



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108277038 A

(43)申请公布日 2018.07.13

(21)申请号 201711431442.1

(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 1/06(2006.01)

C10G 1/00(2006.01)

权利要求书2页 说明书11页

(54)发明名称

一种煤与生物质的共同水解加氢工艺

(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。本发明提供的煤与生物质的共同水解加氢工艺,通过先对煤与生物质原料进行“粉碎+压缩+再粉碎”处理,再配制浆液,成功得到了固含量高、且能够用泵平稳输送的生物质水煤浆。通过向所述生物质水煤浆中通入氢气并控制反应压力为15~25MPa、反应温度为300~420℃,最终制得生物油;本发明的工艺在水的亚临界或超临界状态下使得煤与生物质发生高压高温水解,并进一步发生裂化、加氢反应,从而实现由煤与生物质向生物油的转化。在本发明所述的工艺中,煤与生物质转化率可达85~95%,生物油的收率可达60~80%,且残渣量不足5%。

1. 一种煤与生物质的共同水解加氢工艺,其特征在于,包括如下步骤:
生物质水煤浆的配制:
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30~100 μm ,得煤粉;
将所述生物质粉末、所述煤粉、催化剂与水混合、研磨制浆得到生物质水煤浆,所述生物质粉末和所述煤粉共占所述生物质水煤浆的55~65wt%;
液化反应:向所述生物质水煤浆中通入氢气以发生反应,并控制反应压力为15~25MPa、反应温度为300~420 $^{\circ}\text{C}$,最终制得生物油;
在所述生物质水煤浆的配制步骤中,进行所述混合时,为先将所述生物质粉末和所述煤粉进行除灰并与所述催化剂进行预混合后,再将所得预混料与所述水混合,或者,为直接将所述生物质粉末、所述煤粉、所述催化剂与所述水混合。
2. 根据权利要求1所述的煤与生物质的共同水解加氢工艺,其特征在于,所述生物质水煤浆中,生物质的浓度为15~30wt%,煤粉的浓度为35~50wt%。
3. 根据权利要求1或2所述的煤与生物质的共同水解加氢工艺,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的共同水解加氢工艺,其特征在于,生物质水煤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1200~1300 kg/m^3 。
5. 根据权利要求1-4任一项所述的煤与生物质的共同水解加氢工艺,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的共同水解加氢工艺,其特征在于,所述煤为低阶煤。
7. 根据权利要求1-6任一项所述的煤与生物质的共同水解加氢工艺,其特征在于,在所述生物质水煤浆中,所述催化剂的含量为0.1~10wt%,优选为2wt%;所述催化剂的粒径为5 μm ~500 μm 。
8. 根据权利要求1-7任一项所述的煤与生物质的共同水解加氢工艺,其特征在于,所述通入氢气的具体方法为:
向所述生物质水煤浆中注入高压氢气,并控制所述高压氢气与所述生物质水煤浆的体积比为(600~1000):1,从而形成反应原料;
将所述反应原料送入浆态床反应器内以发生液化、裂化及加氢反应,同时向所述浆态床反应器内注入高压冷氢,控制所述浆态床反应器内的总气速为0.02~0.2 m/s ,优选为0.05~0.08 m/s ;
其中,所述高压氢气和高压冷氢的压力均为13~27MPa,所述高压冷氢的温度为50~135 $^{\circ}\text{C}$ 。

9. 根据权利要求8所述的煤与生物质的共同水解加氢工艺,其特征在于,将所述高压氢气分两次注入至所述生物质水煤浆中,具体为:

在向所述生物质水煤浆中第一次注入高压中温氢气后,并将所述生物质水煤浆换热升温至300~400℃,而后再向所述生物质水煤浆中第二次注入高压高温氢气;

其中,所述高压中温氢气的温度为300~400℃,所述高压高温氢气的温度为410~510℃。

10. 根据权利要求8或9所述的煤与生物质的共同水解加氢工艺,其特征在于,所述催化剂在所述浆态床反应器内的存量控制在所述浆态床反应器内液相质量的5~30wt%。

11. 根据权利要求1-10任一项所述的煤与生物质的共同水解加氢工艺,其特征在于,所述反应的时间为30~60min。

12. 根据权利要求1-11任一项所述的煤与生物质的共同水解加氢工艺,其特征在于,所述催化剂为经硫化处理的负载有活性组分的生物质炭,所述活性组分为氧化铁、羟基氧化铁或氢氧化铁中的一种或多种;

