

焦炉气制费托蜡的工艺应用和探讨

王 亮 (山西潞安煤基精细化学品有限公司, 山西 长治 046000)

摘 要: 石油、天然气作为重要的不可再生资源, 在当前石油价格不断增长的背景下, 煤的储量较为丰富, 而利用费托合成技术可以将煤转化为各种燃料及各种化工产品。本文将简要概述焦炉气制甲醇工艺, 分析甲醇和费托蜡市场, 并从低温费托合成、高温费托合成、反应器运用、催化剂选择几方面探讨费托合成工艺的应用。

关键词: 焦炉气制备; 费托蜡; 费托合成

0 引言

在我国可持续发展战略以及生态环境保护建设的背景下, 充分利用煤炭资源, 提高费托合成技术应用效果成为了扩大产业规模, 拓展市场竞争力的必然选择, 焦炉气制费托蜡与甲醇便是费托合成工艺之一。

1 焦炉气制甲醇工艺

焦炉气制备甲醇, 在加工前应将提前处理过的焦炉煤气送入专门的气罐之中。为减少焦炉煤气对空气环境的污染, 还需进一步加工, 例如其中氰化氢、硫化氢等物质会影响到后期催化剂的活性, 运用干脱硫和湿脱硫相结合的方法并根据实际情况进行操作, 保证硫的数值在规定范围内。

甲醇需要在一定条件和相应温度下经过 CO 和 CO₂ 的相互作用反应形成, 现阶段主要运用低压法进行甲醇合成, 可以有效减少资源的流失, 并且在温度、湿度、压力的良好控制中, 甲醇的纯度将会有所提高。实际情况是合成气在经过压缩增加后被输入合成塔, 在相对适宜温度下发生反应生成甲醇和水, 对其进行冷处理后会得到粗甲醇, 而粗甲醇在经过预留塔、加压塔和常压塔后就会生成纯度较高的甲醇, 而其中所产生的气体和残渣也会回流或凝固, 可以循环利用。

2 甲醇市场

我国甲醇产能逐年增长, 甲醇生成工艺主要有煤制甲醇、天然气制甲醇和焦炉气制甲醇, 而我国能源资源的特点是富煤、贫油、少气, 这也决定煤制甲醇与焦炉气制甲醇将成为我国甲醇生产的主要手段。从我国开发出甲醇制低碳烯烃技术 (DMTO) 后, 以煤代油符合我国国情以及能源安全发展战略, 逐渐成为我国甲醇市场的发展方向。

3 费托蜡市场

我国煤炭间接液化的商业化投产, 费托蜡已经成为蜡市场上的热点。目前蜡市场的主流依然是石蜡, 石蜡的生产技术较为成熟, 而费托蜡因其低熔点、高熔点的区别, 有着多种类型和品质。低熔点费托蜡在经过脱油处理后可达到精炼石蜡的品质, 在蜡烛、包装用蜡、防护蜡等领域可以替代石蜡, 竞争要点在于生产成本。而高熔点费托蜡可在 PVC 加工、油墨涂料、塑木加工领域运用, 替代掉进口费托蜡和聚乙烯蜡, 费托蜡自身具有粘度低、粗蜡软、针入度大等特点, 完全可以取代聚乙烯蜡。总体而言费托蜡在品质提升的过程中, 将逐渐成为蜡市场的主力, 拓展应用在多个领域。并且发展费托合成技术以利于解决煤炭制备过程中的环境污染问题, 提升清洁化学生产品的供给能力, 是我国能源产业和化工产业转型升级的必然方向。

4 费托合成工艺

4.1 低温费托合成

费托合成是以一氧化碳和氢气混合气体为主要原料在催化剂和一定条件下合成液态的烃或碳氢化合物的工艺技术, 也被称为 F-T 合成。一般将低于 280℃ 反应温度的费托合成称为低温费托合成, 其产物主要是柴油和高品质蜡。浆态床低温费托合成也是新鲜气和循环尾气混合, 不过在循环压缩机中加压预热到 160℃ 后进入费托合成反应器, 在催化剂的作用下部分气体将转化为烃类物质, 之后进入激冷塔冷却、洗涤, 冷凝后得到的液体作为重质油进入过滤器过滤, 而未冷凝的气体进一步冷却至 40℃, 再送入高压分离器得到低温冷凝物, 最后其他排出的气体会再经过加压, 送入低碳烃回收单元, 排放至石蜡收集槽。

