

煤炭直接液化过程的元素平衡分析

吴秀章

(神华集团有限责任公司 中国神华煤制油化工有限公司,北京 100011)

摘要:对煤直接液化过程的原料和产物进行了元素平衡研究,并对 C,H,N,S,O 各元素在产品中的分布进行了分析。对煤直接液化反应的深入解析和过程优化具有一定的指导作用。

关键词:煤;直接液化;元素;平衡

中图分类号:TQ529

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2011)03-0033-04

煤炭直接液化就是将适合的煤炭磨粉、干燥,与经过加氢稳定处理后的活性溶剂混合制备成可用泵输送的油煤浆,油煤浆经泵加压与氢气混合,经加热炉预热后进入煤液化反应器,在一定温度、压力条件下、在催化剂的作用下发生煤加氢裂化、热裂化等一系列反应生成轻质油品的过程。煤由无机物和有机物两部分组成,无机物(俗称煤中矿物质)一般包括 SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO 等,煤直接液化过程中,煤中的无机物不发生化学反应,与未转化的煤、难以蒸馏的油和沥青等保留

在液化残渣中;煤中的有机物是由 C,H,O,N,S 等元素组成的具有复杂分子结构、通过桥键联系在一起的大分子,煤炭直接液化过程中煤中的有机物大部分参与了化学反应。笔者对煤炭直接液化过程中煤中有机物各元素反应前后的平衡进行了计算和分析。

1 煤直接液化试验原料和催化剂

试验在处理干煤能力为 120 kg/d 的 BSU 装置上进行,试验原料煤的性质见表 1。

表 1 试验用原料煤煤质分析数据

| 工业分析/% | | | 元素分析/% | | | | | H/C | |
|-------------------|-------------------------|------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------|------|
| M_{ad} | A_{d} | V_{daf} | $\omega(\text{C}_{\text{daf}})$ | $\omega(\text{H}_{\text{daf}})$ | $\omega(\text{N}_{\text{daf}})$ | $\omega(\text{S}_{\text{daf}})$ | $\omega(\text{O}_{\text{daf}})$ | | |
| 3.31 | 4.90 | 38.14 | 79.95 | 4.84 | 0.94 | 0.24 | 14.08 | 0.726 | |
| 灰成分分析/% | | | | | | | | | |
| SiO_2 | Al_2O_3 | TiO_2 | Fe_2O_3 | CaO | MgO | Na_2O | K_2O | SO_3 | 其它 |
| 29.95 | 11.48 | 0.98 | 4.42 | 27.82 | 1.37 | 3.40 | 0.61 | 11.10 | 8.87 |
| 煤岩分析 $\varphi/\%$ | | | | | | | | 反射率 R_{max}° | |
| 镜质组 | | 壳质组 | | 惰性组 | | 其中半丝质体 | | | |
| 66.89 | | 0.86 | | 30.19 | | 9.26 | | 0.527 | |

试验用合成铁催化剂性质见表 2,图 1 是合成铁高效催化剂在 8 万倍电子显微镜下的照片,从图

1 中可以清晰地看出,制备的催化剂均匀分布在煤表面上,且粒径长度在 100 nm 左右。

收稿日期:2011-01-07

作者简介:吴秀章(1966—),男,山东淄博人,博士,教授级高级工程师。现任神华集团有限责任公司副总工程师兼中国神华煤制油化工有限公司董事长,主要从事石油炼制、石油化工、煤制油、煤化工的技术管理工作。E-mail:wuxiuzhang@cscl.com

表2 煤液化用合成铁催化剂性质

| 项目 | 数值 | |
|---------------------------------|-------|----------|
| $\omega(\text{Fe})/\%$ | 5 | |
| $\omega(\text{煤})/\%$ | 65 | |
| $\omega(\text{H}_2\text{O})/\%$ | 28 | |
| 其它/ $\%$ | 2 | |
| 形状 | 纺锤体 | |
| 粒度 | 长/nm | 80 ~ 150 |
| | 直径/nm | 30 ~ 50 |

