

煤焦油加工技术进展及工业化现状

胡发亭, 张晓静, 李培霖

(煤炭科学研究总院 北京煤化工研究分院 北京 100013)

摘要: 研究了煤焦油的性质、组成、加工利用机理、加工工艺存在的问题等。指出高温煤焦油传统深加工今后重点是增加产品品种, 提高产品质量。高温煤焦油加工利用的重点在于开发高活性催化剂, 提高加氢转化率和燃料油回收率; 中低温煤焦油加工利用以生产燃料油或燃料-化工型路线为主, 后者为其产业化方向。

关键词: 煤焦油; 煤焦油加工; 煤焦油加氢; 工业化

中图分类号: TQ536; TD849

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2011)05-0031-05

中国是富煤、少气、缺油的国家, 对煤焦油的加工利用日益受到国家的重视。煤焦油是煤炭在热解过程中得到的液体副产品, 按照热解温度和过程方法的不同, 煤焦油大致分为高温焦油(900~1000℃)、中温焦油(650~900℃)和低温焦油(450~650℃)^[1]。

中国是产煤大国, 有着丰富的煤焦油资源, 其中多数煤焦油因直接作为燃料粗放燃烧而没有得到合理利用。因此对煤焦油进行精细加工制取高附加值产品具有重大的经济效益、社会效益和环保效益。

1 高温煤焦油

高温煤焦油是在焦炭生产中得到的煤焦油, 它是粗煤气冷却过程中冷凝、分离出来的焦炉煤气净化产品之一。煤焦油是一个组分上万种的复杂混合物, 目前已从中分离并认定的单种化合物约500余种, 约占煤焦油总量的55%^[2]。

目前中国传统的高温煤焦油加工利用方式主要是生产轻油、酚油、萘油及改质沥青等, 再经深加工后制取苯、酚、萘、蒽、沥青等多种化工原料。对高温煤焦油加氢制取高附加值燃料油是最近的学

术研究热点, 也是国家今后提倡的高温煤焦油加工利用新方向。

1.1 传统加工利用方式

1.1.1 技术研发进展

经过几十年的发展, 高温煤焦油加工利用技术已经有了提高, 国家投入了很大力量进行原有技术的革新和新技术的创新。

何勋员等^[3]针对中国现有采用管式炉及循环水加热冷却调温方式加工煤焦油工艺中, 系统内潜在的能源不能充分利用并且所有步骤的能量转化都需外界能耗支持的缺点, 开发了新的煤焦油加工工艺, 大大减少能耗, 降低了成本。冯泽民等^[4]对低萘含量煤焦油中萘的分离和提纯技术进行了研究, 研究成果具有重要的经济意义。马中全等^[5]发明了一种从煤焦油洗油中生产工业萘的工艺方法, 自动化水平高, 实现了重质洗油一次精馏切取萘馏分, 显著提高了工业萘产品的收率。宝山钢铁公司研发了从煤焦油洗油中同时提取联苯和吡啶的技术, 提取产品纯度高, 提升了高温煤焦油回收洗油的再利用价值^[6]。杨东平^[7]发明了从高温煤焦油提取多种化工产品的方法, 从中提取到了高纯度的萘、甲基萘、蒽油、沥青和重油等产品。近年来, 在

收稿日期: 2011-04-14 责任编辑: 孙淑君

作者简介: 胡发亭(1976—)男, 山东东明人, 研究生, 高级工程师, 主要从事煤炭直接液化技术和煤焦油加工利用技术等相关领域的研究工作。

其它方面也涌现了很多新技术^[2],例如焦油蒸馏由常压法改为减压或常减压法,余热利用充分,降低了能耗和建设费用;工业萘生产技术,切取萘馏分,用蒸馏法取代了压榨萘生产方法,萘回收率提高10%;全连续碱洗脱酚工艺,碱液浓度较低,脱酚效率高。

尽管中国在高温煤焦油深加工方面取得了一些成绩。但与发达国家相比仍然存在科研力量薄弱,现有装置规模小、工艺落后且过于分散,深加力度不够、严重污染环境等突出问题。

1.1.2 工业化现状

目前国内现有大中型煤焦油加工企业50余家,其中单套年加工规模在10万t以上的有30余家,年加工能力为600多万吨;小型煤焦油加工企业加工能力约100多万吨;目前筹备和在建的煤焦油深加工企业有20余家,加工能力达400万t;规划拟建的还有十几家,加工能力近400万t^[2-8]。

