

煤直接液化残渣萃取技术现状及发展趋势

苗 强

(北京低碳清洁能源研究所,北京 102209)

摘要:为实现煤液化残渣的高效利用,分析了煤直接液化残渣特性,论述了煤直接液化残渣经萃取提取高附加值有机物,如沥青和重油的研究现状,阐述了煤直接液化残渣萃取溶剂的种类、萃取工艺条件的选择以及萃取物的性能和用途等,提出了煤直接液化残渣萃取技术的发展趋势。采用合适的萃取剂和萃取条件可从液化残渣中萃取出制备沥青的原料和可作为液化循环溶剂使用的油分,萃取剂可包括各种已知的常规萃取溶剂及其混合物、离子液复合萃取剂和各种煤液化或石化馏分油,萃取出的沥青类物质可制备高级碳材料,特别是碳纤维材料,萃取出的油分可用作煤液化循环溶剂或燃料。提出未来应开发针对煤直接液化残渣的高效、低廉的新型有机溶剂萃取剂,研究多步或多级萃取工艺,实现萃取工艺的进一步优化和简化,形成萃取工艺和其他工艺,如加氢裂化工艺和加氢精制工艺结合的复合工艺。

关键词:煤直接液化;残渣;萃取;沥青;溶剂

中图分类号:TQ53;TD849

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2015)01-0056-05

Status and development progress of direct coal liquefaction residue extraction technologies

MIAO Qiang

(National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing 102209, China)

Abstract: In order to utilize coal liquefaction residue efficiently, the properties of direct coal liquefaction residue (DCLR) was analyzed and the research of direct coal liquefaction residue extraction technologies were introduced. The main products were asphalt and heavy oil. The types of extraction organic solvent, selection of extracting process, characteristics and applications of extracted matter from DCLR were investigated. Meanwhile, the development trend of DCLR utilization process was finally proposed. The results showed that, with the right extraction solvent under proper condition, the oil, which was the raw material of asphalt and could be used as cycle solvent, was extracted. The extraction solvent included various traditional extraction organic solvent and mixture of them, ionic liquid composite extraction solvent and various oil fractions from coal liquefaction and petrochemical. The extracted asphalt could be applied to prepare advanced carbon material, especially high quality carbon fiber material. The extracted oil could be applied as fuel or recycling solvent for direct coal liquefaction. It pointed out that the research of high efficient and low price new organic extraction solvent, multi-step or multi-grade extraction process, composite process including extraction process and hydrocracking process or hydrofining process were the focus of DCLR utilization.

Key words: direct coal liquefaction; residue; extraction; asphalt; solvent

0 引 言

煤炭是我国最重要的能源资源,其清洁高效利用是我国能源安全保障的重要战略,是保障我国能

源供给、改善“富煤、贫油、少气”能源结构和降低环境污染的重要途径。其中煤炭直接液化技术是实现煤炭清洁高效利用的有效途径之一,但煤炭直接液化在获得液体燃料的同时,也会产生占原煤质量分

收稿日期:2014-10-23;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2015.01.013

基金项目:国家高技术研究发展计划(863计划)资助项目(2011AA05A203)

作者简介:苗强(1965—),男,山西岢岚人,副研究员,硕士,从事煤化工方面的知识产权挖掘和研究工作。E-mail:miaoqiang@nicenergy.com

引用格式:苗强.煤直接液化残渣萃取技术现状及发展趋势[J].洁净煤技术,2015,21(1):56-60.

MIAO Qiang. Status and development progress of direct coal liquefaction residue extraction technologies[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(1): 56-60.

