

中低温煤焦油加氢技术研究

岳倡兵

新疆天雨煤化集团有限公司 新疆 吐鲁番 838100

摘要: 中低温煤焦油作为煤炭热解的重要副产品,其加氢转化是实现清洁高效利用的关键途径。本文概述了中低温煤焦油的来源、组成特点与性质,重点分析了加氢技术体系:包括金属过滤网、电场净化等高效预处理技术,加氢预处理、精制及裂化的多级催化剂体系,FTH技术与悬浮床-固定床组合工艺等全馏分加氢技术,以及环烷基油生产、高端碳材料制备等产物分质定向转化技术,同时探讨了氢气循环利用、低温加氢等低碳节能技术。研究表明,未来需聚焦新型催化剂与反应器研发、工艺优化及环保升级,推动煤焦油资源的高值化利用。

关键词: 中低温;煤焦油加氢;技术

引言: 我国能源结构以煤为主,中低温煤焦油作为煤热解过程的重要产物,富含可转化的烃类物质,通过加氢技术可生产清洁液体燃料及高附加值化学品,对缓解石油资源短缺具有重要意义。但其成分复杂,含有大量杂原子化合物及重质组分,给加氢过程带来催化剂失活、产物分布不均等挑战。围绕中低温煤焦油的来源、组成及性质,系统阐述高效预处理、多级催化剂体系、全馏分加氢等关键技术,分析产物定向转化与低碳节能技术路径,探讨未来技术发展趋势,为推动相关技术的创新与应用提供参考。

1 中低温煤焦油概述

1.1 中低温煤焦油的来源

中低温煤焦油是煤炭在中低温(一般300~800℃)热解过程中产生的液态副产品,主要源于褐煤、烟煤等低变质程度煤种的干馏、气化或热解工艺。其生成与煤炭种类、热解温度、加热速率及反应氛围密切相关:在低温段(300~600℃),煤中有机质分解以侧链断裂为主,焦油产率较高;中温段(600~800℃)则伴随芳香环缩合反应,焦油组分更复杂。

1.2 中低温煤焦油的组成特点

中低温煤焦油组成复杂,含有上万种化合物,主要以芳香族化合物为主,同时含大量脂肪烃、酚类、杂环化合物(含N、S、O等杂原子)及少量沥青质。与高温煤焦油相比,其轻质组分(沸点<350℃)占比更高(约50%~70%),酚类化合物含量突出(可达10%~30%),这与其热解温度较低、侧链未完全断裂有关。

1.3 中低温煤焦油的性质

中低温煤焦油的物理化学性质与其组成密切相关,表现为:外观多为黑褐色黏稠液体,密度较大(通常0.9~1.1g/cm³),略低于高温煤焦油;黏度随温度升高显

著降低,常温下流动性较差。其馏程范围宽(初馏点约100℃,终馏点可达500℃以上),轻质馏分易挥发,重质馏分富含胶质和少量沥青质^[1]。

2 中低温煤焦油加氢的关键技术

2.1 高效预处理技术

2.1.1 金属过滤网

金属过滤网是中低温煤焦油预处理的基础技术,主要用于去除焦油中的固体颗粒杂质(如煤尘、焦粉等),避免后续加氢反应器内催化剂床层堵塞或磨损。其核心是采用多层金属mesh结构(常用不锈钢材质),通过控制网孔尺寸(通常50~200目)实现分级过滤:粗滤网拦截大颗粒,细滤网捕捉微米级杂质。该技术具有操作简单、成本低、易清洗等特点,可将焦油中固体含量降至0.1%以下。但需定期反冲洗以防止滤网堵塞,且对胶体态或溶解态杂质去除效果有限,常作为预处理的第一道工序与其他技术联用。

2.1.2 电场净化

电场净化利用高压电场(通常10~50kV)对中低温煤焦油进行净化处理,基于电泳与电凝聚原理分离杂质。焦油在电场中流动时,带电胶体颗粒(如沥青质聚集体、含杂原子极性物质)向电极迁移并沉降,同时电场促使微小颗粒凝聚成大絮体,便于分离。该技术可有效去除焦油中的胶质、沥青质及部分金属离子(如Fe、Na),降低后续加氢催化剂的中毒风险,且无需添加化学药剂,避免二次污染。其净化效率受电场强度、停留时间及焦油黏度影响,适用于预处理阶段深度脱除极性杂质,常与过滤技术配合提升净化效果。

2.1.3 延迟焦化

延迟焦化是针对中低温煤焦油中重质组分(如沥青质、长链烃)的预处理技术,通过将焦油加热至

400~500℃并延迟反应,使重质组分发生热裂化与缩合反应,生成轻质馏分、焦炭及少量气体。该技术可显著降低焦油的黏度和残炭值,将重质组分转化为可加氢利用的轻质馏分(转化率可达60%~80%),同时脱除部分硫、氮杂原子。生成的焦炭需通过分离系统排出,避免进入加氢单元。延迟焦化适应性强,可处理高黏度、高杂质含量的焦油,但能耗较高,且轻质馏分中不饱和烃含量增加,需后续加氢精制改善稳定性,常用于重质焦油的预处理工段。

