



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108315041 A

(43)申请公布日 2018.07.24

(21)申请号 201711431567.4

(22)申请日 2017.12.26

(71)申请人 北京三聚环保新材料股份有限公司

地址 100044 北京市海淀区西直门北大街
甲43号金运大厦A座9层

(72)发明人 林科 李林 郭立新

(74)专利代理机构 北京三聚阳光知识产权代理
有限公司 11250

代理人 李静

(51) Int. Cl.

C10G 1/00(2006.01)

C10G 1/06(2006.01)

C10G 47/20(2006.01)

C10G 47/26(2006.01)

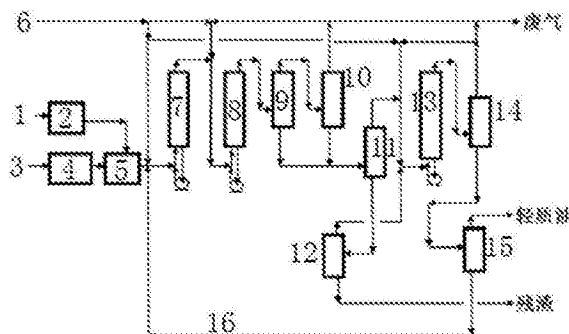
权利要求书2页 说明书17页 附图1页

(54)发明名称

一种煤与生物质直接液化的方法

(57)摘要

本发明涉及清洁能源技术领域,具体涉及一种煤与生物质的共炼工艺。本发明通过先对煤与生物质原料进行“粉碎+压缩+再次粉碎”处理,成功得到了固含量高、且能够用泵平稳输送的生物质煤油浆。通过将生物质煤油浆依次进行第一液化反应和第二液化反应,保证生物质充分液化为液相,提高了液体收率;通过两次气液分离,使油品富集,同时也使油品中的残渣富集结块;通过第一蒸馏和第二蒸馏,进一步地提高了液体油的收率,还使液体油中的残渣进一步富集结块,从蒸馏装置底部外排至外界,避免残渣进入后续工序,降低了液体油中残渣固含量,经测试,液体油收率在98wt%以上,液体油中的残渣固含量低于0.5wt%。



1. 一种煤与生物质直接液化的方法,其特征在于,包括如下步骤:

生物质煤油浆的配制:

收集生物质并控制含水率低于2wt%,然后粉碎至中位粒径为100~300 μm ;

将粉碎后的生物质进行压缩成型,压缩压力为2~5MPa,压缩温度为30~60 $^{\circ}\text{C}$;

将压缩成型后的生物质再次粉碎处理,粉碎至中位粒径为30~50 μm ,得生物质粉末;

收集煤并控制含水率低于2wt%,然后粉碎至中位粒径为50~100 μm ,压缩温度为30~60 $^{\circ}\text{C}$;

对粉碎后的煤进行压缩成型,压缩压力为5~15MPa;

对压缩成型后的煤再次粉碎处理,粉碎至中位粒径为30~50 μm ,得煤粉;

将所述生物质粉末、所述煤粉、加氢催化剂与供氢溶剂混合、研磨制浆得到生物质煤油浆,所述生物质粉末和所述煤粉共占所述生物质煤油浆的60~70wt%;

液化反应:将所述生物质煤油浆与氢气进行第一液化反应,收集第一反应产物;将所述第一反应物与氢气进行第二液化反应,收集第二反应产物;对所述第二反应产物于290~460 $^{\circ}\text{C}$ 下进行第一气液分离,收集第一液相和第一气相;将所述第一气相于30~60 $^{\circ}\text{C}$ 下进行第二气液分离,收集第二液相,混合所述第一液相和所述第二液相得到液相;

产物的分离:对所述液相进行第一蒸馏,收集轻质馏分和重质馏分;对所述重质馏分进行第二蒸馏,分离出馏出油和残渣,所述轻质馏分和所述馏出油为液化所得液体。

2. 根据权利要求1所述的煤与生物质直接液化的方法,其特征在于,所述生物质煤油浆中,生物质的浓度为20~30wt%,煤粉的浓度为30~45wt%。

3. 根据权利要求1或2所述的煤与生物质直接液化的方法,其特征在于,采用烘干脱水控制含水率,所述烘干脱水温度均为50~70 $^{\circ}\text{C}$,烘干脱水时间为3~5h。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的煤与生物质直接液化的方法,其特征在于,生物质煤油浆的配制步骤中控制所述生物质粉末的堆密度为300~500 kg/m^3 ,控制所述煤粉的堆密度为1000~1200 kg/m^3 。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的煤与生物质直接液化的方法,其特征在于,所述研磨制浆的时间为2~8min。

6. 根据权利要求1-5任一项所述的煤与生物质直接液化的方法,其特征在于,所述生物质煤油浆中,所述生物质和煤的总和与所述加氢催化剂的质量比为100:(1~5);

所述加氢催化剂的粒度为10~20 μm ;

所述加氢催化剂为下述催化剂中的至少一种:

1) 无定型氧化铁和/或无定型羟基氧化铁;

2) 负载活性成分的无定型氧化铝,所述活性成分为第VIB金属、第VIIB金属或第VIII族金属的氧化物中的至少一种,所述活性成分的含量为10~25wt%。

7. 根据权利要求1-6任一项所述的煤与生物质直接液化的方法,其特征在于,所述第一液化反应的反应条件如下:

反应温度为300~470 $^{\circ}\text{C}$;

反应压力为13~25MPa;

气液比为800~1500NL/kg;

所述生物质煤油浆的空速为0.3~2 $\text{t}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ 。

8. 根据权利要求1-7任一项所述的煤与生物质直接液化的方法,其特征在于,所述第二液化反应的反应条件如下:

反应温度为300~470℃;

反应压力为13~25MPa;

气液比为800~1500NL/kg;

所述生物质煤油浆的空速为0.3~2t/m³·h。

9. 根据权利要求1-8任一项所述的煤与生物质直接液化的方法,其特征在于,所述第一蒸馏的温度为260~400℃、压力为0.1~0.7MPa;

所述第二蒸馏的温度为300~400℃、压力为5~20kPa。

10. 根据权利要求1-9任一项所述的煤与生物质直接液化的方法,其特征在于,所述液化反应步骤中,还包括收集所述第二气液分离所得第二气相,并将所述第二气相与所述第一液化反应和/或所述第二液化反应中的氢气混合进入反应体系。

11. 根据权利要求1-10任一项所述的煤与生物质直接液化的方法,其特征在于,还包括:

对所述液体进行加氢反应,收集加氢产物;

对所述加氢产物进行分馏,得到轻质油和重质油;

将所述重质油返回至所述生物质煤油浆的配制步骤中作为供氢溶剂。

12. 根据权利要求11所述的煤与生物质直接液化的方法,其特征在于,所述加氢反应的条件如下:

反应温度为300~430℃;

反应压力为13~25MPa;

气液比为800~1500NL/kg;

空速为0.5~2h⁻¹;

所述分馏的温度为280~390℃。

13. 根据权利要求11或12所述的煤与生物质直接液化的方法,其特征在于,在对所述加氢产物进行分馏之前,还包括对所述加氢产物进行第三气液分离,并收集第三气相和第三液相的步骤,所述第三气相与所述第一液化反应和/或所述第二液化反应中的氢气混合进入反应体系,或者将所述第三气相外排;

对所述第三液相进行所述分馏操作。

一种煤与生物质直接液化的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及清洁能源技术领域,具体涉及一种煤与生物质的共炼工艺。

背景技术

[0002] 目前,我国以煤炭为主要能源,传统的煤炭利用方式为燃烧,但是煤炭燃烧所导致的大气污染问题已经日益严重;并且,我国的煤炭品质逐年下降使得原煤入洗比例连年提高,洗煤废水带来了严重的水污染。严峻的环境问题已使能源结构调整成为我国能源发展的重要任务之一。然而,我国自身的能源资源储存情况为贫油富煤,每年已经需要依赖大量的石油进口才能满足生产发展需求,若通过减少对煤炭资源的利用来调整我国的能源结构,不仅空置了储量丰富的能源资源,还会大大增加石油的进口量,这必将严重影响我国的能源安全。

