



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104780993 B

(45)授权公告日 2017.03.01

(21)申请号 201380042450.0

(22)申请日 2013.08.09

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104780993 A

(43)申请公布日 2015.07.15

(30)优先权数据
2009310 2012.08.10 NL

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.02.10

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/NL2013/050590 2013.08.09

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/051419 EN 2014.04.03

(73)专利权人 荷兰能源建设基金中心
地址 荷兰北荷兰省

(72)发明人 B·J·弗雷乌戈登希尔 A·博斯
L·P·J·布雷振达尔

(74)专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司 11283
代理人 邹飞艳 李婉婉

(51)Int.Cl.
B01D 53/14(2006.01)
C10K 1/16(2006.01)

(56)对比文件
US 5772734 A, 1998.06.30,
CN 101992065 A, 2011.03.30,
CN 101939067 A, 2011.01.05,
审查员 蒋薇

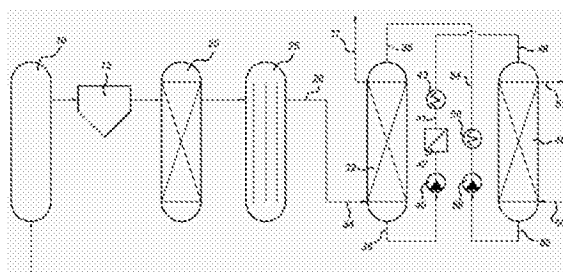
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

用于除去焦油类化合物的聚硅氧烷洗涤液

(57)摘要

可以通过气体与液体有机芳基聚硅氧烷接触从气体流中除去焦油类成分,该气体流由煤、废弃物或生物质的气化而得到。聚硅氧烷优选含有烷基基团和芳基基团,特别地为聚甲基聚苯基聚硅氧烷(polymethyl polyphenyl polysiloxane)。该气体含有氢气、一氧化碳、二氧化碳和甲烷中的一种或多种。



1. 一种净化含有焦油类或者焦油组成成分的气体流的方法, 该焦油类或者焦油组成成分含有具有6个或以上碳原子的芳香族化合物, 该方法包括: 将气体与作为清洗液的液体有机芳基聚硅氧烷接触。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 相对于每个硅原子, 聚硅氧烷平均含有0.2-1.8C5-C14芳基基团。

3. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中, 相对于每个硅原子, 聚硅氧烷平均含有0.5-1.5C5-C10芳基基团以及0.5-1.5C1-C4烷基基团。

4. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中, 聚硅氧烷具有700-7000Da的摩尔量。

5. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中, 聚硅氧烷为聚甲基苯基硅氧烷或聚-二苯基-二甲基硅氧烷。

6. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中, 气体含有氢气、一氧化碳、二氧化碳、甲烷和氮气中的一种或多种。

7. 根据权利要求6所述的方法, 其中, 气体至少含有30体积%的氢气、甲烷和一氧化碳中的一种或多种。

8. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中, 将气体从焦油类成分中净化, 该焦油类成分含有具有9-18个碳原子的多环芳香族化合物。

9. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中, 在大气接触压力下, 将气体与聚硅氧烷在接触温度为30-150℃下接触, 或者在更高压力下对应的更高温度下接触。

10. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中, 在大气接触压力下, 将气体与聚硅氧烷在接触温度为60-120℃下接触, 或者在更高压力下对应的更高温度下接触。

11. 根据权利要求9所述的方法, 其中, 将与气体接触后的聚硅氧烷加热至高于接触步骤温度的温度和/或减压至低于接触压力的压力, 随后返回用于进一步接触循环。

12. 根据权利要求11所述的方法, 其中, 将与气体接触后的聚硅氧烷加热至高于接触步骤温度的温度和/或减压至低于接触压力的压力, 在汽提气存在下, 随后返回用于进一步接触循环。

13. 根据权利要求11所述的方法, 其中, 在相等压力下, 更高的温度为在接触温度以上至少50℃, 或者, 其中, 在相等的温度下, 更低的压力为比接触压力低至少5.6倍。

