

# 基于焦化工艺的焦炭-甲醇-清洁燃料油 联产系统初探

罗进成, 门长贵, 贺根良, 韦孙昌  
(西北化工研究院, 陕西 西安 710600)

**摘要:** 将多元料浆气化技术、煤焦油催化加氢技术应用于焦化生产过程, 在生产焦炭的同时, 生产甲醇和清洁燃料油。该系统对提高焦化企业煤炭资源利用率、降低环境污染和缓解我国油品紧张局势有明显作用。

**关键词:** 煤焦化; 多元料浆气化; 煤焦油; 催化加氢; 联产系统

**中图分类号:** TQ52; TE624.43

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2010)12-0069-04

## Preliminary discussion of coke-methanol-clean liquid fuel co-production system based on coking process

LUO Jin-cheng, MEN Chang-gui, HE Gen-liang, WEI Sun-chang  
(Northwest Research Institute of Chemical Industry, Xi'an 710600, China)

**Abstract:** Multi-component slurry gasification technology and coal tar catalytic hydrogenation technology are used in the coking production process to form a co-production system. While in the production of coke, the methanol and clean fuel oil are also being produced. This system has significant effect on coal coking enterprises for improving utilization ratio of coal resource, reducing the environmental pollution and relieving the tension of liquid fuels.

**Key words:** coke production; multi-component slurry gasification; coal tar; catalytic hydrogenation; co-production system

我国是煤炭生产、利用大国, 煤化工生产尤其是煤焦化和煤气化生产在我国化工领域占有举足轻重的地位。但不可否认, 传统煤化工生产高能耗、高污染的现状仍然比较严重<sup>[1-2]</sup>。除了新工艺的开发和对原有工艺的改进之外, 许多科技工作者提出进行煤化工联产技术的开发也能改善煤化工生产的这一不利状况<sup>[3-5]</sup>。煤焦化工艺作为我国煤炭资源转化的主要方式之一, 多数企业长期沿用独立炼焦生产模式, 鲜有联合生产的实例与报道。本文中以焦炭、甲醇和燃料油的联产为例, 提出将多元料浆气化技术和煤焦油催化加氢技术应用于现有焦化工艺过程并探讨这一联合系统的可行性。

### 1 煤焦化工工艺及现状

煤的焦化是最早实现煤炭化工利用的生产途径, 通过煤炭的焦化可以获得以冶金用焦炭、煤焦油以及焦炉煤气等为主的焦化产品。我国是目前世界上最大的焦炭生产国, 2006年全国总计生产焦炭达到29768万t, 占世界焦炭产量的57.2%, 出口焦炭量占世界焦炭总贸易量的50%<sup>[6]</sup>。

虽然相对于20世纪我国焦炭企业在产能、焦炭质量等方面取得了长足的发展, 但多数焦化企业依

然没有对炼焦副产物焦油及焦炉煤气的回收利用引起足够的重视, 将这部分高附加值资源回收之后仅作为燃料烧掉甚至根本不予回收。焦化企业长期“有焦无化”的生产局面不仅造成了煤炭资源的严重浪费, 对于环境的破坏和影响也是不可忽视的<sup>[7]</sup>。从某种程度上说, 我国的现有煤焦化工艺是一个不完整的体系, 有待进一步改进和完善。

### 2 多元料浆气化技术

多元料浆气化技术是西北化工研究院经过近40年的研究开发所形成的具有独立知识产权的大型煤气化技术。自2000年以来, 多元料浆气化技术在包括合成氨、甲醇、氢气、煤制油领域在内的国内40多家煤化工企业得到了广泛应用, 已开工运行7家企业, 运行状况良好。该技术的工艺流程简图如图1所示。

