



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102010728 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 26

(21) 申请号 201010587830. 0

1-10.

(22) 申请日 2010. 12. 14

CN 201395576 Y, 2010. 02. 03, 权利要求

1-8.

(73) 专利权人 大连理工大学

地址 116023 辽宁省大连市甘井子区凌工路
2 号

审查员 王晓娟

(72) 发明人 徐绍平 邹文俊 宋聪聪
亚力昆江吐尔逊

(74) 专利代理机构 大连理工大学专利中心
21200

代理人 梅洪玉

(51) Int. Cl.

C10B 53/00 (2006. 01)

C10B 49/16 (2006. 01)

C10B 57/00 (2006. 01)

C10B 39/04 (2006. 01)

C10B 53/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101701535 A, 2010. 05. 05, 权利要求

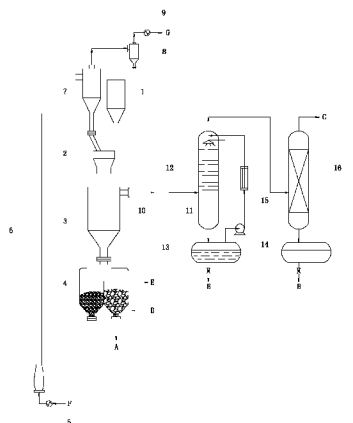
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种由煤热解制取半焦、焦油和煤气的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种由煤热解制取半焦、焦油和煤气的方法。其特征是该热解过程采用固体热载体加热方式,通过粒度分级方法将热解产生的半焦与热载体混合物中的大颗粒的半焦作为产品分离出来,同时副产焦油和中热值煤气。该热解系统主要由热载体料仓、混合器、热解反应器、固体分级分离器和提升管燃烧反应器构成。本发明提高了煤的升温速率,缩短了干馏时间,提高了单炉生产能力,并实现了以混合粒度煤作为生产原料,原料适应性强、利用率高,适用于各种褐煤和年轻烟煤。



1. 一种由煤热解制取半焦、焦油和煤气的方法,其特征在于包括如下步骤,反应系统主要由热载体料仓、混合器、热解反应器、固体分级分离器和提升管燃烧反应器构成;在混合器中,煤与来自热载体料仓的高温固体热载体混合并实现快速升温;在热解反应器中,煤发生热解反应生成半焦,而热解反应生成的挥发性气态产物进入后续冷凝净化系统,获得煤气与焦油产品;固体热载体和煤热解生成的半焦进入固体分级分离器进行粒度分级并分离,大粒度的半焦颗粒经水蒸气冷却后作为产品输出,其余小粒度的半焦颗粒与固体热载体一起进入提升管燃烧反应器;在提升管燃烧反应器底部通入预热空气,将来自分离单元的固体热载体和小颗粒半焦流态化提升;在提升过程中,半焦与空气中的氧气发生燃烧反应并释放出热量;固体热载体随后进入位于提升管燃烧反应器顶部的具有旋风分离作用的热载体料仓,燃烧烟气和固体热载体分离,烟气经后续旋风除尘和热量回收后外排,固体热载体收集在热载体料仓中,随后在重力作用下,再次进入混合器开始新一轮循环,如此往复;

固体热载体与煤的质量比为 $1:1\sim 30:1$;

热解反应器的温度控制在 $550\sim 800^{\circ}\text{C}$,压力 $0\sim 100\text{kPa}$;

热解原料煤在热解反应器中的停留时间控制在小于 2h;

提升管燃烧反应器的温度控制在 $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$,压力 $0\sim 100\text{kPa}$;

半焦产品的冷却采用直接通入水或水蒸气的冷却方式;

半焦出炉温度在 $100\sim 180^{\circ}\text{C}$ 。

2. 用于权利要求 1 所述方法的装置,其特征在于,热解反应器的形式是常规轴向移动床反应器或径向移动床反应器;固体分级分离器采用转动圆盘式粒度分级器或采用振动台阶式粒度分级器。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征还在于,固体热载体与煤的质量比为 $4:1\sim 10:1$ 。

4. 根据权利要求 1 或 3 所述的方法,其特征还在于,原料煤的种类是褐煤、年轻烟煤,粒度不大于 100mm。

5. 根据权利要求 1 或 3 所述的方法,其特征还在于,固体热载体的种类是惰性或有热解催化活性的耐高温材料或采用煤热解过程自产的半焦;当使用高硫煤作为热解原料时,添加数量不超过固体热载体总质量的 $1/3$ 的煅烧石灰石或白云石作为辅助固体热载体。

