛分或使颗粒经过一个或多个筛子来按大小分类。筛分设备可包括格筛、条筛和丝网筛。筛子可以是静态的或包括摇动或振动该筛子的机构。可选择地,分级可用于分离碳质颗粒。分级设备可包括矿石分选机、气体旋风分离器、水力旋流器、钯式分级机、旋转滚筒筛或流化分级机。该碳质材料也可以在研磨和 / 或粉碎之前按大小分类或分级。

[0177] 该碳质颗粒可以平均粒度为大约 25 微米,或大约 45 微米,至大约 2500 微米,或至大约 500 微米的细粒形式供应。本领域技术人员容易确定碳质颗粒的适当粒度。例如,当使用流化床反应器时,此类碳质颗粒可具有能以流化床反应器中所用的气体速度实现碳质材料的初始流化的平均粒度。取决于流化条件,加氢甲烷化反应器(200)的理想粒度范围在 Geldart A 和 Geldart B 范围内(包括两者之间的重叠),通常含有限量的细粒(低于大约 25 微米)和粗粒(大于大约 250 微米)材料。

[0178] 另外,某些碳质材料,例如玉米杆和柳枝稷以及工业废物如锯屑,可能不适合粉碎或研磨操作,或者可能不适合原样使用,例如由于超细的粒度。这样的材料可成型为具有适合粉碎或直接用在例如流化床反应器中的尺寸的丸粒或压块。通常,通过将一种或多种碳质材料压实来制备丸粒;参见例如之前并入的 US2009/0218424A1。在另一些实例中,可以如 US4249471、US4152119 和 US4225457 中所述将生物质材料和煤成型为压块。此类丸粒或压块在以下的论述中与前述碳质颗粒可互换使用。

[0179] 取决于碳质材料源的品质,附加的原料加工步骤可能是必要的。生物质可能含有高水分含量,如绿色植物和草,并且可能要求在粉碎前干燥。市政废物和污物也可能含有高水分含量,其可例如借助压机或辊磨机来降低(例如 US4436028)。同样地,非生物质如高湿煤也要求在粉碎前干燥。一些粘结煤要求部分氧化以简化操作。缺乏离子交换位点的非生

物质原料,如无烟煤或石油焦,可以经预处理以创建额外的离子交换位点,从而促进催化剂负载和 / 或缔合。可以通过本领域已知的创建离子交换位点和 / 或提高原料孔隙率的任何方法来实现这种预处理(参见例如之前并入的 US4468231 和 GB1599932)。可以使用本领域已知的任何氧化剂来实现氧化性预处理。

[0180] 可以根据非生物质和生物质源的技术考虑、加工经济性、易得性和邻近性来选择碳质颗粒中碳质材料的比率和类型。碳质材料源的易得性和邻近性影响进料的价格并因此影响该催化气化工艺的总生产成本。例如,取决于加工条件,生物质和非生物质材料可以按湿基或干基计大约 5:95,大约 10:90,大约 15:85,大约 20:80,大约 25:75,大约 30:70,大约 35:65,大约 40:60,大约 45:55,大约 50:50,大约 55:45,大约 60:40,大约 65:35,大约 70:20,大约 75:25,大约 80:20,大约 85:15,大约 90:10,或大约 95:5 的重量比共混。

[0181] 明显地,碳质材料源,以及碳质颗粒如生物质颗粒和非生物质颗粒的各组分的比率,可用于控制碳质颗粒的其它材料特性。非生物质材料如煤,和某些生物质材料如稻壳通常包括显著量的无机物,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)。在大约 500°C 以上至大约 600°C 的温度,钾和其它碱金属可以与灰分中的氧化铝和二氧化硅反应形成不溶性的碱金属硅铝酸盐。在这种形式下,该碱金属基本不溶于水并且无催化剂活性。为防止该残留物积聚在加氢甲烷化反应器(200)中,定期取出包含灰分、未反应的碳质材料和各种其它化合物(如碱金属化合物,可水溶和不可水溶的)的副产物炭固体废料(58) (和(58a))。

[0182] 在制备碳质颗粒时,取决于例如各种碳质材料的比率和 / 或各种碳质材料中的原始灰分,各种碳质材料的灰分含量可以选择为例如大约 20 重量 % 或更少,或大约 15 重量 % 或更少,或大约 10 重量 % 或更少,或大约 5 重量 % 或更少。在另一些实施方案中,所得碳质颗粒可包含占碳质颗粒重量的从大约 5 重量 %,或从大约 10 重量 %,至大约 20 重量 %,或至大约 15 重量 % 的灰分。在另一些实施方案中,该碳质颗粒的灰分可包含占灰分重量的小于大约 20 重量 %,或小于大约 15 重量 %,或小于大约 10 重量 %,或小于大约 8 重量 %,或小于大约 6 重量 % 的氧化铝。在某些实施方案中,该碳质颗粒可包含小于经处理的原料重量的大约 20 重量 % 的灰分,其中该碳质颗粒的灰分包含占灰分重量的小于大约 20 重量 % 的氧化铝,或小于大约 15 重量 % 的氧化铝。