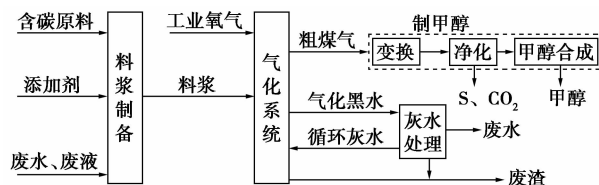


图1 多元料浆气化制甲醇工艺简图

作为大型煤气化技术,多元料浆气化技术不仅可以单独用于合成用粗煤气的生产,还可较为容易地与其他煤化工装置配套使用。一方面,该技术原料来源广泛,除了可以将煤炭作为气化原料外,其他含碳、氢物质如石油焦、焦粉、沥青、油类等均可作为气化原料。另一方面,该技术属湿法气流床气化技术,原料需要与液态物质(通常为水、油类)混合,达到易于泵送的目的,值得一提的是这种制浆用液态物质完全可以采用其他工段产生的废水废液来代替。因此,该技术特别适合与有难处理废水及有固体含碳物质产生的化工装置联用。

### 3 煤焦油催化加氢技术

煤焦油催化加氢技术是指煤焦油在催化剂存在条件下通入氢气,使焦油中大量的芳烃、胶质和沥青质加氢饱和,焦油中的 S、N、O 和金属等杂原子等也可以氢化物的形式得以脱除<sup>[8-9]</sup>,其产品为低分子质量饱和烃,可作为清洁燃料油使用。

我国焦化企业分布较为分散,难以形成区域规模以及国内焦油单套规模小、加工工艺落后、环保性差、产品品种数量少等现有状况不利于以制取单体化合物为目的的焦油分离加工工艺的发展<sup>[10-11]</sup>。煤焦油催化加氢作为煤焦油资源开发利用的又一途径,与传统煤焦油分离精制工艺相比,具有工艺简单,加工过程较为环保以及加氢改质后的产品作为燃料使用时不会对环境造成损害等优点。更为重要的是我国国内石油资源匮乏,煤焦油催化加氢制取清洁燃料油技术在一定程度上可以缓解国内油品紧

张的局面。

需要注意的是,煤经焦化产生的焦油多属高温煤焦油,对于高温煤焦油,国内工艺通常先将焦油经过一次蒸馏后,对蒸馏馏分进行催化加氢处理,得到清洁燃料油和重质尾油。高温煤焦油催化加氢工艺简图如图 2 所示。

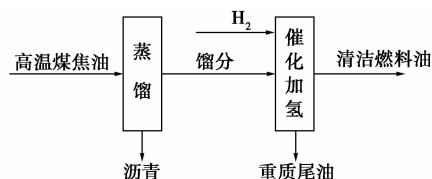


图 2 高温煤焦油催化加氢改质工艺简图

## 4 焦炭-甲醇-清洁燃料油联产系统

### 4.1 系统简介

该焦炭-甲醇-清洁燃料油联产系统是在将多元料浆气化技术和煤焦油加氢技术应用于煤焦化工艺的基础上实现的,煤经炼焦过程产生的固体焦粉与废水以及焦油回收过程产生的废水共磨制浆作为

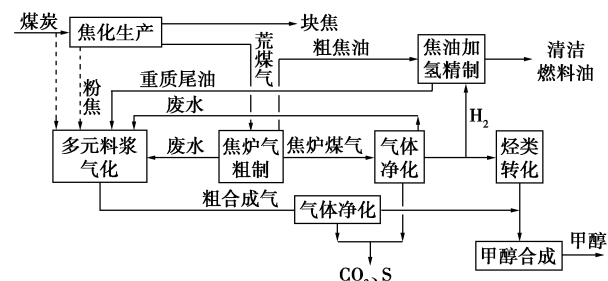


图 3 焦炭-甲醇-清洁燃料油联产系统简图

(上接第 68 页)

单独裂解时可适度增大水油质量比,而拔头油和油田轻烃单独裂解时可适度提高裂解温度。

(2) 当油田轻烃和拔头油总量较少,不能满足裂解炉 1 个周期使用时,可将油田轻烃和拔头油掺入石脑油进行共裂解。当裂解温度为 890℃、水油质量比为 0.50 时,适宜的掺混比例为: $m(\text{拔头油}):m(\text{石脑油})=40:60$ , $m(\text{油田轻烃}):m(\text{石脑油})=50:50$ 。

(3) 拔头油、油田轻烃的单独裂解优于共裂解性能,因此,在条件允许的情况下,尽量进行单独裂解。

### 参考文献

[1] 褚江. 循环乙烷与轻烃在 SRT-I 型炉中的共裂解[J]. 乙烯工业, 1995, 7(1): 34-36.