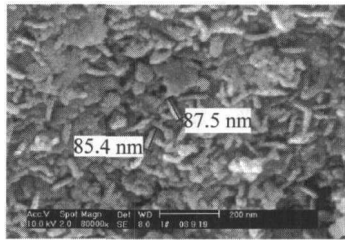


图1 合成催化剂电镜照片

试验用氢气是北京电子动力厂生产的瓶装电解氢,氢气纯度为99.9%;试验用硫磺为化学纯试剂;试验用二甲基二硫(DMDS)为廊坊三威化工有限公司生产的工业产品,纯度大于99%。

2 煤直接液化试验装置和试验条件

煤液化试验装置包括煤液化、常压蒸馏、减压蒸馏和循环溶剂加氢4个单元,其中溶剂加氢单元的进料来自减压蒸馏单元的闪蒸油和部分常压蒸馏单元的液化重油,加氢后的活性供氢溶剂循环回煤液化单元制备油煤浆。

试验期间煤直接液化单元、煤液化油品蒸馏单元和溶剂加氢单元的操作条件见表3、表4。

表3 煤液化单元和蒸馏单元操作条件

| 项目 | 数据 | |
|--|---------------------------------|-----|
| 煤浆浓度/ $\%$ | 45 | |
| 溶剂 | 全部加氢溶剂 | |
| 合成铁催化剂添加量/ $\%$ | $m(\text{Fe}):m(\text{干煤})=1.0$ | |
| 煤浆空速/ $(\text{kg} \cdot (\text{h} \cdot \text{L})^{-1})$ | 0.702 | |
| 新氢流量/ $(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$ | 5.5 | |
| 循环氢流量/ $(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$ | 7.0 | |
| 循环氢中氢气物质的量百分比/ $\%$ | 85 | |
| 气液比/ $(\text{L} \cdot \text{kg}^{-1})$ | 1000 ~ 1100 | |
| 反应压力/MPa | 19.0 | |
| 第一预热器温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 300 | |
| 第二预热器温度(外)/ $^{\circ}\text{C}$ | 480 | |
| 反应温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 第一反应器 | 455 |
| | 第二反应器 | 455 |
| 高温分离器温度(底部吹氢)/ $^{\circ}\text{C}$ | 410 | |
| 减压蒸馏压力/Pa | ≥ 133.3 | |
| 减压蒸馏液相温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 330 ~ 350 | |

表4 溶剂加氢条件

| 项目 | 数据 |
|---|-----------|
| 压力/MPa | 15.0 |
| 温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 345 ~ 360 |
| 液时空速/ h^{-1} | 1.77 |
| 进料流量/ $(\text{kg} \cdot \text{h}^{-1})$ | 6.8 |
| 新氢流量/ $(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$ | 2.5 |
| 循环氢流量/ $(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$ | 3.3 |
| 气液比/ $(\text{L} \cdot \text{kg}^{-1})$ | 830 |

3 煤直接液化试验结果和分析

3.1 煤直接液化的物料平衡

煤液化试验操作稳定且循环溶剂性质稳定后,对煤直接液化进行了标定,以无水无灰基(daf)纯煤为100%的物料平衡见表5。

表5 煤直接液化的物料平衡(daf煤100%) %

| 物料名称 | 数据 |
|-----------------------------|--------|
| 无水无灰煤(daf) | 100.00 |
| 煤中灰 | 5.15 |
| 合成催化剂 | 1.65 |
| 入方 | |
| 硫磺 | 1.20 |
| 氢气 | 6.81 |
| DMDS | 1.93 |
| 入方合计 | 116.74 |
| | |
| C_1 | 4.17 |
| C_2 | 2.82 |
| CO | 0.99 |
| CO_2 | 1.46 |
| H_2S | 2.13 |
| NH_3 | 0.57 |
| 出方 | |
| H_2O | 12.73 |
| C_3 | 3.35 |
| C_4 | 1.86 |
| <220 $^{\circ}\text{C}$ 低分油 | 25.33 |
| >220 $^{\circ}\text{C}$ 低分油 | 30.02 |
| 残渣 | 31.31 |
| 出方合计 | 116.74 |

注:表中所有物质均为质量分数。

表5表明:以无水无灰煤为基准, C_3^+ 煤液化液体产品的收率为60.56%,残渣的收率为31.31%,水的收率为12.73%, C_2^- 及其他气体收率为12.14%。

