



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102482597 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 20

(21) 申请号 201080032141. 1

C10K 3/04 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 05. 12

C10L 3/08 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/177851 2009. 05. 13 US

(56) 对比文件

CN 87106233 A, 1988. 03. 30, 全文.

CN 101245262 A, 2008. 08. 20, 全文.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 01. 11

审查员 杨雪梅

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/034516 2010. 05. 12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/132549 EN 2010. 11. 18

(73) 专利权人 格雷特波因特能源公司

地址 美国麻萨诸塞州

(72) 发明人 V·G·雷林 E·T·罗宾逊

A·西尔德什潘德 N·C·纳哈斯

(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.

C10J 3/00 (2006. 01)

C10J 3/86 (2006. 01)

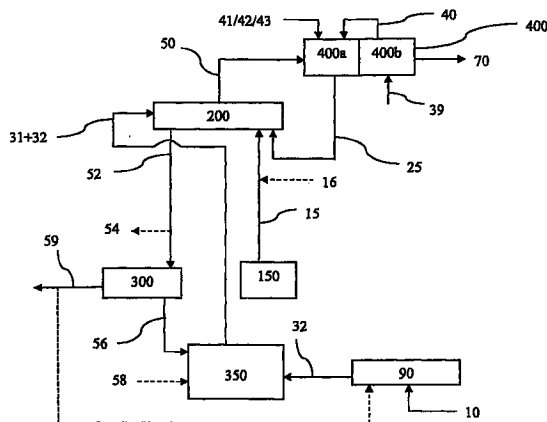
权利要求书2页 说明书22页 附图2页

(54) 发明名称

含碳原料的加氢甲烷化方法

(57) 摘要

本发明涉及在蒸汽、合成气、加氢甲烷化催化剂和富氧气流存在下,通过含碳原料的加氢甲烷化制备气体产物且尤其是甲烷的方法。



1. 一种用于从含碳原料产生多种气体产物,并产生甲烷产物流的方法,所述方法包含下列步骤:

(a) 向加氢甲烷化反应器供应含碳原料、富氧气体流、加氢甲烷化催化剂和蒸汽流,所述含碳原料包含碳和水分;

(b) 在氧气存在下在加氢甲烷化反应器中使来自含碳原料的一部分碳反应以产生一氧化碳、氢气和热能;

(c) 在一氧化碳、氢气、蒸汽和加氢甲烷化催化剂存在下在加氢甲烷化反应器中使含碳原料反应以产生富甲烷粗制产物流,其包含甲烷、一氧化碳、氢气、二氧化碳和热能;

(d) 从加氢甲烷化反应器中撤出富甲烷粗制产物流;

(e) 将富甲烷粗制产物流引入热交换器以回收热能并产生冷却的富甲烷粗制产物流;

(f) 使用步骤 e 中回收的热能用于 (1) 在引入加氢甲烷化反应器之前使蒸汽流过热,以及 (2) 产生第一次工艺蒸汽流;

(g) 酸变换冷却的富甲烷粗制产物流中的一部分一氧化碳以产生热能和富氢处理产物流,其具有氢气与一氧化碳的摩尔比至少 3:1;

(h) 任选回收步骤 g 的热能,其中至少一部分回收的热能用于产生第二次工艺蒸汽流;

(i) 任选在耐硫甲烷化催化剂存在下在催化甲烷转化器中使富氢处理产物流中的一部分氢气和至少一部分一氧化碳反应以产生富甲烷处理产物流;

(j) 任选回收步骤 i 的热能,如果存在,其中至少一部分回收的热能用于产生第三次工艺蒸汽流;

(k) 从富氢处理产物流中,或者如果存在步骤 i 时从富甲烷处理产物流中去除大部分二氧化碳和大部分硫化氢以产生脱硫气体流,其包含来自富氢处理产物流,或者如果存在步骤 i 时来自富甲烷处理产物流,的大部分氢气、一氧化碳和甲烷;

(l) 任选从脱硫气体流中分离一部分氢气以产生贫氢脱硫气体流,其包含甲烷、氢气和一氧化碳;

(m) 在甲烷化催化剂存在下在催化甲烷转化器中使脱硫气体流,或者如果存在步骤 l 时使贫氢脱硫气体流中的一氧化碳和氢气反应以产生热能和富甲烷脱硫气体流;

(n) 回收步骤 m 的热能,其中至少一部分回收的热能用于产生第四次工艺蒸汽流;以及

(o) 回收至少一部分富甲烷脱硫气体流作为甲烷产物流,

其中:

所述富氧气体流任选包含蒸汽;

所述加氢甲烷化反应器在温度至少 700° F(371°C) 到 1500° F(816°C),以及压力 250psig(1825kPa,绝对) 到 800psig(5617kPa) 下操作,气体流速为从 0.5ft/sec(0.15m/sec) 到 2.0ft/sec(0.6m/sec);

以及所述富甲烷粗制产物流包含至少 50mol% 甲烷加二氧化碳(基于所述富甲烷粗制产物流中甲烷、二氧化碳、一氧化碳和氢气的摩尔数);

步骤 c 中的反应具有蒸汽需求、合成气需求和热需求,

所述蒸汽需求基本上由蒸汽流、从含碳原料的水分产生的蒸汽、以及如果存在,富氧气体流中的蒸汽满足,

所述蒸汽流基本上由第一次工艺蒸汽流、第四次工艺蒸汽流、第二次工艺蒸汽流(存

在步骤 h 时)、和第三次工艺蒸汽流(存在步骤 j 时)中的一项或多项的至少一部分组成,步骤 b 中的反应足以满足步骤 c 中的反应的合成气需求,以及所述蒸汽流包含热能,且步骤 b 中的反应产生热能,结合起来,足以基本满足步骤 c 中的反应的热需求。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述蒸汽需求由蒸汽流、从含碳原料的水分产生的蒸汽、以及如果存在,富氧气体流中的蒸汽满足。

3. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的方法,其特征在于:所述蒸汽流包含热能,且步骤 b 中的反应产生热能,结合起来,足以满足步骤 c 中的反应的热需求。

4. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的方法,其特征在于:所述富甲烷粗制产物流包含至少 20mol% 甲烷(基于所述富甲烷粗制产物流中甲烷、二氧化碳、一氧化碳和氢气的摩尔数)。

5. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的方法,其特征在于:步骤 b 和 c 产生炭副产物,其连续或定期从加氢甲烷化反应器中撤出;加氢甲烷化催化剂包含碱金属;所述炭副产物包含来自加氢甲烷化催化剂的碱金属;处理至少一部分所述炭副产物以回收至少一部分碱金属;至少一部分回收的碱金属再循环用作加氢甲烷化催化剂;含碳原料在供应到加氢甲烷化反应器之前使用加氢甲烷化催化剂浸渍;以及用于浸渍含碳原料的加氢甲烷化催化剂包含再循环的加氢甲烷化催化剂和补充的加氢甲烷化催化剂。

6. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的方法,其特征在于:所述方法为连续方法,其中步骤 a-g、k 和 m-o 以连续方式进行。

7. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的方法,其特征在于:步骤 i 不存在。

8. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的方法,其特征在于:所述富氧气体流中包含的提供到加氢甲烷化反应器的分子氧的量范围为每磅含碳原料从 0.05 到 1.0 磅 O₂。

9. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的方法,其特征在于:所述方法为一次通过方法。

10. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的方法,其特征在于:所述甲烷产物流为管道质量天然气产物。

含碳原料的加氢甲烷化方法

发明领域

[0001] 本发明涉及在蒸汽、一氧化碳、氢气、氧气和加氢甲烷化(hydromethanation)催化剂存在下,通过含碳原料的加氢甲烷化制备气体产物,尤其是甲烷的方法。

背景技术

[0002] 由于多种因素,例如较高的能源价格和环境问题,从较低燃料值的含碳原料例如石油焦炭、煤和生物质生产增值气体产物正在重新受到关注。催化气化此类物质以生产甲烷和其它增值气体公开在例如下列专利文献中:

[0003] US3828474、US3998607、US4057512、US4092125、US4094650、US4204843、

[0004] US4468231、US4500323、US4541841、US4551155、US4558027、US4606105、

[0005] US4617027、US4609456、US5017282、US5055181、US6187465、US6790430、

[0006] US6894183、US6955695、US2003/0167961A1、US2006/0265953A1、

[0007] US2007/000177A1、US2007/083072A1、US2007/0277437A1 和 GB1599932。

[0008] 一般而言,含碳物质例如煤、生物质和/或石油焦炭,可在升高的温度和压力下,在催化剂源和蒸汽存在下,通过所述物质的反应转变为多种气体,包括增值气体例如甲烷。从粗制气体产物中去除未反应含碳物质的微粒,然后该气体冷却,并以多种方法净化以去除不需要的杂质和其它副产物,包括一氧化碳、氢气、二氧化碳和硫化氢,以产生甲烷产物气流。

[0009] 碳源到甲烷的加氢甲烷化通常涉及 4 个单独的反应:

[0010] 蒸汽碳 : $C+H_2O \rightarrow CO+H_2$ (I)

[0011] 水煤气变换 : $CO+H_2O \rightarrow H_2+CO_2$ (II)

[0012] CO 甲烷化 : $CO+3H_2 \rightarrow CH_4+H_2O$ (III)

[0013] 加氢气化 : $2H_2+C \rightarrow CH_4$ (IV)

[0014] 在加氢甲烷化反应中,结果是“直接的”富甲烷粗制产物气体流,其可随后纯化并进一步富集甲烷以产生最终甲烷产物。这与常规的气化方法截然不同,例如那些基于碳源的部分燃烧/氧化的方法,其中合成气(一氧化碳+氢气)为初级产物(极少或没有甲烷直接产生),然后其可进一步处理以生产甲烷(通过催化甲烷化,参见反应(III))或多种其它高级烃产物。当甲烷为所需终产物时,加氢甲烷化反应提供了相比传统气化方法提高效率和降低甲烷成本的可能性。

[0015] 在加氢甲烷化反应中,前 3 个反应(I-III)主导产生以下整体反应:

[0016] $2C+2H_2O \rightarrow CH_4+CO_2$ (V)。

[0017] 所述整体反应实质上是热平衡的;但是,由于加工热损失和其它能量需求(例如随原料进入反应器的水分蒸发所需要的),必须加入某些热量以维持热平衡。

[0018] 所述反应实质上也是合成气(氢气和一氧化碳)平衡的(合成气产生并消耗);因此,当一氧化碳和氢气随产物气体撤出时,必须按要求向反应中加入一氧化碳和氢气以避免缺乏。

[0019] 为保持净反应热尽可能接近中性(仅轻微放热或吸热),并保持合成气平衡,经常向加氢甲烷化反应器加入过热蒸汽气体流、一氧化碳和氢气。通常,一氧化碳和氢气流为从产物气体中分离的再循环流,和/或通过重整一部分产物甲烷提供。参见例如 US4094650、US6955595 和 US2007/083072A1。

[0020] 气体再循环回路通常至少需要另外的加热元件(燃烧式过热器)和加压元件以使再循环气体流达到适合引入加氢甲烷化反应器的温度和压力。此外,从甲烷产物中分离再循环气体,例如通过低温蒸馏,以及重整甲烷产物,通常大大增加生产甲烷的工程复杂性和总成本,并降低总体系统效率。

[0021] 蒸汽发生是可增加总体系统工程复杂性的另一个方面。例如,使用外燃锅炉可大大降低总体系统效率。

[0022] 因此,仍然需要改良的加氢甲烷化方法,其中尽可能简化和/或消除气体再循环回路,且高效产生蒸汽,以降低生产甲烷的复杂性和成本。

发明内容

[0023] 在一个方面,本发明提供了用于从含碳原料产生多种气体产物,以及产生甲烷产物流的方法,该方法包含下列步骤:

[0024] (a) 向加氢甲烷化反应器供应含碳原料、富氧气体流、加氢甲烷化催化剂和蒸汽流,所述含碳原料包含碳和水分;

