



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102002402 A

(43) 申请公布日 2011.04.06

(21) 申请号 201010584923.8

(22) 申请日 2010.12.13

(71) 申请人 四川大学

地址 610065 四川省成都市武侯区一环路南
一段 24 号

(72) 发明人 梁斌 王菊 蒋炜

(51) Int. Cl.

C10K 1/20 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

可再生锰系高温煤气脱硫剂的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种可再生的高硫容锰系高温煤气脱硫剂的制备方法，属于脱硫剂的制备领域。该脱硫剂采用共沉淀法制备，即将一定浓度的锰和铝的硝酸盐或硫酸盐溶液，按一定的 Mn/Al 摩尔比配成混合溶液，在一定温度下与沉淀剂碱溶液，如氨水、NaOH 溶液、碳酸钠溶液等以固定比例流率，在保证沉淀槽中稳定沉淀条件的情况下连续同时加入沉淀槽中进行沉淀。沉淀结束后经老化、过滤、洗涤、干燥和煅烧等工序制备出锰系脱硫剂。该脱硫剂具有硫容高、可再生、制备工艺简单等特点，适用于 800° C-900° C 的高温煤气脱硫。

1. 一种可再生高温煤气脱硫剂,其特征在于其可以应用于高达 800°C – 900°C 的高温煤气脱硫,硫容高,可再生使用。

2. 根据权利要求1,高温煤气是指煤气化得到的高温煤气,通常温度在 800°C – 900°C 之间,硫含量在0–1%之间,高温煤气中主要含有 CO 、 H_2 、 CO_2 、 H_2S 、 N_2 等气体。

3. 根据权利要求1,脱硫是指脱除高温煤气中的 H_2S 组分,脱硫剂的化学组成主要为锰、铝复合氧化物,利用脱硫剂与 H_2S 反应生成硫化物的形式,将S固定在脱硫剂中,从而从煤气中除去。

4. 根据权利要求1,可再生是指脱硫剂与 H_2S 反应后,生成了硫化态化合物,该硫化态化合物可以通过与空气、水蒸气、 SO_2 等含氧气体反应转化为氧化态的化合物而得到再生,再生过程中释放出的硫以 SO_2 、 H_2S 、S的形式回收并资源化利用,再生后的脱硫剂可以继续用于煤气脱硫。

5. 权利要求1中所述高温煤气脱硫剂的制备方法,其特征是采用沉淀法制备均匀分散的锰铝复合氧化物,具体步骤为采用锰和铝的盐溶液,用碱液沉淀获得氢氧化物沉淀,经过老化、过滤、洗涤、干燥和煅烧等工序制备出具有高活性的可再生脱硫剂。

6. 权利要求5中所述沉淀方法,其特征在于将锰和铝的硝酸盐或硫酸盐溶液,其浓度分别在0.5–1 mol/L和0.5–1.5 mol/L,分别按照金属离子Mn/Al摩尔比为0.3–1.5比例配成混合溶液,将该混合溶液与浓度在0.5–2 mol/L的 NH_3 水溶液、 NaOH 溶液或 Na_2CO_3 溶液等碱液按照等当量的比例,按一定流率分别且同时泵入预先加有底液并强烈搅拌的中和槽中,中和槽的温度始终控制一个恒定温度(通常在 30 – 70°C 之间),PH值始终控制恒定(通常在7.5–9之间),中和反应生成沉淀并形成料浆。

7. 权利要求6中所述生成的沉淀浆料,在中和槽中在搅拌的情况下加热至沸腾,老化2小时后,经过过滤,并洗涤除去游离碱液,至PH为6.5–7.5之间。

8. 权利要求7所得洗涤后的滤饼,经干燥后作为脱硫剂的前驱体,再经过煅烧、造粒制备高温可再生脱硫剂。

9. 权利要求8所述煅烧过程,其特征在于空气气氛下,煅烧温度为 600 – 850°C ,煅烧时间为6 h。

10. 权利要求8所述造粒,可以通过挤条、团粒等造粒手段制备条状或球状脱硫剂,条状脱硫剂适应于固定床脱硫工艺,而球状脱硫剂可以适用于固定床和流化床脱硫工艺。

可再生锰系高温煤气脱硫剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种可再生的高温煤气脱硫剂的制备方法,属于脱硫剂的制备领域。

