

煤制油工艺及煤制油残渣综合利用综述

袁克伟 朱成

陕西未来能源化工有限公司, 陕西 榆林 719000

[摘要] 此次研究综述了煤制油工艺及煤制油残渣的综合利用。对于煤制油技术, 包括煤直接液化技术、煤间接液化技术、煤基甲醇制油技术和煤焦油加氢制油技术进行了介绍。在煤制油残渣的部分, 对其进行了分类和物化性质的分析, 主要包括煤直接液化制油残渣、煤间接液化制油残渣和煤焦油加氢制油残渣。此外, 还讨论了煤直接制油残渣的利用途径, 其中包括燃烧、热解、制备沥青类产物以及气化等方法。通过对煤制油残渣的综合利用, 可以实现资源的最大化利用和环境污染的减少, 具有重要的意义。

[关键词] 煤制油; 工艺技术; 残渣

DOI: 10.33142/sca.v6i11.10518

中图分类号: TQ536

文献标识码: A

Overview of Coal to Oil Process and Comprehensive Utilization of Coal to Oil Residues

YUAN Kewei, ZHU Cheng

Shaanxi Future Energy and Chemicals Co., Ltd., Yulin, Shaanxi, 719000, China

Abstract: This study summarizes the coal to oil process and the comprehensive utilization of coal to oil residue. Coal to oil technology, including direct coal liquefaction technology, indirect coal liquefaction technology, coal based methanol to oil technology, and coal tar hydrogenation to oil technology, is introduced. In the part of coal to oil residue, it has been classified and analyzed for its physicochemical properties, mainly including coal direct liquefaction to oil residue, coal indirect liquefaction to oil residue, and coal tar hydrogenation to oil residue. In addition, the utilization pathways of coal to oil residue were discussed, including combustion, pyrolysis, preparation of asphalt products, and gasification methods. The comprehensive utilization of coal to oil residue can achieve maximum resource utilization and reduce environmental pollution, which is of great significance.

Keywords: coal to oil; process technology; residues

引言

在当前全球能源需求不断增长的背景下, 煤作为一种丰富的化石能源资源, 一直以来被广泛应用于能源供应领域。然而, 传统的煤燃烧方式存在着严重的环境问题和能源效率低下的局限性。因此, 开发和利用更加清洁、高效的煤能源转化技术成为迫切需求。煤制油作为一种可行的替代能源技术, 具有将煤转化为液体燃料的潜力, 为实现煤资源的高效利用提供了新途径。在煤制油过程中, 除了得到主要产品外, 也会产生大量的煤制油残渣。这些残渣的处理和综合利用对于实现煤资源最大化利用、节约能源和减少环境污染具有重要意义。此次研究旨在综述煤制油工艺及煤制油残渣的综合利用, 以为相关领域的研究和应用提供参考。通过综合利用煤制油残渣, 可以实现资源的最大化利用、能源的高效利用和环境污染的减少。随着煤制油技术的不断发展和完善, 相信在未来会有更多创新的方法和策略来提高煤制油工艺的经济性和可持续性。

1 煤制油技术

1.1 煤直接液化技术

煤直接液化技术是一种将煤直接转化为液体燃料的方法, 通过在高温高压条件下对煤进行催化氢解和氢化反应。煤直接液化工艺一般包括煤浆制备、煤浆加压、煤浆

气化、气化产物净化、合成气转化、催化剂再生等步骤。关键的反应过程包括煤的气化、气化产物的合成气转化以及合成气的合成反应。在煤直接液化过程中, 煤经过破碎和粉煤机械活化处理后, 与溶剂(通常为轻柴油或重油)混合形成煤浆。然后, 在高温高压下, 煤浆与氢气和催化剂一起进入液化反应器, 发生氢解和氢化反应^[1]。煤中的大分子结构被断裂并转化为较小的可液化成分, 生成液体产品。催化剂在煤直接液化过程中起着重要作用。它能够降低反应温度和压力, 促进反应速率, 并减少副生成物的生成。常用的催化剂包括镍、铁、钼等金属催化剂, 以及具有催化裂解和氢迁移功能的磷酸盐类催化剂。煤直接液化的主要产品是液体燃料, 如合成柴油、合成汽油和液化石油气等。此外, 还会产生一些副产物, 如焦油、气体和固体残渣。这些副产物需要经过相应的处理和利用, 以提高资源的综合利用效率^[2]。