[2] 林泰明, 胡具瞻. 裂解制乙烯实验装置(BSPA)介绍[J]. 石化技术与应用, 1998, 18(2): 66-67.

[3] 杨利斌, 宋帮勇, 李国威, 等. 延迟焦化汽油蒸汽热裂解性能实验室评价[J]. 石化技术与应用, 2007, 25(4): 324-326.

[4] 兰州化学工业公司石油化工厂. 石油裂解技术[M]. 北京: 燃料化学工业出版社, 1974.

[5] 邹仁黎. 石油化工裂解原理与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1981.

[6] 陈滨. 乙烯工学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.

[7] 王松汉, 何细藕. 乙烯工艺与技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2000.

[8] 王松汉. 乙烯装置技术与运行[M]. 北京: 中国石化出版社, 2010.

[9] 杨利斌, 宋帮勇, 李国威, 等. 哈萨克斯坦原油蒸馏及裂解性能评价[J]. 当代化工, 2007, 36(3): 233-236.

[10] 马永利. 凝析油裂解的工业试验[J]. 石油化工, 2000(29): 596-599. ■

多元料浆气化的原料,焦化过程产生的焦炉煤气经提取出部分  $H_2$  供焦油加氢制清洁燃料油外,其余的经净化和烃类转化后与多元料浆气化过程产生的粗煤气混合制取甲醇,多元料浆气化过程的原料还包括焦油加氢工艺产生的重质尾油,不足部分用原煤补充。其大致流程如图3所示。

#### 4.2 系统可行性分析

本文中所提出的焦炭-甲醇-清洁燃料油联产系统主要由煤焦化工艺、多元料浆气化工艺和焦油加氢裂解工艺组成,这3套工艺均为成熟技术,因此,该联产系统在工艺实施方面是可行的。相对于单独煤焦化或气化工艺,该联产系统在经济、环境和社会效益方面有着显著的优势。

##### 4.2.1 经济效益

该联产系统在经济性方面的优势主要体现在该系统可以更合理有效地利用炼焦过程的副产物,具体体现在焦炉煤气、焦油以及焦粉的回收利用效率方面。

(1)焦炉煤气回收利润。焦炉煤气由多种气体组合而成,典型的焦炉煤气组成如表1所示。经净化和烃类转化后可作为甲醇合成原料气,工业上已有应用。若将焦炉煤气作为甲醇合成原料,而以可提供相同热量的煤炭(发热量 26 500 kJ/kg)替代焦炉煤气作为锅炉燃料,甲醇价格按 1 800 元/t,煤价格按 450 元/t 考虑,假设焦炉煤气经烃类变换后体积不增加,每 1 000  $m^3$  焦炉煤气的生产附加值可提高 364 元。

表1 典型焦炉气组成

组分	$H_2$	CO	$CO_2$	$CH_4$	$C_mH_n$	$N_2 + Ar$	其他	总计
体积分数/%	58.48	6.20	2.20	26.49	2.00	4.00	0.63	100
热值/ $kJ \cdot m^{-3}$	12757	12682	—	39823	51552	—	—	19826

值得一提的是,本联产系统中,焦炉煤气通过烃类转化后与多元料浆气化制得的合成气混合,混合后的气体组成成分见表2所示,通过焦化和多元

表2 焦炉煤气、多元料浆气化粗合成气及混合气组成分析

	$H_2$	CO	$CO_2$	$CH_4$	其他	$H_2/CO$
焦炉煤气(烃转化后) 体积分数/%	71.86	15.82	8.23	0.45	3.64	约4.5
粗合成气体积分数/%	31.06	53.40	14.16	0.04	1.34	约0.6
混合气体积分数 ( $V_{焦}:V_{合成气}=1:1$ )/%	51.46	34.61	11.20	0.25	2.49	约1.5
混合气体积分数 ( $V_{焦}:V_{合成气}=2.5:1$ )/%	60.20	26.56	9.92	0.33	2.98	约2.2

