



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101875483 B

(45) 授权公告日 2014. 01. 01

(21) 申请号 201010174654. 8

审查员 付佳

(22) 申请日 2010. 04. 28

(30) 优先权数据

09/02. 096 2009. 04. 29 FR

(73) 专利权人 IFP 公司

地址 法国里埃马尔迈松

(72) 发明人 A·霍特 F·格尤鲁 A·兰伯特
J·罗斯勒

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 陈哲锋 周承泽

(51) Int. Cl.

C01B 3/32(2006. 01)

C10J 3/20(2006. 01)

C10J 3/46(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101230988 A, 2008. 07. 30, 全文.

US 2002127178 A1, 2002. 09. 12, 全文.

US 2005175533 A1, 2005. 08. 11, 全文.

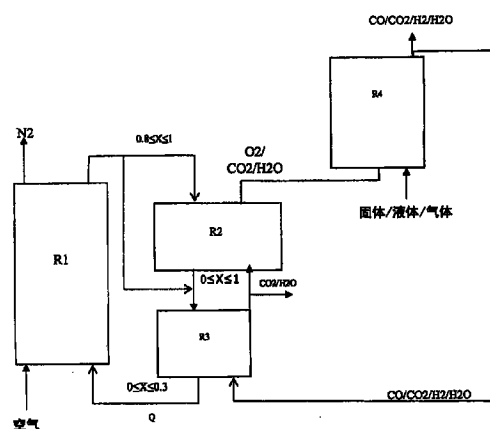
权利要求书2页 说明书14页 附图4页

(54) 发明名称

通过原位产生氧气、化学循环燃烧和气化的
联合能量和 / 或合成气制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种联合方法, 该方法由原位产生氧气、化学循环燃烧以及液体、固体或气体燃料的气化组成, 该方法可以使煤炭、石油焦炭和 / 或液体烃类以及特别是重质和 / 或超重质或沥青残渣燃烧, 用来在加压下制备合成气以及 / 或者产生能量。



1. 一种通过在至少一个化学循环中使至少一种液体和 / 或固体进料气化, 从而产生热量以及 / 或者制得合成气的方法, 所述化学循环包括至少四个不同的反应区: 氧化反应区、还原反应区、气化反应区和氧气产生反应区, 其中:

a) 在氧气产生反应区 R2 中使处于其最高氧化态的金属氧化物接触具有低氧分压的气体气氛, 从而产生氧气, 所述具有低氧分压的气体气氛由包含还原流出物的载气组成;

b) 利用所述载气将步骤 a) 制得的氧气输送到气化反应区 R4, 通过高温下使所述富含氧气的载气与液体和 / 或固体进料接触, 使所述进料气化, 以制备合成气 $\text{CO} + \text{H}_2$;

c) 在还原反应区 R3 中进行氧载体固体的还原, 从而释放氧气, 以使合成气氧化, 所述还原反应区内的还原反应是放热的;

d) 在氧化反应区 R1 中, 所述已经至少部分还原以为系统提供氧气的氧载体固体在与空气接触的时候被氧化, 从而回复到其最高氧化态,

所述反应提供的热量, 包括所述氧化反应区 R1 和所述还原反应区 R3 提供的热量, 用来使所述方法进行需要能量的操作。

2. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 在步骤 b) 中, 在加压下制备合成气, 在步骤 c) 中的氧载体固体还原之前, 使制得的气体进行膨胀。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于, 至少部分的所述制得的合成气用于所述方法, 用来提供操作所需的热量, 用来提供多余的热量, 该多余的热量进行质量升级。

4. 如权利要求 3 所述的方法, 其特征在于, 将至少部分的所述合成气送到还原反应区。

5. 如权利要求 4 所述的方法, 其特征在于, 将全部的所述合成气送到所述还原反应区。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于, 至少部分的所述制得的合成气在气化反应区的出口处进行质量升级。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于, 所述液体和 / 或固体进料选自煤炭、石油焦炭或者其中少于 10% 的进料的沸点低于 340°C 的液体进料。

8. 如权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于, 所述还原反应区、氧化反应区和氧气产生反应区是位于单个反应器内的不同的反应区。

9. 如权利要求 8 所述的方法, 其特征在于, 所述反应器是旋转式反应器。

10. 如权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于, 所述还原反应区、氧化反应区和氧气产生反应区位于不同的反应器内。

11. 如权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于, 通过在反应区内或在气态流出物上的热交换, 回收可以向外输出的多余的能量。

12. 如权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于,

- 在所述氧化反应区 R1 的出口处, 所述金属氧化物剩余的转移能力分数 X 为 $0.8-1$;
- 在所述还原反应区 R3 的出口处, 所述剩余的转移能力分数 X 为 $0-0.3$;
- 在氧气产生区 R2 内的总的转移能力分数 ΔX 为 $0.01-1$ 。

13. 如权利要求 12 所述的方法, 其特征在于:

- 在所述氧化反应区 R1 的出口处, 所述金属氧化物剩余的转移能力分数 X 为 $0.95-1$;
- 在所述还原反应区 R3 的出口处, 所述剩余的转移能力分数 X 为 $0-0.1$;
- 在氧气产生区 R2 内的总的转移能力分数 ΔX 为 $0.05-0.5$ 。

14. 如以上权利要求中任一项所述的方法用来产生热量的应用。
15. 如以上权利要求 1-13 中任一项所述的方法用来在加压下制备合成气的应用。

通过原位产生氧气、化学循环燃烧和气化的联合能量和 / 或合成气制备方法

技术领域

[0001] 化学循环和收集 CO₂

[0002] 考虑到过去几十年间观察到的气候变化以及长期可以预见的气候变化,对于所有的经济领域,特别是涉及能源生产的领域,对控制温室气体排放的要求正变得越来越强烈。各种有可能的控制温室气体向大气排放的方法中的一种是进行碳收集和封存(sequestation)。这种选择方式特别适用于化石能源的集中应用的情况。考虑的大部分这样的解决方案会导致很高的能源损失,自身消耗大约 20-30% 的能量。

背景技术

[0003] 在能够进行 CO₂ 收集的燃烧装置中,氧化燃烧单元提供由燃烧空气产生不含氮气的燃烧烟气的优点,这是因为该燃烧是使用纯氧完成的。例如在专利 WO-2007/039687A 中描述了这样一种方法。其中的氧气是由空气分离装置(ASU)产生的。这种燃烧方式,特别是 ASU 的一个缺陷是高能耗,而且投资成本很高,显著提高了总体收集成本。

[0004] 因此一种解决方案是采用化学循环燃烧法。从能效和减少成本来看化学循环燃烧法有很大的潜力。这种方法避免了与氧气和空气分离有关的能量损失。这种方法是基于一些物料(例如金属氧化物)的氧转移能力。使用空气反应器对以细颗粒形式制备的氧载体进行氧化,然后将氧载体输送到燃料反应器,在燃料反应器内通过燃料燃烧使氧载体还原。这种方法通常以中试规模进行,使用交换固体物流的两个流化床的形式:空气反应器是快速流化型反应器,在其顶部通过旋风分离器将消耗氧气的空气流与颗粒分离,所述颗粒在重力的作用下向下运动进入燃料反应器,所述燃料反应器由密相流化床(dense fluidized bed)组成,其中溢流在提升管的底部完成固体的再注入,而燃烧气体(主要是 CO₂ 和 H₂O)通过该密相流化床的顶部排放。专利第 FR-2850156 号在一种用于煤炭燃烧的方法中特别描述了化学循环燃烧的原理。