数20%~30%的煤直接液化残渣^[1]。煤直接液化残渣中含有丰富的煤基沥青前体和少量未分离的重质油,其中沥青前体芳碳率高,基本组成单元是多环、稠环芳烃及其衍生物^[2],易发生聚合和交联,是制备功能碳材料的优质前驱体,但沥青结构复杂,其芳环团簇结构除了包括C、H原子外,还含有S、N和O等杂原子,需要经氧化或热缩合等复杂过程对沥青原料进一步改质,以降低杂原子含量和调控芳香环团簇结构,以满足高性能碳材料的制备要求。因此,对煤直接液化残渣进行高附加值有效利用必须解决2个问题:一是研发煤直接液化残渣的高效萃取技术,保证得到收率和纯度较高的萃取物;二是萃取物的改质、改性技术,保证改质和改性后的萃取物适合制备高性能碳材料,特别是碳纤维材料,而其中煤直接液化残渣的萃取技术尤为重要。为此,国内外学者通过变换萃取剂和萃取条件,对萃取物的特性进行了细致研究。赖世耀等^[3]进行了煤直接液化残渣离子液萃取剂的研究,确定了离子液萃取剂的最佳组成和适宜的萃取条件。谷小会等^[4-5]对神华煤直接液化残渣中重质油组分和沥青烯组分的分子结构进行研究,摸清了煤直接液化残渣中重质油和沥青烯的分子结构特性。Katsumi等^[6]确定在含氧气氛和加热条件下(温度低于残渣软化点),用甲苯和喹啉先后作为萃取剂可从煤液化残渣中分离出沥青烯物质。笔者在分析煤直接液化残渣特性的基础上,论述了煤直接液化残渣的萃取技术现状,提出了煤直接液化残渣萃取技术的发展趋势和技术突破,对煤直接液化残渣萃取技术的进一步发展具有借鉴作用。

1 煤直接液化残渣特性

煤直接液化残渣是一种高碳、高灰和高硫的物质,煤中未转化的有机质、无机矿物质以及外加催化剂构成了煤直接液化残渣的主体,占液化原煤总量的20%~30%^[1]。有效利用这些液化残渣对提高煤直接液化工艺的资源利用率意义重大。多年来,国内外学者不断探索煤直接液化残渣的利用方法。目前,煤直接液化残渣的利用方法主要有液化残渣气化制合成气,液化残渣干馏制重质油、可蒸馏油以及焦炭,液化残渣做道路沥青改性剂、固体燃料,制纳米碳管、中间相沥青和碳纤维材料等。

煤直接液化残渣中的有机可溶物占残渣质量的50.58%^[2],其为沥青状固体,温度升至190℃左右

软化点以上即可流动,灰分20%左右,发热量25 MJ/kg以上,是优质的载能物质。残渣中有机可溶物具有一些特殊组分,利用这些特殊组分开发或分离出高附加值产物是煤直接液化残渣研究和利用的重要方向之一^[3]。

典型神华煤直接液化残渣主要由重质油、沥青烯、前沥青烯和有机不溶物组成,其质量分数分别为24.80%、23.16%、2.62%和49.42%^[3]。可见神华煤直接液化残渣中可溶性组分(重质油、沥青烯和前沥青烯)占残渣总量的50.58%^[2-3];而沥青烯和前沥青烯组分占残渣总量的25.78%^[3]。

煤直接液化残渣中沥青质物质和重油的分子结构中含有大量芳香环、酚羟基和烷基侧链^[4-5]。根据相似相溶原理,饱和烃、苯类和酚类物质应对煤直接液化残渣具有较好的溶解性,其作为有机溶剂萃取剂可以从煤直接液化残渣中萃取出有机物质,得到高附加值的副产物。

2 煤直接液化残渣萃取技术现状

2.1 煤直接液化残渣萃取剂的种类

煤直接液化残渣萃取剂必须与残渣含有的有机物具有很好的相溶性。最早的煤直接液化残渣萃取剂是喹啉或类似物质^[6]。罗米尼等^[7]研发了一种用于溶解中间相沥青的溶剂成分和溶剂体系,这种溶剂可作为萃取剂从煤直接液化残渣中提取出中间相沥青成分。该溶剂成分包括芳烃混合物,其常压沸点为285~460℃,优选至少80%碳原子是芳香碳原子,这样的芳烃化合物包括含2~5个芳香环的芳烃化合物和含2~5个芳香环的取代、氢化或取代氢化的芳烃化合物。

