

煤基合成液体燃料

张碧江 赵连仲

(山西煤炭化学研究所)

一、意 义

我国的煤炭资源丰富,一直是经济发展的主要能源,石油资源相对较少。随着四个现代化建设的发展,对发动机燃料的需求将越来越大,在我国某些多煤少油地区,如山西、内蒙、云南等省区、交通运输以公路为主,发动机燃料的供应严重不足,业已影响这些地区的经济快速发展;另一方面,由于交通运输条件的限制,这些地区有大量的煤炭运不出来。因此利用当地煤炭生产发动机燃料或化工产品,既能缓解该地区运煤运油给交通运输带来的压力,又能缓解液体燃料或化工产品的市场供需矛盾,因而具有重大的经济和社会意义。

另外,我国目前有一大批中小型合成氨厂,如果能充分利用其技术条件,在保证化肥供应的前提下,根据市场的需要,联产汽油或其他化工原料,将会大大提高合成氨厂的经济效益。

二、国内外背景

从煤基合成液体燃料,目前较成熟的方法之一是 F-T (Fischer-Tropsch) 合成法。此法开发于 1923 年,1936 年首先在德国实现了工业化。第二次世界大战时曾为德、法、日的 15 个工厂用于工业化生产,总生产能力 110 万吨/年,后因不能与石油竞争而关闭。

50 年代起,南非为解决本国石油的供应问题,开始建设以 F-T 法为基础的 SaSol 工程。工程分三期进行,1984 年全部工程完成,共耗资 70 亿美元。现在每年耗煤量 3300 万吨,成为年产液体燃料 350 万吨、乙烯 45 万吨的大型综合煤炭转化企业。但由于其合成产品的后加工,如分离精制,加氢改质等过程极其庞大繁琐、仅适用于大型化生产。

近年,国外对 F-T 合成的大部分技术工作都集中于如何提高产品的选择性。70 年代,美国 Mobil 公司开发成功 ZSM-5 催化剂,并对传统的一段法 F-T 过程提出改为两段法的设想。1980—1985 年开发成功了浆态床两段法 F-T 过程,最终产品可控制于 C_5-C_{11} 汽油馏分;从而大大简化了后处理工艺,使该过程有了突破性进展。由于烃类合成反应为强放热反应,开发新型反应器如浆态床、流化床势在必行。

由于 ZSM-5 催化剂的开发成功,美国 Mobil 公司于 1976 年开发了 MTG 法,它是一种以甲醇转化为汽油的烃类选择催化过程。新西兰于 1985 年采用 MTG 固定床法建立了以天然气为原料年产 57 万吨汽油的工业装置。

Mobil 公司的 MTG 法是由甲醇合成和汽油合成这两个独立的合成系统所组成。丹麦 Topsøe 公司提出的 TIGAS 法是将上述两个过程组成一体化连续串联的合成体系。甲醇没有作为中间产品分离出来,因此在节约投资和降低能耗方面可取得较好结果。TIGAS 工艺

较 MTG 工艺有所进展,但目前仅适应天然气原料,其煤基过程尚需研究。

日本开发了由合成气制取二甲醚后再转化成汽油的 AMSTG 过程。目前已完成 120 公斤/日规模的中试,由于能源市场的背景,处于停止状态。

我国在合成液体燃料的研究方面也有较长的历史。早在 50 年代,锦州石油六厂和中科院大连石油所就开始了以钴系催化剂合成油的研究,并达到了中试的规模,但后来由于国家注重天然石油资源的开发而中止,合成油的研究和开发似乎被冷落了近 20 年。

近年来,由于世界能源形势的变化和中国能源结构的特点,中国科学院、高等院校及产业部门的研究单位在 F-T 合成催化剂的研制和工艺流程的改进等方面,均取得了较大进展。

三、山西煤化所取得的进展

从 1981 年起,中科院山西煤化所就开始了 F-T 合成的研究和开发,并根据对 MTG 过程研究和开发的经验,提出了将传统的 F-T 合成与形选分子筛相结合的固定床两段法工艺,简称为 MFT 法,成功地获得了较高收率的高辛烷值汽油。1984 年完成了实验室小试。1985 年又完成了 $\phi 50$ 毫米的单管模试,并通过了院级鉴定。1984 年山西省科委将此项目列入重大科技攻关计划,决定在山西省代县化肥厂进行中试。1986 年该工作又被列为“七五”国家重点科技攻关项目,为进一步工业放大和合成氨厂的联产改造提供依据。与国外技术路线的对比见表。

