

中低温煤焦油加氢保护剂积炭实验研究

彭 成

新疆天雨煤化集团 新疆 乌鲁木齐 830009

摘 要：本文围绕中低温煤焦油加氢保护剂积炭问题展开研究。介绍了中低温煤焦油特性及加氢技术原理与意义，阐述了加氢保护剂的关键作用与积炭危害。详细设计了积炭实验，包括实验准备、流程等。对实验结果进行了预测与分析，推测了保护剂碳含量分布、孔结构变化及积炭热解情况，并从多个方向提出了结果分析思路，为优化加氢工艺提供理论依据。

关键词：中低温煤焦油；加氢保护剂；积炭；孔结构；热解行为

引言：中低温煤焦油作为煤炭加工副产物，成分复杂且应用潜力独特。加氢技术可有效处理煤焦油，将其转化为高品质燃料油或化工原料。然而，加氢过程中保护剂易出现积炭问题，影响装置运行周期与反应效率。深入了解积炭的形成机制与危害，优化保护剂性能，对提升加氢反应效率具有重要意义。本文将针对中低温煤焦油加氢保护剂积炭问题展开实验研究。

1 中低温煤焦油加氢技术简介

1.1 煤焦油特性剖析

中低温煤焦油是煤炭在200至500℃热解或气化过程中产生的副产物，其成分复杂且具有独特的应用潜力。芳烃类化合物是煤焦油的核心组分，占比达50%至70%，涵盖单环、双环及多环芳烃（如萘、菲、蒽），这些物质不仅是煤焦油芳香气味的来源，也是加氢处理的关键转化对象。煤焦油中还含有烷烃、烯烃以及少量胶质和沥青质，后者因高分子量和高黏度特性，在加工中易引发结焦问题。杂原子（硫、氮、氧）的存在进一步增加了煤焦油处理的复杂性。这些元素在燃烧或加工中可能生成硫氧化物、氮氧化物等污染物，对环境构成威胁。脱除杂原子是煤焦油清洁化利用的必要环节^[1]。中低温煤焦油适合加氢技术处理的原因在于，加氢反应可有效将芳烃加氢饱和为环烷烃或链烷烃，提升氢碳比与燃烧性能；通过脱除硫、氮、氧等杂原子，降低污染性，使其符合清洁燃料标准。加氢处理还能破坏胶质和沥青质结构，减少结焦倾向，提高加工稳定性和产品质量。

1.2 加氢技术原理与意义

加氢改质工艺通过氢气在特定条件下与煤焦油中的不饱和烃类反应，实现其结构与性质的转变。该工艺涵盖加氢裂化、加氢脱硫、加氢脱氮、加氢脱氧等步骤，每个环节均针对特定组分进行精准转化。加氢裂化通过断裂大分子烃类生成小分子烃类，显著提高轻质油收

率；加氢脱硫、脱氮、脱氧则分别去除硫、氮、氧等杂原子，降低煤焦油的污染性。这些反应协同作用，将煤焦油转化为高品质燃料油或化工原料，实现资源价值最大化。从能源利用角度看，加氢技术对提升煤焦油价值具有重要意义。全球能源需求增长与石油资源枯竭背景下，煤焦油作为煤炭加工副产物，具有储量丰富、价格低廉的优势。通过加氢处理，煤焦油可替代部分石油资源，缓解能源压力，并促进煤炭清洁高效利用。环境效益方面，加氢技术通过脱除有害物质，显著降低煤焦油污染性。传统煤焦油利用方式常伴随高污染排放，而加氢技术使产物更符合环保要求，有助于推动能源结构优化与环境保护。

2 加氢保护剂与积炭问题

2.1 保护剂的关键作用

在加氢反应体系中，保护剂作为反应器内的“第一道防线”，其核心功能在于为主催化剂提供屏障，确保反应体系的稳定运行。加氢反应通常需在高温、高压及氢气环境中进行，原料中含有的金属离子、胶质、沥青质等杂质易沉积于主催化剂表面，导致催化剂中毒失活。保护剂通过优先接触原料，利用其孔道结构与表面活性位点，高效吸附或转化这些杂质。例如，保护剂可选择性吸附铁、钙等金属离子，避免其与主催化剂接触生成难以脱除的金属硫化物或氧化物。对于胶质和沥青质，保护剂通过裂解或转化作用，降低其结焦倾向，减少主催化剂表面的积炭风险。保护剂对延长装置运行周期的作用显著。在加氢反应中，积炭和杂质沉积是催化剂失活的主要原因。保护剂通过持续拦截杂质，减少主催化剂的中毒与积炭，使其活性得以维持较长时间。这不仅降低了装置的停工检修频率，还提高了生产效率与经济效益。此外，保护剂的使用可优化反应器内的物流分布，通过降低压降、改善流场均匀性，进一步提升反应效率。保护剂的性能优化需兼顾孔道

结构与表面化学性质^[2]。合理的孔径分布可提高杂质扩散效率，而表面酸性位点的调控则有助于促进胶质、沥青质的裂解反应。例如，通过引入特定金属氧化物或调整焙烧温度，可增强保护剂对特定杂质的吸附能力，同时降低积炭生成速率。

