



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102527392 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 04

(21) 申请号 201010621029. 3

(22) 申请日 2010. 12. 24

(71) 申请人 新奥科技发展有限公司

地址 065001 河北省廊坊市经济技术开发区  
华祥路新奥工业园区南区 B 座

(72) 发明人 张荣 朱学艳 郑岩 康守国  
毕继诚

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

代理人 柳春琦

(51) Int. Cl.

B01J 23/78 (2006. 01)

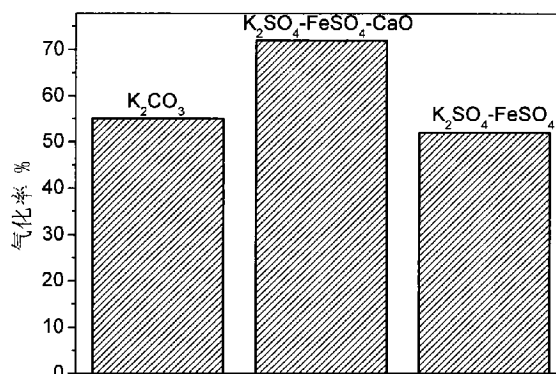
权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 2 页

## (54) 发明名称

用于煤催化气化的三元催化剂及其制备方法

## (57) 摘要

本发明提供了一种用于煤催化气化的三元催化剂及其制备方法,具体地,所述用于煤催化气化的三元催化剂是添加有含钙物质的硫酸钾-硫酸亚铁三元催化剂,其中钾原子/铁原子摩尔比介于 1 : 1 和 9 : 1 之间,并且钾原子与铁原子摩尔数总和与煤中碳原子摩尔数之比介于 0. 0125-0. 05 之间,所述钙元素的质量负载量达到煤中碳元素质量的 0. 575% -2. 875%。本发明的三元催化剂的催化活性相比于现有技术得到了改进,而且还可以提高煤的催化气化过程中的甲烷选择性。而且,由于本发明中所使用的酸溶废铁渣可来自于炼焦厂铁渣,硫酸钾本身又比碳酸钾便宜很多,因此本发明的三元催化剂相比于现有技术还具有成本优势。



1. 一种用于煤气化的三元催化剂,所述三元催化剂是添加有含钙物质的硫酸钾-硫酸亚铁,其中钾原子/铁原子摩尔比介于1:1和9:1之间,并且钾原子与铁原子摩尔数总和与煤中碳原子摩尔数之比介于0.0125-0.05之间,所述钙元素的质量负载量达到煤中碳元素质量的0.575%-2.875%。

2. 根据权利要求1所述的用于煤气化的三元催化剂,其中所述含钙物质是选自生石灰、熟石灰、草酸钙、磷酸钙和有机钙盐中的至少一种。

3. 根据权利要求2所述的用于煤气化的三元催化剂,其中所述含钙物质是选自生石灰和熟石灰中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的用于煤气化的三元催化剂,其中钾原子/铁原子摩尔比优选为5:1至9:1,更优选为7:1至9:1,最优选为8:1至9:1。

5. 根据权利要求1所述的用于煤气化的三元催化剂,钾原子与铁原子摩尔数总和与煤中碳原子摩尔数之比为0.0125-0.04,更优选为0.0125-0.0375,最优选为0.0125-0.025。

6. 根据权利要求1所述的用于煤气化的三元催化剂,所述含钙物质中的钙元素的质量负载量达到煤中碳元素质量的1.25%-2.875%,更优选达到约2%-2.875%。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的用于煤气化的三元催化剂,其中所述硫酸亚铁用酸溶废铁渣代替,所述酸溶废铁渣是将来自炼钢厂的包含三氧化二铁、硫化亚铁或四氧化三铁作为主要成分的废铁渣、铁矿渣或铁精粉溶解于10%-50%的稀硫酸溶液中,将溶解的部分与不溶物过滤分离,再在澄清溶液中加入铁屑进行还原后获得的淡绿色清液。

8. 一种制备前述权利要求中任一项所述的用于煤气化的三元催化剂的方法,所述方法包括如下步骤:

第一步,将 $\text{FeSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ 溶液用等体积浸渍法负载在煤上,充分搅拌,静置,然后烘干,得到含水率为10质量%-20质量%的产品A;以及

第二步,将含钙物质用等体积浸渍法负载在第一步中获得的产品A上,充分搅拌,静置,然后烘干,获得含水率为0质量%-5质量%的全干的最终产品。

9. 根据权利要求8所述的用于煤气化的三元催化剂的制备方法,其中所述烘干在80-200°C的温度进行。

## 用于煤催化气化的三元催化剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于煤催化气化的三元催化剂及其制备方法,具体地,涉及一种添加有含钙物质的硫酸钾-硫酸亚铁三元催化剂及其制备方法。

[0002] 发明背景

[0003] 煤的催化气化是指煤在中低温条件(700℃左右或更低),通过催化剂的催化作用,煤被气化为CO、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>等气体。典型煤催化气化的研究有EXXON的煤催化气化制甲烷研究(1976年提出)和日本的煤催化气化制氢技术(HyPr-RING技术,1999年实施)(参见非专利文献1-4)。这两项研究的共同特点是:都架构于煤催化气化基础之上,降低煤气化反应温度;不同之处在于目标产物的不同,一是甲烷,另一是氢气。

[0004] 作为催化碳水反应的催化剂,多年来科学家已经试验几乎周期表中所有的元素,经研究发现其中碱金属,碱土金属催化剂,以及以铁、镍为代表的第八族元素的催化活性最好,其中碱金属中碳酸钾的性能最优,且不存在气化产品气中硫化氢使之中毒的现象。相比之下,作为与之催化活性相近的铁、镍等元素却因为对硫化氢非常敏感,会很快失活而活性非常低。

[0005] 现有的催化气化工艺中所使用的碳酸钾催化剂价格昂贵,且易与煤灰反应生成不能溶于水的硅酸铝钾(KAlSiO<sub>4</sub>)和硫化铁钾(KFeS<sub>2</sub>),从而导致催化剂的失活同时使得其后的回收工艺变得复杂。这样就造成了大量的能源消耗了,继而大大增加了整个工艺的能耗。催化剂用到碱金属和碱土金属盐类,这些原料的使用也将增加生产成本。