料浆气化规模之间的调整使混合气满足制甲醇合成气中  $H_2/CO$  体积比在 2.00 ~ 2.15 的要求,可省去后系统变换过程,提高该系统的经济性。

(2)焦油回收利润。煤焦油加氢制取高纯燃料油所需的氢气来源于焦炉煤气,且经焦油加氢精制后得到的清洁燃料油具有良好的市场。就目前市场价格来看,焦油价格在 2 000 元/t 左右,而清洁燃料油价格在 8 000 元/t 左右,按高温煤焦油一次气化馏分产率为 55%<sup>[12]</sup>,每 100 kg 焦油一次气化馏分产 85 kg 清洁燃料油计算<sup>[13]</sup>,清洁燃料油相对于原料焦油价格的利润经计算约为 3 722 元/t。

(3)焦粉回收利润。对水焦浆的气化特性文献[14]表明,焦粉完全可以作为湿法气化的原料。相对于普通煤炭,焦粉中碳含量较高(见表3)。单位质量焦粉中有效组分(C+H)含量约是普通煤炭中有效组分含量的 1.14 倍,按 1 t 甲醇耗煤 1.442 t<sup>[15]</sup> 计算,相同碳转化率情况下,以焦粉作为气化原料的消耗量仅为 1.26 t/t。与单纯煤气化制甲醇过程经济性相比,以廉价且高质量的焦粉代替原煤作为气化原料无疑可为企业带来不小的经济效益。

表3 神府煤焦/煤的工业分析与元素分析

物质	工业分析(质量分数)/%,d			元素分析/%,d				
	水	灰	挥发分	C	H	O	N	总硫
煤焦	—	10.52	4.72	85.40	1.68	1.33	0.69	0.38
煤	—	9.76	31.97	72.21	4.11	12.71	0.78	0.43

注:d代表干燥基。

##### 4.2.2 环保效益

(1)清洁利用焦粉及焦炉气。与焦粉、焦炉煤气直接燃烧转化成  $SO_2$  污染环境相比,本联产系统在生产过程中,焦粉及焦炉气中的硫元素通过脱硫工艺及硫回收工艺回收,降低了造成环境污染的可能性。另外,该系统也从根本上解决和避免了焦粉由于露天放置,容易造成扬尘等环境危害现象的发生。

(2)减少废水排放。焦化过程及焦油回收过程中都会产生大量的含有机物工艺废水,一产能 200 万 t/a 的焦炭生产企业,其废水产生量可达到 70 t/h 左右<sup>[16]</sup>,其中的有害成分较多(见表4),是目前工业上较难处理的废水之一<sup>[17]</sup>。本联产系统中利用废水与焦粉或原煤制浆,作为多元料浆气化的原料,通过高温气化过程(约 1 300 $^{\circ}C$ )使废水中的有机物作为碳源和氢源进入到粗煤气中,降低了需处理

的废水量,缓解了焦化废水处理难度。在上述产能200万t/a的焦炭生产企业中,以副产焦粉完全气化计算,可减小废水处理量约7.4t/h,减排量超过整体废水产生量的10%。

表4 某焦化厂焦化废水组成<sup>[18]</sup>

质量浓度/mg·L <sup>-1</sup>					pH
挥发酚	氰化物	COD <sub>Cr</sub>	氨氮	油类	
1100~1300	27~34	9000~10000	4100~7300	100	6~9

(3)产品清洁。通过加氢工艺获得的燃料油中,硫元素含量低于30μg/g,氮元素含量低于190μg/g,几乎无重金属元素,燃烧后可直接排放,属清洁燃料<sup>[19]</sup>。

#### 4.2.3 社会效益

石油和煤炭同属不可再生资源,无论是节约使用还是寻找替代资源都会为社会创造巨大效益。本联产系统中炼焦副产物焦油经催化加氢工艺制得清洁燃料油品,可作为车用燃料替代品或添加剂,对缓解油品紧张局面有积极的促进作用。以产能200万t/a的焦炭企业为例,焦油产量按炼焦干煤的4%<sup>[20]</sup>计算,炼焦可副产焦油约11.43万t,该企业可年产清洁燃料油约5.34万t;另一方面,本联产系统对煤焦化利用过程中的副产物进行了彻底、充分的利用,变“废”为“宝”,节约煤炭资源。同样以产能200万t/a的焦炭企业为例,其煤气富余量约为63000m<sup>3</sup>/h<sup>[21]</sup>,假设焦炉煤气经烃类转化后体积不变,按每吨甲醇耗焦炭1.3t计算,实现联产后仅利用焦炉煤气和焦粉副产物一项,相对于采用原煤单纯气化制甲醇可节约煤炭16.53万t/a。

