

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96126102

※申請日期：96.7.18

※IPC 分類：

C10B 3/34 (2006.01)

C10J 3/2 (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

甲烷蒸汽重組器之合成氣體組成控制

CONTROLLING THE SYNTHESIS GAS COMPOSITION OF A STEAM METHANE REFORMER

## 二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

加州大學董事會

THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

代表人：(中文/英文)(簽章) 憲 約翰 / SHIH, JOHN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國·加州 94607-5200·奧克蘭市·12樓·法蘭克林街 1111 號

1111 Franklin Street, 12th Floor, Oakland, California 94607-5200,

U. S. A.

國 籍：(中文/英文) 美國/U. S. A.

## 三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 挪貝克 喬塞夫 M / NORBECK, JOSEPH M.

2. 朴詹承 / PARK, CHAN SEUNG

3. 羅則 阿瑞 西克 / RAJU, ARUN SK

國 籍：(中文/英文) 1. 美國/U. S. A.      2. 大韓民國/REPUBLIC OF KOREA

3. 印度/INDIA

## 四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國 2006年7月18日 11/489,298 （主張優先權）

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

相關申請案之交互參考

此申請案係申請於 2006 年 7 月 18 日之專利申請序號第 11/498,298 號之部分連續案且此申請案主張該專利申請案之優先權。

### 【發明所屬之技術領域】

本發明的技術領域係合成氣體之產生。

### 【先前技術】

許多關注的課題，包含環境、健康、安全議題以及以石油為主之燃料在未來將不可避免的供不應求，產生辨識化學能量的新來源以及將其轉化成替代性運輸燃料類之方法的需求。全球內燃引擎燃料車輛的數目繼續增加，特別是在中度開發中國家。美國境外主要使用柴油燃料之全球車輛總數成長快於美國境內。當引進更多省燃料的車輛 (Fuel-efficient vehicle) 以減少燃料耗用量與整體排放量時，這個情形可能會改變，該車輛利用複合及/或柴油引擎技術。因為用於產生以石油為主之燃料類的資源正逐漸耗竭，對石油的依賴性將成為主要問題，除非發展非石油的替代性燃料類，特別是清潔燃用合成柴油燃料類。此外，以石油為主之燃料類於傳統引擎中的正常燃燒可能造成嚴重的環境污染，除非使用嚴格的廢氣排放控制方法。清潔燃用合成柴油可幫助減少柴油引擎的排放。

清潔燃用運輸燃料類之產生需要改造現有以石油為主之燃料類或發現用於產生能量之新方法或從未使用之材料

合成燃料。有許多衍自再生有機材料或碳質廢料的來源可以被使用。利用碳質廢棄物產生合成燃料類為經濟上可行的方法，因為饋入的原物料已被認定低價值且被當作廢物丟棄，且處理時常造成污染。另外，可使用煤為原物料以將低級骯髒固體燃料升級至價值提升的便利清潔液體燃料，諸如，高品質、環保合成柴油或其他碳氫化合物燃料類。

液體運輸燃料類相對於氣體燃料類具有固有的優點，在相同壓力與溫度時具有高於氣體燃料類的能量密度。液體燃料類可於大氣壓力或低壓下儲存，然而為了達成液體燃料能量密度，氣體燃料必須於高壓下儲存於車輛的槽中，而這可能在滲漏與忽然破裂的情況下造成安全問題。液體燃料類之配給因為使用簡單的泵與管線，而相較於氣體燃料類更為簡單。現有運輸部門供給液體燃料的基礎環境整備 (Infrastructure) 確保可輕易整合入任何生產清潔燃用液體運輸燃料類的現有市場。

清潔燃用液體運輸燃料類的易獲得性為國家重點。清潔地且有效率地從碳質來源產生合成氣體(氫與一氧化碳的混合物，亦稱為“Syngas”)將使運輸部門與社會健康受益，該碳質來源可進行費歇爾-托羅普希型處理 (Fischer-Tropsch type process) 以產生清潔且有價值的合成汽油與柴油燃料類。費歇爾-托羅普希型處理或反應器為任何使用合成氣體以產生液體燃料之處理或反應器，費歇爾-托羅普希型處理或反應器於本文中定義為分別包括費歇爾

-托羅普希型處理或反應器。同樣地，費歇爾-托羅普希型液體燃料為此處理或反應器所產生的燃料。費歇爾-托羅普希型處理允許為了減少 $\text{NO}_x$ 之目前先進的引擎廢氣後處理方法的應用、存在於柴油引擎廢氣中的有毒顆粒之移除以及正常燃燒產物污染物之減少，該污染物之減少目前藉由觸媒達成，該觸媒受任何存在的硫(如在普通衍自石油之柴油的情況中)快速污染而減少觸媒的效率。通常，由合成氣體產生之費歇爾-托羅普希型液體燃料無硫、無芳香族物質，且在合成柴油燃料的情況中其具有超高十六烷值。

生質材料為最常處理用以產生再生燃料類之碳質廢棄原物料。廢棄塑膠、橡膠、肥料、農作物殘留物、森林、樹以及割草與來自廢水(污水)處理之有機污泥類(Biosolid)亦為用於轉換處理之候選原物料。生質原物料可經轉換以產生電、熱、有價值的化學品類或燃料類。加州為美國最常使用與發展許多生質利用技術的一州。每年在加州有超過4千5百萬公噸的地方固體廢棄物被丟棄以藉由廢棄物管理設備進行處理。大約一半的此廢棄物最終在掩埋場。例如，僅在加州區域的Riverside County，估計每天處理約4000公噸的廢棄木材。根據其他估計，在Riverside County收集區，每天有超過100,000公噸的生質傾倒入掩埋場。此地方廢棄物包括約30%之廢紙或紙板、40%之有機(蔬菜與食物)廢棄物以及30%之木材、紙、塑膠以及金屬廢棄物之組合。此廢料之碳質成分具有化學能量，其若可經轉換成清潔燃用之燃料，則可用以減少對其他能量來源的需

求。這些碳質材料的廢棄物來源不是唯一可獲得的來源。在許多現有碳質廢料，例如，紙，可分類、再利用以及回收的同時，對於其他材料，若廢棄物製造者將廢棄物直接送至轉換設備則無需付清理費。通常，廢棄物管理機構徵收目前每公噸為\$30 至\$35 之清理費以抵銷處理費用。結果，不僅可藉由運輸廢棄物至廢棄物-至-合成燃料(Waste-to-synthetic fuels)之加工廠而減少處理費用，同時其他的廢棄物可因為較低的處理費用而可利用。

木材於木材火爐中燃燒為使用生質產生熱能之簡例。不幸地，以生質廢棄物之開放性燃燒獲得能量與熱並不是清潔與有效率的利用熱值之方法。如今，許多利用碳質廢棄物之新方法正被發現。例如，一種為產生合成液體運輸燃料類之方法，而另一種為產生用以轉換成電之高能氣體的方法。

使用來自再生生質來源之燃料類可實際上減少溫室氣體類(諸如，二氧化碳)之淨累積，同時提供用於傳輸之清潔、有效率的能量。從生質來源共產生(Co-produce)合成液體燃料類的主要益處之一為其可在減少溫室氣體效應促進全球暖化的同時，提供可儲存的運輸燃料。將來，這些共產生製程可提供清潔燃用燃料類給可永續的再生燃料經濟。

存在有一些製程以轉換生質與其他碳質材料成清潔燃用運輸燃料類，但它們往往太貴以致於無法在市場上與以石油為主之燃料類競爭，或者它們在對清潔空氣法規的法

律無豁免的情形下產生揮發性燃料類，諸如，具有太高蒸汽壓力值以致於無法使用於高度污染區(諸如，南加州空氣域)之甲醇與乙醇。後者的一例為 Hynol Methanol Process，其使用氫-氣化作用(hydro-gasification)與蒸汽重組反應器以使用固體碳質材料與天然氣體之混合原物料(Co-feed)合成甲醇，並且其於實驗室規模驗證中證明碳轉換效率為>85%。

