浅谈煤焦油制备针状焦

姚全 马晓琦 (陕西煤业化工集团神木天元化工有限公司, 陕西 榆林 719319)

摘要: 我国能源消费以煤为主的格局将长期占据主导, 煤化工项目不断上马, 煤焦油深加工应运而生, 但由于国家政策和环保制约, 煤焦化项目不断减产导致煤焦油价格不断攀升, 粉煤热解项目和煤焦油制取针状焦项目成为热点, 粉煤热解项目可以更好地解决煤焦油的产量问题, 针状焦项目可以提升煤焦油加工的利润和附加值。煤系针状焦主要分为原料预处理、延迟焦化生产和煅烧三个步骤, 其中原料预处理采用溶剂法较为成熟, 延迟焦化需要改变常规的压力、温度和循环比以配合产出针状焦, 经过最终煅烧后产出符合标准的优质针状焦, 整个工业化成熟度仍不高, 每个步骤均需探索实际生产的工艺参数, 但行业发展迅速, 有望实现新飞跃。

关键词: 针状焦; 煤焦油; 喹啉不溶物

1 煤化工发展现状

当今世界的发展迅速, 工业文明已经发展到了一个较高的阶段, 对石油、天然气和煤等能源的依赖已根深蒂固, 在我国探明的能源储量中, 煤炭占 94%, 石油占 5.4%, 天然气占 0.6%, 这就意味着我国能源消费以煤为主的格局将长期占据主导, 我国原油储备不足, 对石油高度依赖进口, 而石化产品又和我们的生活息息相关, 煤炭是现阶段唯一能替代石油生产化工原料的主原料, 因此以煤为原料的煤化工清洁能源联产项目近年来得到了大力发展, 特别在中西部地区的煤炭大省, 新建项目不断涌现, 而且投资大、技术含量高, 并且还有很多技术难题没有攻克, 因此很多大型企业都投身于此, 想在煤化工项目上取得突破的进展, 也为企业的多元化转型做基础。煤焦油深加工作为煤化工行业中的一部分应运而生, 在全球经济面临可持续发展的大环境下, 减少资源浪费, 做到“减量化、再利用、资源化”, 成为当今煤化工行业发展面临的重大课题。

2 煤焦油加工和针状焦生产情况

曾经煤焦化只为产出兰炭, 产生的煤焦油没有利用价值, 随着煤化工的不断深化和开发, 煤焦油得到了全利用, 通过煤焦油深加工可以产出汽油、柴油、蜡油、焦炭、酚类产品、液化气、液氨、硫磺等附加价值产品, 实现了对石油的完美替代。因此煤焦油深加工企业不断建设, 加之煤焦化企业高耗能和污染, 国家政策不支持导致的陆续关停, 使得煤焦油价格攀升, 加工成本提升直接影响企业效益和生存, 因此众多煤焦油加工企业不断开发新项目以缓解企业压力, 并使得效益最大化, 其中热度最高的就是煤热解项目和针状焦制取项目, 其中煤热解能更好地使煤炭得到分质利用, 可以解决煤焦油的原料问题, 但项目难度大, 全国多套专利技术在实现工业化的时候均不能长周期稳定运行。下面重点谈下煤焦油制取针状焦项目, 也就是煤系针状焦的制取, 经过 20 年的发展摸索, 已经有一些企业有了自主专利技术, 可以产出合格针状焦, 现就现状及存在的问题做一些探

讨。

近年来焦化行业受国家环保政策制约, 很多企业纷纷转型新材料尝试生产针状焦, 全国在建针状焦产能增加一倍以上, 但由于工艺路线不成熟不确定, 日本始终封锁专利技术, 能成功产出高品质合格针状焦的企业很少, 而且企业间由于竞争关系和抢占市场, 都采取技术壁垒, 没有技术共享形成产业。通过多年摸索, 现阶段煤系制取针状焦主要是三方面关键, 一是制取合格针状焦原料, 也就通过原料预处理取得制备针状焦的合格原料; 二是经过延迟焦化工艺制取生焦, 通过对传统延迟焦化的工艺操作参数改变, 加工针状焦原料产出合格生焦; 三是经过高温煅烧产出合格针状焦, 一般是在隔绝空气的条件下采用回转窑高温煅烧。每一步都必不可少, 并都有关键技术难题需要摸索攻克。

