

煤油共炼技术的现状与发展

朱豫飞

(北京低碳清洁能源研究所 北京 102209)

摘要:针对国内外烟煤直接液化技术存在的问题,分析了用煤油共炼的方法解决这些问题的原理,阐述了煤油共炼技术的优越性。在研究了国内外已经公开的煤油共炼技术的基础上,按照煤和油的结合方式、油在煤转化过程中作用的不同将煤油共炼技术划分为四类,着重讨论了每一类技术的基本思路、目的、优点、局限性以及适用范围,并给出了每类技术的典型代表,同时举例说明了应用效果。最后指出了在发展新的煤油共炼技术和选用煤油共炼技术的过程中所面临的技术问题,以及解决这些问题的方法。

关键词:煤油共炼;煤直接液化;煤转化;现状;发展

中图分类号:TQ522;TD849

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2013)04-0068-05

Actuality and development of coal and oil co-processing technologies

ZHU Yufei

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

Abstract: To resolve the problems in direct coal liquefaction, provide coal and oil co-processing technologies, meanwhile analyse the advantages. Based on the analysis of coal and oil co-processing technologies at home and abroad, divide these technologies into four types according to the combination mode of coal and oil, function of oil during conversion. Investigate the principle, goal, strongpoint and limitation of each technology. Discuss the application effects of these technologies by typical examples. At last present suggestions on the existing technical issues.

Key words: coal and oil co-processing; direct coal liquefaction; coal conversion; actuality; development

1 发展煤油共炼技术的意义

煤油共炼是在煤直接液化技术的基础上发展起来的一种煤与重油共同加工的技术。煤油共炼技术的基础是煤直接液化技术(尤其是煤化程度较低的烟煤)与重油的加氢裂化技术具有十分相近的反应条件,因此,目前开发的煤油共炼技术通常是煤化程度较低的烟煤与重油的共同转化技术。开发煤油共炼技术的主要原因之一是煤直接液化技

术存在明显缺陷,且这些缺陷在煤和重油共同转化的情况下能够得到改善甚至消除。

1913年煤高压加氢液化反应被发现^[1]。目前国内外先后开发出了多种技术,其中已经完成中试阶段技术开发工作或实现商业化生产的烟煤直接液化技术有德国鲁尔公司的新IGOR技术、美国埃克森公司的EDS技术、美国碳氢化合物公司的H-Coal技术、日本的NEDO技术和中国神华集团的煤直接液化技术。这些技术分别展现了不同

收稿日期:2013-05-12 责任编辑:宫在芹

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

作者简介:朱豫飞(1963—),男,河南洛阳人,1988年毕业于大庆石油学院石油加工专业,目前从事煤液化技术以及煤基液体产品加工技术的研发。

引用格式:朱豫飞.煤油共炼技术的现状与发展[J].洁净煤技术,2013,19(4):68-72.

的理念,但相似的原料煤组成和相同的反应机理决定了它们具有如下共同特点:①用于配制原料煤浆的溶剂油量不足。具体表现为装置启动过程中所用的起始溶剂油需要外购;当装置出现波动时,容易出现溶剂油不平衡现象,需要外购溶剂油补充;在正常操作条件下,溶剂油中含有30%~70%的轻柴油馏分(<350℃馏分),相当于大量的轻油产品在装置中循环,既增加了能耗,也加剧了产品的二次裂解,降低了轻油产品收率。②柴油产品的十六烷值偏低。轻柴油产品现行国家标准要求轻柴油产品的十六烷值不小于45,城市车用柴油产品标准要求大于49,而煤直接液化所得轻柴油产品很难满足要求,即便是经过深度加氢精制以后的轻柴油馏分的十六烷值也仅能提高到38~41。新IGOR, NEDO技术曾研究提高轻柴油十六烷值的方法,结果表明,如果采用加氢裂化技术进一步提高煤直接液化轻柴油的十六烷值,当十六烷值提高到45时,轻柴油产品的收率将降低50%以上。③产品结构单一。主要表现在轻柴油产品上,因为煤直接液化柴油在质量、数量上没有可调空间,所以产品方案不灵活,很难根据季节和市场进行调整。