或所述催化剂为经硫化处理的无定型羟基氧化铁。

一种煤与生物质的共同水解加氢工艺

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。其中,就包括煤的液化技术。煤油共炼技术是近期发展起来的一种煤液化技术,已经成为了煤清洁利用的研究热点。例如,中国专利文献CN105647578就公开了一种煤油混合加氢炼制的技术,该技术首先将50~200 μm 的煤粉与渣油等制成油煤浆,再加入氢气、催化剂和硫化剂,共同送入浆态床,在17-25MPa的压力下进行裂化加氢反应;所得加氢产物进行分离后再送去加氢精制,最后得到轻烃、石脑油、柴油和蜡油。

[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以下问题:

[0005] 1. 液化效率有限

[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不可过高,从而导致反应物料的浓度有限,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,煤热解生成前沥青烯、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] 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,从而吸附大量的水。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] 研究人员还曾尝试用水来代替油作为供氢溶剂来进行煤的液化,科技论文《水或四氢萘介质下胜利褐煤的直接加氢液化性能》中公开了以水为介质进行褐煤加氢液化的技术方案,该技术在高压釜中380℃下进行褐煤的加氢液化反应,当采用FeS作催化剂,氢气作为气氛时,褐煤的总转化率仅为40.6%,油气产率和沥青质产率分别为39.2%和1.4%。这是因为水自身的供氢和溶解H₂的能力都较弱,无法充分满足煤热解加氢的需求,所以导致褐煤的转化率较低。

[0014] 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。

[0015] 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,并阻止煤热解过程中颗粒之间的黏结。

[0016] 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。我们曾尝试采用水作为供氢溶剂来进行煤与生物质的共液化工艺,但是由于生物质的特性,只有在极低的浓度下,所制得的浆液才具有流动性,也即是根本无法制得具有较佳流动性的较高浓度的生物质水煤浆,导致其因无法用泵输送并且不利于催化剂的分散而无法在工业上实现加氢液化反应。

[0017] 综上所述,如何提高煤液化的液化效率,并进一步降低生物质与煤共同制浆的黏度,从而实现煤与生物质的混炼,降低氢耗,是目前本领域技术人员尚未解决的技术难题。

发明内容

[0018] 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、生物质的制浆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的共同水解加氢工艺。

[0019] 为此,本发明解决上述问题所采用的技术方案如下:

[0020] 一种煤与生物质的共同水解加氢工艺,包括如下步骤:

[0021] 生物质水煤浆的配制:

[0022] 收集生物质并控制含水率低于2wt%,然后粉碎至中位粒径为100~300μm;

[0023] 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℃;

[0024] 将压缩成型后的生物质再次粉碎处理,粉碎至中位粒径为30~50μm,得生物质粉末;

[0025] 收集煤并控制含水率低于2wt%,然后粉碎至中位粒径为50~100μm,压缩温度为

30~60℃;

[0026] 对粉碎后的煤进行压缩成型,压缩压力为5~15MPa;

[0027] 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;

[0028] 将所述生物质粉末、所述煤粉、催化剂与水混合、研磨制浆得到生物质水煤浆,所述生物质粉末和所述煤粉共占所述生物质水煤浆的55~65wt%;

[0029] 液化反应:向所述生物质水煤浆中通入氢气以发生反应,并控制反应压力为15~25MPa、反应温度为300~420℃,最终制得生物油;

[0030] 在所述生物质水煤浆的配制步骤中,进行所述混合时,为先将所述生物质粉末和所述煤粉进行除灰并与所述催化剂进行预混合后,再将所得预混料与所述水混合,或者,为直接将所述生物质粉末、所述煤粉、所述催化剂与所述水混合。

[0031] 所述生物质水煤浆中,生物质的浓度为15~30wt%,煤粉的浓度为35~50wt%。

[0032] 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。

[0033] 生物质水煤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1200~1300 kg/m^3 。

[0034] 所述研磨制浆的时间为2~8min。

[0035] 所述煤为低阶煤。

[0036] 在所述生物质水煤浆中,所述催化剂的含量为0.1~10wt%,优选为2wt%;所述催化剂的粒径为5 μm ~500 μm 。

[0037] 所述通入氢气的具体方法为:

[0038] 向所述生物质水煤浆中注入高压氢气,并控制所述高压氢气与所述生物质水煤浆的体积比为(600~1000):1,从而形成反应原料;

[0039] 将所述反应原料送入浆态床反应器内以发生液化、裂化及加氢反应,同时向所述浆态床反应器内注入高压冷氢,控制所述浆态床反应器内的总气速为0.02~0.2 m/s ,优选为0.05~0.08 m/s ;

[0040] 其中,所述高压氢气和高压冷氢的压力均为13~27MPa,所述高压冷氢的温度为50~135℃。

[0041] 将所述高压氢气分两次注入至所述生物质水煤浆中,具体为:

[0042] 在向所述生物质水煤浆中第一次注入高压中温氢气后,并将所述生物质水煤浆换热升温至300~400℃,而后再向所述生物质水煤浆中第二次注入高压高温氢气;

[0043] 其中,所述高压中温氢气的温度为300~400℃,所述高压高温氢气的温度为410~510℃。

[0044] 所述催化剂在所述浆态床反应器内的存量控制在所述浆态床反应器内液相质量的5~30wt%。

[0045] 所述反应的时间为30~60min。

[0046] 所述催化剂为经硫化处理的负载有活性组分的生物质炭,所述活性组分为氧化铁、羟基氧化铁或氢氧化铁中的一种或多种;

[0047] 或所述催化剂为经硫化处理的无定型羟基氧化铁。

[0048] 本发明中所用的生物质可以为固态的,例如麦子、水稻、玉米、棉花等农作物的秸

秆,也可以是芦苇、竹黄草、树木、树叶、瓜果蔬菜等经济作物,还可以是藻类、工业上的木质、纸质废弃物等;也可以为液态的,如液态粪便等;可以为一种生物质也可以是多种生物质共同组成的生物质原料。

[0049] 本发明中负载有活性组分的生物质炭的制备方法包括:

[0050] (1) 选取生物质炭为生物质炭载体;

[0051] (2) 将活性组分负载于所述生物质炭载体上,制得所述催化剂。

[0052] 将活性组分负载于所述生物质炭载体上的具体方法为:

[0053] 将所述生物质炭载体、所述活性组分水溶液混合配制成悬浮液,加入沉淀剂将活性组分沉淀于生物质炭载体上,经洗涤、干燥制得所述催化剂;其中,所述沉淀剂为氨水或碱金属的碳酸盐、碳酸氢盐、氢氧化物中至少一种的水溶液,沉淀过程温度控制为 $30^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$,pH值为 $7\sim 9$ 。

[0054] 或所述催化剂为经硫化处理的无定型羟基氧化铁。

[0055] 本发明的上述技术方案具有如下优点:

[0056] 1、本发明创造性的首次实现了煤与生物质以水为供氢溶剂的混炼液化,提供了一种煤与生物质的共同水解加氢工艺。本发明通过对生物质、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 $55\sim 65\text{wt}\%$,而粘度仅为 $450\sim 1100\text{mPa}\cdot\text{s}$ (50°C)的生物质水煤浆。

[0057] 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水中;同时,孔隙结构的坍塌和闭合避免了煤与生物质对水的吸附,使得水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 $30\sim 60^{\circ}\text{C}$ 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水可更好的接触,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。

[0058] 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水煤浆的成浆性好,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。

[0059] 通过向所述生物质水煤浆中通入氢气以发生反应,并控制反应压力为 $15\sim 25\text{MPa}$ 、反应温度为 $300\sim 420^{\circ}\text{C}$,最终制得生物油;本发明的工艺在适量水的存在下使得煤与生物质发生高压高温水解,并在临氢及催化剂的作用下,使水解产物进一步发生裂化、加氢反应,从而实现由煤与生物质向生物油的转化。在本发明所述的工艺中,煤与生物质转化率可达 $85\sim 95\%$,生物油的收率可达 $60\sim 80\%$,且残渣量不足 5% 。

[0060] 2、本发明提供的煤与生物质的共同水解加氢工艺,进一步配合对固料进行筛选的过程,能够保证用于配制生物质水煤浆的固体颗粒粒径均一,使所得生物质水煤浆稳定性更好,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水解产物提供氢转移,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。