2.2 积炭现象及其危害

积炭是加氢反应中难以避免的副产物，尤其在处理高芳烃、胶质和沥青质含量原料时更为突出。积炭的形成源于芳烃在高温高压下的缩聚与脱氢反应，最终生成无定形碳沉积于催化剂表面。积炭对保护剂性能的损害具有累积性，首先表现为孔道结构的堵塞。随着积炭量增加，保护剂的比表面积和孔容显著下降，导致其对杂质的吸附与转化能力减弱。积炭还会覆盖保护剂的活性位点，直接破坏其催化功能，使其性能迅速衰退。积炭的物理特性变化同样不可忽视。随着积炭层增厚，保护剂的密度和硬度增加，机械强度下降，易在反应过程中发生破碎或磨损。这不仅缩短了保护剂的使用寿命，还可能引发反应器内物流分布不均，进一步加剧反应效率的降低。积炭对加氢反应的负面影响贯穿于反应器运行的全周期。积炭堵塞孔道导致压降升高，原料停留时间缩短，反应转化率下降，产物中未反应原料和杂质残留增加，品质降低。积炭还会影响反应热的传递，导致反应器内温度分布不均，局部过热可能引发副反应，进一步降低产物选择性。例如，在处理重质原料时，积炭引发的局部高温可能促进芳烃的深度缩聚，生成更多稠环芳烃，加剧积炭问题。积炭的长期累积还可能引发反应器性能的整体退化。当积炭层覆盖主催化剂时，反应器压降显著增加，能耗上升，甚至可能导致装置被迫停工检修。深入理解积炭的形成机制与危害，对于优化保护剂性能、延长催化剂寿命、提升加氢反应效率具有重要意义。

3 积炭实验设计

3.1 实验准备

实验的核心在于精准模拟加氢反应中保护剂的积炭过程，并系统分析积炭的生成机制与影响。需从原料、保护剂、实验装置及分析仪器等多方面进行周全准备。保护剂是实验的关键材料，选用工业级加氢保护剂，其孔道结构、比表面积及表面酸碱性均需符合实际生产要求。保护剂需经预处理，包括高温焙烧以去除表面杂质，确保初始状态的一致性。中低温煤焦油作为原料，需从典型煤化工企业获取，其馏分范围严格控制在200-500℃，以模拟实际生产中的原料特性。煤焦油需经脱水、脱渣处理，避免水分和机械杂质对实验的干扰。实

验装置方面，正庚烷索氏萃取装置是核心设备^[3]。该装置由萃取瓶、冷凝管、虹吸管及加热套组成，可实现保护剂表面烃类物质的连续萃取。萃取溶剂选用正庚烷，因其对煤焦油中轻质组分具有高溶解性，能有效脱除保护剂表面附着的油分，为后续积炭分析提供清洁基底。分析仪器需覆盖积炭的多维度表征需求。热重分析仪（TGA）用于测定积炭的热解行为，通过升温过程中质量损失曲线，解析积炭的组成与热稳定性。扫描电子显微镜（SEM）与比表面积分析仪（BET）联合使用，可直观观察积炭的微观形貌并量化孔结构变化。X射线光电子能谱（XPS）则用于分析积炭表面元素组成及化学键状态，揭示积炭与保护剂表面的相互作用机制。

3.2 实验流程

第一步：加氢反应模拟与保护剂取样

在高压反应釜中，将预处理后的保护剂与中低温煤焦油按比例混合，在设定温度（300-400℃）和氢气压力（5-10MPa）下进行加氢反应。反应结束后，迅速冷却反应体系，分离出保护剂颗粒，避免积炭在降温过程中进一步转化。

第二步：正庚烷索氏萃取脱烃

将取出的保护剂颗粒转移至索氏萃取装置中，加入正庚烷溶剂，启动加热套使溶剂沸腾。通过虹吸作用，溶剂反复冲洗保护剂表面，持续萃取8-12小时，直至萃取液颜色变浅。萃取后的保护剂经干燥处理，获得表面洁净的积炭样品。

第三步：积炭碳含量分布测定

采用元素分析仪对萃取后的保护剂进行碳含量测定。通过多点取样（如颗粒表面、中部、核心），结合扫描电镜能谱分析（EDS），构建积炭碳含量沿颗粒径向的分布图谱，揭示积炭在保护剂孔道内的沉积规律。

第四步：孔结构变化研究

利用BET比表面积分析仪测定保护剂在积炭前后的孔容、孔径及比表面积变化。结合压汞法（MIP）分析，进一步解析积炭对保护剂孔道连通性的影响，明确积炭导致的孔道堵塞或扩张现象。

第五步：积炭热解行为分析

将积炭样品置于热重分析仪中，在氮气或空气氛围下进行程序升温（5-10℃/min），记录质量损失曲线。通过微分热重（DTG）分析，确定积炭的热解温度区间及最大失重速率点，结合XPS分析结果，推断积炭中不同碳物种（如无定形碳、石墨化碳）的相对含量。

