

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810045665.9

[51] Int. Cl.

B01J 23/889 (2006.01)

B01J 23/70 (2006.01)

B01J 29/78 (2006.01)

B01J 29/80 (2006.01)

C10L 3/06 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 12 月 17 日

[11] 公开号 CN 101322942A

[22] 申请日 2008.7.29

[21] 申请号 200810045665.9

[71] 申请人 西南化工研究设计院

地址 610041 四川省成都市高新区高朋大道 5 号

[72] 发明人 廖 炯 陈耀壮 胡善霖 姚松柏
雷菊梅 白 燕

[74] 专利代理机构 成都九鼎天元知识产权代理有限公司

代理人 刘雪莲 吴彦峰

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

一种含氧煤层气脱氧催化剂及其制备方法及应用

[57] 摘要

本发明公开了一种含氧煤层气脱氧催化剂及其制备方法和应用。本发明的催化剂由活性组分、活性助剂和多孔载体组成。所述活性组分为 Co 的化合物，所述活性助剂为 Mn、Fe、Zn、Cu 化合物中的一种或几种，所述多孔载体选自氧化铝、氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化钙、二氧化硅、磷铝分子筛、A 型分子筛、X 型分子筛、Y 型分子筛、丝光沸石、ZSM-5 沸石、硅藻土、高岭土、天然白土、硅酸铝、硅酸镁中的一种或几种，以氧化物计，活性组分的重量百分含量为 1~60%，活性助剂的重量百分含量为 1~50%，其余为载体。本发明的催化剂具有一定的耐硫性能，适用于氧含量为 3~6%(V/V) 的煤层气的脱氧处理，能将煤层气中的氧脱至 0.5% 以下。

1、一种含氧煤层气脱氧催化剂，由活性组分、活性助剂和多孔载体组成，其特征在于：所述活性组分为钴的化合物，所述活性助剂为锰、铁、锌、铜化合物中的一种或几种，所述多孔载体选自氧化铝、氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化钙、二氧化硅、磷铝分子筛、A型分子筛、X型分子筛、Y型分子筛、丝光沸石、ZSM-5沸石、硅藻土、高岭土、天然白土、硅酸铝、硅酸镁中的一种或几种，以氧化物计，活性组分的重量百分含量为1~60%，活性助剂的重量百分含量为1~50%，其余为载体。

2、根据权利要求1所述的含氧煤层气脱氧催化剂，其特征在于：所述活性组分为氧化钴、醋酸钴、硝酸钴、氯化钴或硫酸钴中的任意一种。

3、根据权利要求1所述的含氧煤层气脱氧催化剂，其特征在于：所述活性助剂选自锰、铁、锌、铜的氧化物或可溶性盐中的一种或几种。

4、根据权利要求3所述的含氧煤层气脱氧催化剂，其特征在于：所述活性助剂选自锰、铁、锌、铜的硝酸盐、氯化物或硫酸盐中的任意一种或几种。

5、一种权利要求4任一项所述的含氧煤层气脱氧催化剂的制备方法，其特征在于包括以下步骤：

(1) 将活性组分和活性助剂配制成水溶液；

(2) 将多孔载体浸入步骤(1)配制的水溶液中，于常温下浸渍6~12小时；

(3) 将步骤(2)所得的混合物通过滚球成型或挤条成型，于120℃下干燥1~2小时，400~500℃下焙烧4~5小时，制得含氧煤层气脱氧催化剂。

6、一种权利要求1~4任意一项所述含氧煤层气脱氧催化剂的制备方法，其特征在于包括以下步骤：

(1) 将活性助剂化合物与多孔载体按比例混合均匀；

(2) 将步骤(1)的混合物通过压片、滚球或挤条成型，制得含氧煤层气脱氧催化剂前体；

(3) 将活性组分配成水溶液，用该溶液浸渍或喷涂步骤(2)制得的含氧煤层气脱氧催化剂前体，于120℃下干燥1~2小时，400~500℃下焙烧4~5小时，制得含氧煤层气脱氧催化剂。