合成氣體可透過一個或兩個主要的化學處理、蒸汽重組以及部分氧化而產生。當饋料係由輕碳氫化合物類(諸如，天然氣)所組成以及當氫為主要產物時，使用蒸汽重組。部分氧化與較重的饋料一起使用，或者當希望得到較高的一氧化碳產率時利用。表 1 概述操作多種商業處理法以產生合成氣體[1]。

表 1

<u>化學處理</u>	<u>原物料</u>	<u>合成氣體比率</u> ( $H_2/CO$ , 莫耳)
蒸汽重組	天然氣、蒸氣	4.76
蒸汽重組	甲烷、蒸氣	3
蒸汽重組	石腦油、蒸氣	2
蒸汽重組	天然氣、 $CO_2$ 、蒸氣	2
部分氧化	煤、蒸氣、 $O_2$	0.68
部分氧化	煤、蒸氣、 $O_2$	0.46
部分氧化	煤、蒸氣、 $O_2$	2.07

合成氣體中氫對一氧化碳的比率稱為合成氣體比率(syngas ratio)，而且該比率係強烈取決於所採用之處理與

原物料特性。

合成氣體係作為原物料使用於多種化學品類之製造與氣體-至-液體(Gas-to-liquid)過程中，其利用費歇爾-托羅普希型合成(Fischer-Tropsch type synthesis; FTS)產生液體燃料類。另外，合成氣體可用於所謂整合氣化作用結合循環(Integrated gasification combined cycle)中，於該循環中該合成氣體與空氣直接燃燒以產生操作用於發電之蒸汽渦輪機所需的熱。取決於所希望的用途，需要調整合成氣體的 $H_2/CO$ 比率。表 2 概述不同處理法所需之最佳合成氣體比率[2]。

表 2

<u>希望的產物</u>	<u>化學處理法</u>	<u>所需合成氣體比率</u> <u>(<math>H_2/CO</math>, 莫耳)</u>
合成燃料類	FTS-Co 觸媒	2.05 至 2.15
合成燃料類	FTS-Fe 觸媒	1.65
甲醇		2
乙二醇		1.5
醋酸		1
苯-甲苯-二甲苯		1.5

通常，合成氣體比率可藉由使用變壓吸附處理(Pressure swing adsorption process)或氫膜系統而降低。另外，增加下流水-煤氣轉移反應器可增加合成氣體比率。

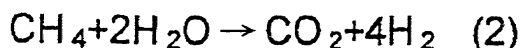
本實驗室中發展一種製程以產生合成氣體，其中將碳質材料顆粒於水之漿體與來自內部來源之氫在產生豐富發生爐煤氣(Producer gas)的條件下饋入氫-氣化作用反應器

中。其與蒸汽一起在產生合成氣體的條件下饋入蒸汽裂解重組器(Steam pyrolytic reformer)中。此製程係於 Norbeck et al. 美國專利申請序號第 10/503,435 號(公告為 US 2005/0256212)，標題為“Production Of Synthetic Transportation Fuels From Carbonaceous Material Using Self-Sustained Hydro-Gasification (使用自持氫-氣化作用從碳質材料產生合成運輸燃料類)”中詳述。於此製程更詳盡的版本中，使用蒸汽氫-氣化作用反應器(Steam hydro-gasification reactor; SHR)將碳質材料在氫與蒸汽兩者之存在下同時加熱以於單一步驟中進行蒸汽裂解與氫-氣化作用。此製程係於 Norbeck et al. 美國專利申請序號第 10/911,348 號(公告為 US 2005/0032920)，標題為“Steam Pyrolysis As A Process to Enhance The Hydro-Gasification of Carbonaceous Material (蒸汽裂解作為加強碳質材料之氫-氣化作用之處理)”中詳述。美國專利申請序號第 10/503,435 與第 10/911,348 號之揭露內容係以參考方式納入本文中。

藉由氣化作用產生合成氣體與從合成氣體產生液體燃料為完全不同的製程。本發明特別值得關注的一點為使用甲烷蒸汽重組器(Steam methane reformer; SMR)產生合成氣體，該甲烷蒸汽重組器為一種廣泛用以產生用於產生液體燃料類與其他化學品類之合成氣體的反應器。在 SMR 中發生的反應如下。



或



藉由使用蒸汽與甲烷為饋料而於 SMR 中產生一氧化碳與氫。於蒸汽產生器中將水進行加熱處理產生所需蒸汽。甲烷通常以壓縮之天然氣形式供應，或者藉由來自化學或煉油處理之輕分子量排氣流的手段供應。

### 【發明內容】

本發明提供一種改良、經濟的方法以控制從甲烷蒸汽重組器所獲得之合成氣體組成，該甲烷蒸汽重組器直接從蒸汽氫-氣化作用反應器獲得其原物料作為產物氣體 (product gas)。此方法容許藉由調整饋入供應 SMR 之 SHR 中之氫饋料與原物料的水含量而控制  $\text{H}_2/\text{CO}$  比率。

兩種方法中之其中一種係用以調整氫饋料。於一個實施例中，氫係藉由將一部分從合成氣體分離之氫轉移至漿水而獲得。於另一個較佳具體實施例中，氫係藉由將一部分合成氣體本身轉移至漿水，而不將氫從合成氣體分離而獲得。藉由控制回收與使用一部分合成氣體，可獲得相當快速發生之所希望的  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  比率的穩定狀態。

如上述，SHR 之富含蒸汽與甲烷之產物氣體係藉由將漿體進行氫-氣化作用之手段而產生，該漿體為碳質材料與水之混合物。此產物氣體 (富含甲烷氣體與蒸汽之混合物，其中該蒸汽係由於將原物料中的水過度加熱而產生) 係作為用於 SMR 之理想饋料流。將雜質 (諸如，灰分與炭的細

顆粒、硫化氫以及其他無機成分)從 SHR 產物流移除。

製程每一個階段的產物流之質量百分比係利用模型程式計算，諸如，ASPEN PLUS™ 平衡程序可使氫對一氧化碳之合成氣體比率與碳質材料之碳含量之轉換比率相關。根據本發明，敏感度分析可藉由改變固體對水之比率與氫對碳之比率的參數而進行，使吾人得以決定漿體原物料饋入 SHR 的最佳組成，以獲得 SMR 之希望的合成氣體比率輸出。因此，氫對漿水之比率係藉由分析(a)碳質材料之固體含量對漿水之比率以及(b)氫對碳質材料之碳含量之比率對合成氣體比率的影響而決定。這使吾人得以調整進入供應 SMR 之 SHR 之氫饋料與原物料之水含量，以提供 SMR 之合成氣體輸出之氫對一氧化碳之希望的比率。

更特別地，係提供一種用於轉換碳質材料成合成氣體的製程，包括在預定比率之氫與水(以蒸汽形式)之存在下，在足以生成富含甲烷與一氧化碳之氣體產物流的溫度與壓力中同時於 SHR 中將碳質材料加熱，該富含甲烷與一氧化碳之氣體產物可稱為發生爐煤氣。於處理溫度與壓力中，將雜質實質上從發生爐煤氣流移除，並且將產生的發生爐煤氣在所產生包括氫與一氧化碳之合成氣體具有藉由 SHR 中氫與水之比率而決定的氫/一氧化碳比率的條件下，於 SMR 中處以甲烷蒸汽重組。雖然氫可藉由將一部分從合成氣體分離之氫轉移至漿水而獲得，較佳為藉由轉移一部分合成氣體本身至漿水而獲得氫，而不將氫從合成氣體分離。

