

煤制油工艺及煤制油残渣综合利用综述

杜 阳 武建军

国家能源集团宁夏煤业有限责任公司煤制油分公司气化一厂 宁夏 银川 750411

摘 要: 煤炭是我国社会发展的重要能源保障, 和石油化工之间属于相互促进关系, 煤制油领域已经初具规模。但是煤制油生产中会形成中间产物, 能源行业需要充分重视煤制油残渣应用。本文介绍了煤制油工艺, 提出了残渣利用应用要点, 希望能够为相关单位与人员提供参考。

关键词: 煤制油工艺; 残渣; 综合利用

前言: 当前, 市场在清洁能源方面需求持续提升。综合利用煤制油残渣可以促进煤炭资源高效利用, 同时可以实现石油资源自给自足, 充分减少对进口石油资源的依赖性。煤制油技术涵盖直接液化与间接液化等形式, 煤制油可以获得液态碳氢化合物, 同时还会获得液化残留物与烃类气体残留物。一般, 在进料中残渣占比在4%左右, 综合利用此类物质可以充分促进环境保护、成本节约等目标。

1 煤制油工艺

1.1 煤焦油加氢工艺

煤焦油主要是基于煤炭在干馏、气化、热解以及其他加工环节获得液态副产品, 根据热解温度, 可以划分为高温、中温、中低温与低温四种产品。因为煤炭热解环节会出现携带固体颗粒、水分以及其他杂质, 此类杂质会影响催化剂与生产设备, 进入反应器加氢处理前, 需要进行预处理, 可以选择过滤分离法以及沉降分离法等。按照预处理技术, 可以将现阶段工业化技术划分成悬浮床加氢与固定床加氢、固定床与沸腾床结合技术等。悬浮床与沸腾床技术原料适应性良好, 然而其具有操作复杂、成本费用大等缺点, 而固定床工艺成本少, 并且技术成熟, 在小规模加氢设备中具有良好适合性。煤焦油加氢工艺的催化剂通常选择金属活性助剂等, 涵盖沸石分子筛以及无定型载体等催化剂。对于煤焦油加氢工艺的优化来讲, 刘世雄^[1]研究改造了悬浮床工艺加热炉技术, 充分提升加热炉长时间工作稳定性与安全性, 同时回收烟气余热充分提升加热炉的热效率。

1.2 煤直接液化工艺

当前, 只有ST工艺、NEDOL工艺、FFI工艺、HTI工艺、IGOR工艺可以投入大规模液化生产。直接液化工艺非常复杂, 在运行时反应条件不够稳定, 严格操作要求。我国已经构建直接液化实验室与油品改制中心, 通过对我国各煤种开展对比实验分析, 筛选出适合直接液

化工艺的煤炭, 同时研发相应催化剂, 液化效率达到50%以上。

该工艺主要催化剂就是Ni、Mo、Co金属氧化物与铁系催化剂等。开展液化作业前, 应该洗选煤炭, 防止原料煤中存在Ca、Si、Mg以及其他元素对液化作业产生影响, 保证设备使用期限, 提升生产效率。在灰分 < 10%、挥发分 > 35%条件下的煤种, 在直接液化工艺中更具有良好适用性, 尽可能选择不粘煤、褐煤、长焰煤。开展生产活动时, 需要合理选择溶剂与催化剂、高温保持在450℃—500℃范围内, 氢气压力保持在15Mpa—30Mpa范围内。选择超细水合氧化铁用于该工艺催化剂, 负载载体选择部分原料煤, 具有催化活性高与粒径小等特点。该工艺在原料煤硬度方面具有要求, 若是原料缺乏良好可磨性, 则每年开展液化处理时能耗会增加, 使得产品成本增加。在ST工艺中, 悬浮床的反应器的氢气使用量在6%左右, 煤转化率在91%左右。

1.3 间接液化工艺

我国煤间接液化工艺非常全面, 间接液化工艺主要是在开展化学处理之前, 借助物理手段开展煤炭气化处理, 在煤炭变为气体后, 开展脱氧、脱氮、脱硫以及其他氧化处理, 借助催化促使其实现液态油转化。该工艺在所需条件方面较为宽松, 并不严格要求设备设施, 生产环节非常简单, 开展生产作业时并无较高风险, 然而工艺流程非常复杂, 需要借助气化、净化以及水煤气反应等才可以获得成品, 导致生产成本增加, 同时也会影响生产效率。1t原料煤的产出成品在0.3t左右。当前, 该工艺需要选择钴系与铁系作为催化剂。该工艺在煤种方面并未进行严格限制, 在各品种煤炭的气化方法存在差异, 为了保证开展制粉工作时并不会形成大量废渣, 需要保证煤灰分不会超过15%, 同时需要煤炭具有较高成浆性能、良好的可磨性, 确保煤浆固体的质量分数超出60%, 煤灰熔点温度在1300℃以内。开展生产作业时, 应