3 煤焦油生产针状焦的关键及难点

首先煤焦油分为高温煤焦油和中低温煤焦油, 现能够产出合格针状焦的企业多数采用高温煤焦油, 原料的特性对针状焦质量的影响尤为重要, 一般优质针状焦原料中的芳烃含量要高, 杂质和灰分越少越好, 尤其是喹啉不溶物 (QI) 含量要控制在 0.1% 以下为好, 因为针状焦的成型机理是原料在加热过程中产生裂解和缩聚过程, 不断形成不稳定的中间相小球体, 当小球体达到一定状态时, 球体之间开始互相接触, 产生融并成为大球体的堆积中间相, 经过高温, 中间相球体发生解体形成中间相沥青直至固化, 这个过程中有气体持续定向流动, 产生剪切力, 最终形成针型结构。喹啉不溶物 (QI) 含量较高时, 在中间相形成过程中, 促使大量晶核形成, 吸附于中间相小球体表面, 使得中间相的粘度增大, 阻碍中间相小球体长大、融并, 焦化后也得不到纤维结构好的针状焦。煤系针状焦的原料主要成分是稠环芳香烃, 富含短侧链的多环 (3-4 环) 芳烃, 要保证尽可能多的 2-4 环芳烃是较优质的原料, 关键的难点还是要脱除 QI, 也就是第一步原料预处理, 原料预处理根据投入的情况和复杂程度可以分为蒸馏法、离心法、改质法和

溶剂法。蒸馏法是利用真空蒸馏切取适合针状焦生产的馏分，工艺简单，但精制沥青收率低，QI 脱除不够；离心法顾名思义，是利用离心机或过滤机脱除 QI，使原料在合适的温度和粘度下进入离心机，将含有 QI 的残渣和精制沥青分离，精制沥青收率相对提高，但针状焦质量一般，以上都是美国专利，适合油系针状焦原料制取；改质法是将煤焦油原料送至闪蒸塔，在一定温度和真空度下闪蒸出闪蒸油，在经过专用反应釜聚合，获得生产针状焦的缩聚沥青，该工艺简单，收率适中，为中国自主专利；煤系针状焦在日本较为成熟的预处理工艺就是溶剂法，将芳香烃和脂肪烃以一定比例混合得到混合溶剂，一般是 1:1 的比例，根据原料油性质和 QI 含量可以适当调整，该技术精制沥青收率高，针状焦产品质量好，但工艺复杂，投入也较高。溶剂法根据分离方法的不同又分为抽提法、沉降法、离心法和过滤法，煤焦油沥青原料经有机溶剂混合后，因产生密度差而迅速分为两相，上层得到 QI 较低的精制沥青溶液，下层为高 QI 的重相残渣，也叫粘结剂沥青溶液，因此只需要上层的精制沥青溶液回收溶剂后得到精制沥青作为针状焦生产原料，下层重相粘结剂沥青溶液回收溶剂后产生的粘结剂沥青就没有用处，而且由于粘结剂沥青粘度大、软化点低，不容易进行输送的储存，需要提前解决粘结剂沥青的去处，是回炼加工还是固化后处理。由于沥青原料的软化点低，因此需要溶剂油混合以调整其软化点，保证流动性，沥青相关管线一定保证流动状态和伴热保温，不用时用轻油置换，避免堵塞管道。为保证长周期运行，防堵塞是关键所在，精制沥青原料的储存也要重点管理，避免不能及时输送或者长时间存储导致再分离，得到不合格原料。

