



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102021036 B

(45) 授权公告日 2013. 08. 21

(21) 申请号 200910170388. 9

CN 101484554 A, 2009. 07. 15, 权利要求

(22) 申请日 2009. 09. 14

1-19.

US 5895508 A, 1999. 04. 20, 摘要.

(73) 专利权人 新奥科技发展有限公司

US 4224137, 1980. 09. 23, 说明书第 2 栏第

地址 065001 河北省廊坊市经济技术开发区
华祥路

35 行至第 7 栏第 5 行.

审查员 白婧

(72) 发明人 毕继诚 张荣 孙志强 陈意心
李金来 甘中学

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

代理人 巩克栋

(51) Int. Cl.

C10J 3/54 (2006. 01)

C07C 9/04 (2006. 01)

C07C 1/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1570025 A, 2005. 01. 26, 权利要求 1-5.

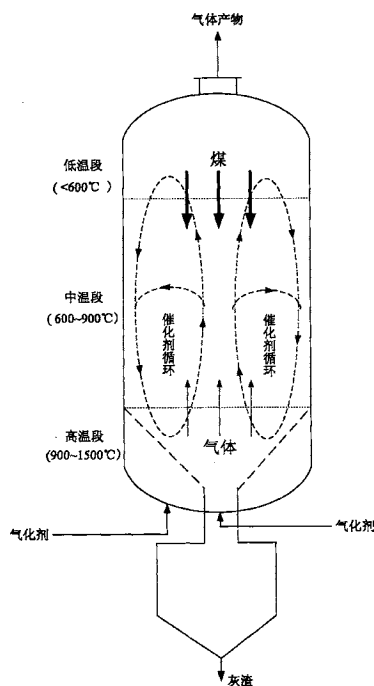
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

煤的气化过程中催化剂的循环方法

(57) 摘要

本发明涉及煤的气化过程中催化剂在单一反应器内循环使用的方法,包括下列步骤:a在反应器的中温段使煤与来自步骤b的气体产物和催化剂蒸气逆流接触,催化剂蒸气冷凝在煤上并催化煤与来自步骤b的气体产物之间的反应,产生目标气体反应产物和固体残渣;b催化剂与固体残渣一起进入反应器的高温段,固体残渣在该高温段内与通入该段的气体氧化剂反应生成气体产物,同时催化剂在高温下气化成催化剂蒸气以与固体残渣分离,并随该气体产物返回到反应器的中温段以进行步骤a。在优选的实施方案中,本发明的方法还包括使一部分随着所述目标气体反应产物离开中温段的催化剂蒸气进入反应器的低温段并在此完全冷凝在煤粉上的步骤c。



CN 102021036 B

1. 煤的气化过程中催化剂在单一反应器内循环使用的方法,包括下列步骤:

a 在反应器的中温段使煤与来自步骤 b 的气体产物和催化剂蒸气接触,催化剂蒸气冷凝在煤上并催化煤与来自步骤 b 的气体产物之间的反应,产生目标气体反应产物和固体残渣;

b 催化剂与固体残渣一起进入反应器的高温段,固体残渣在该高温段内与通入该段的气体氧化剂反应生成气体产物,同时催化剂在高温下气化成催化剂蒸气以与固体残渣分离,并随该气体产物返回到反应器的中温段以进行步骤 a;

所述高温段温度为 900-1500°C,所述中温段温度为 600-900°C。

2. 根据权利要求 1 的方法,还包括使一部分随着所述目标气体反应产物离开中温段的催化剂蒸气进入反应器的低温段并在此完全冷凝在煤粉上的步骤 c。

3. 根据权利要求 2 的方法,其中所述低温段温度为 600°C 以下。

4. 根据权利要求 1 的方法,其中全部的煤在反应器的中温段进料或一部分煤在反应器的中温段进料而另一部分煤在反应器的高温段进料。

5. 权利要求 2 的方法,其中至少一部分煤在反应器的低温段进料。

6. 根据权利要求 1 的方法,其中所述气体氧化剂选自氧气、空气、水蒸气或它们的混合物。

7. 根据权利要求 1 的方法,其中通过固体残渣与氧化剂之间发生的反应的反应热维持所述高温段的高温。

8. 根据权利要求 1 的方法,其中所述步骤 b 的气体产物包含 CO、CO₂、H₂、H₂O 中的至少一种。

9. 根据权利要求 1 的方法,其中所述目标气体反应产物是甲烷或合成气。

10. 根据权利要求 1 的方法,其中通过煤本身的吸热和煤与来自步骤 b 的气体产物反应生成甲烷或合成气来吸收热量和 / 或反应器散热来维持所述中温段的温度。

11. 根据权利要求 1 的方法,其中所述催化剂在反应器的高温段和 / 或中温段进料。

12. 根据权利要求 2 的方法,其中所述催化剂在反应器的高温段和 / 或中温段和 / 或低温段进料。

13. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中至少在所述反应器的高温段、中温段或低温段之一处向反应器中补充新鲜催化剂。

14. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中所述催化剂与煤分别进料到反应器中或混合一起进料到反应器中。

15. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中所述催化剂选自一种或多种碱金属盐或碱土金属盐。

16. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中所述催化剂选自一种或多种钾盐、钠盐、锂盐或钙盐。

17. 根据权利要求 15 的方法,其中所述碱金属盐选自碳酸钾、碳酸钠、碳酸锂或碳酸铷。

18. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中所述煤选自烟煤、无烟煤、褐煤或它们的混合物。

19. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中用石油焦或生物质代替所述煤。

煤的气化过程中催化剂的循环方法

技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂的循环使用方法,尤其涉及煤的气化过程中催化剂的循环方法。

背景技术

[0002] 随着世界石油天然气资源的日益匮乏,以煤气化为代表的煤基能源转化技术成为世界各国日益关注的重点。尤其中国富煤贫油,且煤炭资源地域分布不均,开发高效、清洁的煤转化技术对保障国家能源安全和经济发展具有长远的重要意义。其中,甲烷由于其清洁、能量密度高、易于输送等特点成为众多煤气化产业化技术中的关注目标之一。目前的甲烷化技术可大体分为间接法和直接法两种。间接法是指用现有的成熟技术(如气流床煤气化)将煤先气化成 H_2 和CO等产品,然后再将合成气在催化剂作用下合成甲烷。直接法是将煤在催化剂作用下直接气化成甲烷。与间接法相比,直接法具有工艺简单,冷燃气效率高等优点。目前的直接甲烷化技术通常采用流化床进行操作。Exxon公司在美国能源部的资助下在上世纪七十到八十年代进行了大量的煤催化气化的研究工作,其一般流程是将过热水蒸汽和混有催化剂的煤在流态化状态下进行气化反应。催化剂和煤可以是机械混合,也可以通过浸渍等方式混合。所用的催化剂大多为碱金属催化剂,如碳酸钾,碳酸钠,或多元碱金属复合催化剂,如碳酸钾-碳酸钠二元催化剂,或碳酸钾-碳酸钠-碳酸锂三元催化剂。US4094650中公开了一种催化气化方法,煤催化气化的最优温度和压力范围是 $700^{\circ}C$ 和 $34atm$,用一元碳酸钾为催化剂。除煤以外,石油焦等含高固定碳的物质也可以采用类似工艺,如US2007/0083072提出了一种催化气化石油渣的工艺流程,该工艺描述整个工艺流程并对系统进行了能量方面的优化与利用。

[0003] 为提高甲烷收率,现有技术中催化剂的使用量大都维持在 $5 \sim 15wt\%$ 。由于催化剂使用量大,成本高,需要在催化反应工艺之外添加单独的催化剂回收工艺以将催化剂和灰、残焦等进行分离并回收利用。但气化后煤灰残渣和催化剂的分离是比较困难的,因为煤灰残渣和催化剂在冷却后会以紧密结合固熔体的形式存在。专利EP0090109用亚硫酸水溶液实现对易溶性碱金属离子的回收。EP0099429提出了一种用水或水溶液回收碱金属催化剂的方法。煤灰残渣含硅酸盐等矿物质,在气化反应条件下与碱金属催化剂很容易发生玻璃化反应生成稳定、难溶的碱金属硅酸盐,US4365975用电磁辐射来回收不溶于水的碱金属盐,如硅酸铝钾等。CA1130230用含钙离子或镁离子的水溶液,通过离子交换反应,置换出不溶于水的钾盐中的钾离子,来回收碱金属组分。US2007/008307提出了利用系统中的酸性水回收催化剂等等。这些催化剂回收工艺的共同缺点是催化剂的回收在气化反应器之外的单独的分回收设备中进行,然后再将回收的催化剂循环回到反应器中进行再次使用,这不仅增加了工艺复杂性,而且大大增加了设备投资成本和生产操作成本,阻碍了煤催化气化技术进一步的大规模工业化。

[0004] 本发明则采用了全新的催化剂循环方法,使得催化剂回收和煤的催化气化反应在单一反应器中进行,因而消除了上述现有工艺的缺点,不仅工艺简单,而且节省了分离回收

