



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410070249.6

[43] 公开日 2005年3月2日

[11] 公开号 CN 1587351A

[22] 申请日 2004.7.30

[21] 申请号 200410070249.6

[71] 申请人 神华集团有限责任公司

地址 100011 北京市东城区安定门西滨河路
22号

共同申请人 中国神华煤制油有限公司

[72] 发明人 张玉卓 舒歌平 金嘉璐 崔民利
吴秀章 任相坤 徐耀武 梁仕普
黄剑薇 袁明 高聚忠 朱豫飞

[74] 专利代理机构 北京邦信阳专利商标代理有限公司

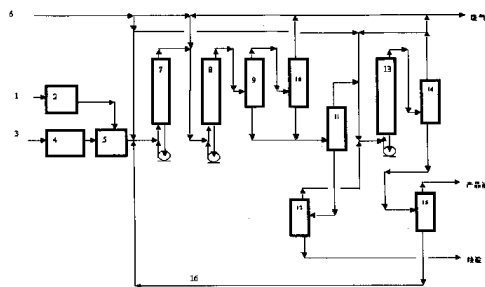
代理人 王昭林 张耀丽

权利要求书2页 说明书7页 附图1页

[54] 发明名称 一种煤炭直接液化的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种煤炭直接液化方法。包括以下步骤：(1)将原料煤制备成一种煤浆；(2)将所述煤浆经过预处理后送入一个反应系统中进行液化反应；(3)将反应产物在分离器中进行气液分离，其中的液相部分通过一个蒸馏塔进行分离，形成轻质油分和塔底物料；(4)将所述塔底物料送入另一个蒸馏塔分离为馏出油和残渣；(5)将所述的轻质油分和馏出油进行混合，将混合产物送入一个加氢反应器进行催化加氢；(6)将加氢产物通过一个分馏塔分离出产品油和其他供氢性循环溶剂。本发明方法能长期稳定运转、反应器利用率和处理量大、防止矿物质沉积、反应条件缓和、最大限度提高液体收率，并同时为液化产品进一步加工提供优质原料。



1. 一种煤炭直接液化的方法，其特征在于，包括以下步骤：
 - (1) 将原料煤制备成一种煤浆；
 - (2) 将所述煤浆经过预处理后送入一个反应系统中进行液化反应；
 - (3) 将反应产物在分离器(9, 10)中进行气液分离，其中的液相部分通过一常压蒸馏塔(11)进行分离，形成轻质油分和塔底物料；
 - (4) 将所述塔底物料送入一个减压蒸馏塔(12)分离为馏出油和残渣；
 - (5) 将所述的轻质油分和馏出油进行混合，将混合产物送入一个加氢反应器(13)进行催化加氢；
 - (6) 将加氢产物通过一个分馏塔(15)分离出产品油和其他供氢性循环溶剂。
2. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，步骤(1)包括以下步骤：
 - (a) 将原料煤经过一个煤前处理装置(2)干燥粉碎后，制成一定粒度的煤粉；
 - (b) 将煤粉与一种催化剂原料(3)在一个催化剂制备装置(4)制成超细颗粒的催化剂；
 - (c) 将煤粉与所述催化剂在一个煤浆制备装置(5)中与一种供氢性溶剂(16)混合制成所述煤浆。
3. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述液化反应步骤包括以下步骤：
 - (a) 所述煤浆与氢气(6)混合后经过预热进入第一强制循环悬浮床反应器(7)中进行反应；
 - (b) 将第一强制循环悬浮床反应器(7)的出口物料补充氢气后送入第二强制循环悬浮床反应器(8)中进行反应；其中所述液化反应的条件为：

反应温度：430 - 465℃；

反应压力：15 - 19MPa；

气液比：600 - 1000NL/kg；

煤浆空速：0.7 - 1.0t/m³ · h；

催化剂添加量：Fe/干煤 = 0.5-1.0 wt %。

4. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述步骤(3)中气液分离的过程包括以下步骤：

(a) 将反应物料送入一个高温分离器(9)中进行气液分离，其中高温分离器(9)的控制温度在420℃；

(b) 将高温分离器(9)的气相部分送入一个低温分离器(10)中进行进一步气液分离，其中低温分离器(10)的温度为室温。

5. 根据权利要求2所述的方法，其特征在于，所述的催化剂为直径20 - 30纳米、长100 - 180纳米的 γ -水合氧化铁(γ -FeOOH)，同时含有硫，硫的添加比例为S/Fe=2(摩尔比)。

6. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述加氢的反应条件为：

反应温度：330 - 390℃；

反应压力：10 - 15MPa；

气液比：600 - 1000NL/kg；

空速：0.8 - 2.5 h⁻¹。

7. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述的供氢性循环溶剂是煤炭直接液化油经过加氢得到的产物，其馏程为220 - 450℃。

8. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于所述的减压蒸馏塔(12)的残渣含固体量为50 - 55wt%。

9. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述的常压蒸馏塔塔顶油和减压蒸馏塔减压油混合后的产物的馏程为C5 - 530℃。

10. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述的强制循环悬浮床加氢反应器(13)是带有内构件、底部带有循环泵、可以进行催化剂置换的反应器。

一种煤炭直接液化的方法

技术领域

本发明一种煤炭直接液化的方法。

背景技术

1913年，德国的柏吉乌斯（Bergius）进行了从煤或煤焦油通过高温高压加氢生产液体燃料研究并获得世界上第一个煤直接液化专利，从而为煤的直接液化奠定了基础。1927年，德国 I.G.Farbenindustrie（燃料公司）在 Leuna 建立了世界上第一个煤直接液化厂。二次大战期间，德国一共有 12 套直接液化装置建成投产，生产能力达到 $423 \times 10^4 \text{t/a}$ （吨/年），为发动第二次世界大战的德国提供了 2/3 的航空燃料和 50% 的汽车和装甲车用油。当时德国采用的液化工艺为鼓泡床反应器，固液分离采用加压过滤或离心分离工艺，采用含铁天然矿物催化剂，由于加压过滤和离心分离的循环溶剂含有难反应的沥青，加上液化催化剂活性低，所以液化条件十分苛刻，反应压力为 70MPa，反应条件为 480℃。

二战结束后，德国煤直接液化工厂全部关闭。七十年代初石油危机后，寻找石油替代品引起了各工业发达国家的高度重视，研究开发了许多煤炭直接液化新工艺。

美国于 80 年代初开发了 H-COAL 工艺。H-COAL 工艺采用强制循环悬浮床反应器，反应压力 20MPa，反应温度 455℃，液化催化剂为镍-钼或钴-钼/氧化铝载体的石油系加氢催化剂，采用旋液分离和减压蒸馏分离循环溶剂。该工艺由于采用强制循环悬浮床反应器和石油系加氢催化剂，反应温度控制容易，产品性质稳定。但由于石油系加氢催化剂在煤液化反应体系中失活严重，催化剂更新周期短，液化油生产成本高。

德国在 80 年代末开发了 IGOR⁺ 工艺。IGOR⁺ 工艺采用鼓泡床反应器，减压蒸馏分离循环溶剂，并采用在线固定床加氢反应器对循环溶剂和产品进行不同深度的加氢，液化催化剂采用赤泥。该工艺由于全部采用加氢后的供氢性循环溶剂，煤浆性质稳定，煤浆浓度高，预热容易，而且可以与高温分离器气相进行换热，热利用率高。但由于赤泥催化剂活性低，反应条件苛刻，典型操作条件：反应压力 30MPa，反应温度 470℃；在线固定床加氢反应器存在催化剂结焦失活操作周期短的风险；鼓泡床反应器对高钙煤有矿物质沉积现象。

日本在 90 年代末开发完成了 NEDOL 工艺。NEDOL 工艺采用鼓泡床反应器，减压蒸馏分离循环溶剂，并采用离线的固定床加氢反应器对循环溶剂进行加氢，液化催化剂采用超细粉碎的天然黄铁矿（0.7 μ）。该工艺由于全部采用加氢后的供氢性循环溶剂，煤浆性质稳定，煤浆浓度高，预热容易，而且可以与高温分离器气相进行换热，热利用率高，反应条件缓和，典型的操作条件为反应压力 17MPa，反应温度 450℃。但天然黄铁矿硬度大，超细粉碎困难，成本高；鼓泡床反应器气体滞留系数大，利用率低；鼓泡床反应器液速低，有矿物质沉积；固定床加氢反应器存在操作周期短的风险。

发明内容

本发明的目的是提供一种煤炭直接液化方法，能长期稳定运转，反应器利用率高，防止矿物质沉积，反应条件缓和，最大限度提高液体收率，并同时为液化产品进一步加工提供优质原料。

本发明的包括以下步骤：

- (1) 将原料煤制备成一种煤浆；
- (2) 将所述煤浆经过预处理后送入一个反应系统中进行液化反应；
- (3) 将反应产物在分离器中进行气液分离，其中的液相部分通过一个蒸馏塔进行分离，形成轻质油分和塔底物料；
- (4) 将所述塔底物料送入另一个蒸馏塔分离为馏出油和残渣；