其中宝钢化工公司是国内最大的煤焦油加工企业,5套装置加工能力为75万t/a,规模居世界第5位。山东杰富意振兴化工公司在原有的30万t/a基础上扩产改造,达到了单套50万t/a的加工能力,是目前国内单套加工能力最大的煤焦油加工装置。山西宏特煤化工有限公司拥有2套煤焦油加工装置,总能力达30万t/a,并准备扩建2套年加工35万t焦油的装置,最终将达到100万t/a的加工规模。山西焦化集团煤焦油加工项目一期工程单套装置加工能力为30万t的焦油加工项目已经于2006年竣工投产,二期工程将择机开工建设,最终会形成60万t的煤焦油加工规模。辽宁鞍钢化工厂目前每年煤焦油加工能力为30万t,正在建设60万t/a的煤焦油深加工项目。另外神华乌海煤焦化公司、乌海黑猫炭黑公司、山西介休佳乾煤化工公司、河津精诚化工公司、山东固德化工、山东海化集团、河南海星化工公司、唐山考伯斯-开滦炭素化工公司都拥有30万t/a的煤焦油加工能力。

武汉平煤武钢联合焦化公司投资建设的50万t/a煤焦油深加工项目在2010年6月开工建设;济南海川炭素公司的40万t/a煤焦油深加工项目已经在济南平阴县开工建设,河南鑫磊煤化集团的30万t/a的煤焦油深加工项目已经于2010年4月开工建设,开滦能源化工公司与首钢公司共同出资,拟在唐山曹妃甸建设百万吨级煤焦油深加工项目,该项目拟分2期建设,一期建设规模为30万t/a。

其他准备规划建设的煤焦油深加工项目有沙桐(泰兴)化学公司(30万t/a)、平煤集团首山焦化公司(30万t/a)、河北旺佰欣化工公司(30万t/a)。

目前中国高温煤焦油的年产量在1000万t左右,因此高温煤焦油加工能力有过剩隐忧。

1.2 加氢制取燃料油

1.2.1 技术研发进展

高温煤焦油加氢是指在高温、高压和 H_2 存在的条件下,在催化剂床层上对高温煤焦油进行加氢反应,改变其分子结构,并脱除O、N、S等杂原子,从而获得汽油、柴油、煤油等燃料油品^[9]。在目前中国燃料油紧缺的背景下,高温煤焦油加氢具有良好的发展前景。国内对这方面的学术研究越来越多,取得了许多有重要价值的学术成果。

煤炭科学研究总院北京煤化工研究分院的张晓静等^[10-11]开发了一种非均相催化剂的煤焦油悬浮床加氢工艺,采用自主开发的复合型煤焦油加氢催化剂,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“吃干榨净”,大大提高了原料和催化剂的利用效率。燕京等^[12]采用多种催化剂组成的级配方式对全馏分高温煤焦油进行加氢改质试验研究,在最佳反应条件下,汽油馏分和柴油馏分能达到产物总量的80%。陈松等^[13]对脱除沥青后的200~540℃馏分的高温煤焦油在使用专用催化剂的条件下进行加氢裂化,实现了100%转化,石脑油馏分收率为13%和柴油馏分收率80%。田小藏^[14]以高温煤焦油为原料,选择加氢保护剂、脱金属剂及加氢精制催化剂,在适宜的工艺条件下,对其进行加氢处理,最后得到了高质量的汽油、柴油产品。常娜等^[15-16]对高温煤焦油在超临界二甲苯中加氢裂解的反应动力学进行了研究,建立起三集总宏观反应动力学模型;并且研究了沸石催化剂制备条件对超临界汽油中高温煤焦油加氢裂化轻质油收率的影响,优化了催化剂制备条件。同济大学^[17]对煤焦油沥青的加氢裂化制取燃料油技术进行了研究,燃油的总出油率可达75%以上,大大提高了高温煤焦油的利用效率。

对于高温煤焦油的加氢,必须将加氢精制和加氢裂化相结合,才可以得到较高的燃料油收率,达到效益的最大化。

1.2.2 工业化现状

高温煤焦油加氢制燃料油比中低温煤焦油加氢难度大,因此在国内还处于工业化初级阶段,还没有大规模产业化。

黑龙江宝泰隆煤化工公司的10万t/a的高温煤焦油加氢装置于2009年竣工投产,是国内首套高温煤焦油加氢制燃料油装置。该装置采用加氢精制和加氢裂化工艺技术,生产汽油、柴油、沥青等产品^[18]。内蒙古庆华集团16.67万t/a的高温煤焦油加氢项目已经于2010年4月开工建设^[8]。江苏天裕能源化工集团的20万t高温煤焦油加氢项目也于2010年10月在徐州市开工建设,建成后可形成年产燃料油16.44万t、石脑油3.49万t的生产能力,并副产重质煤沥青3.29万t。