[0183] 碳质颗粒中的这种较低氧化铝值使得能够最终降低该工艺的加氢甲烷化部分中的催化剂特别是碱金属催化剂的损失。如上所述,氧化铝可以与碱金属源反应产生包含例如碱金属铝酸盐或碱金属硅铝酸盐的不溶性炭。这种不溶性炭会造成降低的催化剂回收(即提高的催化剂损失),并因此在整个工艺中需要额外的补充催化剂成本。

[0184] 另外,所得碳质颗粒可具有明显更高的 % 碳,和因此明显更高的 btu/lb 值和每单位重量碳质颗粒的甲烷产物。在某些实施方案中,所得碳质颗粒可具有占非生物质和生物质总重量的从大约 75 重量 %,或从大约 80 重量 %,或从大约 85 重量 %,或从大约 90 重量 %,至大约 95 重量 % 的碳含量。

[0185] 在一个实例中,将非生物质和 / 或生物质湿磨和分级(例如,至大约 25 至大约 2500 微米的粒度分布),随后沥除其游离水(即脱水)至湿饼稠度。适用于湿磨、分级和脱水的方法的实例是本领域技术人员已知的;例如,参见之前并入的 US2009/0048476A1。通过根据本公开的一个实施方案湿磨形成的非生物质和 / 或生物质颗粒的滤饼可具有大约 40% 至大

约 60%，或大约 40% 至大约 55%，或低于 50% 的水分含量。本领域普通技术人员会认识到，脱水的湿磨碳质材料的水分含量取决于碳质材料的特定类型、粒度分布和所用的特定脱水设备。此类滤饼可以如本文所述地经热处理以产生一种或多种水分减少的碳质颗粒。

[0186] 所述一种或多种碳质颗粒各自具有如上所述的独特组成。例如，可以使用两种碳质颗粒，其中第一碳质颗粒包含一种或多种生物质材料，第二碳质颗粒包含一种或多种非生物质材料。可选择地，使用包含一种或多种碳质材料的单一碳质颗粒。

[0187] 用于加氢甲烷化的催化剂加载(350)

加氢甲烷化催化剂潜在地对于催化至少上述反应(I)、(II) 和 (III) 具有活性。这样的催化剂在一般意义上是相关领域普通技术人员公知的并可包括例如，碱金属、碱土金属和过渡金属，和它们的化合物和络合物。通常，该加氢甲烷化催化剂至少包含碱金属，例如许多之前并入的参考资料中公开的那样。

[0188] 对加氢甲烷化反应而言，所述一种或多种碳质颗粒通常经进一步加工以缔合通常包含至少一种碱金属源的至少一种加氢甲烷化催化剂，从而产生经催化的碳质原料(31 + 32)。如果使用液体碳质材料，该加氢甲烷化催化剂可例如密切混合到该液体碳质材料中。

[0189] 提供用于催化剂加载的碳质颗粒可以经处理以形成送往加氢甲烷化反应器(200)的经催化的碳质原料(31 + 32)，或分成一股或多股加工料流，其中使至少一股加工料流与加氢甲烷化催化剂缔合以形成至少一股经催化剂处理的原料流。其余的加工料流可以例如经处理以使第二组分与其缔合。另外，经催化剂处理的原料流可以经二次处理以使第二组分与其缔合。该第二组分可以是例如第二加氢甲烷化催化剂、助催化剂或其它添加剂。

[0190] 在一个实例中，可以向单一碳质颗粒提供主加氢甲烷化催化剂(碱金属化合物)，例如钾和 / 或钠源，接着单独处理以向同一单一碳质颗粒提供一种或多种助催化剂和添加剂(例如钙源)，从而产生经催化的碳质原料(31 + 32)。例如，参见之前并入的 US2009/0217590A1 和 US2009/0217586A1。