14. 根据权利要求13所述的方法, 其中, 在相等压力下, 更高的温度为在接触温度以上80-120℃。

15. 根据权利要求13所述的方法, 其中, 在相等的温度下, 更低的压力为比接触压力低8-16倍。

16. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中, 在与聚硅氧烷接触前, 用含有芳香族烃的洗涤液在温度150-900℃下处理气体。

17. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中, 在与聚硅氧烷接触前, 使气体经受静电过滤器和/或气溶胶清除剂。

18. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中, 气体来源于生物质、有机废弃物、煤或它们的组合的气化。

用于除去焦油类化合物的聚硅氧烷洗涤液

[0001] 本发明涉及一种用于从气流(gas flow)中除去悬浮的有机物质如焦油的先进方法。这样的气流可来源于如生物质(biomass)、有机废弃物或煤的气化。

背景技术

[0002] 从W02008/010717可知一种用于净化气体流的方法。在该方法中,离开生物质反应器的气体经受烃油流,与反应器中的气体接触并过滤后,将过量的油再循环并使用,从气体进入的下游分离装置得到额外的油。

[0003] W003/018723公开了一种用于气化生物质的称为OLGA的系统。气化得到的气体经受两个步骤的清洗处理以除去焦油。在第一步骤中,气体在第一清洗液中凝结,该第一清洗液为烃油,例如可以通过在气体流中喷油而发生饱和。在第二个阶段中,油可用于吸收塔中剩余焦油的吸收,使用后,将油与焦油排到分离器中,其中,重馏分返回到生物质气化器中,较轻馏分进一步被用作上述方法的油。

[0004] W02011/037463公开了一种用于更有效地从气化生物质中除去焦油的油回收系统(ORS)。它使用基于芳香烃的第一清洗油,其中,将焦油和第一清洗油的混合物分离成轻馏分和重馏分,并且轻馏分可再次被用作第一清洗油。用于除去残余焦油成分的第二清洗油基于脂肪烃。

[0005] 使用烃油除去焦油具有一些缺点,如在高温、存在水和氧化剂下的有限的稳定性,由于烃的显著挥发而导致油的降解和损失。因此,洗涤液和设备已被污染,方法必须定期打断以用于更换洗涤液和清洗设备。

[0006] US5772734公开了各种有机洗涤液的使用,包括低粘度的硅油、轻矿物油和乙二醇醚(特别为三甘醇二丁基醚)用于除去有机化合物如来自于工业气体流中的氯化烃类或芳香烃类(如甲苯)。

[0007] 已经发现,可通过使用基于聚硅氧烷的洗涤油更有效地解决与现有技术方法有关的问题。

发明内容

[0008] 因此,本发明涉及一种净化气体流(gas stream)的方法,该方法包括将气体与液体有机聚硅氧烷相接触。接触(洗涤)导致焦油类化合物,特别是碳原子6个以上(尤其是碳原子为9-18个)的(聚)芳香族化合物被吸收进入聚硅氧烷洗涤液中。待净化的气体流可以为含有小分子如氢气、氮气,小烃(直到4个碳原子,如甲烷和乙烷),一氧化碳和二氧化碳的任何气体。例如除了焦油成分外,该气体还可以含有氢气、一氧化碳、二氧化碳、甲烷、氮气和水(蒸汽)。该气体特别地为能源气体或者为含有氢气、一氧化碳和甲烷中的一种或多种,以及可变的氮气、二氧化碳和/或水的水平,并且有时含有氨和小烃而不是含有甲烷的合成气。

[0009] 更特别地,该气体含有至少30体积%,特别为40%以上的氢气、甲烷和一氧化碳中的一种或多种。气化混合物的典型组成包括:10-40%CO,5-30%CO₂,2-40%H₂,4-24%CH₄和

5-40% H₂O(以体积计)。焦油类成分可以以宽泛的浓度变化存在,如可以从1ppm至2%或者更高,其中,苯可以是最丰富的成分(如高达1%(v/v)且高达气化混合物能源(energy)的10%)。在使用空气气化的情况下,这些水平大致地被分成2,剩余40-60%的混合物为氮气。

