



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310109657.3

[43] 公开日 2004年11月10日

[11] 公开号 CN 1544580A

[22] 申请日 2003.11.11

[21] 申请号 200310109657.3

[71] 申请人 中国科学院山西煤炭化学研究所

地址 030001 山西省太原市 165 信箱

[72] 发明人 毕继诚 孙东凯 程东明 张 荣
赵玉龙

[74] 专利代理机构 山西五维专利事务所有限公司

代理人 李 毅

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

[54] 发明名称 一种低阶煤在亚临界或超临界水中连续转化的方法

[57] 摘要

一种低阶煤在亚临界或超临界水中连续转化的方法配制水煤浆或水煤浆与碱金属和/或碱土金属的氧化物或氢氧化物的混合物, 保证水煤浆的连续高压输送, 加入反应系统. 然后利用超临界水的独特性质, 将低阶煤有效地萃取、热解, 转化为气、液、固三种有用的产物. 本具有无需干燥, 无有害气体排放, 水可循环使用, 工艺对环境友好, 工艺过程简单, 有利于工业化连续生产工艺实现的优点。

1. 一种低阶煤在亚临界或超临界水中连续转化的方法，其特征在于包括如下步骤：

(1) 粒度为 60—150 微米的低阶煤煤粉与水充分搅拌后得到 10—40 wt% 的水煤浆，将水煤浆升压到 17—40MPa，并预热到 120—350℃；

(2) 将水升压到 17—40MPa，并预热至 400—700℃；

(3) 将预热后的水煤浆和水在相同压力的推动下，按水与煤的重量比为 1—10: 1，水的流率以 3.0—6.0 千克/时，水煤浆的流率以 3.0—4.5 千克/时进入反应器，反应器内水和水煤浆混合物达到水的亚临界或超临界状态 360—650℃和 17—40MPa，反应器内停留 10 秒—3 分钟进行转化；

(4) 反应产物进入气液固分离罐，分离的固体产物由罐底排出，气、液产物进入气液分离罐，气体产物由气液分离罐顶部排出，液体产物进入油水分离罐，液相油品由油水分离罐顶部取出，水则由油水分离罐底部排出，循环使用。

2. 如权利要求 1 所述的一种低阶煤在亚临界或超临界水中连续转化的方法，其特征在于在第 (3) 步的反应器中还可以加入碱金属氢氧化物和/或碱土金属的氧化物或氢氧化物，其加入的重量比为低阶煤：碱金属氢氧化物和/或碱土金属的氧化物或氢氧化物=1: 0.5—2

3. 如权利要求 2 所述的一种低阶煤在亚临界或超临界水中连续转化的方法，其特征在于所述的碱金属的氢氧化物为 KOH 或 NaOH。

4. 如权利要求 2 所述的一种低阶煤在亚临界或超临界水中连续转化的方法，其特征在于所述的碱土金属的氧化物或氢氧化物为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、CaO、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 或 MgO。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的一种低阶煤在亚临界或超临界水中连续转化的方法，其特征在于所述低阶煤粒度在 73—80 微米。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的一种低阶煤在亚临界或超临界水中连续转化的方法，其特征在于所述进入反应器水与煤的重量比最好在 5—10: 1。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的一种低阶煤在亚临界或超临界水中连续转化的方法，其特征在于所述反应器内停留时间为 10 秒—2 分钟。

8. 如权利要求 1 或 2 所述的一种低阶煤在亚临界或超临界水中连续转化的方法，其特征在于所述反应器的压力在 24.5—30MPa。

一种低阶煤在亚临界或超临界水中连续转化的方法

技术领域:

本发明属于一种低阶煤的转化方法,具体地说涉及一种在亚、超临界水条件下,将低阶煤连续地转化为液体燃料、高热值煤气和活性半焦的方法。

背景技术:

低阶煤是成煤作用中泥炭化作用和煤化程度比较低的煤种。低阶煤中褐煤是发热量为 3500-4000 大卡/公斤、无粘结性、挥发份高、水分大的一个煤种。中国的褐煤储量达 1260 亿吨,占全国煤炭总储量的 14%。泥炭是由水,矿物质和有机质三部分组成的可燃性的有机矿物,水分含量大。中国的泥炭资源总储量达 47 亿吨,是一种重要的潜在能源。褐煤和泥炭由于水分含量大,热值低,易风化和自燃,不宜长途运输;直接燃烧效率低,污染环境。因此,如何能尽快地将低阶煤如褐煤和泥炭加工成效率高,便于运输存贮的洁净燃料,这对于合理有效地利用低阶煤资源,解决供求不平衡和保护大气免遭污染,都是一个十分紧迫的问题。

为了减少褐煤含水量,A·杰钮史在 CN85100817A,1987(用于高水分褐煤的干燥的整套装置)和弗里德里希 B·别尔费尔德特在 CN1157846A,1997(用于减少原褐煤中含水量的方法,设备及压机)分别提出了干燥褐煤的装置和方法。显然这为褐煤利用增加了额外的设备和投资以及占用的土地。

Matsumura 等(Fuel 78(1999)1049-1056)给出了使用烃或醇(例如苯,甲苯,二甲苯,四氢化萘吡啶,四氢化萘,正己烷,甲醇,丁醇)作为超临界流体对煤进行超临界萃取的研究。但是这些有机溶剂具有毒性大,价格高,而且在萃取过程中不够稳定,易于参加反应而引起溶剂损失以及不能高温操作等缺点。因此,尚无实际应用的报道。

Antal 等(Ind.Eng.Chem.Res.39:4040-4053,2000)报道了玉米淀粉、马铃薯淀粉、木质素、微晶纤维素、甘油、葡萄糖和锯屑等生物质在内径 6.22 毫米的反应器中超临界水条件下连续气化制氢的实验,但没有涉及煤炭固体有机物。

吕秀阳等(高校化学工程学报 15(1)40-44,2001;农业机械学报 32(3)27-30,2001)提出了双泵双加料系统与泵和气动电磁阀门的运行程序,报道了纤维素、豆腐渣、稻壳、木质素等生物质的固体废弃物在超、近临界水中连续分解装置的研制和实验概况。该装置温度可达 600℃,压力 40MPa,停留时间在 24 秒—15 分,浆液浓度可达 10wt%,最大供应量为 2.4 升/时。郭烈锦等虽然在 CN1375447A,2002 提出了有机固态物质

的连续式超临界水气化制氢方法与装置.但是该专利强调生物质等有机固态物质,只报道了羧甲基纤维素钠(CMC)为添加剂,使用葡萄糖溶液(0.1-0.8M),葡萄糖溶液+碱性添加物,低浓度锯屑+CMC(锯屑浓度2.0wt%,CMC1wt%)的实例,整个专利没有涉及煤这个有机固态物.吕秀阳和郭烈锦均采用双泵双加料系统,通过阀门交替切换,实现生物质水解和制氢装置总体上的连续进料,这在大型装置上实现,其难度是相当大的。

发明内容:

本发明的目的是提供一种环境友好的、在亚、超临界水的条件下由低阶煤连续地转化为液体燃料,高热值煤气和活性半焦的方法。

为了实现上述目的,本发明采用的技术路线是:首先配制一定浓度并能保持一定时间煤粒不会沉降的水煤浆或水煤浆与碱金属和/或碱土金属的氧化物或氢氧化物的混合物,保证水煤浆的连续高压输送.由于反应介质本身是水,因此,配制水煤浆可以用含水量高的低阶煤,不经过干燥而直接粉碎与水混合,加入反应系统.然后利用超临界水的独特性质,将低阶煤有效地萃取、热解,转化为气、液、固三种有用的产物.具体地说,本发明方法包括如下步骤:

(1) 粒度为 60—150 微米的低阶煤煤粉与水充分搅拌后得到 10—40 wt% 的水煤浆,将水煤浆升压到 17—40MPa, 并预热到 120—350℃;

(2) 将水升压到 17—40MPa, 并预热至 400—700℃;