设备的投资和操作成本。

[0005] 发明概述

[0006] 本发明涉及煤的气化过程中催化剂在单一反应器内循环使用的方法,包括下列步骤:

[0007] a 在反应器的中温段使煤与来自步骤 b 的气体产物和催化剂蒸气接触,催化剂蒸气冷凝在煤上并催化煤与来自步骤 b 的气体产物之间的反应,产生目标气体反应产物和固体残渣;

[0008] b 催化剂与固体残渣一起进入反应器的高温段,固体残渣在该高温段内与通入该段的气体氧化剂反应生成气体产物,同时催化剂在高温下气化成催化剂蒸气并与固体残渣分离,并随该气体产物返回到反应器的中温段以进行步骤 a。

[0009] 在本发明的优选的实施方案中,除了上述步骤外,本发明的方法还包括使一部分随着所述目标气体反应产物离开中温段的催化剂蒸气进入反应器的低温段并在此完全冷凝在煤粉上的步骤 c。

附图说明

[0010] 图 1 是本发明的方法的示意图。该图仅仅是示意性的,并非想以任何方式限制本发明。

[0011] 发明详述

[0012] 本发明的催化剂循环使用的方法在多段反应器(也可称为多段气化炉)中进行。其基本原理是将反应器分为两个或多个气化段,利用每段温度的不同,实现催化剂在高温段气化(与煤灰、煤焦等固体残渣分离),中温段冷凝在煤粉上并发挥催化作用,并通过气固间整体上近似相对逆流的方式实现催化剂在反应器内的循环利用。

[0013] 在本发明的方法中,所述反应器竖直放置或倾斜放置,倾斜角度足以使煤在自身重力作用下向下运动。其中将反应器从上至下划分为至少两个段,即中温段和高温段。任选地,可将所述反应器从上到下划分为三个段,即低温段、中温段和高温段。其中所述高温段温度为 900-1500℃,中温段温度为 600-900℃,低温段温度为 600℃以下。

[0014] 本发明的方法中的煤选自烟煤、无烟煤、褐煤、或它们的混合物。

[0015] 在本发明的方法之前的启动步骤中,气体氧化剂从反应器的高温段进料。煤和催化剂的进料方式可以多种多样,例如:在只包含中温段和高温段的两段式反应器中,全部的煤在反应器中温段进料,或一部分煤在反应器的中温段进料而另一部分煤在反应器的高温段进料,而催化剂可以在反应器的高温段和或中温段进料;在包含低温段、中温段和高温段的三段式反应器中,则要求至少一部分煤在反应器的低温段进料,优选全部的煤从反应器的低温段进料,而催化剂从反应器的高温段、中温段或低温段的任意一处或几处进料。在本发明的优选实施方案中,一部分煤在反应器低温段进料,而其余的煤从高温段和或中温段进料。煤和催化剂可以通过各自的进料设备分别进料,也可以以二者的混合物的形式混合进料。在反应器中,气体从下向上运动而煤从上向下运动,二者从整体上看以逆流接触的方式在反应器中运动。而无论煤和催化剂如何进料,它们最终将在反应器的中温段互相接触,同时接触到气体,并开始进行反应。反应一旦开始,则开始了本发明的催化剂在反应器内的循环使用,即开始反复进行本发明的步骤 a 和步骤 b,或反复进行本发明的步骤 a、步骤 b 和

步骤 c。

[0016] 在本发明的步骤 a 中,煤在反应器的中温段与来自步骤 b 的气体产物和催化剂蒸气接触,催化剂蒸气冷凝在煤上并催化煤与来自步骤 b 的气体产物之间的反应,产生目标气体反应产物和固体残渣。该中温段又可称为中温催化气化段。该中温段的温度通过煤本身的吸热和煤与来自步骤 b 的气体反应产物反应生成甲烷或合成气来吸收热量和 / 或反应器散热来维持。由于煤本身的吸热和气化反应的吸热以及任选的反应器散热,来自步骤 b 的气体产物和催化剂蒸气的温度被迅速降低,例如使得该段中的温度低于催化剂的沸点,故来自步骤 b 的催化剂蒸气冷凝在煤粉上,并与煤粉充分接触。这里需要指出的是,根据中温段的具体温度和催化剂种类的不同,催化剂蒸气或者以液体形式冷凝在煤粉上,或者首先以液体的形式冷凝在煤粉上并进而凝固成固体附着在煤粉上,或者催化剂蒸气直接由蒸气态凝华在煤粉上,本发明对这三种形式不做细致区分,而是统称为催化剂“冷凝”在固体上,即本文所称的“冷凝”是广义的,其不再仅包括狭义的由气体变为液体的冷凝,而是包括如上所述的三种形式。催化剂与煤粉的接触面积要大大超过常规的浸渍混合法所能达到的接触面积。因此,在中温段,煤在催化剂的作用下与自步骤 b 的气体产物发生反应,生成目标气体产物和固体残渣,其中目标气体产物可以是甲烷或包含氢气和一氧化碳的合成气,这取决于所采用的催化剂的具体类型。目标气体产物进一步向上运动离开该中温段。固体残渣则主要是未反应完全的残碳和灰份,其上附着有已经冷凝的催化剂。固体残渣在自身重力的作用下向下运动到反应器的高温段,以进行步骤 b。