[0006] J. F. Akyurtlu提出了一种硫酸钾-硫酸亚铁的二元催化剂,并且认为这种二元催化剂的催化活性与K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的催化活性相当甚至更高,并且认为甲烷选择性随钾含量的增多而降低(参见非专利文献5)。在使用这种二元催化剂进行煤的催化气化的情况下,硫酸亚铁在气化炉的还原气氛中被还原为单质铁,单质铁帮助硫酸钾的硫酸根水解还原,最终转变成氢氧化钾以进行催化作用,在此氢氧化钾是公认的真正起催化作用的物质,因为所有的钾盐催化剂的阴离子都必须转变成氢氧根才能起催化作用;但是钾盐容易和煤中矿物质反应生成不溶性的矿物质而失活,进而影响这种二元催化剂的催化活性。

[0007] [非专利文献1]T. Kalina, " Exxon catalytic coal gasification process: Predevelopment program, " Exxon Research and Engineering Co., Baytown, Texas FE236920, Jul. 1976-Jun. 1977 1977。

[0008] [非专利文献2]T. Kalina and N. C. Nahas, " Exxon catalytic coal gasification process:Predevelopment program.Final project report, " Exxon Research and Engineering Co., Baytown, Texas FE236924,1978。

[0009] [非专利文献3]N. C. Nahas, " Exxon catalytic coal gasification process: Predevelopment program, " Exxon Research and Engineering Co., Baytown, Texas FE236923, Dec. 1977。

[0010] [非专利文献4]N. C. Nahas, " Exxon catalytic coal gasification process: Predevelopment program, " Exxon Research and Engineering Co., Baytown, Texas

FE236921, Jul. -Sept. 1977。

[0011] [非专利文献 5] J.F. Akyurtlu and A. Akyurtlu, "Catalytic gasification of Pittsburgh coal char by potassium sulphate and ferrous sulphate mixtures", Fuel Processing Technology 43(1995)71-86。

### 发明内容

[0012] 为了改进这种二元催化剂的缺点,本申请提出了一种在硫酸钾-硫酸亚铁的二元催化剂中加入含钙物质的三元催化剂,因为本发明人发现加入的含钙物质中的钙可代替钾与煤中矿质反应,从而减少钾盐的损失,进而提高了硫酸钾-硫酸亚铁的二元催化剂的催化活性,同时发现这种添加含钙物质的硫酸钾-硫酸亚铁三元催化剂还提高了煤的催化气化过程中的甲烷选择性。

[0013] 因此,本发明的目的是提供一种添加有含钙物质的硫酸钾-硫酸亚铁三元催化剂,以及这种三元催化剂的制备方法。为此,本发明提供如下几个方面:

[0014] <1>. 一种用于煤气化的三元催化剂,所述三元催化剂是添加有含钙物质的硫酸钾-硫酸亚铁,其中钾原子/铁原子摩尔比介于 1:1 和 9:1 之间,并且钾原子与铁原子摩尔数总和与煤中碳原子摩尔数之比介于 0.0125-0.05 之间,所述钙元素的质量负载量达到煤中碳元素质量的 0.575% -2.875%。

[0015] <2>. 根据<1>所述的用于煤气化的三元催化剂,其中所述含钙物质是选自生石灰、熟石灰、草酸钙、磷酸钙和有机钙盐中的至少一种。

[0016] <3>. 根据<2>所述的用于煤气化的三元催化剂,其中所述含钙物质是选自生石灰和熟石灰中的至少一种。

[0017] <4>. 根据<1>所述的用于煤气化的三元催化剂,其中钾原子/铁原子摩尔比优选为 5:1 至 9:1,更优选为 7:1 至 9:1,最优选为 8:1 至 9:1。

[0018] <5>. 根据<1>所述的用于煤气化的三元催化剂,钾原子与铁原子摩尔数总和与煤中碳原子摩尔数之比为 0.0125-0.04,更优选为 0.0125-0.0375,最优选为 0.0125-0.025。

[0019] <6>. 根据<1>所述的用于煤气化的三元催化剂,所述钙元素的质量负载量达到煤中碳元素质量的 1.25% -2.875%,更优选达到约 2% -2.875%。

[0020] <7>. 根据<1>所述的用于煤气化的三元催化剂,其中所述硫酸亚铁用酸溶废铁渣代替,所述酸溶废铁渣是将来自炼钢厂的包含三氧化二铁、硫化亚铁或四氧化三铁作为主要成分的废铁渣、铁矿渣或铁精粉溶解于 10% -50% 的稀硫酸溶液中,将溶解的部分与不溶物过滤分离,再在澄清溶液中加入铁屑进行还原后获得的淡绿色清液。

[0021] <8>. 一种制备前述任一项所述的用于煤气化的三元催化剂的方法,所述方法包括如下步骤:

[0022] 第一步,将  $\text{FeSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$  溶液用等体积浸渍法负载在煤上,充分搅拌,静置,然后烘干,得到含水率为 10 质量% -20 质量% 的产品 A; 以及

[0023] 第二步,将含钙物质用等体积浸渍法负载在第一步中获得的产品 A 上,充分搅拌,静置,然后烘干,获得含水率为 0 质量% -5 质量% 的全干的最终产品。

[0024] <9> 根据<8>所述的用于煤气化的三元催化剂的制备方法,其中所述烘干在 80-200°C 的温度进行。

[0025] 与现有技术中用于煤的催化气化的催化剂相比,本发明的这种添加有含钙物质的硫酸钾-硫酸亚铁的三元催化剂以及由本发明的制备方法所制备的添加有含钙物质的硫酸钾-硫酸亚铁的三元催化剂的催化活性更高,而且还可以提高煤的催化气化过程中的甲烷选择性。而且,由于本发明中所使用的酸溶废铁渣可来自于炼焦厂铁渣,硫酸钾本身又比碳酸钾便宜很多,因此本发明的三元催化剂相比于现有技术还具有成本优势。

#### 附图说明

[0026] 图 1 是实验中使用的自制固定床反应器示意图;

[0027] 图 2 是根据本发明的一个实施方案的三元催化剂与现有技术所使用的催化剂在催化气化催化剂活性方面的比较,其中所使用的实验条件为:700℃,3.0MPa, H<sub>2</sub>O 0.68ml/h/g, 6h; 以及

