

Research and Application Progress on Coal-to-Synthetic Oil Technology

Ni Yang

Liaojiqiao Center Primary School, Jishou
Email: yangni1223@126.com

Received: Mar. 18th, 2013; revised: Apr. 18th, 2013; accepted: Apr. 29th, 2013

Copyright © 2013 Ni Yang. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: Coal liquefaction technology was introduced, including the direct liquefaction and indirect liquefaction technology. The commonly used coal liquefaction system synthetic processes were also reviewed. In addition, the author showed views and opinions in the development of coal liquefaction technology.

Keywords: Coal Liquefaction; Synthetic Oil; Direct Liquefaction; Indirect Liquefaction; Coal Chemistry

煤制合成油技术研究与应用进展

杨妮

廖家桥中心完小, 吉首
Email: yangni1223@126.com

收稿日期: 2013年3月18日; 修回日期: 2013年4月18日; 录用日期: 2013年4月29日

摘要: 介绍了煤液化技术, 包括直接液化技术和间接液化技术, 并对常用煤液化制合成油工艺进行了综述。此外, 就煤液化技术发展趋势提出了看法和见解。

关键词: 煤液化; 合成油; 直接液化; 间接液化; 煤化工

1. 引言

随着世界各国对环境保护和石油储量的减少, 各行各业对液体烃类的需求日益增加。因此, 这就促使人们积极而努力地去开发其它替代能源。煤炭作为一种最主要的一次性能源, 其净化加工和综合利用技术越来越受到世界各国的广泛重视。煤制油技术是基于解决能源结构对于石油资源的依赖问题而提出的一种技术手段。通过这种技术我们很好地解决了煤炭这种常规能源的升级利用和燃料油的紧缺状况^[1]。

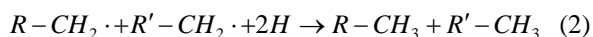
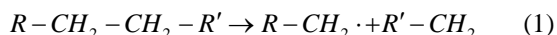
“煤制油”的科学名称为“煤液化”, 即所谓煤炭液化合成油, 是指将固体煤炭在一定反映条件下转化为液体燃料, 进而可精炼成汽油、柴油等液体燃料

和化学品的技术。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。实施煤液化是事关国家能源安全的重大战略选择。目前, 根据加工路线的不同, 通常把煤液化分为直接液化和间接液化两大类^[2]。

2. 煤直接液化制油技术

煤的直接液化是指煤在适当的温度(>400°C)和压力(>10 MPa)下, 催化加氢裂化(热裂、溶剂萃取、非催化裂化等)成液体烃类, 生成少量气体烃, 脱出煤中氮、氧和硫等杂原子的深度转化过程^[3]。一般认为, 煤的直接液化的反应历程以顺序反应链为主, 主要反

应可用以下方程式(1)和(2)表示:



煤直接液化技术主要包括: 1) 煤浆配制、输送和预热过程的煤浆制备单元; 2) 煤在高温高压条件下进行加氢反应, 生成液体产物的反应单元; 3) 将反应生成的残渣、液化油、气态产物分离的分离单元; 4) 稳定加氢提质单元。

我国于 1980 年开展煤炭直接液化技术的研究, 由煤炭科学研究总院北京煤化学研究所具体实施。通过国家“六五”、“七五”科技攻关和近 20 年的国际合作, 已建成具有国际先进水平的煤炭直接液化、液化油提质加工和分析检验实验室, 开展了基础研究和工艺开发, 取得了一批科研成果, 培养出了一支专门从事煤炭直接液化技术研究的科研队伍。2002 年 8 月, 国务院批准了我国神华集团煤炭直接液化制石油的项目, 该项目将成为世界上第一套大型工业生产装置。神华煤直接液化项目采用拥有自主知识产权的神华煤直接液化工艺。该工程于 2004 年 8 月正式开工建设, 已于 2008 年投煤试运行, 取得了初步成果, 试验证明技术是可靠的^[4]。

1913 年德国最早开始研究煤的直接液化技术。二战期间, 德国有十几家煤直接液化的工厂建成投产, 油品生产能力曾达到 423 万 t。二战后, 由于中东地区大量廉价石油的开发, 煤直接液化工厂被迫关闭。70 年代初, 由于全球能源出现危机, 各工业发达国家又研究开发了一批煤直接液化的新工艺。其中典型的有德国的二段液化 IGOR 工艺、美国的氢煤法 HTI 工艺以及日本的 NEDOL 工艺。除此以外, 美国 ERRI 开发的溶剂精炼煤法、美国 HRI 在 Lu-ITSL 工艺基础上开发的两段催化液化法、以及美国 HRI 公司和它在加拿大的母公司 HUSKY 石油公司与中国煤炭科学研究总院煤化所合作开发的煤-油共炼法都为煤直接液化提供了新途径^[5,6]。