该借助净化技术减小硫分与灰分,高灰熔性煤应该将助溶剂添加促进液化作业。陕西未来能源公司的百万级煤间接液化工程,选择低温费托合成工艺,Bruce^[2]等人对催化剂生产程序进行了优化,开发出负载型铁基费托催化剂,能够升级煤炭和相关煤炭资源,进而生产异链烷烃煤油。

1.4 煤基甲醇工艺

当前,该工艺在我国较为成熟,同时广泛应用于大规模生产活动中,煤通过合成气实现甲醇转化,甲醇制油工艺属于一种新型工艺,还需要展开深入优化。该工艺的关键环节就是煤制甲醇与甲醇制油。在煤制甲醇中原料选择煤炭,通过气化处理对煤炭进行甲醇合成处理。在甲醇制油作业中,基于特定催化剂、高压高温条件,煤基甲醇借助蒸汽脱水产生二甲醚,基于退化作用持续发生化学反应,产生烃类物质,促使甲醇转变为高辛烷值汽油,涵盖管式反应器、流化床与固定床三种工艺。其中,固定床工艺易操作、工艺成熟以及转化率较高,另外,存在成本高、能耗大以及设备复杂等不足一般选择沸石类材料用于甲醇制油工艺,比如HZSM-5、ZSM-5等。进一步催化,将甲醇转化成烃类物质是现代煤化工,比如MTG(甲醇制汽油)、MTO(甲醇制烯烃)等。在MTO工艺中,选择性与高活性催化剂主要选择SAPO-34分子筛,借助流化床的再生器和反应器批量生产丙烯和乙烯,收率最大值分别为45%、46%。见下表,我国与国外常见甲醇制低碳烯烃技术对比。

对于甲醇制油工艺发展来讲,苏航^[3]优化对二甲苯工艺,同时分析、比较了对二甲苯工艺全生命周期与技术经济,获得最佳工艺。

2 残渣利用

2.1 气化制取氢气

沥青烯与重质油是残渣主要成分,同时氧元素和碳元素含量最高,所以,对残渣开展气化处理,能够将氢气分离出来,展开循环利用,同时,能够充分提升氢气产出率。当前,我国一些企业均安装煤加氢液化生产设备。在我国,崔洪^[4]是利用残渣采用气化工艺,开展氢气制取的前驱,其认为可以采用两种方式开展残渣气化处理,首先,对残渣展开蒸馏处理,分离重质油,之后开展气化处理,进而强化氢气产率,此种技术在重质油含量较大的原料中具有良好适用性。其次,直接气化。程时富等人利用两级萃取工艺,就是直接液化以及煤焦油洗油,实现氢气制取工作,该工艺可以充分强化水煤浆质量分数。同时一些学者研究分析,残渣体系中矿物质具有催化作用,所以与原煤,其具有更高的气化程度。

2.2 热解作用

结合残渣热解动力学的原理,残渣热解之后,活化反应可以在问题提升过程中更加距离,然而与煤热解之后活化能相比较低。对煤残渣展开热解处理后,气体涵盖甲烷、一氧化碳与二氧化碳等,残渣醚键以及其他官能团是二氧化碳主要来源。若是热解温度达到800℃以上,则后续有机化合物基本上可以得到分解,让残渣得到充分熔融反应,提高半孔结构光滑细腻性。

当前,残渣热解作用主要集中在煤和残渣供热之后出现的反应。相比于煤炭,残渣软化点高、膨胀性强,若是单独热解具有较大难度,然而将煤和残渣放在同一反应体系中,可以减少煤炭分化程度,同时可以有效控制熔融反应。一些学者研究分析,进行热解处理时,残渣能够提供氢元素,然而对于焦油产出并无积极影响,主要原因就是煤和残渣在相互作用过程中,对煤有机质挥发产生影响,使得有机质停留时间延长。

2.3 改性沥青

对于改性沥青,主要涵盖天然沥青和高分子聚合物两种类型,一般在优化路面性能方面具有广泛应用。综合利用残渣时,使用改性沥青过程中,和残渣性质具有紧密关联。神华集团与山西煤化相关技术人员对残渣用于沥青改性剂制造的可行性进行了分析,其研究分析发现天然沥青与残渣之间化学构成较为相似,同时将残渣掺加到沥青中,能够和前沥青烯进行反应,促使残渣和石油沥青之间产生稳定结构,以充分提升沥青稳定性,然而应该对沥青粘稠度和稳定性加以注意,避免路面开裂。在沥青改性中,煤制油残渣属于关键原料,在应用实践过程中,需要对路面相关性能指标进行综合利用,尽可能促进石油焦体和煤基油进行有机融合。