[0025] (b) 在氧气存在下在加氢甲烷化反应器中使来自含碳原料的一部分碳反应以产生一氧化碳、氢气和热能;

[0026] (c) 在一氧化碳、氢气、蒸汽和加氢甲烷化催化剂存在下在加氢甲烷化反应器中使含碳原料反应以产生富甲烷粗制产物流,其包含甲烷、一氧化碳、氢气、二氧化碳和热能;

[0027] (d) 从加氢甲烷化反应器中撤出富甲烷产物流;

[0028] (e) 将富甲烷粗制产物流引入热交换器以回收热能并产生冷却的富甲烷粗制产物流;

[0029] (f) 使用步骤(e)中回收的热能用于(1)在引入加氢甲烷化反应器之前使蒸汽流过热,以及(2)产生第一次工艺蒸汽流;

[0030] (g) 如果冷却的富甲烷粗制产物流中氢气与一氧化碳的摩尔比低于约 3:1,任选酸变换(sour shift)冷却的富甲烷粗制产物流中的一部分一氧化碳以产生热能和富氢处理的产物流,其具有氢气与一氧化碳的摩尔比至少约 3:1;

[0031] (h) 任选回收步骤(g)的热能,如果存在,其中至少一部分回收的热能用于产生第二次工艺蒸汽流;

[0032] (i) 任选在耐硫甲烷化催化剂存在下在催化甲烷转化器中使冷却的富甲烷粗制产物流(或者富氢处理产物流,如果存在)中的一部分氢气和至少一部分一氧化碳反应以产生热能和富甲烷处理产物流;

[0033] (j) 任选回收步骤(i)的热能,如果存在,其中至少一部分回收的热能用于产生第三次工艺蒸汽流;

[0034] (k) 从冷却的富甲烷粗制产物流(或者富氢处理产物流,如果存在,或者富甲烷处理产物流,如果存在)中去除大部分二氧化碳和大部分硫化氢以产生脱硫气体流,其包含来

自冷却的富甲烷粗制产物流(或者富氢处理产物流,如果存在,或者富甲烷处理产物流,如果存在)的大部分氢气、一氧化碳和甲烷;

[0035] (1) 任选从脱硫气体流中分离一部分氢气以产生贫氢脱硫气体流,其包含甲烷、氢气和一氧化碳;

[0036] (m) 在甲烷化催化剂存在下在催化甲烷转化器中使脱硫气体流(或者贫氢脱硫气体流,如果存在)中的一氧化碳和氢气反应以产生热能和富甲烷脱硫气体流;

[0037] (n) 回收步骤(m)的热能,其中至少一部分回收的热能用于产生第四次工艺蒸汽流;以及

[0038] (o) 回收至少一部分富甲烷脱硫气体流作为甲烷产物流,

[0039] 其中:

[0040] 所述富氧气体流任选包含蒸汽;

[0041] 步骤(c)的反应具有蒸汽需求、合成气需求和热需求,

[0042] 所述蒸汽需求基本上由蒸汽流、从含碳原料的水分产生的蒸汽、以及富氧气体流(如果存在)中的蒸汽满足,

[0043] 所述蒸汽流基本上由第一次工艺蒸汽流、第四次工艺蒸汽流、第二次工艺蒸汽流(若有)、和第三次工艺蒸汽流(若有)中的一项或多项的至少一部分组成,

[0044] 步骤(b)的反应足以满足步骤(c)的反应的合成气需求,以及

[0045] 所述蒸汽流包含热能,且步骤(b)的反应产生热能,结合起来,足以基本满足步骤(c)的的热需求。

[0046] 根据本发明的方法可用于,例如从多种含碳原料生产甲烷。

[0047] 一个特定的实施方案是生产“管道质量天然气”的产物流的实施方案。

[0048] 另一个特定的实施方案,该方案中方法为连续方法,其中上述步骤(a-f、k和m-o)以连续方式操作。

[0049] 另一个特定的实施方案,该方案中富氧气体流包含蒸汽,其中富氧气体流中的蒸汽基本上由第一次工艺蒸汽流、第四次工艺蒸汽流、第二次工艺蒸汽流(若有)、和第三次工艺蒸汽流(若有)中的一项或多项的至少一部分组成。

[0050] 另一个特定的实施方案,该方案为一次通过方法,其中加氢甲烷化反应具有合成气(一氧化碳和氢气)需求,且所述合成气需求通过步骤(b)的反应满足,因此不需要从富甲烷粗制产物流中再循环一氧化碳或氢气。换言之,加氢甲烷化反应的合成气(一氧化碳和氢气)需求(要求)由加氢甲烷化反应器中的碳的部分氧化/燃烧(在氧气存在下)原位完全满足。

[0051] 另一个特定的实施方案,该方案中通过步骤(b)的反应产生过量的一氧化碳和氢气(多于满足加氢甲烷化反应的合成气需求所必需的)。

[0052] 另一个特定的实施方案,该方案中引入加氢甲烷化反应器的富氧气体流的量作为工艺控制而变化,例如,用于辅助控制加氢甲烷化反应器中的温度。向加氢甲烷化反应器供应的氧气量可增加或减少以增加消耗的碳量,以及随之产生的热能的量。

[0053] 另一个特定的实施方案,该方案中从工艺中理想地去除燃烧式过热器(例如碳燃料燃烧式过热器),因为向加氢甲烷化反应器供应的蒸汽流可通过一个或多个工艺阶段的热回收过热到所需的温度和压力。如上所述,加氢甲烷化反应器需要的其它热量在加氢甲

烷化反应器中原位产生。蒸汽流中的热能与原位发热的这种组合基本上足以满足加氢甲烷化反应的热需求。

[0054] 另一个特定的实施方案,该方案中步骤(b)和(c)产生炭副产物,其中所述炭副产物定期或连续从加氢甲烷化反应器中撤出,且至少一部分撤出的副产物炭用于催化剂再生操作。然后再循环再生的催化剂并与补充催化剂合并在一起以满足加氢甲烷化反应的需求。

[0055] 另一个特定的实施方案,该方案中步骤(b)和(c)产生炭副产物,加氢甲烷化反应器包含收集炭副产物的收集区,且富氧气体流引入加氢甲烷化反应器的这个收集区。由于副产物炭包含来自含碳原料的碳,炭碳理想地优先消耗。

[0056] 另一个特定的实施方案,该方案中以高于加氢甲烷化反应器中的压力产生第一次、第二次(若有)、第三次(若有)和第四次工艺蒸汽流。工艺蒸汽流(以及最终蒸汽流)的压力应足够高于加氢甲烷化反应器中的压力,从而不需另外压缩。

[0057] 通过阅读下述详细说明,本领域技术人员将更易理解本发明的这些和其它实施方案、要素和优点。

附图说明

[0058] 图1为根据本发明的加氢甲烷化方法的一种实施方案的示意图,以此从含碳原料产生富甲烷粗制产物流。

[0059] 图2为进一步处理富甲烷粗制产物流以产生甲烷产物流的方法的示意图。

[0060] 详细说明

[0061] 本公开涉及将含碳原料转变为包括至少甲烷的多种气体产物的方法,该方法包括,除其它步骤外,向加氢甲烷化反应器供应含碳原料、富氧气体流、加氢甲烷化催化剂和蒸汽流,以在加氢甲烷化催化剂、一氧化碳、氢气、氧气和过热蒸汽存在下将含碳原料转变为多种气体产物。然后处理多种气体产物以最终产生甲烷产物流,其理想地具有足够的纯度以成为合格的“管道质量天然气”。

[0062] 本发明可与下列共同拥有的专利中公开的主题相结合实践:

[0063] US2007/0000177A1、US2007/0083072A1、US2007/0277437A1、

[0064] US2009/0048476A1、US2009/0090055A1、US2009/0090056A1、

[0065] US2009/0165383A1、US2009/0166588A1、US2009/0165379A1、

[0066] US2009/0170968A1、US2009/0165380A1、US2009/0165381A1、

[0067] US2009/0165361A1、US2009/0165382A1、US2009/0169449A1、

[0068] US2009/0169448A1、US2009/0165384A1、US2009/0217582A1、

[0069] US2009/0260287A1、US2009/0220406A1、US2009/0217590A1、

[0070] US2009/0217586A1、US2009/0217588A1、US2009/0218424A1、

[0071] US2009/0217589A1、US2009/0217575A1、US2009/0229182A1、

[0072] US2009/0217587A1、US2009/0259080A1、US2009/0246120A1、

[0073] US2009/0324458A1、US2009/0324459A1、US2009/0324460A1、

[0074] US2009/0324461A1、US2009/0324462A1、US2010/0076235A1 和 W02010/033846A2。

[0075] 此外,本发明可与共同拥有的美国专利申请号 12/648,469(代理人案号 FN-0044US

NP1, 名称 Process for Preparing a Catalyzed Carbonaceous Feedstock) 和 12/648, 471 (代理人案号 FN-0045US NP1, 名称 Process for Preparing a Catalyzed Carbonaceous Feedstock) 中公开的主题相结合实践, 所述专利提交于 2009 年 12 月 29 日。

[0076] 本文提及的所有出版物、专利申请、专利和其它参考资料, 包括但不限于以上引用的, 如果未另外指出, 其全部内容如同完全阐述为一切目的明确地通过引用结合到本文中。

[0077] 除非另外定义, 本文使用的所有技术和科学术语与本公开所属领域技术人员通常理解的含义相同。如果有冲突, 以本说明包括定义为准。

[0078] 除非特别注明, 商标以大写字母表示。

[0079] 尽管与本文描述相似或相当的方法和材料可用于本公开的实践或试验, 但本文描述了合适的方法和材料。

[0080] 除非另外说明, 所有百分比、部分、比例等, 均以重量计。

[0081] 当数量、浓度、或者其它值或参数以范围或者高低值列表给出时, 应理解为特定公开任一对任意高低范围界限组成的所有范围, 无论范围是否单独公开。当本文列举数值的范围, 除非另外说明, 该范围意在包括其端点, 以及该范围内所有整数和分数。当定义范围时, 无意将本公开的范围限于列举的特定值。

[0082] 当术语“约”用于描述值或范围的端点时, 本公开应理解为包括提及的特定值或端点。

[0083] 当用于本文时, 术语“包含”、“包括”、“具有”或其任何其它变体, 意在涉及非排他包含。例如, 包含一系列要素的工艺、方法、物体、或装置并不必要地限于仅仅那些要素, 而是可包括未特别列出的或此类工艺、方法、物体、或装置固有的其它要素。此外, 除非特别相反说明, “或”系指兼或非异或。例如, 条件 A 或 B 由下列任一项满足: A 为真(或存在)且 B 为假(或不存在), A 为假(或不存在)且 B 为真(或存在), 以及 A 和 B 都为真(或存在)。

[0084] 本文中“一个”或“一种”用于描述多种要素和成分时仅为方便并提供本公开的一般含义。该描述应理解为包括一个或至少一个且单数也包括复数, 除非明显其意在其它。

[0085] 当用于本文时, 除非本文另外定义, 术语“大部分”意为大于参考物质的约 90%, 优选大于参考物质的约 95%, 更优选大于参考物质的 97%。当以分子(例如甲烷、二氧化碳、一氧化碳和硫化氢)为参考时, 百分比以摩尔计, 其它情况下以重量计(例如夹带的含碳微粒)。

[0086] 术语“含碳物质”用于本文时可为, 例如本文定义的生物物质和非生物物质。

[0087] 术语“生物物质”用于本文时系指源自近期(例如, 过去 100 年内)生活有机体的含碳物质, 包括植物基生物物质和动物基生物物质。为澄清起见, 生物物质不包括化石基含碳物质, 例如煤。例如参见前面引用的。例如参见 US2009/0217575A1 和 US2009/0217587A1。

