

BRICC 中低温煤焦油非均相悬浮床加氢技术

张晓静^{1,2,3}

(1. 煤炭科学技术研究院有限公司 煤化工分院, 北京 100013; 2. 煤炭资源开采与环境保护国家重点实验室, 北京 100013;
3. 国家能源煤炭高效利用与节能减排技术装备重点实验室, 北京 100013)

摘要:为了解决目前固定床加氢技术无法处理的硫化物、氮化物、氧化物、金属等杂原子和杂质含量较高的煤焦油类的劣质重质油的问题, 阐述了 BRICC (Beijing Research Institute of Coal Chemistry) 中低温煤焦油非均相悬浮床加氢技术的开发背景、工艺技术路线、特点及技术进展, 把现有各种煤焦油加氢技术根据特点划分为 4 类, 分析每一类技术的优缺点, 指出了 BRICC 中低温煤焦油非均相悬浮床加氢技术与现有其他技术的区别; 用 200 kg/d 规模的连续运转装置的实际运行结果验证了 BRICC 技术的先进性; BRICC 技术适合加工目前固定床加氢技术无法加工的杂质含量较高的煤焦油重质油, 根据所加工油品的性质可采用不同的加工路线进行分质分级加工利用, 液体产品收率高达 90% 以上, 是目前先进的煤焦油深加工技术。

关键词:中低温煤焦油; 悬浮床; 加氢技术; 劣质重质油

中图分类号: TQ529

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2015)05-0061-05

BRICC heterogeneous phase suspended bed reactor hydroconversion process for mid-low temperature coal tar

ZHANG Xiaojing^{1,2,3}

(1. Research Institute of Coal Chemistry, Coal Science and Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 100013, China;
2. State Key Laboratory of Coal Mining and Environmental Protection, Beijing 100013, China; 3. National Energy Technology and Equipment Laboratory of Coal Utilization and Emission Control, Beijing 100013, China)

Abstract: In order to improve the utilization efficiency of inferior quality heavy oil containing lots of sulfide, nitride, oxide, metal and other heteroatom which weren't treated by fixed bed technology, the BRICC (Beijing Research Institute of Coal Chemistry) heterogeneous phase suspended bed reactor hydroconversion process was adopted. The research and development background, technical route and characteristics, technical progresses about BRICC heterogeneous phase suspended bed reactor hydrogenation process for mid-low temperature coal tar were elaborated. According to the characteristics, the various existing coal tar hydrogenation technologies were divided into four categories and the advantages and disadvantages of each technology were discussed. The difference between heterogeneous phase suspended bed reactor hydrogenation process for mid-low temperature coal tar and other existing technology was analyzed. The continuous operation of 200 kg/d experimental device showed that the BRICC technology was suitable for treatment of coal-tar heavy oil with high impurity content. With this technology, the different processing routes were used in accordance with the quality and grade oil. The yield of liquid product was above 90% which was an advanced technology of coal tar deep processing.

Key words: mid-low temperature coal tar; suspended bed; hydroconversion technology; inferior quality heavy oil

0 引言

BRICC (Beijing Research Institute of Coal Chemistry) 中低温煤焦油非均相悬浮床加氢技术是煤炭

科学技术研究院有限公司煤化工分院煤液化技术研究所借鉴煤直接液化工艺和石油行业渣油加工工艺思想, 在多年煤直接液化工艺研究理论及产业化应用实际经验的基础上, 结合石油行业成熟的油

收稿日期: 2014-10-15; 责任编辑: 孙淑君 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2015.05.015

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)资助项目(2011AA05A203); “十二五”国家科技支撑计划资助项目(2012BAA04B04)

作者简介: 张晓静(1963—), 女, 辽宁辽阳人, 研究员, 从事煤炭直接液化、煤油共加工、煤焦油加氢工艺等工作。E-mail: lyzhangxj@aliyun.com

引用格式: 张晓静. BRICC 中低温煤焦油非均相悬浮床加氢技术[J]. 洁净煤技术, 2015, 21(5): 61-65.

ZHANG Xiaojing. BRICC heterogeneous phase suspended bed reactor hydroconversion process for mid-low temperature coal tar[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(5): 61-65.