### 【實施方式】

本發明可以藉由調整饋入供應 SMR 之 SHR 之氫饋料與原物料之水含量，而控制 SMR 之  $H_2/CO$  比率輸出。SHR 之富含蒸汽與甲烷之產物氣體係藉由將漿體進行氫-氯化作用之手段而產生，該漿體為碳質材料與水之混合物。此產物氣體係作為 SMR 之理想饋料流，該產物氣體為富含甲烷氣體與蒸汽之混合物，其中蒸汽係由於將原物料中的水過度加熱而存在。

製程每一個階段之產物流的質量百分率係利用模型程式，諸如，ASPEN PLUS<sup>TM</sup> 平衡程序，進行計算。敏感性分析可藉由改變固體對水之比率與氫對碳之比率的參數而進行，使吾人得以決定饋入 SHR 之漿體原物料的最佳組成以獲得 SMR 之希望的合成氣體比率輸出。因此，可藉由調整饋入供應 SMR 之 SHR 之氫饋料與原物料的水含量，而決定 SMR 的合成氣體比率輸出。

將雜質(諸如，灰分與炭的細顆粒、硫化氫以及其他無機成分)從 SHR 產物流移除。必須將這些雜質移除以避免污染用於 SMR 之觸媒。習知地，藉由克勞斯處理(Claus process)之手段的顆粒填充物、溶劑洗滌液(胺、Selexol<sup>TM</sup>、Rectisol<sup>TM</sup>)以及氫-脫硫作用之組合係用於此目的。於克勞斯處理中， $H_2S$  在反應爐中以高溫(1000 至 1400°C)與空氣進行部分氧化。硫形成，但剩下一些  $H_2S$  未反應，而且產生一些  $SO_2$ ，因而需要使剩餘之  $H_2S$  在觸媒之存在下於較低溫(約 200 至 350°C)中與  $SO_2$  反應以製造更多硫。為了維

持 SMR 饋料流在高溫中，則提供氣體淨化單元在處理壓力與高於蒸汽冷凝點之溫度中操作。該單元係位在 SHR 與 SMR 之間。

更特別地，係提供一種用以將碳質材料轉換成具有希望的  $H_2/CO$  比率之合成氣體的製程，包括在預定比率之氫與水(以蒸汽形式)之存在下，在足以生成富含甲烷與一氧化碳氣體產物流的溫度與壓力中，同時於 SHR 中將碳質材料加熱，該富含甲烷與一氧化碳之氣體產物可稱為發生爐煤氣，該氫與水之比率係藉由模型程式(諸如，ASPEN PLUS<sup>TM</sup> 平衡程序)決定。根據本發明，敏感度分析可藉由改變固體對水之比率與氫對碳之比率之參數而進行，使吾人得以決定饋入 SHR 之原物料的最佳組成以獲得 SMR 之希望的合成氣體比率輸出。將雜質於處理溫度與壓力中實質上從發生爐煤氣流移除，而且產生之發生爐煤氣係於 SMR 中在所產生之包括氫與一氧化碳之合成氣體具有藉由 SHR 中之氫與水之比率而決定之氫/一氧化碳比率的條件下處以甲烷蒸汽重組。

於特定處理中，為了轉換地方廢棄物、生質、木材、煤或天然或合成聚合物成合成氣體，係於氫與蒸汽兩者之存在下於約  $700^{\circ}C$  至約  $900^{\circ}C$  之溫度與約 132 psi 至 560 psi 之壓力中，將碳質材料同時加熱，藉以生成富含甲烷與一氧化碳之發生爐煤氣流。將雜質於處理溫度與壓力中實質上從發生爐煤氣流除去，接著將產生之發生爐煤氣於生成希望的氫與一氧化碳的合成氣體比率的條件下處以甲烷蒸

汽重組。例如，具有以鈷為主之觸媒之費歇爾-托羅普希型反應器的所需  $H_2$  :  $CO$  莫耳比率為 2.1 : 1。藉由適當調整  $H_2/H_2O$  比率，如下述，可達成  $H_2/CO$  莫耳比率範圍為約 3 至 1 以提供過量的氫，其可饋入 SHR 中成為自持製程 (Self-sustainable process)，亦即，無須任何外來氫饋料。藉由甲烷蒸汽重組產生之合成氣體可在產生液體燃料的條件下饋入費歇爾-托羅普希型反應器中。來自費歇爾-托羅普希型反應器之放熱 (Exothermic heat) 可轉移至氫-氣化作用反應及/或甲烷蒸汽重組反應。

於一個實施例中，氫係藉由將一部分從合成氣體分離至漿水之氫轉移而獲得。於另一個較佳實施例中，氫係藉由將一部分合成氣體本身轉移至漿水，而不將氫從合成氣體分離而獲得。藉由控制回收與使用一部分合成氣體，可獲得相當快速發生之所希望的  $H_2/H_2O$  比率的穩定狀態。

為了更完整地了解本發明，將於以下配合著所附圖式來加以說明。

### 實施例 1

第 1 圖係根據本發明第一實施例之 SHR 至 SMR 製程之流程圖，其中 SMR 之希望的  $H_2/CO$  比率輸出係藉由從 SMR 輸出物分離氫、轉移氫至 HGR 以及調整饋入供應 SMR 之 SHR 之氫饋料與原物料之水含量而獲得。內部產生之氫饋料 10 係與碳質原物料 14 與水 16 一起饋入 SHR 12 中，碳質原物料 14 與水 16 於 400psi 在 SHR 12 中加熱至 750°C。產生之發生爐煤氣係在約 350°C 與約 400 psi 中

導入氣體淨化過濾器 18，例如，燭狀過濾器組件(candle filter assembly)。從該處，在除去硫與灰分之後，將流出物導入 SMR 20，在 SMR 20 產生合成氣體，將該合成氣體饋入費歇爾-托羅普希型反應器 22，自該反應器 22 獲得純水 24 與柴油燃料及/或蠟 26。SMR 20 之輸出物係通過氫分離器 27，其中其一部分氫從 SMR 20 分離且轉移，並且在 28 處回饋入 HGR 12。來自費歇爾-托羅普希型反應器 22 之熱 30 係用以於 SMR 補充熱。

在高於水之起泡溫度(bubbling temperature)操作該單元讓水以蒸汽的形式存在於來自 SHR 之氣態產物流中，使製程能保留流出物流中大部分的顯熱(sensible heat)。以下實施例將說明本發明。

質量平衡製程之流程圖係顯示於第 2 圖中。製程每一個階段的產物流的質量百分率係提供於圖式中。ASPEN PLUS™ 平衡程序模型係用以計算這些數值。ASPEN PLUS™ 為商業電腦模型程式，可允許藉由規定化學成分與操作條件而產生製程模型。此程式利用所有的規範且模擬模型，執行解決系統結果所需之所有必要的計算，因此預測其行為模式。當計算完成時，ASPEN PLUS™ 會以流對流(Stream by stream)與單元對單元的方式列出結果，並且可以決定之縱座標與橫座標圖表方式呈現數據。

如第 2 圖所示，具有氫與 41%之煤漿之 SHR 原物料造成在 SMR 中具有氫對一氧化碳之莫耳比率為 3.4:1 之合成氣體產生。用於 SHR 之必要氫饋料可通過外部手段或將

SMR 中產生之一部分氫內部反饋而供應。於特別實施例中，則使用具有 41% 之煤、52% 之水以及 7% 之氫之漿體，該漿體係依照 Norbeck et al. 美國申請序號 10/911,348 之步驟而獲得。這造成從 SHR 至清理過濾器之輸出物為含有 32 wt%  $\text{CH}_4$ 、2 wt%  $\text{H}_2$ 、2 wt%  $\text{CO}$ 、3 wt%  $\text{CO}_2$ 、51 wt%  $\text{H}_2\text{O}$ 、4 wt% 之灰分、5 wt% 之炭以及 1 wt% 之其他雜質之氣體混合物。