[0028] 图 3 是根据本发明的一个实施方案的三元催化剂与现有技术所使用的催化剂催化气化甲烷收率方面的比较,其中所使用的实验条件为:700℃,3.0MPa, H<sub>2</sub>O 0.68ml/h/g, 6h。

#### 具体实施方式

[0029] 定义

[0030] 在本文中,所述甲烷的选择性是指转化单位千克碳的甲烷产率。

[0031] 在本文中,所述酸溶废铁渣是指来自炼钢厂的废铁渣、铁矿渣或铁精粉在经过酸处理之后获得的产品。即,将上述原料溶解于 10 质量%-50 质量%的稀硫酸溶液中,将溶解的部分与不溶物过滤分离,再在澄清溶液中加入铁屑进行还原后的淡绿色清液。在本发明中,所使用的废铁渣、铁矿渣或铁精粉的,主要成分是三氧化二铁,硫化亚铁,四氧化三铁。它们主要来自炼钢厂,用稀硫酸(质量百分比浓度介于 10%-50%的硫酸水溶液)溶解还原后主要组分是硫酸亚铁。

[0032] 在本文中,用于热解的固定床没有特别的限定,只要满足良好的密封效果,床层部分温度均匀即可,例如可以使用本领域中通常用于热解的固定床,比如带惰性气体保护的马弗炉,以及结构如附图 1 所示的固定床。

[0033] 在本文中,用于半焦气化的固定床也没有特别的限定,只要满足良好的密封效果,床层部分温度均匀,气流基本是平推流状态即可,例如可以使用本领域中通常用于半焦气化的固定床,比如可以使用结构如附图 1 所示的固定床。

[0034] 在本文中,术语“等体积浸渍”是指催化剂组分水溶液(当催化剂组分含有生石灰、熟石灰、草酸钙、磷酸钙等不溶于水或微溶于水的组分时为悬浊液,本发明称为浆液)的体积与相应负载煤的吸水率的体积比为 1:1。例如,要负载的煤质量为 100 克,其吸水率经测定为 30g 水/100g 煤,30g 水的体积约为 30ml,则要“等体积浸渍”这些煤,需要的催化剂组分水溶液的体积就为 30ml,即要配置出的催化剂溶液就应是 30ml。因此,当要负载 M/C(金属原子与煤中碳原子的摩尔比)为 0.025 的碳酸钾时,则所需的碳酸钾的用量为  $100 \times 70\% / 12 \times 0.025 \times 138 / 2 = 10$  克。然后,将 10 克碳酸钾溶解在一定量水中,取 30ml 用于浸渍所述煤的碳酸钾溶液,其中该碳酸钾溶液的钾离子浓度为:  $100 \times 70\% / 12 \times 0.025 / 30\text{ml} = 0.00486\text{mol/ml}$ 。

[0035] 此外,在本文中,二次等体积浸渍是指第二次进行等体积浸渍,而且此时计算含钙物质所需的水溶液体积所涉及的吸收率是按初始负载的煤的吸水率计算的。

[0036] 在本文中,术语“水煤比”是指单位时间内加入反应体系的水的摩尔数与反应初始煤中碳的摩尔数之比。

[0037] 至于本发明中使用的煤,对于其吸水率和粒径大小等没有具体限制,但是考虑到负载催化剂组分的容易程度,经常将原煤破碎到粒径为 20-40 目。

[0038] 本发明的目的在于改善现有技术中这种硫酸钾-硫酸亚铁二元催化剂的催化性质,即煤的气化率,以及提高它在煤的催化气化过程中的甲烷选择性,因此本发明的第一方面是提供一种催化性质和甲烷的选择性均得到了提高的用于煤气化的三元催化剂,所述三元催化剂是添加有含钙物质的硫酸钾-硫酸亚铁,其中钾原子/铁原子摩尔比介于 1 : 1 和 9 : 1 之间,并且钾原子与铁原子摩尔数总和与煤中碳原子摩尔数之比介于 0.0125-0.05 之间,所述钙元素的质量负载量达到煤中碳元素质量的 0.575% -2.875%。

[0039] 而且本发明人为了进一步降低催化剂的制备成本,采用了硫酸钾-酸溶废铁渣来代替现有技术中的硫酸钾-硫酸亚铁二元催化剂进行研究。由于废铁渣带有杂质,这些杂质不是有效成分,且在酸溶过程中,会产生 H<sub>2</sub>S 等刺激性有毒气体,因此这种代替并不是一种简单的替换,是需要发明人经过多次的创造性试验才发现的。

[0040] 在本发明中,所述含钙物质的实例包括生石灰、熟石灰、草酸钙、磷酸钙和有机钙盐等等。有机钙盐的实例包括柠檬酸钙、乳酸钙、木质素磺酸钙等经济型允许的有机钙。所述含钙物质的优选实例包括生石灰、熟石灰、草酸钙和磷酸钙,更优选的实例包括生石灰和熟石灰。

[0041] 在本发明中,术语“M/C”是指催化剂中的金属原子的摩尔数之和与所使用的煤粉中的碳原子的摩尔数之比。其中,催化剂中的金属原子 M 是指钾原子和铁原子的摩尔数之和,或在仅采用碳酸钾作为催化剂的情况下, M 是指钾原子的摩尔数,即 M 不包括钙原子的摩尔数。通常地,在本发明的添加有含钙物质的硫酸钾-硫酸亚铁三元催化剂中,钾原子与铁原子摩尔数总和与煤中碳原子摩尔数之比介于 0.0125-0.05,优选为 0.0125-0.04,更优选为 0.0125-0.0375,更优选为 0.0125-0.025。在催化剂的钾原子与铁原子摩尔数总和与煤中碳原子摩尔数之比介于 0.0125-0.05 的范围内,随着比值的增加,催化活性随之增加,当比值大于 0.0375 时增加催化活性随之的增加幅度减缓。因此,综合催化活性和催化剂的经济性,将钾原子与铁原子摩尔数总和与煤中碳原子摩尔数之比设定为 0.0125-0.05。