品加工技术理论和工业化运行经验,针对中低温煤焦油的特点,自行研发的专有技术,包括多项专利技术,其中 2 项主专利技术为:一种非均相催化剂的煤焦油悬浮床加氢方法,授权专利号为 CN 201010217358;一种复合型煤焦油加氢催化剂及其制备方法,授权专利号为 CN 201010217361。

该技术的主要特点是采用一种非均相催化剂的煤焦油悬浮床(或鼓泡床或浆态床)加氢工艺方法,对煤焦油的全馏分进行分质分级深加工,该技术根据所加工煤焦油性质的不同,采用不同的加工馏程,可将煤焦油全馏分采用非均相悬浮床加氢技术,进行悬浮床加氢预处理和加氢裂化转化成轻质油小分子,轻质油再进入固定床加氢精制单元进行精制,精制后的油品经分离即得到清洁的石脑油和柴油产品;也可先将煤焦油全馏分进行蒸馏分离为轻、重馏分油,煤焦油分离出的轻馏分油可先提取酚化学品,煤焦油重油沥青采用非均相悬浮床加氢技术,进行悬浮床加氢预处理和加氢裂化转化成轻质油小分子,提酚后的轻馏分油和悬浮床加氢裂化生成的轻质油小分子混合后一起进入固定床加氢精制单元进行精制,精制后的油品经分离即得到清洁的石脑油和柴油产品。

该技术将煤焦油加氢处理步骤和加氢裂化步骤有机结合起来,保证了下游固定床加氢精制单元原料油的质量,从而实现生产装置的长周期运转,同时实现了重油大分子的轻质化,该工艺路线可以加工含适量固体粉粒的重质焦油,原料的适应性强,也不需要其他前期处理步骤,提高了最终成品油的收率,油品质量好。该技术正在工业化实施的进程中。

1 BRICC 中低温煤焦油非均相悬浮床加氢工艺的技术路线

首先经过原料预处理脱去煤焦油中的水、杂质,当煤焦油的质量较好时,可经过分馏得到酚油馏分、柴油馏分和重油馏分,切割点可根据具体煤焦油的性质确定,然后根据各馏分的具体特点采用不同的加工过程进行加工处理:①对酚油馏分进行提酚,得到粗酚和脱酚油,粗酚经过精制得到精酚产品;脱酚油再去进行油品固定床加氢精制。②柴油馏分直接进行固定床加氢精制。③重油(沥青)馏分采用非均相悬浮床加氢裂化反应器和非均相加氢裂化催化剂,在反应温度 $320 \sim 480\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应压力 $8 \sim 19\text{ MPa}$,体积空速 $0.3 \sim 3.0\text{ h}^{-1}$,氢油体积比 $500 \sim 2000$,催化剂添加量 $0.5\% \sim 4\%$ 的条件下,进行轻质化反

应,反应产物分出轻质油,余下的含有催化剂的尾油大部分直接循环至悬浮床(或鼓泡床或浆态床)反应器,少部分尾油进行脱除催化剂处理后再循环至悬浮床或鼓泡床反应器,进一步轻质化,重油全部或最大量循环,实现了煤焦油最大量生产轻质油和催化剂循环利用的目的。当原料焦油质量太差时,也可以不进行分馏,直接对全馏分采用非均相悬浮床加氢裂化反应器和非均相加氢裂化催化剂,进行全馏分油的悬浮床加氢裂化加工。④重油馏分悬浮床反应产物分出的轻质油和前面的脱酚油、预处理分出的柴油馏分混合后一起进行固定床加氢精制,最终得到精制石脑油、精制航空煤油馏分、精制柴油及酚产品和外甩催化剂残渣。当全馏分油作为非均相悬浮床加氢裂化反应过程的原料时,只要对全馏分悬浮床反应产物分出的轻质油进行固定床加氢精制即可,最终也同样得到精制石脑油、精制航空煤油馏分、精制柴油及酚产品和外甩催化剂残渣^[1-2]。典型的工艺流程如图 1 所示。