7、一种权利要求1~4任意一项所述含氧煤层气脱氧催化剂的制备方法，其特征在于包括以下步骤：

(1) 将活性组分化合物与多孔载体按比例混合均匀；

(2) 将步骤(1)制得的混合物通过压片、滚球或挤条成型，制得含氧煤层气脱氧催化剂前体；

(3) 将活性助剂配制成水溶液，用该溶液浸渍或喷涂步骤(2)的含氧煤层气催化剂前体，于120℃下干燥1~2小时，400~500℃下焙烧4~5小时，制得含氧煤层气脱氧催化剂。

8、根据权利要求1~4所述的含氧煤层气脱氧催化剂在含氧煤层气中的应用，其特征在于：所述含氧煤层气脱氧催化剂应用于氧含量为3~6%的煤层气的脱氧处理，原料气空速为1000~6000h⁻¹，催化脱氧反应的温度为300~650℃。

一种含氧煤层气脱氧催化剂及其制备方法及应用

技术领域

本发明涉及一种催化剂，特别涉及一种含氧煤层气脱氧催化剂及其制备方法及其在含氧煤层气脱氧中的应用。

背景技术

煤层气大量存在于煤层中，属于非常规天然气；是造成煤矿井下事故的主要原因之一。实际上煤层气是一种热值高，无污染的新能源，可作为发电燃料、工艺燃料、化工原料和居民生活燃料等。我国每年向大气排放煤层气约 300 亿立方米，造成巨大的环境压力和资源浪费。对煤层气合理综合利用，可以弥补我国能源短缺。同时煤层气的回收利用还有助于保护环境，甲烷的温室效应是 CO₂ 的 20 倍以上，大量的煤层气排入大气加剧了全球温室效应。因此，煤层气的低利用率既造成了资源的极大浪费，又加重了环境污染。

化学工业部西南化工研究院于 1985 年申请的中国专利 ZL85103557 “变压吸附法富集煤矿瓦斯气中甲烷”，公开了一种利用变压吸附法从煤层气中分离富集甲烷的方法。一般情况下，甲烷在浓缩提纯过程中排放废气的氧含量也被浓缩提高，由于废气中不可避免的含有 5~15% 的甲烷，致使排放的废气处于甲烷的爆炸极限范围，在排放废气管内，始终存在着爆炸的危险，这使得该技术的应用受到了限制，因而在煤层气综合利用前进行脱氧处理是十分必要的。

目前可采用的煤层气脱氧方法主要有催化脱氧法（ZL02113628.9）和焦炭脱氧法（ZL02113627.0、200610021720.1）等，此两种方法均可有效的将煤层气中的氧含量降至 0.5% 以下，以保证后续工艺提浓过程的安全操作。

中国专利 ZL02113628.9 “生产甲醇用煤矿瓦斯气的催化燃烧脱氧工艺方法”中所使用的催化剂为 Pt 或 Pd 等贵金属催化剂，此类催化剂的优点在于催化活性高，反应温度较低，脱氧后气体中的氧可以基本除尽，工艺操作简便，设备简单，便于自动控制。不足之处是催化剂价格昂贵，同时煤层气中含有硫化物，而硫对贵金属有毒害作用从而造成催化剂失活，因此在脱氧前要先进行

脱硫再进行脱氧反应，这样造成了脱氧成本增大，致使煤层气催化脱氧处理费用较高。

煤层气焦炭法脱氧（ZL02113627.0、200610021720.1）是在高温条件下，富含甲烷气体中的氧与焦炭反应，同时部分甲烷与氧反应从而达到脱氧的目的。焦炭法脱氧的优点在于约70%的氧与焦炭反应，30%的氧与甲烷反应，因此甲烷的损失较小。该法的处理费用比贵金属催化脱氧法要低。但缺点在于此法要消耗宝贵的焦炭资源，焦炭的消耗成本约为整个运行费用的50%左右。另外焦炭法脱氧其加焦、出渣劳动强度大，环境灰尘较大，且焦炭中带有多种形态的硫化物。