[0042] 通常地,在本发明的添加有含钙物质的硫酸钾-硫酸亚铁三元催化剂中,钾原子/铁原子摩尔比介于 1 : 1 和 9 : 1 之间,优选为 5 : 1 至 9 : 1,更优选为 7 : 1 至 9 : 1,最优选为 8 : 1 至 9 : 1。随着钾原子/铁原子的摩尔比的增加,催化活性随之增加,达到 9 : 1 时效果最好,之后,该比率再提高催化效果不增加反而下降。

[0043] 在本发明的添加有含钙物质的硫酸钾-硫酸亚铁三元催化剂中,含钙物质中钙元素质量与煤中碳质量的比为 0.575% -2.875% 进行负载及其配置。熟石灰与生石灰按照其钙元素质量与干燥粉中碳质量的比还优选使用 1.25% -2.875%,更优选使用约 2% -2.875%。在含钙物质中钙元素质量与煤中碳质量的比为 0.575% -2.875% 的范围内,随着钙添加量的增加,催化活性随之增加。

[0044] 下面,描述本发明的添加有含钙物质的硫酸钾-硫酸亚铁三元催化剂的制备方

法。

[0045] 本发明提供一种用于煤气化的三元催化剂的制备方法,所述方法包括如下步骤:第一步,将 $\text{FeSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ 溶液用等体积浸渍法负载在煤上,充分搅拌,静置,然后烘干,得到含水率为10质量%-20质量%的成品A;以及,第二步,将含钙物质用等体积浸渍法负载在第一步中获得的产品A上,充分搅拌,静置过夜后烘干,获得含水率为0质量%-5质量%的全干的最终产品,其中使得钾原子/铁原子摩尔比介于1:1和9:1之间,并且钾原子与铁原子摩尔数总和与煤中碳原子摩尔数之比介于0.0125-0.05之间,并且使得所述含钙物质中的钙元素的质量负载量达到煤中碳元素质量的0.575%-2.875%。

[0046] 本发明的制备方法的其它实施方案中,使得催化剂的钾原子与铁原子摩尔数总和与煤中碳原子摩尔数之比介于0.0125-0.0375的范围内。

[0047] 本发明的制备方法的其它实施方案中,还使得钾原子/铁原子摩尔比为5:1至9:1。再在另外的实施方案中,还使得钾原子/铁原子摩尔比为7:1至9:1。再在另外的实施方案中,还使得钾原子/铁原子摩尔比为8:1至9:1。

[0048] 本发明的制备方法的其它实施方案中,使得所述钙元素的质量负载量达到煤中碳元素质量的1.25%-2.875%。再在另外的实施方案中,使得所述钙元素的质量负载量达到煤中碳元素质量的约2%-2.875%。

[0049] 在本发明中所使用的 $\text{FeSO}_4$ 溶液可以是酸溶废铁渣。所述酸溶废铁渣是将来自炼钢厂的包含三氧化二铁、硫化亚铁或四氧化三铁作为主要成分的废铁渣、铁矿渣或铁精粉经由酸处理之后获得的,其中用于处理废铁渣的酸的一个优选实例是10质量%-50质量%浓度的硫酸。

[0050] 在本发明的制备方法中,用于添加到的硫酸钾-硫酸亚铁二元催化剂中的含钙物质的实例包括生石灰、熟石灰、草酸钙、磷酸钙和有机钙盐等等。有机钙盐的实例包括柠檬酸钙、乳酸钙、木质素磺酸钙等经济型允许的有机钙。所述含钙物质的优选实例包括生石灰、熟石灰、草酸钙和磷酸钙,更优选的实例包括生石灰和熟石灰。

[0051] 具体地,本发明的三元催化剂的制备(负载)过程的一个实例如下:初次使用时,先将炼钢厂废铁渣用10质量%-50质量%浓度的稀硫酸溶解,任选添加适量的水,过滤,然后加入铁屑进行还原,使三价铁转变为二价铁即可获得可以在本发明中使用的酸溶废铁渣溶液。

[0052] 接着,以K/Fe原子的摩尔比为1:1-9:1的比例将硫酸钾-硫酸亚铁负载在煤表面,K和Fe原子的总体负载量占煤中碳质量的5%-40%;接着,含钙物质按钙离子质量与煤中碳质量的比为0.575%-2.875%进行负载。具体地,三元催化剂分二次负载,先将煤浸渍于等体积的 $\text{FeSO}_4$ (或上述制备的酸溶废铁渣溶液代替)- $\text{K}_2\text{SO}_4$ 溶液中,充分搅拌,静置过夜后放置于烘箱中,于80-200°C的温度烘至半干(含水率为10-20质量%);然后与含钙物质比如生石灰或熟石灰浆液等进行二次等体积浸渍,充分搅拌,静置过夜后放置于烘箱中于80-200°C的温度烘至全干(含水率为0-5质量%)。

[0053] 为了考察本发明的添加有含钙物质的硫酸钾-硫酸亚铁三元催化剂的催化效果和对甲烷的选择性,本发明人采用了碳酸钾催化剂和硫酸钾-硫酸亚铁二元催化剂作为对比,分别将它们与神木烟煤制备出考察试样在发明人所在实验室自制的结构如附图1所示的固定床进行热解,然后在同样是由发明人所在的实验室自制的结构如附图1所示的小型

固定床中进行半焦气化实验。气化期间,每半小时拿气袋收集气体,并用气相色谱进行组分分析,由此可以获得本发明的添加有含钙物质的硫酸钾-硫酸亚铁三元催化剂的性能。

[0054] 具体试验过程可以参见实施例部分中的记载。

[0055] 从上述试验获得的煤的气化率和甲烷的选择性方面可以看出,本发明的添加有含钙物质的硫酸钾-硫酸亚铁三元催化剂的性能均好于现有技术的催化剂。

[0056] 此外,本发明的添加有含钙物质的硫酸钾-硫酸亚铁三元催化剂与现有技术的催化剂如碳酸钾催化剂和硫酸钾-硫酸亚铁二元催化剂相比,除了具有更好的催化性能之外,还具有如下优点:

[0057] 1. 由于本发明的三元催化剂可以使用酸溶废铁渣来代替现有技术中使用的硫酸亚铁作为组分,硫酸钾本身又比碳酸钾便宜很多,因此本发明的三元催化剂相比于现有技术还具有成本优势,而且减轻了对环境的污染,因此是对环境友好的。

