

我国煤液化技术的现状与未来展望

李彦清 (山西潞安煤基清洁能源公司, 山西 长治 046302)

摘要: 介绍了煤炭直接液化和间接液化的技术发展, 分析了该领域的一些新观点及前沿技术, 提出了我国在该领域的技术研究方向, 阐述了这一领域的发展前景。

关键词: 煤炭; 直接液化; 间接液化

0 引言

煤是地球早期的太阳能, 是宝贵的有机碳资源, 在世界一次能源生产和消费总量中占 25%~30%, 仅次于石油。煤炭仍是世界经济发展的重要支柱之一, 燃煤电站提供世界电力的 50%。除电力外, 钢铁、化工和建材等也离不开煤炭。我国是一个煤炭储量丰富而石油和天然气相对贫乏的国家。利用我国丰富的煤炭资源, 实施“以煤代油”和“以煤造油”是优化终端能源, 实现石油供应多元化和保证能源安全的重大决策, 符合我国国情和可持续发展的需要。因此, 煤液化技术的开发和产业化具有重要意义。为此我国政府将推广“洁净煤技术”列入“21 世纪议程”, 大力加强燃煤烟气的净化, 明显增加了有关煤炭高效洁净转化技术的研究, 开发和产业化经费投入, 改善大气环境, 至今已取得初步成效。通过直接液化和间接液化制取发动机燃料油是洁净煤技术之一, 已受到国家、地方、企业和研究设计单位的广泛重视。

1 煤直接液化技术

所谓煤炭液化, 是将煤中的有机质转化为液态产物, 其目的就是获得和利用液态的碳氢化合物替代石油及其制品, 来生产发动机用液体燃料和化学品。煤炭液化有两种完全不同的技术路线, 一种是直接液化, 另一种是间接液化。

煤炭直接液化是指通过加氢使煤中复杂的有机高分子结构直接转化为较低分子的液体燃料, 转化过程是在含煤粉、溶剂和催化剂的浆液系统中进行加氢、解聚, 需要较高的压力和温度。直接液化的优点是热效率较高、液体产品收率高, 主要缺点是煤浆加氢工艺过程的总体操作条件相对苛刻。

煤炭间接液化是首先将煤气化制合成气($\text{CO}+\text{H}_2$), 合成气经净化、调整 H_2/CO 比, 再经过催化合成为液体燃料, 其优点是煤种适应性较宽、操作条件相对温和、煤灰等三废问题主要在气化过程中解决, 其缺点是总效率比不上前者。

煤与石油、汽油在化学组成上最明显的差别是煤中氢含量低、氧含量高、 H/C 原子比低、 O/C 原子比高。这主要是煤与石油的分子结构不同, 烟煤的有机质是由 2~4 个或更多的芳香环构成的芳核, 芳环上连接含有氧、氮或硫等的官能团侧链, 形成结构单元; 结构单元之间通过桥键连接, 煤中桥键多为醚键和次甲基键, 呈空间立体结构的高分子缩聚物。而石油分子主要是由烷烃、芳烃和环烷烃等组成的混合物。煤的分子量尚无定论, 估计约为 5000~10000, 煤的吡啶萃取物平均分子量约为 200, 而石油的平均分子量约为 200, 低馏分的分子量更低 (约 100), 高沸点残渣油的分子量较高也不超过 600。

因此, 要将煤转化为液体产物, 首先要将煤的大分子裂解为较小的分子; 而要提高 H/C 原子比, 降低 O/C 比, 就必须增加 H 原子或减少 C 原子。总之, 煤液化的实质是在适当温度、氢压、溶剂和催化剂条件下, 提高其 H/C 原子比, 使固体煤转化为液体的油。

煤液化已有很长的历史, 特别是在德国, 第二次世界大战前就有煤液化工业。1973 年第一次石油危机后, 煤炭转化又重新引起各国重视, 这是因为世界煤炭资源储量远远超过石油和天然气, 在未来 50 年内世界能源构成仍将化石燃料为主, 而煤炭将重新成为世界主要能源。采用新技术可以降低煤炭开采成本, 洁净煤技术会使煤炭成为廉价、干净和方便的能源, 并可大规模转化为替代石油和天然气的合成燃料与化工原料, 所以, 现在从事有关煤液化的研究和开发绝不是为时过早。

自 1869 年 Berthelot 用碘化氢与煤在常压、温度为 270~280℃下作用 24h, 获得烃类和沥青产物以后, 人们一直试图将固体煤转化为液体燃料, 直到 1913 年德国科学家 F.Bergius 发明了在高温高压下可将煤加氢液化生产液体燃料, 并获得专利, 为煤炭直接液化技术的开发奠定了基础。

到 20 世纪 20 年代, 德国燃料公司 Pier 等人开发

了不怕硫的硫化钨、硫化钼催化剂，并把液化过程分为糊相加氢与气相加氢两段进行，同时解决了工程化问题，从而使煤直接液化技术实现了工业化，于1927年在德国莱那（Leuna）建立了世界上第一座工业规模生产的煤直接液化厂，装置能力10万t/a。1936~1943年为支持其法西斯侵略战争，德国又有11套煤直接液化装置建成投产到1944年，生产能力达到423万t/a，为当时德国战争提供所需的军用和航空燃料。那时德国直接液化工艺的反应压力高达70.0MPa。二战期间，德国同时还有9个FT合成装置投入生产年产液体燃料近60万t。