[0005] 对于固体燃料的情况,在还原反应器的出口处仍残留有未燃烧的残余物。这些残余物与氧载体一起被带入空气反应器,在空气反应器中燃烧,但是这样会产生与氮气混合的 CO₂,会影响装置的收集速率。为了避免这种情况,需要使用专门的设备将具有不同性质但是尺寸类似的颗粒分离,因此增加了系统的复杂性,特别是在大规模工业外推的情况。

[0006] 在烃类转化工厂中进行了化学循环联合的测试。

[0007] 例如,文献 WO-2007/082089A2 描述了一种三步法,该方法强调了对于氢气制备使用金属氧化物的再循环。在第一反应器中,燃料的总体燃烧可产生 CO₂、H₂O。通过用水蒸气对金属氧化物进行再氧化而进行氢气制备。该方法需要高水蒸气流速,因此需要首先进行加热并蒸发大量的水,然后将其送入氧化反应器,导致有限的能量平衡。

[0008] 也可通过气化来完成氢气制备:专利申请第 WO-2008/036902A2 号描述了例如一种烃类气化法,该方法使用包括两个反应区的常用布置进行。

[0009] 然而,希望通过气化制备合成气(从而制备氢气)的本领域技术人员面对的问题

是,在气化反应器中发生的反应的动力学,以及气化反应器中的高反应温度。因此,反应物所需的停留时间长。这会直接影响装置的尺寸,更具体来说,会影响所涉及的反应器的尺寸,导致投资成本高。

[0010] 一些氧载体能够自发地将其部分的氧释放到缺少氧的介质中。因此,我们发现化学循环中存在氧气产生反应器,能够用富含氧的混合物使燃料气化,同时避免直接的固体-固体燃料接触。因此可以在没有固-固分离设备的情况下进行操作。这种特殊的配置的另外提供的优点是能够改进气化步骤的能量平衡,在不存在氧气的情况下的吸热很多,而且可以加快反应,这是因为发生的反应是固体和气体之间的反应(而不再是固体和固体之间的反应)。本发明的方法对于重质进料的气化是特别有利的。

发明内容

[0011] 本发明涉及一种通过在至少一个化学循环中使至少一种液体和/或固体进料气化,从而产生能量以及/或者制得合成气的方法,所述化学循环包括至少四个不同的反应区:氧化反应区、还原反应区、气化反应区和氧气产生反应区,其中:

[0012] a) 在氧气产生反应区 R2 中使处于其最高氧化态的金属氧化物接触具有低氧气分压的气体气氛,从而产生氧气,所述具有低氧气分压的气体气氛由包含还原流出物的载气组成;

[0013] b) 任选地在加压下用所述载气将步骤 a) 制得的氧气输送到气化反应区 R4,通过高温下使所述富含氧气的载气与液体和/或固体进料接触,使所述进料气化,以制备合成气 $\text{CO}+\text{H}_2$;

[0014] c) 在还原反应区 R3 中进行所述氧载体固体的还原,从而释放氧气,以使得合成气氧化,所述还原反应区内的还原反应是放热的;

[0015] d) 在氧化反应区 R1 中,所述已经至少部分还原以为系统提供氧气的氧载体固体在与空气接触的时候被氧化,从而回复到其最高氧化态,

[0016] 所述反应提供的热量,包括所述氧化反应区 R1 和所述还原反应区 R3 提供的热量,用来使所述方法进行需要能量的操作。

[0017] 在一个实施方式中,在步骤 b) 中,在压力下制备合成气,在步骤 c) 中的氧载体固体还原之前,使制得的气体进行膨胀。

[0018] 至少部分的所述制得的合成气用于所述方法,以提供操作所需的热量,有可能产生多余的热量,该多余的热量可进行质量升级。

[0019] 较佳的是,将至少部分的合成气或者甚至全部的合成气送到还原反应区。

[0020] 至少部分的所述制得的合成气在气化反应区的出口处可进行质量升级。

[0021] 所述液体和/或固体进料选自煤炭、石油焦炭或者其中少于 10% 的进料的沸点低于 340°C 的液体进料。

[0022] 在一个实施方式中,所述还原反应区、氧化反应区和氧气产生反应区是位于单个反应器内的不同的反应区。所述反应器可以是旋转式反应器。

[0023] 在另一个实施方式中,所述还原反应区、氧化反应区和氧气产生反应区位于不同的反应器内。

[0024] 通过在反应区内或在气态流出物上的热交换,回收可以向外输出的多余的能量。

- [0025] 较佳的是，
- [0026] - 在所述氧化反应区 R1 的出口处，所述金属氧化物剩余的转移能力分数 X 为 0.8-1；
- [0027] - 在所述还原反应区 R3 的出口处，所述剩余的转移能力分数 X 为 0-0.3；
- [0028] - 在氧气产生区 R2 内的总的转移能力分数 ΔX 为 0.01-1。
- [0029] 更佳的是：
- [0030] - 在所述氧化反应区 R1 的出口处，所述金属氧化物剩余的转移能力分数 X 为 0.95-1；
- [0031] - 在所述还原反应区 R3 的出口处，所述剩余的转移能力分数 X 为 0-0.1；
- [0032] - 在氧气产生区 R2 内的总的转移能力分数 ΔX 为 0.05-0.5。
- [0033] 本发明涉及上述方法用来产生热量的应用。
- [0034] 本发明还涉及上述方法用来在加压下制备合成气的应用。

附图说明

- [0035] 图 1 是本发明的流程图。图 1 显示了本发明方法的基本配置当中的金属氧化物物流以及固体、液体和 / 或气体进料的物流。
- [0036] 图 2 显示了在加压下制备合成气的本发明实施方式。
- [0037] 图 3A 和 3B 显示了本发明的实施方式，其中在旋转式反应器中进行本发明的方法。

具体实施方式

- [0038] 定义
- [0039] 在以下描述中，“氧载体固体”表示其中金属氧化程度可以根据其氧含量变化的任意金属氧化物。这种变化可以用来在两种反应介质之间输送氧。在富含氧气 O_2 的氧化性介质中，金属的氧化程度最大，即固体中的氧含量最大。在缺乏氧气 O_2 的介质中，上述氧化的固体将自发地释放出部分的氧，相对于其完全氧化时的氧化程度，其氧化态将会降低。
- [0040] “氧载体固体”也可根据其可逆的氧转移能力来定义，即所述载体在最高氧化态和最低氧化态之间与反应介质以可逆方式可交换的氧的量。
- [0041] X 定义为氧化物中剩余的氧转移能力分数。
- [0042] 最后， ΔX 定义为总的氧转移能力分数。
- [0043] 本发明方法的操作在四个反应活性区或反应区内进行，这些反应区可以由共同的反应器或独立的反应器构成，根据反应器中发生的反应来区别。为了简化起见，在以下的实施例中，每个反应活性区或反应区针对一个反应器。其定义如下：
- [0044] - 氧气产生反应器（反应区 R2）：通过用载气吹扫或者降低压力，使氧载体固体（处于最高氧化态的金属氧化物）处于保持在低氧气压力的条件。其结果是除去固体中包含的部分的氧；
- [0045] - 气化反应器（反应区 R4）：对从固体得到的氧气进行压缩，用载气使该氧气在高温下与液体或固体进料接触，使其气化。此处是在加压下制备合成气（有利的）。可以将部分制得的气体从该工艺体系输出，任选地进行质量升级，余下的部分（可能包括全部的所述制得的气体）在该工艺内使用，一方面提供操作所需的热量，另一方面可能产生能够质量