[0003] 更适合我国国情的能源结构调整方式是实现煤炭资源的清洁高效利用。煤油共炼技术是近期发展起来的一种煤与重油共同加工的技术,其克服了煤直接液化的苛刻条件,并且还能同时利用重油,已经成为了煤清洁利用的研究热点。例如,中国专利文献CN102191072就公开了一种煤油共炼的煤液化技术,该技术首先将煤颗粒与油配制成悬浮液,使所述悬浮液先后通过两个串联的加有催化剂和氢气的沸腾床从而发生液化反应,再将所得到的较轻组分送入固定床反应器进一步进行加氢反应,最终得到石脑油、煤油和/或柴油,以及重质组分。所述两个沸腾床内的反应条件依次为 $325\sim 420^{\circ}\text{C}$ 、 $16\sim 20\text{MPa}$,以及 $350\sim 450^{\circ}\text{C}$ 、 $16\sim 20\text{MPa}$,并且第二个沸腾床的温度始终高于第一个沸腾床 10°C 以上;所述固定床反应器的反应条件为 $250\sim 480^{\circ}\text{C}$ 、 $2\sim 25\text{MPa}$ 。

[0004] 然而,该技术与现有技术中绝大多数煤油混炼工艺共同存在两个问题:液化效率低和耗氢量大。

[0005] 1.液化效率低

[0006] 由煤粉和油配制得到的煤油浆需要由泵输送入裂解加氢装置,为了保证泵的平稳运转和输送,煤油浆的粘度不可太高,而油煤浆中作为分散剂的重油、渣油等均为较粘稠的液体,这就使得煤油共炼技术中煤油浆中煤粉的含量不可过高,从而导致反应物料浓度有限,造成液化效率较低。

[0007] 2.耗氢量大

[0008] 煤的加氢裂化机理如下:

[0009] 第一阶段,煤裂解生成前沥青烯、沥青烯,并伴随生成一些气体、液化油及大分子缩聚物。

[0010] 第二阶段,在富氢条件下,一部分前沥青烯加氢生成液化油,也有部分大分子缩聚物再次加氢裂解生成低分子质量的液化油。

[0011] 当温度过高或供氢不足时,前沥青烯和沥青烯中的部分不溶有机物会生成炭或半焦。氢气的高浓度和高分压有利于煤的加氢裂化反应向正向进行,并降低生焦。所以煤油共炼技术往往耗氢量很高。

[0012] 针对第一个问题,为了提高液化效率,研究人员致力于提高煤油浆中煤粉的含量,例如尝试尽可能的减小煤粉粒度,以求通过增加煤粉在煤油浆中的分散性而提高煤粉的比例。然而,煤粉具有大量的孔隙结构,减小煤粉粒度的操作使得这些微小孔隙进一步暴露,从而吸附大量的溶剂油。结果,由更小粒度的煤粉配制得到的煤油浆,在相同煤粉重量比重下,黏度反而比较大颗粒的煤粉配制得到的煤油浆更高,根本无法实现泵的平稳运输。

[0013] 针对第二个问题,为了减少对氢的消耗,研究人员尝试利用生物质与煤共同热解加氢来实现。煤油共炼技术中与裂解的煤粉反应的氢源主要来自于:溶解于溶剂油中的氢在催化剂作用下转变生成的活性氢、溶剂油可供给的或传递的氢、煤本身裂解所产生的活性氢和反应生成的氢。而生物质的H/C比较高,研究人员希望通过利用生物质中的氢就来降低煤液化的耗氢量,减缓反应条件的苛刻度,实现煤的温和液化。

[0014] 生物质的液化机理如下:生物质首先裂解成低聚体,然后再经脱水、脱羟基、脱氢、脱氧和脱羧基而形成小分子化合物,小分子化合物接着通过缩合、环化、聚合等反应而生成新的化合物。已有研究报道,木粉热解形成的产物有助于煤液化中间产物(前沥青烯与沥青烯)的加氢反应,进而形成液体油;生物质的加入还有利于煤中硫和氮的热解脱除,并阻止煤裂解过程中颗粒之间的黏结。

[0015] 但是由于煤油浆本身已经具有很高的黏度,生物质颗粒的加入会导致黏度进一步升高而无法用泵进行输送,所以目前对于煤和生物质的共同液化仅局限于在实验室中利用黏度较低的四氢萘作溶剂来进行煤粉和生物质颗粒的分散,也即是目前并没有真正实现煤、生物质及油的混炼生产的技术。

[0016] 综上所述,如何增加煤油浆中煤粉的含量、提高液化油收率,并进一步降低煤油浆的黏度,从而实现煤、生物质及油的混炼液化、减少氢耗,是目前本领域技术人员尚未解决的技术难题。

发明内容

[0017] 本发明首先要解决的技术问题在于克服现有技术中煤浆的煤粉含量有限而导致液化效率较低的问题,并在此基础上进一步克服现有技术中没有实现煤、生物质及油的混炼生产技术的缺陷,进而提供一种氢耗少,液化油收率高的煤与生物质直接液化的方法。

[0018] 为此,本发明解决上述问题所采用的技术方案如下:

[0019] 一种煤与生物质直接液化的方法,包括如下步骤:

[0020] 生物质煤油浆的配制:

[0021] 收集生物质并控制含水率低于2wt%,然后粉碎至中位粒径为100~300 μm ;

[0022] 将粉碎后的生物质进行压缩成型,压缩压力为2~5MPa,压缩温度为30~60 $^{\circ}\text{C}$;

[0023] 将压缩成型后的生物质再次粉碎处理,粉碎至中位粒径为30~50 μm ,得生物质粉末;

[0024] 收集煤并控制含水率低于2wt%,然后粉碎至中位粒径为50~100 μm ,压缩温度为30~60 $^{\circ}\text{C}$;

[0025] 对粉碎后的煤进行压缩成型,压缩压力为5~15MPa;

[0026] 对压缩成型后的煤再次粉碎处理,粉碎至中位粒径为30~50 μm ,得煤粉;

[0027] 将所述生物质粉末、所述煤粉、加氢催化剂与供氢溶剂按比例进行配比混合、研磨

制浆得到生物质煤油浆,所述生物质粉末和所述煤粉共占所述生物质煤油浆的60~70wt%;

[0028] 液化反应:将所述生物质煤油浆与氢气进行第一液化反应,收集第一反应产物;将所述第一反应物与氢气进行第二液化反应,收集第二反应产物;对所述第二反应产物于290~460℃下进行第一气液分离,收集第一液相和第一气相;将所述第一气相于30~60℃下进行第二气液分离,收集第二液相,混合所述第一液相和所述第二液相得到液相;

[0029] 产物的分离:对所述液相进行第一蒸馏,收集轻质馏分和重质馏分;对所述重质馏分进行第二蒸馏,分离出馏出油和残渣,所述轻质馏分和所述馏出油为液化所得液体。

[0030] 所述生物质煤油浆中,生物质的浓度为20~30wt%,煤粉的浓度为30~45wt%。

[0031] 采用烘干脱水控制含水率,所述烘干脱水温度均为50~70℃,烘干脱水时间为3~5h。

[0032] 所述压缩成型为压块成型、压片成型或压条成型。

[0033] 生物质煤油浆的配制步骤中控制所述生物质粉末的堆密度为300~500kg/m³,控制所述煤粉的堆密度为1000~1200kg/m³。

[0034] 所述粉碎为锤片式磨粉碎、球磨粉碎、棒磨粉碎、超微粉碎或气流粉碎。

[0035] 所述研磨制浆为搅拌制浆、分散制浆、乳化制浆、剪切制浆、均质制浆或胶体磨制浆。

[0036] 所述研磨制浆的时间为2~8min。

[0037] 所述生物质煤油浆的粘度为550~1000mPa·s(50℃)。

[0038] 所述生物质煤油浆中,所述生物质和煤的总和与所述加氢催化剂的质量比为100:(1~5);

[0039] 所述加氢催化剂的粒度为10~20μm;