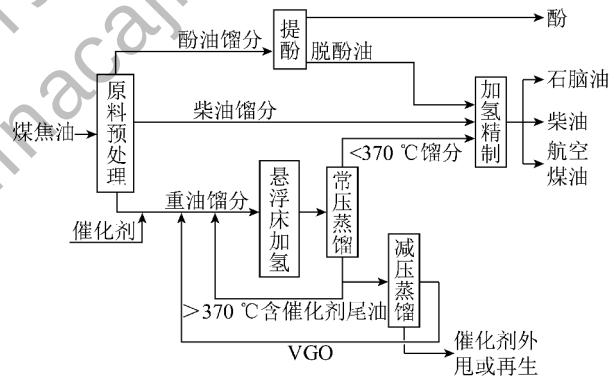


图 1 BRICC 中低温煤焦油非均相悬浮床加氢技术典型工艺流程

该工艺悬浮床催化剂为煤炭科学技术研究院有限公司自主研发的复合多金属活性组分的粉状煤焦油悬浮床(或鼓泡床或浆态床)加氢催化剂,其中高活性组分金属与低活性组分金属的质量比为 $1:1000$ 至 $1:10$,加入量为活性组分金属量与煤焦油原料质量比为 $0.1:100$ 至 $4:100$,加氢反应产物分出轻质油后的含有催化剂的尾油大部分直接循环至悬浮床(或鼓泡床或浆态床)反应器,实现了催化剂循环利用的目的,大大提高催化剂的利用效率^[1-2]。

2 BRICC 中低温煤焦油非均相悬浮床加氢工艺与其他技术的区别

近年来,随着国内煤化工产业的快速发展,大量

的中低温煤焦油从鲁奇炉气化、煤干馏等过程中副产出来,中低温煤焦油的加工利用备受关注,国内已先后研究开发出了多种中低温煤焦油的加工技术,有些技术在工业生产中得到了应用。根据各种技术的特点,可以归纳为 4 类:第一类是煤焦油加氢精制/加氢处理技术,第二类是延迟焦化—固定床加氢精制/加氢裂化联合工艺技术,第三类是煤焦油的固定床加氢裂化技术,第四类是煤焦油的悬浮床/浆态床加氢裂化技术^[3]。

前 3 类技术的特点是直接借鉴了石油加工行业中炼厂石油馏分油加氢精制、加氢裂化工艺技术和重质油延迟焦化工艺技术,其中第一类技术——煤焦油加氢精制/加氢处理技术是以煤焦油中的轻馏分油(小于 360 ℃)为原料,通过固定床加氢精制,得到石脑油和轻柴油产品。这类技术煤焦油资源的利用率低,成品油收率与焦油的质量关系很大,一般占焦油原料的 42% ~ 60%,已在哈尔滨气化厂等企业应用^[4-6]。

第二类技术——延迟焦化—固定床加氢精制/加氢裂化联合工艺技术是先把全馏分煤焦油进行延迟焦化,得到气体、焦炭、焦化轻馏分油(石脑油和柴油馏分)和焦化重馏分油(350 ~ 500 ℃),把焦化重馏分油作为回炼油返回延迟焦化装置,把焦化轻馏分油进行加氢精制,加氢精制油小于 320 ℃作为石脑油和柴油产品,大于 320 ℃加氢尾油作为加氢裂化的原料,最后得到石脑油和柴油产品,陕西煤业化工集团神木天元化工有限公司就是采用延迟焦化—加氢精制/加氢裂化工艺技术来加工中低温煤焦油,这种工艺得到的成品油收率可达 72% ~ 76%(以原料焦油为准),同时得到占原料焦油质量 10% ~ 15% 的延迟焦炭产品。

第三类技术——固定床加氢裂化技术是采用固定床加氢裂化方法把煤焦油中的重油(大于 350 ℃以上的部分重馏分)转化成轻油产品,从而提高轻油产品收率。由于煤焦油中含有较多的硫、氮、氧等杂原子,以及胶质、沥青质、金属等催化剂污染物,原料油中的污染物很容易使加氢精制段的催化剂失活并且堵塞催化剂床层,加氢精制段生成的氨会影响加氢裂化催化剂的活性,生成的水会造成加氢裂化段催化剂永久性失活,因此,该技术采用多种催化剂级配以保护加氢精制段催化剂活性,采用两段串联^[7-9]和两段并联^[10-12]等不同的加氢裂化工艺技术,来保护加氢裂化段催化剂活性,目前这类技术还