[0017] 在本发明的步骤 b 中,催化剂与固体残渣一起进入反应器的高温段,固体残渣在该高温段内与通入该段的气体氧化剂反应生成气体产物,同时催化剂在此气化成催化剂蒸气并与固体残渣分离,并随该气体产物返回到反应器的中温段以进行步骤 a。其中将气体氧化剂通入到高温段的底部和 / 或侧面,所述气体氧化剂选自氧气、空气、水蒸气或它们的混合物。这些气体氧化剂在高温下与来自步骤 a 的固体残渣接触后发生剧烈的氧化反应,生成包含 CO、CO₂、H₂ 中的至少一种的气体产物。例如,当气体氧化剂为空气或氧气时,反应生成 CO 和或 CO₂;当气体氧化剂为水蒸气时,反应生成 H₂ 和 CO 和或 CO₂,还有过量的水蒸气存在;当气体氧化剂为氧气和水蒸气的混合物时,则反应生成 H₂ 和 CO 和或 CO₂。该剧烈氧化反应同时放出大量反应热以维持高温区的高温。催化剂在此温度下迅速气化成催化剂蒸气,并与固体残渣分离,随着生成的炽热的气体产物一起向上运动到所述中温段,以进行步骤 a。固体残渣则继续被氧化或燃烧,最后形成灰渣,从高温段底部排出反应器。由于该高温段中发生了剧烈的氧化反应,同时催化剂被气化,故该段也可被称为残渣燃烧 / 催化剂气化段。

[0018] 任选地,在所述中温段上面还可以有一个低温段,如图 1 所示,所述低温段的温度比中温段更低,例如为 600℃ 以下,优选 400 ~ 600℃。若不使用所述低温段的话,则步骤 a 的目标气体产物离开中温段后,经冷却、提纯等进一步处理后作为燃气产品;若该反应器在中温段上还有低温段的话,则该目标气体产物还可以用于对从低温段进料的煤粉进行预热,以利用其余热,使部分煤粉发生热解反应,再生成一部分甲烷,然后所有气体产物离开反应器,经冷却、提纯等进一步处理后作为燃气产品。除了余热利用外,使用低温段的另一个好处是,在中温段,可能会有一小部分因气流短路而来不及冷凝的催化剂蒸气或因局部过热而再次气化所产生的催化剂蒸气随着目标气体产物离开中温段,这些催化剂蒸气在低

温段可完全冷凝在进料煤粉上,既避免了催化剂的损失,又为目标气体产物的提纯减少了麻烦。经过预热的煤粉携带着冷凝于其上的催化剂,在自身重力作用下进入所述中温段进行反应。

[0019] 本发明的反应器中的绝对压力一般为常压到 40 个大气压,优选 10-40 个大气压。

[0020] 在本发明的方法中使用的催化剂主要是碱金属盐或碱土金属盐,例如钾盐、钠盐、锂盐或钙盐。一般地,所述催化剂包括选自一种或多种碱金属碳酸盐或其氢氧化物,例如碳酸钾、碳酸钠、碳酸锂、碳酸铷、碳酸钙、或氢氧化钾、氢氧化钙等,或它们的二元或多元组合物,例如碳酸钾-碳酸钠-碳酸锂、碳酸钾-碳酸钠-碳酸铷、碳酸钾-碳酸钙、碳酸钾-碳酸钠-碳酸钙等。

[0021] 考虑到本发明的方法的运行中,不可避免会产生一部分催化剂的损失,例如催化剂和煤灰发生反应造成催化剂失活,故在运行需要定期补入新鲜催化剂。至少在所述反应器的高温段、中温段或低温段之一处向反应器中补充新鲜催化剂。新鲜催化剂可以单独补充,也可以随煤粉一起进入反应器而进行补充。