背景技术

[0002] 我国是世界上少数的几个以煤为主要一次能源的国家,其中 1/3 以上的煤炭用于直接燃烧发电,这不仅利用率低,而且存在严重的环境污染。

[0003] 整体煤气化联合循环发电(Integrated Gasification Combined Cycle,简称 IGCC)是一种高效、清洁的先进发电技术。在 IGCC 过程中,煤首先被空气或水蒸汽气化,从气化炉出来的高温煤气通常含有 0.1%—1.5% 的硫化氢,在进入燃气轮机之前,必须对煤气进行净化,以免腐蚀高温操作的燃气轮机。典型的煤气化操作高于 1000℃,出口温度在 800–900℃。传统的脱硫工艺主要采用低温洗涤,即先将高温煤气冷却,再用溶剂吸收脱除硫化氢,这样不仅会降低煤气总的显热,还需增加换热设备,降低了煤气的经济效益。如果能采用固体吸附剂在高温下直接脱硫必将大幅度地提高整个系统的能量利用率。

[0004] 另外,我国是钢铁大国,对海绵铁等铁源的需求量很大。采用煤气竖炉生产海绵铁最低吨铁能耗可以降到 425 kg 标准煤,与高炉铁水相比降低 20%。为了满足竖炉还原气的组成要求,煤气化操作应在 1400–1500℃,经出口热能回收后,出口温度在 800—900℃,燃气含 0.1—1.5% 的硫化氢。因此,只能使用可再生的吸附脱硫工艺,脱硫温度最好在 850℃ 左右。

[0005] 高温煤气脱硫主要是借助于可再生的单一或复合金属氧化物与硫化氢的反应完成。过去的二十多年中,关于高温煤气脱硫剂的研究已经从单一的金属氧化物如氧化钙、氧化锌、氧化铜等转移到复合金属氧化物。铁酸锌、钛酸锌等脱硫剂在中温范围内具有很好的脱硫再生性能,但 Zn、Fe 等金属氧化物系列脱硫剂在 850℃ 高温还原气体中不稳定。CN101805641A 中,采用了机械混合挤条成型的颗粒氧化铁基高温再生脱硫剂,脱硫温度为 500° C,再生温度为 800° C。CN 1283669A 中,采用铁、钙、锌、铝等金属氧化物制备了高温再生脱硫剂,使用温度在 400–800° C。但是,在 850° C 高温煤气中,铁氧化物、氧化锌等脱硫剂将被还原成单质铁、单质锌,直接影响它们的机械强度和吸附硫容。

[0006] Mn 系列氧化物脱硫剂具有很好的高温脱硫活性。但是单纯的氧化锰做脱硫剂时,产物硫化锰不能再生。荷兰 Delft 大学采用 g-Al₂O₃ 负载的方法解决了 Mn 脱硫剂的再生问题。目前关于锰系脱硫剂的制备已报道的技术主要有:

1. 采用粒径为 50 μm 多孔 Al₂O₃ 为载体,用醋酸锰溶液浸渍。浸渍后的固体经离心脱水、微波干燥、600℃ 下煅烧固定已负载的 Mn 后,经 5 次反复浸渍、煅烧,可获得锰含量为 34.5% 的脱硫剂,最高硫容为 22%。该脱硫剂在 850℃ 高温脱硫操作后再生失活率小于 4% [四川大学学报(工程科学版),34 (2002),11–15]。

[0007] 2. 以粒径为 10mm 左右的 Al₂O₃ 为载体,同样采用反复浸渍的方法获得锰含量为 36% 的脱硫剂,其硫容约为 20%。该脱硫剂在 850 °C 下 110 次的硫化再生循环中脱硫性能基本保持稳定 [Chemical Engineering Journal,96(2003),223–235]。以上两篇报道均以

Al_2O_3 为载体,采用浸渍法制备锰系脱硫剂。研究表明,Mn 含量增加,硫容随之增加。但高的锰含量需要通过多次浸渍和煅烧才能得到。

[0008] 3. 专利 CN 101519608A 公开了一种氧化锰基高温煤气脱硫剂的制备方法。该方法是将碳酸锰、氧化铁、氧化钙、造孔剂及酒精经球磨机球磨完全均匀后,再经烘干、挤压成型、高温煅烧后即得氧化锰基高温煤气脱硫剂。该脱硫剂 MnO 的含量约为 80-90 (wt)%,穿透硫容为 31.8%。但该专利并未报道此脱硫剂在循环使用中的稳定性,根据 Bin Liang 等人的研究 [Canadian Journal of Chemical Engineering, 77 (1999), (6), 483-488],无负载的 MnO 脱硫剂是很难再生的。