一种由煤热解制取半焦、焦油和煤气的方法

技术领域

[0001] 本发明属能源化工领域,涉及一种由煤热解制取半焦、焦油和煤气的方法,特别是一种由年轻煤热解制取兰炭,同时副产低温焦油和中热值煤气的方法。

背景技术

[0002] 褐煤或年轻烟煤在隔绝空气条件下低温(500~750℃)热解,生成半焦、焦油和煤气。采用低灰、低硫的上述原料煤所得的半焦俗称兰炭。兰炭以其固定碳高、比电阻高、化学活性高、灰分低、硫低、磷低的特性,在电石、铁合金等领域被大量利用。

[0003] 现有半焦生产主要采用内热式直立炭化炉,在中国授权发明,专利号:ZL200610111733.8以及中国发明专利,申请号:200610137759.X等中都有介绍,其主要工艺为:炉内分干燥段、干馏段和冷却段;炉内采用大空腔设计,采用内燃、内热式加热方案,回炉煤气和空气混合后入炉内花墙,经花墙孔喷出燃烧,生成干馏用的气体热载体将煤块加热干馏;炽热的半焦进入炉底水封槽,用水冷却,采用拉盘和刮板机导出;煤气由炉顶集气伞引出进入冷却净化系统。

[0004] 内热式直立炭化炉存在的问题是:①由于气体热载体必须由下向上穿过料层,要求料层有足够的透气性,并使气流分布均匀,所以入料应为粒度20~80mm的块煤,需要由原煤破碎和筛分,其产率不高,价格还高于原煤;②气体热载体中含大量惰性气体,导致出炉煤气热值低,难以符合工业和民用要求,对后续进一步加工利用造成巨大影响;③采用水封冷却出焦方式,产品含水率较高,限制了半焦产品的使用,且烘干半焦需消耗额外的煤气;④煤料从炉顶部进入炭化室到出焦需停留4~7h,单炉产量低,吨焦单位投资高。炉内温度不均匀,产品质量不稳定;⑤煤干馏炉规模小,难以大型化。目前规模均为3~5万t/a的小型炉,属国家限制和淘汰的对象之一。

发明内容

[0005] 本发明针对现有工艺的不足,提供一种由混合粒度的煤制取大颗粒半焦(俗称兰炭)并副产焦油和中热值煤气的方法,即采用固体热载体循环加热的方法使煤热分解,得到半焦和固体热载体的混合物,通过粒度分级方法将上述半焦和热载体的混合物中的大颗粒半焦作为产品分离出来,同时副产低温煤焦油和中热值煤气。

[0006] 本发明的技术方案是:

[0007] 一种由煤热解制取半焦、焦油和煤气的方法,反应系统主要由热载体料仓、混合器、热解反应器、固体分级分离器和提升管燃烧反应器构成;在混合器中,煤与来自热载体料仓的高温固体热载体混合并实现快速升温;在热解反应器中,煤发生热解反应生成半焦,而热解反应生成的挥发性气态产物进入后续冷凝净化系统,获得煤气与焦油产品;固体热载体和煤热解生成的半焦进入固体分级分离器进行粒度分级并分离,大粒度的半焦颗粒经水蒸气冷却后作为产品输出,其余小粒度的半焦颗粒与固体热载体一起进入提升管燃烧反应器;在提升管燃烧反应器底部通入预热空气,将来自分离单元的固体热载体和小颗粒半

焦流态化提升；在提升过程中，半焦与空气中的氧气发生燃烧反应并释放出热量，使固体热载体积蓄了足够用于煤热解反应所需的热量；固体热载体随后进入位于提升管燃烧反应器顶部的具有旋风分离作用的热载体料仓，在此，燃烧烟气和固体热载体分离，烟气经后续旋风除尘和热量回收后外排，固体热载体收集在热载体料仓中，随后在重力作用下，再次进入混合器开始新一轮循环，如此往复。

[0008] 上述方法中，原料煤的种类可以是褐煤、年轻烟煤，也可采用坚果壳和木屑为原料，也可以是上述原料的混合物；原料煤粒度不大于 100mm，通常小于 50mm。