[0058] 2. 由于大规模的工业应用装置不可能每次都投入新的催化剂,一般都是要回收再循环使用的,三元催化剂的回收工艺较一元的碳酸钾催化剂简单,固定投资成本较低。

[0059] 下面将通过实施例对本发明进行更详细的描述,但是这些实施例并不是对本发明范围的限制,本发明的范围应当由权利要求书进行限定。

[0060] 实施例

[0061] 实施例 1

[0062] 选用煤种为神木烟煤(含碳量约为 70%,吸水率为 30g 水/100g 煤),原煤经过破碎到粒径 20-40 目,考察三种催化剂,即碳酸钾催化剂、硫酸钾-硫酸亚铁二元催化剂以及本发明的添加有含钙物质的硫酸钾-硫酸亚铁三元催化剂在煤气化过程中的催化剂活性以及对甲烷的选择性的影响。

[0063] 试样一:碳酸钾催化剂(北京化工厂分析纯)与所述粒径 20-40 目的煤粉以 10% 配比进行等体积浸渍,其中 M(钾原子)/C(碳原子)的摩尔比为 0.025;

[0064] 试样二:将 100 克煤浸渍于 30ml 的硫酸钾(北京化工厂分析纯)-硫酸亚铁二元催化剂(北京化工厂分析纯)溶液中,所述粒径 20-40 目的煤粉以 M(钾原子和亚铁原子)/C 的摩尔比为 0.025(其中 K/Fe 摩尔比为 9:1);

[0065] 试样三:用同试样二的方式配好样后,放烘箱中干燥至半湿状(含水率为 10%,吸收率按初始煤的吸水率计算),再将其放入 30ml 的 CaO(北京化工厂分析纯)浆液中进行二次等体积浸渍(按照煤中碳元素质量的 4%加载 CaO)搅拌浸渍后,静置过夜后,放入烘箱干燥。

[0066] 将制取的三份试样放入固定床(实验室自制,该固定床的结构如附图 1 所示)中进行热解,拿热解后的半焦(半焦即是煤经过热解,排除挥发份和水分的剩余部分)进行气化实验。热解条件:氮气气氛下(氮气流速为 150ml/min),以 10°C/min 的加热速度至 700°C,在 700°C 停留 90min 后,关闭热源,氮气保护下至常温。

[0067] 半焦气化实验:装置为实验室小型固定床(实验室自制,该固定床的结构如附图 1 所示)反应器,取 10g 半焦,压力为 3-4MPa,初始进入水煤比为 0.68ml/h/g(水煤比即为水流速/初始煤中碳质量的比率),氮气以 60ml/min 的流速作为吹送气,反应六个小时,中间每半小时拿气袋收集气体,并用气相色谱进行组分分析。

[0068] 实验结果:图 2 显示所使用的三种催化剂的催化活性比较的图。如图 2 所示,与



$K_2CO_3$  相比,相同条件下本发明的催化剂  $K_2SO_4-FeSO_4-CaO$  催化剂的碳转化率提高近 30%,而现有技术的催化剂  $K_2SO_4-FeSO_4$  与  $K_2CO_3$  性能接近。图 3 是显示三种催化剂在煤气化过程中的甲烷选择性的比较的图,所述甲烷选择性即是单位碳在相同时间内的甲烷产出量。从该图中看出,单位  $K_2CO_3$  的甲烷选择性效果好于  $K_2SO_4-FeSO_4$ ,而  $K_2SO_4-FeSO_4-CaO$  催化剂的甲烷选择性效果又明显好于其他的两种。

[0069] 实施例 2

[0070] 选用煤种为神木烟煤(含碳量约为 70%,吸水率为 30g 水/100g 煤),原煤经过破碎到粒径 20-40 目,考察三种催化剂,即碳酸钾催化剂、硫酸钾-硫酸亚铁二元催化剂以及本发明的添加有钙的硫酸钾-硫酸亚铁三元催化剂在煤气化过程中的催化剂活性以及对甲烷的选择性影响。

[0071] 试样一:碳酸钾催化剂(北京化工厂分析纯)与所述粒径 20-40 目的煤粉以 10% 配比进行等体积浸渍,其中 M(钾原子)/C(碳原子)的摩尔比为 0.0125;

[0072] 试样二:将 100 克煤浸渍于 30ml 的硫酸钾(北京化工厂分析纯)-硫酸亚铁二元催化剂(北京化工厂分析纯)溶液中,使得所述粒径 20-40 目的煤粉以 M(钾原子和亚铁原子)/C 的摩尔比为 0.0125(其中 K/Fe 摩尔比为 9:1);

[0073] 试样三:用同试样二的方式配好样后,放烘箱中干燥至半湿状(含水率为 10%,吸收率按初始煤的吸水率计算),再将其放入 30ml 的 CaO(北京化工厂分析纯)浆液中进行二次等体积浸渍(按照煤中碳元素质量的 5%加载 CaO)搅拌浸渍后,静置过夜后,放入烘箱干燥。

[0074] 将制取的三份试样放入固定床(实验室自制,结构如附图 1 所示)中进行热解,拿热解后的半焦进行气化实验。热解条件:氮气气氛下(氮气流速为 150ml/min),以  $10^\circ C/min$  的加热速度至  $700^\circ C$ ,在  $700^\circ C$  停留 90min 后,关闭热源,氮气保护下至常温。

[0075] 半焦气化实验:装置为实验室小型固定床(实验室自制,结构如附图 1 所示)反应器,取 10g 半焦,压力为 3-4MPa,初始进入水煤比为 0.68ml/h/g,氮气以 60ml/min 的流速作为吹送气,反应六个小时,中间每半小时拿气袋收集气体,并用气相色谱进行组分分析。

[0076] 实验结果如表 1:相同金属原子负载量的情况下(即  $M/C = 0.0125$ ;  $K/Fe = 9$ ),三元催化剂的气化催化活性好于单元的碳酸钾催化剂,单位碳的甲烷产率也高于碳酸钾的。

[0077] 表 1

[0078]

	5% $K_2CO_3$ (M/C=0.0125)	$K_2SO_4-FeSO_4-CaO$ (M/C=0.0125; K/Fe=9)	$K_2SO_4-FeSO_4$ (M/C=0.0125)
气化率%	40%	57%	41%
甲烷产率 ( $Nm^3/KgC$ )	0.19	0.23	0.20