(3) 将预热后的水煤浆和水在相同压力的推动下,按水与煤的重量比为 1—10: 1, 水的流率以 3.0—6.0 千克/时, 水煤浆的流率以 3.0—4.5 千克/时进入反应器, 反应器内水和水煤浆混合物达到水的亚临界或超临界状态 360—650℃和 17—40Mpa, 反应器内停留 10 秒—3 分钟进行转化;

(4) 反应产物进入气液固分离罐, 分离的固体产物由罐底排出, 气、液产物进入气液分离罐, 气体产物由气液分离罐顶部排出, 液体产物进入油水分离罐, 液相油品由油水分离罐顶部取出, 水则由油水分离罐底部排出, 循环使用。

在第(3)步的反应器中还可以加入碱金属氢氧化物和/或碱土金属的氧化物或氢氧化物, 用作催化剂或 CO₂ 吸收剂, 促进低阶煤转化, 生成更多的富氢气体, 同时固定气相中的硫化物, 其加入的重量比为低阶煤: 碱金属氢氧化物和/或碱土金属的氧化物或氢氧化物=1: 0.5—2

如上所述的碱金属的氢氧化物为 KOH 或 NaOH。

如上所述的碱土金属的氧化物或氢氧化物为 Ca(OH)₂、CaO、Mg(OH)₂ 或 MgO。

如上所述低阶煤粒度最好在 73-80 微米。

如上所述进入反应器水与煤的重量比最好在 5—10: 1。

如上所述反应器内停留时间最好为 10 秒—2 分钟。

如上所述反应器的压力最好在 24.5—30MPa。

本发明的特点

无需干燥，可以直接使用含水量高的低阶煤，如褐煤和泥炭；
低阶煤的热解、萃取和加氢可以在一个反应器内进行；
无有害气体排放，水可循环使用，工艺对环境友好；
反应速度快，停留时间短；
改变操作条件，可以控制气、液、固产物的比例；
工艺过程简单，有利于工业化连续生产工艺实现。

具体实施方式：

图 1 是本发明的流程示意图。

1.水罐 2. 水煤浆贮罐 3.水泵 4.水煤浆泵 5.水预热器 6. 水煤浆预热器 7. 反应器 8. 系统压力调节阀 9. 气液固分离罐 10.气液分离罐 11. 流量计 12. 油水分离罐 13.流量调节阀 14.水泵进口阀 15.水煤浆进口阀 16.水煤浆出口阀 17.水煤浆排空阀 18.电子秤

实施例 1

将含水量 14.8%的小龙潭褐煤粉碎至 74 微米与水配成 24.8 wt%的水煤浆置于贮罐 2 内。实验开始时，开水煤浆泵 4 的进口阀 15，开水煤浆泵 4 的电源开关，启动水煤浆泵 4，调节流量到 4.5 公斤/时，水煤浆经水煤浆泵 4 升压到 24.5MPa；开水泵 3 的进口阀 14，关系统出口阀 8，启动水泵 3，调节水泵流量到 6.0 公斤/时，水经由水泵 3 升压到 24.5MPa，通过水预热器 5 预热至 520℃。水与煤的重量比约为 9:1。待系统各点温度、压力稳定后，当水煤浆泵出口压力与系统压力 24.5MPa 平衡时，开水煤浆液泵出口阀 16，通过水煤浆预热器 6 加热到 120℃，开始向系统进料，反应器进口和出口温度达到设定的反应温度 410℃、压力 24.5MPa，开始计时反应。停留时间 15 秒，反应期间浆液量通过电子秤 18 称重得出。反应过程中贮浆罐 2 处于搅拌状态保持煤浆均匀。反应产物经系统压力调节阀 8 进入气液固分离罐 9，实现气液流体与固体产物分离，固体产物由罐底排出，气液流体产物进入气液分离罐 10 中进行气液分离，气体产物由气液分离罐 10 顶部排出，通过湿式流量计 11 计量。液体产物进入油水分离罐 12，液相油品由油水分离罐 12 顶部取出，水则由油水分离罐 12 底部排出至水罐 1 循环使用。反应结果见表 1。