[0009] 目前氧化铝负载的锰系脱硫剂如果要得到高的可再生硫容,必须通过反复浸渍得到高的锰含量,工作量大,且成本高。而已有的通过沉淀法容易得到高的锰含量,由于很多分散方面的原因,可再生性差。

发明内容

[0010] 本发明的目的在于克服湿式浸渍法制备高锰量的脱硫剂需经过多次浸渍煅烧的缺点,提供一种一次得到较高的活性组分含量,可再生的高硫容锰系脱硫剂的制备方法。

[0011] 本发明所描述的沉淀制备方法,采用金属锰和金属铝的混合盐溶液(如硝酸盐、硫酸盐等)与沉淀剂碱溶液(如氨水、NaOH 溶液、碳酸钠溶液等)以固定比例流率,在保证沉淀槽中稳定沉淀条件的情况下连续同时加入沉淀槽中进行沉淀。该共沉淀方法可以制备得到均匀的 Mn/Al 氢氧化物混晶,进而通过过滤、干燥、洗涤、煅烧后可以得到具有强相互作用的 Mn/Al 复合氧化物。所得到的复合氧化物作为脱硫剂,具有很高的高温脱硫硫容,同时具有稳定的再生硫容。同时,采用了价格低廉的金属盐原料,同时也简化了制备工艺。

[0012] 本发明所描述的制备方法,其具体的工艺步骤为:

(1) 将锰和铝的硝酸盐或硫酸盐溶液,其浓度分别为 0.5-1 mol/L 和 0.5-1.5 mol/L,按照金属离子 Mn/Al 摩尔比为 0.3-1.5 比例配成混合溶液;

(2) 共沉淀使用的碱液为 NH_3 水溶液、NaOH 溶液或 Na_2CO_3 溶液等,其浓度为 0.5-2 mol/L;

(3) 将金属混合溶液与碱溶液按照等当量的比例,按一定流率分别且同时泵入预先加有底液并强烈搅拌的中和槽中,中和槽的温度始终控制恒定(通常在 30-70°C 之间),PH 值始终控制恒定(通常在 7.5-9 之间),中和反应生成沉淀并形成料浆;

(4) 将上述反应生成的沉淀浆料,在中和槽中在搅拌的情况下加热至沸腾,老化 2 小时;

(5) 老化后的沉淀浆料,经过过滤,并洗涤除去游离碱液,至 PH 为 6.5-7.5 之间;

(6) 洗涤后的滤饼,经干燥后作为脱硫剂的前驱体;

(7) 经上述处理所得到的脱硫剂前驱体,经过煅烧、造粒制备高温可再生脱硫剂。

[0013] 上述技术方案中的煅烧过程,其特征在于空气气氛下,煅烧温度为 600°C -850°C,煅烧时间为 6 h。

[0014] 上述技术方案中,所述的造粒,可以通过挤条、团粒等造粒手段制备条状或球状脱硫剂,条状脱硫剂适应于固定床脱硫工艺,而球状脱硫剂可以适用于固定床和流化床脱硫工艺。

[0015] 根据上述方法所得的 Mn/Al 复合氧化物脱硫剂在固定床石英反应器中进行硫化再生实验。脱硫温度 850°C , 体积空速 38000 h^{-1} , 进口 H_2S 质量浓度 8.8 g/m^3 , 再生温度 850°C 。硫化反应时, 当脱硫效率低于 80% 时, 认为床层穿透。此时脱硫剂吸收硫的质量/原始脱硫剂质量为穿透硫容。

[0016] 本发明制备的可再生的高温锰系脱硫剂可一次得到较高的锰含量, 克服了现有湿式浸渍法工艺复杂的缺点, 且能够提高脱硫剂的硫容。本发明制备的高温锰系脱硫剂可用于整体煤气化联合循环发电 (IGCC) 和煤气竖炉生产海绵铁中的高温煤气净化。