[0191] 也可以在单次处理中以混合物形式为单一的第二碳质颗粒提供加氢甲烷化催化剂和第二组分以产生经催化的碳质原料(31 + 32)。

[0192] 当提供一种或多种碳质颗粒用于催化剂加载时，使至少一种碳质颗粒与加氢甲烷化催化剂缔合形成至少一股经催化剂处理的原料流。此外，可以如上详述将任何碳质颗粒分成一股或多股加工料流以使第二或其它组分与其缔合。所得料流可以任何组合共混以提供经催化的碳质原料(31 + 32)，条件是使用至少一股经催化剂处理的原料流形成经催化的原料流。

[0193] 在一个实施方案中，至少一种碳质颗粒与加氢甲烷化催化剂和任选的第二组分缔合。在另一实施方案中，各碳质颗粒均与加氢甲烷化催化剂和任选的第二组分缔合。

[0194] 可以使用本领域技术人员已知的任何方法使一种或多种加氢甲烷化催化剂与任意碳质颗粒和 / 或加工料流缔合。此类方法包括但不限于，与固体催化剂源混合和将该催化剂浸渍到经加工的碳质材料上。可以使用本领域技术人员已知的几种浸渍方法来引入该加氢甲烷化催化剂。这些方法包括但不限于，初湿含浸、蒸发浸渍、真空浸渍、浸泡浸渍、离子交换和这些方法的组合。

[0195] 在一个实施方案中，碱金属加氢甲烷化催化剂可通过在加载罐中与催化剂溶液(例如水溶液)制浆来浸渍到一种或多种碳质颗粒和 / 或加工料流中。当与催化剂和 / 或助

催化剂的溶液制浆时,可以将所得浆料脱水以提供经催化剂处理的原料流,通常仍为湿饼形式。在本工艺中可以由任何催化剂源,包括新鲜或补充催化剂和再循环催化剂或催化剂溶液,制备催化剂溶液。将浆料脱水以提供经催化剂处理的原料流的湿饼的方法包括过滤(重力或真空)、离心和流体压机。

[0196] 在另一实施方案中,如之前并入的 US2010/0168495A1 中公开的那样,将碳质颗粒与催化剂水溶液合并生成基本不滴液的湿饼,随后在升高的温度条件下混合并最终干燥至适当水分含量。

[0197] 适合将煤颗粒和 / 或包含煤的加工料流与加氢甲烷化催化剂合并以提供经催化剂处理的原料流的一种特定方法是通过如之前并入的 US2009/0048476A1 和 US2010/0168494A1 中所述的离子交换。如并入的参考资料中论述的那样,可以根据专门为煤开发的吸附等温线使通过离子交换机制实现的催化剂载量最大化。这种加载提供湿饼形式的经催化剂处理的原料流。可以控制留在经离子交换的颗粒湿饼上(包括孔隙内)的附加催化剂从而以受控方式获得总催化剂目标值。如上文并入的参考资料中所公开或如相关领域普通技术人员根据原始煤的特性容易确定的那样,可通过控制溶液中催化剂组分的浓度以及接触时间、温度和方法来控制加载的催化剂总量。

[0198] 在另一实例中,可以用加氢甲烷化催化剂来处理碳质颗粒和 / 或加工料流中一者,并可以用第二组分来处理第二加工料流(参见之前并入的 US2007/0000177A1)。

[0199] 得自以上的碳质颗粒、加工料流和 / 或经催化剂处理的原料流可以任意组合共混以提供经催化的第二碳质原料,条件是使用至少一股经催化剂处理的原料流形成经催化的碳质原料(31 + 32)。最后,将经催化的碳质原料(31 + 32)送到加氢甲烷化反应器(200)上。

[0200] 通常,各催化剂加载单元包括至少一个加载罐以使一种或多种碳质颗粒和 / 或加工料流与包含至少一种加氢甲烷化催化剂的溶液接触,以形成一股或多股经催化剂处理的原料流。可选择地,该催化组分可以固体颗粒形式共混入一种或多种碳质颗粒和 / 或加工料流中以形成一股或多股经催化剂处理的原料流。

[0201] 通常,当加氢甲烷化催化剂仅仅是或基本上是碱金属时,其以足以在经催化的碳质原料中提供从大约 0.01,或从大约 0.02,或从大约 0.03,或从大约 0.04,至大约 0.10,或至大约 0.08,或至大约 0.07,或至大约 0.06 的碱金属原子 / 碳原子比率的量存在于该经催化的碳质原料中。

[0202] 对某些原料而言,也可以在经催化的碳质原料内提供碱金属组分以实现按摩尔计比经催化的碳质原料中碳质材料的总灰分含量高大约 3 至大约 10 倍的碱金属含量。