(5) 将所述的轻质油分和馏出油进行混合, 将混合产物送入一个加氢反应器进行催化加氢;

(6) 将加氢产物通过一个分馏塔分离出产品油和其他供氢性循环溶剂。

优选地, 制备煤浆的过程包括以下步骤: (a) 将原料煤经过一个煤前处理装置干燥粉碎后, 制成一定粒度的煤粉; (b) 将煤粉与一种催化剂原料在一个催化剂制备装置制成超细颗粒的催化剂; (c) 将煤粉与所述催化剂在一个煤浆制备装置中与一种供氢性溶剂混合制成所述煤浆。

根据本发明, 所述液化反应的步骤包括以下步骤: (a) 所述煤浆与氢气混合后经过预热进入第一强制循环悬浮床反应器中进行反应; (b) 将第一强制循环悬浮床反应器的出口物料补充氢气后送入第二强制循环悬浮床反应器中进行反应。其中所述液化反应的条件为:

反应温度: 430 - 465°C;

反应压力: 15 - 19MPa;

气液比: 600 - 1000NL/kg;

煤浆空速: 0.7 - 1.0t/m³ · h;

催化剂添加量: Fe/干煤 = 0.5-1.0 wt %。

所述气液分离的过程包括以下步骤: (a) 将反应物料送入一个高温分离器中进行气液分离, 其中高温分离器的控制温度在 420°C; (b) 将高温分离器的气相部分送入一个低温分离器中进行进一步气液分离, 其中低温分离器的温度为室温。

根据本发明的一个优选实施例, 所述的液化催化剂为直径 20 - 30 纳米、长 100 - 180 纳米的 γ - 水合氧化铁 (γ - FeOOH), 同时含有硫, 硫的添加比例为 S/Fe=2 (摩尔比)。

根据本发明, 所述加氢的反应条件为:

反应温度: 330 - 390°C;

反应压力: 10 - 15MPa;

气液比: 600 - 1000NL/kg;

空速： $0.8 - 2.5 \text{ h}^{-1}$ 。

所述的供氢性循环溶剂是煤炭直接液化油经过加氢得到的产物，其馏程为 $220 - 450^\circ\text{C}$ 。

所述的减压蒸馏塔的残渣含固体量为 $50 - 55\text{wt}\%$ 。

所述的常压蒸馏塔塔顶油和减压蒸馏塔减压油混合后的产物的馏程为 $\text{C5} - 530^\circ\text{C}$ 。

另外，所述的强制循环悬浮床加氢反应器是带有内构件、底部带有循环泵、可以进行催化剂置换的反应器。

本发明提供的一种煤炭直接液化方法，采用高活性液化催化剂、供氢性循环溶剂、强制循环悬浮床反应器、减压蒸馏分离沥青和固体，强制循环悬浮床加氢反应器，能长期稳定运转，反应器利用率高，防止矿物质沉积，反应条件缓和，最大限度地提高液体收率，并同时为液化产品进一步加工提供的优质原料。

附图说明

下面参照附图，可以更容易理解本发明的技术方案。附图中：

图 1 是本发明的煤炭直接液化方法的一个流程图。

具体实施方式

图 1 中各个数字分别代表：1、原料煤，2、煤前处理装置，3、催化剂原料，4、催化剂制备装置，5、煤浆制备装置，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、常压蒸馏塔，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、供氢性溶剂。

液化原料煤 1 经过煤前处理装置 2 干燥粉碎后制成一定粒度的煤粉。催化剂原料 3 经过催化剂制备装置 4 制成超细颗粒的催化剂。煤粉和催化剂在煤浆制备装置 5 与供氢性溶剂 16 混合制成煤浆。煤浆与氢气 6 混合后经过预热进入第一强制循环悬浮床反应器 7，第一强