[0040] 所述加氢催化剂为下述催化剂中的至少一种:

[0041] 1) 无定型氧化铁和/或无定型羟基氧化铁;

[0042] 2) 负载活性成分的无定型氧化铝,所述活性成分为第VIB金属、第VIIB金属或第VIII族金属的氧化物中的至少一种,所述活性成分的含量为10~25wt%。

[0043] 所述第一液化反应的反应条件如下:

[0044] 反应温度为300~470℃;

[0045] 反应压力为13~25MPa;

[0046] 气液比为800~1500NL/kg;

[0047] 所述生物质煤油浆的空速为0.3~2t/m³·h。

[0048] 所述第二液化反应的反应条件如下:

[0049] 反应温度为300~470℃;

[0050] 反应压力为13~25MPa;

[0051] 气液比为800~1500NL/kg;

[0052] 所述生物质煤油浆的空速为0.3~2t/m³·h。

[0053] 所述第一蒸馏的温度为260~400℃、压力为0.1~0.7MPa;

[0054] 所述第二蒸馏的温度为300~400℃、压力为5~20kPa。

[0055] 所述液化反应步骤中,还包括收集所述第二气液分离所得第二气相,并将所述第

二气相与所述第一液化反应和/或所述第二液化反应中的氢气混合进入反应体系。

[0056] 还包括：

[0057] 对所述液体进行加氢反应，收集加氢产物；

[0058] 对所述加氢产物进行分馏，得到轻质油和重质油；

[0059] 将所述重质油返回至所述生物质煤油浆的配制步骤中作为供氢溶剂。

[0060] 所述加氢反应的条件如下：

[0061] 反应温度为300~430℃；

[0062] 反应压力为13~25MPa；

[0063] 气液比为800~1500NL/kg；

[0064] 空速为0.5~2h⁻¹；

[0065] 所述分馏的温度为280~390℃。

[0066] 在对所述加氢产物进行分馏之前，还包括对所述加氢产物进行第三气液分离，并收集第三气相和第三液相的步骤，所述第三气相与所述第一液化反应和/或所述第二液化反应中的氢气混合进入反应体系，或者将所述第三气相外排；

[0067] 对所述第三液相进行所述分馏操作。

[0068] 与现有技术相比，本发明具有如下有益效果：

[0069] 1. 本发明创造性的首次实现了煤、生物质及油的混炼液化。通过对生物质、煤进行脱水、粉碎、压缩、再粉碎、初次成浆、研磨制浆这一工艺流程，并通过对粉碎的粒径和压缩条件的优选，成功制得了生物质和煤含量达到60-70wt%，而粘度仅为550-1000mPa·s (50℃) 的生物质煤油浆。

[0070] 压缩处理能够使得煤与生物质材料内部的孔隙结构坍塌、闭合，发生塑性流变和塑性变形，从而大大提高了煤与生物质原料的密度，使其能够良好的分散于溶剂油中；同时，孔隙结构的坍塌和闭合避免了煤与生物质对溶剂油的吸附，使得溶剂油能够充分发挥其作为分散剂的作用；我们发现，压缩温度对于塑性流变和塑性变形的程度有很大影响，温度越高得到的密度越大，然而温度过高则会导致物料发生分解或带来其他问题，所以采用30~60℃作为压缩时的温度。压缩后的再次粉碎操作，增加了原料的可接触面积，使得原料与催化剂以及溶剂油可更好的接触，能够加强氢的传递，大大减少原料因处于孔隙状结构内而无法与氢和催化剂接触从而反应的情况。

[0071] 本发明提供的“粉碎+压缩+再次粉碎”能够适用于所有内部具有孔隙结构的煤材料和生物质材料，尤其是对褐煤等低阶煤原料，以及秸秆、稻壳等多孔疏松的生物质原料；制得的高浓度生物质煤油浆的成浆性好，流动性高，可直接用泵平稳输送，不仅能够有效提高输送系统运行平稳性、液化装置利用效率和液化效率，满足后续处理工艺的进料要求，还实现了劣质煤与生物质的清洁高效利用；煤与生物质的紧密相邻使得生物质热解所产生的氢可作为煤热解加氢的部分氢源，减少了对氢的消耗。通过本发明提供的共同液化工艺使得现有技术中不能作为煤与生物质液化溶剂的高黏废油，例如废机油、地沟油、酸败油等，也能够得到利用。

[0072] 通过将生物质煤油浆依次进行第一液化反应和第二液化反应，保证生物质充分液化为液相，提高了液体收率；通过两次气液分离，使油品富集，同时也使油品中的残渣富集结块；通过第一蒸馏和第二蒸馏，使液体油全部蒸馏出来，特别是夹杂在残渣中的液体油也

能通过两次蒸馏而分离出来,进一步地提高了液体油的收率。同时,两次蒸馏操作也使液体油中的残渣进一步富集结块,从蒸馏装置底部外排至外界,避免残渣进入后续工序,降低了液体油中残渣固含量,经测试,液体油收率在98wt%以上,液体油中的残渣固含量低于0.5wt%。

[0073] 2. 本发明提供的煤与生物质的共同液化工艺,配合对固料进行筛选的过程,能够保证用于配制生物质油煤浆的固体颗粒粒径均一,使所得生物质煤油浆稳定性更好,不易在运输过程中发生沉降,避免了对运输管道的堵塞和对液化设备的损坏。通过先对固体生物质进行干燥、粉碎及除灰等预处理,而后再与催化剂混合,以更好地利用煤与生物质粉体的表面能使得催化剂附着在其表面,这样催化剂便可及时地为煤与生物质液化产物提供氢转移,从而确保整个工艺过程中不会产生焦炭缩聚,达到降低残渣量的目的。

[0074] 3. 本实施例所提供的煤与生物质直接液化的方法,通过收集第二气液分离所得第二气相,并将第二气相与第一液化反应和/或第二液化反应中的氢气混合进入反应体系,利用了第二气相,降低了液化成本。

[0075] 4. 本实施例所提供的煤与生物质直接液化的方法,还可以对得到的液体油进行加氢反应,收集加氢产物,再对其进行分馏,得到轻质油和重质油,并将重质油返回至生物质煤油浆的制备步骤中用作供氢溶剂。通过上述步骤,在实现液体油轻质化的同时,也利用了分馏所得的重质油;并进一步通过在分馏之前的第三气液分离,充分利用了反应中的各产物和原料。

附图说明

[0076] 为了更清楚地说明本发明具体实施方式或现有技术中的技术方案,下面将对具体实施方式或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图是本发明的一些实施方式,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0077] 图1是实施例一所提供的煤与生物质直接液化方法的流程示意图。

[0078] 附图标记:

[0079] 1-煤与生物质;2-煤与生物质原料前处理装置;3-加氢催化剂原料;4-加氢催化剂制备装置;5-生物质煤油浆制备装置;6-氢气;7-第一强制循环悬浮床反应器;8-第二强制循环悬浮床反应器;9-高温分离器;10-低温分离器;11-蒸馏塔;12-减压蒸馏塔;13-液化油强制循环悬浮床加氢反应器;14-气液分离器;15-产品分馏塔;16-重质油。

具体实施方式

[0080] 为了更好地说明本发明的目的、技术方案和优点,下面将结合具体实施例对本发明做进一步描述。本发明可以以多种不同的形式实施,而不应该被理解为限于在此阐述的实施例。相反,提供这些实施例,使得本公开将是彻底和完整的,并且将把本发明的构思充分传达给本领域技术人员,本发明将仅由权利要求来限定。

[0081] 此外,下面所描述的本发明不同实施方式中所涉及的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互结合。

[0082] 下述各实施例和对比例中所述煤与生物质的转化率、生物油收率以及残渣含量的

计算公式如下：

[0083] 煤与生物质的转化率 = (第二反应产物质量 - 加氢催化剂的质量 - 供氢溶剂的质量) / (煤与生物质的质量和)

[0084] 生物油收率 = 第一液相和第二液相的质量和 / (煤与生物质的质量和)