[0203] 合适的碱金属是锂、钠、钾、铷、铯及它们的混合物。特别有用的是钾源。合适的碱金属化合物包括碱金属的碳酸盐、碳酸氢盐、甲酸盐、草酸盐、氯化物、氢氧化物、乙酸盐或类似化合物。例如该催化剂可包含碳酸钠、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,特别是碳酸钾和 / 或氢氧化钾。

[0204] 可以使用任选的助催化剂或其它催化剂添加剂,如之前并入的参考资料中公开的那些。

[0205] 合并形成经催化的碳质原料的所述一股或多股经催化剂处理的原料流通常包含与经催化的碳质原料(31 + 32)结合的加载催化剂总量的大于大约 50%,大于大约 70%,或

大于大约 85%，或大于大约 90%。可以根据本领域技术人员已知的方法测定与各种经催化剂处理的原料流缩合的总加载催化剂的百分比。

[0206] 可以适当地共混单独的碳质颗粒、经催化剂处理的原料流和加工料流以如之前论述的那样控制例如经催化的碳质原料(31 + 32)的总催化剂载量或其它品质。合并的各种料流的适当比率取决于构成各料流的碳质材料的品质以及经催化的碳质原料(31 + 32)的所需性质。例如，生物质颗粒流和经催化的非生物质颗粒流可以一定比率合并，以产生具有前述预定灰分含量的经催化的碳质原料(31 + 32)。

[0207] 一种或多种干颗粒和 / 或一种或多种湿饼形式的任何前述经催化剂处理的原料流、加工料流和经加工的原料流可以通过本领域技术人员已知的任何工艺合并，包括但不限于，捏合和垂直或水平混合器，例如单或双螺杆、带式或鼓式混合器。所得经催化的碳质原料(31 + 32)可以储存以备将来使用或转移至一个或多个进料操作用于引入一个或多个加氢甲烷化反应器中。经催化的碳质原料可以根据本领域技术人员已知的任何方法，例如螺旋输送机或气动输送装置输送至储存或进料操作。

[0208] 此外，可以从经催化的碳质原料(31 + 32)中除去过量水分。例如，可以借助流化床淤浆干燥器(即用过热蒸汽处理以使液体汽化)，或者在真空下或惰性气流下热蒸发或去除溶液来干燥经催化的碳质原料(31 + 32)，以提供具有例如大约 10 重量 % 或更小，或大约 8 重量 % 或更小，或大约 6 重量 % 或更小，或大约 5 重量 % 或更小，或大约 4 重量 % 或更小的残留水分含量的经催化的碳质原料。在这种情况下，合意地利用由工艺热回收生成的蒸汽。

[0209] 在本发明的一种实施方案中，如共同拥有且前文并入的美国专利申请系列号 \_\_\_\_/\_\_\_\_ (代理人案号 FN-0066 US NP1，标题为 Hydromethanation of a Carbonaceous Feedstock (碳质原料的加氢甲烷化工艺)，与本申请同时申请) 所公开的，供入加氢甲烷化反应器的碳质原料包含升高的水分含量，从大于 10wt%，或者大约 12wt% 或者更大，或者大约 15wt% 或者更大，到大约 25wt% 或者更少，或者到大约 20wt% 或者更少 (以碳质原料的总重量计)，程度使得碳质原料可基本上自由流动。

[0210] 在本文中使用时，术语“基本上自由流动”表示碳质原料颗粒在进料条件下不因水分含量而聚结。合宜地，该碳质原料颗粒的水分含量基本上是内含的，使得存在极少的(或者没有)表面水分。

[0211] 合适的基本上自由流动的经催化的碳质原料(31+32)可以根据前文并入的 US2010/0168494A1 和 US2010/0168495A1 的公开内容来制备，其中在那些公开内容中提及的热处理步骤(在催化剂施加之后)可以最小化(或者甚至可能消除)。

## [0212] 催化剂回收(300)

经催化的碳质原料(31 + 32)在所述条件下的反应通常提供来自加氢甲烷化反应器(200)的细粒贫化的富甲烷粗产物流(52)和固体炭副产物(58) (和(58a))。固体炭副产物(58)通常包含一定量的未反应的碳、无机灰分和夹带的催化剂。可经由炭出口从加氢甲烷化反应器(200)中移除固体炭副产物(58)以供取样、清除和 / 或催化剂回收。

[0213] 本文所用的术语“夹带的催化剂”是指存在于炭副产物中的包含加氢甲烷化催化剂的催化活性部分(如碱金属化合物)的化学化合物。例如，“夹带的催化剂”可包括但不限于，可溶碱金属化合物(如碱金属碳酸盐、碱金属氢氧化物和碱金属氧化物)和 / 或不溶性的碱金属化合物(如碱金属硅铝酸盐)。例如在之前并入的 US2007/0277437A1、

