

煤制油工艺及煤制油残渣综合利用综述

王丽英 刘 超

国家能源宁夏煤业煤制油分公司合成油厂 宁夏 银川 750000

摘 要: 随着全球能源需求持续增长与能源结构转型加速, 煤炭清洁高效利用已成为保障能源安全、推动低碳发展的关键路径。本文综述了煤制油工艺及其残渣的综合利用。首先介绍了煤直接液化、煤间接液化、煤油共炼等主要煤制油工艺技术, 并探讨了煤制油新技术进展。随后, 分析了煤制油残渣的特性, 包括分类、组成结构及物化性质。针对煤直接液化残渣, 详细阐述了其燃烧、热解、制备沥青产物等多种利用技术研究进展。最后, 展望了煤制油技术的发展趋势, 包括煤炭结构转换过程研究、催化剂研发与改进以及高通量反应器与产品分离技术的发展。

关键词: 煤制油工艺; 煤制油残渣; 综合利用综述

引言: 煤炭作为我国主要能源之一, 其高效清洁利用对于保障国家能源安全、促进环境保护具有重要意义。煤制油技术作为一种将煤炭转化为清洁液体燃料的有效途径, 近年来受到广泛关注。然而, 煤制油过程中产生的残渣处理与利用问题, 成为制约该技术进一步发展的关键因素。本文旨在全面综述煤制油工艺及其残渣的综合利用现状, 分析不同工艺残渣的特性, 探讨残渣的多种利用途径, 并展望煤制油技术的发展趋势, 以期为煤制油产业的可持续发展提供科学依据和技术指导。

1 煤制油工艺技术

1.1 煤直接液化工艺

煤直接液化是在高温高压下, 借助催化剂与供氢溶剂使煤加氢裂解转化为液体燃料的技术。典型工艺如德国IGOR、美国HTI两段催化及日本NEDOL工艺, 均采用400-470℃高温、15-30MPa高压条件, 通过铁基/镍钼催化剂协同供氢溶剂实现煤分子裂解。国家能源集团神华煤直接液化示范工程(位于鄂尔多斯)采用自主开发的“神华工艺”, 通过强制循环悬浮床反应器、减压蒸馏分离及超细水合氧化铁催化剂, 实现煤转化率90%、油品收率52.3%, 柴油馏分产率超60%。该工艺对煤种适应性较窄, 但产品附加值高, 可生产航空煤油、超低温润滑油等特种油品, 硫、氮含量较传统燃料降低60%以上, 环保性能突出^[1]。

1.2 煤间接液化工艺

煤间接液化通过气化-费托合成两步法将煤转化为液体燃料。首先将煤与氧气、水蒸气反应生成合成气($\text{CO}+\text{H}_2$), 经净化后进入费托反应器, 在铁基或钴基催化剂作用下合成烃类。南非SASOL公司开发的浆态床反应器技术, 通过内置过滤器实现催化剂与蜡产物分离, 可连续运行两年无需停机更换, 单套装置产能达

2500桶/天。我国兖矿榆林项目采用第三代费托合成催化剂, 实现柴油选择性85%、吨油煤耗1.8吨, 产品经加氢精制后十六烷值达55, 满足国VI标准。该工艺煤种适应性强, 但依赖大规模气化装置, 投资成本较高。

1.3 煤油共炼工艺

煤油共炼将煤与石油重油、渣油等重质油料混合加氢, 实现资源协同转化。美国HRI工艺采用沸腾床催化反应器, 以 $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 或 $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂, 在435-445℃、15-20MPa条件下, 使煤与渣油同步裂解加氢。试验数据显示, 该工艺煤转化率达90-95%, 渣油转化率82-92%, 馏分油产率65-80%, 且可脱除98%以上重金属。我国延长石油靖边项目通过煤与催化裂化油浆共炼, 使柴油十六烷值从38提升至45, 轻油收率提高12个百分点。

1.4 煤制油新技术进展

当前煤制油技术呈现三大突破方向: 其一, 催化剂体系升级, 如中国开发的纳米级Fe-Mn复合催化剂, 使费托合成单程转化率从65%提升至82%; 其二, 反应器结构创新, 中科院大连化物所研发的微通道反应器, 将传质效率提高5倍, 能耗降低30%; 其三, 多能互补耦合, 新疆哈密项目通过煤制油与绿氢、风光电联产, 实现碳捕集率90%, 单位产品碳排放较传统工艺下降45%。此外, 生物质共气化技术取得突破, 清华大学团队开发的煤-生物质共气化工艺, 使合成气中 H_2/CO 比从1.8优化至2.2, 显著提升费托合成效率。

2 煤制油残渣的特性

2.1 不同煤制油工艺残渣的分类

煤制油工艺残渣主要分为煤直接液化残渣、煤间接液化残渣和煤油共炼残渣。煤直接液化残渣产生于液化的分馏单元, 主要由未转化的煤、矿物质、催化剂、沥青烯及少量中油和重油组成, 约占液化原料煤质量的