固定床低温费托合成流程是当新鲜气和循环尾气升至 2.75MPa 后将进入换热管当中并与反应器排出的产品气换热后从顶部进入反应器。反应温度为 220℃, 最先获得的是蜡, 而气体产物还需经过换热器冷凝才能得到高温冷凝液, 也就是重质油, 经过两级冷却后就会得到低温冷凝液和反应水。一部分产物将再次循环到反应器当中, 另一部分则送到低碳烃回收设施处理。焦炉气制费托蜡的工艺主要应用的是固定床反应器进行费托合成, 其产生费托蜡品质更高并且费托蜡生产流程能促进资源的循环利用。

4.2 高温反应费托合成

费托合成反应是强放热反应, 而温度升高对费托反应不利, 并且积碳反应为吸热反应, 有生成的碳会沉积在催化剂表面, 降低催化剂的活性, 因此需在反应管中需提前加入取热装置。当原料合成气经由水平管在立管底部携带催化剂进行反应, 反应管温度需快速提升至 340℃。在费托合成后立管中堆积的催化剂在底部滑阀的控制下将与反应器进气混合, 实现催化剂的循环, 不过这种方法中的催化剂在反应区的停留时间较短, 需要增大循环量, 也需要根据实际情况调整立管尺寸、滑阀面积, 对反应器运行的影响可控, 进一步降低了催化剂的消耗。并且高熔点可以赋予费托蜡特殊的晶体结构, 使其具有较低熔融粘度, 稳定性强, 坚硬耐磨, 在高温下可以制成费托蜡的最高熔点可达 120°, 熔点范围不超过 5° 的产品。

4.3 费托合成反应器运用

我国煤气化已经相当成熟, 也有设计和建设大型气化装置的经验, 主要难点在合成反应器与相应的催化剂研发方面。我国目前采用的是固定床两段合成工艺 (MFT) 和浆态床——固定床两段合成工艺 (SMFT)。本文以固定床反应器为主要介绍内容, 焦炉气在精脱硫、甲烷转化、

MDEA 脱碳及 PSA 提氢后, 经过费拓合成反应生成合成气, 并在一定压力和温度下进入固定床反应器, 之后在催化剂的作用下继续发生合成反应, 生产硬蜡、软蜡、重质油、轻质油以及水等一系列产物。新鲜合成气经过二级压缩升压后与费拓合成尾气循环器合并进入循环压缩机进一步增压, 再经过物料换热器和预热器被预热到一定温度后, 进入费拓合成固定床列管反应器顶部, 并与列管中的催化剂进行反应, 生成包括蜡在内的各类费拓化学品。费拓反应后的产品或尾气在经过分离和收集后可以直接与原料气混合循环使用, 减少了资源浪费。

4.4 费托合成催化剂的选择

对费托合成最具活性的金属属于第Ⅷ族中的过渡金属, 如 Fe、Co、Ni、Ru 等, 其中 Ru 的费托合成反应活性最高, 即使在 150℃ 的低温下仍然有较高活性, 并能够获得较多的重烃, 不过其价格昂贵, 难以用于工业生产。而 Ni 则是甲烷化趋势亚种, 并在高压反应时容易形成具有挥发性的碳基镍而流失。现阶段, Fe 基催化剂主要是熔铁型和沉淀型。熔铁型催化剂的比表面积小, 催化活性较低, 一般用于高温费托合成, 产物以低碳烃为主。沉淀型催化剂性质恰恰相反, 适用于低温费托合成, 产物分布较高, 用途更为广泛。因此, 费托合成多采用 Fe、Co 催化剂, 而焦炉气制费拓蜡工艺多采用 Co 基催化剂。

Co 基催化剂通常为负载型催化剂, 而金属 Co 是费拓反应的活性基础, 由金属 Co 原子组成的活性为数量和大小决定催化剂的性能。Co 基催化剂的费拓反应性能受到钴源、载体、助剂等诸多因素的影响, 载体织构物性、载体