鉴于贵金属催化脱氧和焦炭法脱氧各自的缺点，开发一种非贵金属含氧煤层气脱氧催化剂无疑是一种最佳选择，同时具有很大的市场前景。

发明内容

本发明的目的是为了克服现有技术中存在的上述不足，提供一种新的非贵金属含氧煤层气脱氧催化剂。

本发明的另一个目的是提供上述含氧煤层气脱氧催化剂的制备方法。

本发明的第三目的是提供该含氧煤层气脱氧催化剂在含氧煤层气脱氧中的应用，使含氧煤层气无需先进行脱硫处理，即可直接进入脱氧反应器中脱氧，从而降低处理费用，并简化工艺步骤。

本发明的脱氧催化剂由活性组分、活性助剂和多孔载体组成，所述活性组分为钴的化合物，所述活性助剂为锰、铁、锌、铜化合物中的一种或几种，所述多孔载体选自氧化铝、氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化钙、二氧化硅、磷铝分子筛、A型分子筛、X型分子筛、Y型分子筛、丝光沸石、ZSM-5沸石、硅藻土、高岭土、天然白土、硅酸铝、硅酸镁中一种或几种，以氧化物计，活性组分的重量百分含量为1~60%，活性助剂的重量百分含量为1~50%，其余为载体。

所述活性组分为氧化钴、醋酸钴、硝酸钴、氯化钴或硫酸钴中的任意一种。

所述活性助剂选自锰、铁、锌、铜的氧化物或可溶性盐中的一种或几种。

所述活性助剂选自锰、铁、锌、铜的硝酸盐、氯化物或硫酸盐中的任意一

种或几种。

本发明含氧煤层气脱氧催化剂的制备方法包括以下步骤：

- (1) 将活性组分和活性助剂配制成水溶液；
- (2) 将多孔载体浸入步骤(1)配制的水溶液中，于常温下浸渍6~12小时；
- (3) 将步骤(2)所得的混合物通过滚球成型或挤条成型，于120℃下干燥1~2小时，400~500℃下焙烧4~5小时，即可制得本发明的含氧煤层气脱氧催化剂。

本发明含氧煤层气催化剂也可采用如下方法制备：

- (1) 将活性助剂化合物与多孔载体按比例混合均匀；
- (2) 将步骤(1)的混合物通过压片、滚球或挤条成型，制得含氧煤层气脱氧催化剂前体；
- (3) 将活性组分配成水溶液，用该溶液浸渍或喷涂步骤(2)制得的含氧煤层气脱氧催化剂前体，于120℃下干燥1~2小时，400~500℃下焙烧4~5小时，制得含氧煤层气脱氧催化剂。

本发明含氧煤层气还可采用如下方法制备：

- (1) 将活性组分化合物与多孔载体按比例混合均匀；
- (2) 将步骤(1)制得的混合物通过压片、滚球或挤条成型，制得含氧煤层气脱氧催化剂前体；
- (3) 将活性助剂配制成水溶液，用该溶液浸渍或喷涂步骤(2)的催化剂前体，于120℃下干燥1~2小时，400~500℃下焙烧4~5小时，制得含氧煤层气脱氧催化剂。

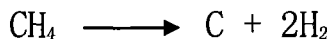
上述含氧煤层气脱氧催化剂的成型，可以制成球状、条状、柱状、片状、环状等多种形状。