2.2 多级催化剂体系

2.2.1 加氢预处理催化剂

加氢预处理催化剂是中低温煤焦油加氢的首道催化屏障,主要承担脱除原料中大部分硫、氮、氧杂原子及重金属的任务,为后续精制与裂化工序提供洁净原料。其活性组分多为Mo、Ni、Co等过渡金属,以硫化物形态负载于 γ - Al_2O_3 或复合氧化物载体上,具有较强的耐杂质能力。该类催化剂通过加氢脱硫(HDS)、加氢脱氮(HDN)、加氢脱氧(HDO)反应,可将焦油中硫含量降至0.1%以下,氮含量降至0.05%以下,并吸附Fe、Na等金属离子。同时,它能轻度饱和芳香环、裂解部分长链烃,降低原料黏度,减少后续催化剂的积炭与中毒风险,是保障整个加氢系统稳定运行的关键。

2.2.2 加氢精制催化剂

加氢精制催化剂用于深度净化预处理后的煤焦油,并改善产物稳定性,核心功能是进一步脱除残留杂原子、饱和和不饱和烃及芳烃。其活性组分以高分散的Ni-Mo或Co-Mo硫化物为主,载体多选用比表面积更大的改性 Al_2O_3 或 SiO_2 - Al_2O_3 ,以增强对极性分子的吸附与活化能力。该催化剂通过深度HDS、HDN反应将硫、氮含量降至10 $\mu\text{g/g}$ 以下,同时通过加氢饱和反应减少烯烃与多核芳烃,使产物的安定性(如诱导期)显著提升。

2.2.3 加氢裂化催化剂

加氢裂化催化剂负责将煤焦油中的大分子烃类(如长链烷烃、多环芳烃)断裂为小分子目标产物(如汽油、柴油馏分),是提升轻质油收率的关键。其活性中心由金属组分与酸性载体构成:金属组分(如Pt、Pd或Ni-W)提供加氢活性,促进不饱和键饱和;酸性载体(如分子筛、改性 Al_2O_3)提供裂化活性,通过正碳离子机理断裂C-C键。该催化剂具有择形性,可通过调控酸性与孔结构控制产物分布,例如采用ZSM-5分子筛载体可提高汽油馏分收率(可达60%以上)。同时,其抗积炭能力较强,能在高温高压下保持稳定活性,实现重质组分的高效转化与轻质化。

2.3 全馏分加氢技术

FTH(FullFractionHydrogenation)技术即全馏分加氢技术,是将中低温煤焦油不经切割直接进行加氢转化的工艺,可最大化利用原料中的轻质与重质组分。其核心是采用高活性、抗积炭的催化剂体系,在高温高压(350~420℃,10~18MPa)下实现全馏分的同步加氢:轻质组分通过精制反应脱除杂原子,重质组分(如沥青质)则经裂化与加氢饱和转化为轻质油。该技术省去馏分切割环节,简化工艺流程,降低能耗,且能减少重质馏分单独处理的难题。实际应用中,FTH技术的液体收率可达90%以上,产物以柴油、汽油馏分为主,适合规模化生产清洁燃料,是提升煤焦油综合利用效率的重要技术路径。

2.3.1 悬浮床-固定床组合工艺

悬浮床-固定床组合工艺是针对中低温煤焦油全馏分处理的协同技术,结合了悬浮床与固定床的优势。原料先进入悬浮床反应器,在高温(400~450℃)、高压(15~20MPa)下,重质组分(沥青质、胶质)在悬浮态催化剂(如 Fe_3O_4 纳米颗粒)作用下发生热裂化与加氢反应,转化为小分子中间产物;随后中间产物进入固定床反应器,通过精制与裂化催化剂深度脱除杂原子、调整产物分布。该组合工艺可耐受高杂质、高黏度原料,悬浮床阶段有效抑制重质组分缩合结焦,固定床阶段保障产物洁净度,总液体收率可达85%以上,且能灵活调控汽油、柴油比例,适用于处理劣质中低温煤焦油。

2.4 产物分质定向转化技术

2.4.1 环烷基油生产

环烷基油生产是中低温煤焦油分质利用的重要方向,依托其富含环烷烃和少支链芳烃的组成特点,通过定向加氢与分离工艺实现高附加值润滑油基础油的制备。工艺核心是采用选择性加氢催化剂(如Ni-W/分子筛),在温和条件(280~350℃,6~10MPa)下饱和部分芳香环,保留环烷结构并脱除杂原子,再经精密分馏切割250~400℃馏分。产物具有低倾点(-30℃以下)、高黏度指数等特性,可作为变压器油、冷冻机油等特种油品原料。

