

新疆黑山烟煤与塔河石油渣油共处理的研究

张传江¹, 赵 鹏², 李克健²

(1. 中国神华煤制油有限公司 煤制油厂, 内蒙古 鄂尔多斯 017209; 2. 煤炭科学研究总院 北京煤化工研究分院, 北京 100013)

摘 要: 用日本 0.5 L 卧式震荡高压釜研究了新疆黑山烟煤与塔河石油渣油共处理液化的反应过程, 考察了石油渣油不同添加量对煤液化效果的影响, 并与黑山烟煤单独液化效果进行了对比。实验结果表明, 与黑山烟煤单独液化相比, 煤油共处理具有氢耗低, 气产率低, 油产率高的特点, 渣油适量的添加可以促进煤炭转化, 提高油产率。本次研究石油渣油最佳的添加量为 20%, 与煤单独处理的结果相比, 转化率高 1.5%, 油产率高 11%。

关键词: 石油渣油; 煤油共处理; 煤液化

中图分类号: TQ524

文献标识码: A

Study on the coprocessing of Xinjiang Heishan bituminous coal with Tahe petroleum residue

ZHANG Chuan-jiang¹, ZHAO Peng², LI Ke-jian²

(1. Coal Liquefaction Plant, China Shenhua Coal to Liquefaction Corporation Ltd., Ordos 017209, China; 2. Beijing Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China)

Abstract: The reaction process of coprocessing Xinjiang Heishan bituminous coal and petroleum residue from Tahe petroleum chemical corporation was studied by using Japanese vibrating horizontal autoclave. The effects of different petroleum residual addition on coal liquefaction was investigated and compared with the liquefaction result under the condition of exclusive Heishan bituminous coal. The results show that compared with the liquefaction result only by Heishan bituminous coal, coal-residual coprocessing has the characteristics with low hydrogen consumption, low gas and high oil yield. Coal conversion and oil yield was increased with proper addition of petroleum residual. In this experiment system, the optimum addition of petroleum residual is 20%. Coal conversion and oil yield are increased by 1.5% and 11% respectively.

Key words: petroleum residue; coal-residual coprocessing; coal liquefaction

煤油共处理是将煤和石油工业中的常减压蒸馏得到的渣油或其他重质油共同加氢的过程, 该工艺介于石油加氢裂化和煤直接液化之间, 是 20 世纪 80 年代以来煤炭直接液化领域所取得的重大进展之一。煤油处理可以使煤液化, 同时使重质油提质, 是煤直接液化第三代工艺中最具经济性和工业化前途的工艺^[1]。我国原油大多为重质原油, 渣油馏分产率很高, 而目前对劣质渣油的利用只是用作工业燃料、制氢和合成气生产的原料或用于生产沥青和石油焦。塔河油是一种质量较差的重质油, 其渣油单独加工非常困难, 若将该减压渣油与煤共处理, 得到适于市场应用的燃料油, 对煤和石油渣油的有效利用都会具有很大的经济

价值. 本文对新疆黑山烟煤与石油渣油的共处理进行了研究, 考察了渣油不同的添加量对煤液化转化率和液化产物的影响.

1 试验部分

1.1 原料和试剂

制备试验煤样参照 GB474 - 1996, 对试验煤样进行破碎、缩分并研磨至 100 目以下, 为提高破碎效率并防止煤样过热氧化, 每次研磨时间不超过 2 min, 然后在 100 ℃、真空条件下干燥, 经过上述制备的煤样置于干燥器中, 并在低温、避光条件下保存^[2], 试验用煤为新疆黑山烟煤, 表1为该煤的煤质分析结果.

表 1 煤样的分析

Table 1 Analysis data of coal sample

工业分析/%				元素分析/%				$n(\text{H})/n(\text{C})$
M_{ad}	A_{d}	V_{daf}	C_{daf}	$w(\text{H}_{\text{daf}})$	$w(\text{N}_{\text{daf}})$	$w(\text{S}_{\text{daf}})$	$w(\text{O}_{\text{daf}}^*)$	
2.24	4.99	40.31	81.22	5.33	0.99	0.78	11.68	0.79

* 用差减法得到.