到20世纪70年代，受1973年和1979年两次世界石油危机（世界石油价格大幅度上涨）的影响，主要发达国家又重新重视煤炭直接液化的新技术开发工作。美国、德国、英国、日本和前苏联等国都纷纷组织了一批科研开发机构及企业开展了大量的研究开发工作，相继开发出多种工艺，试验规模也从试验室小试到每天数百吨级的大型中试应有尽有。研究领域也从基础理论、反应机理到工艺开发、工程化开发。其中最具代表性的工艺如下：

德国新工艺，经改进后现又称为IGOR工艺，是以德国鲁尔公司为首的几家公司在德国老工艺的基础上开发的，主要特点是将液化残渣分离由过滤改为真空蒸馏，减少了循环油中的灰分和沥青烯含量，同时部分循环油加氢，提高循环溶剂的供氢能力，并增加催化剂的活性，从而可将操作压力由70.0MPa降至30.0MPa，于1981年在德国北威州建成处理煤量为200t/d的中试装置，并进行了5年多运转试验。液化油收率由老工艺的50%提高到60%，后来的IGOR工艺又将煤糊相加氢和液化粗油加氢精制串联，既简化了工艺，又可获得杂原子含量很低的精制油，代表着煤直接液化技术的发展方向。

美国溶剂精炼煤（SRC）法，最早是为了洁净利用美国高硫煤而开发的一种生产以重质燃料油为目的的煤液化转化技术，不外加催化剂，利用煤中自身的黄铁矿将煤转化为低灰低硫的常温下为固体的SRC，后来增加残渣循环，采用减压蒸馏方法进行固液分离，获得常温下也是液体的重质燃料油，这就是人们常说的SRC-II。该工艺特点是反应条件较缓和，温度440~450℃、压力14MPa，完成了50t/d的中试装置运行试验，曾进行了6000t/d的大型示范装置工程设计，但未实施。

与溶剂精炼煤法一样，美国埃克森公司开发的供氢溶剂法（EDS），在液化反应器内也是不外加催化剂（避免煤中矿物质对催化剂的毒害作用），区别是对循环溶剂单独进行催化预加氢，提高了溶剂的供氢能力，液化反应条件为温度450℃、压力15MPa，液化油收率提高，产品主要是轻质油和中质油，于1986年完成了250t/d的大型中试试验。

美国碳氢化合物公司（HRI）在氢油法（H-Oil）基础上，开发与前两种工艺完全不同的氢煤法（H-Coal）工艺，采用颗粒Co-Mo催化剂和沸腾床反应器，反应温度440~480℃、压力14~20MPa，由于采用高活性催化剂，液化转化率和液体收率都有提高，并且提高了液化粗油的品质，液化油中的杂原子含量降低。该工艺完成了200~600t/d（锅炉燃料油）的大型中试装置运行试验，后又完成5万桶油/d规模的示范厂的基础设计，让人们不放心的问题是Co-Mo催化剂的寿命和回收。这就导致了美国另一新工艺HTI的诞生，它是在H-Coal基础上，用可弃性的胶体铁催化剂替代价格较贵的Co-Mo催化剂，避免了催化剂回收工序，同时在固液分离和液化粗油加工方面也提出一些新设想，虽然在3t/d试验装置上进行了验证性试验，结果令人满意，因缺乏大型中试装置的长期运行考验，其优势有待进一步证实。

2 煤间接液化技术

所谓间接液化是相对于被称为直接液化的煤高压加氢路线而言，指的是先将煤气化制成合成气，然后通过催化合成，得到以液态烃为主要产品的技术。此法由德国皇家煤炭研究所的FFischer和H.Tropsch发明，所以又称为Fischer-Tropsch（FT）合成或费托合成，显然它属于最早的碳一化工技术。随着碳一化工的发展，间接液化的范畴也在不断扩大，如由合成气-甲醇-汽油的MTG技术，由合成气直接合成二甲醚和低碳醇燃料的技术也属于煤间接液化之列。煤间接液化技术包括煤气化（含净化）和合成两大部分。

在Bergius研究煤高压催化加氢的同时，Fischer和Tropsch则在研究CO和H₂的反应。1923年他们在10~13.3MPa和447~567℃的条件下使用加碱的铁屑作催化剂成功得到直链烃类，接着进一步开发了一种CoThO₂-MgO硅藻土催化剂，降低了反应温度和压力，为工业化奠定了基础。