升级的热量；

[0046] - 还原反应器（也被称为“燃料反应器”，反应区 R3）：首先使制得的合成气膨胀（可能作为能量的来源），然后使其与氧载体固体接触。氧载体固体通过变为还原程度更高的形式，释放出氧气，用来使合成气氧化。该反应总体来说是放热的，构成该工艺的一个热源；

[0047] - 氧化反应器（也称为“空气反应器”，反应区 R1）：此前已经至少部分还原以为系统提供氧气的氧载体固体在此反应器中，在与空气接触的时候被再氧化为最高氧化形式。这一步骤是放热的，构成该工艺的另一个热源。

[0048] 本发明方法的一般描述

[0049] 本发明方法的基本观念（图 1）基于包括以下部分的配置：

[0050] 1. “空气”反应器（反应区 R1），还原之后的金属氧化物在其中进行氧化反应；

[0051] 2. “氧气产生”反应器（反应区 R2），在此反应器中，在由缺乏氧气的还原流出物组成的载气中，所述氧载体固体自发地释放出其部分的氧。由此产生的氧气被载气输送到气化反应器；

[0052] 3. “气化”反应器（反应区 R4），该反应器用于固体和 / 或液体进料，以用来自 R2 的富含氧气的氧化性气体制备合成气；

[0053] 4. “还原”反应器（反应区 R3），在此反应器中，在金属氧化物中所含氧的存在下，气化的进料发生燃烧反应；

[0054] 5. 颗粒 - 气体分离装置（旋风分离器）；

[0055] 6. 反应器之间的密封装置和连接装置（虹吸管）。

[0056] 在本发明的方法中，所述金属氧化物转移能力分数大体上取决于反应区。较佳的是：

[0057] - 在反应区 R1 的出口处，对应于最高氧化态，剩余转移能力分数 X 为 0.8-1，优选为 0.95-1；

[0058] - 在氧气产生区 R2 中，对应于该物料自发释放出的氧的量，总的氧转移能力分数 ΔX 为 0.01-1，优选为 0.05-0.5；

[0059] - 在反应区 R3 的出口处，对应于最低还原态，剩余转移能力分数 X 为 0-0.3，优选为 0-0.1。

[0060] 反应器之间的固体循环顺序

[0061] 在以下附图的描述中，为了简化起见，术语“反应器”表示包括一个或多个反应器的反应区，一个或多个反应器中发生相同性质的反应。

[0062] 图 1

[0063] 一股金属氧化物物流以其最高氧化态 ($0.8 \leq X \leq 1$, 优选 $0.95 \leq X \leq 1$) 从空气反应器（氧化反应器 R1）循环到氧气产生反应器（R2），在反应器 R2 中，在（至少部分地）由缺乏氧气的还原流出物（从 R3 流出）($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) 组成的载气流中，所述物料自发地释放出其中的氧 ($0.01 \leq \Delta X \leq 1$, 优选 $0.05 \leq \Delta X \leq 0.5$)。将该气体流出物输送到气化反应器 R4，在反应器 R4 中，所述气体流出物与燃料接触，制得合成气。将全部或部分的合成气送到还原反应器（R3），余下的合成气可以进行质量升级用于例如费托工艺或燃料电池之类的应用中。在还原反应器（R3）中，合成气在与氧载体接触时反应。该反应是放热的，制得

的气体实际上仅由二氧化碳和水蒸气组成。在该反应结束时,氧载体固体处于最低还原形式 ($0 \leq X \leq 0.3$, 优选 $0 \leq X \leq 0.1$), 然后将该氧载体固体送到氧化反应 (R1)。在 R1 中, 通过该氧载体固体与空气中的氧气的放热反应, 将该氧载体固体再氧化至其最高氧化态 ($0.8 \leq X \leq 1$, 优选 $0.95 \leq X \leq 1$)。如果燃料包含硫, 该工艺还可以使用用来处理 H_2S 和 / 或 SO_2 中的硫的装置实施。

[0064] 图 2

[0065] 本发明方法的一个优点是, 能够在图 2 所示的实施方式中, 在加压下制备合成气。因此为该装置添加压缩机 (C) - 涡轮机 (T) 组件, 以便实施本发明的方法。因此首先将富含氧气的载气流 ($CO_2 + H_2O + O_2$) 压缩至高达约 40 巴的压力, 然后送入气化反应器 R4。然后在高压 (40 巴) 和高温 (高达 $1000^\circ C$ 以上) 下进行气化。然后也在加压下通过气化反应得到合成气 ($CO + H_2$)。送回还原反应器的合成气在涡轮机中膨胀以回收能量。

[0066] 图 3A 和 3B

[0067] 图 3A

[0068] 图 1 和图 2 所示的原理可以通过图 3A 和 3B 所示的实施方式, 通过包括旋转式反应器的配置进行, 其中氧气产生、还原和氧化反应在单一的旋转固体结构中进行。因此旋转代表上述反应器 R1、R2 和 R3 之间的氧载体固体输送。

[0069] 在此特定实施方式中, 通过旋转式反应器完成固体在不同反应区之间的输送, 旋转式反应器最通常由圆筒式多孔基质构成, 允许气体沿着其旋转轴通过。将活性相, 即氧载体固定在该基质上。圆筒状反应器的旋转发生在与反应物入口和出口不同的方向。包括在反应物的入口 / 出口对之间的圆筒部分构成反应区。

[0070] 通过用如上所述的装置进行模拟, 限定了四个反应区: R1: 供应 ($N_2 + O_2$) 空气的反应区, 圆筒的旋转使得进入反应区的圆筒部分携带部分还原的氧载体固体 ($0 \leq X \leq 0.3$), 离开反应区的圆筒部分携带处于其最高氧化态的氧载体固体 ($0.8 \leq X \leq 1$, 优选 $0.95 \leq X \leq 1$)。气体通过出口离开反应区 R1, 引导消耗氧气的空气 " N_2 " 离开所述装置。反应区 R1 对应于以上定义的空气反应器。

[0071] R2: 在圆筒旋转顺序中处于反应区 R1 之后的反应区, 向该反应区提供 CO_2 和 H_2O 。因此进入该区的圆筒部分携带处于其最高氧化态的氧载体 ($0.8 \leq X \leq 1$, 优选 $0.95 \leq X \leq 1$)。该反应区对应于上面定义的氧气产生反应器, 通过出口离开该区的气体包含 CO_2 、 H_2O 以及用来使得进料气化的 O_2 。将该流出物压缩。离开该反应区的圆筒部分携带部分还原的固体 ($0.01 \leq \Delta X \leq 0.99$, 优选 $0.05 \leq \Delta X \leq 0.5$)。

[0072] R4: 该区并未包括在旋转式反应器的反应循环中。这是处于旋转式反应器以外的一个烃类气化反应器, 利用反应区 R3 的流出物在加压下为其提供氧化性气体, 并且供应固态或液态的烃类进料。所述气体流出物主要和优选由加压的合成气 $H_2 + CO$ 组成。根据所选的操作方式, 分别根据是产生热量还是制备合成气有利, 将全部或者部分的合成气送到燃烧区 R3。该合成气处于加压下, 在涡轮机中膨胀, 然后送到反应区 R3。