张锁江等^[8]将咪唑类离子液体和醇类或醇胺类以及醇类衍生物或醇胺类衍生物按一定比例复合,开发了一种基于离子液体复合溶剂的油品氧化-萃取液,也可以作为煤直接液化残渣的萃取剂。

李克健等^[9]以N,N-二甲基乙酰胺、糠醛、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃、N-甲基-2-吡咯烷酮、二硫化碳、奎琳和吡啶为萃取剂,用煤液化残渣制备中间相沥青。

朱伟平等^[10]以四氢喹啉为萃取剂,利用煤直接液化残渣制备沥青基碳纤维。吴秀章等^[11]则以煤直接液化的轻油馏分为萃取剂,从煤直接液化残渣中提取了重质液化油和中间相沥青类物质。

吴秀章等^[12-13]研发了煤直接液化残渣的萃取

方法以及萃取物的应用,采用2段萃取法分别萃取重质液化油和沥青类物质,所对应的第一萃取溶剂和第二萃取溶剂分别是220~260℃液化油馏分和初馏点IBP~110℃液化油馏分。

赖世耀等^[3]研发了用于从煤直接液化残渣中分离沥青烯、前沥青烯和/或重油的离子液复合萃取剂。煤直接液化残渣与离子液复合萃取剂中的离子液的质量比为0.3~0.5。

钟金龙等^[14]研究了一种石油类的煤直接液化残渣萃取溶剂。该萃取剂为循环溶剂、神华轻油、胜利中油、神华侧一二线油、神华侧三线油、黑山轻油、甲苯、四氢萘、奎琳、邻甲苯酚、N-甲基吡咯烷酮。其中效果最好的是胜利中油,胜利中油的残渣萃取率高达50%。

宫晓颐等^[15]研发了一种从煤直接液化残渣中分离芳烃树脂的多组分芳烃熔混剂。该芳香烃化合

物在0.1 MPa下的沸点为200~500℃,用核磁共振碳谱(C13-NMR)测定,该芳香烃化合物中至少80%的碳原子是芳香化的。用该多组分芳烃熔混剂获得的芳烃树脂可作为碳纤维前体,经聚合、纺丝和碳化制造碳纤维。

张胜振等^[16]使用多级萃取的方法萃取中间相沥青,所得精制沥青经热聚和闪蒸形成中间相沥青,再经纺丝和碳化等步骤可获得质量良好的碳纤维。

盛英等^[17]以煤直接液化残渣为原料,使用有机溶剂作为萃取剂,从煤直接液化残渣中萃取沥青,沥青在惰性气氛中350~420℃下热处理,最后得到电极沥青。

2.2 煤直接液化残渣萃取工艺条件选择

煤直接液化残渣萃取工艺条件直接取决于所用萃取剂或有机溶剂的种类以及所萃取物质的结构特性。典型萃取剂及萃取工艺条件见表1。

表1 典型萃取剂及萃取工艺条件

萃取剂	萃取温度/℃	萃取压力/MPa	萃取时间/h	残渣与萃取剂质量比
咪唑类离子液复合萃取剂	室温~150	常压	0.08~0.20	(0.5~3.0):10
双组分芳香烃	>375	常压	—	1:(3~20)
烷基咪唑离子液复合萃取剂	0~200	0.01~5.00	0.20~0.17	1:(10~20)
酰胺、呋喃、糠醛、吡咯烷酮、喹啉和吡啶	20~120	常压	0.17~1.00	1:(3~10)
四氢喹啉	150~400	2.00~50.00	—	1:(1~5)
煤直接液化的轻油馏分	50~300	0.10~3.00	0.08~2.00	1:(3~10)
煤直接液化馏分油	30~200或80~300	0.10~3.00	0.17~4.00	1:(1~10)或1:(2~10)
胜利中油	130~150	0.50	0.25~0.50	1:(4~5)
多组分芳烃熔混剂	熔混剂融熔温度以上	0.10~0.50	0.50~1.50	1:(0.1~20.0)
多级溶剂萃取剂	≥常温	常压	0.60~12.00	1:(0.8~6.5)
脂环烃、芳香烃、氯代芳香族化合物、氯代脂肪烃等	≥常温	常压	0.60~12.00	1:(0.8~6.5)