SHR-清理單元之輸出物為富含甲烷之發生爐煤氣，其含有 36 wt%  $\text{CH}_4$ 、2 wt%  $\text{H}_2$ 、2 wt%  $\text{CO}$ 、3 wt%  $\text{CO}_2$  以及 57 wt%  $\text{H}_2\text{O}$  且具有蒸汽對甲烷之莫耳比率為 1:4。SHR 之輸出物係饋入 SMR，其於 800°C 與 28 大氣壓力中操作以產生具有  $\text{H}_2$  對  $\text{CO}$  之莫耳比率為 3.4 且含有 4 wt%  $\text{CH}_4$ 、14 wt%  $\text{H}_2$ 、58 wt%  $\text{CO}$ 、3 wt%  $\text{CO}_2$  以及 21 wt%  $\text{H}_2\text{O}$  之合成氣體。

### 實施例 2

此實施例，如第 3 至第 6 圖所示，係說明第二較佳實施例，其中將 SMR 之輸出物本身之一部分回收。第 3 圖係 SHR 至 SMR 製程之流程圖，其中 SMR 之希望的  $\text{H}_2/\text{CO}$  比率輸出係無須藉由從 SMR 輸出物分離氫而獲得，而是藉由轉移 SMR 輸出物本身之一部分至 HGR，並且調整饋入供應 SMR 之 SHR 之氫饋料與原物料之水含量而獲得。這製程與實施例 1 所述之製程相同，但是那些改變反映一部分 SMR 係直接作為 SHR 之饋料使用。因此，雖然一些氫係用以起始製程(如第 4 圖所示)，如下述，然而內部產

生之氫饋料為 SMR 輸出物的成分(如第 3 圖中的 10a 所示)。如實施例 1, SMR 部分 10 係與碳質原物料 14 以及水 16 一起饋入 SHR 12 中, 並且於 400psi 在 SHR 12 中加熱至 750°C。產生之發生爐煤氣係導入氣體淨化過濾器 18, 並且在除去硫與灰分之後, 從該處將流出物導入 SMR 20, 在 SMR 20 產生合成氣體並且將合成氣體饋入費歇爾-托羅普希型反應器 22, 自反應器 22 獲得純水 24 以及柴油及/或蠟 26。

對照實施例 1, SMR 20 輸出物不通過氫分離器, 但一部分(在 28a 處所示)係直接從 SMR 20 轉移以反饋至 HGR 12。如同在實施例 1 中, 來自費歇爾-托羅普希型反應器 22 之熱 30 係用以於 SMR 補充熱。

第 4 圖顯示最初流程的質量平衡製程之流程圖。如同在實施例 1 中, 製程每一個階段的產物流之質量百分率係提供於圖式中, 該等質量百分率係藉由 ASPEN PLUS™ 平衡程序模型所獲得。

如第 4 圖所示, 含有 4% 之氫、32% 之煤以及 64% 之水之最初 SHR 漿體原物料於 SMR 中造成具有氫對一氧化碳之莫耳比率為 3.8:1 之合成氣體產生。這造成從 SHR 至淨化過濾器之輸出物為含有 16 wt% CH<sub>4</sub>、3 wt% H<sub>2</sub>、5 wt% CO、23 wt% CO<sub>2</sub> 以及 48 wt% H<sub>2</sub>O、2 wt% 之灰分、2 wt% 之炭以及 0 wt% 之其他雜質。

SHR-淨化單元之輸出物為含有 17 wt% CH<sub>4</sub>、3 wt% H<sub>2</sub>、5 wt% CO、24 wt% CO<sub>2</sub> 以及 51 wt% H<sub>2</sub>O 之氣體且具

有蒸汽對甲烷之莫耳比率為 2:7。SHR 之輸出物係饋入 SMR，其在 850°C 與 27.2 大氣壓力中操作以產生具有 H<sub>2</sub> 對 CO 之莫耳比率為 3.8 且含有 5 wt% CH<sub>4</sub>、8 wt% H<sub>2</sub>、28 wt% CO、21 wt% CO<sub>2</sub> 以及 39 wt% H<sub>2</sub>O 之合成氣體。

第 5 圖顯示在 12 個回收流程(達到最終穩定 H<sub>2</sub>/CO 輸出比率)之後的質量平衡流程圖。穩定狀態原物料含有 3% 之氫、21% 之煤、42% 之水、19% CO、13% CO<sub>2</sub> 以及 2% CH<sub>4</sub>，造成於 SMR 產生具有氫對一氧化碳之莫耳比率為 1.9:1 之合成氣體。這造成從 SHR 至淨化過濾器之輸出物為含有 16 wt% CH<sub>4</sub>、2 wt% H<sub>2</sub>、8 wt% CO、43 wt% CO<sub>2</sub>、29 wt% H<sub>2</sub>O、1 wt% 之灰分、2 wt% 之炭以及 0 wt% 之其他雜質之氣體混合物。

SHR-淨化單元之輸出物為含有 16 wt% CH<sub>4</sub>、2 wt% H<sub>2</sub>、9 wt% CO、44 wt% CO<sub>2</sub> 以及 30 wt% H<sub>2</sub>O 之氣體且具有蒸汽對甲烷之莫耳比率為 1.6。SHR 之輸出物係饋入 SMR，以產生具有 H<sub>2</sub> 對 CO 之莫耳比率為 1.9 且含有 5 wt% CH<sub>4</sub>、5 wt% H<sub>2</sub>、39 wt% CO、26 wt% CO<sub>2</sub> 以及 24 wt% H<sub>2</sub>O 之合成氣體。

第 6 圖顯示每一次流程中 H<sub>2</sub>/CO 與蒸汽/CH<sub>2</sub> 之莫耳比率直到達到穩定數值之後。此圖證明此較佳實施例之製程通過一部分 SMR 產物流之控制回收而以希望的 H<sub>2</sub>/CO 比率產生合成氣體的能力。

於這些實施例中，過濾器係於 300°C 與 28 大氣壓力中操作。任何能在處理溫度中操作之過濾氣皆可用於氣體淨

化站。此市售過濾器之一者為此技藝中習知的燭狀過濾器。參見，例如，美國專利第 5,474,586 號，其揭露之內容係以參考方式納入本文中。可用於本發明之市售氣體淨化單元為習知稱作燭狀過濾器者，其中一系列燭狀過濾器係載於濾筒中。燭狀過濾器係由不銹鋼金屬熔料做成，以從氣流中除去顆粒物質(灰分、無機鹽類以及未反應之炭)。漿體係由底部進料口饋入筒中並且將濾液由頂部出口取出。顆粒物質以塊狀物從另一個出口取出。存在於 SHR 產物氣體中之硫雜質(大部分呈硫化氫之形式)係藉由將產物氣體通過氣體淨化單元中之金屬氧化物吸附劑之填充床，接著將顆粒物質從塊狀物出口取出而移除。

活性吸附劑包括，但不限於，以 Zn 為主之氧化物，諸如，由 Süd-Chemie, Louisville, Kentucky 所販售之氧化鋅。多孔性金屬過濾器元件可以適當形式與尺寸從位於 Marietta, Georgia 的 Bekaert 獲得，諸如，Bekpor® Porous Media，其係由以不銹鋼所燒結而成具有孔洞尺寸為 1 之纖維基體所做成。這些吸附劑與過濾器元件讓壓力降低與氣體-固體質量轉移的限制之影響減到最小。過去曾在 28 大氣壓力之壓力中，使用範圍為 300°C 至 500°C 的溫度與高達 2000/hr 的空間速度將 SHR 產物氣體進行脫硫作用。氣體的硫化氫含量係藉由吸附劑之硫化作用之手段而減少至足以避免 SMR 觸媒去活化的低濃度。用於氣體淨化單元之吸附劑可以新鮮吸附劑取代或於平行多重吸附劑床中以稀釋之空氣進行原位再生。