[0088] 术语“植物基生物物质”用于本文时意为源自绿色植物、作物、藻类、和树的物质, 包括但不限于, 甜高粱、甘蔗渣、甘蔗、竹子、杂交杨树、杂交柳树、合欢树、桉树、苜蓿、三叶草、油棕、柳枝稷、苏丹草、狗尾草属、麻风树属、以及芒属(例如 *Miscanthus x giganteus*)。生物物质进一步包括来自农业种植、加工、和 / 或降解的废料, 例如玉米芯和外皮、玉米秸秆、麦秆、坚果壳、植物油、芥花油、菜籽油、生物柴油、树皮、木屑、锯末、以及场地废料。

[0089] 术语“动物基生物物质”用于本文时意为从动物养殖和 / 或利用产生的废料。例如, 生物物质包括但不限于, 来自家畜养殖和加工, 例如牲畜粪、海鸟粪、家禽垃圾、动物油脂、以

及市政固体废物(例如污水)的废料。

[0090] 术语“非生物质”用于本文时意为不被如本文定义的术语“生物质”包括的含碳物质。例如,非生物质包括但不限于,无烟煤、烟煤、次烟煤、褐煤、石油焦炭、沥青质、液体石油残渣或上述各项的混合物。例如参见前面引用的 US2009/0166588A1、US2009/0165379A1、US2009/0165380A1、US2009/0165361A1、US2009/0217590A1 和 US2009/0217586A1。

[0091] 术语“石油焦炭”和“石油焦”用于本文时包括(i)石油处理中得到的高沸点烃馏分的固体热分解产物(重质残渣 - “残油石油焦”);以及(ii)处理沥青砂的固体热分解产物(沥青砂或油砂 - “沥青砂石油焦”)。此类碳化产物包括,例如绿色、煅烧、针状和流化床石油焦。

[0092] 残油石油焦也可源自原油,例如通过用于提质加工重重力残渣原油的焦化方法,该石油焦包含灰分作为次要成分,以焦炭重量计典型地约 1.0wt% 或更少,更典型地约 0.5wt% 或更少。通常此类低灰分焦炭中的灰分包含金属例如镍和钒。

[0093] 沥青砂石油焦可源自油砂,例如通过用于提质加工油砂的焦化方法。沥青砂石油焦包含灰分作为次要成分,以沥青砂石油焦总重量计典型地在约 2wt% 到约 12wt% 范围内,更典型地在约 4wt% 到约 12wt% 范围内。通常此类高灰分焦炭中的灰分包含例如二氧化硅和 / 或氧化铝的物质。

[0094] 石油焦炭固有低水分含量,通常在约 0.2 到约 2wt% 范围内(以石油焦炭总重量计);其通常还具有极低的水浸渍能力以允许常规的催化剂浸渍方法。所得微粒组合物包含,例如较低的平均水分含量,其相比常规干燥操作提高了下游干燥操作的效率。

[0095] 以石油焦炭的总重量计,石油焦炭可包含至少约 70wt% 碳,至少约 80wt% 碳,或至少约 90wt% 碳。以石油焦炭重量计,通常石油焦炭包含低于约 20wt% 无机化合物。

[0096] 术语“沥青质”用于本文时为室温下的芳香含碳固体,且可源自例如,原油和原油沥青砂的处理。

[0097] 术语“煤”用于本文时意为泥煤、褐煤、次烟煤、烟煤、无烟煤、或上述各项的混合物。在某些实施方案中,以煤的总重量计,煤的碳含量以重量计低于约 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 50%。在其它实施方案中,以煤的总重量计,煤的碳含量范围以重量计高达约 85%,或高达约 80%,或高达约 75%。有用的煤的示例包括但不限于, Illinois#6、Pittsburgh#8、Beulah (ND)、Utah Blind Canyon、以及 Powder River Basin (PRB) 煤。以煤的总干重计,无烟煤、烟煤、次烟煤和褐煤可分别包含 10wt%、约 5 到约 7wt%、约 4 到约 8wt%、以及约 9 到约 11wt% 的灰分。但是,如本领域技术人员所熟知,任何特定煤源的灰分含量均取决于煤的等级和来源。参见例如“Coal Data:A Reference”, 能源信息管理局,煤、核能、电能和代用燃料办公室,美国能源部 (Energy Information Administration, Office of Coal, Nuclear, Electric and Alternate Fuels, U. S. Department of Energy), DOE/EIA-0064 (93), 1995 年 2 月。

[0098] 如本领域技术人员所熟知,煤燃烧产生的灰分通常包含飞灰 (flyash) 和底灰。以飞灰总重量计,来自烟煤的飞灰可包含约 20 到约 60wt% 的二氧化硅和约 5 到约 35wt% 的氧化铝。以飞灰总重量计,来自次烟煤的飞灰可包含约 40 到约 60wt% 的二氧化硅和约 20 到约 30wt% 的氧化铝。以飞灰总重量计,来自褐煤的飞灰可包含约 15 到约 45wt% 的二氧化硅和约 20 到约 25wt% 的氧化铝。参见例如 Meyers 等人“Fly Ash. A Highway Construction

Material," Federal Highway Administration, Report No. FHWA-IP-76-16, Washington, D C, 1976。

[0099] 以底灰总重量计,来自烟煤的底灰可包含约 40 到约 60wt% 的二氧化硅和约 20 到约 30wt% 的氧化铝。以底灰总重量计,来自次烟煤的底灰可包含约 40 到约 50wt% 的二氧化硅和约 15 到约 25wt% 的氧化铝。以底灰总重量计,来自褐煤的底灰可包含约 30 到约 80wt% 的二氧化硅和约 10 到约 20wt% 的氧化铝。参见例如 Moulton, Lyle K. "Bottom Ash and Boiler Slag," 第三届国际灰利用研讨会会议录(Proceedings of the Third International Ash Utilization Symposium), U.S. Bureau of Mines, Information Circular No. 8640, Washington, DC, 1973 年。

[0100] 术语“单元”系指单元操作。当描述存在多于一个“单元”时,这些单元以并行方式操作。但是,单个“单元”可包含多于一个的串联的单元。例如,酸性气体去除单元可包含硫化氢去除单元后面串联二氧化碳去除单元。作为另一种实施例,痕量杂质去除单元可包含第一个去除单元用于第一种痕量杂质,后面串联第二个去除单元用于第二种痕量杂质。作为另一种实施例,甲烷压缩机单元可包含第一个甲烷压缩机以压缩甲烷产物流到第一个压力,后面串联第二个甲烷压缩机以进一步压缩甲烷产物流到第二个(更高的)压力。

[0101] 术语“合成气需求”系指在加氢甲烷化反应器中保持合成气平衡。如上所述,在总体理想的稳态加氢甲烷化反应(参见以上方程式(I)、(II)和(III))中,氢气和一氧化碳产生和消耗平衡。因为氢气和一氧化碳都作为气体产物的一部分被撤出,但是,必须向加氢甲烷化反应器添加或在原位产生至少保持该反应平衡所需量的氢气和一氧化碳。必须因此添加和/或原位产生的氢气和一氧化碳的量即为“合成气需求”。

[0102] 术语“蒸汽需求”系指必须向加氢甲烷化反应器添加的蒸汽量。蒸汽在加氢甲烷化反应器中消耗且必须添加到加氢甲烷化反应器中。用于供应每 2 摩尔碳产生 1 摩尔甲烷和 1 摩尔二氧化碳的理论蒸汽消耗为 2 摩尔(参见方程式(V))。在实际实践中,蒸汽消耗并非完全高效且蒸汽随产物气体撤出;因此需要向加氢甲烷化反应器添加高于理论量的蒸汽,该量即为“蒸汽需求”。待添加的蒸汽量(以及来源)在下面进一步详述。

[0103] 术语“热需求”系指必须向加氢甲烷化反应器添加和/或在原位产生的用以保持步骤(b)的反应热平衡的热能的量,如上所述以及下面进一步详述。

[0104] 本文的材料、方法、和示例仅作参考,除非特别说明,无意作为限制。

[0105] 总体工艺信息

[0106] 在本发明的一种实施方案中,如图 1 所示,富甲烷粗制产物流(50)可从含碳原料产生。

[0107] 向加氢甲烷化反应器(200)提供含碳原料(32)、加氢甲烷化催化剂(31)、富氧气体流(15)(例如纯化的氧,任选与蒸汽(16)混合)和蒸汽流(25)。含碳原料、一氧化碳、氢气、过热蒸汽和氧气在加氢甲烷化催化剂存在下,在合适的压力和温度条件下,在加氢甲烷化反应器(200)中反应以产生富甲烷粗制产物流(50),其包含甲烷和多种其它气体产物,通常包括二氧化碳、氢气和一氧化碳,以及硫化氢和某些其它杂质,主要取决于使用的具体原料。

[0108] 含碳原料(32)源自一种或多种含碳物质(10),如下所述,其在原料制备区(90)处理。

[0109] 如下所述,加氢甲烷化催化剂(31)可包含一种或多种催化剂种类。

[0110] 如下所述,含碳原料(32)和加氢甲烷化催化剂(31)可在向加氢甲烷化反应器(200)提供之前紧密混合(即用于提供催化的含碳原料)。

[0111] 加氢甲烷化反应器 / 反应

[0112] 多种类型气化反应器中的任一种可用作加氢甲烷化反应器(200)。合适的反应器包括那些反应室为对流固定床、并流固定床、流化床、或者气流床或移动床反应室的反应器。

[0113] 加氢甲烷化反应器(200)通常为流化床反应器。加氢甲烷化反应器(200)可为,例如“向下流”的对流结构,其中含碳原料(32)在较高位点引入,从而颗粒流下流化床到炭副产物收集区,而气体向上方流动并在流化床以上的位点去除。备选地,加氢甲烷化反应器(200)可为“向上流”的并流结构,其中含碳原料(32)在较低位点提供,从而颗粒与气体一起流上流化床到炭副产物收集区。通常,在“向上流”结构中,在反应器底部也有收集区用于未被流化的大颗粒(包括炭)。

[0114] 步骤(b)和(c)在加氢甲烷化反应器(200)中进行。这些步骤同时进行。取决于加氢甲烷化反应器(200)的结构,如下所述,这两个步骤可在反应器中的相同区域内进行,或者可主要在一个区域内。例如,当富氧气体流(15)提供到加氢甲烷化反应器(200)的炭副产物收集区域,例如活化加氢甲烷化流化床区域以下时,加氢甲烷化反应将主要在加氢甲烷化流化床区域,而部分氧化 / 燃烧反应将主要在炭副产物收集区域。

[0115] 加氢甲烷化反应器(200)通常在适度的高压和温度下运行,需要向反应器的反应室引入合适的含碳原料同时保持所需的原料温度、压力和流速。本领域技术人员熟知具有高压和 / 或温度环境的向反应室供应含碳原料的进料口,包括星形进料器、螺旋进料器、旋转活塞和自锁料斗。应了解进料口可包括两种或更多种压力平衡装置,例如自锁料斗,其可轮流使用。在某些情况下,可在高于反应器运行压力的压力条件下制备含碳原料,因此,微粒组合物可不需进一步加压直接通过反应器。

[0116] 加氢甲烷化反应器(200)理想地运行于适度的温度,至少约 700° F (约 371°C)、或至少约 800° F (约 427°C)、或至少约 900° F (约 482°C),到约 1500° F (约 816°C)、或到约 1400° F (约 760°C)、或到约 1300° F (704°C);以及压力约 250psig (约 1825kPa,绝对)、或约 400psig (约 2860kPa)、或约 450psig (约 3204kPa)、或约 500psig (约 3549kPa),到约 800psig (约 5617kPa)、或到约 700psig (约 4928kPa)、或到约 600psig (约 4238kPa)。

[0117] 加氢甲烷化反应器(200)中的典型气体流速为从约 0.5ft/sec (约 0.15m/sec)、或从约 1ft/sec (约 0.3m/sec),到约 2.0ft/sec (约 0.6m/sec)或到约 1.5ft/sec (约 0.45m/sec)。