[0085] 残渣含量 = 残渣质量 / (煤与生物质的质量和)。

[0086] 实施例1

[0087] 本实施例所提供的煤与生物质直接液化的方法,包括如下步骤:

[0088] 生物质原料的预处理:

[0089] (1) 取小麦秸秆,将其烘干脱水,然后送入气流粉碎机进行粉碎处理,得到小麦秸秆一次粉碎料,粒径 D_{50} 为 $200\mu\text{m}$ 。

[0090] (2) 将小麦秸秆一次粉碎料送入压块机或压条机进行挤压成型,成型压力为 3MPa ,得到小麦秸秆压缩料。

[0091] (3) 将小麦秸秆压缩料送入气流粉碎机,进行二次粉碎,得到小麦秸秆二次粉碎料,粒径 D_{50} 为 $40\mu\text{m}$,待用。

[0092] 煤原料的预处理:

[0093] (1) 取神东长焰煤,将其烘干脱水,然后送入球磨机进行粉碎处理,得到神东长焰煤一次粉碎料,粒径 D_{50} 为 $80\mu\text{m}$ 。

[0094] (2) 将神东长焰煤一次粉碎料送入压块机或压条机进行挤压成型,成型压力为 12MPa ,得到神东长焰煤压缩料。

[0095] (3) 将神东长焰煤压缩料送入球磨机,进行二次粉碎,得到神东长焰煤二次粉碎料,粒径 D_{50} 为 $30\mu\text{m}$,待用。

[0096] 加氢催化剂的制备:

[0097] 将加氢催化剂原料3送入加氢催化剂制备装置4中进行负载,得到无定型氧化铝上负载有Mo氧化物和Ni氧化物的加氢催化剂(其粒度为 $20\mu\text{m}$,负载量为 $15\text{wt}\%$)。

[0098] 生物质煤油浆的配制:

[0099] 将小麦秸秆和煤的二次粉碎料与加氢催化剂和硫磺按质量比为 $100:3:0.3$ 在生物质煤油浆制备装置5中混合,得到预混料。再向预混料中加入地沟油进行混合,得到生物质煤油浆。

[0100] 液化反应:

[0101] (1) 生物质煤油浆和氢气6进入第一强制循环悬浮床反应器7中进行第一液化反应,收集第一反应产物,其中,第一液化反应的条件如下:反应温度为 390°C 、反应压力为 18MPa 、气液比为 $1100\text{NL}/\text{kg}$;所述生物质煤油浆的空速为 $1.2\text{t}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$;

[0102] (2) 第一反应产物和氢气进入第二强制循环悬浮床反应器8中进行第二液化反应,收集第二反应产物,其中,第二液化反应的反应条件如下:反应温度为 380°C 、反应压力为 20MPa 、气液比为 $1100\text{NL}/\text{kg}$ 、所述生物质煤油浆的空速为 $1.3\text{t}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$;

[0103] (3) 所述第二反应产物进入高温分离器9中,并于 320°C 下进行第一气液分离,收集第一液相和第一气相;

[0104] (4) 所述第一气相进入低温分离器10中,并于 45°C 下进行第二气液分离,收集第二液相,混合所述第一液相和所述第二液相得到液相;

[0105] (5) 所述液相进入蒸馏塔11中于320℃、0.5Mpa下进行第一蒸馏,收集轻质馏分和重质馏分;

[0106] (6) 所述重质馏分进入减压蒸馏塔12中于350℃、15kpa下进行第二蒸馏,分离出馏出油和残渣,所述轻质馏分和所述馏出油为液化后所得液体。

[0107] 实施例2

[0108] 本实施例所提供的煤与生物质直接液化的方法,包括如下步骤:

[0109] 芦苇的预处理:

[0110] (1) 取芦苇,将其烘干脱水,粉碎至中位粒径为300 μm ,然后送入压块机或压条机进行挤压成型,成型压力为0.5MPa,得到芦苇压缩料。

[0111] (2) 将芦苇压缩料送入锤片粉碎机,进行粉碎,得到芦苇粉碎料,待用。

[0112] 煤原料的预处理:

[0113] (1) 取褐煤,将其烘干脱水,然后送入压块机进行挤压成型,成型压力为5MPa,得到褐煤压缩料。

[0114] (2) 将褐煤压缩料送入球磨机,进行粉碎,得到褐煤粉碎料,待用。

[0115] 加氢催化剂的制备:

[0116] 将加氢催化剂原料3送入加氢催化剂制备装置4中进行负载,得到无定型氧化铝上负载有W氧化物和Ni氧化物的加氢催化剂(其粒度为100 μm -150 μm ,负载量为10wt%)。

[0117] 生物质煤油浆的配制:

[0118] 将芦苇和煤粉碎料、加氢催化剂和硫磺按质量比为100:1:0.4在生物质煤油浆制备装置5中混合,得到预混料。再将预混料与酸败油混合,得到生物质煤油浆。

[0119] 液化反应:

[0120] (1) 将上述生物质煤油浆和氢气6送入第一强制循环悬浮床反应器7中进行第一液化反应,收集第一反应产物,其中,第一液化反应的条件如下:反应温度为300℃、反应压力为25MPa、气液比为800NL/kg;所述生物质煤油浆的空速为2t/m³·h;

[0121] (2) 第一反应产物和氢气进入第二强制循环悬浮床反应器8中进行第二液化反应,收集第二反应产物,其中,第二液化反应的反应条件如下:反应温度为470℃、反应压力为13MPa、气液比为1500NL/kg、所述生物质煤油浆的空速为0.3t/m³·h;

[0122] (3) 所述第二反应产物进入高温分离器9中,并于290℃下进行第一气液分离,收集第一液相和第一气相;

[0123] (4) 所述第一气相进入低温分离器10中,并于60℃下进行第二气液分离,收集第二液相,混合所述第一液相和所述第二液相得到液相;

[0124] (5) 所述液相进入蒸馏塔11中于400℃、0.1Mpa下进行第一蒸馏,收集轻质馏分和重质馏分;

[0125] (6) 所述重质馏分进入减压蒸馏塔12中于300℃、20kpa下进行第二蒸馏,分离出馏出油和残渣,所述轻质馏分和所述馏出油为液化后所得液体。

[0126] 经测试,生物质的液体油收率在98.5wt%,液体油中的残渣固含量低于0.21wt%。

[0127] 实施例3

[0128] 本实施例所提供的煤与生物质直接液化的方法,包括如下步骤:

[0129] 生物质原料的预处理:

[0130] (1) 取树叶,将其烘干脱水,然后送入气流粉碎机进行粉碎处理,得到树叶一次粉碎料,粒径 D_{50} 为 $200\mu\text{m}$ 。

[0131] (2) 将树叶一次粉碎料送入压块机或压条机进行挤压成型,成型压力为 3MPa ,得到树叶压缩料。

[0132] (3) 将树叶压缩料送入气流粉碎机,进行二次粉碎,得到树叶二次粉碎料,粒径 D_{50} 为 $40\mu\text{m}$,待用。

[0133] 煤原料的预处理:

[0134] (1) 取神东长焰煤,将其烘干脱水,然后送入球磨机进行粉碎处理,得到神东长焰煤一次粉碎料,粒径 D_{50} 为 $80\mu\text{m}$ 。

[0135] (2) 将神东长焰煤一次粉碎料送入压块机或压条机进行挤压成型,成型压力为 12MPa ,得到神东长焰煤压缩料。

[0136] (3) 将神东长焰煤压缩料送入球磨机,进行二次粉碎,得到神东长焰煤二次粉碎料,粒径 D_{50} 为 $45\mu\text{m}$,待用。

[0137] 加氢催化剂的制备:

[0138] 氢催化剂原料3进入加氢催化剂制备装置4中进行负载,得到无定型氧化铝上负载有Pd氧化物和Ni氧化物的加氢催化剂(其粒度为 $100\mu\text{m}$ - $150\mu\text{m}$,负载量为 $25\text{wt}\%$)。

[0139] 生物质煤油浆的配制:

[0140] 将上述树叶和神东长焰煤的二次粉碎料、上述加氢催化剂、无定型氧化铁以及硫磺按质量比为 $100:2:2:0.3$ 在生物质煤油浆制备装置5中混合,得到预混料,再与废机油混合以形成生物质煤油浆。所得生物质煤油浆中,树叶的含量为 $30\text{wt}\%$,神东长焰煤的含量为 $40\text{wt}\%$ 。

[0141] 液化反应:

[0142] (1) 生物质煤油浆和氢气6进入第一强制循环悬浮床反应器7中进行第一液化反应,收集第一反应产物,其中,第一液化反应的条件如下:反应温度为 470°C 、反应压力为 13MPa 、气液比为 $1500\text{NL}/\text{kg}$;所述生物质煤油浆的空速为 $0.3\text{t}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$;

[0143] (2) 第一反应产物和氢气进入第二强制循环悬浮床反应器8中进行第二液化反应,收集第二反应产物,其中,第二液化反应的反应条件如下:反应温度为 300°C 、反应压力为 25MPa 、气液比为 $800\text{NL}/\text{kg}$ 、所述生物质煤油浆的空速为 $2\text{t}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$;

[0144] (3) 所述第二反应产物进入高温分离器9中,并于 460°C 下进行第一气液分离,收集第一液相和第一气相;

[0145] (4) 所述第一气相进入低温分离器10中,并于 30°C 下进行第二气液分离,收集第二液相,混合所述第一液相和所述第二液相得到液相;

[0146] (5) 所述液相进入蒸馏塔11中于 260°C 、 0.7Mpa 下进行第一蒸馏,收集轻质馏分和重质馏分;

[0147] (6) 所述重质馏分进入减压蒸馏塔12中于 300°C 、 20kpa 下进行第二蒸馏,分离出馏出油和残渣,所述轻质馏分和所述馏出油为液化后所得液体。

[0148] 实施例4

[0149] 本实施例所提供的煤与生物质直接液化的方法,包括如下步骤:

[0150] 生物质原料的预处理:

[0151] (1) 取藻类,将其烘干脱水,然后送入气流粉碎机进行粉碎处理,得到藻类一次粉碎料,粒径 D_{50} 为 $200\mu\text{m}$ 。

[0152] (2) 将藻类一次粉碎料送入压块机或压条机进行挤压成型,成型压力为 2MPa ,得到藻类压缩料。

[0153] (3) 将藻类压缩料送入气流粉碎机,进行二次粉碎,得到藻类二次粉碎料,粒径 D_{50} 为 $40\mu\text{m}$,待用。

[0154] 煤原料的预处理:

[0155] (1) 取褐煤,将其烘干脱水,然后送入球磨机进行粉碎处理,得到褐煤一次粉碎料,粒径 D_{50} 为 $80\mu\text{m}$ 。

[0156] (2) 将褐煤一次粉碎料送入压块机或压条机进行挤压成型,成型压力为 15MPa ,得到褐煤压缩料。

[0157] (3) 将褐煤压缩料送入球磨机,进行二次粉碎,得到褐煤二次粉碎料,粒径 D_{50} 为 $50\mu\text{m}$,待用。

[0158] 加氢催化剂的制备:

[0159] 加氢催化剂原料3进入加氢催化剂制备装置4中进行负载,得到无定型氧化铝上负载有Mo氧化物和Co氧化物的加氢催化剂(其粒度为 $100\mu\text{m}$ - $150\mu\text{m}$,负载量为 $20\text{wt}\%$ 。

[0160] 生物质煤油浆的配制:

[0161] 将上述藻类和褐煤的二次粉碎料、制备得到的加氢催化剂以及硫磺按质量比为 $100:3:0.2$ 在生物质煤油浆制备装置5中混合,得到预混料,再加入水油混合以形成生物质浆液。所得生物质浆液中,藻类的含量为 $25\text{wt}\%$,褐煤的含量为 $35\text{wt}\%$ 。

[0162] 液化反应:

[0163] (1) 生物质煤油浆和氢气6进入第一强制循环悬浮床反应器7中进行第一液化反应,收集第一反应产物,其中,第一液化反应的条件如下:反应温度为 430°C 、反应压力为 18MPa 、气液比为 $1200\text{NL}/\text{kg}$;所述生物质煤油浆的空速为 $0.9\text{t}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$;

[0164] (2) 第一反应产物和氢气进入第二强制循环悬浮床反应器8中进行第二液化反应,收集第二反应产物,其中,第二液化反应的反应条件如下:反应温度为 330°C 、反应压力为 22MPa 、气液比为 $1000\text{NL}/\text{kg}$ 、所述生物质煤油浆的空速为 $1.3\text{t}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$;

[0165] (3) 所述第二反应产物进入高温分离器9中,并于 400°C 下进行第一气液分离,收集第一液相和第一气相;

[0166] (4) 所述第一气相进入低温分离器10中,并于 42°C 下进行第二气液分离,收集第二液相,混合所述第一液相和所述第二液相得到液相;

[0167] (5) 所述液相进入蒸馏塔11中于 320°C 、 0.6Mpa 下进行第一蒸馏,收集轻质馏分和重质馏分;

[0168] (6) 所述重质馏分进入减压蒸馏塔12中于 330°C 、 15kpa 下进行第二蒸馏,分离出馏出油和残渣,所述轻质馏分和所述馏出油为液化后所得液体。

[0169] 经测试,生物质的液体油收率在 $98\text{wt}\%$,液体油中的残渣固含量低于 $0.3\text{wt}\%$ 。

[0170] 实施例5

[0171] 本实施例所提供的煤与生物质直接液化的方法,包括如下步骤:

[0172] 生物质原料的预处理:

[0173] (1) 取大豆油油渣, 将其烘干脱水, 然后送入超微粉碎机进行粉碎处理, 得到大豆油油渣一次粉碎料, 粒径 D_{50} 为 $200\mu\text{m}$ 。

[0174] (2) 将大豆油油渣一次粉碎料送入压块机或压条机进行挤压成型, 成型压力为 4MPa , 得到大豆油油渣压缩料。

[0175] (3) 将大豆油油渣压缩料送入超微粉碎机, 进行二次粉碎, 得到大豆油油渣二次粉碎料, 粒径 D_{50} 为 $40\mu\text{m}$, 待用。

[0176] 煤原料的预处理:

[0177] (1) 取神东长焰煤, 将其烘干脱水, 然后送入球磨机进行粉碎处理, 得到神东长焰煤一次粉碎料, 粒径 D_{50} 为 $80\mu\text{m}$ 。

[0178] (2) 将神东长焰煤一次粉碎料送入压块机或压条机进行挤压成型, 成型压力为 10MPa , 得到神东长焰煤压缩料。

[0179] (3) 将神东长焰煤压缩料送入球磨机, 进行二次粉碎, 得到神东长焰煤二次粉碎料, 粒径 D_{50} 为 $30\mu\text{m}$, 待用。

[0180] 当然, 作为本实施例的一种替代方式, 也可以将上述大豆油油渣压缩料和神东长焰煤压缩料分别与部分废润滑油混合后共同送入球磨机进行第二次粉碎。

[0181] 加氢催化剂的制备:

[0182] 加氢催化剂原料3进入加氢催化剂制备装置4中进行负载, 得到无定型氧化铝上负载有W氧化物和Co氧化物的加氢催化剂(其粒度为 $250\mu\text{m}$ - $350\mu\text{m}$, 负载量为 $18\text{wt}\%$)。

[0183] 生物质煤油浆的配制:

[0184] 将加氢催化剂、所述粉碎料和硫磺在得到混合料;

[0185] 将神东长焰煤和大豆油油渣的二次粉碎料、所得加氢催化剂以及硫磺按质量比为 $100:4:0.3$ 共同加入废润滑油中, 在生物质煤油浆制备装置5中混合, 从而形成所述生物质煤油浆。作为进一步的优选方式, 将上述生物质煤油浆继续通过胶体磨处理, 能够继续提高所述生物质煤油浆的成浆性。所得生物质煤油浆中, 大豆油油渣的含量为 $30\text{wt}\%$, 煤的含量为 $30\text{wt}\%$ 。