没有在工业生产中应用。

第四类技术——悬浮床/浆态床加氢裂化技术,2004 年抚顺石油化工研究院^[13]提出了一种均相悬浮床煤焦油加氢裂化工艺,即全馏分煤焦油在悬浮床反应器内进行加氢和裂化反应,为了避免原料中的氮、氧、固体颗粒等对常规负载型催化剂活性的影响,该技术采用均相催化剂,把催化活性组分制备成水溶性盐均匀的分散在原料油中,主要操作条件是:反应温度控制在 320 ~ 420 ℃,反应压力 6 ~ 19 MPa,体积空速 0.5 ~ 3.0 h⁻¹,氢油体积比 400 ~ 2000。反应生成物经分离、分馏系统得到石脑油、柴油和重油,其中石脑油和柴油进入固定床加氢反应器继续深度加氢精制或加氢改质,用于降低其杂原子、芳烃含量,提高柴油的十六烷值;重油部分大部分循环到悬浮床反应器入口用于进一步裂化成轻油馏分,少量重油(2% ~ 10% 的重油)从装置中排出,用来降低系统中固体的含量,目前该技术没有工业化应用。

美国 KBR 公司的 VCC 悬浮床加氢裂化技术和煤炭科学技术研究院有限公司的 BRICC 中低温煤焦油非均相悬浮床加氢工艺技术,均源自于直接液化工艺技术。

VCC 悬浮床加氢裂化技术源于德国的煤直接液化技术,能够加工全馏分煤焦油(包括焦油沥青),不需要对煤焦油原料进行预处理(蒸馏、脱酚),消除常规加氢工艺技术(源自于石油加工技术)加工煤焦油的缺点(操作周期短、无法加工重质焦油、液体产品收率低),该技术不使用含金属的催化剂,仅使用少量天然矿物添加剂;悬浮床采用全馏分一次通过工艺;轻质油提质采用在线加氢的方式,工艺操作条件苛刻(氢压 21 ~ 23 MPa,温度 460 ~ 470 ℃),该技术应用于延长石油正在建设的 50 万 t/a 煤焦油加工装置。

BRICC 中低温煤焦油非均相悬浮床加氢工艺技术,则根据加油焦油性质的不同,适当的蒸馏预处理,可根据需要分离为酚油馏分、轻质油馏分、重质油馏分,再进行分质分级加工利用,对酚油馏分提酚,重油馏分进行悬浮床加氢裂化,轻质油馏分加氢精制,实现了煤焦油全馏分油的合理加工利用,工艺流程更加合理先进,由于采用多金属复合型催化剂,操作条件比 VCC 技术相对缓和。

3 BRICC 煤焦油深加工技术的可靠性分析

煤焦油悬浮床加氢技术早在二战时期德国就有

运营使用的案例,为二战战场提供军用油品,只是当时所用的催化剂活性较低,工艺操作条件苛刻,技术落后。

关于煤焦油悬浮床加氢技术,目前国内没有相同的装置在运行,但国内有同类技术装置在工业化运行中,神华集团在鄂尔多斯年产 108 万 t 油品的煤直接液化厂自 2008 年 12 月试车成功后至今已进入商业运转模式,2013 年达到满负荷生产连续运行 315 d。

4 BRICC 煤焦油深加工技术用于典型中低温煤焦油加工过程的产率分布

选用一种典型中低温煤焦油作为原料,其性质分析见表 1。

表 1 典型中低温煤焦油原料的性质		
项目		煤焦油
密度/($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)(20℃)		980~1080
运动黏度/($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)(100℃)		15~125
元素分析/%	w(C)	84.0~87.0
	w(H)	7.0~9.9
	w(N)	0.5~1.2
	w(O)	5.0~11.0
	w(S)	0.2~0.5
水分/%		1.0~4.0
机械杂质/%		2.61
实沸点蒸馏馏分分布 (占煤焦油)/%	<350℃	48.6
	>350℃	51.4
组成分析/%	烷烃	22.68
	芳烃	27.96
	胶质	27.12
	沥青质	22.24
金属含量/ 10^{-6}	铁	64.4
	钠	3.96
	钙	90.58
	镁	3.64