3.2 煤直接液化原料及产品元素分析

煤液化原料煤及主要产品的元素分析见表6。

表6 煤液化原料煤及主要产品的元素分析 %

| 元素 | 煤(daf基) | 催化剂 | <220℃轻油 | >220℃重油 | 残渣 |
|----|---------|--------|---------|---------|--------|
| C | 79.96 | 0 | 83.22 | 87.54 | 71.99 |
| H | 4.84 | 0.01 | 12.36 | 10.76 | 3.95 |
| S | 0.19 | 0 | 0.04 | 0.02 | 2.22 |
| N | 0.94 | 0 | 0.25 | 0.48 | 0.85 |
| O | 14.07 | 22.15 | 4.13 | 1.20 | 0.32 |
| 灰 | | 77.84 | | | 20.67 |
| 合计 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

由表6可知:煤直接液化油品与常规石油产品在元素组成上有很大的区别,主要表现在含有一定的O元素,而且较轻组分的馏分油、O含量较高;另外,煤直接液化的副产品残渣主要由灰分(煤中固有矿物质和外加催化剂)和含碳较高的有机组分(主要由未转化煤、沥青烯和未蒸馏出的油)组成。

3.3 煤直接液化的元素平衡

根据煤直接液化物料平衡和原料、产品元素分析数据计算出的元素平衡见表7。

表7 煤直接液化的元素平衡(daf煤100%)

%

| | | 合计 | C | H | S | N | O | 灰 |
|-----------|------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 入方 | 无水无灰煤(daf) | 100.00 | 79.96 | 4.84 | 0.19 | 0.94 | 14.07 | 0 |
| | 煤中灰 | 5.15 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5.15 |
| | 合成催化剂 | 1.65 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.37 | 1.28 |
| | 硫磺 | 1.20 | 0 | 0 | 1.20 | 0 | 0 | 0 |
| | 氢气 | 6.81 | 0 | 6.81 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | DMDS | 1.93 | 0.49 | 0.12 | 1.31 | 0 | 0 | 0 |
| | 入方合计 | 116.74 | 80.45 | 11.77 | 2.70 | 0.94 | 14.44 | 6.43 |
| 出方 | C ₁ | 4.17 | 3.13 | 1.04 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | C ₂ | 2.82 | 2.26 | 0.56 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | CO | 0.99 | 0.42 | 0 | 0 | 0 | 0.57 | 0 |
| | CO ₂ | 1.46 | 0.40 | 0 | 0 | 0 | 1.06 | 0 |
| | H ₂ S | 2.13 | 0 | 0.13 | 2.00 | 0 | 0 | 0 |
| | NH ₃ | 0.57 | 0 | 0.10 | 0 | 0.47 | 0 | 0 |
| | H ₂ O | 12.73 | 0 | 1.41 | 0 | 0 | 11.32 | 0 |
| | C ₃ | 3.35 | 2.74 | 0.61 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | C ₄ | 1.86 | 1.54 | 0.32 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | <220℃低分油 | 25.33 | 21.08 | 3.13 | 0.01 | 0.06 | 1.05 | 0 |
| | >220℃低分油 | 30.02 | 26.28 | 3.23 | 0.01 | 0.14 | 0.36 | 0 |
| | 残渣 | 31.31 | 22.54 | 1.24 | 0.70 | 0.27 | 0.10 | 6.47 |
| | 出方合计 | 116.74 | 80.37 | 11.77 | 2.72 | 0.94 | 14.46 | 6.47 |
| 出方合计/入方合计 | | 1.000 | 0.999 | 1.000 | 1.007 | 1.000 | 1.001 | 1.006 |

注:表中所有物质均为质量分数。

3.3.1 碳平衡

由表7可知,煤直接液化原料煤中的碳有5.35%进入了液化气(C₃+C₄)组分,有59.23%进入了目的产品液化油中,有28.19%进入了低附加值的油灰渣中,有7.23%进入了气体中。

3.3.2 氢平衡

由表7可知,煤直接液化消耗的补充氢中,有20.70%的氢与原料煤中的氧反应生成了水,有26.41%的氢生成了甲烷等气体,只有51.11%的氢进入了目的产品煤液化油中。