[0079] 实施例 3:

[0080] 选用煤种为神木烟煤(含碳量约为 70%,吸水率为 30g 水/100g 煤),原煤经过破碎到粒径 20-40 目,考察三种催化剂,即碳酸钾催化剂、硫酸钾-硫酸亚铁二元催化剂以及

本发明的添加有钙的硫酸钾-硫酸亚铁三元催化剂在煤气化过程中的催化剂活性以及对甲烷的选择性影响。

[0081] 试样一:碳酸钾催化剂(北京化工厂分析纯)与所述粒径 20-40 目的煤粉以 10% 配比进行等体积浸渍,其中 M(钾原子)/C(碳原子)的摩尔比为 0.05;

[0082] 试样二:将 100 克煤浸渍于 30ml 的硫酸钾(北京化工厂分析纯)-硫酸亚铁二元催化剂(北京化工厂分析纯)溶液中,所述粒径 20-40 目的煤粉以 M(钾原子和亚铁原子)/C 的摩尔比为 0.05(其中 K/Fe 摩尔比为 9:1);

[0083] 试样三:用同试样二的方式配好样后,放烘箱中干燥至半湿状(含水率为 10%,吸收率按初始煤的吸水率计算),再将其放入 30ml 的 CaO(北京化工厂分析纯)浆液中进行二次等体积浸渍(按照煤中碳元素质量的 5%加载 CaO)搅拌浸渍后,静置过夜后,放入烘箱干燥。

[0084] 将制取的三份试样放入固定床(实验室自制,结构如附图 1 所述)中进行热解,拿热解后的半焦进行气化实验。热解条件:氮气气氛下(氮气流速为 150ml/min),以 10°C/min 的加热速度至 700°C,在 700°C 停留 90min 后,关闭热源,氮气保护下至常温。

[0085] 半焦气化实验:装置为实验室小型固定床(实验室自制,结构如附图 1 所述)反应器,取 10g 半焦,压力为 3-4MPa,初始进入水煤比为 0.68ml/h/g,氮气以 60ml/min 的流速作为吹送气,反应六个小时,中间每半小时拿气袋收集气体,并用气相色谱进行组分分析。

[0086] 实验结果如表 2:相同金属原子负载量的情况下(即 M/C = 0.05; K/Fe = 9),三元催化剂的气化催化活性好于单元的碳酸钾催化剂,单位碳的甲烷产率也高于碳酸钾的。

[0087] 表 2

[0088]

	20%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (M/C=0.05)	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -FeSO <sub>4</sub> -CaO (M/C=0.05; K/Fe=9)	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -FeSO <sub>4</sub> (M/C=0.05)
气化率%	69%	87%	68%
甲烷产率 (Nm <sup>3</sup> /KgC)	0.27	0.33	0.26

[0089] 实施例 4

[0090] 选用煤种为神木烟煤(含碳量约为 70%,吸水率为 30g 水/100g 煤),原煤经过破碎到粒径 20-40 目,考察三种催化剂,即碳酸钾催化剂、硫酸钾-硫酸亚铁二元催化剂以及本发明的添加有钙的硫酸钾-硫酸亚铁三元催化剂在煤气化过程中的催化剂活性以及对甲烷的选择性影响。

[0091] 试样一:碳酸钾催化剂(北京化工厂分析纯)与所述粒径 20-40 目的煤粉以 10% 配比进行等体积浸渍,其中 M(钾原子)/C(碳原子)的摩尔比为 0.025;

[0092] 试样二:将 100 克煤浸渍于 30ml 的硫酸钾(北京化工厂分析纯)-硫酸亚铁二元催化剂(北京化工厂分析纯)溶液中,所述粒径 20-40 目的煤粉以 M(钾原子和亚铁原子)/C 的摩尔比为 0.025(其中 K/Fe 摩尔比为 1:1);

[0093] 试样三:用同试样二的方式配好样后,放烘箱中干燥至半湿状(含水率为 10%,吸

收率按初始煤的吸水率计算),再将其放入 30ml 的 CaO(北京化工厂分析纯)浆液中进行二次等体积浸渍(按照煤中碳元素质量的 5%加载 CaO)搅拌浸渍后,静置过夜后,放入烘箱干燥。

[0094] 将制取的三份试样放入固定床(实验室自制,该固定床的结构如附图 1 所示)中进行热解,拿热解后的半焦(半焦即是煤经过热解,排除挥发份和水分的剩余部分)进行气化实验。热解条件:氮气气氛下(氮气流速为 150ml/min),以 10°C/min 的加热速度至 700°C,在 700°C 停留 90min 后,关闭热源,氮气保护下至常温。

[0095] 半焦气化实验:装置为实验室小型固定床(实验室自制,该固定床的结构如附图 1 所示)反应器,取 10g 半焦,压力为 3-4MPa,初始进入水煤比为 0.68ml/h/g(水煤比即为水流速/初始煤中碳质量的比率),氮气以 60ml/min 的流速作为吹送气,反应六个小时,中间每半小时拿气袋收集气体,并用气相色谱进行组分分析。

[0096] 实验结果如表 3:相同金属原子负载量的情况下(即  $M/C = 0.025$ ;  $K/Fe = 1$ ),三元催化剂的气化催化活性好于单元的碳酸钾催化剂,单位碳的甲烷产率也高于碳酸钾的。

[0097] 表 3

[0098]

	10%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (M/C=0.025)	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -FeSO <sub>4</sub> -CaO (M/C=0.025; K/Fe=1)	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -FeSO <sub>4</sub> (M/C=0.025)
气化率%	55%	65%	50%
甲烷产率 (Nm <sup>3</sup> /KgC)	0.23	0.25	0.17

[0099] 实施例 5

[0100] 选用煤种为神木烟煤(含碳量约为 70%,吸水率为 30g 水/100g 煤),原煤经过破碎到粒径 20-40 目,考察三种催化剂,即碳酸钾催化剂、硫酸钾-硫酸亚铁二元催化剂以及本发明的添加有钙的硫酸钾-硫酸亚铁三元催化剂在煤气化过程中的催化剂活性以及对甲烷的选择性影响。