近年来,煤化所经过不断努力,在催化剂开发和工程放大等方面取得较大进展后,于 1989 年在山西代县化肥厂完成了中试(80—100 吨/年合成油)1600 多小时的连续运转。其结果表明:工艺流程可行,易于控制操作,催化剂性能稳定,煤基合成气(水煤气)的净化(脱硫、脱氧等)达到要求,油收率达到 100 克/米³(CO+H₂),所得油品辛烷值超过 80,为进一步工业放大提供了基础,并通过中科院和山西科委的技术鉴定。为了进一步开发这一技术,发挥山西煤炭能源的优势,目前,国家和山西省已正式批准立项,决定在山西晋城第二化肥厂建立工业性试验装置(2000 吨/年合成油,并副产 750 万米³煤气),为万吨级合成油示范厂提供依据。千吨级工业试验装置已完成初步设计,1991 年开始施工、预计 1992 年底建成投产,1993 年底验收。

根据工业试验可行性报告概称结果(规模为 2000 吨汽油/年、副产煤气 750—800 万米³/年),汽油成本为 1400—1500 元/吨,煤气售价为 0.20 元/米³。试验成功后,装置将转入正常生产。汽油售价按 1600 元/吨计算时,年利润为 50 万元。进一步工业放大至万吨级或考虑生产汽油同时联产高级蜡烃或化肥(合成氨、尿素等),进行中、小合成氨厂联产改造。由于生产规模的进一步放大,初步估计汽油成本可降到 1000 元/吨左右,其经济效益将有所提高。

随着 MFT 过程的开发研究,中科院山西煤化所已开发了用于一段合成的 I、II、III、IV 型催化剂,每立方米合成气(CO+H₂)得油由 100 克上升至 130 克。二段催化剂在降低成本、提高性能方面也取得进展。

在 MFT 法中,一段反应是一个强放热反应,如何移出大量的反应热,保持催化剂床层温度分布均匀,避免引起局部过热,甚至造成催化剂的烧结积炭,至关重要的。中试流程的一段反应器采用了列管式高速固定床和尾气循环操作,取得满意的结果,但进一步放大时,应根据不同性能的一段催化剂、慎重选择列管的高径比。此外从投资费用、能耗和操作可靠程度等

不同合成油技术路线对比

开 发 者		中科院山西煤化所	丹麦 Topsøe 公司	日本三菱石油公司
工艺技术路线		MFT 法	TIGAS 法	AMSTG 法
原料气路线		煤基合成气	天然气基合成气	甲醇裂解合成气
试验规模		中试(300 公斤/日)	中试(1 吨/日)	中试(117 公斤/日)
运转时间(时)		1600	10000	<1000
催化剂体系		Fe 系-分子筛	复合催化剂-分子筛	CuZnCr- 分子筛
反应温度 (°C)	I 段	250—270	220—300	270
	II 段	315—320	350—400	360
反应压力 (MPa)	I 段	2.5	4.6	4.5
	II 段	2.5	5.1	0.5
原料气(H ₂ /CO)		1.3—1.4	~2.0	2.0
尾气循环比		3—4	~5	I 段循环
CO 转化率(%)		85.4	98.0	90.2
烃类选择性(%)		79.0	74.1	75.8
产物烃分布 (%)	CH ₄	6.8	4.8	0.3
	C ₂	3.3	3.8	1.1
	C ₃ —C ₄	13.6	16.3	17.7
	C ₅ —C ₁₁	76.3	75.1	80.9
总烃收率(C ₂ +) 克/标米 ³ 原料合成气		139.8	151.2	142.4
汽油收率(C ₅ —C ₁₁) 克/标米 ³ 原料合成气		106.7	113.4	115.2
汽油收率(C ₅ —C ₁₁) 克/标米 ³ 消耗合成气		129.2	118.9	151.0

考虑,选择一种更为合理的反应热移出方式也是必要的。关于一般反应器的选型,若采用第二代气化炉的煤基合成气时,由于合成气中 H₂/CO 比例较低,以选择浆态床更为合适。为此煤化所近年来开发了浆态床—固定床两段法新工艺(简称 SMFT 法),目前已完成模试,并通过院级鉴定。关于二段反应器,目前采用的绝热床,能满足要求,但为保证床内物料的均匀分布,今后在反应器的高径比、催化剂装填方式的选择等方面,尚需进一步进行工作。

四、前景展望

我国自行开发 MFT 过程中试的成功以及千吨级工业试验装置的立项是我国煤炭能源转化技术方面的一个较大突破。对我国多煤少油地区,例如一大批中小型合成氨厂来讲,具有转为广阔的推广应用前景。尽管如此我们还应该认识到, MFT 工艺最后能否工业化的关键问题还决定于合成油的产品成本能否进一步降低。据国外资料报道,日本曾做过 AMSTG 法从天然气基合成气,年产 50 万吨汽油大厂的概算,总投资约为 4 亿美元,汽油成本为 300—470 美元/吨。另有专家预测,如煤基合成液体燃料成本为 30—40 美元/桶,则在经济上具有竞争性,这些信息更增强了我们开发这一工艺的信心。我们将在千吨级工业试验的基础上,取得万吨级生产装置的成套设计参数,争取在“八五”期间形成一项可供使用的煤基合成液体燃料新技术,为开发利用我国丰富的煤炭资源做出贡献。