采用 BRICC 煤焦油深加工专有催化剂(规格参数见表 2 和表 3)和工艺技术,在 200 kg/d 连续运转装置上得到的过程氢耗及产物分布和产品性质见表 4、表 5。

由表 4 和表 5 数据可知:采用 BRICC 悬浮床加工技术,所加工的中低温煤焦油液体油(粗酚+石脑油+柴油)总收率达 90.15%,副产品硫磺和氨总收率 1.13%,气体收率达 6.48%;产品的质量较好,石

脑油和柴油的硫氮含量均小于 10 mg/kg,柴油的十六烷值实测值在 39~46。

表 2 BRICC 催化剂主要性能参数			
真密度/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	低活性组 分含量/%	高活性组 分含量/%
3711	1.058	48.54	0.90~2.00

表 3 BRICC 催化剂粒度分布							
粒度/ μm	4~3	3~2	2~1.5	1.5~1	1~0.8	0.8~0.6	<0.6
含量/%	1	3	4	12	9	9	62

表 4 BRICC 中低温煤焦油加工过程的氢耗及产物分布		
项目		分布比例/% (占煤焦油)
原料	氢气	5.00~6.50
	催化剂	2.00~3.00
	煤焦油	100.00
产品分布	气体($\text{C}_1 \sim \text{C}_4$)	6.48
	水	5.80
	H_2S	0.24
	NH_3	0.89
	粗酚	6.03
	石脑油	30.85
	柴油*	53.27
	残渣**	4.10
	粗酚+石脑油+柴油	90.15

注: * 柴油十六烷值 39~43, ** 残渣用作干馏原料或发电。

表 5 BRICC 中低温煤焦油加工过程的产品性质			
项目	原料	精制产品*	
	煤焦油	石脑油	柴油
密度/($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)(20℃)	1053.2	789.2	849.6
运动黏度/($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)(20℃)	—	1.21	3.13
运动黏度/($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)(40℃)	113.01	—	—
N/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	8300	<10	<10
S/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	3100	<10	<10
凝点/℃	—	—	-31
十六烷值(实测)	—	—	39~46

注: * 悬浮床加氢裂化—固定床加氢精制产品;石脑油小于 180℃;柴油大于 180℃

5 BRICC 煤焦油加氢技术进展

该技术已获得国家高技术研究发展计划(863 计划)课题“大规模煤制清洁燃料关键技术及工艺

集成研究”(执行期:2012 年 1 月—2015 年 12 月)资助,和国家高技术研究发展计划支撑课题“褐煤热解/提质副产品深加工技术的研究”(执行期:2012 年 1 月—2015 年 12 月)资助,为该技术产业化过程提供技术支持。

在技术的工程化过程中,煤炭科学技术研究院有限公司经过慎重选择,最终选定中石化洛阳工程有限公司(LPEC)作为项目的工程设计单位,进行工艺包的开发及装置的设计。2011 年 12 月,煤炭科学技术研究院有限公司与 LPEC 在北京签署了战略合作框架协议,就煤液化、煤油共炼、煤焦油加氢等一系列煤化工项目展开合作。2012 年 8 月,双方在洛阳首先签署了煤焦油加氢项目合作协议,开始了双方在煤焦油加氢项目的合作,双方已完成 50 万及 20 万 t/a 煤焦油悬浮床加氢技术工艺包的编制。

2013 年 12 月,煤炭科学研究总院与新疆一家民营企业签署技术许可协议,建设 20 万 t/a 中低温煤焦油制清洁燃料项目。

6 结 语

悬浮床/浆态床煤焦油加氢裂化技术不论在煤焦油资源利用方面,还是在轻油产品收率和性质方面,都有非常突出的优势,是煤焦油加工技术发展的方向。BRICC 中低温煤焦油非均相悬浮床加氢技术是根据中低温煤焦油的结构和组成特点开发的,适合加工目前固定床加氢技术无法加工的硫化物、氮化物、氧化物、金属等杂原子和杂质含量较高的煤焦油类的劣质和重质油,可根据所加工油品的性质