[0010] 这样的气体可来源于生物质、有机废弃物、煤或它们的混合物的气化。有机废弃物例如可以为城市固体废弃物(MSW)和导致垃圾衍生燃料(RDF)的物质。生物质可以为农业或林业残余物(木屑、叶子、稻草、草等)等。

[0011] 用作清洗(洗涤)液的有机聚硅氧烷含有交替的硅-氧链,其中,硅进一步被有机基团取代。优选地,聚硅氧烷为芳基(aryl)聚硅氧烷(polysioxane),即至少一部分有机基团为芳基基团,包括芳烷基或烷芳基基团。优选地,相对于每个硅原子,聚硅氧烷平均含有0.2-1.8C₅-C₁₄芳基基团,更优选含有0.2-1.8C₅-C₁₀芳基基团。有利地,聚硅氧烷还含有烷基基团,特别地,相对于每个硅原子,含有0.2-1.8C₁-C₆烷基基团,更特别地,相对于每个硅原子,含有0.2-1.8C₁-C₄烷基基团。

[0012] 在一种优选实施方式中,相对于每个硅原子,聚硅氧烷平均含有0.5-1.5C₅-C₁₀芳基基团,更优选含有0.5-1.5C₅-C₁₄芳基基团,最优选含有0.5-1.5C₆-C₈芳基基团和/或相对于每个硅原子,聚硅氧烷平均含有0.5-1.5C₁-C₄烷基基团。聚硅氧烷优选具有500-14,000Da,优选为700-7,000Da,更优选为1,000-5,500的摩尔量。

[0013] 聚硅氧烷可由式(I)和(II)之一表示;

[0014] $[-SiR^1R^2-O-]_n-$ (I)

[0015] $[-Si(R^1)_2-O-]_{n1}[-Si(R^2)_2-O-]_{n2}[-SiR^1R^2-O-]_{n3}-$ (II)

[0016] -其中,R¹和R²为相同或不同,任选地为取代的C₁-C₁₄烃基,

[0017] -n为5-100,优选为7-40,

[0018] -n₁+n₂+n₃=n,(n₁+n₃)/n₂为1/9-9/1,优选为1/4-4/1,最优选为2/3-3/2,和/或(n₂+n₃)/n₁为1/9-9/1,优选为1/3-3/1,最优选为2/3-3/2。

[0019] 式(I)和(II)的优选聚硅氧烷为那些,其中,R¹含有至少50%(按数目计)的芳基基团,优选5-14个碳原子,更优选为5-10个碳原子,最优选为6-8个碳原子的芳基基团,其余的如为烷基基团。优选为至少80%,更优选为至少95%的基团R¹为这样的芳基基团。如本文所用的芳基基团包括烷基芳香基(alkylaryl)和芳香基烷基(芳烷基)(arylakyl(aralkyl) groups)基团。合适的芳基基团包括苯基,甲基苯基(对甲基苯基),甲氧基苯基,苄基,2-苯基-异丙基,萘基等。优选地,R²含有C₁-C₄烷基基团。合适的烷基基团例如包括甲基和乙基。

[0020] 聚硅氧烷可以为如式(I)所示的均聚物,或者由式(II)所示的二烷基硅氧烷,烷基-芳基硅氧烷和/或二芳基硅氧烷交替的嵌段或无规共聚物,它也可以为不同的聚二烷基硅氧烷、聚烷基-芳基硅氧烷和/或聚二芳基硅氧烷的混合物。优选地,聚硅氧烷为聚甲基-苯基硅氧烷或聚二苯基-共-二甲基硅氧烷或聚甲基-苯基-共-二甲基硅氧烷。优选地,对于每个硅原子,芳基的比例为0.5-1.5的芳基(如苯基)。最优选的聚硅氧烷是聚(甲基-苯基硅氧烷)。取决于待除去的焦油成分和除去的条件和特定硅氧烷,如可制备并使用具有特定摩尔量和/或特定有机基团的特定硅氧烷。聚硅氧烷可以通过本领域中已知的方法来制备。包括聚(甲基-苯基硅氧烷)和聚-共-二苯基-二甲基硅氧烷的各种有机聚硅氧烷均可商购。