如上述，從 SMR 獲得之合成氣體比率可藉由改變 SHR 原物料中固體對水之比率與氫對碳之比率而進行調整。藉由改變這些參數而使用 ASPEN PLUS™ 平衡模型工具進行敏感性分析。結果係在第 7 圖中，其顯示當固體對水之比率與氫對碳之比率之參數改變時的多種轉換與合成氣體比率。實線(—)表示碳轉換成  $\text{CH}_4$  之百分率(莫耳  $\text{CH}_4$ /莫耳  $\text{C}_{\text{in}}$ )。長畫線(——)表示碳轉換成  $\text{CO}$  之百分率(莫耳  $\text{CO}$ /莫耳  $\text{C}_{\text{in}}$ )。虛線(-----)表示碳轉換成  $\text{CO}_2$  之百分率(莫耳  $\text{CO}_2$ /莫耳  $\text{C}_{\text{in}}$ )。鏈線(-·-·-·-)表示永續  $\text{H}_2$ ，而且短畫線(----)表示  $\text{H}_2/\text{CO}$  之合成氣體比率(莫耳  $\text{H}_2$ /莫耳  $\text{CO}$ )。

最後的參數為本發明主要的重點。第 3 圖清楚地證明最終合成氣體比率可藉由調整原物料中水對固體之比率(以第 3 圖中的  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_{\text{in}}$  質量比率表示)與氫對碳之比率而進行調整。因此，當饋料中之氫對碳之莫耳比率設在 1 時，則發現用以獲得永續氫反饋與用於費歇爾-托羅普希合成之希望的合成氣體比率(2.1 : 1)的最佳組成為 3.1。

更具體地，本發明製程可產生具有  $\text{H}_2 : \text{CO}$  莫耳比率範圍為 1 : 1 至 6 : 1 之合成氣體組成。產生之流出物為富含氫、一氧化碳以及蒸汽之合成氣體。於 SMR 中產生之氫係回收至 HGR。結果，不需要外來氫來源以維持穩定狀態操作。因此，HGR 與 SMR 製程可視為化學上自持(self-sustaining)。接著，剩餘合成氣體可用於燃料類之產生與產熱。

於本發明之實施例中，合成氣體係於可產生無硫、超

高十六烷值類柴油燃料與有價值的石蠟產品類之製程中饋入費歇爾-托羅普布反應器。無硫使散發低污染物與顆粒之柴油燃料類得以產生。可產生實用副產物，例如，純水，其可回收以產生饋入製程中之漿體。費歇爾-托羅普希反應亦產生含有氫、CO、CO<sub>2</sub> 以及一些輕碳氫化合物氣體之尾氣。氫可從尾氣脫去並且回收至 HGR 或費歇爾-托羅普希反應器。任何少量其他氣體，諸如，CO 與 CO<sub>2</sub>，可燃燒脫去(flared off)。

雖然已詳述本發明與其優點，應了解在不悖離所附加的申請專利範圍所界定之本發明之精神與範疇之情況下可對本發明進行各種變化、替代以及改變。此外，本申請之範疇不意欲侷限於說明書中所述之製程與裝置之特定實施例。具有一般技藝者將輕易地從本發明之揭露內容了解，可根據本發明使用與本文中所述之對應實施例實質上進行相同功能或達成實質上相同結果之目前存在或稍後欲發展之製程與裝置。因此，所附申請專利範圍意欲於其範疇內包含此等製程以及此等裝置之用途。

#### 參考資料

1. Van der Laan, G.P., Thesis, University of Groningen, Netherlands, 1999。
2. Sheldon, R.A., Chemicals from Synthesis Gas, 1983 and FT Technology: Studies in surf Science and Catalysis, ed. Steynberg, A., Dry, M. E., Vol 152, 2004。

#### 【圖式簡單說明】

第 1 圖係根據第一實施例的本發明製程之流程圖，其中氫從 SMR 輸出物的一部分分離並且再循環；

第 2 圖係第一實施例之製程的質量平衡流程圖；

第 3 圖係根據第二實施例的本發明製程之流程圖，其中 SMR 輸出物本身的一部分在無分離其氫的情況下回收；

第 4 圖係根據第二實施例在回收一部分 SMR 之前的製程之質量平衡流程圖；

第 5 圖係根據第二實施例在回收一部分 SMR 之後的製程之質量平衡流程圖；

第 6 圖係根據第二實施例之每一次流程中  $H_2/CO$  與蒸汽/ $CH_2$  之莫耳比率，直到達成穩定值之後；以及

第 7 圖係利用 ASPEN PLUS™ 模型程式顯示當固體對水之比率與氫對碳之比率的參數改變時的多種轉換與合成氣體比率之敏感性分析。

#### 【主要元件符號說明】

10	氫饋料	10a	氫饋料
12	SHR (HGR)	14	碳質原物料
16	水	18	氣體淨化過濾器
20	SMR	22	費歇爾-托羅普希型反應器
24	純水	26	柴油燃料及/或蠟
27	氫分離器	28	回饋步驟
28a	回饋步驟	30	熱

## 五、中文發明摘要：

一種控制從甲烷蒸汽重組器(SMR)獲得之合成氣體組成之方法，該甲烷蒸汽重組器直接從蒸汽氫-氣化作用反應器(SHR)獲得產物氣體作為其原物料。此方法允許藉由調整饋入供應 SMR 之蒸汽氫-氣化作用反應器之氫饋料與原物料之水含量，而控制  $H_2/CO$  合成氣體比率。SHR 之富含蒸汽與甲烷之產物氣體係藉由將碳質材料與水之漿體進行氫-氣化之手段而產生。製程每一個階段的產物流之質量百分率係使用模型程式，諸如，ASPEN PLUS™ 平衡程序，進行計算。敏感性分析可藉由改變固體對水之比率與氫對碳之比率的參數而進行，其使吾人得以決定饋入 SHR 之漿體原物料的最佳組成，以獲得 SMR 之希望的合成氣體比率輸出。因此，可調整饋入供應 SMR 之 SHR 的氫饋料與原物料之水含量而決定 SMR 之合成氣體比率輸出。

## 六、英文發明摘要：

A method for controlling the synthesis gas composition obtained from a steam methane reformer (SMR) that obtains its feedstock as product gas directly from a steam hydro-gasification reactor (SHR). The method allows control of the  $H_2/CO$  syngas ratio by adjusting the hydrogen feed and the water content of feedstock into a steam hydro-gasification reactor that supplies the SMR. The steam and methane rich product gas of the SHR is generated by means of hydro-gasification of a slurry of carbonaceous material and water. The mass percentages of the product stream at each stage of the process are calculated using a modeling program, such as the ASPEN PLUS™ equilibrium process. By varying the parameters of solid to water ratio and hydrogen to carbon ratio, a sensitivity analysis can be performed that enables one determine the optimum composition of the slurry feedstock to the SHR to obtain a desired syngas ratio output of the SMR. Thus one can adjust the hydrogen feed and the water content of feedstock into the SHR that supplies the SMR to determine the syngas ratio output of the SMR.