[0186] 液化反应:

[0187] (1) 生物质煤油浆和氢气6进入第一强制循环悬浮床反应器7中进行第一液化反应, 收集第一反应产物, 其中, 第一液化反应的条件如下: 反应温度为 320°C 、反应压力为 21MPa 、气液比为 $780\text{NL}/\text{kg}$; 所述生物质煤油浆的空速为 $1.5\text{t}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$;

[0188] (2) 第一反应产物和氢气进入第二强制循环悬浮床反应器8中进行第二液化反应, 收集第二反应产物, 其中, 第二液化反应的反应条件如下: 反应温度为 330°C 、反应压力为 22MPa 、气液比为 $1000\text{NL}/\text{kg}$ 、所述生物质煤油浆的空速为 $1.3\text{t}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$;

[0189] (3) 所述第二反应产物进入高温分离器9中, 并于 320°C 下进行第一气液分离, 收集第一液相和第一气相;

[0190] (4) 所述第一气相进入低温分离器10中, 并于 51°C 下进行第二气液分离, 收集第二液相, 混合所述第一液相和所述第二液相得到液相;

[0191] (5) 所述液相进入蒸馏塔11中于 350°C 、 0.3Mpa 下进行第一蒸馏, 收集轻质馏分和重质馏分;

[0192] (6) 所述重质馏分进入减压蒸馏塔12中于 370°C 、 7kpa 下进行第二蒸馏, 分离出馏

出油和残渣,所述轻质馏分和所述馏出油为液化后所得液体。

[0193] 经测试,生物质的液体油收率在98wt%,液体油中的残渣固含量低于0.2wt%。

[0194] 实施例6

[0195] 本实施例所提供的煤与生物质直接液化的方法,如图1所示,包括如下步骤:

[0196] 生物质与煤原料的处理:

[0197] 取水稻秸秆、棕榈油油渣以及褐煤,将其烘干脱水,然后共同送入压块机进行挤压成型,成型压力为5MPa,得到水稻秸秆、棕榈油油渣以及褐煤的压缩料。将上述压缩料送入球磨机,进行粉碎,得到水稻秸秆和棕榈油油渣以及褐煤的粉碎料,待用。

[0198] 加氢催化剂的制备:

[0199] 将加氢催化剂原料3送入加氢催化剂制备装置4中进行负载,得到无定型氧化铝上负载有Pd氧化物和Ni氧化物的加氢催化剂(其粒度为100 μ m-150 μ m,负载量为25wt%)。

[0200] 生物质煤油浆的配制:

[0201] 将上述加氢催化剂、无定型氧化铁、所述粉碎料和硫磺按质量比为2:2:100:0.3在生物质煤油浆制备装置5中混合,得到混合料;接着将混合料和本工艺得到的重质油混合,制得生物质煤油浆,其中含有水稻秸秆、棕榈油油渣20wt%,含有褐煤40wt%。

[0202] 液化反应:

[0203] (1) 生物质煤油浆和氢气6进入第一强制循环悬浮床反应器7中进行第一液化反应,收集第一反应产物,其中,第一液化反应的条件如下:反应温度为470 $^{\circ}$ C、反应压力为13MPa、气液比为1500NL/kg;所述生物质煤油浆的空速为0.3t/m³·h;

[0204] (2) 第一反应产物和氢气进入第二强制循环悬浮床反应器8中进行第二液化反应,收集第二反应产物,其中,第二液化反应的反应条件如下:反应温度为300 $^{\circ}$ C、反应压力为25MPa、气液比为800NL/kg、所述生物质煤油浆的空速为2t/m³·h;

[0205] (3) 所述第二反应产物进入高温分离器9中,并于460 $^{\circ}$ C下进行第一气液分离,收集第一液相和第一气相;

[0206] (4) 所述第一气相进入低温分离器10中,并于30 $^{\circ}$ C下进行第二气液分离,收集第二液相和第二气相,混合所述第一液相和所述第二液相得到液相,所述第二气相与所述步骤(1)和/或所述步骤(2)中的氢气混合进入反应体系;

[0207] (5) 所述液相进入蒸馏塔11中于260 $^{\circ}$ C、0.7Mpa下进行第一蒸馏,收集轻质馏分和重质馏分;

[0208] (6) 所述重质馏分进入减压蒸馏塔12中于300 $^{\circ}$ C、20kpa下进行第二蒸馏,分离出馏出油和残渣,所述轻质馏分和所述馏出油为液化后所得液体;

[0209] (7) 步骤(6)所得液体进入液化油强制循环悬浮床加氢反应器13中进行加氢反应,收集加氢产物,其中,所述加氢反应的条件如下:反应温度为360 $^{\circ}$ C、反应压力为19MPa、气液比为1100NL/kg、空速为1.5h⁻¹;

[0210] (8) 所述加氢产物进入气液分离器14中进行第三气液分离,收集第三气相和第三液相,第三气相与所述步骤(1)和/或所述步骤(2)中的氢气混合进入反应体系,或者将所述第三气相外排;

[0211] (9) 第三液相进入产品分馏塔中进行分馏,得到轻质油和重质油16,并将所述重质油16返回至生物质煤油浆配制的步骤中作为供氢溶剂,其中,所述分馏的温度为330 $^{\circ}$ C。

- [0212] 经测试,生物质的液体油收率在98.7wt%,液体油中的残渣固含量低于0.25wt%。
- [0213] 实施例7
- [0214] 本实施例所提供的煤与生物质直接液化的方法,如图1所示,包括如下步骤:
- [0215] 生物质原料的预处理:
- [0216] (1)取芦苇,将其烘干脱水,然后送入气流粉碎机进行粉碎处理,得到芦苇一次粉碎料,粒径 D_{50} 为200 μm 。
- [0217] (2)将芦苇一次粉碎料送入压块机或压条机进行挤压成型,成型压力为3MPa,得到芦苇压缩料。
- [0218] (3)将芦苇压缩料送入气流粉碎机,进行二次粉碎,得到芦苇二次粉碎料,粒径 D_{50} 为40 μm ,待用。
- [0219] 煤原料的预处理:
- [0220] (1)取褐煤,将其烘干脱水,然后送入球磨机进行粉碎处理,得到褐煤一次粉碎料,粒径 D_{50} 为80 μm 。
- [0221] (2)将褐煤一次粉碎料送入压块机或压条机进行挤压成型,成型压力为12MPa,得到褐煤压缩料。
- [0222] (3)将褐煤压缩料送入球磨机,进行二次粉碎,得到褐煤二次粉碎料,粒径 D_{50} 为50 μm ,待用。
- [0223] 加氢催化剂的制备:
- [0224] 将加氢催化剂原料3送入加氢催化剂制备装置4中进行负载,得到无定型氧化铝上负载有Mo氧化物和Co氧化物的加氢催化剂(其粒度为100 μm -150 μm ,负载量为20wt%)。
- [0225] 生物质煤油浆的配制:
- [0226] 将所述粉碎料、制得的加氢催化剂、硫磺按质量比为100:3:0.2在生物质煤油浆制备装置5中混合,得到混合料;接着将混合料和本工艺得到的重质油混合,制得生物质煤油浆,所述生物质煤油浆中含有水稻秸秆和棕榈油油渣30wt%,含有褐煤30wt%。
- [0227] 液化反应:
- [0228] (1)将生物质煤油浆和氢气6送入第一强制循环悬浮床反应器7中进行第一液化反应,收集第一反应产物,其中,第一液化反应的条件如下:反应温度为430 $^{\circ}\text{C}$ 、反应压力为18MPa、气液比为1200NL/kg;所述生物质煤油浆的空速为0.9 $\text{t}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$;
- [0229] (2)第一反应产物和氢气进入第二强制循环悬浮床反应器8中进行第二液化反应,收集第二反应产物,其中,第二液化反应的反应条件如下:反应温度为330 $^{\circ}\text{C}$ 、反应压力为22MPa、气液比为1000NL/kg、所述生物质煤油浆的空速为1.3 $\text{t}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$;
- [0230] (3)所述第二反应产物进入高温分离器9中,并于400 $^{\circ}\text{C}$ 下进行第一气液分离,收集第一液相和第一气相;
- [0231] (4)所述第一气相进入低温分离器10中,并于42 $^{\circ}\text{C}$ 下进行第二气液分离,收集第二液相和第二气相,混合所述第一液相和所述第二液相得到液相,所述第二气相与所述步骤(1)和/或所述步骤(2)中的氢气混合进入反应体系;
- [0232] (5)所述液相进入蒸馏塔11中于320 $^{\circ}\text{C}$ 、0.6Mpa下进行第一蒸馏,收集轻质馏分和重质馏分;
- [0233] (6)所述重质馏分进入减压蒸馏塔12中于330 $^{\circ}\text{C}$ 、15kpa下进行第二蒸馏,分离出馏