上述问题为煤直接液化技术生产和应用带来困难。但是,当把重油作为一种原料引入煤直接液化技术,即采用煤油共炼技术时,上述问题将会得到部分或全部解决。原因是煤油共炼技术把重油作为部分或全部溶剂油用于配制煤浆,解决了溶剂油短缺的问题;重油加氢裂化后得到的柴油的十六烷值远高于煤直接液化柴油,煤油共炼技术相当于把2种柴油进行了调和,解决了柴油十六烷值偏低的问题。

除了能够解决溶剂油短缺和柴油十六烷值偏低等问题外,煤油共炼技术的另一个优点是在实现煤液化反应的过程中,也顺便完成了重油的裂化和加氢反应,与煤和重油2种加工技术单独使用相比,煤油共炼技术节省了一套重油加氢裂化装置的建设投资和操作费用。

2 煤油共炼技术种类

2.1 煤与低品质油共同加工技术

这类技术追求的不是最佳的煤转化效果,而是实现低品质油的加工^[2-4]。低品质油是指含有较多金属和沥青质,在加工过程中容易出现沉积和结焦,不适合做常规渣油加氢裂化技术的原料,但是

这种低品质油可以在煤油共炼过程中得到加工,因为煤油共炼技术从某种程度上解决了系统结焦和沉积的问题,并且低品质油中所含的某些金属(镍、钒、铁)对煤直接液化反应有催化作用,可以减少煤直接液化催化剂的用量,甚至可以不外加催化剂。由于选用的低品质油的组成和性质不一定与煤液化反应有很好的匹配性,所以这类煤油共炼技术中煤的转化度往往低于相对应的煤直接液化技术。这类技术中有代表性的是Chevron Research Company于1979年提出的两段煤油共炼工艺^[3],它选用高金属含量的石油馏分或渣油作为煤油共炼过程的溶剂油,与原料煤粉配制成煤浆,煤浆浓度在33%~50%内,在不需要外加催化剂、仅依靠原料煤和渣油中自身携带的加氢催化活性组分的情况下,加热煤浆至425~480℃、升压至10~20 MPa,在第一段反应器内发生原料煤临氢热解液化、渣油临氢热裂化等反应;将第一段反应生成物脱除气体、水、轻油后降温至350~400℃,进入第二段加氢裂化反应器。第二段采用上流式的固定床、膨胀床或沸腾床加氢裂化反应器,选用常规的工业加氢裂化催化剂,使第一段生成的大分子烃进一步加氢裂化成小分子;最后用常减压分馏的办法脱除反应生成物中的固体残渣。该工艺的技术特点是分别考虑了煤和重油的反应特性,提供不同的条件实现了煤和重油的共同转化。由于在第二段采用了低温催化加氢技术,所得产品中液体产率相对较高、气体产率相对较低。另外,由于煤粉颗粒的存在,抑制了重油在高温下的结焦沉积倾向。以River King煤(其中碳、氢、氮、氧、硫质量分数分别为59.00%,4.14%,1.14%,11.03%,4.36%,灰分为20.33%)为原料,用Kern River原油(密度977 kg/m³,饱和烃、芳烃、硫化物、镍、钒、铁质量分数依次为37.3%,59.2%,3.5%, 67×10^{-6} , 33×10^{-6} , 27×10^{-6})作为溶剂油,煤浆浓度为33%,在表1所示的工艺条件下,可以得到如表2所示的产品分布。