[0061] 3、本发明提供的煤与生物质的共同水解加氢工艺,通过采用浆态床反应器,先将反应原料由反应器底部送入浆态床反应器中以发生反应,同时再向反应器内注入冷氢,如此在反应器内可以依靠气体、液体、固体各物料的不同比重并配合反应后生物油品的产量所引起的比重差变化,实现各相态流速的差异性控制,使得煤与生物质原料在反应器内由下至上发生水解、裂化、加氢反应,在此过程中即便比重较大的煤、生物质和催化剂固体颗粒随着气体和水上升,但在上部的冷氢作用下又回返至底部再次参与反应,根据反应器上、中、下部的物料密度适当调整进入反应器的生物质水煤浆中的氢气含量及冷氢注入量,从而实现未转化的煤与生物质在反应器内部的循环以及催化剂的平衡排出,由此可确保水解、裂化、加氢等反应的充分进行,从而有利于提高煤与生物质转化率和生物油收率。

[0062] 4、本发明提供的煤与生物质的共同水解加氢工艺,通过将高压氢气分两次注入至生物质水煤浆中,即在对生物质水煤浆升温前后各注入一次高压氢气,前一次高压氢气的注入可增大换热器内生物质水煤浆的扰动,从而避免煤、生物质和催化剂的沉积。

具体实施方式

[0063] 下面将对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。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。

[0064] 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:

[0065] 煤与生物质的转化率 = (液化反应产物质量 - 催化剂的质量 - 水的质量) / (煤与生物质的质量和)

[0066] 生物油收率 = 液化反应产物经分离后的得到的油相的质量 / (煤与生物质的质量和)

[0067] 残渣含量 = 残渣质量 / (煤与生物质的质量和)。

[0068] 实施例1

[0069] 一种煤与生物质的共同水解加氢工艺,包括如下步骤:

[0070] 取褐煤,将其烘干脱水,粉碎至中位粒径为100 μm ,然后送入压块机进行挤压成型,成型压力为15MPa,得到褐煤压缩料。将褐煤压缩料送入锤片粉碎机,进行粉碎,得到粒径为30 μm 的褐煤粉碎料。将上述褐煤粉碎料与在反应器内经硫化处理后的无定型羟基氧化铁共同加入至粪便与水的混合物中以形成生物质水煤浆,向所述生物质水煤浆中通入氢气以发生反应,并控制反应压力为16MPa、反应温度为420 $^{\circ}\text{C}$,反应35min,最终制得生物油。

[0071] 实施例2

[0072] 一种煤与生物质的共同水解加氢工艺,包括如下步骤:

[0073] 秸秆的预处理:

[0074] (1) 取秸秆,将其烘干脱水,粉碎至中位粒径为 $100\mu\text{m}$,然后送入压块机或压条机进行挤压成型,成型压力为 2MPa ,得到秸秆压缩料。

[0075] (2) 将秸秆压缩料送入锤片粉碎机,进行粉碎,得到中位粒径为 $30\mu\text{m}$ 的秸秆粉碎料,待用。

[0076] 煤原料的预处理:

[0077] (1) 取褐煤,将其烘干脱水,粉碎至中位粒径为 $100\mu\text{m}$,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。

[0078] (2) 将褐煤压缩料送入球磨机,进行粉碎,得到中位粒径为 $100\mu\text{m}$ 的褐煤粉碎料,待用。

[0079] 生物质水煤浆的配制和水解加氢反应:

[0080] 将上述秸秆粉碎料和褐煤粉碎料进行除灰后与经硫化处理后的负载有氧化铁的生物质炭混合得到混合物,将所述混合物加入至水中,从而形成所述生物质水煤浆,向所述生物质水煤浆中通入氢气以发生反应,并控制反应压力为 15MPa 、反应温度为 300°C ,反应 30min ,最终制得生物油。

[0081] 在本实施例中,所述负载有氧化铁的生物质炭是由如下方法制备得到:

[0082] (1) 选取生物质炭为生物质炭载体;

[0083] (2) 将经硫化处理的氧化铁负载于所述生物质炭载体上,制得所述催化剂。

[0084] 将经硫化处理的氧化铁负载于所述生物质炭载体上的具体方法为:

[0085] 将所述生物质炭载体、所述经硫化处理的氧化铁水溶液混合配制成悬浮液,加入沉淀剂将经硫化处理的氧化铁沉淀于生物质炭载体上,经洗涤、干燥制得所述催化剂;其中,所述沉淀剂为氨水和碳酸钠溶液,沉淀过程温度控制为 30°C ,pH值为7。