[0009] 上述方法中，固体热载体的种类可以是惰性或有热解催化活性的耐高温材料，如石英砂、刚玉砂、烧结氧化镁砂、高温陶瓷、莫来石、锆英石、橄榄石、或铁矿砂等，或它们的混合物；固体热载体也可以采用煤热解过程自产的半焦，即经过半焦和固体热载体分级分离单元分离出来的粒度较小的半焦；固体热载体的粒度以在燃烧提升管中可以被气流提升为准，通常小于 6mm；当使用高硫煤作为热解原料时，可添加数量不超过固体热载体总质量的 1/3 的煅烧石灰石或白云石作为辅助固体热载体，以帮助脱硫；同时，煅烧石灰石或白云石作为 CO₂ 吸收剂，可有效降低产气中 CO₂ 含量，提高产气热值。

[0010] 上述方法中，固体热载体与煤的质量比为 1：1～30：1，最佳值 4：1～10：1。高混合比有利于实现煤的快速加热，以获得较高活性半焦和较高产率焦油。

[0011] 上述方法中，热解反应器的温度控制在 550～800℃，压力 0～100kPa（表压）；热解反应器的形式可以是常规轴向移动床反应器，也可以是径向移动床反应器；热解原料煤在热解反应器中的停留时间控制在小于 2h。

[0012] 上述方法中，固体分级分离器可采用转动圆盘式粒度分级器，也可采用振动台阶式粒度分级器；粒度分级的粒度界限一般控制在固体热载体颗粒的粒度上限，界限以上的半焦作为产品被分离出去，经冷却后输出，而剩余的半焦和固体热载体的混合物进入提升管燃烧反应器，继续下一个热载体循环过程；粒度分级的界限也可以稍大于固体热载体颗粒的粒度上限，以使整个反应系统能够实现热平衡，即使进入提升管燃烧反应器的半焦在完全燃烧掉的情况下，其所产生的热量能够将固体热载体加热到足够高的温度，以满足原料煤热解需要；粒度分级的界限不得小于固体热载体颗粒的粒度上限，以保证固体热载体不会被带入大颗粒半焦产品中。

[0013] 上述方法中，提升管燃烧反应器的温度控制在 800～1000℃，压力 0～100kPa（表压）；提升管燃烧反应器的气氛和混合器的气氛通过热载体料仓的固体料封相互隔离。

[0014] 上述方法中，半焦产品的冷却采用直接通入水或水蒸气的冷却方式；通过控制通入的水或水蒸气量，保证产品半焦出炉的温度低于其氧化温度，同时含水量满足应用要求，通常要求半焦出炉温度在 100～180℃。

[0015] 本发明的有益效果是：

[0016] (1) 采用固体热载体加热方式实现煤快速热解，常压操作，工艺简单，加热均匀，升温速度快，反应时间短，单炉生产能力大，热效率高；

[0017] (2) 原料适应性强，适用于各种年轻煤（如褐煤、年轻烟煤等）；

[0018] (3) 以混合粒度的煤作为原料，无须预先筛选不同颗粒大小的原料煤，保证了原料煤的最大利用率和广泛适应性；

[0019] (4) 燃烧区和热解区相分离，保证了燃烧烟气与副产品煤气不相混，煤气热值高；

[0020] (5) 通过调整煤和热载体的比例等措施,易于实现反应系统能量平衡,无须外界再提供能量;

[0021] (6) 反应体系实现半焦连续分级出料,使热解、分离、分级、熄焦操作一体化完成;

附图说明

[0022] 附图是本发明的工艺流程示意图。

[0023] 图中:1 原料煤储槽;2 混合器;3 移动床热解反应器;4 固体分级分离器;5 空气预热器;6 提升管燃烧反应器;7 带旋风分离作用的热载体料仓;8 旋风除尘器;9 换热器;10 热解气通道;11 过滤器;12 喷淋洗涤塔;13 液体储槽;14 风机;15 冷凝器;16 脱雾填料塔;17 液体储槽。A 半焦产品;B 焦油产品;C 煤气产品;D 冷却用水蒸气;E 外送蒸汽;F 压缩空气;G 烟气。

具体实施方式

[0024] 下面结合技术方案和附图对本发明作进一步的说明。

[0025] 实施例 1

[0026] 如附图所示,原料煤从原料储槽 1 经由加料器加入到混合器 2,与从热载体仓 7 循环回来的高温固体热载体混合并快速升温,随后热载体与煤一同进入下方的热解反应器 3。

[0027] 热载体与煤在热解反应器 3 中由料位控制系统控制缓慢向下移动,同时煤在此发生热解反应,生成固体半焦和挥发性热解气体产物(气体主要成分为 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、水蒸气和焦油蒸汽等)。气体产物经由热解反应器上的热解气通道 10 引出。而热载体与半焦则由反应器下方进入固体分级分离器 4。