## 十、申請專利範圍：

1. 一種於含有漿體之水中將碳質材料轉換成合成氣體之製程，於該合成氣體中具有希望的氫對一氧化碳之比率，該製程包括：

提供預定的氫對漿水之比率至蒸汽氫-氣化作用反應器；

將該碳質材料在該氫與蒸汽兩者之存在下，於足以生成富含甲烷與一氧化碳之氣體產物流之溫度與壓力中同時加熱；

從該發生爐煤氣流除去雜質；以及

將該產生之發生爐煤氣在生成包括該希望之氫與一氧化碳之比率的合成氣體之條件下處以甲烷蒸汽重組。

2. 如申請專利範圍第 1 項之製程，其中，該氫係藉由將一部分從該合成氣體分離之氫轉移至該漿水而獲得。
3. 如申請專利範圍第 1 項之製程，其中，該氫係藉由將該合成氣體之一部分轉移至該漿水，而不將該氫從該合成氣體分離而獲得。
4. 如申請專利範圍第 1 項之製程，其中，該漿水之至少一部分係以蒸汽形式提供。
5. 如申請專利範圍第 1 項之製程，其中，該氫對漿水之比率係藉由分析 (a) 該碳質材料之固體含量對該漿水之比率以及 (b) 該氫對該碳質材料之碳含量之比率對於該合成氣體比率之影響而決定。

6. 如申請專利範圍第 5 項之製程，其中，該分析係使用使該氫對一氧化碳之合成氣體比率與該碳質材料之碳含量之轉換比率相關的模型電腦程式之敏感性分析。
7. 如申請專利範圍第 6 項之製程，其中，該電腦程式係模型程式。
8. 如申請專利範圍第 7 項之製程，其中，該電腦程式使用 ASPEN PLUS™ 平衡程序。
9. 如申請專利範圍第 1 項之製程，其中，該甲烷蒸汽重組係於所產生之該合成氣體之組成具有 H<sub>2</sub>:CO 莫耳比率範圍為 1.1 至 6.1 的條件下進行。
10. 如申請專利範圍第 1 項之製程，其中，該碳質材料包括地方廢棄物、生質、木材、煤、或天然或合成聚合物。
11. 如申請專利範圍第 1 項之製程，其中，經該甲烷蒸汽重組生成之合成氣體係在產生液體燃料的條件下饋入費歇爾-托羅普希型反應器中。
12. 一種於含有漿體之水中將地方廢棄物、生質、木材、煤、或天然或合成聚合物轉換成合成氣體之製程，包括：

提供預定的氫對漿水之比率至蒸汽氫-氣化作用反應器，該氫對漿水之比率係藉由分析(a)該碳質材料之固體含量對該漿水之比率以及(b)會產生包括 H<sub>2</sub>:CO 莫耳比率範圍為 1:1 至 6:1 的氫與一氧化碳之合成氣體的該氫對該碳質材料之碳含量之比率對於該合成氣體比率之影響而決定；

將碳質材料在該氫與蒸汽兩者之存在下，於約 700

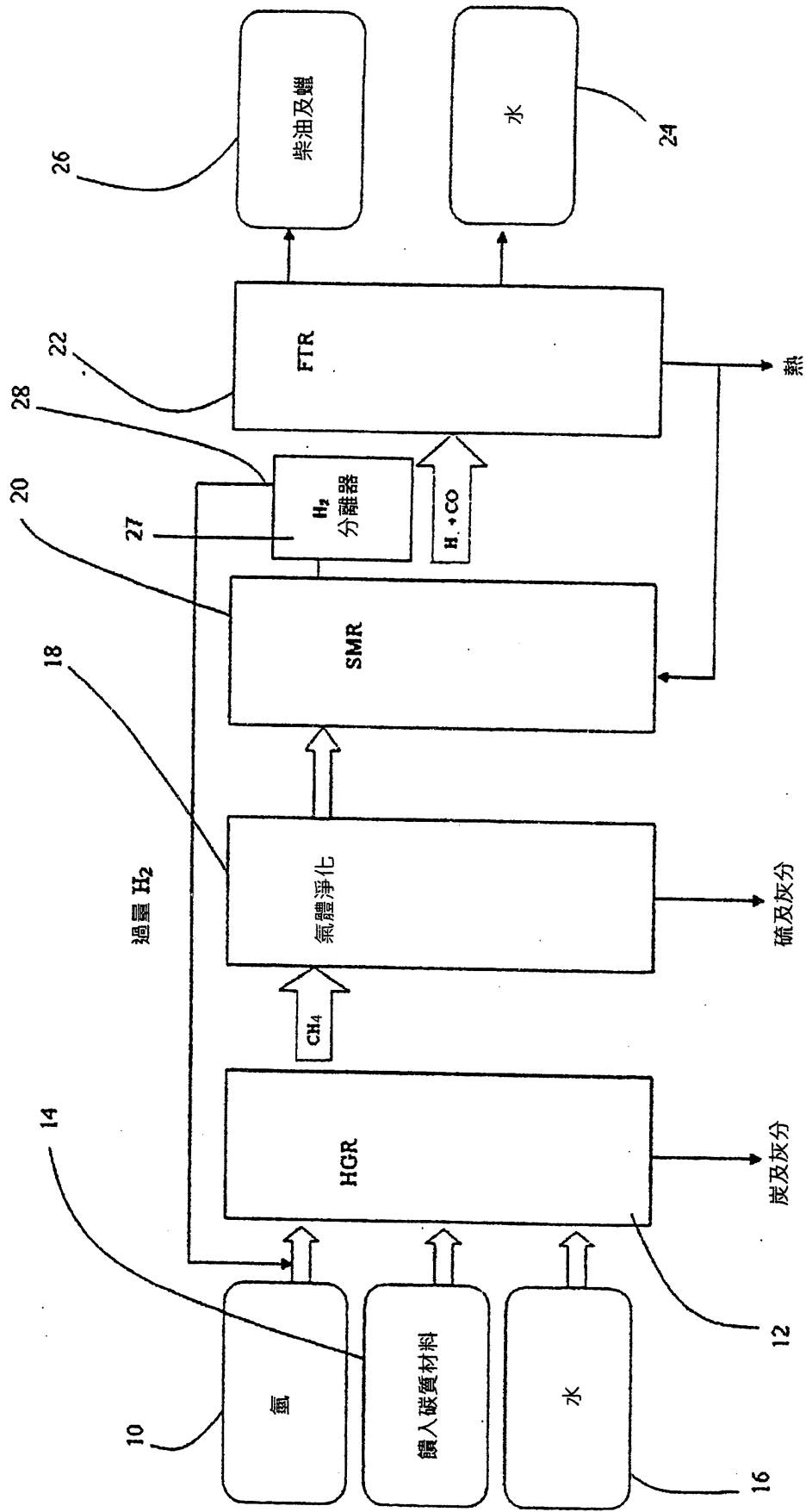
°C 至約 900°C 之溫度與約 132 psi 至 560 psi 之壓力中同時加熱，藉以生成富含甲烷與一氧化碳之氣體產物流；

於該溫度與壓力中實質上從該發生爐煤氣流除去雜質；

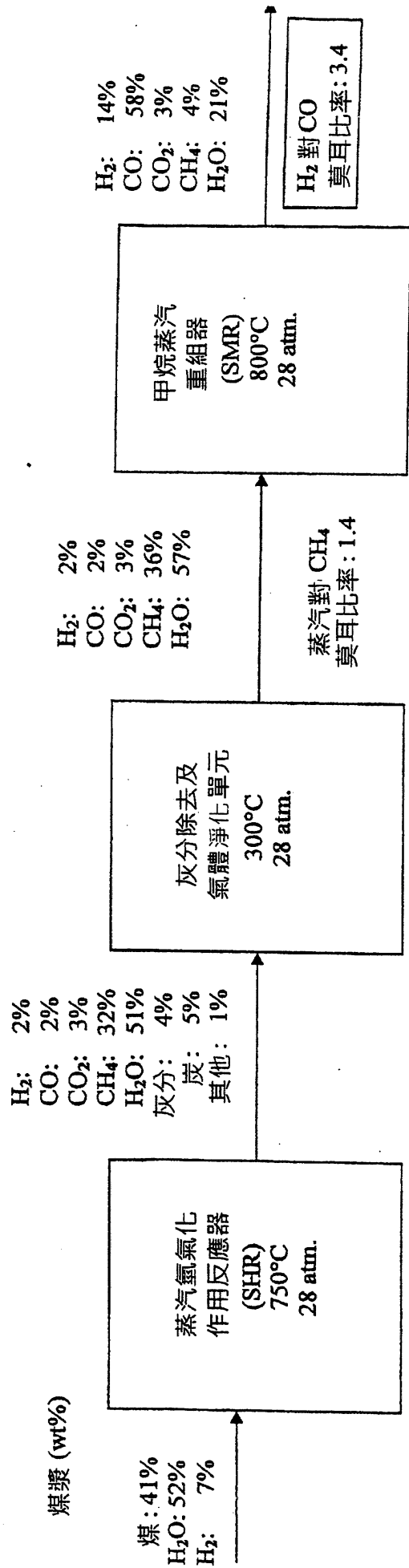
將該產生之發生爐煤氣在生成包括 H<sub>2</sub>:CO 莫耳比率範圍為 1:1 至 6:1 的氫與一氧化碳之合成氣體的條件下處以甲烷蒸汽重組；以及