本发明的含氧煤层气脱氧催化剂可适用于氧含量为1~12% (V/V) 的煤层气的脱氧处理，特别适用于氧含量为3~6%的煤层气的脱氧处理，可通过调节循环气来调节进入反应器的氧含量，脱氧处理时原料气空速1000~6000h⁻¹，反应温度为200~750℃，反应温度最好为300~650℃，反应后能将煤层气中的氧含量脱至小于0.5%。

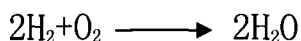
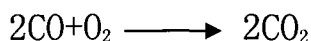
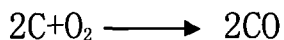
含氧煤层气的脱氧过程中的主要反应为：



高温下少量甲烷发生裂解：



甲烷裂解产生的炭和氢气又进一步发生下述反应：



由于甲烷与氧反应是强放热反应，每 1% 的氧与甲烷反应放热的绝热温升在 90~100℃，当原料煤层气中氧含量较高时，可通过循环部分脱氧冷却后的气体至脱氧前的原料气中，调节进入反应器的氧含量至适宜范围，从而有效地将反应温度控制在适宜范围内，含氧煤层气催化脱氧反应温度范围为 200~750℃。

上述脱氧反应器中的反应空速可优选为 1000~6000h⁻¹。

与现有技术相比，本发明的有益效果是：

(1) 与贵金属催化剂催化脱氧法相比，本发明含氧煤层气催化脱氧工艺由于选用非贵金属催化剂，催化剂价格大幅下降；同时本发明所用含氧煤层气催化剂具有一定的耐硫性能，一般煤矿的煤层气硫含量 ≤ 10mg/m³，用此方法可以不用预先脱硫，因而节省了预脱硫环节的费用；

(2) 与焦炭脱氧法相比，由于本发明含氧煤层气催化脱氧工艺由于氧与煤层气中的甲烷反应，不需要消耗焦炭资源，可节约能源；而且本发明工艺流程更简便，操作简便，设备简单，便于自动控制，其运行成本比焦炭法下降约三分之一；

(3) 与焦炭脱氧法相比，本发明含氧煤层气催化脱氧工艺虽然要消耗少量甲烷，因而使脱氧后甲烷总量略有减少，但脱氧后煤层气中的氧含量已减至 0.5% 以下，除水后总气体量有所减少，因而脱氧后气体组分中甲烷的相对含量变化不大；同时，虽然甲烷有所损失，但由于甲烷氧化后生成 CO₂ 和 H₂O，可以获得热量，产生部分废热蒸汽，可作其它用途。

具体实施方式

下面结合具体实施方式对本发明作进一步的详细描述。

但不应将此理解为本发明上述主题的范围仅限于下述实施例，本发明实施例中含氧煤层气脱氧催化剂中各组分的百分含量为重量百分比。

实施例 1

本实施例的条状含氧煤层气脱氧催化剂，由 1%活性组分、50%的活性助剂和 49%的载体组成，活性组分为相当于催化剂中氧化钴为 1%的硝酸钴，活性助剂为相当于二氧化锰为 10%的硝酸锰、氧化锌为 10%的氯化锌和氧化铜为 30%的硫酸铜组成，载体为 49%氧化铝，取名 doc1。

本实施例的含氧煤层气脱氧催化剂的制备方法为：

(1) 将 3.9g 六水硝酸钴（相当于 1g 氧化钴）、29 g 四水硝酸锰（相当于 10g 二氧化锰）、16.8 g 无水氯化锌（相当于 10g 氧化锌）和 94g 五水硫酸铜（相当于 30g 氧化铜）溶于 100g 水中，配成水溶液；

(2) 将 49g 氧化铝浸入步骤（1）配置的水溶液中，常温下浸渍 6 小时；

(3) 将步骤（2）的混合物挤条成型，120℃下干燥 1 小时，500℃下焙烧 4 小时，即可制得本实施例的条状含氧煤层气脱氧催化剂 doc1。

实施例 2

本实施例的含氧煤层气脱氧催化剂，由 60%活性组分、1%的活性助剂和 39%的载体组成，活性组分为相当于催化剂中氧化钴含量为 60%的醋酸钴，活性助剂为相当于三氧化二铁含量为 1%的硫酸亚铁，载体为 20%氧化钛及 19%的氧化锆组成，取名 doc2。