[0101] 试样一:碳酸钾催化剂(北京化工厂分析纯)与所述粒径 20-40 目的煤粉以 10% 配比进行等体积浸渍,其中 M(钾原子)/C(碳原子)的摩尔比为 0.025;

[0102] 试样二:将 100 克煤浸渍于 30ml 的硫酸钾(北京化工厂分析纯)-硫酸亚铁二元催化剂(北京化工厂分析纯)溶液中,所述粒径 20-40 目的煤粉以 M(钾原子和亚铁原子)/C 的摩尔比为 0.025(其中 K/Fe 摩尔比为 5:1);

[0103] 试样三:用同试样二的方式配好样后,放烘箱中干燥至半湿状(含水率为 10%,吸收率按初始煤的吸水率计算),再将其放入 30ml 的 CaO(北京化工厂分析纯)浆液中进行二次等体积浸渍(按照煤中碳元素质量的 5%加载 CaO)搅拌浸渍后,静置过夜后,放入烘箱干燥。

[0104] 将制取的三份试样放入固定床(实验室自制,该固定床的结构如附图 1 所示)中进行热解,拿热解后的半焦(半焦即是煤经过热解,排除挥发份和水分的剩余部分)进行气化实验。热解条件:氮气气氛下(氮气流速为 150ml/min),以 10°C/min 的加热速度至

700℃, 在 700℃停留 90min 后, 关闭热源, 氮气保护下至常温。

[0105] 半焦气化实验: 装置为实验室小型固定床 (实验室自制, 该固定床的结构如附图 1 所示) 反应器, 取 10g 半焦, 压力为 3-4MPa, 初始进入水煤比为 0.68ml/h/g (水煤比即为水流速 / 初始煤中碳质量的比率), 氮气以 60ml/min 的流速作为吹送气, 反应六个小时, 中间每半小时拿气袋收集气体, 并用气相色谱进行组分分析。

[0106] 实验结果如表 4: 相同金属原子负载量的情况下 (即  $M/C = 0.025$ ;  $K/Fe = 5$ ), 三元催化剂的气化催化活性好于单元的碳酸钾催化剂, 单位碳的甲烷产率也高于碳酸钾的。

[0107] 表 4

[0108]

	10%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (M/C=0.025)	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -FeSO <sub>4</sub> -CaO (M/C=0.025; K/Fe=5)	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -FeSO <sub>4</sub> (M/C=0.025)
气化率%	55%	69%	52%
甲烷产率 (Nm <sup>3</sup> /KgC)	0.23	0.27	0.18

[0109] 实施例 6

[0110] 选用煤种为神木烟煤 (含碳量约为 70%, 吸水率为 30g 水 / 100g 煤), 原煤经过破碎到粒径 20-40 目, 考察三种催化剂, 即碳酸钾催化剂、硫酸钾 - 硫酸亚铁二元催化剂以及本发明的添加有钙的硫酸钾 - 硫酸亚铁三元催化剂在煤气化过程中的催化剂活性以及对甲烷的选择性的影响。

[0111] 试样一: 碳酸钾催化剂 (北京化工厂分析纯) 与所述粒径 20-40 目的煤粉以 10% 配比进行等体积浸渍, 其中 M (钾原子) / C (碳原子) 的摩尔比为 0.025;

[0112] 试样二: 将 100 克煤浸渍于 30ml 的硫酸钾 (北京化工厂分析纯) - 硫酸亚铁二元催化剂 (在此使用按如下制备的酸溶废铁渣代替硫酸亚铁) 溶液中, 所述粒径 20-40 目的煤粉以 M (钾原子和亚铁原子) / C 的摩尔比为 0.025 (其中 K/Fe 摩尔比为 5 : 1);

[0113] 所述酸溶废铁渣的制备过程: 称取 1.5 克品位为 65% 的铁精粉 (吉林省通化市华通铁精粉厂), 将 10 克质量百分比浓度为 30% 的硫酸溶液逐滴加入到其中, 充分反应, 待固体样品不能再溶解为止, 过滤, 取上层的澄清液, 再在其中缓慢投入 1.3 克铁粉 (河北灵寿县点石矿产品加工厂), 让其充分溶解, 再过滤, 获得上层清液。

[0114] 试样三: 用同试样二的方式配好样后, 放烘箱中干燥至半湿状 (含水率为 10%, 吸收率按初始煤的吸水率计算), 再将其放入 30ml 的 CaO (北京化工厂分析纯) 浆液中进行二次等体积浸渍 (按照煤中碳元素质量的 5% 加载 CaO) 搅拌浸渍后, 静置过夜后, 放入烘箱干燥。

[0115] 将制取的三份试样放入固定床 (实验室自制, 该固定床的结构如附图 1 所示) 中进行热解, 拿热解后的半焦 (半焦即是煤经过热解, 排除挥发份和水分的剩余部分) 进行气化实验。热解条件: 氮气气氛下 (氮气流速为 150ml/min), 以 10℃ / min 的加热速度至 700℃, 在 700℃停留 90min 后, 关闭热源, 氮气保护下至常温。

[0116] 半焦气化实验: 装置为实验室小型固定床 (实验室自制, 该固定床的结构如附图 1

所示) 反应器,取 10g 半焦,压力为 3-4MPa,初始进入水煤比为 0.68ml/h/g(水煤比即为水流速 / 初始煤中碳质量的比率),氮气以 60ml/min 的流速作为吹送气,反应六个小时,中间每半小时拿气袋收集气体,并用气相色谱进行组分分析。

[0117] 实验结果如表 5:相同金属原子负载量的情况下(即  $M/C = 0.025$ ;  $K/Fe = 5$ ),用酸溶处理后的废铁渣代替原来的分析纯硫酸亚铁也有着近似的催化效果,明显的三元催化剂的气化催化活性好于单元的碳酸钾催化剂,单位碳的甲烷产率也高于碳酸钾的。

[0118] 表 5

[0119]

	10%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (M/C=0.025)	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -FeSO <sub>4</sub> (废) -CaO (M/C=0.025; K/Fe=5)	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -FeSO <sub>4</sub> (废) (M/C=0.025)
气化率%	55%	69%	53%
甲烷产率 (Nm <sup>3</sup> /KgC)	0.23	0.26	0.19