1981 年, 德国鲁尔煤矿公司和费巴石油公司对最早开发的煤加氢裂解为液体燃料的柏吉斯法进行了改进, 建成日处理煤 200 t 半工业试验, 操作压力由原来的 70 MPa 降至 30 MPa, 反应温度 450℃~480℃, 固液分离改过滤, 离心为真空内蒸方法, 将难以加氢的沥青烯留在残渣中气化制成氢, 轻油和中油产率可

达 50%, 此工艺成为德国煤液化新工艺。

氢煤法是煤一段催化加氢液化的先进技术, 由美国碳氢化合物公司 HRI 于 1973 年开发。其特点是采用石油渣油催化加氢裂化的硫化床反应器和高活性催化剂, 由煤直接制取合成原油或洁净燃料。煤和循环溶剂制成煤浆, 与氢气混合后, 经过预热进入装有颗粒状的 Co-Mo/Al₂O₃ 催化剂的流化床反应器。反应器内设有循环管, 底部装有循环泵, 加之适当的煤粒与催化剂颗粒大小的比例, 反应产物大部分从反应器顶导出, 少部分由循环管导出, 经循环泵再返回反应器, 因而催化剂仍留在反应器内, 且保持沸腾状态。液化工厂的原料煤预先经过洗选, 使煤中灰分降到 9%, 磨细的洗精煤与工艺过程的循环溶剂制成煤浆送入一段液化反应器, 加氢反应后, 得到含氮、六合氧杂原子较高的煤液化油, 在经过加氢精制后, 生产出无重质馏分的合成油。

供氢溶剂法是由美国埃克森公司于 1976 年开发, 1985 年完成日处理煤 250 t 的大型中试。在供氢溶剂法中, 煤借助供氢溶剂的作用, 在一定的温度和压力下溶解加氢液化。其特点是循环溶剂的一部分在一个单独的固定反应器中, 用高活性催化剂预先加氢成为供氢溶剂。煤和供氢溶剂及循环溶剂制成煤浆, 与氢气混合后, 经过预热器进入反应器。用该法液化烟煤时, C₁~C₄ 气体烃产率为 22%, 馏分油中石脑油占 37%, 中质油(180℃~340℃)占 37%。

NEDOL 工艺是日本新能源产业综合开发机构(NEDO)组织开发的工艺, 其特点是循环溶剂全部在一个单独的固定床反应器中, 用活性高的催化剂预先加氢成为供氢溶剂, 煤加上铁系催化剂和供氢溶剂制成煤浆, 再与氢气混合预热后进入反应器。

3. 煤间接液化制油技术

煤的间接液化是将煤气化制得合成气以后, 在高温 250℃ 中压 15~40 MPa 和催化剂作用下, 合成碳水化合物, 再经过一系列加工, 最终得到油品汽柴油、石蜡和化学品(燃气、氨、乙烯、丙烯、聚合物、醇、醛、酮等)的工艺过程^[7]。煤炭间接液化技术主要包括: 1) 大型加压煤气化、备煤和脱硫、除尘净化系统的造气单元; 2) 在固定床、循环流化床、固定流化床和浆态床等合成反应器中进行合成反应的 F-T 合成单元; 3) 将反应产物进行分离的分离单元; 4) 后加工提质

单元。

煤的间接液化技术是由德国科学家 Frans Fischer 和 Hans Tropsch 于 1923 年首先发现, 所以目前煤炭间接液化的核心技术以他们的名字命名为 F-T 合成, 即费托合成。我国在上世纪 50 年代初就开始了煤的间接液化工艺的开发, 曾在锦州运行过 500 t/a 的煤间接液化工厂, 后来因开发大庆油田而中止。50 年代初, 因两次能源危机又恢复了对煤间接技术的研究和开发。目前, 我国已经具备了建设万吨级规模生产装置的技术储备, 在关键技术、催化剂的研究开发方面拥有了自主的知识产权。如中国科学院山西煤炭化学研究所分析了 MTG 和 Mobile 浆态床工艺的经验的基础上, 提出了将传统的 FT 合成与沸石分子筛相结合的固定床两段合成工艺, 简称为 MFT 合成和浆态床 - 固定床两段合成工艺, 简称为 SMFT 合成。MTG 合成技术: Mobil 公司为 MTG 合成技术开发了两种反应器系统, 一种是绝热固定床反应器, 另一种是流化床反应器。流化床反应器的优点是可以在高温下移出反应热, 反应物和催化剂能够良好的接触, 由于催化剂可以进行连续再生从而维持高活性, 同时可以利用反应热来蒸发甲醇原料等。Mobil 两段法: 在此工艺的第一段中, 浆态床反应器使碱性铁催化剂悬浮于液体介质中, 同时合成气以鼓泡形式通过浆态床反应器进行反应。生成费托合成产物, 进入 ZSM-5 分子筛固定床进行改质处理, 即工艺的第二段反应。在第二段反应中生成高品质的油类产品^[8]。