1.2 煤间接液化技术

煤间接液化技术是一种将煤转化为液体燃料的方法, 通过先将煤气化产生的合成气转化为合成液体燃料。煤间接液化工艺主要包括煤气化、气化产物净化、合成气转化、催化剂再生以及合成液体燃料的分离和精制等步骤。关键的反应过程包括煤气化、合成气的合成反应以及合成气的转化为液体燃料。在煤间接液化过程中, 通过高温高压条件下的煤气

化反应，将煤转化为合成气，合成气由一氧化碳（CO）和氢气（H₂）组成^[3]。煤气化反应可以采用多种气化剂，如氧气、蒸汽或二氧化碳。合成气经过净化处理后，进入合成反应器进行转化反应。在催化剂的作用下，一氧化碳和氢气发生合成反应，生成一系列的碳链化合物，即液体燃料。常用的催化剂包括铁、钴和镍等金属催化剂。通过分离和精制的步骤，可以从合成气转化产物中提取出液体燃料，如合成柴油、合成汽油和合成甲醇等。这些液体燃料具有较高的能量密度和可替代性，可以广泛应用于交通运输和工业领域。

1.3 煤基甲醇制油技术

煤基甲醇制油技术是一种将煤转化为液体燃料的方法，其中煤通过气化和化学反应转化为合成气，然后经过催化反应生成甲醇，并最终通过加氢过程将甲醇转化为液体燃料。煤基甲醇制油技术首先需要将煤进行气化，将固态煤转化为合成气。气化过程可以采用不同的气化剂，如氧气、蒸汽或二氧化碳，使煤发生热解和气化反应，生成一氧化碳和氢气的混合气体^[4]。产生的合成气还含有杂质和硫化物等不纯物质，需要经过一系列净化步骤去除杂质，例如使用吸附剂和催化剂进行脱硫和脱氮处理，以保证后续催化反应的有效进行。清洁的合成气进入甲醇合成反应器，通过催化剂的作用，一氧化碳和氢气发生合成反应生成甲醇。常用的催化剂包括铜-锌-铝催化剂或铜-铝-硅催化剂。该反应是一个温度和压力敏感的过程，需要维持适宜的条件以实现高产率和选择性。甲醇作为中间产物，可以进一步进行加氢处理，将其转化为液体燃料，如合成柴油或合成汽油。这通常涉及去除甲醇中的氧原子，并与氢气进行反应来形成长链烃化合物，以达到液体燃料的要求。

1.4 煤焦油加氢制油技术

煤焦油加氢制油技术是一种将煤焦油转化为液体燃料的方法，其中煤焦油经过加氢反应，将其分解成较小的分子，并生成可用于制造燃料的化合物。煤焦油是在炼焦过程中产生的副产品，通常由煤炭在高温下分解形成。煤焦油主要由多环芳烃和其他有机化合物组成，含有较高的碳、氢、氮和硫等元素。煤焦油加氢制油技术的核心步骤是将煤焦油经过加氢反应。在加氢反应中，煤焦油与氢气反应，通过催化剂的作用进行分解和重构，将大分子芳香烃和杂原子化合物转化为较小的烃类化合物。加氢反应产生的混合物需要经过分离和处理步骤来获取目标产品。这包括通过蒸馏将产物分离成不同馏分，如燃料油、柴油和液化气等。此外，还需要对产物进行后处理，如脱硫、脱氮和脱酸等操作，以确保最终产品符合燃料标准^[5]。

2 煤制油残渣的利用

2.1 煤制油残渣分类和物化性质

2.1.1 煤直接液化制油残渣

煤直接液化制油残渣是在煤直接液化过程中产生的副产品。它是由无法完全转化为液体燃料的煤残渣、未被溶解的固体杂质以及反应废物等组成的残留物。油残渣可

以作为能源进行回收利用。通过适当的燃烧技术，可以将其转化为热能或电能，用于供热、发电或其他工业用途。这种能源回收方式可以有效地减少能源浪费，并减少对传统能源资源的依赖。利用催化裂化或加氢裂化等技术，可以将制油残渣分解、裂解或重整为更有价值的产品。例如，可以将残渣转化为液体燃料（如汽油、柴油）、化工原料（如石脑油、苯、甲醇）或其他高附加值产品。这种催化转化的方法有助于提高制油残渣的经济价值和利用效率。制油残渣中的固体部分可以作为填料或添加剂用于建材、水泥、沥青等领域。通过混合制油残渣和其他材料，可以生产强度高、耐久性好的复合建材产品。此外，制油残渣还可以加入到沥青中用于道路修复和建设，提高路面的强度和抗老化能力。部分煤直接液化制油残渣含有大量杂质和有害物质，需要进行适当的环境处理和处置，以减少对环境的影响。例如，可采用固化、稳定化、焚烧、气化等方法对残渣进行处理，以降低其对土壤、水源和大气的污染风险。