[0118] 加氢甲烷化反应具有蒸汽需求、热需求和合成气需求。这些条件结合起来是决定加氢甲烷化反应运行条件以及工艺剩余物的重要因素。

[0119] 例如,加氢甲烷化反应的蒸汽需求需要蒸汽与碳(原料中的)的摩尔比至少约为 1。但是,通常该摩尔比大于约 1,到约 6 (或以下)、或到约 5 (或以下)、或到约 4 (或以下)、或到约 3 (或以下)、或到约 2 (或以下)。含碳原料(32)的水分含量和富氧气体流(15)中包含的任何蒸汽(16)将决定向加氢甲烷化反应器(200)添加的蒸汽流的量(25)。在本发明的一种实施方案中,加氢甲烷化反应的蒸汽需求由蒸汽流(25)与含碳原料(32)的水分含

量和富氧气体流(15)中包含的蒸汽结合起来满足。

[0120] 同样如上所述,加氢甲烷化反应本质上是热平衡的,但是由于工艺热损失和其它能量需求,必须向加氢甲烷化反应提供某些热量以维持热平衡。添加蒸汽流(25)加上在引入加氢甲烷化反应器(200)的氧气存在下碳(来自含碳原料)的部分燃烧/氧化应足以满足加氢甲烷化反应的热需求。

[0121] 富氧气体流(15)可通过任何合适的方式供应到加氢甲烷化反应器(200),例如向反应器直接注入纯化的氧、氧气-空气混合物、氧气-蒸汽混合物、或氧气-惰性气体混合物。参见例如 US4315753 和 Chiamonte 等人, Hydrocarbon Processing, Sept. 1982, pp. 255-257。富氧气体流(15)通常通过标准空气分离技术产生,以空气分离单元(150)表示,且通常以高纯度氧气流(约 95% 或更高容量百分比氧气,干基)供应。

[0122] 通常富氧气体流(15)一般作为与蒸汽流(16)的混合物提供,引入温度从约 400° F (约 204°C)、或从约 450° F (约 232°C)、或从约 500° F (约 260°C),到约 750° F (约 399°C)、或到约 700° F (约 371°C)、或到约 650° F (约 343°C),且压力至少略高于加氢甲烷化反应器(200)中存在的压力。

[0123] 富氧气体流(15)也可作为与蒸汽流(25)的附加混合物引入。

[0124] 通常富氧气体流(15)在低于流化床区域的位点引入,以帮助流化床的流化,避免反应器中形成热点,并避免气体产物燃烧。富氧气体流(15)可以,例如有利地引入到加氢甲烷化反应器(200)的副产物炭收集区域,其通常在反应器底部,因此副产物炭中的碳优先消耗,与较活化的加氢甲烷化区域中的碳相反。

[0125] 在一种实施方案中,提供到加氢甲烷化反应器(200)的分子氧的量(富氧气体流(15)中包含的)范围,以供应到反应器的蒸汽总体积计,可为从约 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 体积百分比、或到约 10 体积%。

[0126] 在另一种实施方案中,提供到加氢甲烷化反应器(200)的分子氧的量(富氧气体流(15)中包含的)范围可为每磅含碳原料从约 0.05、或从约 0.10、或从约 0.15,到约 1.0、或到约 0.75、或到约 0.5、或到约 0.3、或到约 0.25 磅 O₂。

[0127] 控制氧含量以及注入速率和压力以允许含碳原料(例如部分消耗的第二种含碳原料和/或炭残渣)中的碳部分燃烧。如上所述,来自含碳原料的碳在富氧气体流存在下部分燃烧产生帮助保持加氢甲烷化过程的热和合成气平衡所需的热以及一氧化碳和氢气,因此有利地消除了该工艺中再循环一氧化碳和氢气的气体回路以及外部燃烧式过热器的需要。

[0128] 在这种情况下,向加氢甲烷化反应器(200)供氧的量的变化提供了有利的工艺控制。增加氧量将增加燃烧,因此增加原位发热。降低氧量将相反地降低原位发热。

[0129] 在加氢甲烷化反应器(200)中用于含碳原料(32)加压和反应的气体包含蒸汽流(25)与富氧气体流(15)组合,以及任选额外蒸汽、氮气、空气、或惰性气体例如氩气,可根据本领域技术人员已知的方法供应到加氢甲烷化反应器(200)。因此,蒸汽流(25)(和富氧气体流(15))必须以较高压力提供以允许其进入加氢甲烷化反应器(200)。

[0130] 加氢甲烷化反应器(200)中的温度可控,例如通过控制供应到加氢甲烷化反应器(200)的氧的量(如上所述)、以及蒸汽的量和温度。

[0131] 有利地,用于加氢甲烷化反应的蒸汽通过工艺热捕获从其它工艺操作产生(例如在废热锅炉产生,通常称为“工艺蒸汽”或“工艺产生的蒸汽”),在某些实施方案中,仅作为工艺产生的蒸汽供应。例如,通过热交换器单元或废热锅炉(例如图 1 中的(400b),以及图 2 中的(401)、(402)和 / 或(403))产生的蒸汽可供应到加氢甲烷化反应器(200)和 / 或与富氧气体流(15)混合。

[0132] 在某些实施方案中,本文描述的用于产生富甲烷粗制产物流(50)的总体工艺本质上是蒸汽中性的,从而加氢甲烷化反应的蒸汽需求(压力和量)可通过与不同阶段的工艺热进行热交换来满足,或者蒸汽正量,从而产生过量蒸汽并可用于,例如发电。理想地,工艺产生的蒸汽占加氢甲烷化反应的蒸汽需求的大于约 95wt%、或大于约 97wt%、或大于约 99wt%、或约 100wt% 或更多。

[0133] 加氢甲烷化反应的结果为富甲烷粗制产物流(50),通常包含 CH_4 、 CO_2 、 H_2 、 CO 、 H_2S 、未反应蒸汽、夹带的微粒,以及任选其它杂质例如 NH_3 、 COS 、 HCN 和 / 或元素汞蒸气,取决于用于加氢甲烷化的含碳物质的特性。

[0134] 基于富甲烷粗制产物流(50)中的甲烷、二氧化碳、一氧化碳和氢气的摩尔数,富甲烷粗制产物流(50)当离开加氢甲烷化反应器(200)时,通常包含至少约 20mol%、或至少约 25mol%、或至少约 27mol% 的甲烷。另外,基于富甲烷粗制产物流(50)中的甲烷、二氧化碳、一氧化碳和氢气的摩尔数,富甲烷粗制产物流(50)通常包含至少约 50mol% 的甲烷和二氧化碳。

[0135] 进一步气体处理

[0136] 微粒去除

[0137] 离开加氢甲烷化反应器(200)的反应室的热气流可通过整合至加氢甲烷化反应器(200)和 / 或加氢甲烷化反应器(200)外部的微粒去除单元(未绘图),该单元作为分离区。太重而无法被离开加氢甲烷化反应器(200)的气体夹带的颗粒(即微粒)返回到加氢甲烷化反应器(200),例如返回到反应室(例如流化床)。

[0138] 如果需要,残渣夹带的微粒可通过任何合适的装置基本去除,例如内置和 / 或外置旋风分离器,任选加上文丘里洗涤器。这些回收的微粒可经处理以再生碱金属催化剂,或直接反向再循环到原料制备,如前面引用的 US2009/0217589A1 所述。

[0139] 去除“大部分”微粒意为从所得气体流中去除大量微粒以使下游处理不被负面影响;因此应去除至少大部分微粒。某些低水平的极细微物质可保留在所得气体流中,其程度使下游处理不被显著负面影响。通常,至少约 90wt%、或至少约 95wt%、或至少约 98wt% 的颗粒大小大于约 $20\ \mu\text{m}$ 、或大于约 $10\ \mu\text{m}$ 、或大于约 $5\ \mu\text{m}$ 的微粒被去除。

[0140] 热交换(400)

[0141] 取决于加氢甲烷化条件,富甲烷粗制产物流(50)可在以下条件下产生:温度范围从约 800°F (约 427°C)到约 1500°F (约 816°C)、更典型地从约 1100°F (约 593°C)到约 1400°F (约 760°C),压力从约 50psig (约 446kPa)到约 800psig (约 5617kPa)、更典型地从约 400psig (约 2860kPa)到约 600psig (约 4238kPa),以及流速从约 0.5ft/sec (约 0.15m/sec)到约 2.0ft/sec (约 0.61m/sec)、更典型地从约 1.0ft/sec (0.30m/sec)到约 1.5ft/sec (约 0.46m/sec)。

[0142] 富甲烷粗制产物流(50)可以,例如提供到热回收单元,例如图 1 所示的热交换器

(400)。热交换器(400)从富甲烷粗制产物流(50)中去除至少一部分热能并降低富甲烷粗制产物流(50)的温度以产生冷却的富甲烷粗制产物流(70),其温度低于富甲烷粗制产物流(50)。热交换器(400)回收的热能可用于产生第一次工艺蒸汽流(40)用于锅炉给水流(39),其中至少一部分第一次工艺蒸汽流(40)可以,例如供应回到加氢甲烷化反应器(200)。

[0143] 在一种实施方案中,如图1所示,热交换器(400)具有蒸汽发生区(400b)和前面的过热区(400a),其可用于使多种再循环蒸汽流(例如(40-43))过热至作为蒸汽流(25)供应到加氢甲烷化反应器(200)所需的程度。

[0144] 所得冷却的富甲烷粗制产物流(70)通常在下列条件下离开热交换器(400):温度范围从约450°F(约232°C)到约1100°F(约593°C)、更典型地从约550°F(约288°C)到约950°F(约510°C),压力从约50psig(约446kPa)到约800psig(约5617kPa)、更典型地从约400psig(约2860kPa)到约600psig(约4238kPa),以及流速从约0.5ft/sec(约0.15m/sec)到约2.0ft/sec(约0.61m/sec)、更典型地从约1.0ft/sec(0.30m/sec)到约1.5ft/sec(约0.46m/sec)。

[0145] 气体净化

[0146] 产物净化可包含,例如可选的痕量杂质去除(500)、可选的脱氨与回收(600)、以及可选的酸变换步骤(700),然后是必需的酸性气体去除(800)。至少一次甲烷化(950)在酸性气体去除(800)之后进行,且另一次甲烷化(900)可以任选在酸性气体去除(800)之前进行。酸性气体去除(800)可在从热交换器(400)直接通过的冷却的富甲烷粗制产物流(70)上进行,或在已通过下列一项或多项的冷却的富甲烷粗制产物流(70)上进行:(i)一个或多个痕量杂质去除单元(500);(ii)一个或多个氨回收单元(600);(iii)一个或多个酸变换单元(700);以及(iv)一个或多个耐硫催化甲烷化单元(900)。

[0147] 痕量杂质去除(500)

[0148] 如本领域技术人员熟知,气体流例如冷却的富甲烷粗制产物流(70)的污染水平取决于用于制备含碳原料的含碳物质的特性。例如,某些煤,例如Illinois#6,可具有高含硫量,导致较高的COS污染;而其它煤,例如Powder River Basin煤,可包含显著水平的汞,可在合成气发生器和/或加氢甲烷化反应器中挥发。

[0149] COS可通过下列方式从气体流例如冷却的富甲烷粗制产物流(70)中去除: COS水解(参见US3966875、US4011066、US4100256、US4482529和US4524050),气体流通过微粒石灰石(参见US4173465),酸性缓冲的CuSO₄溶液(参见US4298584),链烷醇胺吸收剂例如甲基二乙醇胺、三乙醇胺、二丙醇胺或二异丙醇胺,包含四氢噻吩砜(环丁砜,参见US3989811);或者使用冷冻的液体CO₂逆流洗涤冷却的第二气体流(参见US4270937和US4609388)。