山西路鑫能源产业集团正在规划建设20万t/a的重质煤焦油加氢裂化生产燃料油项目,已经进入批准备案阶段。山东荣信煤化公司也正规划在邹城建设30万t/a的高温煤焦油加氢制燃料油项目。

利用高温煤焦油加氢制燃料油,开辟了提高其附加值的新途径,鉴于国内煤变油的大环境和燃料油能源短缺的现状,有必要加强学术研究和产业化推广,进而替代传统的加工工艺。

2 中低温煤焦油

中低温煤焦油是低阶煤在干馏过程或煤在气化过程中得到的液态产物,主要组分为脂肪烃、烯烃、酚属烃、环烷烃、碱类、芳香族和类树脂物,其中以脂肪烃、酚属烃为主,而芳香烃很少,酚属烃中以高级酚为主^[19]。

2.1 技术研发进展

中低温煤焦油的加工利用方式,主要有以下几种:①精细化工路线,是将煤焦油所含组分逐个分离,制得单体的过程;②延迟焦化路线,是将煤焦油高温下进行深度热裂化反应,使其一部分转化为气体烃和轻质油品,同时由于缩合反应,使煤焦油的另一部分转化为焦炭;③加氢路线,是目前处理中低温煤焦油的主要手段,加氢工艺路线根据产品的不同又可分为燃料型、燃料-化工型以及燃料-润滑油型^[20]。

目前全世界仅有法国的马里诺走中低温煤焦油的精细化工路线;国内将石油工业中的延迟焦化工艺嫁接到中低温煤焦油中研究的寥寥无几,仅辽宁石油化工大学研究情况有资料可参考。对于加

氢路线,国内的中低温煤焦油加氢工艺以燃料油和燃料-化工型为主,即以生产汽油、煤油、柴油等燃料油为目的或以生产燃料油和酚类化合物及其他芳烃为目的;目前国内外还没有报道相关机构对燃料-润滑油型路线的研究进展。

中国已经开展了大规模的中低温煤焦油加氢工艺的相关研究开发工作。研究领域从基础理论、反应机理到工艺开发、工程化开发,试验规模也从实验室小试到中试、直至工业性试验。

张军民等^[20]对低温煤焦油中的酚类物质从生成机理、酚类回收至分离利用有较为系统的研究,并提出了低温煤焦油中酚类化合物分离与利用方面应该开展的工作和研究方向。抚顺石油化工研究院利用碱性液体对低温煤焦油中的酚类物质进行抽提,酚类产量可达44%,酚及酚系物含量达到99%^[21]。沈和平等^[22]开发了一种中低温煤焦油深加工的工艺技术,工艺技术既能得到汽油和柴油馏分,又能得到酚、苯、甲苯以及溶剂油等高附加值化工产品,是典型的燃料-化工型的加氢工艺路线。

煤炭科学研究总院北京煤化工研究分院开发的中低温煤焦油加氢工艺具有原料适应性强,流程简单,燃料油收率高,无沥青副产物,催化剂活性高等优点^[10-11]。张秋民等^[23]开发了煤焦油重馏分加氢裂化沸腾床反应器,该反应器不仅成品油收率高,而且有效解决了固定床催化剂床层容易阻塞的问题。张军民等^[20]利用独立开发的催化剂对460℃前的馏分进行了加氢实验,得到汽油和柴油均达到国家标准中93号汽油和0号柴油的各项技术指标。另外,李冬、黎大鹏、孟广军、牟艳春等^[24-27]对中低温煤焦油的加氢方法、工艺流程和产品精制也都进行了深入研究,并申请了多项发明专利。付晓东、李增文等^[28-29]对煤气化副产的中低温煤焦油的加氢工艺和技术进行了深入研究。李春山、何巨堂等^[30-31]在煤焦油加氢催化剂的催化机理和活性方面进行了深入研究,并开发出了多种性能优良的催化剂。

2.2 工业化现状

近年来,低阶煤的干馏和煤制天然气已成为国内研究和投资的热点,与此伴随着大量中低温煤焦油的生产,有力地促进了煤焦油加氢产业的发展^[32]。目前已经投产的中低温煤焦油加氢装置有4家,加工能力为66万t/a;正在建设或处于开车调试阶段的有近10家,加工能力达到210万t/a左