制循环悬浮床反应器 7 出口物料补充氢气后进入第二强制循环悬浮床反应器 8。第二强制循环悬浮床反应器 8 反应物料进入高温分离器 9 进行气液分离，高温分离器 9 控制温度在 420℃。高温分离器 9 气相部分进入低温分离器 10 进一步气液分离，低温分离器 10 温度为室温。低温分离器 10 气相部分与氢气混合循环使用，废气部分被排出系统。高温分离器 9 和低温分离器 10 的液相部分进入常压蒸馏塔 11 分离出轻质馏分，常压蒸馏塔 11 塔底物料进入减压蒸馏塔 12 进行沥青和固体的脱除，减压蒸馏塔 12 塔底物料即为液化残渣，为了保证残渣能在一定温度下顺利排除，一般控制残渣中的固体含量为 50 - 55wt%。常压蒸馏塔 11 和减压蒸馏塔 12 的馏出油与氢气 6 混合全部进入强制循环悬浮床加氢反应器 13 进行以提高溶剂供氢性能为目的的催化加氢。由于液化油稠环芳烃和杂原子含量高，组成复杂，催化剂容易积炭失活，采用强制循环悬浮床反应器后，催化剂可以定期更新，操作周期可以无限延长，而且也避免了固定床反应由于催化剂积炭压差增大的风险。强制循环悬浮床加氢反应器 13 出口物料进入气液分离器 14 进行气液分离，气液分离器 14 气相部分与氢气混合循环使用，废气部分被排出系统。气液分离器 14 液相物料进入产品分馏塔 15，分馏出产品和供氢性溶剂 16。产品全部为汽油、柴油馏分。

其中，所述的煤粉为含水量 0.5-4.0wt%、粒度 $\leq 0.15\text{mm}$ 的褐煤或年轻烟煤。

其中，采用的液化催化剂为超细 γ -水合氧化铁 (γ -FeOOH)，其直径 20 - 30 纳米、长为 100 - 180 纳米，同时添加硫，硫的添加比例为 S/Fe=2 (摩尔比)。由于该催化剂活性高、添加量少，Fe/干煤为 0.5-1.0wt%，煤液化转化率高，残渣中由于催化剂带出的液化油少，增加了蒸馏油产率。

其中，采用的供氢性循环溶剂是煤炭直接液化油经过加氢得到的产物，其馏程为 220 - 450℃。由于循环溶剂采用预加氢，溶剂性质稳定，成浆性好，可以制备成含固体浓度 45 - 55wt% 的高浓度煤浆，而且煤浆流动性好，煤浆粘度小于 400CP (60℃)；由于循环溶剂采用预

加氢，溶剂供氢性能好，加上高活性液化催化剂，液化反应条件温和，反应压力 17-19MPa，反应温度 440-465℃。由于循环溶剂采用预加氢，溶剂具有供氢性能，在煤浆预热和换热过程中，能阻止煤热分解过程中自由基碎片的缩合，防止结焦，延长操作周期，提高热利用率。

其中，采用的强制循环悬浮床反应器由于气体滞留系数低，反应器液相利用率高，而且由于有强制循环泵，液速高，反应器内没有矿物质沉积。在本发明的优选实施例中，采用两个强制循环的悬浮床反应器。由于强制循环悬浮床反应器内为全返混流，轴向温度分布均匀，反应温度控制容易，通过进料温度即可控制反应温度，不需要采用反应器侧线急冷氢控制，产品性质稳定。由于强制循环悬浮床反应器气体滞留系数低，反应器液相利用率高；由于强制循环悬浮床反应器内液速高，反应器内没有矿物质沉积。

在本发明的优选实施例中，采用减压蒸馏的方法进行沥青和固体物的脱除。减压蒸馏是一种成熟和有效的脱除沥青和固体的分离方法，减压蒸馏的馏出物不含沥青，可为循环溶剂的加氢增加供氢性提供合格原料，减压蒸馏的残渣含固体 50-55wt%；由于使用高活性的液化催化剂，添加量少，残渣中含油量少，产品中柴油馏分多。

在本发明的优选实施例中，循环溶剂和产品采用强制循环悬浮床加氢反应器进行加氢。由于强制循环悬浮床加氢反应器采用上流式，催化剂可以定期更新，加氢后的供氢性溶剂供氢性能好，产品性质稳定，操作周期可以无限延长，而且也避免了固定床反应由于催化剂积炭压差增大的风险。

下面是使用本发明的优选实施例对一种年轻烟煤进行直接液化的液化结果。

试验条件为：

反应器温度：第一反应器 455℃，第二反应器 455℃。

反应压力：第一反应器 19.0MPa，第二反应器 19.0MPa。

煤浆浓度：45/55（干煤/溶剂，质量比）。

催化剂添加量：液化催化剂：1.0wt%(铁/干煤)。

硫添加量: S/Fe=2 (摩尔比)。

气液比: 1000Nl/kg 煤浆

循环氢浓度: H₂ 85vol%

表1是一种年轻烟煤在本发明的一种煤直接液化工工艺连续试验装置上的液化结果(表中数据以干燥无灰基煤为基准)。表2为同一种年轻烟煤在某直接液化工工艺连续试验装置上的液化结果(表中数据以干燥无灰基煤为基准)。