[0021] 在本发明的方法中,气体与聚硅氧烷在高温下接触以吸收其中的芳香族焦油类成分,高温例如温度为30-150℃,优选为60-120℃。与现有技术方法中的使用基于烃的洗涤液

相比,温度不必高于水露点,因为水可被吸收进洗涤液中而不会造成问题。低于水露点而操作的可能性构成了本发明的方法的另一个优点。

[0022] 上述接触(洗涤)温度可在大气压或稍微高于大气压条件下应用。当使用较高压力时,为了具有各种成分可比较的蒸汽压,温度通常将更高。作为一个大概的经验法则,压力增大一倍对应于温度升高约20℃。因此,在80℃、1巴(bar)下实施的吸收步骤大概等于在100℃、2巴(bar)下或者在145℃、10巴(bar)下等实施的步骤。

[0023] 与气体接触后,将其中吸收有芳香化合物的聚硅氧烷加热至接触温度以上至少50℃,优选为接触温度以上80-120℃,并且与汽提气如氮气汽提(解吸)以除去芳香化合物。汽提后,汽提过的聚硅氧烷返回以用于进一步的接触周期。

[0024] 同样地,这些温度差适用于相等的压力。代替增加温度,可以降低压力,其中,同样地,温度任意升高20℃对应于压力下降2倍(factor),且温度升高至少50℃对应于压力下降至少5.6倍。因此,在相等的温度下,优选在低于洗涤压力16-80倍的压力下实施汽提。

[0025] 就绝对值而言,汽提例如可以在大气压、120-250℃温度下,特别为150-220℃下实施。可替代地,在1/8(0.125)巴下,优选的汽提温度例如为90-220℃,优选为120-190℃。

[0026] 气体流可从阻碍气体流随后使用的较重的化合物中清除。待除去的化合物尤其为焦油类或焦油构成的化合物,特别为具有6个或更多碳原子的烃。该化合物尤其含有具有6个或更多碳原子的芳香烃,例如苯、烷基苯、萘和烷基萘,和高级(higher)同系物,以及相应的羟基(酚)和氨基的化合物。本发明的方法特别适合于除去具有9-18个碳原子的较轻焦油成分中的二环、三环和四环芳香化合物,这些大部分为碳环,但是杂环化合物如吡啶、(异)喹啉和吡喃(chromenes)也可以存在。水和氨,以及醇类和胺类(脂肪族或芳香族)和氯和硫成分也均可由本发明的方法方便的除去。

[0027] 可由本发明的方法有效除去的(聚)芳香族化合物的例子包括茚,萘,喹啉,异喹啉,2-甲基萘,1-甲基萘,联苯,乙烯基萘,蒽烯,蒽,芴,蒽,菲,荧蒽,芘,醋蒽烯,苯并蒽醌(benzoanthracenes)和屈(chrysene)。除了C₉-C₁₈的芳香族成分,如具有7或8个碳原子的更轻组分,以及如高达24个碳原子的较重的焦油类化合物均可由本发明的方法有效地除去。例子包括较轻的成分苯酚、甲酚、二甲苯、乙苯、苯乙烯、枯烯等,以及较重的苯并荧蒽、苯并芘、花、苝、苯并花、茚并花(indenoperylene)、二苯蒽、苯并芘(benzoperylene)、六苯并苯(coronene)等。

[0028] 优选的是,如果气体流含有显著量的具有18个以上碳原子的焦油类成分,特别地,如果它含有24个碳原子以上的成分,净化方法还包括预清洗步骤,下面进行进一步描述。

[0029] 在本发明的一种实施方式中,当气体含有显著量的较重的焦油时,在与聚硅氧烷接触前,将待净化的气体用另一种洗涤液预处理。这样的预先洗涤液优选具有对复杂的多环(芳香族)烃的高亲和性。合适的预先洗涤液为芳香族烃,例如气体中存在的对应于焦油类化合物的和/或来源于洗涤含焦油气体,含有2-4个环的聚芳香烃的聚芳香族化合物。商购可用的煤焦油或煤焦油石脑油(相当于较轻的煤焦油)主要由C₇-C₁₈烃组成,适合作为预先洗涤的起始材料。在洗涤从气体中提取的焦油期间,它们将要被提供(supplemented)。在高于聚硅氧烷洗涤温度下实施预先的洗涤,例如液体入口温度为150-300℃,气体入口温度为250-900℃。