第六步：综合关联分析

整合碳含量分布、孔结构变化及热解行为数据，构

建积炭生成与保护剂性能退化的关联模型。例如,通过对比不同反应条件下积炭的微观结构与保护剂活性衰减速率,揭示积炭对保护剂催化性能的抑制机制,为优化加氢工艺提供理论依据。

4 实验结果预测与分析思路

4.1 可能的实验结果推测

(1) 保护剂碳含量分布趋势:沿反应器轴向,保护剂颗粒的碳含量可能呈现梯度分布。靠近反应器入口处,由于原料中杂质浓度较高且反应初期积炭生成速率较快,保护剂表面碳含量可能显著高于反应器中后段。颗粒径向的碳含量分布亦可能存在差异,外表面因直接接触原料和氢气,积炭沉积更为密集,而内部孔道中的碳含量则可能因反应物扩散限制而相对较低。(2) 孔结构变化情况:积炭的生成将不可避免地影响保护剂的孔道结构。外表面积炭的堆积可能导致孔口缩小甚至堵塞,使得总比表面积和孔容下降。而内部孔道中的积炭可能通过占据孔隙空间或改变孔壁形态,导致孔径分布发生偏移^[4]。若积炭以无定形碳为主,则孔道堵塞可能较为严重;若积炭中含有一定比例的石墨化碳,则孔道结构可能因碳层覆盖而表现出部分稳定性。(3) 积炭热解温度范围和特点:积炭的热解行为与其组成密切相关。无定形碳通常在较低温度下(约400-600℃)开始分解,表现为快速失重;而石墨化碳的热解温度则较高(约600-800℃),且失重速率相对缓慢。因此,实验中可能观察到积炭在热重分析曲线上呈现双峰或多峰特征,分别对应不同碳物种的分解阶段。此外,积炭中若含有硫、氮等杂原子,其热解过程可能伴随气体释放,导致热重曲线出现额外的质量损失台阶。

4.2 结果分析方向

(1) 保护剂积炭差异分析:通过对比不同反应条件下保护剂颗粒的碳含量分布,可揭示积炭生成的空间异质性。例如,若发现反应器入口处积炭显著多于出口处,则可能表明入口区杂质浓度高或反应温度过高导致积炭速率加快。颗粒径向的碳含量差异可反映反应物扩散对积炭沉积的影响,为优化保护剂孔道结构提供依据。(2) 孔结构与积炭关系研究:结合BET比表面积分析和压汞法(MIP)数据,可量化积炭对保护剂孔道连通性的影响。若积炭导致孔道堵塞,则BET比表面积和孔容将显著下降,而MIP测试中汞侵入曲线可能出现明显的

平台期,表明孔隙结构被破坏。进一步通过扫描电子显微镜(SEM)观察积炭的微观形貌,可揭示积炭在孔道中的沉积模式(如颗粒状、片层状或网络状),为理解积炭与孔道结构的相互作用提供直观证据。(3) 积炭热解行为与反应条件关联:热重分析结果可与反应温度、压力、氢气分压等操作参数进行关联分析。若发现积炭热解温度随反应温度升高而降低,则可能表明高温促进了积炭中易分解组分的生成。此外,积炭热解过程中释放的气体成分(如H₂S、NH₃等)可通过质谱分析(MS)进行鉴定,从而推断积炭中杂原子的存在形式及含量。通过建立积炭热解行为与反应条件的定量关系,可为优化加氢工艺、减少积炭生成提供理论指导。(4) 综合性能评估与优化策略:基于积炭分布、孔结构变化及热解行为的分析结果,可构建保护剂性能退化的综合评估模型。例如,通过计算积炭导致的比表面积损失率与反应活性衰减之间的相关性,可量化积炭对保护剂性能的影响程度。进一步结合反应动力学模拟,可预测不同操作条件下保护剂的使用寿命,并提出针对性的积炭抑制策略(如优化反应温度、调整氢气分压、开发新型抗积炭保护剂等)。

结束语

本研究对中低温煤焦油加氢保护剂积炭问题进行了全面探讨,从实验设计到结果预测与分析,为深入理解积炭现象提供了丰富数据与理论支持。通过分析积炭分布、孔结构变化及热解行为,揭示了积炭对保护剂性能的影响机制。未来可进一步结合实际生产条件,优化实验方案,探索更有效的积炭抑制策略,推动中低温煤焦油加氢技术的工业化应用与发展。

参考文献

- [1]李恺翔.适合中低温煤焦油加氢反应的催化剂优选及性能评价[J].当代化工,2021,50(11):2584-2587.
- [2]乔祝海,李伟,折喆.中低温煤焦油梯级利用技术研究进展[J].辽宁化工,2022,51(06):825-828+832.
- [3]李猛,吴昊,胡大为,钱继志.中低温煤焦油全馏分加氢提质技术开发与工业应用[J].石油炼制与化工,2022,53(07):6-11.
- [4]闻容基,问王伟,高伟,郭彦新,段小锋.中低温煤焦油悬浮床加氢裂化反应参数研究[J].精细石油化工,2021,38(05):47-49.