[0150] HCN可通过下列方式从气体流例如冷却的富甲烷粗制产物流(70)中去除:与硫化铵或多硫化铵反应以产生CO₂、H₂S和NH₃(参见US4497784、US4505881和US4508693),或者使用甲醛然后多硫化铵或多硫化钠两步洗涤(参见US4572826),由水吸收(参见US4189307),和/或通过氧化铝载体的水解催化剂例如MoO₃、TiO₂和/或ZrO₂分解(参见US4810475、US5660807和US5968465)。

[0151] 元素汞可通过下列方式从气体流例如冷却的富甲烷粗制产物流(70)中去除:例

如由硫酸活化的碳吸收(参见 US3876393),由硫磺浸渍的碳吸收(参见 US4491609),由含 H_2S 的胺溶剂吸收(US4044098),由银或金浸渍的沸石吸收(参见 US4892567),使用过氧化氢和甲醇氧化成 HgO (参见 US5670122),在 SO_2 存在下使用含溴或碘的化合物氧化(参见 US6878358),使用含 H、Cl 和 O 的等离子体氧化(参见 US6969494),和 / 或由含氯气的氧化气体氧化(例如 ClO , 参见 US7118720)。

[0152] 当水溶液用于去除 CO_S 、 HCN 和 / 或 Hg 中任意种或全部时,在痕量杂质去除单元产生的废水可引入废水处理单元(未图示)。

[0153] 如果存在,具体痕量杂质的痕量杂质去除应从如此处理的气体流(例如冷却的富甲烷粗制产物流(70))中去除至少大部分(或基本上全部)所述痕量杂质,通常到其水平等于或低于所需产物流的规格界限。通常,以处理前杂质重量计,痕量杂质去除应从冷却的第一气体流中去除至少 90%、或至少 95%、或至少 98% 的 CO_S 、 HCN 和 / 或汞。

[0154] 脱氨与回收(600)

[0155] 如本领域技术人员熟知,生物质、某些煤的气化和 / 或使用空气作为加氢甲烷化反应器的氧气源可在产物流中产生大量氨。任选,气体流例如冷却的富甲烷粗制产物流(70)可在一个或多个脱氨与回收单元(600)用水净化以去除并回收氨。氨回收处理可以在例如冷却的富甲烷粗制产物流(70)上进行,其直接来自热交换器(400),或在下列一种或两种单元中处理之后进行:(i)一个或多个痕量杂质去除单元(500),以及(ii)一个或多个酸变换单元(700)。

[0156] 净化之后,气体流例如冷却的富甲烷粗制产物流(70)通常包含至少 H_2S 、 CO_2 、 CO 、 H_2 和 CH_4 。若冷却的富甲烷粗制产物流(70)之前已通过酸变换单元(700),则净化之后,气体流通常包含至少 H_2S 、 CO_2 、 H_2 和 CH_4 。

[0157] 氨可根据本领域技术人员已知的方法从净化水中回收,通常可回收为水溶液(61)(例如 20wt%)。废弃的净化水可转到废水处理单元(未图示)。

[0158] 如果存在,脱氨步骤应从所净化的气流例如冷却的富甲烷粗制产物流(70)中去除至少大部分(以及基本上全部)氨。脱氨语境中“大部分”去除意为去除足够高百分比的成分以产生需要的终产物。通常,以处理前气流中氨的重量计,脱氨步骤将去除所净化的第一气体流中至少约 95%、或至少约 97% 的氨含量。

[0159] 酸变换(700)

[0160] 一部分或全部富甲烷粗制产物流(例如冷却的富甲烷粗制产物流(70))可以任选供应到酸变换反应器(700)以在水介质(例如蒸汽)存在下进行酸变换反应(也称为水煤气变换反应)将一部分 CO 转换为 CO_2 并增加 H_2 组分以产生富氢粗制产物流(72)。在某些实施例中,产生增加的氢气含量可用于产生氢气产物,其可如下所述从甲烷中分离。在某些其它实施例中,酸变换步骤可用于调节气体流例如冷却的富甲烷粗制产物流(70)中氢气:一氧化碳的比例以提供至随后的甲烷转化器,当该摩尔比低于约 3:1 时该步骤尤其有用。水煤气变换处理可在直接来自热交换器(400)的冷却的富甲烷粗制产物流(70)上进行,或者在已通过痕量杂质去除单元(500)和 / 或脱氨单元(600)的冷却的富甲烷粗制产物流(70)上进行。

[0161] 酸变换步骤详述于例如 US7074373。该步骤涉及加水,或使用气体中包含的水,以及所得水-气混合物与蒸汽重整催化剂绝热反应。典型的蒸汽重整催化剂包括耐热载体上

的一种或多种 VIII 族金属。

[0162] 本领域技术人员熟知对含 CO 的气流进行酸性气体变换反应的方法和反应器。合适的反应条件和合适的反应器可根据必须从气体流中消耗的 CO 量而变化。在某些实施方案中,酸气体变换可在单级工艺进行,其温度范围从约 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。在这些实施方案中,可通过本领域技术人员已知的任何合适的催化剂催化变换反应。此类催化剂包括,但不限于,基于 Fe_2O_3 的催化剂,例如 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 催化剂,以及其它基于过渡金属和基于过渡金属氧化物的催化剂。在其它实施方案中,酸性气体变换可在多级工艺进行。在一种特定的实施方案中,酸性气体变换在两级工艺进行。该两级工艺使用高温步骤然后是低温步骤。高温变换反应的气体温度范围从约 350°C 到约 1050°C。典型的高温催化剂包括,但不限于,任选与少量氧化铬结合的氧化铁。低温变换的气体温度范围从约 150°C 到约 300°C、或从约 200°C 到约 250°C。低温变换催化剂包括,但不限于,可以氧化锌或氧化铝为载体的氧化铜。酸变换步骤的合适方法描述于前面引用的 US2009/0246120A1。

[0163] 在一个典型的实施方案中,仅需转换一部分 CO 以增加 H_2 组分用于随后的甲烷化,例如辅助甲烷化(trimethanation),其通常需要 H_2/CO 摩尔比约 3 或更大、或者大于约 3、或者约 3.2 或更大。

[0164] 酸变换反应是放热的,因此其通常与热交换器和蒸汽发生器(401)一起进行以允许热能的有效利用。本领域技术人员熟知具有这些特性的变换反应器。合适的变换反应器的一个示例在前面引用的 US7074373 中阐明,但是本领域技术人员已知的其它设计同样有效。

[0165] 酸气体变换步骤之后,冷却的富甲烷粗制产物流(70)通常包含和 CH_4 、 CO_2 、 H_2 、CO 和蒸汽。

[0166] 如果存在,富氢粗制产物流(72)可供应到热回收单元,例如热交换器(401)。虽然热交换器(401)表示为单独的单元,但其可如此存在和/或整合到酸变换反应器(700),因此能够冷却酸变换反应器(700)并从富氢粗制产物流(72)(如果存在)中去除至少一部分热能,以降低富氢粗制产物流(72)(如果存在)的温度,以产生冷却的富氢粗制产物流。至少一部分回收的热能可用于从水/蒸汽源产生第二次工艺蒸汽流(41)。

[0167] 由于酸变换步骤是可选的,可提供与第一个热回收单元(400)连接的气体旁通回路(70a)以允许部分或全部冷却的富甲烷粗制产物流(70)离开第一个热回收单元(400)以完全绕过酸变换反应器(700)和第二个热回收单元(例如热交换器(401))并进入酸性气体去除单元(800)。

[0168] 耐硫甲烷化(900)

[0169] 根据本发明的方法也可以任选在酸性气体去除(800)之前使用至少一个甲烷化步骤(900)。在本发明的一个实施方案中,冷却的富甲烷粗制产物流(70)(或者富氢粗制产物流(72),如果存在)中存在的至少一部分一氧化碳和至少一部分氢气在耐硫甲烷化催化剂存在下在第一个催化甲烷转化器(900)中反应以产生富甲烷处理产物流(92),然后其可如下所述进行酸性气体去除。在此阶段,冷却的富甲烷粗制产物流(70)通常包含大量硫化氢,如本领域技术人员熟知,其可使某些甲烷化催化剂失活。因此,在此类实施方案中,催化甲烷转化器(900)包含耐硫甲烷化催化剂例如硫化钼和/或硫化钨。耐硫甲烷化催化剂

的其它示例包括,但不限于,下列各项中公开的催化剂:US4243554、US4243553、US4006177、US3958957、US3928000 和 US2490488;Mills 和 Steffgen, in Catalyst Rev. 8, 159(1973); 以及 Schultz 等人, U. S. Bureau of Mines, Rep. Invest. No. 6974(1967)。

[0170] 在一个特定的实施例中,耐硫甲烷化催化剂为加氢甲烷化反应器(200)产生的一部分炭副产物(54),其可定期从加氢甲烷化反应器(200)中去除并转移到第一个催化甲烷转化器(900),如之前引用的 W02010/033846A2 所述。使用所述炭的甲烷转化器的操作条件可与之前引用的 US3958957 中阐述的条件相似。当使用至少一部分炭产物作为耐硫甲烷化催化剂的整体气化方法中包括一个或多个甲烷化步骤时,甲烷化温度范围通常从约 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,且压力从约 400 到约 750psig。

[0171] 由于甲烷化反应是放热的,在多种实施方案中富甲烷气体流(92)可能,例如进一步供应到热回收单元,例如热交换器(402)。虽然热交换器(402)表示为单独的单元,但其可如此存在和/或整合到甲烷转化器(900),因此能够冷却甲烷转化器单元并从富甲烷气体流中去除至少一部分热能,以降低富甲烷气体流的温度。回收的热能可用于从水/蒸汽源产生第三次工艺蒸汽流(42)。

[0172] 酸性气体去除(800)

[0173] 随后的酸性气体去除单元(800)用于从冷却的富甲烷粗制产物流(70)(或者富氢处理产物流(72),如果存在,或者富甲烷处理产物流(92),如果存在)中去除大部分 H₂S 和大部分 CO₂,并产生脱硫气体流(80)。

[0174] 酸性气体去除步骤通常涉及使气体流接触溶剂,例如乙醇胺、二乙醇胺、甲基二乙醇胺、二异丙胺、二甘醇胺、氨基酸钠盐溶液、甲醇、热碳酸钾等等,以产生含有 CO₂ 和/或 H₂S 的吸收体。一种方法可涉及使用 **Selexol**[®](UOP LLC, Des Plaines, IL USA) 或 **Rectisol**[®](Lurgi AG, Frankfurt am Main, Germany) 溶剂,其具有两列;每列包含 H₂S 吸收剂和 CO₂ 吸收剂。

[0175] 从富甲烷粗制产物流(70)中去除酸性气体的一种方法描述于之前引用的 US2009/0220406A1。

[0176] 应通过酸性气体去除步骤去除至少大部分(例如基本上全部) CO₂ 和/或 H₂S (以及其它残留的痕量杂质)。酸性气体去除语境中“基本上”去除意为去除足够高百分比的成分从而可产生需要的终产物。实际的去除量可根据成分不同而变化。对于“管道质量天然气”,仅可存在痕量(至多) H₂S,但是可容许较高量的 CO₂。

[0177] 通常应从冷却的富甲烷粗制产物流(70)中去除至少约 85%、或至少约 90%、或至少约 92% 的 CO₂,以及至少约 95%、或至少约 98%、或至少约 99.5% 的 H₂S。

[0178] 应尽量减少在酸性气体去除步骤中损失所需产物(甲烷)以使脱硫气体流(80)包含至少大部分(以及基本上全部)来自第二气体流(例如冷却的富甲烷粗制产物流(70))的甲烷。通常此类损失应为来自冷却的富甲烷粗制产物流(70)的甲烷的约 2mol% 或更少、或者约 1.5mol% 或更少、或者约 1mol% 或更少。