[0030] 可替代地,或附加地,在W02008/010717所述的通过例如静电过滤器或静电除尘器

的任选的预先的洗涤步骤之前和/或之后,由气化产生的气体可从粉尘中被清除。在洗涤步骤前用于清洗尘埃和/或焦油颗粒的其它的方法或设备也可使用,例如WO 2011/099850中所述的气溶胶清除剂。

[0031] 在预先的洗涤步骤中,使用聚芳香烃作为吸收液,由吸收步骤得到的用过的液体可使用较轻成分的蒸发来进行分离步骤。这些较轻成分可重新用作吸收(洗涤)液用于预先的洗涤步骤,排出由分离步骤得到的较重的成分。这些排出的较重馏分的一部分可返回到气化或者热解反应器的入口处,并转化为较轻成分,或者它可用于其它的目的如加热。使用芳香族烃的预先的吸收(洗涤)步骤的进一步细节在WO 2011/037463中进行了描述。

[0032] 如果需要的话,在聚硅氧烷的清洗步骤之前或者之后可引入进一步的清洗步骤,例如为了进一步除去极性化合物如氨或类似物,使用中性、酸性或碱性水溶液的洗涤液体,或者例如通过凝结除去水。然而,相当可观水平的水、氨、胺等可有效地被聚硅氧烷液体所捕捉,因此,额外的清洗步骤通常是非必需的,除非气体含有很高水平的这样的极性化合物。由于这些化合物如水和氨也较容易从聚硅氧烷洗涤液中解吸,使得洗涤液是干净和稳定的。这些构成了本发明的方法的一个主要优点。

[0033] 本发明的方法和系统的操作可以参照附图进行描述。该系统包括吸收单元32如塔,其中,将待净化的气体通过气体入口34送入一个部分,优选为底部的部分,且将含有聚硅氧烷的洗涤液通过液体入口35引入另一部分,优选为顶部的部分。例如通过喷雾,使用填充塔或板式塔等常规手段可增强向上流动的气体与向下流动的液体之间的接触。尽管并流洗涤是可行的,但优选使用填充塔的逆流模式。优选地,在通过雾收集(mist-collecting)单元后,干净的气体在顶部通过37离开吸收单元,以最小化聚硅氧烷液体的损失。在底部收集其中吸收有焦油成分的用过的洗涤液,并通过出口38排出。吸收单元可以在如30–150℃温度、大气压或者稍微高于大气压压力下实施,或者在施用较高压力时,较高的温度下实施。

[0034] 用过的洗涤液的解吸优选在汽提单元46中进行,其中,通过汽提气体焦油类成分可从聚硅氧烷洗涤液中解吸。汽提单元可为盘式塔、填充塔、鼓泡塔、喷雾塔等。汽提气可以并流地或优选逆流地与用过的聚硅氧烷接触。用过的液体通过管线41供给至汽提单元,任选地含有泵40、安全过滤器42和加热器43,并通过入口48引入。将汽提气在入口50处引入,用过的汽提气通过出口51排出。汽提气例如可以为空气、氮气、二氧化碳或它们的混合物。当使用相同的压力时,在吸收塔温度以上100℃,更通常在吸收塔温度以上70–120℃下操作汽提单元。在大气压压力下,温度为120–250℃。代替使用较高的温度,在比吸收单元32更低的压力下操作汽提单元46。解吸的聚硅氧烷通过52存在于汽提塔中,并通过管线54,任选地通过使用泵58和冷却器56返回到吸收塔中。加热器43和冷却器56可以有利地热交换连通。代替或除了加热器43和冷却器56,可以插入加压和减压的装置。汽提单元产生的气体通过51冷却用于凝结和分离焦油成分。如果需要的话,这些已分离的焦油成分可用于调整芳香族烃的含量和/或上游的洗涤液的粘度。