[0073] R3: 对其输送由外部气化器 (反应区 R4) 膨胀的合成气 $H_2 + CO$ 的反应区。在圆筒旋转顺序中, 反应区 R3 在反应区 R2 之后。该反应区对应于上文定义的“燃料反应器”。进入反应区 R3 的圆筒部分携带处于一定氧化态的固体, 该氧化程度对应于在“氧气产生反应区”出口处的氧化程度 ($0.01 \leq \Delta X \leq 1$, 优选 $0.50 \leq \Delta X \leq 0.95$)。该载体在与合成气接

触的时候被还原。实际上离开反应区 R3 的气体流出物仅由 CO_2 和 H_2O 构成。离开反应区 R3 的氧载体固体处于整个反应循环中的最低还原态 ($0 \leq \Delta X \leq 0.3$, 优选 $0 \leq \Delta X \leq 0.1$)。

[0074] UTIL: 该反应区对应于热量的利用。在圆筒中发生的反应总体来说是放热的。在 UTIL 区内, 水蒸气在与固体接触的时候变得过热, 由此实现了该循环的热平衡。由此可以为使用者提供热量。在此阶段, 可以发生部分的再氧化 ($0 \leq X \leq 0.9$, 优选 $0 \leq X \leq 0.1$)。

[0075] 图 3B

[0076] 此图显示了一种上述旋转式反应器系统的反应区的空间分布的提案。绕着圆筒的旋转轴, 每个区占据圆筒的一部分, 并且与下一个区邻接。

[0077] 金属氧化物的性质

[0078] 可以用于本发明方法的金属氧化物可以选自元素周期表的第 IIIB 族至 IIB 族的过渡元素 (例如 Fe、Ti、Ni、Cu、Mo、Mn、Co、V) 的氧化物, 其可以单独使用或者混合使用, 可以与陶瓷类粘合剂联用以使其具有改进的机械强度 (可能使用的粘合剂是例如氧化铝, 尖晶石型铝酸盐、二氧化硅、二氧化钛、高岭土、脂褐帘石氧化锆、膨润土或者用过的催化剂), 还可能使其具有更高的氧转移能力 (特别是对于脂褐帘石氧化锆类粘合剂), 也可以不使用该粘合剂。还可能使用以下类型的氧化物: 钙钛矿、尖晶石、橄榄石、赤铁矿、钛铁矿、羟锰矿 (pyrochlorine) 型。这些氧化物是结构已经清楚确定的简单氧化物或混合氧化物种类。

[0079] 所述金属氧化物可以为天然矿石形式 (例如钛铁矿、赤铁矿) 或者优化的合成形式, 以获得较高的氧转移能力。

[0080] 较佳的是, 所述固体以粉末形式进行调节, 其沙得 (Sauter) 直径优选为 30–500 微米, 颗粒密度为 1400–8000 千克 / 米³, 优选为 1400–5000 千克 / 米³。

[0081] 操作条件

[0082] 人们应确保反应器有合适的设计, 以使“空气”反应器 (R1)、氧气产生反应器 (R2)、燃料反应器 (R3) 和气化反应器 (R4) 中的反应在 700–1200°C 的温度范围发生。

[0083] 金属氧化物在空气反应器 (R1) 中的停留时间取决于这些氧化物的氧化态和 / 或还原态, 估计可以为 1–20 分钟。

[0084] 金属氧化物在氧气产生反应器 (R2) 中的停留时间取决于氧载体固体的性质, 估计可以为 1–360 秒。

[0085] 金属氧化物在燃料反应器 (R3) 中的停留时间取决于燃料的性质, 估计可以为 1–15 分钟。

[0086] 金属氧化物在气化反应器 (R4) 中的停留时间取决于待气化的燃料的性质, 估计可以为 1–20 分钟。

[0087] 对于旋转式反应器, 氧化物在热量回收部分 UTIL 中的停留时间取决于将要排放的热量, 以及用来回收产生的热量的物流的性质。在 UTIL 部分的停留时间估计可以为 1–600 秒。

[0088] 本发明的具体优点

[0089] 下面通过非限制性实施例列举本发明的优点。

[0090] 1. 本发明可以将化学循环燃烧过程、气化过程和氧气产生联合起来。

[0091] 2. 本发明可以将煤、石油焦炭或重质进料直接注入气化反应器中, 与由氧载体在氧气产生反应器提供的氧气接触。重质进料是其中少于 10 质量% 的进料的沸点低于 340°C

的进料。

[0092] 3. 本发明还能够通过对富含氧气的载气进行压缩,在加压下在气化反应器中制备合成气,从而节约了原本可能在该装置出口处气化热合成气($\text{CO}+\text{H}_2$)所需的较高的能量。

[0093] 4. 本发明可通过冷凝而在水中消耗载气,从而改进了其压缩能力。

[0094] 5. 本发明还可在压缩之前回收氧气载气的热量,同时回收了送入氧气载气压缩机的合成气的膨胀能量。

[0095] 6. 如果需要的话,本发明可以在还原反应器中使用全部的合成气产生热量。

[0096] 7. 本发明还可通过本方法,在气化反应器的出口对最大量的合成气进行质量升级而制备合成气,同时将最少量的所需的合成气再循环,以使得工艺平稳进行。

[0097] 8. 本发明还可以提供在加压下制备合成气所需的能量,以及当化学燃烧循环与氧气产生反应器联用的时候用来产生能量和/或电能。

[0098] 9. 在本发明的方法中,用富含氧气的混合物使进料(优选重质进料)气化,使气化过程为放热过程(反应区 R4)。另外,所述燃料反应器中的合成气燃烧是放热的,使该工艺的能效提高,同时避免了需要外部供应能量的吸热步骤。

[0099] 以下的实施例说明了本发明的方法相对于其它的技术的优点,该方法可以使用包括化学循环和氧载体固体以及液体或固体进料气化器的装置,无需所述氧载体固体与液体或固体进料之间发生任何接触的情况下制备合成气以及/或者产生热量,从而能够在无需使用特别的固-固分离装置的情况下进行操作。

[0100] 实施例

[0101] 在实施例中,说明了本发明的两个可能的实施方式:在第一个实施方式中,希望生产的合成气最多,在第二个实施方式中,设法以产生热量的形式使进料质量升级。在所有情况下,获得了物料和能量平衡。首先给出一般情况以解释这些实施例中使用的数据。

[0102] 实施例 1:本发明的联合方法的操作

[0103] 各个步骤中考虑的操作条件如下:

[0104] 气化

[0105] 1) 气化反应以自热的方式进行,反应温度取决于反应的放热,因此取决于引入的氧气的量;

[0106] 2) 流化参数并未考虑;

[0107] 3) 反应物是固态或液态的进料;

[0108] 4) 在没有氧气的条件下,该反应是吸热的。

[0109] 还原

[0110] 1) 还原反应是完全的。反应产物是 CO_2 和 H_2O ;

[0111] 2) 氧载体和气态燃料之间的交换是理想的;不存在扩散限制,不形成碳,没有反应活性损失;

[0112] 3) 该反应是放热的。

[0113] 氧化

[0114] 1) 氧化反应是完全的;

[0115] 2) 氧载体和空气之间的交换是理想的;

[0116] 3) 该反应是放热的。

[0117] 氧气产生

[0118] 1) 反应的进程限制在最高 2% ;

[0119] 2) 该反应是吸热的。

[0120] 所选的氧载体固体是铁 - 锰混合氧化物, 当其处于最高氧化形式的时候, 认为其包含的最高 2 重量%的氧可被提取出来。当 $T > 1000\text{K}$ 的时候, 该可逆的氧化反应考虑如下:

[0121] $\{\text{MnO}+3. \text{Fe}_2\text{MnO}_4\}+\text{O}_2 \rightarrow 5. (\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4})_2\text{O}_3$ 在 1000K 的 $\Delta H_r = -85.76$ 千焦 / 摩尔 (O_2)

[0122] 氧化形式和还原形式的特征如下:

[0123] 氧化形式: $(\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4})_2\text{O}_3$

[0124] $C_p = 1.018$ 千焦 / 千克 / 开 (使用组合贡献法计算的值, 参见¹Mostafa 等的 Ind. Eng. Chem. Res., 1996 年, 第 35 卷第 1 期)

[0125] $M = 158.96$ 克 / 摩尔

[0126] 氧化形式和还原形式的特征如下:

[0127] 氧化形式: $\{\text{MnO}+3. \text{Fe}_2\text{MnO}_4\}$

[0128] $C_p = 0.905$ 千焦 / 千克 / 开 (使用组合贡献法计算的值, 参见¹Mostafa 等的 Ind. Eng. Chem. Res., 1996 年, 第 35 卷第 1 期)

[0129] $M = 762.81$ 克 / 摩尔

[0130] 对于还原反应, 其对应于合成气的各种化合物在固体上的燃烧:

[0131] 双原子氢

[0132] $\text{H}_2+5/2 (\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4})_2\text{O}_3 \rightarrow 1/2 \{\text{MnO}+3. \text{Fe}_2\text{MnO}_4\}+\text{H}_2\text{O}$ 在 1000K 的 $\Delta H_r = -206.48$ 千焦 / 摩尔 (H_2)

[0133] 一氧化碳:

[0134] $\text{CO}+5/2 (\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4})_2\text{O}_3 \rightarrow 1/2 \{\text{MnO}+3. \text{Fe}_2\text{MnO}_4\}+\text{CO}_2$ 在 1000K 的 $\Delta H_r = -238.55$ 千焦 / 摩尔 (CO)

[0135] 甲烷:

[0136] $\text{CH}_4+10. (\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4})_2\text{O}_3 \rightarrow 2 \{\text{MnO}+3. \text{Fe}_2\text{MnO}_4\}+2. \text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ 在 1000K 的 $\Delta H_r = -630.38$ 千焦 / 摩尔 (CH_4)

[0137] 通过吉布斯自由能最小化来模拟进料气化反应, 其中的焓作为所存在的各种物质的生成能的函数计算。

[0138] 本实施例中选择的进料是 $\text{C}_{18}\text{H}_{30}$ 模型液体进料, 其代表了中等燃料油的应用。

[0139] 所选的流速决定了在该循环中循环的固体的量, 其随着气化操作和燃烧操作的氧气需要量而变化。

[0140] 实施例 2: 合成气制备

[0141] 本发明可以相对于引入的烃类进料的量, 在通过该方法使产生的热能最大以及在工艺出口使制备合成气量最大之间调节生产。

[0142] 在此实施例中, 人们希望使制得的合成气量最大。

[0143] 氧气产生反应器:

[0144] 用一种气体对氧载体固体进行吹扫, 以保持很低的氧气分压。该气体也作为载气,

用来将氧气输送到气化器。在此处使用合成气在固体上燃烧得到的热气体（其中 3/4 被再循环）。该气体由水和二氧化碳组成，在 902℃ 的温度下以 11.4 千摩尔 / 小时的流速流动。所述氧气产生反应是吸热的，以热量形式耗能 444 千瓦。

[0145] 固体相：

[0146]

氧化物	反应器入口, T = 900℃	反应器出口, T = 897℃
$(\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4})_2\text{O}_3$	3816 千摩尔 / 小时	3777 千摩尔 / 小时
$\{\text{MnO}+3. \text{Fe}_2\text{MnO}_4\}$	0 千摩尔 / 小时	7.63 千摩尔 / 小时

[0147] 气体在出口的温度也为 897℃。

[0148] 气化反应器：

[0149] 在此反应器中发生许多的反应，我们考虑以下反应：

[0150] $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$, $\Delta \text{Hr}_{298\text{K}} = 131 \text{ 千焦} \cdot \text{摩尔}^{-1}$

[0151] $\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$, $\Delta \text{Hr}_{298\text{K}} = 173 \text{ 千焦} \cdot \text{摩尔}^{-1}$

[0152] $\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}$, $\Delta \text{Hr}_{298\text{K}} = -111 \text{ 千焦} \cdot \text{摩尔}^{-1}$

[0153] $\text{C} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2$, $\Delta \text{Hr}_{298\text{K}} = -395 \text{ 千焦} \cdot \text{摩尔}^{-1}$

[0154] $n.\text{C} + \frac{m}{2}\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_n\text{H}_m$, $\Delta \text{Hr}_{298\text{K}} < 0$

[0155] $n.\text{CO} + \frac{n+m}{2}\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_n\text{H}_m + n\text{H}_2\text{O}$, $\Delta \text{Hr}_{298\text{K}} < 0$

[0156] $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$, $\Delta \text{Hr}_{298\text{K}} = -41 \text{ 千焦} \cdot \text{摩尔}^{-1}$

[0157] $\text{C} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4$, $\Delta \text{Hr}_{298\text{K}} = -74.87 \text{ 千焦} \cdot \text{摩尔}^{-1}$

[0158] $4\text{C}_n\text{H}_m \leftrightarrow m\text{CH}_4 + (4n-m)\text{C}$, $\Delta \text{Hr}_{298\text{K}} < 0$

[0159] 在我们的试验中，我们假定存在平衡，通过吉布斯自由能最小化确定合成气的组成。

[0160] 在本发明的方法中，在气化之前首先对氧气载气进行压缩，以便在加压下进行气化，以及在加压下制得合成气。此处估计压缩氧气载气的能量消耗为 166 千瓦。该气体压缩需要冷却，冷却是使用水进行的，以便在管壳式换热器中产生水蒸气。

[0161] 气化平衡：

[0162]

化合物	反应器入口	反应器出口
CO ₂	6.21 千摩尔 / 小时	1.20 千摩尔 / 小时
CO	0 千摩尔 / 小时	28.79 千摩尔 / 小时
O ₂	7.63 千摩尔 / 小时	0 千摩尔 / 小时
H ₂	0 千摩尔 / 小时	19.63 千摩尔 / 小时

H ₂ O	5.17 千摩尔 / 小时	1.67 千摩尔 / 小时
CH ₄	0 千摩尔 / 小时	3.16 千摩尔 / 小时
C ₁₈ H ₃₀	1.49 千摩尔 / 小时	0 千摩尔 / 小时

[0163] 气化反应在 40 巴的压力下进行,反应物在 905℃ 的温度下流入,在 1058℃ 的温度下流出,这是因为在氧气的存在下,该气化反应是放热的。

[0164] 由此该反应制得合成气,即在 40 巴和 1058℃ 的条件下 980 千克 / 小时的合成气,其中 75% 的合成气从反应工艺排出,要进行质量升级。

[0165] 剩余部分的合成气用来产生工艺操作所需的热量以及在燃烧之后用作载气,将氧气输送到气化器。为了工艺的自主性,该处于加压状态的热气发生膨胀,产生能量,再补充由位于压缩机上游的水蒸气循环产生的能量,用来提供给压缩机。估期从涡轮机回收的能量为 99 千瓦,另外还添加了 127 千瓦的来自水蒸气循环的能量。

[0166] 还原反应:

[0167] 在此反应器中,根据上述反应以及反应焓变,合成气在与氧载体固体接触时被氧化。

[0168]