[0086] 以氧化铁和生物质炭的总质量计,氧化铁的含量为 $10\text{wt}\%$;

[0087] 实施例3

[0088] 一种煤与生物质的共同水解加氢工艺,包括如下步骤:

[0089] 生物质原料的预处理:

[0090] (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 $200\mu\text{m}$ 。

[0091] (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。

[0092] (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 $40\mu\text{m}$,待用。

[0093] 煤原料的预处理:

[0094] (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 $80\mu\text{m}$ 。

[0095] (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。

[0096] (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 $80\mu\text{m}$,待用。

[0097] 芦苇和煤的二次粉碎料经除灰后与在反应器内经硫化处理后的负载有羟基氧化

铁的生物质炭混合得到混合物,将所述混合物加入至水中,从而形成所述生物质水煤浆,向所述生物质水煤浆中通入氢气以发生反应,并控制反应压力为17MPa、反应温度为350℃,反应50min,最终制得生物油。在所述生物质水煤浆中,所述芦苇的含量为15wt%,所述煤的含量为40wt%,所述催化剂的含量为0.1wt%,所述催化剂的粒径为500 μm 。

[0098] 实施例4

[0099] 一种煤与生物质的共同水解加氢工艺,包括如下步骤:

[0100] 生物质原料的预处理:

[0101] (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 μm 。

[0102] (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。

[0103] (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30 μm ,待用。

[0104] 煤原料的预处理:

[0105] (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100 μm 。

[0106] (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。

[0107] (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 μm ,待用。

[0108] 树叶经干燥、粉碎及除灰后与在反应器内经硫化处理后的负载有氢氧化铁的生物质炭混合得到混合物,将所述混合物加入至重油中,从而形成所述生物质水煤浆,使上述生物质水煤浆通过胶体磨处理,继续提高所述生物质水煤浆的成浆性。

[0109] 向通过胶体磨的生物质水煤浆中通入氢气以发生反应,并控制反应压力为19MPa、反应温度为370℃,反应40min,最终制得生物油。在所述生物质水煤浆中,所述树叶的含量为30wt%,所述煤的含量为35wt%,所述催化剂的粒径为400 μm 。

[0110] 实施例5

[0111] 一种煤与生物质的共同水解加氢工艺,包括如下步骤:

[0112] 生物质原料的预处理:

[0113] (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100 μm 。

[0114] (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。

[0115] (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50 μm ,待用。

[0116] 煤原料的预处理:

[0117] (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50 μm 。

[0118] (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。

[0119] (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 $60\mu\text{m}$,待用。

[0120] 将上述藻类与褐煤的二次粉碎料进行筛选,将 $>80\mu\text{m}$ 的藻类与褐煤分离出来,然后投入压缩环节或第二次粉碎环节中随后续进料一起再次处理,以获得更加均一的粒径,从而获得更加稳定的生物质水煤浆。

[0121] 藻类与褐煤经过筛选的二次粉碎料经除灰后与在反应器内经硫化处理后的无定型羟基氧化铁混合得到混合物,将所述混合物加入至水中,从而形成所述生物质水煤浆,向所述生物质水煤浆中通入氢气以发生反应,并控制反应压力为 20MPa 、反应温度为 340°C ,反应 40min ,最终制得生物油。其中,硫磺和无定型羟基氧化铁以质量比为 $0.4:1$ 混合配制得到催化剂。在所述生物质水煤浆中,所述藻类的含量为 $15\text{wt}\%$,所述煤的含量为 $50\text{wt}\%$,所述催化剂的含量为 $4\text{wt}\%$,所述催化剂的粒径为 $300\mu\text{m}$ 。

[0122] 所述通入氢气的具体方法为:向所述生物质水煤浆中注入高压氢气,并控制所述高压氢气与所述生物质水煤浆的体积比为 $600:1$,从而形成反应原料;将所述反应原料送入浆态床反应器内以发生水解、裂化及加氢反应,同时向所述浆态床反应器内注入高压冷氢,控制所述浆态床反应器内的总气速为 0.2m/s ;其中,所述高压氢气和高压冷氢的压力均为 13MPa ,所述高压冷氢的温度为 135°C 。