除了表1中的煤直接液化残渣萃取工艺条件外,还可考虑萃取辅助工艺条件,如持续搅拌、恒温加热、气氛保护等,其中持续搅拌的搅拌频率优选为50~400 r/min;气氛保护则优选为惰性气体,如Ar、N₂和H₂保护等。

2.3 煤直接液化残渣萃取物的性质和用途

典型煤直接液化残渣萃取物性质及用途见表2。

上述煤直接液化残渣萃取物除了表2的用途外,还可用于制备道路沥青改性剂、超高比表面活性碳、碳电容器、高温核石墨、高导热碳材料和氟碳材料等。

3 煤直接液化残渣萃取技术的发展趋势

1) 开发针对煤直接液化残渣的高效、低廉的新型有机溶剂萃取剂,特别是复合型多组分的有机溶剂萃取剂,如离子液复合萃取剂、双组分芳香烃萃取剂和多组分芳烃熔混剂等。

2) 多步或多级萃取工艺将成为煤直接液化残渣萃取技术的主流。由于煤直接液化残渣中有机可溶性组分包括重质油、沥青烯和前沥青烯等。针对不同结构和特性的组分进行有针对性地多步或多级萃取,有助于得到纯度更高、适应性更强的多种萃取物。其中,1种组分的萃取可使用不同萃取剂分别

进行粗萃取和精萃取,也可用1种萃取剂对几种组分混合物进行粗萃取,再用不同萃取剂对萃取出来

的混合物进行精萃取。如多级溶剂萃取剂和多级萃取制备电极沥青等。

表2 典型煤直接液化残渣萃取物性质及用途

萃取物	性质	萃取辅助条件	用途
沥青烯、前沥青烯和重质油	—	加热,连续或间歇搅拌	中间相沥青和碳纤维材料
溶剂化中间相沥青	各相异性为80%~100%,熔点为375~475℃	加热	碳纤维材料
油品	油品硫分约为 22×10^{-6}	加热,连续搅拌,加入氧化剂	脱硫精制
高质量中间相沥青	低灰、低硫和低喹啉不溶物,C/H比高和芳烃含量高	加热,连续搅拌	中间相沥青、石墨电极和碳纤维材料
精制沥青	低硫、低氧、低氮和低喹啉不溶物,黏度为2~18 Pa·s	加热、加压、加氢	沥青基碳纤维
重质液化油和中间相沥青类物质	低灰、低硫和低喹啉不溶物,C/H比高和芳烃含量高	加热、加压、连续搅拌,N ₂ 或H ₂ 保护	液化重油加氢后作为煤直接液化的循环溶剂;中间相沥青作为碳素材料
液化重油、中间相沥青和油品	低灰、低硫和低喹啉不溶物,C/H比、芳烃含量和芳香缩合度高	加热、加压、连续搅拌,N ₂ 或H ₂ 保护	液化重油加氢后作为煤直接液化的循环溶剂;中间相沥青作为碳素材料
沥青烯、前沥青烯、油分和TFHIS(有机不溶物)	无灰,重油质量分数58%,H/C比0.99,脂肪烃和芳香烃含量高,芳香环缩合度0.675,芳碳率0.694	加热、加压、连续搅拌,N ₂ 保护	—
芳烃树脂	灰分0.08%,硫分0.12%,C/H比1.36	加热、加压、连续搅拌,N ₂ 保护	中间相沥青和碳纤维材料
精制沥青和中间相沥青	中间相沥青软化点250~280℃;芳碳率 ≥ 0.9 ,喹啉不溶物质量分数35%~45%,C/H比1.73~1.90,灰分 $\leq 0.06\%$	多级萃取,精制沥青:常温、常压或加热、常压;中间相沥青:高温、高压和N ₂ 保护	碳纤维材料
粗沥青和电极沥青	电极沥青软化点90~120℃,喹啉不溶物QI质量分数 $< 0.2\%$,结焦值 $> 50\%$,灰分 $\leq 0.1\%$,密度1.10~1.30 g/cm ³	多级萃取,粗沥青:常温、常压,或加热、常压;电极沥青:高温、高压和惰性气氛保护	黏结剂沥青 浸渍剂沥青 碳电极