[0028] 固体分级分离器 4 从来料中分离出不同尺寸范围的物料。大颗粒的半焦落入产品半焦仓经由通入的水蒸气 D 冷却,冷却后的半焦产品 A 从半焦仓底出料。而热载体和较小颗粒半焦的混合物则进入提升管燃烧反应器 6。

[0029] 在提升管燃烧反应器 6 底部通入预热的压缩空气 F 将来自分离器的固体热载体和小颗粒半焦快速流态化提升。在提升过程中,半焦与空气中的氧气发生燃烧反应并释放出热量,将固体热载体加热到规定的温度。高温固体热载体随后进入具有旋风分离作用的热载体料仓 7 中,在此,燃烧烟气和固体热载体分离,固体热载体收集在热载体料仓 7 中,随后在重力作用下,固体热载体再次进入混合器,开始新一轮循环。烟气经后续旋风除尘器 8 除尘和换热器 9 回收热量后外排。换热器 9 回收的热量用来预热压缩空气 F。

[0030] 离开热解反应器 3 的热解气经热解气通道 10 进入喷淋洗涤塔 12,在此,热气体被冷的喷淋液冷却,气体中的大部分可凝物被冷凝并储存在储槽 13 中,得到低温煤焦油 B。离开喷淋洗涤塔 12 的气体中含有部分尚未冷凝的焦油雾或气凝胶,进一步在脱雾填料塔 16 中脱除并被储存在储槽 17 中。净化后的煤气产品 C 外送。

[0031] 实施例 2

[0032] 如附图所示,常压实验装置中,原料为褐煤,粒度 $< 10\text{mm}$,其干燥无灰基的元素质量组成为:C 72.2%,H 5.6%,O 21.1%,N 1.0%,S 0.1%。所用的固体热载体为天然橄榄石,粒度为 $0.4 \sim 1.5\text{mm}$ 。控制热解反应器温度为 550°C ,提升管燃烧反应器温度为 800°C ,固体热载体与煤的质量比 1 : 1,产品组成及产率的数据见表 1。

[0033] 实施例 3

[0034] 如附图所示,常压实验装置中,原料为褐煤,粒度 $< 50\text{mm}$,其干燥无灰基的元素质量组成为:C 72.2%,H 5.6%,O 21.1%,N 1.0%,S 0.1%。所用的固体热载体为天然橄榄石,粒度为 $1.5 \sim 3.0\text{mm}$ 。控制热解反应器温度为 700°C ,提升管燃烧反应器温度为 900°C ,固体热载体与煤的质量比 $4 : 1$,产品组成及产率的数据见表 1。

[0035] 实施例 4

[0036] 如附图所示,常压实验装置中,原料为年轻烟煤,粒度 $< 100\text{mm}$,其干燥无灰基的元素质量组成为:C 82.9%,H 3.6%,O 13.0%,N 0.4%,S 0.1%。所用的固体热载体为高温陶瓷,粒度为 $3.0 \sim 6.0\text{mm}$ 。控制热解反应器温度为 800°C ,提升管燃烧反应器温度为 1000°C ,固体热载体与煤的质量比 $10 : 1$,产品组成及产率的数据见表 1。

[0037] 实施例 5

[0038] 如附图所示,常压实验装置中,原料为年轻烟煤,粒度 $< 50\text{mm}$,其干燥无灰基的元素质量组成为:C 82.9%,H 3.6%,O 13.0%,N 0.4%,S 0.1%。所用的固体热载体为加入 $1/4$ 白云石的天然橄榄石,粒度为 $1.5 \sim 3.0\text{mm}$ 。控制热解反应器温度为 700°C ,提升管燃烧反应器温度为 800°C ,固体热载体与煤的质量比 $30 : 1$,产品组成及产率的数据见表 1。

[0039] 表 1:实施例

[0040]

项目		实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
半焦产率 (g/kg, 干燥无灰基)		489	425	384	438
焦油产率 (g/kg, 干燥无灰基)		10.2	9.7	8.1	9.1
煤气产率 (Nm^3/kg , 干燥无灰基)		0.53	0.61	0.92	0.54
干煤气组成 (Vol%)	H_2	17.4	24.7	40.9	34.2
	CO	21.3	19.6	16.4	24.5
	CO_2	36.6	32.1	23.3	17.2
	CH_4	17.5	16.8	13.8	17.0
	C_2H_x	7.2	6.8	5.6	7.1