表面 Co 颗粒的大小分布, 以及与载体相互作用引起催化剂中 Co 的还原度变化都将成为影响 Co 基催化剂费拓合成反应活性与产物选择性的主要因素。Fe 基催化剂 60℃ 费拓蜡产品油含量在 5% 左右, 70℃ 费拓蜡产品油在 3% 左右, 针入度大于 1, 含油量在 1% 左右。而 Co 基催化剂 60℃ 费拓蜡产品油含量在 1.5% 左右, 70℃ 费拓蜡产品油含量 0.4%, 针入度小于 1, 几乎不含油。并且在 Co 基的蜡碳链更长, 蜡的熔点普遍比 Fe 基高, 针入度更低, 硬度较高, 国内外市场对 Co 基费拓蜡认可度更高。

5 结论

费拓合成技术是摆脱以石油为主烃类燃料的重要工艺, 其技术具有的经济性和环保性也与我国可持续发展战略相吻合。在分析焦炉气制甲醇工艺、甲醇与费拓蜡市场后, 可以清晰认识到费拓合成技术在甲醇和蜡方面应用趋势, 借此探索费拓合成技术, 对低温和高温费拓合成、反应器和催化剂深入探究, 以此促进焦炉气制费拓蜡工艺的发展。

参考文献:

[1] 崔婧婧, 罗文保. 多种技术组合在费托合成尾气处理回收中应用 [J]. 科技创新与应用, 2020(35):23-26.
[2] 丁少军. 费托合成催化剂的还原工况异常与处置分析 [J]. 化工管理, 2020(31):55-56.

作者简介:

王亮 (1988-), 男, 民族: 汉, 籍贯: 山西省襄垣人, 学历: 大专, 毕业于太原科技大学, 现有职称: 助理工程师; 研究方向: 煤化工。

(上接第 123 页) 复正常生产。

3.3 开展储层保护, 减小地层伤害

针对沙河街低渗储层孔喉细小、结构复杂, 容易受到污染和损害^[3], 在作业过程中, 采用可破胶的聚合物配制修井液悬浮胶液、微泡沫处理剂, 利用微泡沫封堵性, 减少修井液的漏失; 修井作业后, 利用破胶特性对封堵层自行解除, 恢复储层渗透性。

4 现场实施效果

表 1 渤中 25-1 油田沙河街组解堵效果统计表

井号	解堵方式	解堵前			解堵后			
		日产液 (方)	日产油 (方)	含水 (%)	日产液 (方)	日产油 (方)	含水 (%)	日增油
A08	复合解堵	3.4	3.1	8.8	65.7	61.9	5.8	58.8
A07		5.2	4.0	23.1	23.5	22.3	5.1	18.3
A12		1.6	1.6	0.0	78.0	76.4	2.0	74.8
A20		0.0	0.0	0.0	48.0	43.9	8.5	43.9
C11		0.0	0.0	0.0	94.3	85.6	9.2	85.6
C13		0.0	0.0	0.0	62.5	59.9	4.2	59.9
C25		0.0	0.0	0.0	76.2	74.8	1.8	74.8
C33		0.2	0.2	0.0	52.2	24.5	53.1	24.3
C02	高压正挤	0.0	0.0	0.0	85.8	78.3	8.7	78.3

合计		10.4	8.9	14.4	586.2	527.7	10.0	518.8
----	--	------	-----	------	-------	-------	------	-------

在渤中 25-1 油田沙河街组先后实施了 9 口油井解堵工作, 初期日增油 518.8 方 (见表 1), 平均单井增油 57.6 方, 提高、恢复沙河街组产量; 沙河街油组生产井作业时使用修井保护液后, 油井返排期由之前平均 5 天缩短到不到 3 天。

5 结论

①近井地带堵塞是影响沙河街组低渗油藏开发生产的主要因素; ②新型解堵、储层保护技术在沙河街组低渗油藏实际实施效果好; ③螯合解堵剂适合沙河街组近井地带有机、无机堵塞解堵。

参考文献:

[1] 李道品. 低渗透油田高效开发决策论 [M]. 北京: 石油出版社, 2003
[2] 张振华, 鄢捷年. 低渗透砂岩储集层水锁损害影响因素及预测方法研究 [J]. 石油勘探与开发, 2000(3):75-78.
[3] 张守鹏, 等. 孤北油田低渗透砂岩储集层损害机理与保护措施 [J]. 石油勘探与开发, 2000(1):80-88.

作者简介:

刘艳涛 (1972-), 男, 湖北浠水人, 大学本科, 从事油田开发生产工作。