[0123] 实施例6

[0124] 一种煤与生物质的共同水解加氢工艺,包括如下步骤:

[0125] 生物质原料的预处理:

[0126] (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 $150\mu\text{m}$ 。

[0127] (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。

[0128] (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 $45\mu\text{m}$,待用。

[0129] 煤原料的预处理:

[0130] (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 $90\mu\text{m}$ 。

[0131] (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。

[0132] (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 $60\mu\text{m}$,待用。

[0133] 神东长焰煤和大豆油油渣的二次粉碎料与在反应器内经硫化处理后的无定型羟基氧化铁共同加入水中,从而形成所述生物质水煤浆,作为进一步的优选方式,上述生物质水煤浆可以继续通过胶体磨处理,能够继续提高所述生物质水煤浆的成浆性。

[0134] 向所述生物质水煤浆中通入氢气以发生反应,并控制反应压力为 22MPa 、反应温度为 410°C ,反应的时间为 60min ,最终制得生物油。其中,硫磺和无定型羟基氧化铁以质量比为 $0.8:1$ 混合配制得到催化剂。在所述生物质水煤浆中,所述大豆油油渣的含量为 $25\text{wt}\%$,

所述煤的含量为40wt%，所述催化剂的含量为6wt%，所述催化剂的粒径为200 μm 。

[0135] 所述通入氢气的具体方法为：在向所述生物质水煤浆中第一次注入压力为18MPa、温度为350 $^{\circ}\text{C}$ 的高压中温氢气后，并将所述生物质水煤浆换热升温至200 $^{\circ}\text{C}$ ，而后再向所述生物质水煤浆中第二次注入压力为18MPa、温度为510 $^{\circ}\text{C}$ 的高压高温氢气，并控制两次注入的高压氢气与所述生物质水煤浆的体积比为700:1，从而形成反应原料；将所述反应原料送入浆态床反应器内以发生水解、裂化及加氢反应，同时向所述浆态床反应器内注入压力为18MPa、温度为100 $^{\circ}\text{C}$ 的高压冷氢，所述冷氢经由所述浆态床反应器侧壁上的5个注入口注入，控制所述浆态床反应器内的总气速为0.08m/s。

[0136] 实施例7

[0137] 一种煤与生物质的共同水解加氢工艺，包括如下步骤：

[0138] (1) 取水稻秸秆、棕榈油油渣以及褐煤，将其烘干脱水，粉碎至中位粒径为100 μm ，然后共同送入压块机或压条机进行挤压成型，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。

[0139] (2) 将上述压缩料送入球磨机，进行粉碎，得到中位粒径为50 μm 的水稻秸秆和棕榈油油渣以及褐煤的粉碎料，待用。

[0140] (3) 将上述粉碎料除灰后在反应器内与经硫化处理后的无定型羟基氧化铁混合得到混合物，将所述混合物加入至水中，从而形成所述生物质水煤浆，向所述生物质水煤浆中通入氢气以发生反应，并控制反应压力为23MPa、反应温度为420 $^{\circ}\text{C}$ ，反应的时间为60min，最终制得生物油。其中，硫磺和无定型羟基氧化铁以质量比为0.6:1混合配制得到催化剂。在所述生物质水煤浆中，所述棕榈油油渣的含量为10wt%，所述水稻秸秆的含量为20wt%，所述煤的含量为35wt%，所述催化剂的含量为8wt%，所述催化剂的粒径为100 μm 。经干燥后的水稻秸秆的含水量为1.5wt%。

[0141] 所述通入氢气的具体方法为：

[0142] 在向所述生物质水煤浆中第一次注入压力为23MPa、温度为350 $^{\circ}\text{C}$ 的高压中温氢气后，并将所述生物质水煤浆换热升温至400 $^{\circ}\text{C}$ ，而后再向所述生物质水煤浆中第二次注入压力为23MPa、温度为510 $^{\circ}\text{C}$ 的高压高温氢气，并控制两次注入的高压氢气与所述生物质水煤浆的体积比为800:1，从而形成反应原料；将所述反应原料送入浆态床反应器内以发生水解、裂化及加氢反应，同时向所述浆态床反应器内注入压力为23MPa、温度为80 $^{\circ}\text{C}$ 的高压冷氢，所述冷氢经由所述浆态床反应器侧壁上的4个注入口注入，控制所述浆态床反应器内的总气速为0.05m/s。所述催化剂在所述浆态床反应器内的存量控制在所述浆态床反应器内液相质量的30wt%。