化合物	反应器入口 897℃	反应器出口 902℃
CO ₂	0.30 千摩尔 / 小时	8.28 千摩尔 / 小时
CO	7.19 千摩尔 / 小时	0 千摩尔 / 小时
H ₂	4.91 千摩尔 / 小时	0 千摩尔 / 小时
H ₂ O	0.42 千摩尔 / 小时	6.91 千摩尔 / 小时
CH ₄	0.79 千摩尔 / 小时	0 千摩尔 / 小时
(Fe _{0.6} Mn _{0.4}) ₂ O ₃	3777 千摩尔 / 小时	3739 千摩尔 / 小时
{MnO+3. Fe ₂ MnO ₄ }	7.63 千摩尔 / 小时	15.26 千摩尔 / 小时

[0169] 通过该燃烧回收的能量为 0.87MWth。

[0170] 75% 的烟气被再循环,余下的从装置排出。这是一种仅由水和二氧化碳构成的气流,用来进行回收、输送和储存。估计该气流中潜在的可以回收的能量为 39kWth。

[0171] 所述流体和固体以 902℃ 的温度离开所述还原反应器,相比之下,入口处的温度为 897℃。

[0172] 热量的质量升级:

[0173] 通过该工艺产生并且由固体输送的热量可以在还原反应器出口处进行质量升级。对于处于平衡的热平衡,在此水平未进行热量的质量升级。

[0174] 氧化反应器:

[0175] 在还原反应器的出口,固体处于最低还原态。在氧化反应器中,所述固体在与空气流接触的时候被再氧化至最高氧化形式。

[0176]

化合物	反应器入口	反应器出口
N ₂	在 25℃ 为 58.0 千摩尔 / 小时	在 900℃ 为 58.0 千摩尔 / 小时
O ₂	在 25℃ 为 15.4 千摩尔 / 小时	0 千摩尔 / 小时
(Fe _{0.6} Mn _{0.4}) ₂ O ₃	在 902℃ 为 3740 千摩尔 / 小时	在 900℃ 为 3816 千摩尔 / 小时
{MnO+3. Fe ₂ MnO ₄ }	在 902℃ 为 15.3 千摩尔 / 小时	0 千摩尔 / 小时

[0177] 在此反应器中通过氧化反应提供的用来将化合物升温至 1100℃ 的能量为 935 千瓦。该能量中的一部分可以通过将热量回收在消耗之后的空气流中进行质量升级,即在水蒸气循环中回收 0.17MWth。

[0178] 最后,该工艺制得以下产物:

[0179] 对于 0.37T/h 的进料 C₁₈H₃₀,在 40 巴和 1058℃ 的条件下制得 0.74T/h 的合成气,以及 5.13MWth 的能量。

[0180] 该合成气具有以下组成:

[0181]

化合物	摩尔分数
CO ₂	0.02
CO	0.53
H ₂	0.36
H ₂ O	0.03
CH ₄	0.06

[0182] 该工艺多余的热量,即 331kWth,用来对进料进行加热,而加热进料需要 277kWth。

[0183] 实施例 3:热量产生

[0184] 本发明允许相对于引入的烃类进料的量在以下情况之间调节生产:

[0185] - 使该工艺产生的热能最大,

[0186] - 或者使离开工艺的合成气的量最大。

[0187] 在此实施例中,人们希望使该工艺产生的热量最大。

[0188] 氧气产生反应器:

[0189] 用气体吹扫氧载体固体,以保持低氧气分压。该气体也作为载气,用来将氧气输送到气化器。在此处使用由合成气在固体上燃烧产生的热气体,其中的四分之三被再循环。该气体由水和二氧化碳组成,以 934℃ 的温度流入,流速为 169 千摩尔 / 小时。该氧气产生反

应是吸热的,以热量形式消耗 444 千瓦的能量。

[0190] 固相:

[0191]

氧化物	反应器入口, T = 900℃	反应器出口, T = 897℃
$(\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4})_2\text{O}_3$	3816 千摩尔 / 小时	3777 千摩尔 / 小时
$\{\text{MnO}+3. \text{Fe}_2\text{MnO}_4\}$	0 千摩尔 / 小时	7.63 千摩尔 / 小时

[0192] 气体的出口温度也为 897℃。

[0193] 气化反应器:

[0194] 在此反应器中发生很多反应,我们考虑以下反应:

[0195] $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$, $\Delta \text{Hr}_{298\text{K}} = 131 \text{ 千焦} \cdot \text{摩尔}^{-1}$

[0196] $\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$, $\Delta \text{Hr}_{298\text{K}} = 173 \text{ 千焦} \cdot \text{摩尔}^{-1}$

[0197] $\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}$, $\Delta \text{Hr}_{298\text{K}} = -111 \text{ 千焦} \cdot \text{摩尔}^{-1}$

[0198] $\text{C} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2$, $\Delta \text{Hr}_{298\text{K}} = -395 \text{ 千焦} \cdot \text{摩尔}^{-1}$

[0199] $n.\text{C} + \frac{m}{2}\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_n\text{H}_m$, $\Delta \text{Hr}_{298\text{K}} < 0$

[0200] $n.\text{CO} + \frac{n+m}{2}\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_n\text{H}_m + n\text{H}_2\text{O}$, $\Delta \text{Hr}_{298\text{K}} < 0$

[0201] $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$, $\Delta \text{Hr}_{298\text{K}} = -41 \text{ 千焦} \cdot \text{摩尔}^{-1}$

[0202] $\text{C} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4$, $\Delta \text{Hr}_{298\text{K}} = -74.87 \text{ 千焦} \cdot \text{摩尔}^{-1}$

[0203] $4\text{C}_n\text{H}_m \leftrightarrow m\text{CH}_4 + (4n-m)\text{C}$, $\Delta \text{Hr}_{298\text{K}} < 0$

[0204] 在我们的试验中,我们假定存在平衡,通过吉布斯自由能最小化确定合成气的组成。

[0205] 在本发明的方法中,在气化之前首先对氧气载气进行压缩,以便在加压下进行气化,以及在加压下制得合成气。此处估计压缩氧气载气的能量消耗为 1392 千瓦。该气体压缩需要冷却,冷却是使用水进行的,以便在管壳式换热器中产生水蒸气,即 1.69MWth。

[0206] 气化平衡:

[0207]

化合物	反应器入口	反应器出口
CO ₂	90.4 千摩尔 / 小时	87.1 千摩尔 / 小时
CO	0 千摩尔 / 小时	43.9 千摩尔 / 小时
O ₂	7.63 千摩尔 / 小时	0 千摩尔 / 小时
H ₂	0 千摩尔 / 小时	32.4 千摩尔 / 小时
H ₂ O	76.0 千摩尔 / 小时	53.6 千摩尔 / 小时

CH ₄	0 千摩尔 / 小时	19.8 千摩尔 / 小时
C ₁₈ H ₃₀	1.49 千摩尔 / 小时	0 千摩尔 / 小时

[0208] 气化反应在 40 巴的压力下进行,反应物在 827℃ 的温度下流入,在 745℃ 的温度下流出,这是因为在氧气的存在下,该气化反应是放热的。

[0209] 由此该反应制得合成气,即在 40 巴和 745℃ 的条件下有 6.44 吨 / 小时的合成气用来产生工艺操作所需的热量,并且在燃烧之后用作载气,用来将氧气输送到气化器,其中从反应工艺排出要进行质量升级的合成气为 0%。为了工艺的自主性,该处于加压状态的热气发生膨胀,产生能量,用来提供给压缩机。估计从涡轮机回收的能量为 1407 千瓦。