当需要加入碱金属或碱土金属氧化物或氢氧化物时，则在水煤浆贮罐 2 内加入煤/氧化物或煤/氢氧化物配比所需的添加物，并在贮罐 2 搅拌均匀。其余操作与实施例 1 相同。当使用含水量 10.32%的桦川泥炭时，除原料不同外，原料浆液的配制与褐煤相同，其余操作也与实施例 1 相同。表 1 除列出实施例 1 以外，不同原料和不同反应条件下的实施例的反应结果也列于表 1。

表 1

实施例	温度 ℃	压力 Mpa	停留时间 秒	煤浆 浓度 wt%	煤粉 粒度 μm	预热温度℃		流率,公斤/ 时		水/ 煤浆 重量 比	产率%			气体组成%				
						煤浆	水	煤浆	水		气体	油	残焦	CH ₄	C ₂₋₆	H ₂	CO	CO ₂
1	410	24.5	15	24.8	74	120	520	4.5	6.0	8.41	23.4	7.0	67.7	4.10	1.44	5.93	4.67	83.01
2	365	17.0	60	24.8	74	120	400	4.2	5.1	7.93	15.1	6.4	79.7	0.35	0.31	0.50	2.27	96.58
3	420	34.5	30	35.0	104	130	625	4.5	5.5	5.35	27.5	7.7	66.9	4.39	1.62	5.87	1.31	86.81
4	430	38.5	60	15.8	142	150	650	4.5	3.0	8.80	28.6	6.5	64.7	4.78	1.98	7.04	4.30	81.90
5	540	30.0	120	18.0	74	250	680	3.0	3.0	10.0	38.4	5.5	56.1	5.85	2.10	6.99	2.50	82.56
6*	650	38.5	15	20.0	74	350	690	4.0	4.5	9.60	89.8	2.4	25.7	38.0	6.58	55.0	0.00	0.40
7**	600	26.0	90	25.0	74	350	650	4.0	4.0	7.0	79.2	11.8	9.1	34.0	18.5	41.6	0.45	5.42

註: RTD:停留时间; *煤/CaO=1 (重量比); **粹川泥炭, 含水量 10.32%, 泥炭/CaO=1.67 (重量比)。

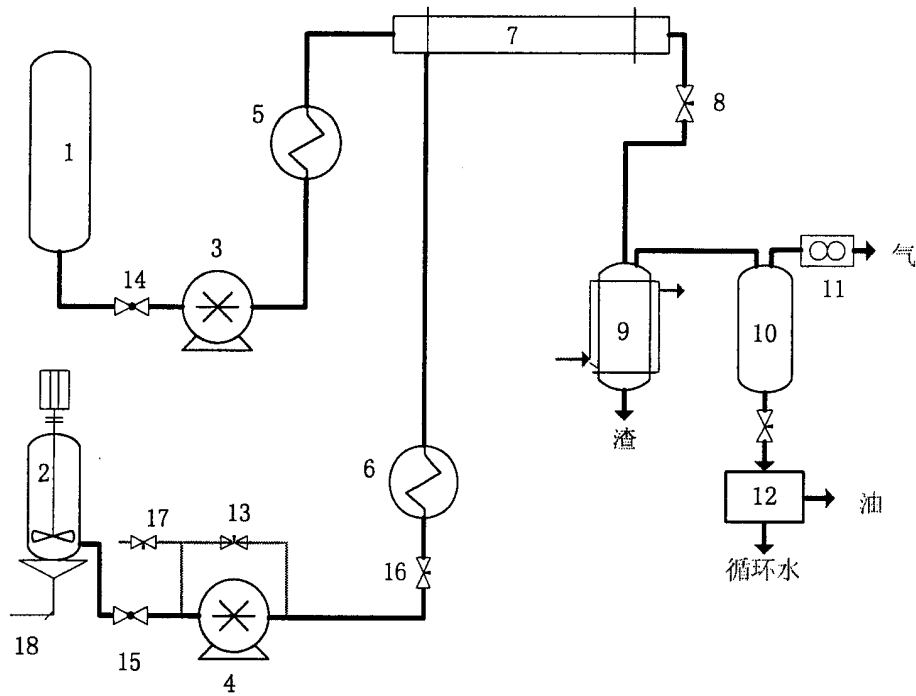


图 1