表1 一种年轻烟煤在本发明的煤直接液化连续试验装置上的液化结果

	转 化 率	油 收 率	气 产 率	水 产 率	有机残 渣	氢 耗 %
本发明工 艺	91.22	57.17	13.11	12.51	23.99	6.80

表2 一种年轻烟煤在现有技术直接液化工工艺连续试验装置上的液化结果

	转 化 率	油 收 率	气 产 率	水 产 率	有机残 渣	氢 耗 %
现有技术 工艺	89.69	52.84	17.89	7.3	28.10	6.75

对比表1、表2可以得出,本发明设备的转化率、油收率高于现有技术设备,有机残渣减少,液化效果好。

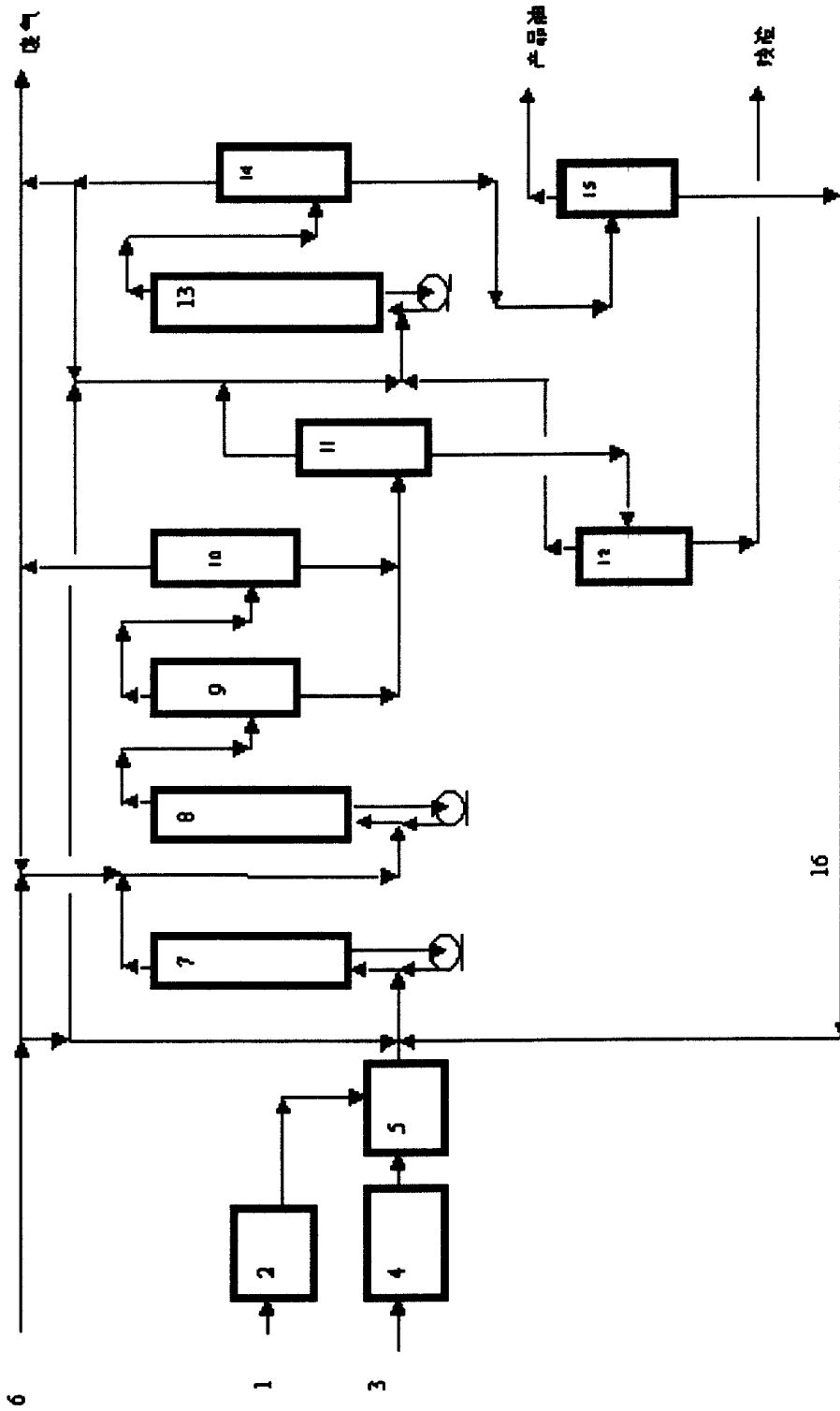


图 1