[0022] 以上以煤为例说明了本发明的方法,但本领域技术人员显而易见的是,本发明的方法也可以用于石油焦、生物质等富含固定碳的物质的气化过程。

[0023] 本发明的优点是显而易见的,首先,通过催化剂的冷凝-气化-冷凝实现了催化剂在单一反应器内的循环利用,这是一种催化剂“原位”分离并再循环使用的技术,避免了现有工艺中需要单独的分离回收工艺的缺点。其次,催化气化和催化剂循环高度耦合在一个反应器内,降低了设备总投资。再次,针对不同催化剂组合,可通过适当调节反应器不同段的温度来实现催化剂的循环利用。

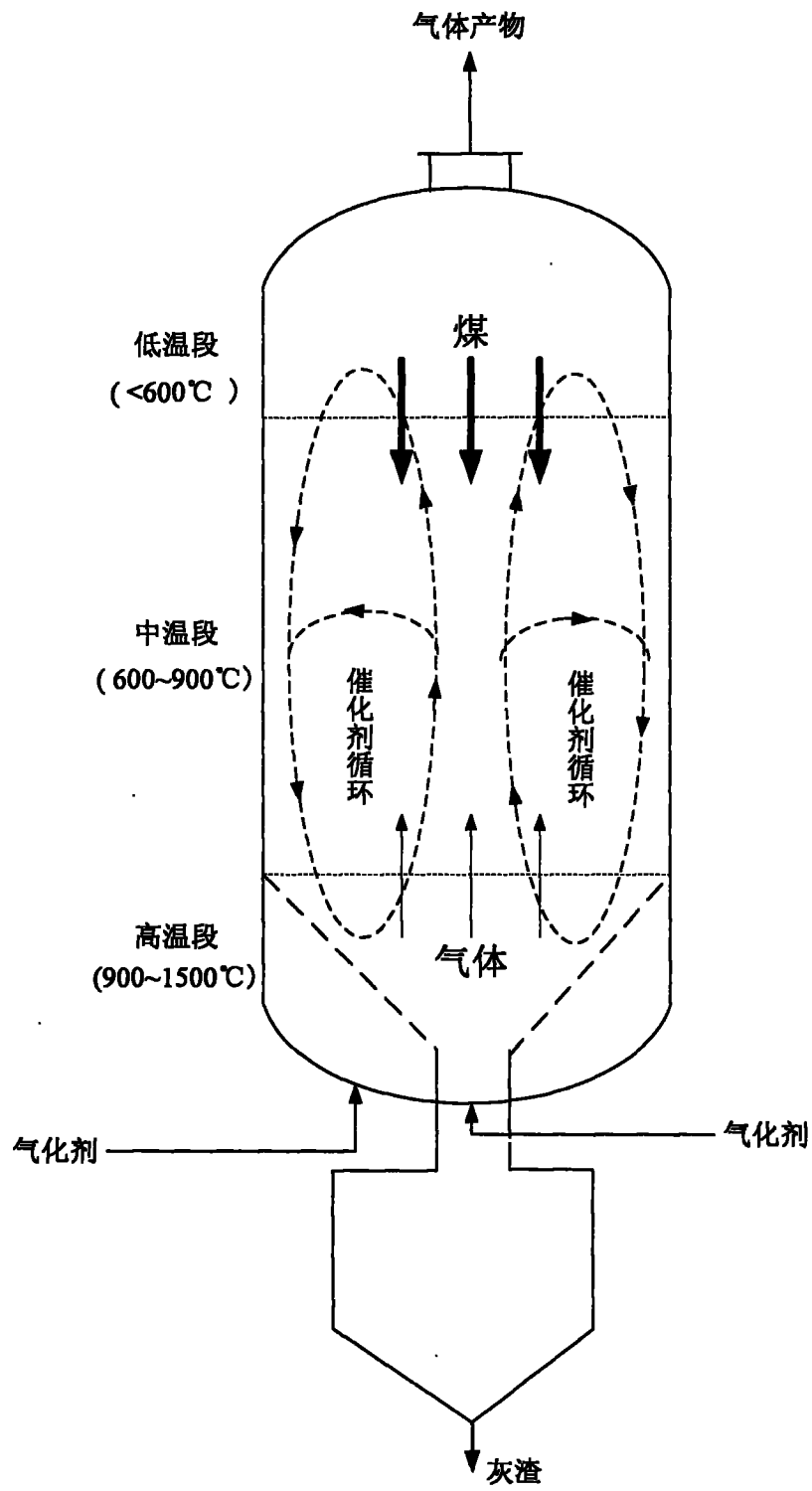


图 1