2.1.2 煤间接液化制油残渣

煤间接液化是一种将煤转化为液体燃料和化学品的技术过程。在这个过程中，煤先被加热和气化，产生合成气体，然后通过催化反应转化为液体燃料和化学品。在煤间接液化制油过程中，产生的残渣是指在反应器中未完全转化为液体产品而得到的固体或凝胶状物质。这些煤间接液化制油残渣含有高分子量的物质，它们通常富含芳香烃、脂肪酸、杂环化合物等。由于其高分子结构和复杂性，这些残渣通常具有较高的黏度和相对较低的可流动性。因此，直接利用这些残渣作为燃料存在一定的技术难题。另一个利用煤间接液化制油残渣的方法是将其用作建筑材料或填充材料。由于残渣具有较高的黏度和黏附性，它们可以与其他材料结合，用于制造沥青混凝土、路面修复材料、护坡材料等。此外，这些残渣可以通过热解和氧化反应进行改性，提高其稳定性和耐久性，使其更适合在建筑和道路领域中使用。

2.1.3 煤焦油加氢制油残渣

煤焦油加氢制油残渣是煤制油过程中产生的一种副产品，具有较高的经济价值。通过对煤焦油进行加氢处理，可以获得高质量的燃料油和化工原料，同时产生一定量的煤焦油加氢制油残渣。煤焦油加氢制油残渣的主要成分包括：氢化反应产生的固体废物、催化剂、油品中的杂质等。其中，固体废物和催化剂可以经过处理后再次利用，油品中的杂质则需要进一步处理才能达到环保要求^[6]。

首先，固体废物和催化剂可以经过处理后再次利用。固体废物中的金属催化剂可以通过磁选、筛分等方法进行分离，回收其中的金属元素，作为催化剂的原料再次使用。此外，固体废物中的非金属催化剂可以通过化学方法进行处理，转化为有用的化工产品。其次，油品中的杂质需要进一步处理才能达到环保要求。这些杂质主要包括：重金属、有机物、氮氧化物等。对于重金属，可以采用化学沉淀、离子交换等方法进行去除；对于有机物，可以采用活

性炭吸附、生物处理等方法进行去除；对于氮氧化物，可以采用脱硝剂进行还原处理。

2.2 煤直接制油残渣利用途径

2.2.1 燃烧

作为一种传统的处理方式，燃烧是煤直接制油残渣的一种重要利用途径。通过燃烧处理，煤直接制油残渣可以转化为热能和灰分，实现能量的回收和利用。在燃烧过程中，煤直接制油残渣中的有机物会被氧化为二氧化碳和水，释放出大量的热能。这些热能可以用于发电、供暖等工业生产和民用领域，实现能源的高效利用。同时，燃烧过程中产生的水蒸气还可以用于热力循环，进一步提高能源利用效率。燃烧后的煤直接制油残渣会留下一定量的灰分，灰分中的无机物可以经过处理后作为建筑材料、化肥等产品的原料再次利用。例如，灰分中的氧化硅、氧化铝等可以用于生产水泥、陶瓷等建筑材料；灰分中的氧化铁、氧化钙等可以用于生产化肥、冶金等化工产品。然而，燃烧处理也存在一定的环境问题。燃烧过程中会产生一定量的二氧化碳、氮氧化物等温室气体和大气污染物。为了减少这些环境问题，可以采用燃烧优化技术，如燃烧控制、脱硝处理等，降低燃烧过程中的污染物排放。