2.4 加氢液化

煤内部具有复杂的组成成分,对煤炭开展液化处理时,会产生其他物质,之后产生一些液化残渣,在进料体系中占比可以达到30%以上。神华集团鄂尔多斯百万吨煤直接液化示范项目是全球第一座煤直接液化厂。神华集团为了充分强化煤制油效益,为该项目投入大量技术和资金开展残渣开发利用工作。并且企业后续提出课题研究,主要目的就是开发煤直接液化残渣萃取工艺,开展固液分离作业时,进行溶剂回收作业。同时企业对直接液化残渣生产分离沥青工艺进行探讨,对沥青性能优化进行深入探讨,这些研究工作为直接液化残渣应用提供良好理论保障。

国外学者对煤加氢液化展开定量研究。李军^[5]等人对直接液化残渣加氢活性展开深入分析,最终结果显

示,残渣中前沥青烯、沥青烯反应活性最大。另外,残渣加氢可以借鉴以下方式:首先,基于加氢液化系统,借助溶剂油、铁系催化剂等开展加氢处理。其次,对沥青烯、重质油以及其他混合体系展开固定床加氢处理。Motoyuki的人,将研究对象选为废轮胎,研究分析废轮胎含有芳香类物质,可以用于供氢溶剂,充分提升残渣裂解速度。

2.5 生产高性能炭

稠环芳烃在煤制油残渣中具有较高比重,可以用于高性能材料生产原料,然而需要以深入加工各种组分为基础。国外一些学者开展大量尝试与研究,基础原料选择煤制油残渣,同时将氧化硅、氧化铝、氧化镁以及其他无机矿物质添加到残渣体系中,此类无机矿物质可以促进扩孔与造孔生产,能够生产加工内阻小、电容值的高电极材料。我国一些学者对煤制油残渣生产高性能可行性也展开深入研究。其中,郭艳玲^[6]萃取分离残渣沥青组分,同时生产中间相沥青,但是若是对相关热聚合反应的条件进行优化,则中间相产物就会发生一定变化,然而中间相都是优质碳纤维。周颖^[7]等人采用直流电弧对煤制油残渣展开刺激处理,同时残渣中铁系催化剂以及其他催化剂也将自身催化作用全面发挥出来,碳纳米管具有稳定的结构,内外径差距在40nm以内。在未来应用中高性能碳具有良好应用条件,选择煤制油残渣开展高性能碳生产制备工作,能够充分强化残渣的价值。但是因为技术不足,当前,残渣预处理应该投入足够费用和能源,所以,应用残渣生产高性能碳无法实现大规模工业化生产活动。

结语:现阶段,煤制油残渣的利用技术在我国已经产生典型案例,比如神华集团建立的30万t/a液化残渣工

程。因为煤直接液化的残渣和沥青成分之间并无较大差异,含有大量重质油与沥青烯,在沥青产物研究方面具有较多应用。同时残渣能够用于高性能碳生产工作中,在高值化方面发展前景广阔,可以提升煤制油经济价值。然而高值化方面煤制油残渣应用较少,无法大规模处理残渣。气化、燃烧以及热解等能够充分提升残渣处理效率,以残渣优化角度分析,先进性焦化后进行气化的方案具有较高经济价值。残渣先进行焦化处理,之后进行气化处理,可以用于气化制氢对煤直接液化的氢气原料进行替代,同时也能够用于燃料气生产,具有较高实用性与经济性。

参考文献:

- [1]刘世雄.悬浮床煤焦油加氢装置加热炉的技术改造与应用[J].化学工程与装备,2019(12):2-2.
- [2]Folkedahl B C, Snyder A C, Strege J R, et al. Process development and demonstration of coal and biomass indirect liquefaction to synthetic iso-paraffinic kerosene[J]. Fuel Processing Technology, 2011, 92(10):1939-1945.
- [3]苏航.煤基甲醇制对二甲苯工艺过程的多目标优化和评价研究[D].锦州:渤海大学,2020.
- [4]崔洪,杨建丽,刘振宇,等.煤直接液化残渣的性质与气化制氢[J].煤炭转化,2001,24(01):5-5.
- [5]李军.煤直接液化残渣的特性和转化研究[D].山西:中国科学院山西煤炭化学研究所,2009.
- [6]郭艳玲.煤油共液化残渣制备中间相沥青的研究[D].太原:太原理工大学,2016.
- [7]周颖,张艳,李振涛,等.以煤炭直接液化残渣为原料制备碳纳米管[J].煤炭转化,2014,30(03):41-44.