附图说明

[0017] 附图为典型的脱硫曲线。

具体实施方式

[0018] 实施方式一: 将 100 ml 0.83 mol/L 的 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 和 100ml 1 mol/L 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 配成混合溶液。将上述混合溶液和等体积的 10% 的氨水以恒定的速率加入强烈搅拌的恒温 50°C 的中和槽中。沉淀结束后经沸腾、老化、过滤、洗涤、干燥、 850°C 下煅烧 6h 等工序后制得锰系脱硫剂。该脱硫剂于石英管式反应器中进行五次硫化再生循环, 结果如下:

循环次数	1	2	3	4	5
脱硫剂的穿透硫容 (g S/100 g 脱硫剂)	30	33	33	33	35

实施方式二: 将 100 ml 0.83 mol/L 的 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 和 100ml 1 mol/L 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 配成混合溶液, 在 50°C 下与 200 ml 10% 的氨水共沉淀。沉淀结束后经沸腾、老化、过滤、洗涤、干燥、 600°C 下煅烧 6h 等工序后制得锰系脱硫剂。该脱硫剂于石英管式反应器中进行三次硫化再生循环, 结果如下:

循环次数	1	2	3
脱硫剂的穿透硫容 (g S/100 g 脱硫剂)	33	29	27

实施方式三: 将 63 ml 0.83 mol/L 的 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 和 187ml 1 mol/L 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 配成混合溶液, 在 50°C 下与 250 ml 10% 的氨水共沉淀。沉淀结束后经沸腾、老化、过滤、洗涤、干燥、 850°C 下煅烧 6h 等工序后制得锰系脱硫剂。该脱硫剂于石英管式反应器中进行三次硫化再生循环, 结果如下:

脱硫循环次数	1	2	3
脱硫剂的穿透硫容 (g S/100 g 脱硫剂)	25	25	24

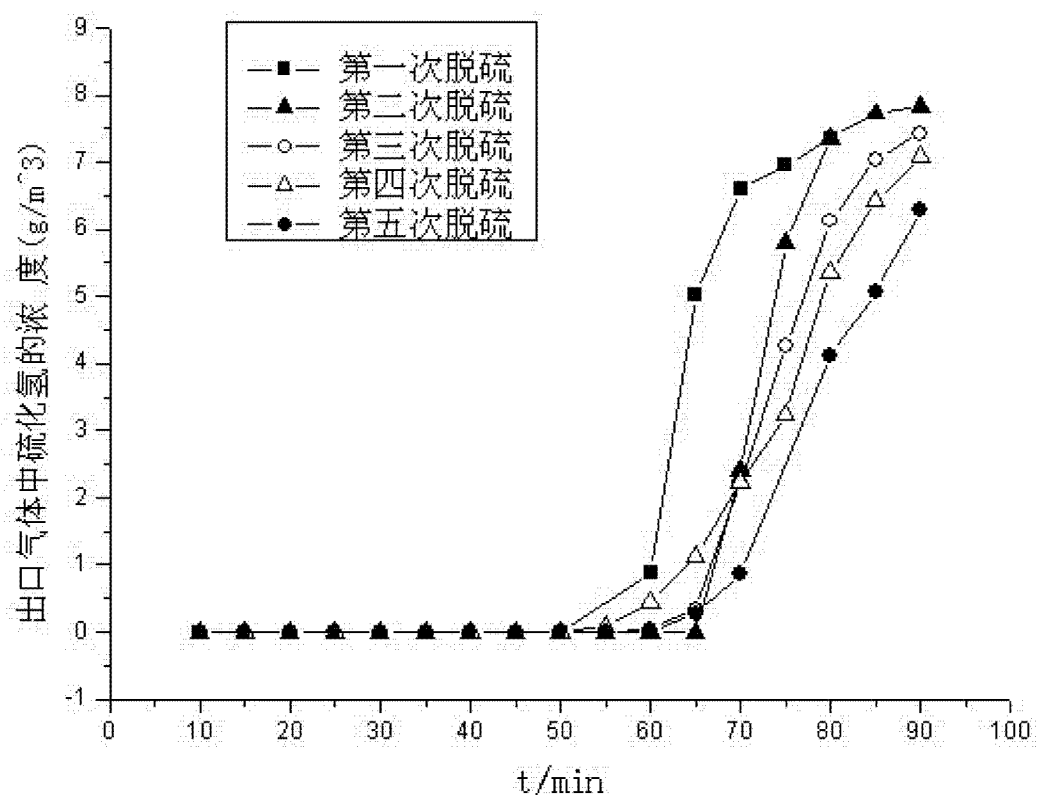


图 1