[0179] 所得脱硫气体流(80)通常包含 CH₄、H₂ 和 CO (用于下游甲烷化)以及通常少量的 CO₂ 和 H₂O。

[0180] 来自酸性气体去除(以及其它步骤例如含硫污水汽提)的任何回收的 H₂S (78)可

通过本领域技术人员已知的任何方法包括 Claus 方法转化为元素硫。硫可以熔化的液体回收。

[0181] 来自酸性气体去除的任何回收的 CO_2 (79) 可经压缩用于在 CO_2 管道中输送、工业用途、和 / 或隔离贮存或其它工艺例如强化采油。

[0182] 氢气分离(850)

[0183] 可根据本领域技术人员已知的方法从脱硫气体流(80)中分离氢气,例如低温蒸馏和使用分子筛或气体分离(例如陶瓷的)膜。参见,例如之前引用的 US2009/0259080A1。

[0184] 所述分离可产生贫氢脱硫气体流(82),其可如下所述进一步处理。回收的氢气(85)可用作能量源和 / 或用作反应物。例如,氢气可用作能量源用于基于氢气的燃料电池,用于发电和 / 或蒸汽发生(980、982、984),和 / 或用于随后的加氢甲烷化工艺。

[0185] 贫氢脱硫气体流(82) 仍应包含足够的氢气用于在下述甲烷化(950)中与一氧化碳(理想地基本上全部一氧化碳)反应。

[0186] 甲烷化(950)

[0187] 本文描述的方法使用酸性气体去除(800)之后的至少一个甲烷化步骤(950)以从粗制产物流(80)(或贫氢脱硫气体流(82),如果存在)中存在的一氧化碳和氢气产生甲烷,得到富甲烷粗制产物流(97)。

[0188] 甲烷化反应可在任何合适的反应器中进行,例如单级甲烷化反应器、一系列单级甲烷化反应器或多级反应器。甲烷化反应器包括但不限于,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市场上有售。甲烷化中使用的催化剂和甲烷化条件通常为相关领域技术人员已知,并取决于,例如进料气体流的温度、压力、流速和成分。

[0189] 在本发明的某些实施方案中,进行两个甲烷化步骤(900 和 950)。

[0190] 由于甲烷化反应是放热的,在多种实施方案中,富甲烷粗制产物流(97)可以,例如进一步供应到热回收单元,例如热交换器(403)。虽然热交换器(403)表示为单独的单元,但其可如此存在和 / 或整合到甲烷转化器(950),因此能够冷却甲烷转化器单元并从富甲烷气体流中去除至少一部分热能,以降低富甲烷气体流的温度。回收的热能可用于从水 / 蒸汽源产生第四次工艺蒸汽流(43)。

[0191] 甲烷分离(970)

[0192] 在多个实施方案中,富甲烷脱硫气体流(97)为甲烷产物流(99)。在多个其它实施方案中,该气体流可进一步净化(970)以产生甲烷产物流(99)。

[0193] 必要时,所述气体流可通过本领域技术人员已知的任何合适的气体分离方法处理以分离并回收 CH_4 ,包括但不限于,低温蒸馏和使用分子筛或气体分离(例如陶瓷的)膜。

[0194] 气体净化方法包括产生甲烷水合物,如之前引用的 US2009/0260287A、US2009/0259080A1 和 US2009/0246120A1 所公开。

[0195] 管道质量天然气

[0196] 本发明提供了方法和系统,其在某些实施方案中,能够从含碳原料的加氢甲烷化产生“管道质量天然气”。“管道质量天然气”通常系指具有下列特性的天然气:(1)在纯甲烷热值(在标准大气条件下其热值为 $1010\text{btu}/\text{ft}^3$)的 $\pm 5\%$ 之内,(2)基本无水(通常露点约 -40°C 或更低),以及(3)基本无毒性或腐蚀性杂质。在本发明的某些实施方案中,上述方

法中描述的甲烷产物流(99)满足这些需求。

[0197] 废水处理

[0198] 由痕量杂质去除、酸变换、脱氨、酸性气体去除和 / 或催化剂再生步骤中的任意一项或多项产生的废水中的残留杂质可在废水处理单元中去除以允许在工厂内再循环回收的水和 / 或根据本领域技术人员已知的任何方法处理来自工厂工艺的水。取决于原料和反应条件,此类残留杂质可包含,例如酚类、CO、CO₂、H₂S、COS、HCN、氨、和汞。例如, H₂S 和 HCN 可通过下列步骤去除:酸化废水至 pH 约 3,在汽提塔中使用惰性气体处理酸性废水,提高 pH 至约 10,以及使用惰性气体第二次处理废水以去除氨(参见 US5236557)。H₂S 可通过下述方法去除,在残留焦炭粒存在下使用氧化剂处理废水以将 H₂S 转换为不溶性硫酸盐,其可通过浮选或过滤去除(参见 US4478425)。酚类可通过使废水接触包含单价和二价基础无机化合物的含碳炭(例如固体炭产物或催化剂再生之后的贫化炭,同上)并调节 pH 去除(参见 US4113615)。酚类也可通过使用有机溶剂提取然后在汽提塔中处理废水去除(参见 US3972693、US4025423 和 US4162902)。

[0199] 工艺蒸汽

[0200] 可提供蒸汽供应回路用于供应从热能回收产生的多种工艺蒸汽流(例如 40、41、42 和 43)。

[0201] 工艺蒸汽流可通过水 / 蒸汽源与从使用一个或多个热回收单元例如热交换器(400)、(401)、(402) 和 (403) 的多个步骤操作中回收的热能接触产生。

[0202] 可使用本领域已知的任何合适的热回收单元。例如,可使用蒸汽锅炉或利用回收热能产生蒸汽的任何合适的蒸汽发生器(例如壳 / 管式热交换器)。热交换器也可作为蒸汽流的过热器,例如图 1 中的(400a),由此通过该方法的多个阶段之一的热回收可用于使蒸汽过热至需要的温度和压力,因此消除单独的燃烧式过热器的需求。

[0203] 虽然任何水源可用于产生蒸汽,但通常用于已知的锅炉系统中的水为纯化且去离子的(约 0.3-1.0 μ S/cm),由此使腐蚀过程减慢。

[0204] 在本方法语境中,加氢甲烷化反应具有蒸汽需求(温度、压力和体积),而工艺蒸汽量和工艺热回收可足以提供至少约 85wt%、或至少约 90wt%、或至少约 94wt%、或至少约 97%、或至少约 98wt%、或至少约 99wt% 的总蒸汽需求。其余的约 15wt% 或更少、或者约 10wt% 或更少、或者约 6wt% 或更少、或者约 3wt% 或更少、或者约 2wt% 或更少,或者约 1wt% 或更少可由补充蒸汽流提供,其可作为(或作为部分)蒸汽流(25) 和 / 或(16) 供应到系统。

[0205] 合适的蒸汽锅炉或蒸汽发生器可用于提供补充蒸汽流。此类锅炉例如可通过使用任何含碳原料驱动,例如粉煤、生物质等,以及包括但不限于,来自原料制备操作的含碳废料(例如微粒,同上)。

[0206] 在另一种实施方案中,工艺蒸汽流或气流供应基本上加氢甲烷化反应总蒸汽需求的全部,其中基本上没有补充蒸汽流。

[0207] 在另一种实施方案中,产生过量的工艺蒸汽。过量的蒸汽可用于,例如通过蒸汽轮机发电,和 / 或干燥流化床干燥器中的含碳原料至需要的降低的水分含量,如下所述。

[0208] 发电

[0209] 一部分甲烷产物流(99) 或脱硫气体流(80) 可用于燃烧(980) 和蒸汽发生(982), 一部分任何回收的氢气(85) 也可。如上所述,过量的再循环蒸汽可提供到一个或多个发电

机(984),例如燃气或蒸汽轮机,以产生电力,其可在工厂内使用或可在电网上销售。

[0210] 含碳原料制备

[0211] 含碳物质处理(90)

[0212] 含碳物质,例如生物质和非生物质(同上),可根据本领域已知的任何方法,例如冲击粉碎和湿或干磨,单独或一起通过粉碎和/或研磨制备,以产生一种或多种含碳微粒。取决于含碳物质源的粉碎和/或研磨使用的方法,所得含碳微粒可筛分(即根据大小分离)以提供含碳原料(32)用于催化剂装载步骤(350),以形成用于加氢甲烷化反应器(200)的催化含碳原料(31+32)。

[0213] 可使用本领域技术人员已知的任何方法筛分微粒。例如,可通过筛选或者将微粒通过一个筛子或多个筛子进行筛分。筛选设备可包括格筛、条杆筛和金属丝网筛。筛子可静止或整合机械装置以摇动或振动筛子。备选地,分级可用于分类含碳微粒。分级设备可包括选矿机、气体旋流器、水力旋流器、耙式分级器、旋转滚筒筛或流化分级器。含碳物质也可在研磨和/或粉碎之前筛分或分级。

[0214] 含碳微粒可作为精细微粒供应,其平均粒度从约 25 微米、或从约 45 微米,直至约 2500 微米、或直至约 500 微米。本领域技术人员可容易地确定含碳微粒的合适粒度。例如,当使用流化床反应器时,此类含碳微粒的平均粒度可使含碳物质在流化床反应器中使用的气体速度下达到起始流化态。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部分),通常具有有限量的微粒(约 25 微米以下)和粗粒(大于约 250 微米)物质。

[0215] 此外,某些含碳物质,例如玉米秸秆和柳枝稷、以及工业废料例如锯末,例如由于超细的粒度,可能不能经受粉碎或研磨操作,或者可能不适于如此使用。此类物质可形成合适大小的团粒或压块用于粉碎或直接用于,例如流化床反应器。通常,可通过压实一种或多种含碳物质制备团粒;参见例如之前引用的 US2009/0218424A1。在其它实施例中,生物质物质和煤可形成压块,如 US4249471、US4152119 和 US4225457 所述。在下面的讨论中,此类团粒或压块可与前面的含碳微粒互换使用。

[0216] 取决于含碳物质源的质量,可能需要其它的原料处理步骤。生物质可能包含高水分含量,例如绿色植物和草,在粉碎之前可能需要干燥。城市废物和污物也可能包含高水分含量,其可以例如通过使用轧光机或辊压机降低(例如 US4436028)。同样,非生物质例如高水分煤,在粉碎之前可能需要干燥。某些炼焦煤可能需要部分氧化以简化操作。缺乏离子交换位点的非生物质原料,例如无烟煤或石油焦炭,可预处理以产生额外的离子交换位点以促进催化剂装载和/或结合。可通过产生离子交换位点和/或增强原料孔隙度的本领域已知的任何方法完成所述预处理(参见例如之前引用的 US4468231 和 GB1599932)。氧化预处理可使用本领域已知的任何氧化剂完成。

[0217] 含碳微粒中含碳物质的比例和类型可根据技术考虑、处理经济性、可利用性、以及非生物质和生物质来源的接近度选择。含碳物质的可利用性和来源接近度可影响进料的价格,并因此影响催化气化方法的总体生产成本。例如,取决于处理条件,生物质和非生物质物质可以下列比例混合:以湿基或干基重量计,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。

[0218] 显著地,含碳物质来源,以及含碳微粒中各个成分的比例,例如生物质微粒和非生物质微粒,可用于控制含碳微粒的其它物质特性。非生物质物质例如煤和某些生物质物质例如稻壳通常包括大量的无机物质,包括钙、氧化铝和二氧化硅,其在催化气化器中形成无机氧化物(即灰分)。在高于约 500°C 到约 600°C 的温度下,钾和其它碱金属可与灰分中的氧化铝和二氧化硅反应形成不溶性的碱性铝硅酸盐。在此形式中,碱金属基本上不溶于水且无催化剂活性。为防止在加氢甲烷化反应器(200)中形成残渣,可例行撤出包含灰分、未反应含碳物质、以及多种其它化合物(例如水溶性和水不溶性的碱金属化合物)的固体净化副产物炭(52)。