3.3.3 硫平衡

由表7可知,为了保持催化剂反应活性额外补充的硫占到了总硫的92.96%;在反应生成物中的硫化物中,可以用于硫回收的H₂S中的硫占73.53%,液化油品中残留的硫占总硫的0.74%,残

渣中的硫占了总硫的25.73%,由于残渣中的硫无法回收,因此煤直接液化需要一直额外补充硫。

3.3.4 氮平衡

由表7可知,原料煤带人的氮有50%生成了氨,有21.28%留在了液化油中,有28.72%进入了残渣。表6数据也表明煤液化油的氮含量较高,这也增加了煤液化油进一步加氢改质的难度。

3.3.5 氧平衡

由表7可知,原料煤带人的氧有11.58%生成了CO_x,有77.83%与氢气反应生成了水,有10.02%留在了液化油中,有0.71%进入了残渣。

4 结 论

(1)原料煤中的碳经过煤炭直接液化反应后,有64.58%生成了高附加值的液态烃和油品;

(2)在煤炭直接液化过程中消耗的氢气,有 51.11% 生产了高附加值的液态烃和油品,20.70% 的氢气与原料煤中的氧反应生成了水;

(3)由于原料煤的硫含量低,为了保持催化剂的反应活性,需要额外补充硫,外补硫占总硫的 92.96%,在生成的硫化物中 H_2S 占 73.53%;

(4)煤炭直接液化原料煤带入的氮有 50% 生成了氨,有 21.28% 留在了液化油中,有 28.72% 进入了残渣;

(5)煤直接液化的原料煤带入的氧有 11.58% 生成了 CO_x ,有 77.83% 与氢气反应生成了水,有 10.02% 留在了液化油中。

Element balance analysis on direct coal liquefaction process

WU Xiu-zhang

(China Shenhua Coal to Liquid and Chemical Co., Ltd., Shenhua Group Co., Ltd., Beijing 100011, China)

Abstract: Element balance on direct coal liquefaction process has been analyzed based on the composition of feed and products. The distribution of C, H, N, S, O in different products also have been analyzed. This analysis is helpful for deep understanding and process optimization of direct coal liquefaction.

Key words: coal; direct liquefaction; element; balance

(上接第 30 页)

Retrofit of coal slurry processing system in Xiaohogou coal preparation plant

LIU Guang-zhao

(Housuo Coal Preparation Plant, Yunnan Dongyuan Coal Industry Group Co., Ltd., Fuyuan 655500, China)

Abstract: In order to resolve the problems existed in coal slurry processing system of Xiaohogou coal preparation plant, take some technical transformation such as adding concentration equipments, direct press technique is replaced by coal slurry flotation, clean coal press and tailings pressure filtration technique. Realize the closed water circuit and clean water wash coal in washery after transformation, medium consumption is reduced by 8.94 kg/t, clean coal recovery is improved by 15.40% and the plant yearly profit increase 33 million.

Key words: coal slurry; closed cycle; medium consumption; product entrained dense medium

神华煤制油项目实现盈利

神华集团总经理张玉卓 2011 年 5 月 14 日在煤矿瓦斯治理及安全论坛上表示,神华集团在世界上率先建成的煤直接液化项目已实现盈利,今年一季度生产成品油 21.6 万 t,利润超亿元。

作为石油替代能源的一个重要途径,煤制油与甲醇和二甲醚是煤基替代液体燃料的重要产品。

神华集团 2008 年底在内蒙古自治区建成了 100 万 t/a 煤直接液化技术示范项目,这是世界上第一套煤炭直接液化的大型工业生产装置。

据介绍,该项目去年最长连续运转 2071 h,共运行 5000 h,生产油品 45 万 t。

该项目投运至今已累计运行 1 万 h。至 2011 年初,该项目基本实现了安、稳、长、满、优的运行目标,一季度生产成品油 21.6 万 t,利润超亿元。

据悉,以中国目前的油价水平计算,神华集团的煤直接液化项目实现盈亏平衡的油价是每桶 85 美元。

神华集团此前曾表示,待煤制油及煤化工项目成熟,即盈利后考虑注入上市公司神华能源。