US2009/0165383A1、US2009/0165382A1、US2009/0169449A1 和 US2009/0169448A1 中论述了与提取的炭缔合的催化剂组分的性质。

[0214] 可以经炭出口装置(其可以是闭锁料斗系统)连续或定期从加氢甲烷化反应器(200)中取出固体炭副产物,不过其它方法是本领域技术人员已知的。除去固体炭产物的方法是本领域技术人员公知的。可以使用例如 EP-A-0102828 教导的一种这样的方法。

[0215] 可以将来自加氢甲烷化反应器(200)的炭副产物(58)送往如下所述的催化剂回收单元(300)。这样的炭副产物(58)也可以分成多股料流,其中之一可送往催化剂回收单元(300),另一料流可用作例如甲烷化催化剂(如之前并入的 US2010/0121125A1 中所述)并且不用于催化剂回收处理。

[0216] 在某些实施方案中,当加氢甲烷化催化剂是碱金属时,可以回收固体炭副产物(58)中的碱金属以产生催化剂再循环流(57),并可以用催化剂补充流(57)补偿任何未回收的催化剂(参见例如之前并入的 US2009/0165384A1)。原料中的氧化铝和二氧化硅越多,获得更高碱金属回收率的成本越高。

[0217] 在一个实施方案中,来自加氢甲烷化反应器(200)的固体炭副产物(58)可以用再循环气体和水骤冷以提取一部分夹带的催化剂。可以将该回收的催化剂(57)送往催化剂加载单元(350)以再利用碱金属催化剂。可以将废炭(59)例如送往以下中的任何一个或多个:原料制备操作(100)以再用于制备经催化的原料(经由管线(59a)),燃烧以向一个或多个蒸汽发生器供能(如之前并入的 US2009/0165376A1 中所公开地),或原样用于各种用途,例如,作为吸收剂(如之前并入的 US2009/0217582A1 中所公开地)。

[0218] 在 US4459138 以及之前并入的 US2007/0277437A1、US2009/0165383A1、US2009/0165382A1、US2009/0169449A1 和 US2009/0169448A1 中描述了其它特别有用的回收和再循环工艺。关于进一步工艺细节,可参考这些文献。

[0219] 催化剂可以再循环到一个催化剂加载过程或多个催化剂加载过程的组合中。例如,所有再循环的催化剂可供应给一个催化剂加载过程,而另一过程仅使用补充催化剂。在催化剂加载过程中也可以逐一控制再循环催化剂 vs 补充催化剂的量。

[0220] 如之前并入的美国专利申请序号 13/094,438 中所公开地,除催化剂回收外,副产物炭(58)也可以经处理以回收其它副产物,如钒。

#### [0221] 多序列 (multi-train) 工艺

在本发明的工艺中,各过程可以在一个或多个加工单元中进行。例如,可以向一个或多个加氢甲烷化反应器供应来自一个或多个催化剂加载和 / 或原料制备单元操作的碳质原料。类似地,取决于具体的系统构造,一个或多个加氢甲烷化反应器产生的富甲烷粗产物流可以,如例如之前并入的 US2009/0324458A1、US2009/0324459A1、US2009/0324460A1、US2009/0324461A1 和 US2009/0324462A1 中所论述的那样,单独地或通过其组合在各种下游位置处加工或提纯。

[0222] 在某些实施方案中,所述工艺采用两个或更多个加氢甲烷化反应器(例如 2-4 个加氢甲烷化反应器)。在这样的实施方案中,所述工艺可包含在加氢甲烷化反应器之前的用于最终向所述多个加氢甲烷化反应器提供经催化的碳质原料的发散性加工单元(即小于加氢甲烷化反应器总数)和 / 或在加氢甲烷化反应器后的用于加工由所述多个加氢甲烷化反应器产生的多个富甲烷粗产物流的会聚性加工单元(即小于加氢甲烷化反应器总数)。

[0223] 当所述系统包含会聚性加工单元时,各会聚性加工单元可选择为具有接收大于供入会聚性加工单元的总进料流的  $1/n$  部分的容量,其中  $n$  是会聚性加工单元的数目。类似地,当所述系统包含发散性加工单元时,各发散性加工单元可选择为具有接收大于供入会聚性加工单元的总进料流的  $1/m$  部分的容量,其中  $m$  是发散性加工单元的数目。