[0219] 当制备含碳微粒时,取决于例如多种含碳物质的比例和 / 或多种含碳物质中的起始灰分,多种含碳物质的灰分含量可经选择为,例如约 20wt% 或更低、或者约 15wt% 或更低、或者约 10wt% 或更低、或者约 5wt% 或更低。在其它实施方案中,所得含碳微粒可包含灰分含量范围以含碳微粒重量计从约 5wt%、或从约 10wt% 到约 20wt%、或到约 15wt%。在其它实施方案中,含碳微粒的灰分含量可包含以灰分重量计低于约 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,含碳微粒可包含以处理原料重量计低于约 20wt% 的灰分含量,其中含碳微粒的灰分含量包含以灰分重量计低于约 20wt% 的氧化铝、或者低于约 15wt% 的氧化铝。

[0220] 含碳微粒中如此低的氧化铝数值使得在工艺的加氢甲烷化部分最终降低催化剂尤其是碱金属催化剂的损失。如上所述,氧化铝可与碱源反应以产生不溶性炭,其包含例如碱性铝酸盐或铝硅酸盐。此类不溶性炭可导致催化剂再生减少(即增加催化剂损失),并因此在总体过程中需要补充催化剂的额外成本。

[0221] 另外,所得含碳微粒可具有非常高的碳%,及由此而来的非常高的 btu/lb 值和每单位重量含碳微粒的甲烷产物。在某些实施方案中,所得含碳微粒可具有碳含量范围以非生物质和生物质的组合重量计从约 75wt%、或从约 80wt%、或从约 85wt%、或从约 90wt% 直至约 95wt%。

[0222] 在一个实施例中,非生物质和 / 或生物质被湿磨并筛分(例如达到从约 25 到约 2500 μm 的粒度分布),然后抽干其游离水(即脱水)至湿滤饼稠度。本领域技术人员已知用于湿磨、筛分、以及脱水的合适方法的示例;例如参见之前引用的 US2009/0048476A1。根据本公开的一个实施方案,通过湿磨形成的非生物质和 / 或生物质微粒的滤饼的水分含量范围可从约 40% 到约 60%、或从约 40% 到约 55%、或低于 50%。本领域技术人员应了解脱水湿磨含碳物质的水分含量取决于含碳物质的特定类型、粒度分布、以及使用的特定脱水设备。如本文所述,此类滤饼可热处理以产生一种或多种降低水分的含碳微粒。

[0223] 如上所述,所述一种或多种含碳微粒的每一种可具有独有的成分。例如,可使用两种含碳微粒,其中第一种含碳微粒包含一种或多种生物质物质,而第二种含碳微粒包含一种或多种非生物质物质。备选地,使用包含一种或多种含碳物质的单一含碳微粒。

[0224] 加氢甲烷化的催化剂装载(350)

[0225] 加氢甲烷化催化剂可能活性催化至少上述反应(I)、(II)和(III)。此类催化剂一般为相关领域技术人员熟知并可包括,例如碱金属、碱土金属和过渡金属,及其化合物和复合物。通常,加氢甲烷化催化剂为碱金属,例如很多之前引用的文献中所公开的。

[0226] 对于加氢甲烷化反应,通常进一步处理所述一种或多种含碳微粒以结合至少一

种通常包含至少一种碱金属来源的加氢甲烷化催化剂,以产生催化的第二种含碳原料(31+32)。

[0227] 提供用于催化剂装载的含碳微粒(32)可经处理以产生传递到加氢甲烷化反应器(200)的催化的含碳原料(31+32),或者分成一种或多种处理流,其中至少一种处理流与加氢甲烷化催化剂结合以产生至少一种催化剂处理的原料流。其余的处理流可以,例如经处理以结合第二种成分。此外,可第二次处理催化剂处理的原料流以结合第二种成分。第二种成分可为,例如第二种加氢甲烷化催化剂、助催化剂、或其它添加剂。

[0228] 在一个实施例中,主要加氢甲烷化催化剂可提供给单一的含碳微粒(例如钾和/或钠源),然后通过单独处理以提供一种或多种助催化剂和添加剂(例如钙源)给相同的单一含碳微粒以产生催化的第二种含碳原料(31+32)。例如参见之前引用的US2009/0217590A1和US2009/0217586A1。加氢甲烷化催化剂和第二种成分也可作为单独处理中的混合物提供给单一的含碳微粒以产生催化的第二种含碳原料(31+32)。

[0229] 当一种或多种含碳微粒提供用于催化剂装载,则至少一种含碳微粒结合加氢甲烷化催化剂以产生至少一种催化剂处理的原料流。此外,任何含碳微粒可如上详述分成一种或多种处理流用于结合第二种或更多成分。所得物流可以任何组成混合以产生催化的第二种含碳原料(31+32),只要至少一种催化剂处理的原料流用于产生催化的原料流。

[0230] 在一个实施方案中,至少一种含碳微粒结合加氢甲烷化催化剂,并任选结合第二种成分。在另一个实施方案中,每种含碳微粒结合加氢甲烷化催化剂,并任选结合第二种成分。

[0231] 本领域技术人员已知的任何方法可用于一种或多种加氢甲烷化催化剂与含碳微粒和/或处理流中的任意一种结合。此类方法包括但不限于,与固体催化剂来源混合以及将催化剂浸渍至处理的含碳物质。本领域技术人员已知的多种浸渍方法可用于整合加氢甲烷化催化剂。这些方法包括但不限于,等体积浸渍、蒸发浸渍、真空浸渍、全浸入浸渍、离子交换、以及这些方法的组合。

[0232] 在一个实施方案中,通过在装载罐中与催化剂溶液(例如水溶液)成浆混合,可将一种碱金属加氢甲烷化催化剂浸渍至一种或多种含碳微粒和/或处理流。当与催化剂和/或助催化剂溶液成浆混合时,所得浆液可经脱水以产生催化剂处理的原料流,并且通常为湿滤饼。催化剂溶液可从本方法中的任何催化剂来源制备,包括新鲜或补充的催化剂以及再循环的催化剂或催化剂溶液。脱水该浆液产生催化剂处理的原料流湿滤饼的方法包括过滤(重力或真空)、离心、以及液压(fluid press)。

[0233] 在另一个实施方案中,如之前引用的美国专利申请号12/648,469所公开,含碳微粒与催化剂水溶液结合以产生基本无滴液(non-draining)湿滤饼,然后在高温条件下混合并最终干燥至合适的水分水平。

[0234] 一种适合煤微粒和/或包含煤的处理流结合加氢甲烷化催化剂以提供催化剂处理的原料流的特定方法为通过离子交换,如之前引用的US2009/0048476A1和美国专利申请号12/648,471所述。通过离子交换机制的催化剂装载可基于特别为煤开发的吸附等温线最大化,如引用的文献所述。所述装载以湿滤饼提供催化剂处理的原料流。可控制保留在离子交换微粒湿滤饼上包括孔中的额外催化剂,以便可以可控方式获得总催化剂目标值。如上述引用的文献所公开,或者如相关领域技术人员基于起始煤的特性可容易地确定,可

通过控制溶液中催化剂成分的浓度、以及接触时间、温度和方法,控制装载的催化剂总量。

[0235] 在另一个实施例中,含碳微粒和 / 或处理流之一可使用加氢甲烷化催化剂处理,且第二处理流可使用第二种成分处理(参见之前引用的 US2007/0000177A1)。

[0236] 含碳微粒、处理流、和 / 或前面产生的催化剂处理的原料流可以任何组成混合以产生催化的第二种含碳原料,只要至少一种催化剂处理的原料流用于产生催化的第二种含碳原料(31+32)。最终,催化的含碳原料(31+32)传递到加氢甲烷化反应器(200)。

[0237] 通常,每个催化剂装载单元包含至少一个装载罐以使一种或多种含碳微粒和 / 或处理流接触包含至少一种加氢甲烷化催化剂的溶液,以产生一种或多种催化剂处理的原料流。备选地,催化成分可以固体微粒混合进一种或多种含碳微粒和 / 或处理流以产生一种或多种催化剂处理的原料流。

[0238] 通常,当加氢甲烷化催化剂为碱金属时,其在催化的第二种含碳原料中的含量足以提供微粒组合中碱金属原子与碳原子的比例范围从约 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。

[0239] 对于某些原料,也可在催化的第二种含碳原料中提供碱金属成分,以使碱金属含量以质量计达到比催化的第二种含碳原料中含碳物质的合并灰分含量高约 3 到约 10 倍。

[0240] 合适的碱金属为锂、钠、钾、铷、铯、及其混合物。特别有用的是钾源。合适的碱金属化合物包括碱金属碳酸盐、碳酸氢盐、甲酸盐、草酸盐、氨基化合物、氢氧化物、乙酸盐、或类似化合物。例如,催化剂可包含下列各项的一种或多种:碳酸钠、碳酸钾、碳酸铷、碳酸锂、碳酸铯、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铷或氢氧化铯,尤其是碳酸钾和 / 或氢氧化钾。

[0241] 可使用可选的助催化剂或其它催化剂添加剂,例如之前引用的文献中所公开的那些。

[0242] 结合以产生催化的第二种含碳原料的一种或多种催化剂处理的原料流通常包含大于约 50%、大于约 70%、或大于约 85%、或大于约 90% 的与催化的含碳原料(31+32)结合的装载催化剂总量。根据本领域技术人员已知的方法可确定与多种催化剂处理的原料流结合的总装载催化剂百分比。

[0243] 如上所述,单独的含碳微粒、催化剂处理的原料流、以及处理流可适当混合以控制,例如总催化剂装载或催化的含碳原料(31+32)的其它性质。结合的多种物流的合适比例取决于包含每种物流的含碳物质的性质,以及催化的含碳原料(31+32)的所需特性。例如,如上所述,一种生物质微粒流和一种催化的非生物质微粒流结合的比例可产生具有预测定的灰分含量的催化的含碳原料(31+32)。

[0244] 任何前面的催化剂处理的原料流、处理流、以及处理的原料流,作为一种或多种干燥微粒和 / 或一种或多种湿滤饼,可以本领域技术人员已知的任何方法结合,包括但不限于,捏合、以及立式或卧式搅拌器,例如单或双螺旋式、带式、或鼓式搅拌器。所得催化的含碳原料(31+32)可贮存以备后用或者转移至一种或多种进料操作用于引入加氢甲烷化反应器。催化的含碳原料可根据本领域技术人员已知的任何方法输送至贮存或进料操作,例如螺旋输送机或气动输送。

[0245] 此外,可从催化的含碳原料(31+32)中去除多余的水分。例如,催化的含碳原料(31+32)可使用流化床浆液干燥器干燥(即使用过热蒸汽处理以蒸发该液体),或者该溶液在真空下或在惰性气体流下热蒸发或去除,产生的催化的含碳原料具有残余水分含量,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。

[0246] 催化剂再生(300)

[0247] 催化的含碳原料(31+32)在所述条件下反应通常从加氢甲烷化反应器(200)提供富甲烷粗制产物流(50)和固体炭副产物(52)。固体炭副产物(52)通常包含大量未反应碳、无机灰分和夹带的催化剂。可通过炭出口从加氢甲烷化反应器(200)去除固体炭副产物(52)用于取样、净化、和 / 或催化剂再生。

[0248] 术语“夹带的催化剂”用于本文时意为包含加氢甲烷化催化剂催化活性部分的化学化合物,例如碱金属成分。例如,“夹带的催化剂”可包括,但不限于,可溶性碱金属化合物(例如碱金属碳酸盐、碱金属氢氧化物、以及碱金属氧化物)和 / 或不溶性碱金属化合物(例如碱金属铝硅酸盐)。与从催化气化器中提取的炭结合的催化剂成分的特性及其再生方法详述于之前引用的 US2007/0277437A1、US2009/0165383A1、US2009/0165382A1、US2009/0169449A1 和 US2009/0169448A1。