[0035] 本发明用于产生和清洁能源气体或合成气体的系统可包括热解器10的煤、废弃物或生物质气化器,生物质流通过入口加入到热解器10中。气化气体例如可以为空气、氧气和/或蒸汽。生物质、煤和/或废弃物可以进一步提供有由下游净化处理步骤之一所产生的焦油类成分。可以在温度600–1300℃下使用亚化学计量量的氧(sub-stoichiometric

quantities of oxygen)进行气化。在相同或者稍微更低的温度(例如从450℃至高达950℃)下进行热解。

[0036] 从气化器产生的气体可经受基于重力且更特别地使用气旋的第一分离步骤15以除去尘埃,接着,可在预先的洗涤步骤20中处理部分已清洗的气流,以这种方式气流中的部分或大部分焦油被捕捉。除了基于烃和尘埃的焦油,也可以从气流中除去含硫和氯的材料。在一个接下来任选的步骤中,部分已清洗的气体可以通过过滤器25,例如除去尘埃的静电除尘器。代替洗涤器20和/或过滤器25,可以插入一个可替代的焦油和尘埃除去步骤,例如气溶胶清除剂。然后,本发明方法中的气体通过管线26进入以使用聚硅氧烷洗涤而除去残余的焦油并通过入口34进入洗涤器。附图中,前述单元10,15,20和25仅仅是示意性描述。更多的细节在WO 2008/010717和WO 2011/037463中已详细描述。根据进入气体的质量,上述间歇的清洗步骤中的一个或多个或全部均可以省略。

附图说明

[0037] 附图显示了根据本发明的一种气体清洗系统。

实施例

[0038] 一种替代的天然气(SNG),含有13体积%甲烷,2体积%氮气,32体积%一氧化碳,18体积%二氧化碳,28体积%氢气和4体积%乙烯和含有约11-12g/Nm³C8-C16的聚芳香族烃,使用常规的取自矿物油的脂肪族烃或商购的聚甲基苯基硅氧烷(PMPS)作为吸收液进行天然气吸收,随后用空气对吸收液进行汽提。

[0039] 吸收器和汽提器的设置为如下两种情况:

[0040] 吸收器温度=80℃

[0041] 汽提器温度=180℃

[0042] 汽提器气流=16l/min(~1Nm³/h)

[0043] 油流量吸收器/汽提器=2.1l/min。

[0044] 该测试进行4次,结果取平均值。下表1显示了浓度(以mg/Nm³为单位)以及烃至芘的除去率。由于无法准确测定,省略苯和甲苯。低于50mg/Nm³水平的焦油成分(在两列中)也被省略。

[0045] 使用脂肪族烃油继续进行操作导致每立方米的精制(scrubbed)气体约6g油的显著损失。然而,聚硅氧烷的损失是可以忽略的(<0.5g/m³)。几个洗涤周期后,烃油变成褐色最终变为黑色并开始有味道,然而长时间的操作后,聚硅氧烷油仍然是清澈的且最终为无色。

[0046] 表1:通过脂肪族油和聚硅氧烷油除去的焦油成分的除去率的比较

[0047]

	矿物质油			PMPS		
	Abs 进入	Abs 出去	除去率	Abs 进入	Abs 出去	除去率
乙苯	14	2	87%	66	7	90%
间/对-二甲苯	59	10	84%	110	23	79%
邻-二甲苯+苯乙烯	791	83	89%	1169	163	86%
苯酚	510	34	93%	404	7	98%
茚	2478	17	99%	1219	6	99%
间/对-甲酚	40	3	94%	62	17	73%
萘	5978	103	98%	4746	20	100%
2-甲基萘	225	7	97%	346	1	100%
1-甲基萘	132	4	97%	191	0	100%
联苯	99	1	99%	160	0	100%
蒽	307	11	96%	492	6	99%
芴	133	10	93%	286	1	100%
菲	202	19	90%	536	2	100%
蒽	26	2	94%	71	0	100%
荧蒽	56	9	85%	149	1	99%
芘	33	2	94%	100	1	99%