(1) 将 199g 四水醋酸钴（相当于 60g 氧化钴）、20g 氧化钛和 19g 氧化锆充分混合，挤条成型，120℃下干燥 2 小时，400℃下焙烧 5 小时，即制得催化剂前体；

(2) 将 3.5 g 七水硫酸亚铁（相当于 1g 三氧化二铁）溶于 50g 水中，配成水溶液；

(3) 将步骤（1）制得的催化剂前体浸入步骤（2）配制的溶液中，常温下浸渍 12 小时，120℃下干燥 1 小时，500℃下焙烧 4 小时，即可制得本实施例的条状含氧煤层气脱氧催化剂 doc2。

实施例 3

本实施例的含氧煤层气脱氧催化剂，由 30%活性组分、30%的活性助剂和 40%的载体组成，活性组分为相当于氧化钴为 30%的氯化钴，活性助剂为相当于二氧化锰为 5%的氯化锰和相当于氧化锌为 25%的硝酸锌组成，载体为 10%氧化镁、10%氧化钙、10%二氧化硅和 10%的 A 型分子筛所组成，取名 doc3。

(1) 将 11.4g 四水氯化锰（相当于 5g 二氧化锰）、91.7g 六水硝酸锌（相当于 25g 氧化锌）和 10g 氧化镁、10g 氧化钙、10g 二氧化硅和 10g 的 A 型分子筛充分混合，滚球成型，120℃下干燥 1.5 小时，450℃下焙烧 4.5 小时，制得催化剂前体；

(2) 将 95.2g 六水氯化钴（相当于 30g 氧化钴）溶于 150g 水中，配成水溶液；

(3) 将步骤（1）的催化剂前体浸入步骤（2）的溶液中，常温下浸渍 10 小时，120℃下干燥 2 小时，480℃下焙烧 4 小时，即可制得本实施例的条状含氧煤层气脱氧催化剂。

实施例 4

本实施例的条状含氧煤层气脱氧催化剂，由 6%活性组分、45%的活性助剂和 49%的载体组成，活性组分为氧化钴，活性助剂由相当于二氧化锰为 5%的硝酸锰、氧化锌为 10%的氯化锌和氧化铜为 30%的硫酸铜组成，载体由 9%磷铝分子筛、10%X 型分子筛、10%Y 型分子筛、10%丝光沸石、10%硅藻土组成，取名 doc4。

本实施例的含氧煤层气脱氧催化剂的制备方法为：

(1) 将 6g 氧化钴、9g 磷铝分子筛、10g X 型分子筛、10g Y 型分子筛、10g 丝光沸石、10g 硅藻土混合均匀；

(2) 将混合物挤条成型，120℃下干燥 2 小时，500℃下焙烧 1.5 小时，制成催化剂前体；

(3) 将 14.5 g 四水硝酸锰（相当于 5g 二氧化锰）、16.8 g 无水氯化锌（相当于 10g 氧化锌）和 94g 五水硫酸铜（相当于 30g 氧化铜）溶于 100g 水中，配成水溶液，用该溶液喷涂步骤（2）制得的催化剂前体，于 120℃下干燥 2 小时，480℃下焙烧 4 小时，即制得含氧煤层气脱氧催化剂 doc4。

实施例 5

本实施例的条状含氧煤层气脱氧催化剂，由 16%活性组分、40%的活性助剂和 44%的载体组成，活性组分为相当于氧化钴为 16%的硫酸钴，活性助剂为相当于二氧化锰为 10%的硝酸锰、氧化锌为 10%的氯化锌和氧化铜为 20%的硫酸铜组成，载体为 44%硅酸铝，取名 doc5。