2.4.2 高端碳材料制备

中低温煤焦油中的重质组分(如沥青质、多环芳烃)是制备高端碳材料的优质前驱体,通过定向转化可生产碳纤维、碳纳米管等产品。工艺过程包括:先经溶剂萃取分离出高芳香度组分(灰分<0.1%),再通过热缩聚形成中间相沥青,最后经纺丝、碳化等工序制备碳纤维,或在催化剂作用下通过化学气相沉积合成碳纳米

管。所得碳纤维拉伸强度可达3GPa以上，碳纳米管纯度超95%，广泛应用于航空航天、新能源领域。

2.5 低碳排放与节能技术

2.5.1 氢气循环利用

氢气循环利用是中低温煤焦油加氢过程中降低能耗与碳排放的核心技术，通过高效分离与回收系统实现未反应氢气的循环使用。工艺中，加氢反应后的混合气体（含70%~80%未反应氢气、少量轻质烃及杂质）经高压分离器初步分离，再通过变压吸附（PSA）或膜分离技术提纯，使氢气纯度提升至99.9%以上，重新返回加氢反应器。该技术可将氢气利用率从单pass的30%~40%提高至90%以上，大幅减少新鲜氢气制备量（降低能耗30%~40%），同时减少放空尾气中的温室气体排放。

2.5.2 低温加氢技术

低温加氢技术通过优化催化剂与反应体系，在较低温度（200~300℃）下实现中低温煤焦油的高效加氢转化，从源头降低能耗与碳排放。其核心是采用高活性催化剂（如负载型贵金属Pt-Pd/Al₂O₃），通过增强对氢分子的活化能力，在温和条件下完成杂原子脱除与不饱和键饱和反应，较传统高温加氢降低能耗20%~25%。同时，低温环境可抑制烃类深度裂解与积炭生成，延长催化剂寿命，减少催化剂更换频率带来的能耗损失。该技术尤其适用于煤焦油轻质馏分的精制，在保证脱硫、脱氮效率的同时，显著降低单位产品的碳排放，符合绿色化工发展需求^[2]。

3 中低温煤焦油加氢技术的发展趋势

3.1 技术创新：新型催化剂与反应器研发

新型催化剂与反应器研发是中低温煤焦油加氢技术突破的核心方向。催化剂领域正聚焦高活性、高稳定性的非贵金属体系，以替代传统硫化物催化剂，提升抗积炭能力与杂原子脱除效率，同时降低对氢气纯度的依赖。反应器方面，模块化微通道反应器与超临界加氢反应器成为研究热点：微通道反应器通过强化传质传热，可大幅缩短反应时间，且便于精准调控反应路径；超临界体系能溶解重质组分，抑制结焦，显著提升沥青质转化率。

3.2 工艺优化：全馏分与梯级利用

工艺优化正朝着全馏分高效转化与梯级高值化利用的方向深化。全馏分加氢工艺通过集成悬浮床预加氢-固定床深度转化技术，实现从轻质油到重质沥青的全组分转化，同时通过智能调控反应参数灵活调整汽油、柴油馏分比例，满足市场差异化需求。梯级利用则强调“宜油则油、宜化则化”：对轻质馏分采用选择性加氢生产高辛烷值汽油或环烷基润滑油；对酚类富集组分通过萃取-加氢精制生产高端化学品；对重质残渣则定向转化为碳纤维前驱体或针状焦。

3.3 环保要求：低碳、低硫、低氮排放

环保驱动下，中低温煤焦油加氢技术正全面迈向低碳、低硫、低氮排放的绿色化路径。低碳方面，通过耦合可再生能源制氢替代传统煤气化制氢，可大幅减少工艺碳排放；同时开发原位氢转移催化剂，利用原料中自身氢源实现加氢反应，降低外部氢气消耗。低硫低氮方面，新型深度脱硫脱氮催化剂可显著降低产品硫、氮含量，满足高端燃油标准；此外，尾气处理系统集成氨法脱硫与选择性催化还原技术，实现硫、氮污染物近零排放^[3]。

结束语

中低温煤焦油加氢技术作为煤炭资源高效清洁利用的关键路径，其发展既关乎能源结构优化，也影响煤化工产业的绿色转型。当前，从预处理到产物转化的技术体系已逐步完善，新型催化剂、组合工艺与低碳技术的融合，为提升转化效率、降低环境影响提供了多重解决方案。未来，需持续推动技术创新与工艺耦合，强化全链条低碳化设计，在满足高端产品需求的同时，实现资源价值最大化与环境风险最小化，为保障能源安全、助力“双碳”目标达成提供坚实的技术支撑。

参考文献

- [1]王全龙,李天文.煤焦油加氢脱硫研究进展[J].山东化工,2022,46(21):70-71+73.
- [2]季东,曾晓亮,李红伟,负宏飞,李贵贤.煤焦油加氢脱硫催化剂的研究进展[J].工业催化,2021,24(12):8-13.
- [3]胡薇月,李珍,崔文岗,李冬,李稳宏.煤焦油加氢脱硫精制研究进展[J].广州化工,2022,44(16):30-33.