[0210] 还原反应器:

[0211] 在此反应器中,根据上述反应以及反应焓变,合成气在与氧载体固体接触时被氧化。

[0212]

化合物	反应器入口 886℃	反应器出口 934℃
CO ₂	87.1 千摩尔 / 小时	151 千摩尔 / 小时
CO	43.9 千摩尔 / 小时	0 千摩尔 / 小时
H ₂	32.4 千摩尔 / 小时	0 千摩尔 / 小时
H ₂ O	53.6 千摩尔 / 小时	125 千摩尔 / 小时
CH ₄	19.8 千摩尔 / 小时	0 千摩尔 / 小时
(Fe _{0.6} Mn _{0.4}) ₂ O ₃	3777 千摩尔 / 小时	3390 千摩尔 / 小时
{MnO+3. Fe ₂ MnO ₄ }	7.63 千摩尔 / 小时	85.2 千摩尔 / 小时

[0213] 通过该燃烧回收的能量为 8.21MWth。

[0214] 60% 的烟气被再循环,余下的从装置排出。这是一种仅由水和二氧化碳组成的气流,用来进行回收、输送和储存。估计该气流中潜在的可以回收的能量为 1.15MWth。

[0215] 所述流体和固体以 934℃ 的温度离开所述还原反应器,相比之下,入口处的温度为 886℃。

[0216] 热量的质量升级:

[0217] 通过该工艺产生并且由固体输送的热量可以在还原反应器出口处进行质量升级。此处最高 3.6MWth 的热量可以进行质量升级。热量的质量升级之后固体的温度为 911℃。

[0218] 氧化反应器:

[0219] 在还原反应器的出口,氧载体固体处于最低还原态。在氧化反应器中,所述固体在与空气流接触的时候被再氧化至最高氧化形式。

[0220]

化合物	反应器入口	反应器出口
N ₂	在 25℃ 为 324 千摩尔 / 小时	在 900℃ 为 324 千摩尔 / 小时
O ₂	在 25℃ 为 86.2 千摩尔 / 小时	1.02 千摩尔 / 小时
(Fe _{0.6} Mn _{0.4}) ₂ O ₃	在 911℃ 为 3390 千摩尔 / 小时	在 900℃ 为 3816 千摩尔 / 小时
{MnO+3. Fe ₂ MnO ₄ }	在 911℃ 为 85.2 千摩尔 / 小时	0 千摩尔 / 小时

[0221] 在此反应器中通过氧化反应提供的用来将化合物升温至 900℃ 的能量为 0.99MWth。该能量中的一部分可以通过将热量回收在消耗之后的空气流中进行质量升级，即回收 2.27MWth。