20%~30%。煤间接液化残渣则主要来源于费托合成后的废催化剂及未反应完全的原料,其成分与催化剂类型及反应条件密切相关。煤油共炼残渣则结合了煤与重质油共处理的特点,残渣中既包含未转化的煤颗粒,也含有重质油裂解后的焦炭及矿物质,其分类需综合考虑煤种、油品性质及共炼工艺条件。

2.2 残渣的组成结构分析

煤直接液化残渣的组成复杂,主要包括残油(约30%~37%)、沥青烯(约17%~22%)、前沥青烯及四氢呋喃不溶物(约43%~46%)。其中,残油以2~3环芳香烃为主,沥青烯和前沥青烯则具有缩合芳香结构,支链较少且分子量较大。煤间接液化残渣的组成则取决于催化剂类型,如铁基催化剂残渣中可能含有未反应的 Fe_2O_3 、 FeS 等,而钴基催化剂残渣则可能包含 Co_2C 、 Co_3O_4 等。煤油共炼残渣的组成则更为复杂,既包含煤的有机质转化产物,也含有重质油裂解后的焦炭及矿物质,其结构分析需结合多种表征手段。

2.3 残渣的物化性质总结

煤直接液化残渣具有高碳、高灰、高硫的特性,其黏度随温度升高而显著降低,表现出剪切变稀的非牛顿流体行为。残渣的软化点通常在160~180℃之间,固含量控制在50%左右以确保流动性。煤间接液化残渣的物化性质则因催化剂类型而异,如铁基催化剂残渣可能具有磁性,而钴基催化剂残渣则可能表现出较高的热稳定性。煤油共炼残渣的物化性质则介于煤直接液化与重质油裂解残渣之间,其黏度、密度及热值等参数需根据具体工艺条件进行评估^[2]。

3 煤直接液化残渣利用技术研究进展

3.1 燃烧利用

煤直接液化残渣具有高热值(23-31MJ/kg),可作为锅炉燃料使用,但需配套烟气脱硫装置以控制 SO_2 排放。研究表明,残渣燃烧时挥发分优先析出导致初期燃烧速率快,而固定碳燃烧因灰分积累受阻,整体燃烧效率较原煤低10%-15%。国家能源集团鄂尔多斯项目采用循环流化床锅炉技术,将残渣与低灰分煤按1:4比例掺烧,实现热效率88%、硫捕集率95%的清洁燃烧。此外,残渣燃烧灰渣富含铁、铝氧化物,经磁选后可制备铁系催化剂或建筑骨料。燃烧利用的核心挑战在于硫排放控制与灰渣高值化,需通过催化剂残留物催化作用优化燃烧反应性,同时开发灰渣分级利用技术以提升经济性。

3.2 热解利用

热解是残渣高效转化的核心途径。固定床热解实验显示,700℃下残渣焦油产率达15.5%,较原煤提升

40%,主要得益于其高沥青烯含量(30%-40%)。国家能源集团开发的粉-粒流化床热解工艺,通过分级冷凝实现焦油分级利用:轻质焦油(沸点<350℃)作为柴油调组分,重质焦油(350-500℃)经加氢裂化生产石脑油。该技术已在35万吨/年工业装置中应用,残渣热解综合利用率超92%,较传统干馏工艺能耗降低35%。此外,褐煤与残渣共热解技术实现协同增效,中科院过程工程研究所实验表明,残渣与LDPE按1:1混合,在氢气气氛下650℃热解,油产率从单独处理的38%提升至52%,且重金属捕集率超90%,有效解决废塑料热解积碳问题。

3.3 制备沥青产物

国家能源集团首创的“超临界萃取-梯度分离”工艺,以甲苯为溶剂在400℃、10MPa条件下实现沥青收率95%、灰分降至0.1%以下,产品满足《煤液化沥青》(GB/T 38772-2020)标准。该沥青具有高软化点(120-150℃)、高针入度(40-60)特性,可替代TLA改性剂用于高速公路路面铺设。内蒙古准格尔旗示范工程显示,掺混7%煤液化沥青的SBS改性沥青,60℃动稳定度达8000次/mm,较传统沥青提升60%,且低温抗裂性能(-20℃弯曲应变)提高45%。

3.4 其他利用途径

残渣在材料领域展现多元价值。大连理工大学利用直流电弧放电法,以未处理残渣直接合成多壁碳纳米管,管径80-120nm、长度达微米级,石墨化程度高,可用于锂离子电池负极材料(容量达420mAh/g)。在催化领域,残渣中Fe-S化合物经酸洗活化后,可制备费托合成催化剂,在250℃、2MPa条件下,CO转化率达88%、 C_5^+ 选择性75%,性能与商业铁基催化剂相当。此外,残渣与废塑料共热解技术实现协同增效,中科院过程工程研究所实验表明,残渣与LDPE按1:1混合,在氢气气氛下650℃热解,油产率从单独处理的38%提升至52%,且重金属捕集率超90%,有效解决废塑料热解积碳问题。这些技术突破为残渣资源化提供了新方向,推动煤液化行业向高端化、多元化发展。