表1 Chevron Research Company
煤油共炼技术的工艺条件

| 项目 | 温度/ ℃ | 压力/ MPa | 氢气煤浆 体积比 | 停留时 间/h | 催化剂 |
|-----|----------|------------|-------------|------------|-------|
| 第一段 | 455 | 16.516 | 1780 | 1 | — |
| 第二段 | 400 | 16.516 | — | 2.6 | 镍钨催化剂 |

表2 Chevron Research Company

| 煤油共炼技术的产品分布 | | | | % |
|--------------------------------|----------------------|---|------|---|
| C ₁ -C ₃ | C ₄ +液体产品 | H ₂ O, NH ₃ , H ₂ S, CO _x | 未转化煤 | |
| 5.4 | 86.8 | 7.7 | 2.8 | |

该技术的缺点是第二段加氢裂化催化剂的使用寿命有限,需要较频繁地更换来保持稳定的催化剂活性。

2.2 煤与煤焦油共同加工技术

由于煤焦油的重馏分油中含有丰富的多环芳烃,适度加氢后将是最理想的供氢性溶剂油,国内外各煤直接液化技术都将加氢后的煤焦油作为首选的起始溶剂油,正常生产过程中将加氢后的煤焦油作为部分溶剂油连续不断地加入煤液化反应系统时,就构成了煤与煤焦油共同加工技术。由于加氢后的煤焦油具有非常好的供氢性能,所以,与其它类型的煤油共炼技术相比,煤与煤焦油的共炼技术最有利于煤的转化。

这类煤油共炼技术的突出优点是解决了煤直接液化技术的溶剂油短缺问题,有助于改善煤直接液化装置的操作性能、提高轻油产品收率,但由于煤焦油与煤直接液化生成油的结构组成非常相似,其裂化生成油中轻柴油产品的十六烷值同样也很低,所以,这类煤油共炼技术没有解决轻柴油产品十六烷值低的问题。

近几年,煤炭科学研究总院对这类煤油共炼技术进行了实验室研究,神华集团煤直接液化厂已经将这种煤油共炼技术应用于工业生产。

2.3 煤与环烷基重油的共转化技术

环烷基重油中含有大量的多环芳烃、环烷基芳烃,它在煤液化的反应条件下具有较好的供氢性能,所以,以环烷基重油作为部分溶剂油可以实现煤与重油共转化^[5-9]。除了环烷基重油外,来自炼油厂的催化裂化油浆^[10-11]、溶剂萃取得到的芳烃等也可以达到同样的效果。

与第二类煤油共炼技术相比,环烷基重油的供氢性能略低于加氢后的煤焦油,会对原料煤的转化稍有影响,但环烷基重油加氢裂化后得到的轻柴油产品的十六烷值相对较高,所以,这种煤油共炼技术解决了煤直接液化过程中溶剂油短缺的问题;轻柴油产品的十六烷值得到了一定程度的提高。Hydrocarbon Research Inc. 1986年开发的一种煤油共炼技术可以作为这类技术的典型代表^[7],首先将原料煤粉和溶

剂油(包括来自石油的重油和循环溶剂油两部分)配制成煤浆,再经升压、混氢、加热后依次进入第一级、第二级反应器,两级反应器均为装有常规颗粒状加氢催化剂的沸腾床反应器,反应产物经过减压分馏得到轻油产品、循环溶剂油和残渣。该技术的特点是:第一级反应器在相对较低的温度下(371~416℃)操作,原料煤和溶剂油先在缓和的条件下进行裂解和液化反应,从而减少小分子气体和焦炭的生成;第二级反应器在较高温度(416~460℃)下操作,原料煤和大分子烃得到进一步转化,这样有效提高了煤、重油、沥青烯和前沥青烯的转化率。以Alberta烟煤为原料,用Cold Lake常压渣油为部分溶剂油。表3为该常压渣油的主要性质。