將藉由該甲烷蒸汽重組生成之合成氣體在產生液體燃料的條件下饋入費歇爾-托羅普希型反應器中。

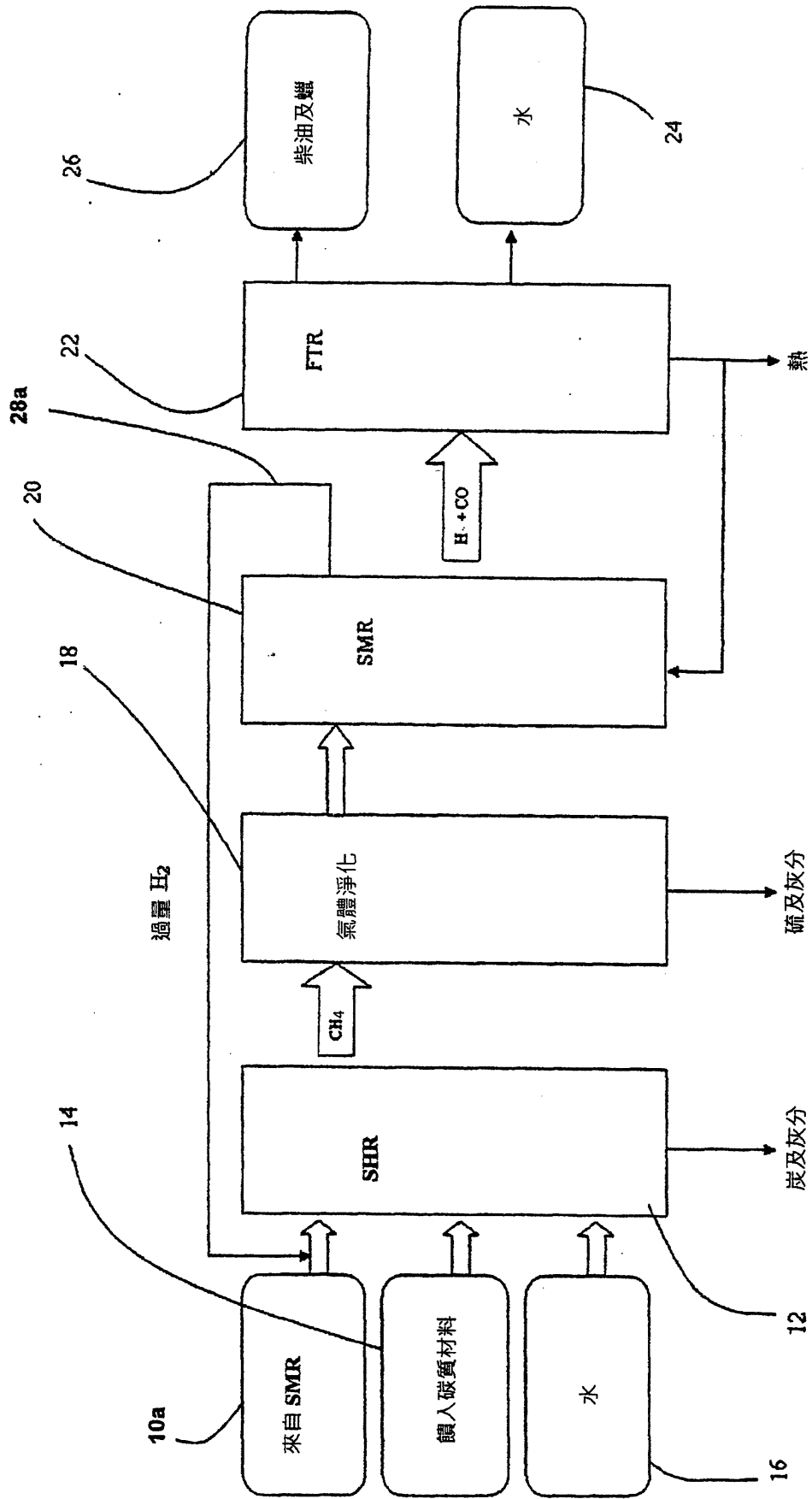
13. 如申請專利範圍第 12 項之製程，其中，該氫係藉由將一部分從該合成氣體分離之氫轉移至該漿水而獲得。
14. 如申請專利範圍第 12 項之製程，其中，該氫係藉由將該合成氣體之一部分轉移至該漿水，而不將該氫從該合成氣體分離而獲得。
15. 如申請專利範圍第 12 項之製程，包括轉移來自費歇爾-托羅普希型反應之放熱至氫-氣化作用及/或甲烷蒸汽重組反應。