3)实现萃取工艺的进一步优化和简化是重要发展方向。对某些效果好的煤直接液化有机溶剂萃取剂进行深入细致研究,确定最佳萃取工艺条件。同时简化萃取工艺,提高萃取工艺的操作性和简便性,如多组分芳烃熔混剂省去了有机溶剂和萃取物分离的步骤,有机溶剂和萃取物的混合物可直接用于热聚合成中间相沥青,简化了萃取工艺。

4)萃取工艺和其他工艺,如加氢裂化工艺和加氢精制工艺结合形成的复合工艺可能在未来得到实现,特别是在萃取重质油的同时,对其进行加氢裂化或加氢精制,或在萃取沥青类物质时对其进行加氢精制,脱除杂质,大幅提升萃取物的性能和品质,使

其具有更广阔的应用前景。

4 结 语

煤直接液化残渣的综合性利用影响煤直接液化工艺的实用性和经济性,最终影响煤直接液化工艺的工业化和商业化推广。煤直接液化残渣的综合性利用已从低端利用走向高端利用,并已逐渐生产出具有高附加值的工业化产品,如碳纤维增强材料、碳素、石墨电极、道路沥青改性剂、沥青黏结剂、沥青浸渍剂、活性炭等。煤直接液化残渣萃取物中价值最高、应用最广的物质是中间相沥青,而现有的煤直接液化残渣萃取技术仍无法获得纯度高、品质好、特性

和结构最适于纺丝,用来生产高级碳纤维材料的中间相沥青。随着萃取技术的发展,特别是煤直接液化残渣萃取高品质中间相沥青技术的突破和成熟,煤直接液化残渣将成为一种有价值的资源,煤直接液化残渣萃取技术的实用性和经济性将大幅提高。

参考文献:

- [1] 舒歌平,史士东,李克健.煤炭液化技术[M].北京:煤炭工业出版社,2003:179.
- [2] 盛英.煤液化残留物溶剂萃取及其萃取物的特性研究[D].北京:煤炭科学研究总院,2009:27-28.
- [3] 赖世耀,陈学连,盛英,等.一种用于从煤直接液化残渣分离沥青烯、前沥青烯和/或重质油的离子液复合萃取剂:中国,CN102041014A[P].2011-05-04.
- [4] 谷小会,周铭,史士东.神华煤直接液化残渣中重质油分的分子结构[J].煤炭学报,2006,31(1):76-80.
- [5] 谷小会,史士东,周铭.神华煤直接液化残渣中沥青烯组分的分子结构[J].煤炭学报,2006,31(6):785-789.
- [6] Katsumi Hirano, Kazuhito Kurachi, Mikiro Kato. Manufacture of raw materials for high-quality carbon fiber preparation: Japan, JP [平 2]3496A[P].1990-01-09.
- [7] 罗米尼 H E, 罗杰斯 J A, 索塔德 W M, 等.用于中间相沥青的

溶剂化成分和溶剂体系:中国,CN1444639A[P].2003-09-24.