表3 原料煤和渣油的组成和性质

| 项目 | 煤 | 渣油 |
|--|------|------|
| API | | 6.9 |
| $\omega(C)$ /% | 67.7 | 83.1 |
| $\omega(H)$ /% | 4.3 | 10.2 |
| $\omega(N)$ /% | 1.5 | 0.5 |
| $\omega(S)$ /% | 0.7 | 5.2 |
| $\omega(O)$ /% | 17.8 | 1.0 |
| 灰分 /% | 8.0 | |
| $\omega(Ni)$ / ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) | | 93 |
| $\omega(V)$ / ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) | | 240 |
| $\omega(524^+)$ /% | | 71.2 |
| H/C | 0.76 | 1.46 |

表4为煤油共炼技术和煤直接液化技术的对比。其中,循环油质量分数是针对原料煤而言。

表4 操作条件和产品收率

| 项目 | 煤液化工艺 | 煤油共炼工艺 |
|---|--------------------------------|---------|
| 新鲜原料煤质量分数 /% | 100 | 50 |
| 外供重油溶剂油质量分数 /% | 0 | 50 |
| $\omega(\text{循环油})$ /% | 170 | 70 |
| $\omega(\text{一反原料煤})$ /% | 37 | 37 |
| $m(\text{重油}) : m(\text{煤}) : m(\text{循环油})$ | 0:1:1.7 | 1:1:0.7 |
| 原料流量 / ($\text{kg} \cdot (\text{h} \cdot \text{m}^3)^{-1}$) | $q(\text{煤})$ | 320 |
| | $q(\text{煤+油})$ | 320 |
| 一反温度 / °C | 400 | 400 |
| 二反温度 / °C | 440 | 440 |
| 氢分压 / MPa | 17.5 | 17.5 |
| 产品收率 /% (对干基进料) | 水+CO ₂ +CO | 16.0 |
| | C ₁ -C ₃ | 6.1 |
| | C ₄ -524℃收率 | 64.9 |
| 煤转化率 /% | 91.3 | 91.2 |

由表 4 可以看出,采用该煤油共炼技术,可以得到较多的液体产品,且气体、重油产品的收率明显降低;另外,该煤油共炼技术选用了高活性的加氢催化剂,弥补了因部分溶剂油的改变带来的影响,保持了原料煤的转化率。

2.4 煤与石油共同加工技术

2007 年神华集团提出了一种煤与石油共同加工技术,即第四类煤油共炼技术。通过优化将石油加工工艺与煤直接液化工艺完全融合在一起。图 1 为煤与重油共裂化装置流程。