1936 年, 德国建成世界上第一座煤间接液化工厂并迅速发展, 二次大战结束时, 煤间接液化和直接液化厂共可生产汽油约 400 万 t/a, 占德国汽油总消费量的 90%。但是随着石油的大量开采和销售, 煤炭液化技术越来越缺乏吸引力。除南非之外, 其他国家在 20 世纪 70 年代初才开始重视煤液化技术^[9], 总部设在南非约翰内斯堡的南非 SASOL 公司是目前世界上最大的煤炭间接液化企业。目前煤炭间接液化典型的成熟技术主要有: 南非 SASOL 公司的 F-T 合成技术、荷兰 Shell 公司的 SMDS 技术、Mobile 公司的 MTG 合成技术等。

4. 煤液化技术的发展趋势

新型催化剂的开发使用催化剂的使用可以使反

应速度加快, 液化过程时间缩短, 降低液化成本。催化剂的性能主要取决于金属的种类和比表面积、载体等。一般认为 Fe、Co、Ni、Ti、W 等过渡金属对氢化反应具有催化性。这是由于催化剂通过对某种反应物的化学吸附形成化学吸附键, 致使被吸附分子电子或几何结构发生变化, 从而提高化学反应活性。所以在煤液化过程中, 由于催化剂的作用产生了活性氢原子, 又通过溶剂为媒介实现了氢的间接转移, 使液化反应顺利进行。另外, 与高分子合成技术相结合, 采用低成本高活性供氢体或其他低成本还原剂如甲醇等替代氢气, 配合自由基湮灭剂、阻聚剂, 是研发液化新技术的思路之一。总之, 目前世界上煤直接液化催化剂正向着高活性、高分散、低加入量与复合性的方向发展, 根据美国碳氧化合物技术公司的报告, 在 30 kg/d 的两段液化工艺实验中, 加入高分散的胶体催化剂只含 0.10%~0.50% 的铁和 0.005%~0.010% 的钼, 这比传统催化剂的常规加入量少得多。

在煤的液化过程中, 溶剂的使用具有重要的作用: 可以及时分散催化剂和反应物, 防止热解产生的自由基聚合; 可以溶解氢气从而促进煤的加氢; 可使煤与催化剂及氢气更好地接触。国内外大量文献认为, 煤液化经历了两个阶段^[10]: 首先是煤的溶解阶段; 第二是煤的溶解产物转化为产品油阶段。因此在催化剂存在时, 热溶解在第一阶段中占主导地位; 在第二阶段催化剂促进了沥青烯等产物的加氢。因此结合煤液化的反应机理, 开发对氢溶解度高的溶剂, 对改进煤液化工艺有着重要的意义。

研究和评价煤的液化特性, 从我国丰富的煤炭资源中选择出适宜的煤种, 是一项重要的基础研究, 不仅关系到煤炭直接液化和间接液化的工艺指标和经济效益, 而且直接影响到工厂的生产年限和建设地点。根据煤质分析结果, 将不同的煤种采用不同的配煤方式, 从而获得最大的液化率和最小的生产成本。此外, 煤间接液化技术的中间产品种类多, 部分中间产品生产化工产品较生产燃料更具比较优势, 从而促进了煤间接液化技术与煤化工技术的融合趋势。

5. 结束语

目前, 煤炭直接液化技术的发展还存在某些障碍, 一是认识不统一, 二是直接液化油成本偏高, 三

是投入不足。特别是国内外对煤直接液化技术的研究大部分是在应用方面，理论上还有待深入。从可持续发展的长远目标和洁净煤技术方面考虑，煤直接液化作为一种新能源和人工原料，在未来的工业应用中会占有重要的地位，煤直接液化作为洁净煤中的一部分也会逐步完善。

参考文献 (References)

- [1] 郝学民, 张浩勤. 煤液化技术进展及展望[J]. 煤化工, 2008, 4: 28-32.
- [2] 郭新乐. 煤的直接液化与间接液化技术进展[J]. 广州化工, 2011, 39(7): 34-35.
- [3] 刘峰, 胡明辅, 安赢, 毛文元. 煤液化技术进展与探讨[J]. 化学工程与装备, 2009, 11: 106-110.
- [4] 张玉卓. 中国神华煤直接液化技术新进展[J]. 中国科技产业, 2006, 2: 32-35.
- [5] 张银元, 赵景联. 煤直接液化技术德尔研究与开发[J]. 山西煤炭, 2011, 21: 32-35.
- [6] 蒋立翔. 煤液化——绿色的煤炭深加工技术[J]. 转化技术, 2008, 14(5): 30-33.
- [7] 刘俊宝. 石油替代分析—煤液化[J]. 石油科技论坛, 2007, 26 (3): 24-26.
- [8] 李文华. 煤炭间接液化技术及其新进展[J]. 中国科技产业, 2006, 2: 36-38.
- [9] 杜娟. 煤转油合成技术概述及研究进展[J]. 内蒙古石油化工, 2011, 4: 7-8.
- [10] 高建业. 煤液化燃料替代石油的开发应用[J]. 煤气与热力, 2007, 27(1): 37-43.