出油和残渣,所述轻质馏分和所述馏出油为液化后所得液体;

[0234] (7) 步骤(9)所得液体进入液化油强制循环悬浮床加氢反应器13中进行加氢反应,收集加氢产物,其中,所述加氢反应的条件如下:反应温度为430℃、反应压力为13MPa、气液比为1500NL/kg、空速为0.5h⁻¹;

[0235] (8) 所述加氢产物进入气液分离器14中进行第三气液分离,收集第三气相和第三液相,第三气相与所述步骤(1)和/或所述步骤(2)中的氢气混合进入反应体系,或者将所述第三气相外排;

[0236] (9) 第三液相进入产品分馏塔中进行分馏,得到轻质油和重质油16,并将所述重质油16返回至生物质煤油浆的制备步骤中作为供氢溶剂,其中,所述分馏的温度为390℃。

[0237] 经测试,生物质的液体油收率在98wt%,液体油中的残渣固含量低于0.3wt%。

[0238] 实施例8

[0239] 本实施例所提供的煤与生物质直接液化的方法,如图1所示,包括如下步骤:

[0240] 生物质原料的预处理:

[0241] (1) 取大豆油油渣,将其烘干脱水,然后送入超微粉碎机进行粉碎处理,得到大豆油油渣一次粉碎料,粒径D₅₀为200μm。

[0242] (2) 将大豆油油渣一次粉碎料送入压块机或压条机进行挤压成型,成型压力为4MPa,得到大豆油油渣压缩料。

[0243] (3) 将大豆油油渣压缩料送入超微粉碎机,进行二次粉碎,得到大豆油油渣二次粉碎料,粒径D₅₀为40μm,待用。

[0244] 煤原料的预处理:

[0245] (1) 取神东长焰煤,将其烘干脱水,然后送入球磨机进行粉碎处理,得到神东长焰煤一次粉碎料,粒径D₅₀为95μm。

[0246] (2) 将神东长焰煤一次粉碎料送入压块机或压条机进行挤压成型,成型压力为10MPa,得到神东长焰煤压缩料。

[0247] (3) 将神东长焰煤压缩料送入球磨机,进行二次粉碎,得到神东长焰煤二次粉碎料,粒径D₅₀为45μm,待用。

[0248] 加氢催化剂的制备:

[0249] 加氢催化剂原料3进入加氢催化剂制备装置4中进行负载,得到无定型氧化铝上负载有W氧化物和Co氧化物的加氢催化剂(其粒度为250μm-350μm,负载量为18wt%)。

[0250] 生物质煤油浆的配制:

[0251] 将加氢催化剂、所述粉碎料和硫磺在得到混合料;

[0252] 将神东长焰煤和大豆油油渣的二次粉碎料、所得加氢催化剂以及硫磺按质量比为100:4:0.3共同加入废润滑油中,在生物质煤油浆制备装置5中混合,从而形成所述生物质煤油浆。作为进一步的优选方式,将上述生物质煤油浆继续通过胶体磨处理,能够继续提高所述生物质煤油浆的成浆性。所得生物质煤油浆中,大豆油油渣的含量为30wt%,煤的含量为40wt%。

[0253] 液化反应:

[0254] (1) 生物质煤油浆和氢气6进入第一强制循环悬浮床反应器7中进行第一液化反应,收集第一反应产物,其中,第一液化反应的条件如下:反应温度为320℃、反应压力为

21MPa、气液比为780NL/kg；所述生物质煤油浆的空速为 $1.5\text{t}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ ；

[0255] (2) 第一反应产物和氢气进入第二强制循环悬浮床反应器8中进行第二液化反应，收集第二反应产物，其中，第二液化反应的反应条件如下：反应温度为 330°C 、反应压力为22MPa、气液比为1000NL/kg、所述生物质煤油浆的空速为 $1.3\text{t}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ ；

[0256] (3) 所述第二反应产物进入高温分离器9中，并于 320°C 下进行第一气液分离，收集第一液相和第一气相；

[0257] (4) 所述第一气相进入低温分离器10中，并于 51°C 下进行第二气液分离，收集第二液相，混合所述第一液相和所述第二液相得到液相；

[0258] (5) 所述液相进入蒸馏塔11中于 350°C 、0.3Mpa下进行第一蒸馏，收集轻质馏分和重质馏分；

[0259] (6) 所述重质馏分进入减压蒸馏塔12中于 370°C 、7kpa下进行第二蒸馏，分离出馏出油和残渣，所述轻质馏分和所述馏出油为液化后所得液体。

[0260] 经测试，生物质的液体油收率在98wt%，液体油中的残渣固含量低于0.2wt%。

[0261] (7) 步骤(6)所得液体进入液化油强制循环悬浮床加氢反应器13中进行加氢反应，收集加氢产物，其中，所述加氢反应的条件如下：反应温度为 300°C 、反应压力为25MPa、气液比为800NL/kg、空速为 2h^{-1} ；

[0262] (8) 所述加氢产物进入气液分离器14中进行第三气液分离，收集第三气相和第三液相，第三气相与所述步骤(1)和/或所述步骤(2)中的氢气混合进入反应体系，或者将所述第三气相外排；

[0263] (9) 第三液相进入产品分馏塔中进行分馏，得到轻质油和重质油16，并将所述重质油16返回至生物质煤油浆的配制步骤中作为供氢溶剂，其中，所述分馏的温度为 280°C 。

[0264] 经测试，生物质的液体油收率在98wt%，液体油中的残渣固含量低于0.2wt%。

[0265] 实施例9

[0266] 本实施例所提供的煤与生物质直接液化的方法，包括如下步骤：

[0267] 生物质原料的预处理：

[0268] (1) 取小麦秸秆，将其烘干脱水，然后送入气流粉碎机进行粉碎处理，得到小麦秸秆一次粉碎料，粒径 D_{50} 为 $200\mu\text{m}$ 。

[0269] (2) 将小麦秸秆一次粉碎料送入压块机或压条机进行挤压成型，成型压力为3MPa，得到小麦秸秆压缩料。

[0270] (3) 将小麦秸秆压缩料送入气流粉碎机，进行二次粉碎，得到小麦秸秆二次粉碎料，粒径 D_{50} 为 $40\mu\text{m}$ ，待用。

[0271] 煤原料的预处理：

[0272] (1) 取神东长焰煤，将其烘干脱水，然后送入球磨机进行粉碎处理，得到神东长焰煤一次粉碎料，粒径 D_{50} 为 $80\mu\text{m}$ 。

[0273] (2) 将神东长焰煤一次粉碎料送入压块机或压条机进行挤压成型，成型压力为12MPa，得到神东长焰煤压缩料。

[0274] (3) 将神东长焰煤压缩料送入球磨机，进行二次粉碎，得到神东长焰煤二次粉碎料，粒径 D_{50} 为 $44\mu\text{m}$ ，待用。

[0275] 加氢催化剂的制备：

[0276] 将加氢催化剂原料3送入加氢催化剂制备装置4中进行负载,得到无定型氧化铝上负载有Mo氧化物和Ni氧化物的加氢催化剂(其粒度为20 μm ,负载量为15wt%)。

[0277] 生物质煤油浆的配制:

[0278] 将小麦秸秆和煤的二次粉碎料与加氢催化剂和硫磺按质量比为100:3:0.3在生物质煤油浆制备装置5中混合,得到预混料。再向预混料中加入地沟油进行混合,得到生物质煤油浆。

[0279] 液化反应:

[0280] (1) 生物质煤油浆和氢气6进入第一强制循环悬浮床反应器7中进行第一液化反应,收集第一反应产物,其中,第一液化反应的条件如下:反应温度为450 $^{\circ}\text{C}$ 、反应压力为14MPa、气液比为1100NL/kg;所述生物质煤油浆的空速为1.2t/m³·h;

[0281] (2) 第一反应产物和氢气进入第二强制循环悬浮床反应器8中进行第二液化反应,收集第二反应产物,其中,第二液化反应的反应条件如下:反应温度为340 $^{\circ}\text{C}$ 、反应压力为14MPa、气液比为1100NL/kg、所述生物质煤油浆的空速为1.3t/m³·h;

[0282] (3) 所述第二反应产物进入高温分离器9中,并于320 $^{\circ}\text{C}$ 下进行第一气液分离,收集第一液相和第一气相;

[0283] (4) 所述第一气相进入低温分离器10中,并于45 $^{\circ}\text{C}$ 下进行第二气液分离,收集第二液相,混合所述第一液相和所述第二液相得到液相;

[0284] (5) 所述液相进入蒸馏塔11中于320 $^{\circ}\text{C}$ 、0.5Mpa下进行第一蒸馏,收集轻质馏分和重质馏分;

[0285] (6) 所述重质馏分进入减压蒸馏塔12中于350 $^{\circ}\text{C}$ 、15kpa下进行第二蒸馏,分离出馏出油和残渣,所述轻质馏分和所述馏出油为液化后所得液体。

[0286] 对比例

[0287] 本实施例所提供的煤与生物质直接液化的方法,包括如下步骤:

[0288] 生物质原料的预处理:

[0289] (1) 取小麦秸秆,将其烘干脱水,然后送入气流粉碎机进行粉碎处理,得到小麦秸秆一次粉碎料,粒径D₅₀为200 μm 。

[0290] (2) 将小麦秸秆一次粉碎料送入压块机或压条机进行挤压成型,成型压力为3MPa,得到小麦秸秆压缩料。

[0291] (3) 将小麦秸秆压缩料送入气流粉碎机,进行二次粉碎,得到小麦秸秆二次粉碎料,粒径D₅₀为40 μm ,待用。

[0292] 煤原料的预处理:

[0293] (1) 取神东长焰煤,将其烘干脱水,然后送入球磨机进行粉碎处理,得到神东长焰煤一次粉碎料,粒径D₅₀为80 μm 。

[0294] (2) 将神东长焰煤一次粉碎料送入压块机或压条机进行挤压成型,成型压力为12MPa,得到神东长焰煤压缩料。

[0295] (3) 将神东长焰煤压缩料送入球磨机,进行二次粉碎,得到神东长焰煤二次粉碎料,粒径D₅₀为35 μm ,待用。

[0296] 当然,作为本实施例的一种替代方式,也可以将上述小麦秸秆压缩料和神东长焰煤压缩料分别与部分废机油混合后共同送入球磨机进行第二次粉碎。

[0297] 加氢催化剂的制备:

[0298] 将加氢催化剂原料3送入加氢催化剂制备装置4中进行负载,得到无定型氧化铝上负载有Mo氧化物和Ni氧化物的加氢催化剂(其粒度为20 μm ,负载量为15wt%)。

[0299] 生物质煤油浆的配制:

[0300] 将小麦秸秆和煤的二次粉碎料与加氢催化剂和硫磺按质量比为100:3:0.3在生物质煤油浆制备装置5中混合,得到预混料。再向预混料中加入地沟油进行混合,得到生物质煤油浆。

[0301] 液化反应:

[0302] (1) 生物质煤油浆和氢气6进入第一强制循环悬浮床反应器7中进行第一液化反应,收集第一反应产物,其中,第一液化反应的条件如下:反应温度为390 $^{\circ}\text{C}$ 、反应压力为18MPa、气液比为1100NL/kg;所述生物质煤油浆的空速为1.2t/m³·h;

[0303] (2) 第一反应产物和氢气进入第二强制循环悬浮床反应器8中进行第二液化反应,收集第二反应产物,其中,第二液化反应的反应条件如下:反应温度为380 $^{\circ}\text{C}$ 、反应压力为20MPa、气液比为1100NL/kg、所述生物质煤油浆的空速为1.3t/m³·h;

[0304] (3) 所述第二反应产物进入高温分离器9中,并于320 $^{\circ}\text{C}$ 下进行第一气液分离,收集第一液相和第一气相;

[0305] (4) 所述液相进入蒸馏塔11中于320 $^{\circ}\text{C}$ 、0.5Mpa下进行第一蒸馏,收集轻质馏分和重质馏分。

[0306] 对采用本发明的实施例和对比例的工艺效果进行对比,如下表1所示。

[0307] 表1各实施例和对比例的工艺效果对比

[0308]

	转化率 (%)	生物油收 率 (%)	残渣含量 (%)	所得生物油品质 元素含量 (wt%)		
				C	H	O
实施例 2	95	75	0.9	77	19	2
实施例 3	94	71	0.4	81	15	2
实施例 4	95	79	1	73	12	5
实施例 5	91	76	0.3	81	10	7
实施例 6	92	75	1.5	75	17	3
实施例 7	98	80	0.6	79	12	6
实施例 8	91	77	0.2	81	12	5
对比例 1	63	21	6	65	13	18

[0309] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或

变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

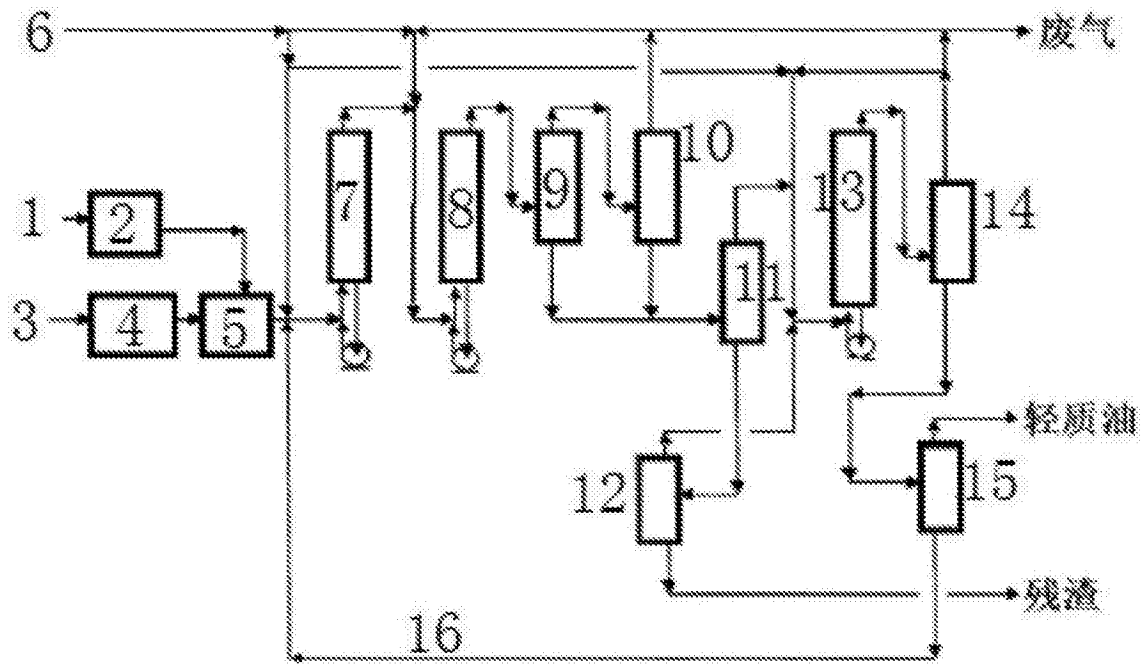


图1