采用不同的加工路线进行分质分级加工利用,液体产品收率高达 90% 以上,是目前先进的煤焦油深加工技术。

参考文献:

- [1] 张晓静,李文博. 一种复合型煤焦油加氢催化剂及其制备方法;中国,CN101927167A[P]. 2010-06-23.
- [2] 张晓静,李文博. 一种非均相催化剂的煤焦油悬浮床加氢方法;中国,CN1011885982A[P]. 2010-6-23.
- [3] 张晓静. 中低温煤焦油加氢技术[J]. 煤炭学报,2011,36(5): 840-844.
- [4] 付晓东. 煤气化副产品焦油的加氢转化[J]. 化学工程师,2005(4):53-54.
- [5] 高宏坤. 煤焦油加氢反应器的设计[J]. 石油化工设备技术,1998,19(5):11-14.
- [6] 马建亮. 利用煤焦油加氢转化试制燃料油[J]. 河南冶金,2005,13(6):37-38.
- [7] 何巨堂. 一种煤焦油转化方法;中国,CN101041783A/200610071230.2[P]. 2006-03-21.
- [8] 何巨堂. 一种富氧煤焦油加氢转化方法;中国,CN101037616A/200610070879.2[P]. 2006-03-16.
- [9] 沈和平. 煤焦油加氢裂化方法;中国,CN1876767A[P]. 2006-06-28.
- [10] 关明华,许 杰,刘 平,等. 一种煤焦油重馏分加氢生产轻质燃料油的方法;中国,CN200710010381.1[P]. 2007-02-09.
- [11] 贾 丽,杨 涛,葛海龙,等. 一种煤焦油多段加氢处理工艺;中国,CN101240193A/200710010397.2[P]. 2007-02-09.
- [12] 张明会,王守峰,吕子胜,等. 煤焦油加氢工艺及催化剂;中国,CN1464031A/ZL 02122573.7[P]. 2002-06-07.
- [13] 方向晨,许 杰,刘 平,等. 一种煤焦油加氢生产燃料油的方法;中国,CN101294107A/200710148433.1[P]. 2007-08-27.

(上接第 60 页)

是不要过细粉碎,应使中位径保持在较高水平。

参考文献:

- [1] 雷 勇,蔡九菊,廖洪强,等. 煤预处理炼焦的试验研究[J]. 中国冶金,2007,17(6):45-49.
- [2] Seiji N, Takashi A, Kenji K. Coal blending theory for dry coal charging process[J]. Fuel, 2004, 83(13): 1771-1776.
- [3] 李 刚. 改善焦炭质量的若干措施[J]. 煤化工, 2005(3): 16-18.
- [4] 孙维周,胡德生. 炼焦煤堆密度的影响因素分析[J]. 宝钢技术, 2012(2): 10-14.
- [5] 文相浩,刘海东,王洪博. 煤调湿应用于煤处理工艺的探讨[J]. 燃料与化工, 2010(5): 21-23.
- [6] 鲍俊芳,薛改凤,常红兵. 入炉煤水分对炼焦过程及焦炭质量

的影响[J]. 燃料与化工, 2010, 41(3): 11-13.

- [7] 戴丽燕. 关于 Rosin-Rammle 粒径分布函数的研究[J]. 工业安全与防尘, 2000(5): 6-8.
- [8] 郑刚鏢,康天合. 运用 Rosin-Rammle 分布函数研究煤尘粒径分布规律[J]. 太原理工大学学报, 2006, 37(3): 317-319.
- [9] Macias-Garcia A, Eduardo M, Cuenda-Correa, et al. Application of the rosin-rammler and gates-gaudin-schuhmann models to the particle size distribution analysis of agglomerated cork[J]. Minerals Characterization, 2004, 52(2): 159-164.
- [10] Peleg M. Determination of the parameters of the parameters of the Rosin-Rammle and beta distribution from their mode and variance using equation-solving software[J]. Power Technology, 1996, 87(2): 181-184.
- [11] 李新成,郭海涛,郑红军,等. 水分对装炉煤堆密度的影响分析[J]. 河南冶金, 2010, 18(2): 18-20.