2.2.2 热解

热解是一种将煤直接制油残渣转化为可燃气体的方法，这种方法具有高效、环保和资源利用率高等优点。在热解过程中，煤直接制油残渣在无氧或低氧条件下被加热至一定温度，从而分解产生一定量的气体，主要包括一氧化碳、氢气、甲烷等。这些气体可以作为燃料或化工原料进行利用。热解产生的气体中，一氧化碳和氢气可以作为燃料直接利用。在工业生产中，这两种气体可以用于发电、加热等过程，实现能源的高效利用。同时，这两种气体还可以经过处理，转化为其他化工产品，如甲醇、合成氨等。其次，热解产生的甲烷是一种重要的天然气资源。甲烷可以作为燃料，用于发电、供暖等过程，也可以作为化工原料，用于生产合成气、氢气等。此外，甲烷还可以进一步处理，转化为液态燃料，如汽油、柴油等。但是热解过程中也存在一些环境问题。例如，热解产生的气体中可能含有一些有害物质，如苯、甲苯等，这些物质需要进行处理才能达到环保要求。此外，热解过程中可能产生一些固体废物，也需要进行合理处理。

2.2.3 制备沥青类产物

在煤直接制油残渣制备沥青类产物的过程中，可以通过化学方法和物理方法进行处理。化学方法主要包括热解、加氢、氧化等，物理方法主要包括蒸发、离心、干燥等。这些方法可以改变煤直接制油残渣的物理和化学性质，从而得到不同性能的沥青类产物。制备沥青类产物可以用于道路建设、建筑防水、防腐涂料等众多领域。例如，煤直接制油残渣制备的沥青可以作为道路沥青使用，具有良好的抗老化、抗疲劳、抗水损害等性能。此外，煤直接制油残渣制备的沥青还可以用于建筑防水、防腐涂料等领域，具有良好的应用前景。

2.2.4 气化

煤直接制油残渣气化是一种将煤直接制油残渣转化为可燃气体的方法，这种方法具有高效、环保和资源利用率高等优点。在气化过程中，煤直接制油残渣在高温、高压条件下与水蒸气或氧气等气体混合，发生化学反应生成一定量的可燃气，主要包括一氧化碳、氢气、甲烷等。这些气体可以作为燃料或化工原料进行利用。在煤直接制油残渣气化过程中，产生的可燃气可以作为燃料直接利用。在工业生产中，这些气体可以用于发电、加热等过程，实现能源的高效利用。同时，这些气体还可以经过处理，转化为其他化工产品，如甲醇、合成氨等。气化过程中产生的气体中，甲烷是一种重要的天然气资源。甲烷可以作为燃料，用于发电、供暖等过程，也可以作为化工原料，用于生产合成气、氢气等。此外，甲烷还可以进一步处理，转化为液态燃料，如汽油、柴油等。

3 结语

煤制油工艺及煤制油残渣的综合利用是实现煤资源高效利用和环境可持续发展的重要领域。通过本文的综述，我们深入探讨了不同类型的煤制油技术及其特点，以及煤制油残渣的分类、性质和综合利用途径。这些研究为促进煤制油工艺的发展和煤制油残渣的有效利用提供了有益的参考。在未来的研究中，需要继续深化对煤制油技术的理解，并针对不同技术的优化与集成，以提高能源转化效率和产品质量。同时，对于煤制油残渣的综合利用，应进一步探索创新的处理方法和高值化利用技术，以实现资源循环利用和减少环境污染的目标。此外，政府、企业和科研机构应加强合作，推动煤制油技术的产业化进程，并建立相应的政策支持和法规框架，为煤制油工艺及煤制油残渣的综合利用提供良好的发展环境。

[参考文献]

- [1] 李泽根. 煤制油液化化工工艺研究[J]. 山西化工, 2023, 43(3): 85-86.
- [2] 贾众杰, 阿格茹. 探讨煤制油加氢残渣的综合利用[J]. 云南化工, 2020, 47(10): 25-26.
- [3] 徐宏伟. 煤制油残渣直接入炉气化制氢技术[J]. 陕西省煤化工工程技术研究中心, 2019(9): 19.
- [4] 张瑞, 李峰, 石磊等. 煤制油加氢残渣的综合利用研究[J]. 化学工程师, 2015, 29(2): 33-35.
- [5] 王治华, 王秀芬. 神华煤制油项目原料煤、液化残渣及粗细煤泥的成浆性实验研究[J]. 煤化工, 2014, 42(4): 63-66.
- [6] 杨丽萍. 对煤制油液化化工工艺的全面探析[J]. 科技与企业, 2013(9): 325.

作者简介：袁克伟（1972.2—），男，毕业院校：山东科技大学，所学专业：化学工程与工艺，目前在陕西未来能源化工有限公司水务车间工作，职务：主管，职称级别：助理工程师。