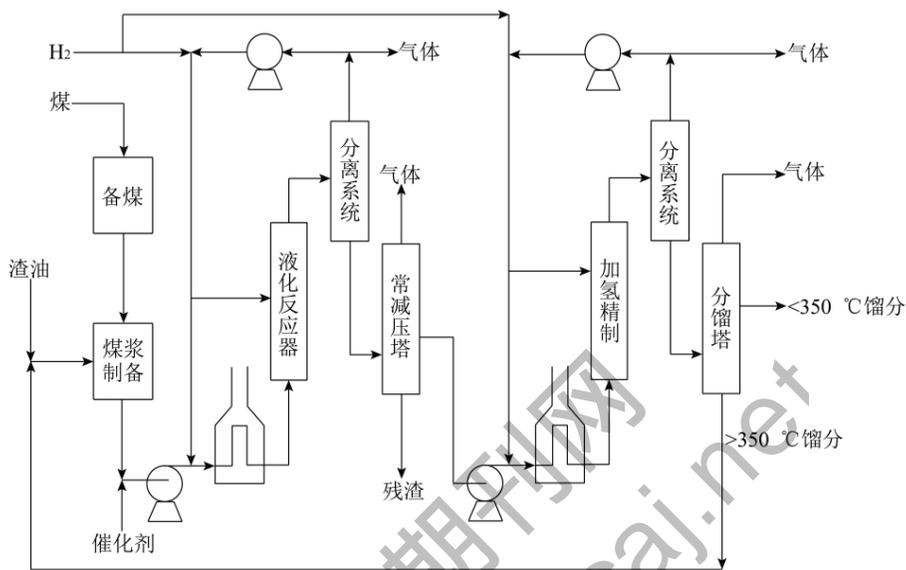


图 1 煤与重油共裂化装置流程

图 2 为煤和石油共同加工工艺流程。

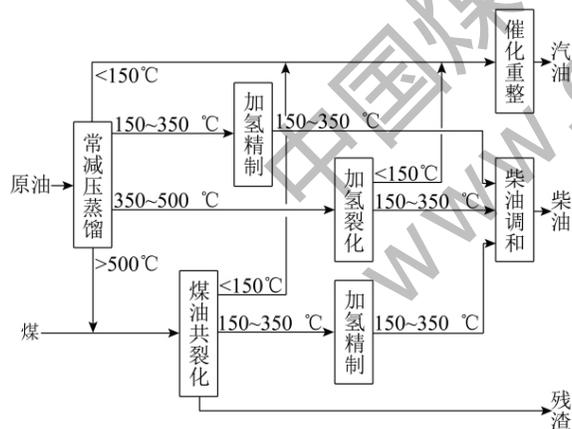


图 2 煤和石油共同加工工艺流程

该技术解决了煤直接液化过程中的全部问题,并且适用于环烷基原油^[12]和石蜡基原油^[13],其特点是:①在煤与重油共裂化技术上,为了保证煤油共炼过程中溶剂油具有适宜的供氢性能、黏度和馏分范围,该技术优化了重油在溶剂油中所占的比例。②在图 2 所示的加工方案中,通过调和的方法提高柴油产品的十六烷值,可以降低煤直接液化生成油加工的苛刻度,提高轻油产品的收率,提高了生产方案和产品结构的灵活性。

与其它类型的煤油共炼技术相比,第四类技术的优点是可以获得最高的液体产品收率和最高十六烷值的轻柴油产品,可以直接生产车用柴油产品,并且大幅度改善了生产操作的灵活性。

上述四类煤油共炼技术中,不同类型的技术拥有不同的优点和局限性,可以按照各自的目的和条件选用适宜的煤油共炼技术。第二类技术相对容易实现,但其轻柴油产品的十六烷值很难达到产品标准的要求,这类技术适用于加工流程相对简单的生产企业;第四类技术达到了煤油共炼技术的最佳效果,但加工流程相对复杂,这类技术适用于综合型的的企业。

3 发展煤油共炼技术面临的问题

3.1 重油的选择

并不是任何组成的重油都适合于煤油共炼过程。在煤油共炼过程中,重油常以溶剂油的形式进入反应系统,所以选择重油的主要依据是其是否具备溶剂油的性能,即是否具有良好的供氢性或处理后的供氢性。实验结果表明,供氢性来自部分饱和的多环化合物,典型的供氢性组分有部分饱和的多环芳烃、萘系化合物、芴系化合物等,理想

的溶剂油中供氢性组分的质量分数应不低于 50% , 可供氢的质量分数应为 1.2% ~ 3.0%^[14-15]。因此石蜡基的重油不适合直接用于煤油共炼过程, 环烷基的重油或来自炼油厂的重芳烃是选择溶剂油的主要对象。

如果选择供氢性能差的重油作为溶剂油, 除了会影响原料煤的转化率和轻油收率外, 还会影响原料煤浆的稳定性。

3.2 反应兼容性

反应兼容性是指煤油共炼技术所选用的反应条件, 应该包含原料煤和重油 2 种原料各自的裂化反应条件。由于煤炭和重油在形态、分子结构和分子大小等方面都不相同, 所以它们发生裂化反应的条件也不一致。从反应机理看, 煤炭分子裂解通常按照自由基反应机理进行, 当加热到一定温度(380 ~ 450 °C)后, 煤炭分子中连接各基本结构单元的弱键就会发生断裂, 生成相对较小的自由基碎片, 但是在相同的温度下, 重油的热解速度远远低于煤的热解速度, 即需要更高温(430 ~ 480 °C)才能加快重油分子的裂化反应。然而, 重油的裂化反应还有另一条途径可以选择, 即在较低温度(300 ~ 400 °C)下的正碳离子机理, 但是正碳离子反应需要在酸性裂化催化剂存在的情况下才能发生。