4 煤制油技术发展趋势

4.1 煤炭结构转换过程研究

煤炭结构转换是煤制油技术的核心环节,其研究聚焦于煤大分子解构与重组的微观机制。当前,通过量子化学计算与实验验证结合,已揭示煤中C-C键、C-O键的断裂规律,为定向转化提供理论支撑。例如,低阶煤在梯级热解过程中,通过控制温度梯度实现兰炭、煤焦油和荒煤气的定向生成,其中煤焦油加氢后柴油收率超92%,荒煤气提取的LNG和氢气成为清洁能源原料。针

对高阶煤, 高温高压加氢裂化技术将煤炭转化为航空煤油、超低温润滑油等特种油品, 产品硫、氮含量较传统燃料降低60%以上。此外, 生物质耦合技术通过地沟油与煤共炼, 生物航煤成分占比达40%, 碳强度降低82%, 满足国际航空运输协会2027年可持续燃料标准。

4.2 催化剂的研发与改进

催化剂的研发与改进是煤制油技术实现高效、低碳转化的关键。当前, 研究重点聚焦于提升催化剂的活性、选择性与稳定性, 同时降低贵金属依赖和制备成本。在铁基催化剂领域, 国家能源集团低碳院通过精准调控碳化铁晶相结构, 开发出高抗磨CNFT-1催化剂, 使反应器滤出蜡中的铁含量降低90%, 过滤系统寿命从1年延长至3年, 单套装置产能突破58万吨/年, 显著提升了工业运行的经济性。钴基催化剂方面, 延长石油研发的DLFT-1催化剂填补了国内浆态床费托合成工业技术空白, 其活性组分分散度达85%, 在12万吨/年示范装置中实现柴油选择性72%、石脑油选择性18%, 产品满足国六标准, 且催化剂再生周期延长至180天。此外, 多功能催化剂设计成为新趋势, 清华大学团队开发的Fe-Mn-K/SAPO-34双功能催化剂, 可同步催化煤制油与CO₂加氢制烯烃反应, 碳利用率提升至95%, 吨油煤耗下降15%。

4.3 高通量反应器及产品分离技术

高通量反应器与高效分离技术的协同创新, 是提升煤制油过程能效与产品纯度的核心驱动力。在反应器设计方面, 国家能源集团开发的50万吨/年高处理量浆态床反应器, 通过优化气液分布器结构与流场模拟, 使催化剂与液态蜡的分离效率提升40%, 反应器内温度均匀性达 $\pm 2^{\circ}\text{C}$, 装置运行稳定性提高3倍, 单套产能较传统设备提升

25%。康宁Nebula CM微通道反应器凭借微米级通道强化传质传热, 在煤焦油加氢制柴油中实现单程转化率98%, 较釜式反应器提高22个百分点, 且反应时间从2小时缩短至15分钟, 能耗降低35%。产品分离环节, 膜分离与精馏集成技术成为主流。中科院大连化物所开发的聚酰亚胺复合膜, 可实现费托合成水中5%-8%有机物的高效截留, 配合隔壁塔精馏工艺, 使COD去除率达99.5%, 水回收率98%, 碱消耗量降低50%, 年减少废盐排放1.2万吨^[3]。

结束语

煤制油工艺作为煤炭清洁高效利用的核心路径, 通过技术迭代与装备升级, 已实现从实验室研究到百万吨级工业示范的跨越, 在保障国家能源安全、推动低碳转型中发挥关键作用。然而, 煤制油残渣的高值化利用仍是行业痛点, 其含有的沥青烯、矿物质及重金属需通过超临界萃取、热解-气化耦合等创新技术实现资源化。未来, 随着高通量反应器、智能控制与碳捕集技术的深度融合, 煤制油工艺将向绿色化、智能化方向演进, 残渣综合利用率有望突破95%, 形成“煤炭-油品-新材料”全产业链闭环, 为全球能源转型提供中国方案。

参考文献

- [1]徐会超,袁本旺,冯俊红.煤化工气化炉渣综合利用的现状与发展趋势[J].化工管理,2021,0(18):35-36.
- [2]商晓甫,马建立,张剑,许丹宇,张良运,周金倩,段晓雨,张晓敏.煤气化炉渣研究现状及利用技术展望[J].环境工程技术学报,2022,7(6):712-717.
- [3]徐宏宾.煤制油液化化工工艺的探讨[J].赤峰学院学报:自然科学版,2022,30(4):2.