制取针状焦原料是生产针状焦的第一步，第二部都是经过延迟焦化工艺，延迟焦化主要是一个加热炉、两个焦炭塔和一个分馏塔组成，原料油经过换热后进入加热炉升温，加热炉通过注水和注汽增加在加热炉内的流速，使得焦化反应在焦炭塔中进行，焦炭塔有两个，通过切换来保证生产的连续性，但焦炭塔是间歇操作，要经过赶空气试压、预热、换塔、小吹汽、大吹汽、小给水、大给水后，通过高压水力除焦，将生产的焦炭从塔内清除，再进入下一个生产冷焦周期。高温尤其进入焦炭塔后裂解的尤其从塔顶进入分馏塔，切割出不同组分的油品，重组分在塔内缩合成焦炭，产出的焦炭如果有银灰色金属光泽，表面纹理成纤维状或针形，内部有少量椭圆形大孔，这就接近了针状焦，后续经过煅烧后再测真密度、热膨胀系数、灰分、挥发分、含硫以及电导率等符合要求就是不同等级的针状焦。但形成少量大孔的纤维状并有银色金属光泽的针状焦过程很复杂，需要探索加工过程。延迟焦化最为主要的操作指标是温度、压力、循环比，温度指的是加热炉出口温度，压力指焦

炭塔操作压力，循环比就是分馏塔底循环油的量与新鲜原料油的比值，这些是影响针状焦生产的关键因素，尤其是生产针状焦的焦炭塔压力与常规延迟焦化工艺相比要高很多，因此就需要高压焦炭塔，如果不经过减压，后续分馏塔都需要采用高压设备，投资成本较高，由于针状焦生成的过程需要一个相对升温但是稳定的环境使得小球体长大、融并，形成中间相，最终形成大球体并分解，期间不断有气体向一个方向流动而产生剪切力，也就是气流拉焦过程，最终固化冷焦后形成针状焦，其中要经过加热炉出口的变温升温操作，稳定恒温操作以及迅速升温固化，温度过低或升温过慢容易形成软焦或含油焦，温度过高或升温过快又容易提前固化而产生没有空隙和纤维状的普焦；焦炭塔压力也是经历快速升压和泄压的过程，压力过高造成气体不容易溢出，没有拉伸和空隙，压力过低又会使气体大量溢出，缺少形成针状焦的组分；根据针状焦的质量还需要调整循环比，循环比会调节焦炭塔内的液相量和气量以及气速，也就是通过原料的比例变化会更直接有效的产生变化，原料沥青如果芳烃含量不足还需要加入其他油品调和芳烃（3-4 环）含量。以上都是延迟焦化操作的关键点，但具体的合适参数还要根据实际加工油品的不同来找到最佳方案。

煅烧环节相对简单，因为如果前期能产出合格针状焦基本就实现了工业化的成功，生焦的价格也比一般普焦高 3-5 倍，煅烧主要是去除较高的水分和挥发分，主要是回转窑的温度能否达到煅烧条件，煅烧后的真密度一般在 2.13g/cm^3 以上，热膨胀系数 $\text{CTE} \leq 1.5$ ，灰分 $< 0.3\%$ ，含硫 $< 0.5\%$ ，含氮 $< 0.6\%$ ，挥发分 $< 0.5\%$ 等主要指标合格，针状焦质量就较好。

4 针状焦发展愿景

我国碳素材料需求日益增加，但是产能不足，尤其是高品质针状焦严重落后，在不断地探索试验中，尤其是近年来的煤系针状焦得到了一定的发展，尤其中西部煤炭大省相继建成或在建多套 5 万 t/a 以上煤系针状焦项目，下一步就是期待新项目能够稳定生产，并产出高品质合格针状焦产品，但现阶段距离日本的成熟度还有不小差距，民族工业还要不断发展，就像我国面临的芯片问题一样，不能逃避，要勇往直前的去探索，直至成功，才能实现中华民族的伟大复兴。

参考文献：

- [1] 徐兵, 唐波, 常红兵, 魏松波. 煤系针状焦技术的研究进展 [J]. 碳素科学技术, 2010, 38(12): 119-122.
- [2] 余文凤. 煤系针状焦的制备及其电化学 [D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
- [3] 李玉财, 黄诚, 王强. 针状焦技术进展及国内外差距分析 [J]. 碳素技术, 2015(5).