在现有的煤油共炼技术中, 大多数技术都选择了原料煤和重油在较高的温度下按照自由基机理进行裂化反应, 只有 Chevron Research Company 的两段煤油共炼工艺选择了原料煤在高温下按照自由基机理进行反应, 而重油在较低温度下按照正碳离子机理进行反应。

由此看来, 完美的煤油共炼技术需要在较宽的温度范围内进行, 并且温度范围将随原料煤和重油的性能的不同而不同。在研发和应用煤油共炼技术的过程中, 除了控制原料煤的转化率外, 研究重油的最佳反应条件、提高重油的转化率也是追求的主要目标。在目前的原油价格水平情况下, 重油的转化率最好能达到 95% 以上, 如果低于 90% , 则需要重新评估该技术的经济性。

3.3 溶剂油的组成

在煤油共炼技术中, 溶剂油通常由两部分组成: 一部分是循环溶剂油; 另一部分是重油。二者的比例决定了溶剂油的供氢性和黏度, 一般情况下, 随着溶剂油中重油比例的增加, 溶剂油的供氢性能降低, 黏度大幅度提高, 这样, 一定程度上影响

了原料煤的转化率、轻油收率及配制煤浆的浓度, 即影响装置的加工负荷。为了控制这些影响程度在可接受范围内, 需要通过实验确定溶剂油中重油的最大比例。

参考文献:

- [1] 高晋生, 张德祥. 煤液化技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [2] Gulf Research & Development Corporation. Coal liquefaction process using low grade crude oil: USA ,4541916 [P]. 1984-09-18.
- [3] Chevron Research Company. Two-stage coal liquefaction process with petroleum-derived coal solvents: USA , 4330390 [P]. 1979-02-14.
- [4] Chevron Research Company. Coal liquefaction using vacuum distillation and an external residuum feed: USA , 4510038 [P]. 1982-09-15.
- [5] Lummus Crest Inc. . Co-processing of carbonaceous solids and petroleum oil: USA 5120429 [P]. 1987-07-10.
- [6] HRI, Inc. . Catalytic hydrogenation of blended coal and residual oil feeds: USA 4054504 [P]. 1975-09-02.
- [7] HRI, Inc. . Two-stage co-processing of coal/oil feedstocks: USA 4853111 [P]. 1986-07-25.
- [8] Exxon Research and Engineering Company. Residuum processing: USA 3870621 [P]. 1973-07-30.
- [9] 煤炭科学研究总院. 一种用石油或石油炼制副产品替代循环溶剂的煤直接液化方法: 中国, 200810116347. 7 [P]. 2008-12-31.
- [10] 张晓静. 煤炭直接液化溶剂的研究 [J]. 洁净煤技术, 2011, 17(4): 26-29.
- [11] 李群. 催化裂化油浆的性质及其与煤共液化的研究进展 [J]. 洁净煤技术, 2010, 16(2): 30-32.
- [12] 神华集团有限责任公司. 一种煤与石油共同加工工艺: 中国, 200710179429. 1 [P]. 2007-07-16.
- [13] 神华集团有限责任公司. 一种煤与石油共同加工生产优质发动机燃料的方法: 中国, 200710179430. 4 [P]. 2008-07-16.
- [14] Exxon Research & Engineering Co. . Coal liquefaction process: USA 4179352 [P]. 1975-08-07.
- [15] Exxon Research & Engineering Co. . Coal liquefaction process: USA 4051012 [P]. 1976-05-17.