[0222] 最后，该工艺制得以下产物：

[0223] 对于 0.82T/h 的进料 C18H30，制得 8.09MWth 的能量。该热量包括对进料的加热。

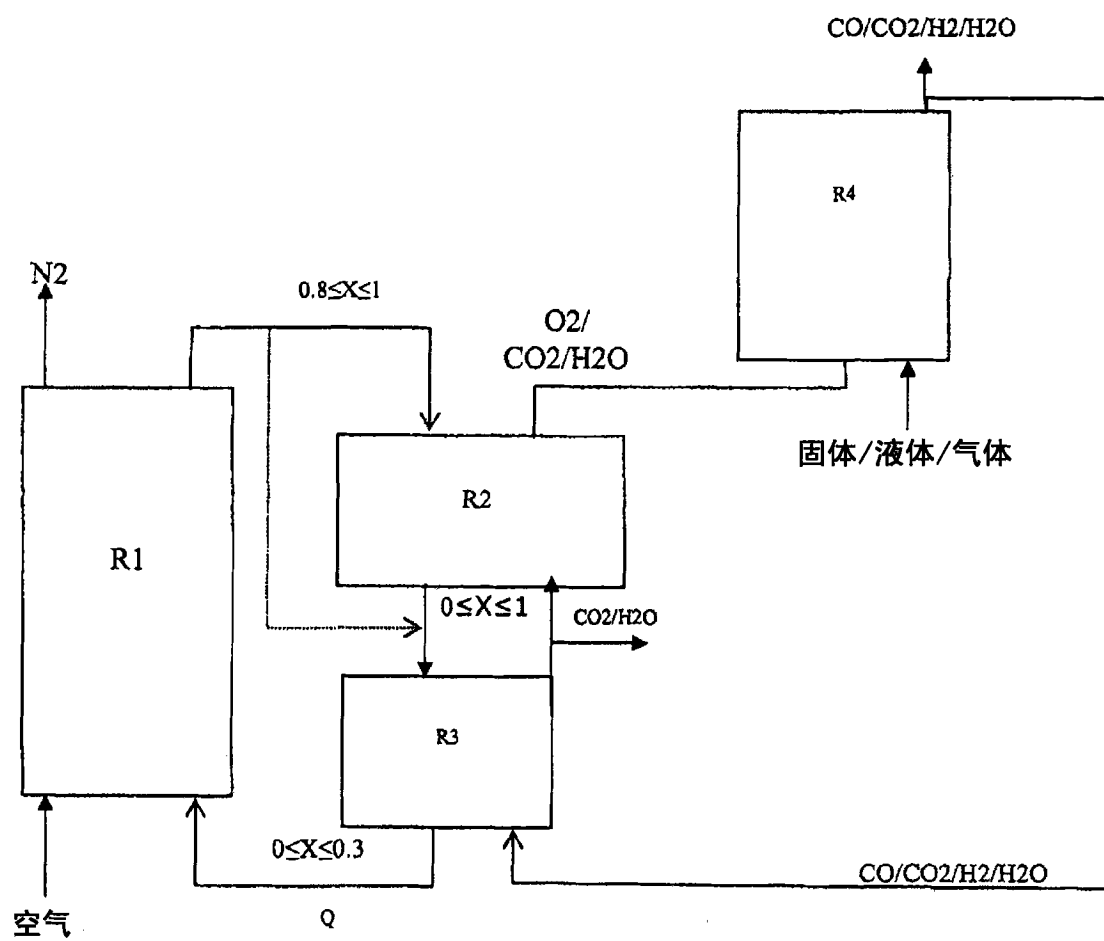


图 1

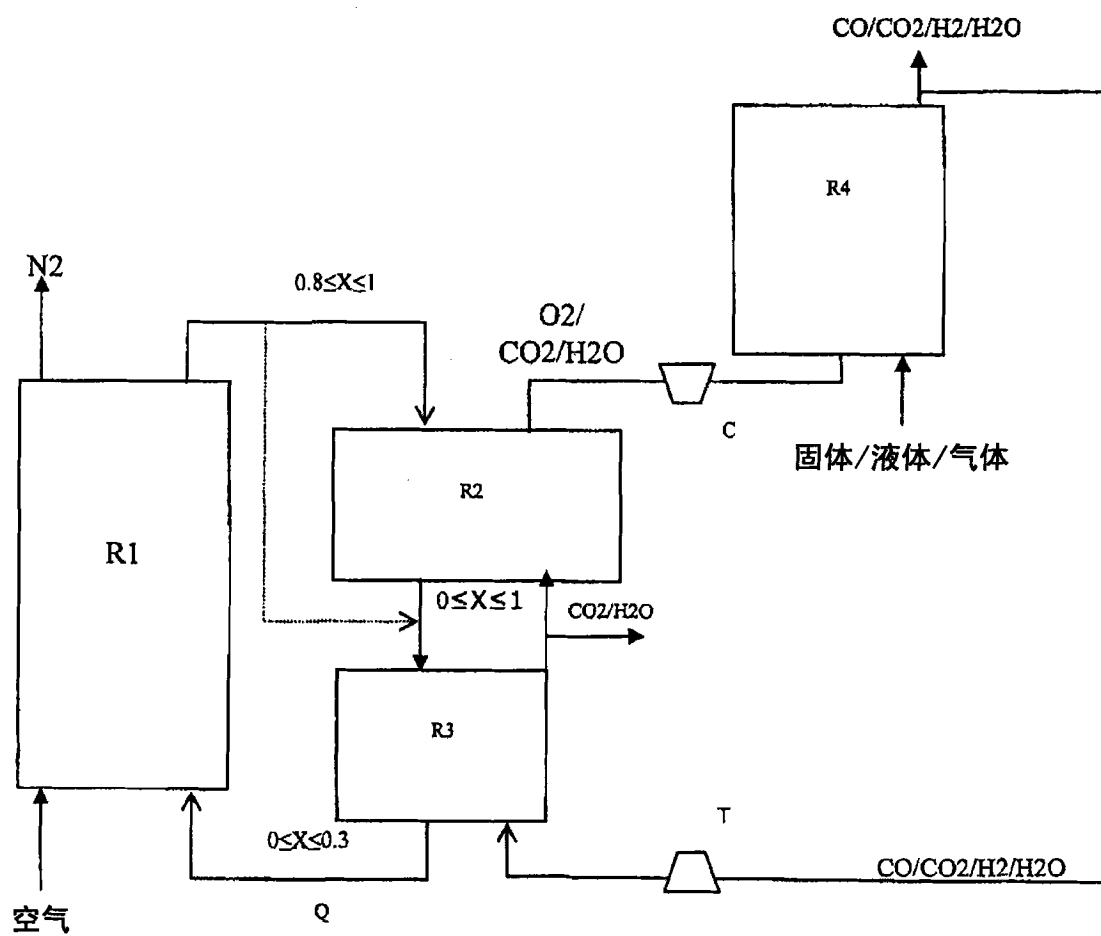


图 2

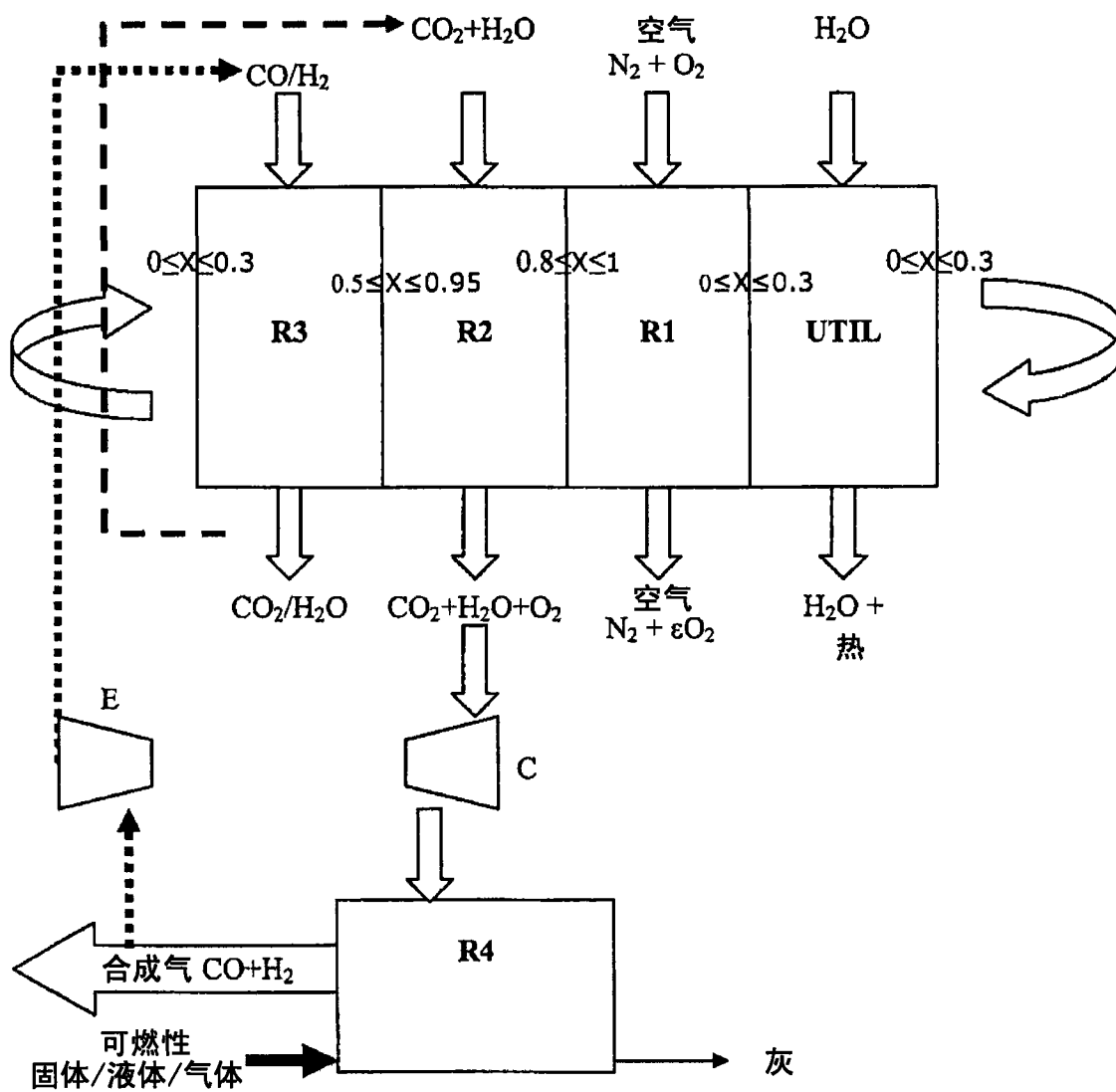


图 3A

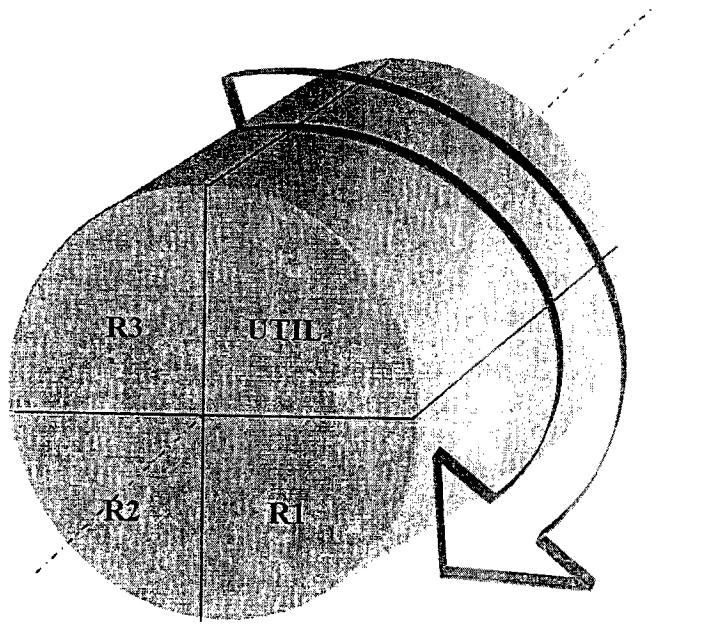


图 3B