- [8] 张锁江,刘坤峰,张香平,等.一种基于离子液体复合溶液的油品氧化-萃取脱硫技术:中国,CN101260314A[P].2011-05-04.
- [9] 李克健,李文博,吴秀章,等.以煤液化残渣制备中间相沥青的方法:中国,CN101580729A[P].2009-11-18.
- [10] 朱伟平,岳国.一种利用煤直接液化残渣制备的沥青基碳纤维及其制备方法:中国,CN101591819A[P].2009-12-02.
- [11] 吴秀章,朱晓苏,李克健,等.从煤直接液化残渣中提取重质液化油和中间相沥青类物质的方法以及其应用:中国,CN101885976A[P].2010-11-17.
- [12] 吴秀章,李克健,张胜振,等.一种煤直接液化残渣的萃取方法以及萃取物的应用:中国,CN101962561A[P].2011-02-02.
- [13] 吴秀章,张胜振,李克健,等.一种煤直接液化残渣的萃取方法以及萃取物的应用:中国,CN101962560A[P].2011-02-02.
- [14] 钟金龙,李文博,史士东,等.煤炭直接液化残渣有机可溶物萃取研究[J].煤炭学报,2012,37(2):316-322.
- [15] 宫晓颐,张胜振,盛英,等.一种从煤直接液化残渣中分离芳烃树脂的多组分芳烃熔混剂:中国,CN103254921A[P].2013-08-21.
- [16] 张胜振,盛英,刘均庆,等.中间相沥青及其制备方法:中国,CN104004536A[P].2014-08-27.
- [17] 盛英,赖世耀,宫晓颐,等.一种电极沥青及其制备方法:中国,CN104031669A[P].2014-09-10.

(上接第31页)

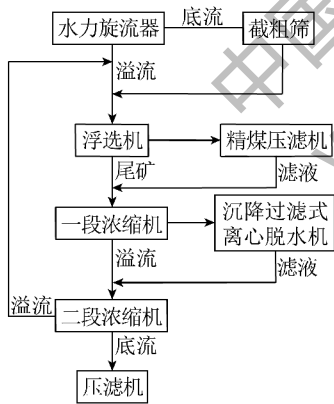


图2 兴隆庄选煤厂改进后煤泥水系统

5 结 语

传统煤泥水一段浓缩工艺处理能力不足,循环水质量得不到保障,无法满足现代生产工艺要求,严重影响选煤厂浮选精煤质量。通过研究兴隆庄选煤厂循环水作为浮选入料稀释水对浮选效果的影响,提出采用煤泥水两段浓缩系统,保障循环水质量,提高浮选效果,保证浮选精煤质量。

参考文献:

- [1] 建瑞革,戴华,叶慧峰,等.选煤厂煤泥脱水回收系统设备和工艺现状分析[J].煤炭加工与综合利用,2010(2):14-18.
- [2] 李志勇,曾志远.选煤厂新型煤泥水处理工艺及其应用[J].煤炭工程,2008(9):19-20.
- [3] 沈祖霖,朱长玉,田祥龙.良庄选煤厂循环水系统优化[J].山东煤炭科技,2004(5):17-19.
- [4] 吕宏广.大柳塔选煤厂循环水澄清技术分析及整改建议[J].内蒙古煤炭经济,2013(3):113-114.
- [5] 桂夏辉,刘炯天,陶秀祥,等.难浮煤泥浮选速率试验研究[J].煤炭学报,2011,36(11):1895-1900.
- [6] 吉登高,蔡阳辉,彭素琴,等.提高煤泥浮选捕收剂性能的试验研究[J].洁净煤技术,2012,18(2):6-9.
- [7] 桂夏辉,程敢,刘炯天,等.异质细泥在煤泥浮选中的过程特征[J].煤炭学报,2012,37(2):301-309.
- [8] 周开洪,程敢,王永田.粒度和密度组成对煤泥浮选的影响[J].矿山机械,2012,40(11):84-89.
- [9] 安茂燕,焦小莉,周璐,等.低阶煤可浮性及浮选速率模型研究[J].洁净煤技术,2012,18(1):9-12.
- [10] 范彬,刘炯天.水质硬度对选煤厂循环水澄清的影响[J].中国矿业大学学报,1999,28(3):1-7.
- [11] 邓明伟.水质硬度对煤泥浮选影响的分析[J].煤炭技术,2008,27(10):92-94.
- [12] 谷林.循环水质量对浮选效果的影响[J].中国科技博览,2010(34):138-139.