[0120] 工业可适用性

[0121] 由于本发明的添加有含钙物质的硫酸钾 - 硫酸亚铁三元催化剂除了具有更好的煤气化率和甲烷的选择性之外,还具有成本优势,而且减轻了对环境的污染,对环境友好,因而非常适合于工业上的规模应用。

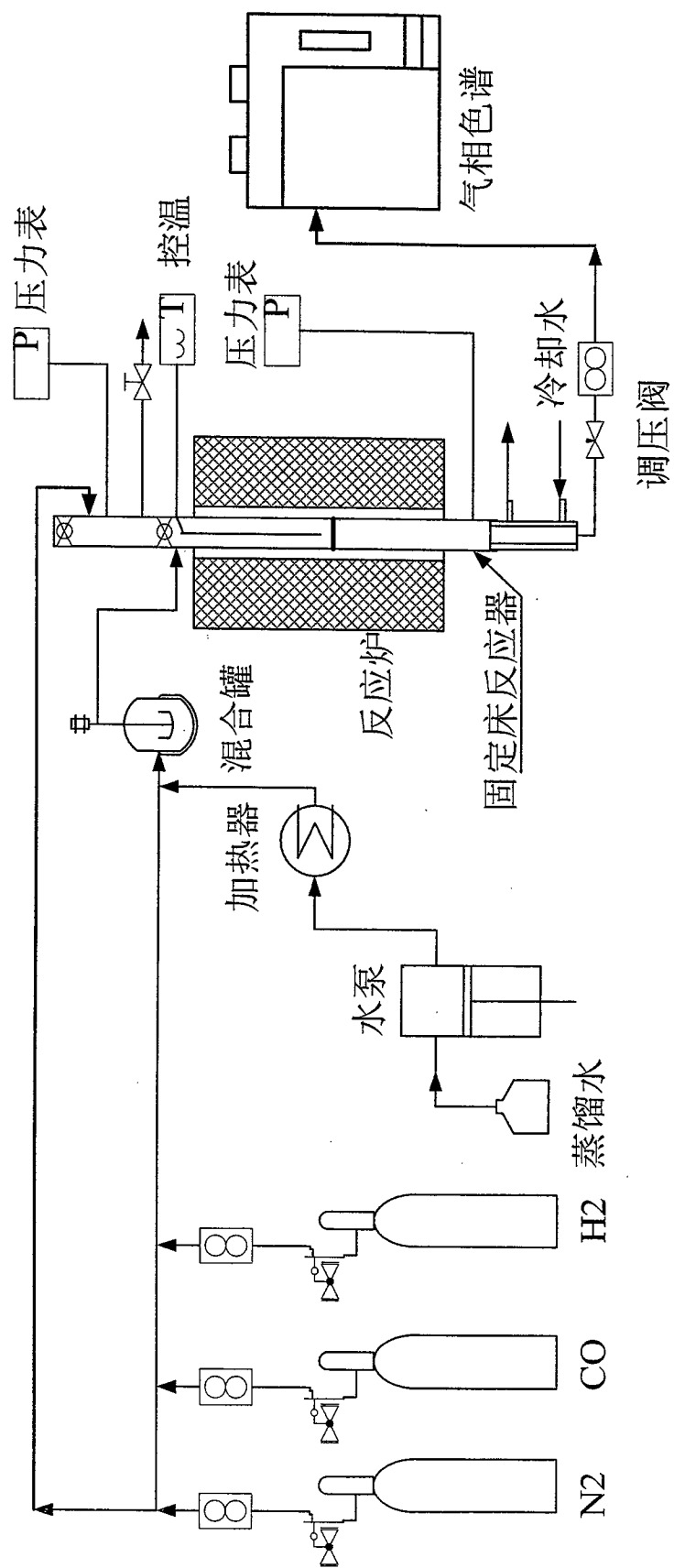


图 1

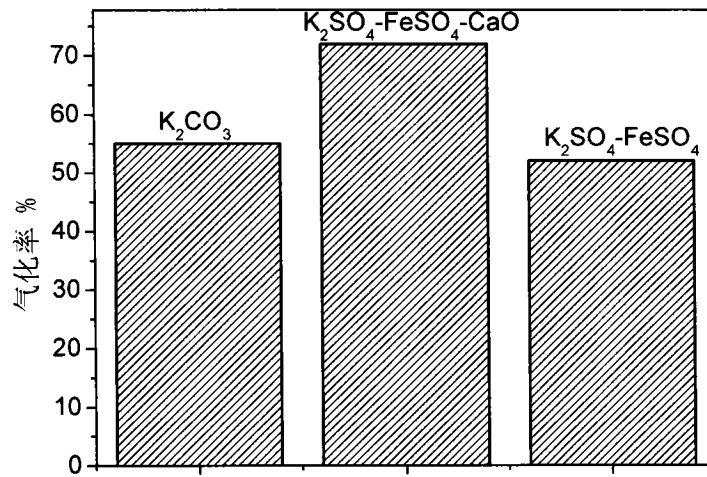


图 2

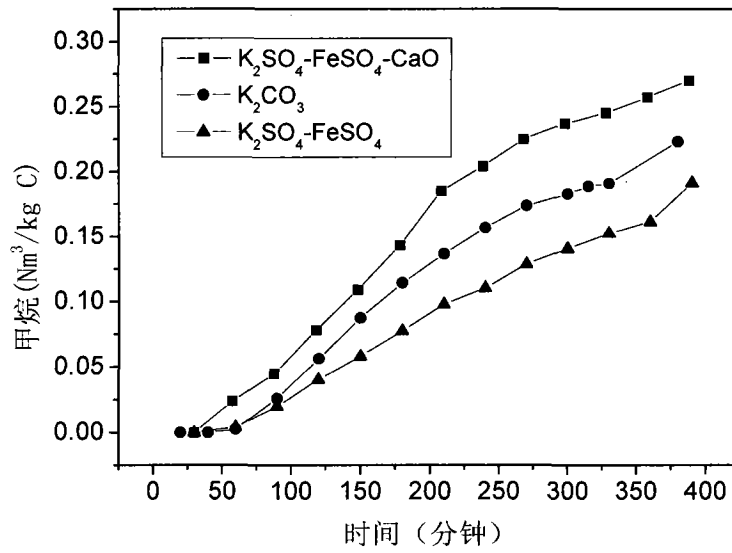


图 3