20世纪50年代，南非由于当时特殊的国际政治环境和本国的资源条件，决定采用煤间接液化技术解

决本国油品供应问题。于 1950 年成立南非煤油气公司, 由于地处 Sasolburg, 故多称 Sasol 公司。Sasolburg 矿区的煤为高挥发分高灰分劣质煤, 更适合于间接液化对煤种的要求。故该公司分别与鲁奇、鲁尔化学和凯洛克三家公司合作, 用他们的煤气化(鲁奇炉)、煤气净化(鲁奇低温甲醇洗)和合成技术(鲁尔化学固定床和凯洛克气流床)于 1955 年建成 Sasol 工厂。1973 年西方石油危机后, 该公司于 1980 年和 1982 年又先后建成 Sasol II 和 Sasol III。目前这三家厂是世界上规模最大的以煤为原料产合成油和化工产品的化工厂。产品有汽油、柴油、石蜡、氨、乙烯、丙烯、聚合物、醇、醛和酮等共 113 种。

我国由于能源结构的特殊性, 对煤间接液化十分重视。煤制甲醇和甲醇羰基化生产醋酸在我国已有相当规模。2005 年甲醇生产能力达到 500 万 t/a, 其中大约一半来自煤。醋酸产量目前已接近 100 万 t/a, 近期也将有较大发展。合成油方面, 目前有好几个大型集团如神华、兖州矿业、平顶山煤业, 山西、贵州、宁夏、陕西等省区正在立项, 计划建设百万吨级示范厂。因此有关技术开发工作十分活跃, 比较突出的技术有如下。

2.1 采用浆态床反应器的费托合成技术

与传统的固定床和气流床反应器相比, 浆态床反应器有许多优点, 如单程转化率可达到 90%, 因而不需进行尾气循环; 传热好, 反应温度均匀; 可使用 H_2/CO 比低达 0.6~0.7 (摩尔比) 的合成气, 对煤制合成气特别适用; C 和 C 产率低, 液态产物的选择性高等。Sasol 公司在改进了催化剂和解决其分离困难后, 已将浆态床反应器成功放大, 投入工业生产。反应器直径最大已达 5m。产品以柴油和蜡为主。

2.2 改良费托法

为提高合成产品的选择性, 国内外做了大量工作。中科院山西煤化所将传统的铁催化剂 FT 合成与分子筛改质相结合开发了改良费托合成 (MFT) 工艺, 于 1994 年进行了 2000t/a 的小型工业试验, 主要产品为汽油。目前正在开发浆态床合成技术。Mobil 公司同样开发了两段法, 第一段用浆态床反应器, 生产的初级产品进入第二段, 用 ZSM-5 分子筛固定床反应器改质处理最后得到高品质汽油。

2.3 SMDS 技术

SMDS (Shell Middle Distillate Synthesis) 是荷兰壳牌石油公司于 20 世纪 80 年代中期开发成功的两段法

新工艺。第一段采用固定床反应器, 使用自己开发的钴催化剂, 特点是重质长链烷烃的选择性高, 链增长因子可达 0.9; 第二段采用常规的加氢裂解技术, 将一段产物转变为高质量柴油和航空煤油。该公司已在马来西亚的 Sarewak 建立了第一个 SMDS 生产装置。它以液化天然气为原料, 年产液体燃料 50×10^4 t, 于 1993 年投产。Sa-sol 公司也掌握了类似的技术。以天然气为原料制液体燃料的技术也称 GTL 技术。

2.4 TIGAS 技术

TIGAS (Topse Integrated Gasoline Synthesis) 是丹麦托普索公司开发的合成气经甲醇、二甲醚合成汽油的两段过程。第一段由合成气合成甲醇和二甲醚, 第二段由甲醇和二甲醚转化为汽油。该技术已完成 1t/d 的中试, 运行 1 万 h 以上。结果表明: 其 CO 转化率可达 98%, 高于 MTG 过程; 一段反应器中二甲醚选择性高达 99%; 二段的 ZSM-5 催化剂寿命比 MTG 过程长好几倍; 两段等压操作, 动力消耗较低。

2.5 由合成气直接合成二甲醚的技术

由于二甲醚具有类似于液化石油气的性质, 不但可代替 LPG 作为民用燃料, 而且由于其十六烷值高, 污染排放少, 更是优质柴油发动机燃料, 所以由合成气直接合成二甲醚受到世界各国的广泛重视, 甚至有人提出二甲醚经济的概念。国外主要有 3 家公司: ①丹麦托普索公司气相法(固定床反应器)已完成中试, 准备建大型装置; ②美国空气产品与化学品公司液相法(浆态床反应器), 已建成 15t/d 中试和 260t/d 工业示范装置; ③日本 NKK 公司也是浆态床液相法, 已建成 5t/d 中试装置。我国由甲醇生产二甲醚已工业化, 直接合成二甲醚的技术正在积极开发中。浙江大学采用固定床反应器, 在湖北随州建了一套 1500t/a 的工业示范厂。

目前, 我国已完成了煤直接液化技术核心工艺开发, 开发了具有自主知识产权的煤直接液化工艺技术, 并建成世界首套大规模商业示范厂。同时形成具有自主知识产权的煤炭间接液化技术, 并已建成百万吨级示范厂, 全面开展煤间接液化过程的技术、经济、环境评析。

参考文献:

- [1] 常丽萍. 煤液化技术研究现状及其发展趋势 [J]. 现代化工, 2005, 25(10): 5.
- [2] 徐国锋. 煤液化技术研究现状及展望 [J]. 河南化工, 2019, 36(6): 4.