## 5 结语

煤基多联产技术被认为是目前煤化工企业实现洁净煤生产的最有效途径。本文中提出的焦炭-甲醇-清洁燃料油联产系统,将目前先进的多元料浆气化技术、煤焦油加氢技术与现有煤焦化工艺有机结合,在改善单一煤焦化工艺煤炭资源利用效率低下、环保性能差及产品种类单一方面有明显的作用,如果可以实现工业化装置规模生产,将为我国带来巨大的经济、环境和社会效益。

## 参考文献

- [1] 李大尚. 煤化工产业现状及发展[J]. 化工设计, 2009, 19(6): 10-13.
- [2] 潘连生. 积极采取措施努力促进以我为主发展现代煤化工[J]. 煤化工, 2007, 35: 1-6.
- [3] 徐振刚, 陈亚飞. 我国煤化工的技术现状与发展对策[J]. 煤炭科学技术, 2007, 35(8): 6-11.
- [4] 倪维斗, 郑洪, 李政, 等. 多联产系统: 综合解决我国能源领域五大问题的重要途径[J]. 动力工程, 2003, 23(2): 2245-2251.
- [5] 徐振刚. 多联产是煤化工的发展方向[J]. 洁净煤技术, 2002, 8(2): 5-7.
- [6] 黄金干. 焦化市场2006年运行情况回顾与2007年展望[J]. 煤化工, 2007, 35(增刊): 207-212.
- [7] 陈惜明, 彭宏, 林可鸿. 煤焦油加工技术及产业化的现状与发展趋势[J]. 煤化工, 2005, 33(6): 26-29.
- [8] 屈明达, 鄂忠明. 煤焦油的加氢处理[J]. 化工技术经济, 2005, 23(6): 49-51.
- [9] 马建亮, 彭亚伟, 李国军, 等. 利用煤焦油加氢转化试制燃料油[J]. 河南冶金, 2005, 13(6): 37-45.
- [10] 窦红兵, 畅宾平, 郑水山, 等. 煤焦油加工的国内外现状及发展趋势探讨[J]. 河南冶金, 2006, 14(5): 22-33.
- [11] 陈惜明, 彭宏, 林可鸿. 煤焦油加工技术及产业化的现状与发展趋势[J]. 煤化工, 2005, 33(6): 26-30.
- [12] 水恒福, 张德祥, 张超群. 煤焦油分离与精制[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [13] 上海胜帮煤化工技术有限公司宣传资料. 煤焦油加氢装置工艺简介[OL]. 豆丁网. <http://www.docin.com/p-42592095.html#documentinfo>.
- [14] 邓一英. 煤焦在加压条件下的气化反应性研究[J]. 煤炭科学技术, 2008, 36(8): 106-109.
- [15] 唐宏青. 碳一化工新技术概论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [16] 贾惠强. A<sup>2</sup>/O<sup>2</sup>工艺在焦化废水改造工程中的应用[J]. 煤化工, 2008, 36(4): 15-18.
- [17] 余菊华, 马瑞平, 段正康. 焦化废水处理技术与进展[J]. 煤质技术, 2008, 36(5): 56-59.
- [18] 程志久, 殷广瑾, 杨丽琴, 等. 烟道气处理焦化剩余氨水的研究[J]. 环境科学, 2000, 20(5): 639-641.
- [19] 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.
- [20] 卫正义, 樊生才. 煤焦油加工技术进展及产业化评述[J]. 煤化工, 2007, 35(12): 7-10.
- [21] 裴学国, 王磊, 侯昌兴. 焦炉气制甲醇工艺中焦炉气的精制[J]. 煤化工, 2006, 34(6): 51-54. ■