[0143] 实施例8

[0144] 一种煤与生物质的共同水解加氢工艺，包括如下步骤：

[0145] 生物质原料的预处理：

[0146] (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150 μm 。

[0147] (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。

[0148] (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30 μm ,待用。

[0149] 煤原料的预处理:

[0150] (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 。

[0151] (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。

[0152] (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30 μm ,待用。

[0153] 将二次粉碎后的芦苇和褐煤加入水中,从而形成所述生物质水煤浆,作为进一步的优选方式,该生物质水煤浆可以继续通过胶体磨处理,从而继续提高所述生物质水煤浆的成浆性。

[0154] 向所述生物质水煤浆中通入氢气以发生反应,并控制反应压力为25MPa、反应温度为380 $^{\circ}\text{C}$,反应的时间为45min,最终制得生物油。其中,硫磺和无定型羟基氧化铁以质量比为1:1混合配制得到催化剂。在所述生物质水煤浆中,所述芦苇的含量为20wt%,所述煤的含量为40wt%,所述催化剂的含量为10wt%,所述催化剂的粒径为5 μm 。

[0155] 所述通入氢气的具体方法为:

[0156] 在向所述生物质水煤浆中第一次注入压力为27MPa、温度为360 $^{\circ}\text{C}$ 的高压中温氢气后,并将所述生物质水煤浆换热升温至350 $^{\circ}\text{C}$,而后再向所述生物质水煤浆中第二次注入压力为27MPa、温度为360 $^{\circ}\text{C}$ 的高压高温氢气,并控制所述高压氢气与所述生物质水煤浆的体积比为1000:1,从而形成反应原料;将所述反应原料送入浆态床反应器内以发生水解、裂化及加氢反应,同时向所述浆态床反应器内注入压力为27MPa、温度为50 $^{\circ}\text{C}$ 的高压冷氢,所述冷氢经由所述浆态床反应器侧壁上的3个注入口注入,控制所述浆态床反应器内的总气速为0.02m/s。所述催化剂在所述浆态床反应器内的存量控制在所述浆态床反应器内液相质量的5wt%。

[0157] 对比例1

[0158] 一种煤与生物质的共同水解加氢工艺,包括如下步骤:

[0159] 取褐煤,将其烘干脱水,然后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。将褐煤压缩料送入锤片粉碎机,进行粉碎,得到粒径为30 μm 的褐煤粉碎料。将上述褐煤粉碎料与在反应器内经硫化处理后的无定型羟基氧化铁共同加入至粪便与水的混合物中以形成生物质水煤浆,向所述生物质水煤浆中通入氢气以发生反应,并控制反应压力为4MPa、反应温度为430 $^{\circ}\text{C}$,反应35min,最终制得生物油。

[0160] 对比例2

[0161] 一种煤与生物质的共同水解加氢工艺,包括如下步骤:

[0162] 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15MPa,得到褐煤压缩料。将褐煤压缩料送入锤片粉碎机,进行粉碎,得到粒径为30 μm 的褐煤粉碎料。将上述褐煤粉碎料与在反应器内经硫化处理后的油溶性分散型加氢催化剂共同加入至粪便与水的混合物中以形成生物质水煤浆,向所述生物质水煤浆中通入氢气以发生反应,并控制反应压力为13MPa、反应温度为480 $^{\circ}\text{C}$,反应35min,最终制得生物油。

[0163] 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。

[0164] 表1 实施例和对比例的工艺效果对比

[0165]

	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 1	90	63	9	76	14	9
实施例 2	92	60	4	75	15	7
实施例 3	93	70	5	73	20	10
实施例 4	91	65	8	74	16	10
实施例 5	90	70	7	76	18	5
实施例 6	92	75	8	70	25	4

[0166]

实施例 7	94	80	5	80	14	5
实施例 8	95	79	4	77	18	4
对比例 1	61	31	7	74	10	11
对比例 2	58	22	5	68	11	14

[0167] 从表1可以看出,相对于对比例1-2,采用本发明的工艺得到的煤与生物质与煤的共同转化率和生物油的收率均较高,而残渣量则明显减少,从而得知本发明的方法可以明显提高生物质转化率和生物油的收率,降低残渣量。

[0168] 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。