本实施例的含氧煤层气脱氧催化剂的制备方法为：

(1) 将 59.9g 七水硫酸钴（相当于 16g 氧化钴）、29 g 四水硝酸锰（相当于 10g 二氧化锰）、16.8 g 无水氯化锌（相当于 10g 氧化锌）和 62.5g 五水硫酸铜（相当于 20g 氧化铜）溶于 150g 水中，配成水溶液；

(2) 将 44g 硅酸铝浸入步骤（1）配置的水溶液中，常温下浸渍 6 小时；

(3) 将步骤（2）的混合物挤条成型，120℃下干燥 1 小时，400℃下焙烧 5 小时，即可制得本实施例的条状含氧煤层气脱氧催化剂 doc5。

实施例 6

本实施例的条状含氧煤层气脱氧催化剂，由 20%活性组分、40%的活性助剂和 40%的载体组成，活性组分为相当于氧化钴为 20%的硝酸钴，活性助剂为相当于二氧化锰为 10%的硝酸锰、氧化锌为 10%的氯化锌和氧化铜为 20%的硫酸铜组成，载体由 10% ZSM-5 沸石、10%高岭土、10%天然白土、10%硅酸镁组成，取名 doc6。

本实施例的含氧煤层气脱氧催化剂的制备方法为：

(1) 将 29 g 四水硝酸锰（相当于 10g 二氧化锰）、16.8 g 无水氯化锌（相当于 10g 氧化锌）和 62.5g 五水硫酸铜（相当于 20g 氧化铜）、10g ZSM-5 沸石、10g 高岭土、10g 天然白土、10g 硅酸镁混合均匀；

(2) 将混合物挤条成型，120℃下干燥 2 小时，500℃下焙烧 2 小时，制成催化剂前体；

(3) 78g 六水硝酸钴（相当于 20g 氧化钴）溶于 100g 水中，配成水溶液，用该溶液喷涂步骤（2）制得的催化剂前体，于 120℃下干燥 1 小时，1500℃下焙烧 4 小时，即制得含氧煤层气脱氧催化剂 doc6。

实施例 7

本实施例为本发明的含氧煤层气脱氧催化剂在含氧煤层气的脱氧处理中

的应用。

将原料含氧煤层气通过预热器预热后直接送入脱氧反应器中，在常压、一定温度和空速条件下，在催化剂床层中，煤层气中的甲烷与氧反应生成二氧化碳和水，同时少量的甲烷发生裂解产生炭和氢气，裂解产生的炭和氢气又与氧反应，从而达到有效除去煤层气中氧的目的。

甲烷与氧气反应为强放热反应，每 1% 的氧气与甲烷反应放出的热量绝热温升为 95~100℃，因此，为控制反应温度不至过高而造成甲烷裂解损失，需将原料气氧含量控制在 3~6%。当原料煤层气氧含量高于 6% 时，可以通过循环部分脱氧冷却后的煤层气至脱氧前的原料煤层气中，调节进入反应器的氧含量至适宜范围，从而达到脱氧和控温的目的。

不同型号催化剂活性测试具体结果见表 1，原料气氧含量为 3~6% (V/V)，硫含量 3~10mg/m³，甲烷含量为 70~85%，其余为氮气，原料气空速 1000~6000h⁻¹，催化脱氧反应温度为 300~650℃，催化剂装填量 100ml。

表 1

催化剂 编号	原料气氧含量 %	原料气总硫含量 mg/m ³	脱氧温度 ℃	原料气空速 h ⁻¹	尾气氧含量 %
doc1	3.01	3.0	650	4000	0.35
doc2	6.02	6.4	300	6000	0.22
doc3	3.52	3.5	500	3000	0.15
doc4	4.62	7.5	450	4000	0.18
doc5	4.05	4.2	380	3000	0.12
doc6	5.15	10.0	495	1000	0.08