右;正在规划建设的中低温煤焦油加氢项目总加工能力达到了400万t/a。预计到2015年,中国的中低温煤焦油加氢处理能力能达到700万t/a^[8]。

云南解化集团1万t/a煤焦油加氢装置于1997年建成投产,是中国最早建成的煤焦油加氢装置;装置以褐煤气化低温煤焦油为原料加氢生产燃料油,后经过扩建,现已达到6万t/a的规模^[33]。中煤龙化哈尔滨煤制油公司的5万t/a的煤焦油加氢项目以哈尔滨气化厂的副产焦油为原料,2003年建成投产,至今运转良好;公司目前正在计划增建1套4万t/a的重质煤焦油加氢裂化装置。辽宁博达化工公司的5万t/a的煤气化副产焦油加氢装置于2009年建成投产。陕西神木天元化工公司2×25万t/a的煤焦油加氢装置已经顺利投产,是目前中国最大的煤焦油加氢装置,该项目以低阶煤干馏中低温煤焦油为原料,生产轻质化燃料油40万t、石油焦8万t及液化气0.8万t等产品。河南鑫海新能源公司的年产5万t煤焦油加氢改质项目已经于2009年底开工建设,目前在进行开车调试阶段。

陕西东鑫垣化工50万t/a中低温煤焦油加氢项目已经于2010年开工建设。内蒙古赤峰国能化工45万t/a煤焦油加氢项目以煤制天然气项目副产中低温煤焦油为原料,分3期建设,一期工程规模为15万t/a,于2010年6月开工建设;同等规模的二期和三期工程也会很快开工。开滦集团在内蒙古鄂尔多斯40万t煤焦油加氢项目于2009年10月开工建设,该项目以长焰煤干馏煤焦油为原料进行加氢制取燃料油。其他正在建设的低温煤焦油加氢装置有神木富油能源公司(12万t/a)、榆林市基泰能源化工公司(20万t/a)、神木安源化工公司(26万t/a)。

神木安源化工规划建设250万t/a煤焦油加氢项目已经经陕西发改委批准备案,另外该公司规划建设100万t/a煤焦油加氢项目也正处于施工准备阶段。神华煤制油化工公司在呼伦贝尔拟建设30万t/a煤焦油加氢项目,项目以褐煤热解煤焦油为原料。新疆爱迪新能源公司也在规划建设20万t/a煤焦油加氢项目。

3 结 语

(1) 高温煤焦油传统深加工工艺今后的主要研究方向是增加产品品种、提高产品质量等级、节约能源和保护环境。

(2) 目前国内高温煤焦油加氢工业化还处于萌芽发展状态,原因在于组分复杂、馏分重、沥青质含量高,加氢难度大。今后的研发重点是开发高活性的催化剂,提高加氢转化率,在注重提高燃料油转化率的同时,也要多联产其它高附加值的化工产品。

(3) 中国中低温煤焦油的加工利用以生产燃料油或燃料-化工型路线为主,燃料-化工型技术路线是中低温煤焦油产业化的方向。

(4) 近年来,国内在建或拟建的中低温煤焦油加氢项目比较多。但是要避免盲目建设、重复建设的弊端,防止原料短缺和产能过剩。

随着煤焦油加工技术的日渐成熟,中国具备了大规模产业化的条件,只要政府部门给予扶持和合理指导,使其从技术上进一步提高,工程上进一步完善,煤焦油加工利用产业将迎来良好的发展机遇。

参考文献:

- [1] 王世宇,白效言,张颀.低温煤焦油柱层析色谱族组分分离及GC/MS分析[J].洁净煤技术,2010,16(4):59-62.
- [2] 江巨荣.国内煤焦油的加工工业现状及发展[J].广州化工,2009,37(4):52-55.
- [3] 何勋员,刘春华,黄彬.一种煤焦油加工新的工艺方法及装置[P].中国专利:CN201010100919.X,2010-07-28.
- [4] 冯泽民,石辉文,刘涛,等.含萘量较低煤焦油中萘的分离与提纯[J].洁净煤技术,2008,14(4):43-45.
- [5] 马中全,梁洪森,王波,等.一种煤焦油洗油生产工艺的工艺方法[P].中国专利:CN200810012775.5,2010-02-10.
- [6] 侯文杰,汪旭,郑胜华,等.从煤焦油回收洗油中提取联苯和吡啶的方法[P].中国专利:CN200710037659.4,2008-08-20.
- [7] 杨东平.一种从煤焦油中提取多种化工产品的的方法[P].中国专利:CN200710047116.0,2008-3-12.
- [8] 马宝岐,任沛建,杨占彪,等.煤焦油制燃料油品[M].北京:化学工业出版社,2010.
- [9] 杨国祥,李毓良.高温煤焦油加氢制取轻质燃料油工艺的运行实践[J].广东化工,2010,37(6):58-59.
- [10] 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[P].中国专利:CN201010217361.3,2010-12-29.
- [11] 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[P].中国专利:CN201010217358.1,2010-11-17.