表 2 塔河渣油分析结果

Table 2 Analysis of Tahe petroleum residue

元素分析/%					溶剂萃取分析/%	
$w(\text{C})$	$w(\text{H})$	$w(\text{N})$	$w(\text{S})$	$n(\text{H})/n(\text{C})$	正己烷可溶	甲苯可溶
84.33	10.61	0.76	3.03	1.51	≈78.1	≈21.9

表 3 塔河渣油的组成和性质分析

Table 3 The compositions and properties analysis of Tahe petroleum residue

族组成分析/%				密度(20 ℃)	黏度(100 ℃)
饱和烃	芳烃	胶质	沥青质	$/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$/\text{mPa} \cdot \text{s}$
15.85	35.7	26.76	21.71	1.02	>3 000

溶剂取自神华煤自身液化的加氢循环溶剂, 分析结果见表 4. 所用催化剂为 Fe_2O_3 , 助催化剂为硫磺, 试验用氢为钢瓶氢, 纯度为 99.95%.

表 4 神华加氢溶剂分析

Table 4 Analysis data of Shenhua hydrogenation solvent

元素分析/%					溶剂萃取分析/%		物性分析		族组成分析/%		
$w(\text{C})$	$w(\text{H})$	$w(\text{N})$	$w(\text{S})$	$n(\text{H})/n(\text{C})$	正己烷可溶	甲苯可溶	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	黏度(40 ℃)/ $\text{mPa} \cdot \text{s}$	烷烃	芳烃	其他
87.97	11.41	0.48	0.09	1.56	≈100	≈100	0.969 2	15.87	24.1	72.7	3.2

1.2 试验过程

试验为间歇式操作, 主要设备为日本 0.5 L 卧式震荡高压釜, 有效容积为 0.418 L, 10 g 无水无灰基煤与不同配比的石油渣油和神华加氢溶剂依次装入釜中, 充氢气至 10 MPa, 以 3 ℃/min 的升温速度将釜内升温至 450 ℃, 反应 1 h 后降至室温, 开釜取样, 进行液化产物分离与分析.

气体产物收集于气袋中, 用气相色谱进行组分分析.

液体产物全部收集于圆筒滤纸筒中, 按顺序分别进行正己烷、甲苯和四氢呋喃的萃取. 溶于四氢呋喃而不溶于甲苯的物质为前沥青烯, 溶于甲苯而不溶于正己烷的物质为沥青烯, 沥青烯和前沥青烯统称为沥青质; 正己烷可溶物为液化油.

2 结果与讨论

新疆黑山煤样在塔河渣油和神华循环溶剂不同配比的条件下，进行了标准条件下的高压釜试验，通过分析化验和数据的整理计算，获得了 3 组实验数据，并与黑山煤单独液化试验进行对比，结果见表 5。

表 5 高压釜液化试验结果
Table 5 Liquefaction results of autoclave

项 目	黑山煤 1 号	黑山煤 2 号	黑山煤 3 号	黑山煤 4 号	
反应时间/min	60	60	60	60	
催化剂 Fe ₂ O ₃ 比例（daf 煤）/%	3	3	3	3	
溶 剂	神华加氢溶剂，渣油	神华加氢溶剂，渣油	神华加氢溶剂，渣油	神华加氢溶剂，渣油	
石油渣油添加量/%	60	50	20	0	
反应温度/℃	450	450	450	450	
初始压力/MPa	10	10	10	10	
液化 结果/%	氢耗	2. 804	2. 755	3. 712	6. 611
	w（CH ₄ ）	2. 805	2. 881	3. 205	3. 885
	w（CO）	0. 479	0. 527	0. 951	1. 052
	w（CO ₂ ）	0. 789	0. 828	1. 892	1. 208
	w（C ₂ H ₄ ）	0. 068	0. 050	0. 095	0. 121
	w（C ₂ H ₆ ）	2. 079	2. 150	2. 682	2. 731
	w（H ₂ S）	1. 303	1. 310	0. 924	1. 622
	w（C ₃ H ₈ ）	2. 188	2. 286	2. 540	5. 469
	w（C ₄ H ₁₀ ）	1. 040	0. 831	1. 510	1. 257
	气产率	10. 752	10. 863	13. 799	17. 346
	水产率	5. 962	6. 493	7. 948	11. 475
	沥青烯产率	11. 373	9. 978	7. 378	9. 094
	前沥青烯产率	1. 491	1. 930	1. 285	2. 967
	转化率	78. 361	82. 643	91. 855	90. 314
	有机质残渣	11. 389	9. 918	6. 265	9. 686
	油产率（含水）	67. 800	70. 067	74. 985	67. 518
	油产率	61. 838	63. 575	67. 037	56. 043