**[0224] 具体实施方案的实例**

所述工艺的一个具体实施方案为如下方案,其中所述工艺是连续工艺,其中步骤 (a)、(b)、(c) 和 (d) 以连续方式操作。

[0225] 另一具体实施方案为如下方案,其中过热蒸汽流和富氧流在引入流化床的下部时或之前混合。

[0226] 另一具体实施方案为如下方案,其中向加氢甲烷化反应器(200)中连续供应富氧流(14),且改变氧气供应量作为工艺控制,例如用以控制加氢甲烷化反应的所需操作温度。随着向加氢甲烷化反应器供应氧气,所造成的氧化 / 燃烧反应(例如与副产物炭和细粒中的碳)生成热能(以及通常一定量的一氧化碳和氢气)。可以提高或降低向加氢甲烷化反应器供应的氧气量以提高或降低燃烧 / 氧化,进而提高或降低在加氢甲烷化反应器中原位生成的热能量。

[0227] 另一具体实施方案为如下方案,其中将富甲烷粗产物流引入第一热交换器单元以回收热能和生成经冷却的富甲烷粗产物流。

[0228] 另一具体实施方案为如下方案,其中将第一热交换器单元中回收的热能用于生成第一工艺蒸汽流并使该第一工艺蒸汽流过热以用作引入加氢甲烷化反应器中的过热蒸汽流的全部或一部分。

[0229] 另一具体实施方案为如下方案,其中使经冷却的富甲烷粗产物流中的至少一部分一氧化碳经蒸汽变换以生成热能和富氢粗产物流。

[0230] 另一具体实施方案为如下方案,其中从蒸汽变换中回收热能并利用至少一部分回收热能预热用于生成工艺蒸汽的锅炉给水。

[0231] 另一具体实施方案为如下方案,其中将富氢粗产物流基本脱水以生成脱水的富氢粗产物流。

[0232] 另一具体实施方案为如下方案,其中从脱水的富氢粗产物流中除去绝大部分二氧化碳和绝大部分硫化氢以产生脱硫气流,其包含来自脱水的富氢粗产物流的氢气、一氧化碳(如果脱水的富氢粗产物流中存在的话)和甲烷的绝大部分。

[0233] 另一具体实施方案为如下方案,其中从脱硫气流中分离出一部分氢以产生氢产物流和包含甲烷、氢气和任选的一氧化碳的氢贫化的脱硫气流。

[0234] 另一具体实施方案为如下方案,其中脱硫气流(或氢贫化的脱硫气流,如果存在的話)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反应产生热能和富甲烷的脱硫气流。

[0235] 另一具体实施方案为如下方案,其中回收来自催化甲烷化的热能并利用至少一部分回收热能来生成第二工艺蒸汽流和使其过热。

[0236] 另一具体实施方案为如下方案,其中过热蒸汽流基本包含(或仅包含)来自第一工艺蒸汽流和第二工艺蒸汽流的蒸汽。

[0237] 另一具体实施方案为如下方案,其中所述工艺是蒸汽中性或蒸汽过剩的。

[0238] 另一具体实施方案为如下方案,其中在所述工艺的稳态操作过程中不使用燃料燃烧式过热器使送入加氢甲烷化反应器的蒸汽过热,该蒸汽仅通过工艺热回收过热。

[0239] 另一具体实施方案为如下方案,其中回收富甲烷的脱硫气流作为甲烷产物流。

[0240] 另一具体实施方案为如下方案,其中甲烷产物流是管道外输级天然气。

[0241] 另一具体实施方案为如下方案,其中如上所述加氢甲烷化反应(步骤(b))的目标操作温度为至少大约 1000 °F (大约 538°C) 至大约 1500 °F (大约 816°C)。

[0242] 另一具体实施方案为如下方案,其中如上所述过热蒸汽流在大约 500 °F (大约 260°C) 至大约 950 °F (大约 510°C) 的温度下送入加氢甲烷化反应器。

[0243] 另一具体实施方案为如下方案,其中如上所述将过热蒸汽流和富氧流合并送入加氢甲烷化反应器的流化床的下部,该合并料流的温度为大约 500 °F (大约 260°C) 至大约 900 °F (大约 482°C)。

[0244] 另一具体实施方案为如下方案,其中通过原位生成的合成气(步骤(c))来基本上满足(或者满足)合成气需求;所以,基本上没有(或者没有)合成气外加到加氢甲烷化反应器中(除了可能固有地存在于碳质原料或者回供给加氢甲烷化反应器的细粒流中的合成气之外)。

[0245] 另一具体实施方案为如下方案,其中通过再循环回到加氢甲烷化反应器中的过热蒸汽流、富氧气流和细粒流中的蒸汽以及由碳质原料原位生成的蒸汽来基本上满足(或者满足)蒸汽需求。