[0249] 虽然本领域技术人员已知其它方法,但可通过闭锁料斗系统的炭出口从加氢甲烷化反应器(200)中定期撤出固体炭副产物(52)。本领域技术人员熟知去除固体炭产物的方法。例如可使用 EP-A-0102828 教导的一种此类方法。

[0250] 来自加氢甲烷化反应器(200)的炭副产物(52)可传递到催化剂再生单元(300),如下所述。所述炭副产物(52)也可分成多种物流,其中一种可传递到催化剂再生单元(300),而另一种物流(54)可用作,例如甲烷化催化剂(如上所述)并不做处理而用于催化剂再生。

[0251] 在某些实施方案中,当加氢甲烷化催化剂为碱金属时,可回收固体炭副产物(52)中的碱金属以产生催化剂再循环流(56),且任何未再生的催化剂可由催化剂补充流(58)补偿。原料中氧化铝和二氧化硅越多,获得高碱金属回收率的成本越高。

[0252] 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(52)可使用再循环气体和水猝灭以提取一部分夹带的催化剂。再生的催化剂(56)可转到催化剂装载单元(350)用于碱金属催化剂的重新利用。贫化炭(59)可以,例如转到任何一个或多个原料制备操作(90)用于在催化的原料制备中重新利用,燃烧以驱动一个或多个蒸汽发生器(例如之前引用的 US2009/0165376A1 和 US2009/0217585A1 中所公开的),或者例如作为吸收剂原样用于多种应用(例如之前引用的 US2009/0217582A1 中所公开的)。

[0253] 其它特别有用的再生和再循环方法描述于 US4459138,以及之前引用的 US2007/0277437A1、US2009/0165383A1、US2009/0165382A1、US2009/0169449A1 和 US2009/0169448A1。更多方法详情可参考所述文献。

[0254] 催化剂再循环可用于一个或一组催化剂装载步骤。例如,所有再循环的催化剂可供应到一个催化剂装载步骤,而另一个步骤仅使用补充催化剂。再循环与补充催化剂的水平也可在催化剂装载步骤中单独控制。

[0255] 多列方法

[0256] 在本发明的方法中,每个步骤可在一个或多个处理单元中进行。例如,来自一个或多个催化剂装载和 / 或原料制备单元操作的含碳原料可供应到一个或多个加氢甲烷化反应器。类似地,取决于特定的系统配置,由一个或多个加氢甲烷化反应器产生的富甲烷

粗制产物流可在热交换器、耐硫催化甲烷转化器、酸性气体去除单元、辅助甲烷转化器、和/或甲烷去除单元中分别或组合处理或纯化,如描述于例如之前引用的 US2009/0324458A1、US2009/0324459A1、US2009/0324460A1、US2009/0324461A1 和 US2009/0324462A1。

[0257] 在某些实施方案中,所述方法使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)。在此类实施方案中,所述方法可包含在加氢甲烷化反应器之前的复合处理单元(即少于加氢甲烷化反应器的总数)以最终向多个加氢甲烷化反应提供催化的含碳原料,和/或在加氢甲烷化反应器之后的复合处理单元(即少于加氢甲烷化反应器的总数)以处理由多个加氢甲烷化反应器产生的多个富甲烷粗制产物流。

[0258] 例如,所述方法可使用(i)分散的催化剂装载单元以向加氢甲烷化反应器提供催化的含碳原料;(ii)分散的含碳物质处理单元以向催化剂装载单元提供含碳微粒;(iii)复合热交换器以接收来自加氢甲烷化反应器的多个富甲烷粗制产物流;(iv)复合耐硫甲烷转化器以接收来自热交换器的多个冷却的富甲烷粗制产物流;(v)复合酸性气体去除单元以接收来自热交换器的多个冷却的富甲烷粗制产物流或如果存在,来自耐硫甲烷转化器的富甲烷气体流;或者(vi)复合催化甲烷转化器或辅助甲烷转化器以接收来自酸性气体去除单元的多个脱硫气体流。

[0259] 当该系统包含复合处理单元时,可选择每个复合处理单元具有接收大于供应到复合处理单元的总气体流的 $1/n$ 部分的容量,其中 n 为复合处理单元的数量。例如,在使用 4 个加氢甲烷化反应器和用于接收来自加氢甲烷化反应器的 4 个富甲烷粗制产物流的 2 个热交换器的方法中,可选择热交换器具有接收 4 个气体流的大于总气体体积的 $1/2$ (例如 $1/2$ 到 $3/4$) 的容量,并与两个或更多个加氢甲烷化反应器连接以允许一个或多个热交换器的例行维护而不需关闭整个处理系统。

[0260] 类似地,当系统包含分散的处理单元时,可选择每个分散的处理单元具有接收大于供应到复合处理单元的总进料流的 $1/m$ 部分的容量,其中 m 为分散的处理单元的数量。例如,在使用 2 个催化剂装载单元和用于向催化剂装载单元提供含碳微粒的单个含碳物质处理单元的方法中,可选择各自与含碳物质处理单元连接的催化剂装载单元具有接收来自单个含碳物质处理单元的含碳微粒的总体积的 $1/2$ 至全部的容积,以允许催化剂装载单元之一的例行维护而不需关闭整个处理系统。

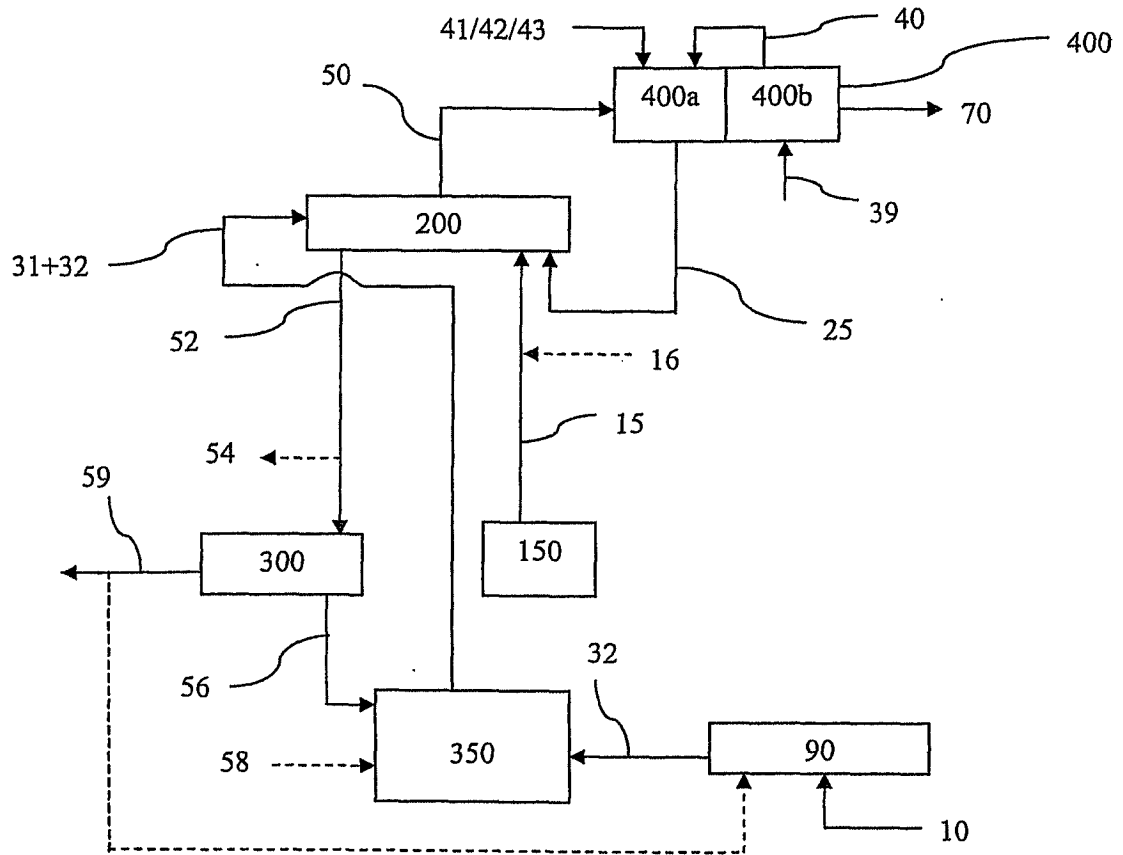


图 1

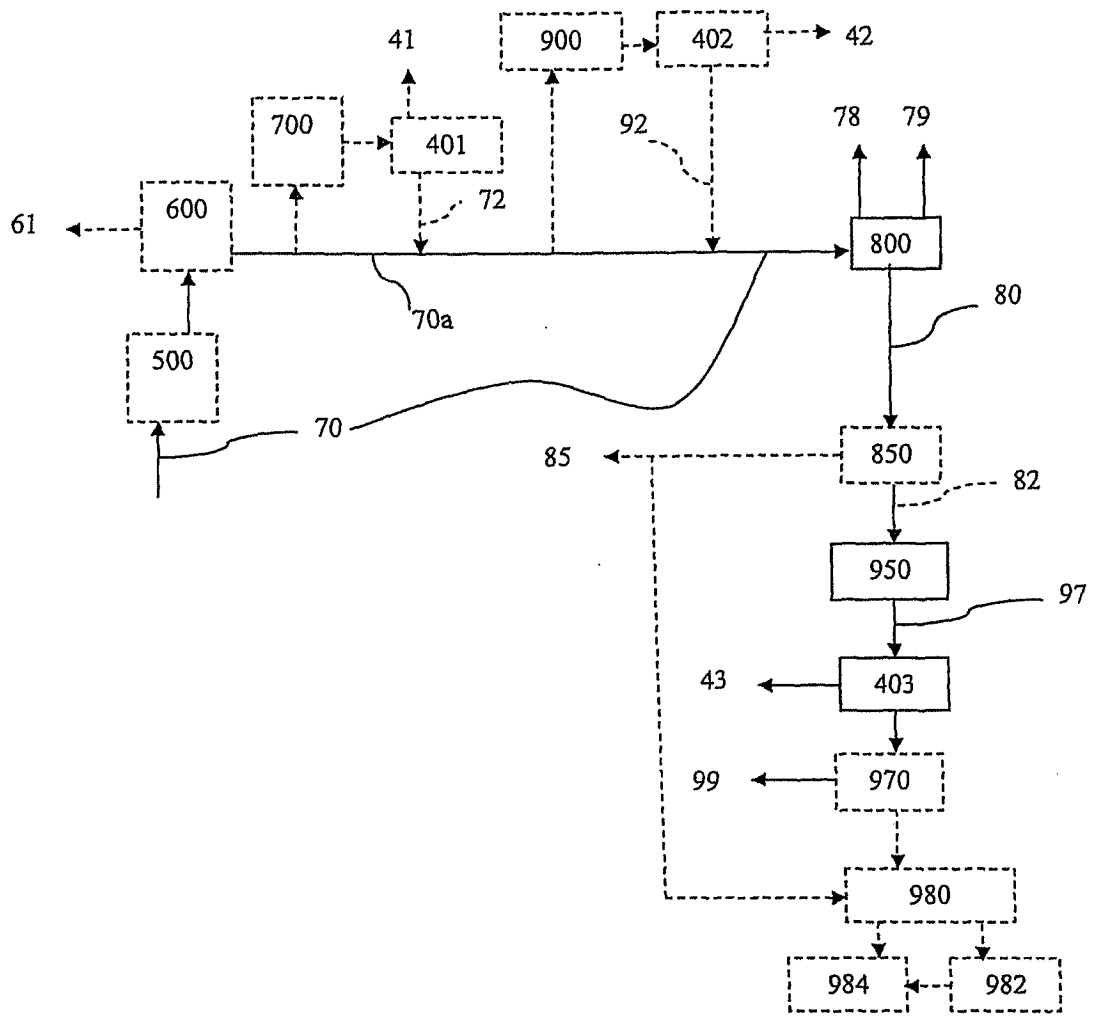


图 2