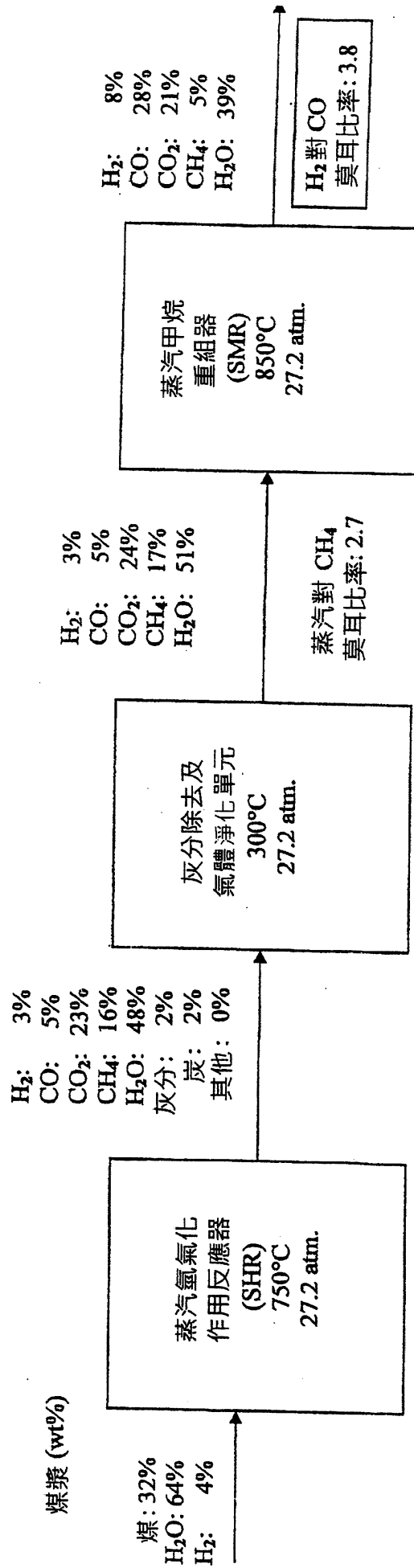
第1圖



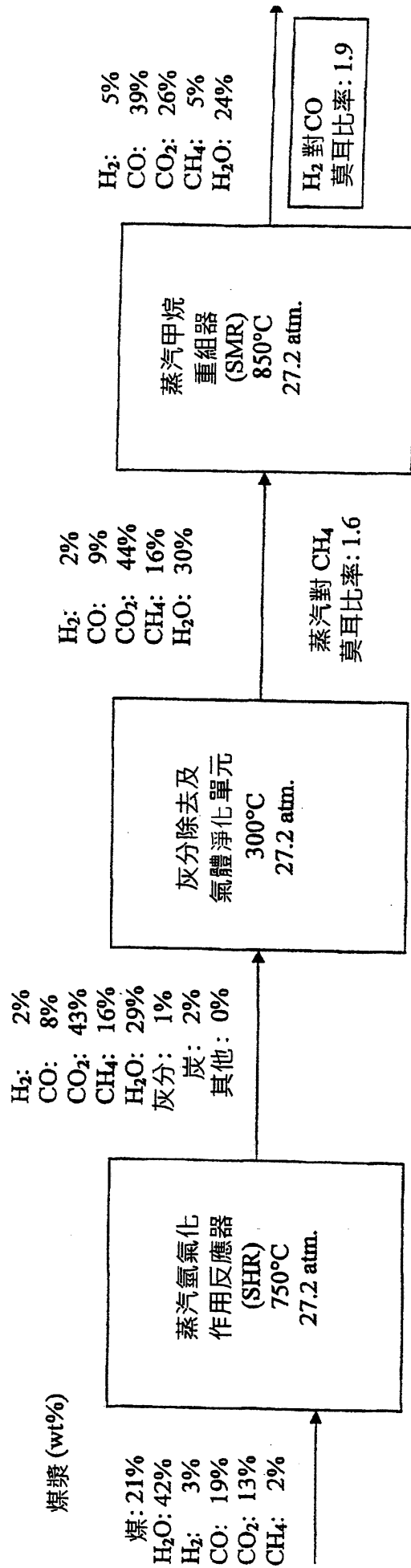
第2圖



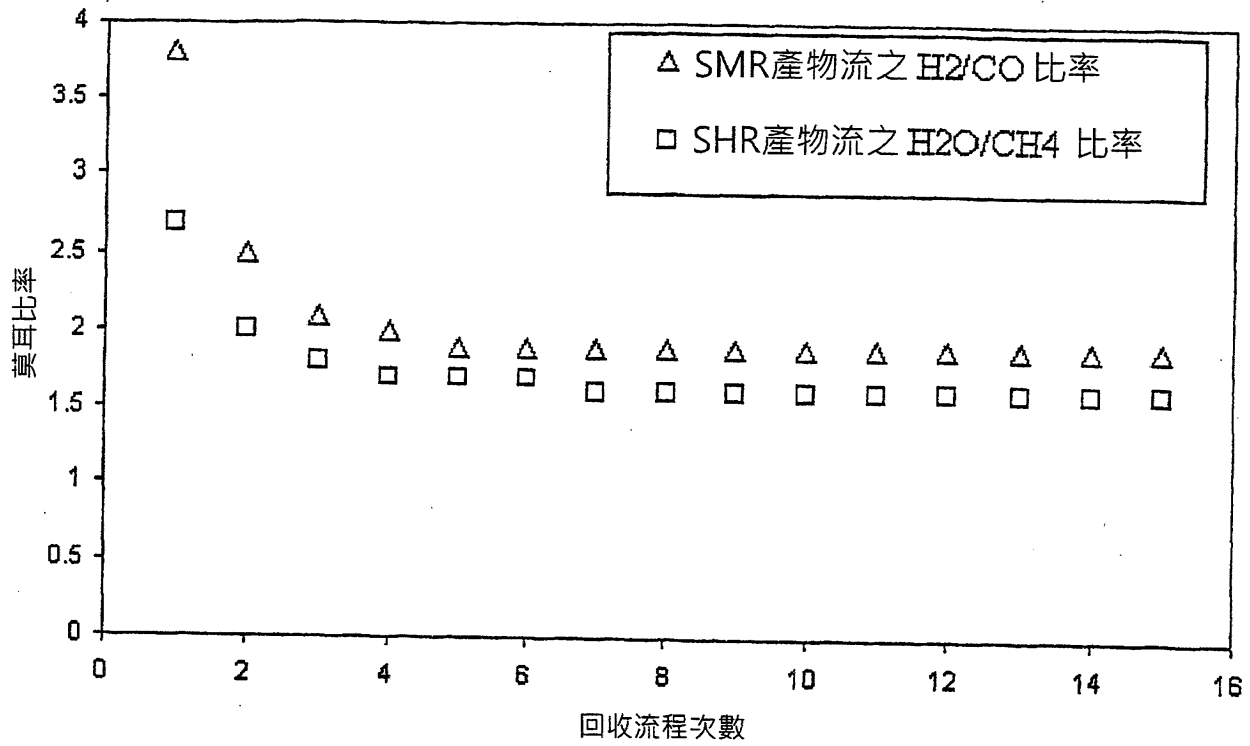
第3圖



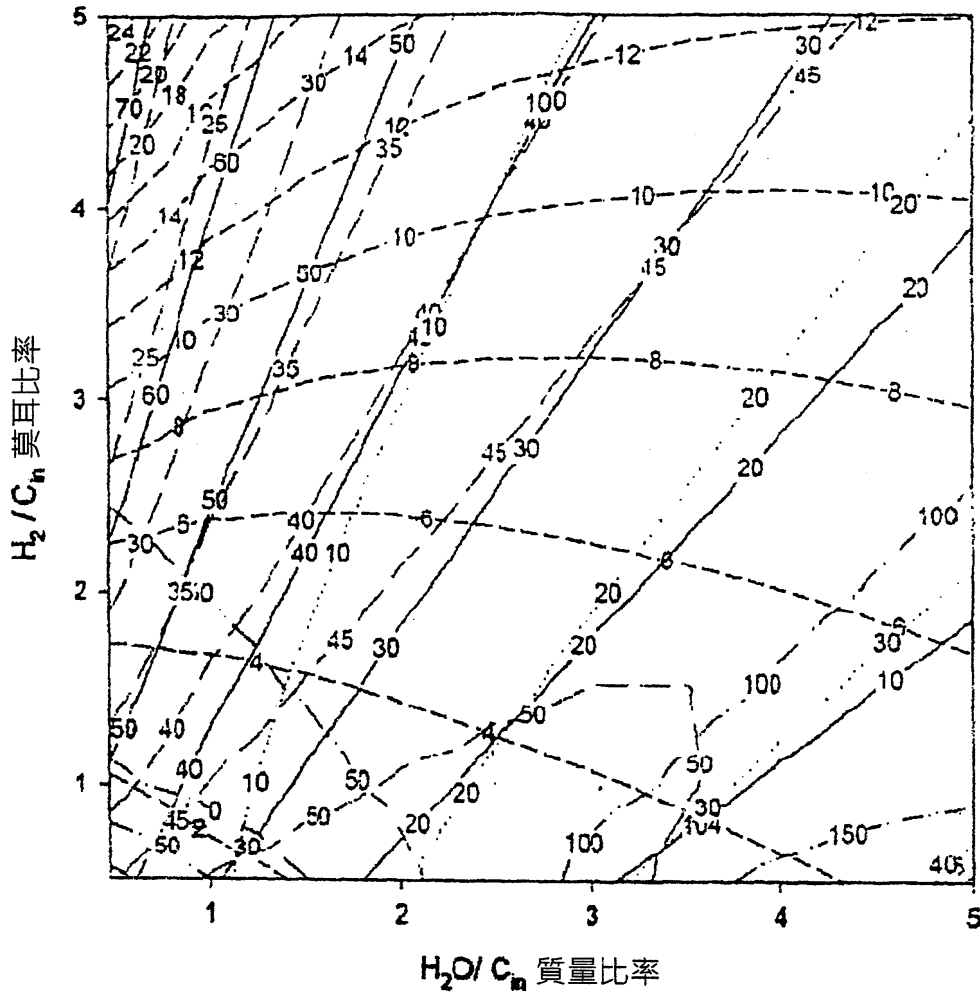
第4圖



第5圖



第6圖



第7圖

## 七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10	氫饋料	12	SHR (HGR)
14	碳質原物料	16	水
18	氣體淨化過濾器	20	SMR
22	費歇爾-托羅普希型反應器		
24	純水	26	柴油燃料及/或蠟
27	氫分離器	28	回饋步驟

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無代表化學式