[0246] 另一具体实施方案为如下方案,其中由于提供给加氢甲烷化反应器的所有初级料流(蒸汽流、富氧气流和碳质原料 / 加氢甲烷化催化剂和细粒再循环流)均在低于加氢甲烷化反应器的目标操作温度的温度下引入,因此通过原位生成的热量(步骤(c))来基本上满足(或者满足)热需求。

[0247] 另一具体实施方案为如下方案,其中碳质原料在进料位置供给到加氢甲烷化反应,炭副产物通过步骤(b) 和 (c) 的反应生成,并且炭副产物在高于碳质原料进料位点的取出位点上连续或者定期地从加氢甲烷化反应器中取出。在另一种实施方案中,炭副产物定期或者连续地从流化床的上部取出。

[0248] 另一具体实施方案为如下方案,其中将所取出的副产物炭的至少一部分供给到催化剂回收操作。回收的催化剂然后再循环并与补充催化剂合并以满足加氢甲烷化反应的需求。

[0249] 另一具体实施方案为如下方案,其中供给到加氢甲烷化反应器的碳质原料(或者经催化的碳质原料)包含从大于 10wt%,或者大约 12wt% 或者更大,或者大约 15wt% 或者更大,到大约 25wt% 或者更小或者到大约 20wt% 或者更小的水分含量(以碳质原料的总重量计),程度使得碳质原料可基本上自由流动。