- [12] 燕京,吕才山,刘爱华,等.高温煤焦油加氢制取汽油和柴油[J].石油化工,2006,35(1):33-36.
- [13] 陈松,许杰,方向晨.煤焦油联合加氢裂化处理工艺及其专用催化剂[J].现代化工,2009,29(3):64-69.
- [14] 田小藏.煤焦油加氢制燃料油的试验研究[J].工业安全与环保,2007,33(7):56-57.
- [15] 常娜,顾兆林,侯雄坡,等.高温煤焦油加氢裂解反应动力学研究[J].煤炭转化,2010,33(2):52-56.
- [16] 常娜,侯雄坡,刘宗宽,等.超临界汽油中煤焦油加氢裂化催化剂研究[J].化学工程,2010,38(8):83-86.
- [17] 朱志荣,吴倩,余兆祥.煤焦油沥青轻质化制油裂化催化剂制备和应用方法[P].中国专利:CN200810039423.9,2008-11-12.
- [18] 李毓良,杨国祥.高温煤焦油加氢生产燃料油的工艺调整[J].广东化工,2010,37(6):55-56.
- [19] 张颢,孙会青,白效言,等.低温煤焦油的基本特性及综合利用[J].洁净煤技术,2009,15(6):57-60.
- [20] 张军民,刘弓.低温煤焦油的综合利用[J].煤炭转化,2010,33(3):92-96.
- [21] 刘巧霞.陕北中低温煤焦油重馏类化合物的提取研究[D].西安:西北大学,2010.
- [22] 沈和平,杨承强.一种中低温煤焦油深加工方法[P].中国专利:CN200910048881.3,2009-09-23.
- [23] 张秋民,马宝岐,关珺,等.煤焦油重馏分沸腾床加氢裂化方法及系统[P].中国专利:CN201010525147.4,2011-02-02.
- [24] 李冬,李稳宏,高新,等.中低温煤焦油加氢改质工艺研究[J].煤炭转化,2009,32(4):81-84.
- [25] 黎大鹏,李根忠,李代玉,等.一种煤焦油加氢改质的方法[P].中国专利:CN201010159638.1,2010-10-20.
- [26] 孟广军,曲延涛,刘军海,等.中低温煤焦油制取高清洁燃料油的方法[P].中国专利:CN200910077529.2,2010-07-21.
- [27] 牟艳春.中低温煤焦油加氢生产轻重质燃料油和优质沥青的工艺[P].中国专利:CN200810064451.6,2009-11-11.
- [28] 付晓东.煤气化副产品焦油的加氢转化[J].化学工程师,2005,115(4):52-54.
- [29] 李增文.煤焦油加氢工艺技术[J].化学工程师,2009,169(10):57-60.
- [30] 李春山,王红岩,张香平,等.一种煤焦油加氢生产清洁燃料油的组合工艺及其催化剂[P].中国专利:CN201010228569.5,2010-11-17.
- [31] 何巨堂.一种含重馏分的煤焦油的加氢改质方法[P].中国专利:CN200810166208.5,2010-01-20.
- [32] 孙会青,曲思建,王利斌.低温煤焦油生产加工利用的现状[J].洁净煤技术,2008,14(5):34-37.
- [33] 郭少冉.煤焦油加氢采用二段工艺的必要性[J].广东化工,2009,36(11):77-79.

Development of processing technology and industrialization status of coal tar

HU Fa-ting, ZHANG Xiao-jing, LI Pei-lin

(Beijing Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China)

Abstract: Properties and components of coal tar, as well as its processing and utilization mechanism, processing technique and issues existed in manufacturing process are analyzed. Increasing product type and guaranteeing quality of products are the main development direction of high-temperature coal tar traditional deep processing. The most important thing to processing and utilizing coal tar is to develop high active catalysts, improve hydrogenation conversion and recovery rate of fuel oil. Fuel oil production and fuel-chemical development are the main processing and utilization methods of medium-low-temperature coal tar, the latter should be industrialized.

Key words: coal-tar; coal-tar process; coal-tar hydrogenation; industrialization

2012年《洁净煤技术》杂志征订工作已经开始，
请新老订户积极订阅。电话：010-84262927