注: 石油渣油添加量 = 石油渣油/ (石油渣油 + 神华加氢溶剂)。

2.1 共处理对煤转化的影响

试验前分别用正己烷和甲苯对塔河渣油进行萃取分析，结果见表 2。塔河渣油中有 78.1% 溶于正己烷，21.9% 溶于甲苯，即塔河渣油中 78.1% 是油，21.9% 是沥青烯。可以认为，在煤油共处理过程中，塔河渣油不会产生四氢呋喃不溶物，所以本研究中煤液化转化率 (X, %) 可以用下式计算，即

$$X = \frac{\text{入釜前干基煤} + \text{催化剂} + \text{助催化剂} - \text{THF 抽提不溶物}}{\text{入釜前无水无灰基煤}} \times 100\%.$$

2.2 石油渣油添加量对液化效果的影响

在初始冷氢压为 10 MPa 的条件下，考察了石油渣油的不同添加量对煤的转化率和油产率的影响，并与煤单独处理时的结果进行了比较，如图 1 所示。

煤单独处理时，转化率为 90.31%，油产率为 56.04%；当塔河渣油的添加量到 20% 时，转化率增加了 1.5%，油产率显著升至 67.04%，随着渣油添加量的进一步提高，转化率急剧下降，当添加量为 60% 时，煤的转化率仅为 78.36%，油产率也出现下降，而渣油参与反应的油产率仍高于煤单独液化的油产率。

煤单独处理时的氢耗为 6.61%，随着塔河渣油的添加，氢耗降低，渣油添加量增加，氢耗随之降低，

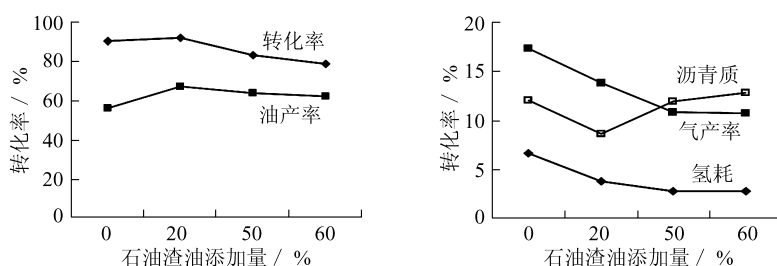


图1 石油渣油的不同添加量对液化产物的影响

Fig. 1 Influence of different petroleum residues addition on liquefaction

添加量为50%时氢耗最低,仅为2.76%;煤单独处理时的气产率比共处理时的气产率高许多,气产率随着渣油添加量的增加而减少;渣油添加量为60%和50%条件下的沥青质产率与煤单独液化得到的沥青质产率相当,而渣油添加量为20%时,沥青质产率下降。

试验中渣油适量的添加有利于提高转化率,说明适量的渣油对煤转化有一定的协同促进作用,添加量过多反而对煤转化不利。渣油加入量较大而协同作用较小与渣油的供氢能力较低有关。在链烷烃、环烷烃、饱和芳香物的供氢性中,饱和芳香物的供氢性最好,部分氢化芳香烃具有与煤相似的结构和良好供氢性,是煤液化的良好溶剂,从表3、4可以看出,与液化循环溶剂相比,渣油中的芳烃含量较少,对煤及其液化产物的相容性差,同时由于渣油加入量的增加,导致神华加氢溶剂量的减少,影响了混合溶剂对煤的物理溶解和供氢性能,使转化率下降;另外由于渣油黏度较高,使混合溶剂黏度增加,对自由基的空间位阻增加,抑制了溶剂中的氢转移,阻碍了煤和催化剂与氢气的接触,也使反应转化率降低。

液化油可以认为是一个中间产物,主要由煤炭液化的中间产物沥青烯转化而来,同时自身也可分解生成气体,对于煤油处理生成的油中还有一部分来自渣油中沥青烯的转化。从表4可以看出,液化溶剂中添加20%的渣油,不仅转化率最高,沥青烯产率最低,生成的气体比煤单独液化还要少,再加上渣油转化生成的油,使得该条件下油产率最高。试验数据表明,有渣油参与反应的气产率和氢耗比煤单独加氢的低,沥青烯差别不大,油产率高。因此,可以看出适量添加渣油有利于促进煤炭转化,提高油收率,降低氢耗。

3 结 论

(1) 与煤单独液化相比,煤油共处理有氢耗低、气产率低、油产率高的特点。

(2) 适量的渣油对煤转化有一定的协同促进作用,添加量过多反而对煤转化不利。本试验研究的塔河渣油最佳添加量为20%,与煤单独处理的结果相比,转化率高1.5%,油产率高11%,不仅能够提高煤炭液化的经济性,而且拓展了劣质石油渣油的加工手段。

参考文献:

- [1] 马治邦,戴和武. 煤炭直接液化先进工艺的经济性 [J]. 煤化工, 1995, 73 (4): 13~18.
- [2] GB474-83. 煤样缩制方法 [S].