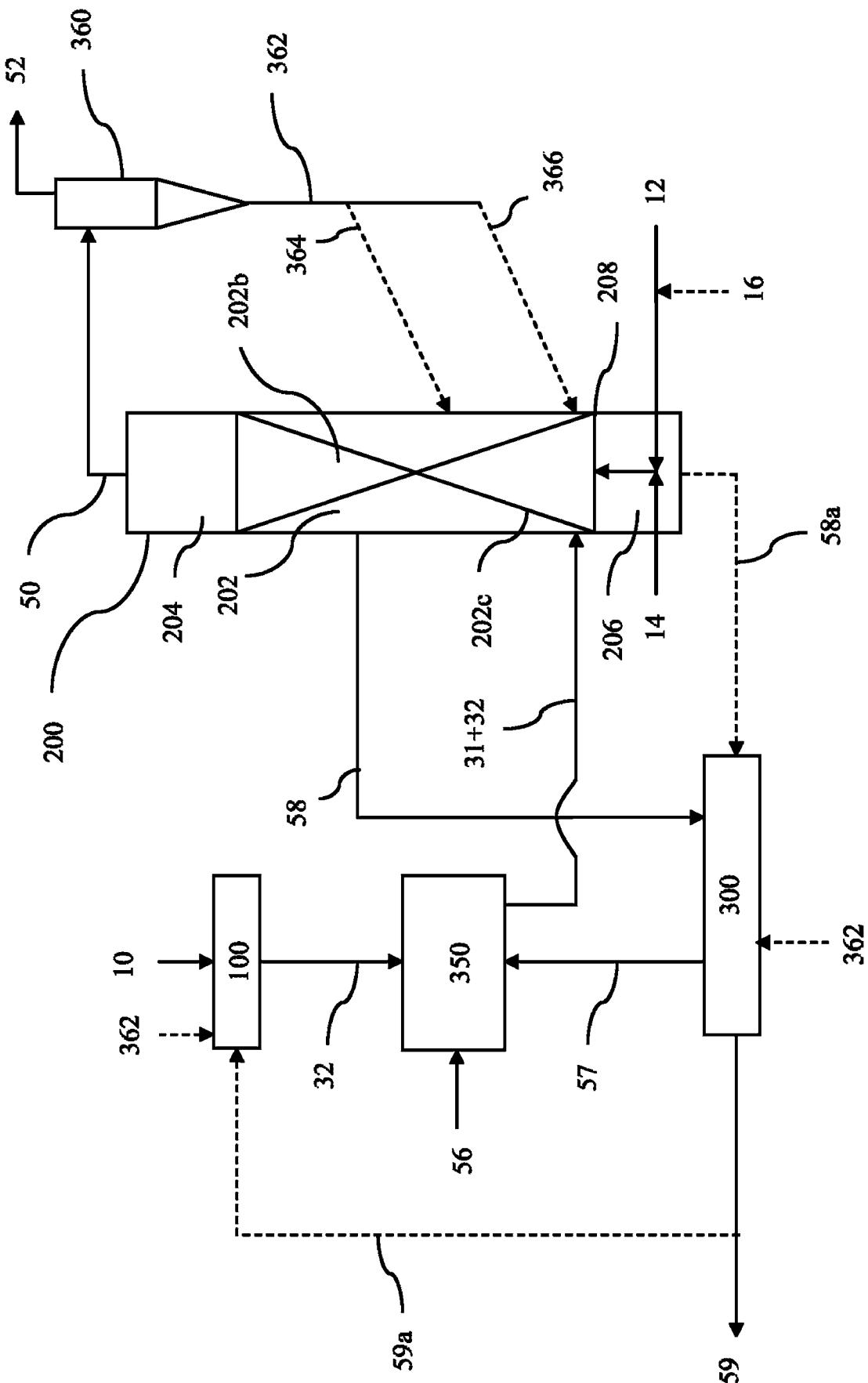


图 1

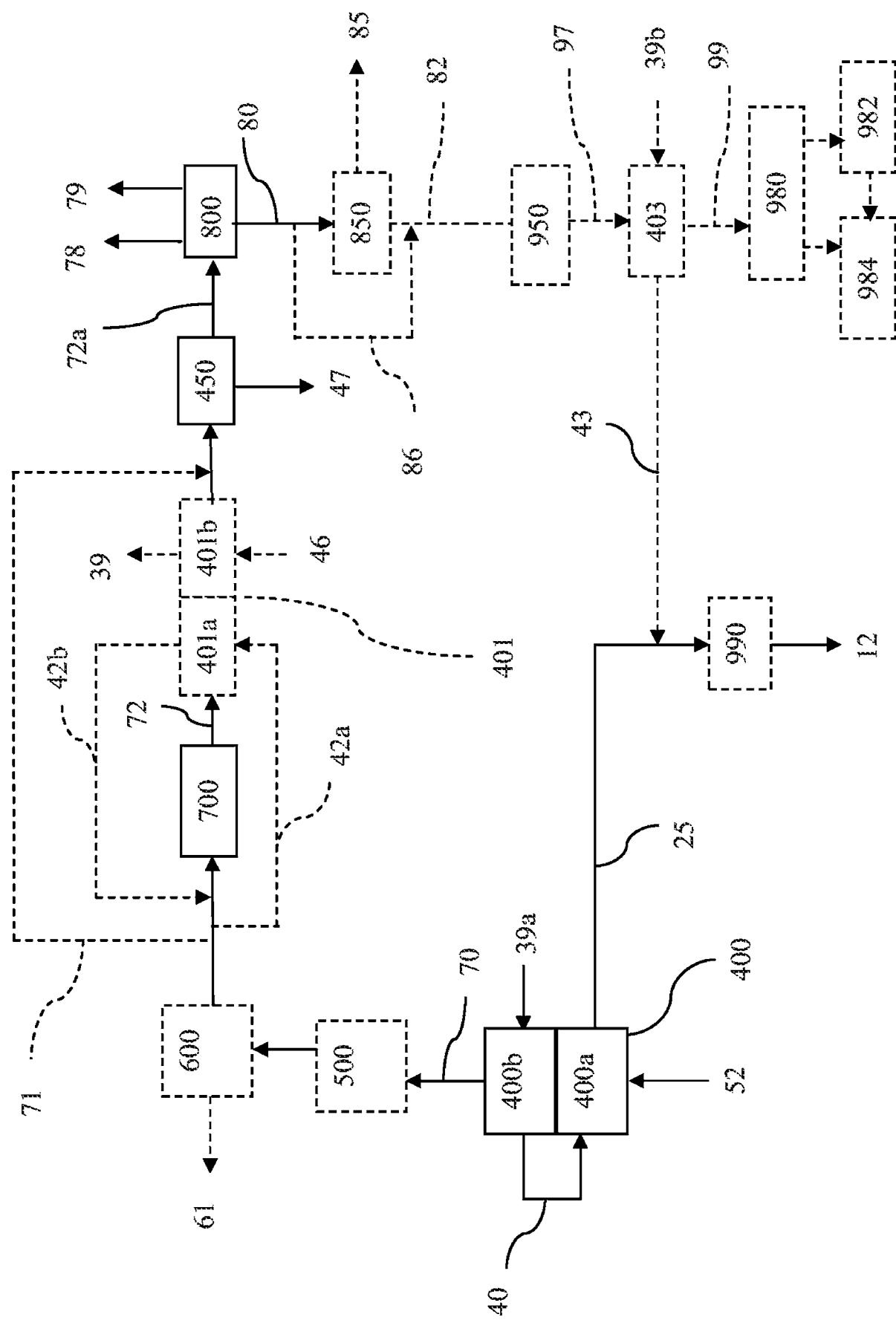


图 2