

# 煤基浆态床合成油品的工业化<sup>\*</sup>

孙予罕 李永旺

(山西煤炭化学研究所 太原 030001)

**摘要** 煤经间接液化合成液体燃料的产业化技术,经多年的研发,中国科学院山西煤炭化学研究所已形成了实验室的浆态床的费托合成技术。该技术可在 220—320 °C 和 1.5—4.0 MPa 的温和条件下操作,所开发的 ICC-IA, IB 和 IIA 催化剂在实验室得到了广泛的验证,解决了浆态床的设计和操作的的关键技术问题,形成了工业化反应器的设计概念。目前的计划就是在接近工业条件下的中间试验中实现实验室的过程及其单元技术的概念。

**关键词** 煤炭,合成气,催化剂,浆态床,软件包,基础设计



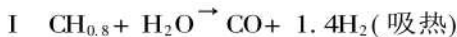
## 1 科学、技术和经济意义

进入 21 世纪,煤炭在我国能源消费结构中仍占 60% 以上,且煤炭产量过剩和整体效益滑坡。与此同时,我国液体燃料的需求十分庞大,汽油和柴油年消耗量已分别达到

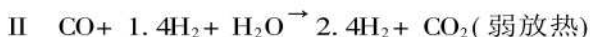
3 000 多万吨和近 5 000 万吨,消费总量超过 8 000 万吨。问题的严重性在于,国内石油需求年均增长率约 6%,而原油产量年均增幅约 1.5%,只有大量进口才能解决巨大的燃油供需矛盾。1999 年我国进口原油 4 000 万吨,2000 年接近 8 000 万吨,预计 2010 年将达到 1.6 亿吨<sup>[1]</sup>。石油路线的供需矛盾日益突出,已关系到国家的能源战略安全。靠进口石油填补如此大的缺口已不现实,为此,只能通过非石油路线生产解决液体燃料供需问题。在替代石

油的化石资源中,只有煤炭在近中期内可以满足与千万吨数量级的油品缺口相匹配的需要,即通过煤液化合成油实现我国油品基本自给,保障我国经济的可持续发展是目前最现实可行的途径。

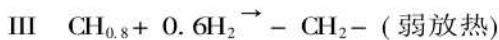
煤可经直接或间接液化转化成汽柴油。从化学转化关系来讲,煤液化的主要目的是将化学计量式为  $\text{CH}_{0.8}$  的以稠环芳烃为主要结构特征的煤大分子转化成可以使用的低分子馏分油品和化学品以及同时副产品——部分气体( $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ — $\text{C}_4\text{H}_{10}$ )产品。在理论上,可通过如下计量式表述典型的煤液化过程:



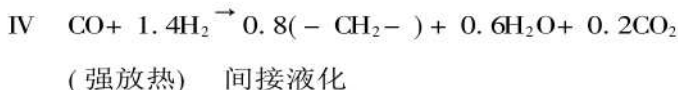
煤气化



变换制氢



直接液化和产品深度加氢



\* 收稿日期:2002 年 2 月 9 日

根据 I 式可以计算出理论上每吨煤产气量为  $4\ 200\ \text{Nm}^3$  (无杂质基)。从 III 式可以计算出直接液化过程 1 吨产品 ( $-\text{CH}_2-$ ) 需煤 0.92 吨, 需氢  $960\ \text{Nm}^3$ , 折合煤 0.24 吨。为此, 直接液化的化学消耗是 1.16 吨煤/吨产品。对间接液化过程, 从 IV 式可以计算出化学合成气消耗为  $4\ 800\ \text{Nm}^3$ /吨产品, 折合 1.16 吨煤/吨产品。从化学煤耗上讲, 直接液化过程和间接液化过程相当。然而, 化学煤耗是理论上的极限值, 实际操作中, 由于需要产生蒸汽、过程加热、压缩、副产燃气及其循环、各工序的损耗和煤中的杂质引起消耗等, 使得综合煤耗远高于上述化学煤耗。实际过程中直接液化煤耗为 4 吨煤/吨油 (日本 NE-DO), 间接液化煤耗为 4.5—5 吨煤/吨油 (南非 SASOL)。作为复杂的系统工程过程, 不能单从煤耗来决定液化方案, 煤液化过程的实际实施还需要充分考虑技术的综合可靠性、产品的最后价格等。

煤直接液化的操作条件苛刻 (III 步), 对煤种的依赖性强。典型的煤直接液化技术是在  $450^\circ\text{C}$ 、150—300 大气压 (氢压) 左右将合适的年轻煤 (褐煤等) 催化加氢液化, 工艺过程对设备要求高, 设备维修费用大, 产出的油品芳烃含量高, 硫氮等杂质需要经过后续深度加氢精制才能达到目前石油产品的等级。另外, 由于操作条件苛刻, 特别是在加氢反应器上下游的关键传输和控制设备需要在极端苛刻的条件下运转, 国际上只有德国、日本等少数国家的制造水平能够生产包括反应器在内的这些关键设备。由于上述技术和经济原因, 适合于大吨位生产的直接液化工艺目前尚无商业化。对于中国, 在适当引进国外技术的同时, 必须考虑技术的国产化, 但是技术难度很大。

煤间接液化是将煤首先经过气化制得合成气 ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ), 合成气再经催化合成 (Fischer-Tropsch 合成等) 转化成有机烃类<sup>[2]</sup>。煤间接液化几乎不依赖于煤种, 并且间接液化过程的操作条件温和, 典型的煤间接液化的合成过程在  $250^\circ\text{C}$ 、15—40 大气压下操作。间接液化的合成技术可以用于天然气以及其它含碳有机物的转化。合成产品不含硫、氮等污染物, 合成汽油的辛烷值不低于 90 号, 合成柴油的十六烷值高达 75, 且不含芳烃, 质量高于第四代洁净油品。另外, 煤间接液化在南非已形成大规模

的、盈利的产业。国内技术开发已产业化, 而且包括反应器在内的所有设备和控制系统均可在国内制造。

在技术自主性方面, 涉及到煤基合成液体燃料的核心技术, 体现了技术多样化, 世界性专利覆盖中国市场的情况为: SASOL 公司的铁催化剂, RATCH 公司的铁催化剂浆态床工艺 (工艺工业化由于过滤技术落后和低效而失败), SHELL 公司的钴催化剂和固定床工艺 (有中国专利), EXXON 公司的钴催化剂浆态床工艺。英国石油公司 (BP)、挪威斯塔特石油公司在中国也申请了费托合成催化剂的专利。就上述情况来看, 美国公司的技术多数为概念性的。我国自主知识产权技术主要集中在中国科学院山西煤炭化学研究所 (简称煤化所), ICG-IA, ICG-IB 浆态床催化剂在中国申请专利、技术公开阶段, ICG-IIA, ICG-IIIA 催化剂在固定床结果范畴的覆盖浆态床工艺, 已经得到了中国发明专利。总之, 国内技术对中国市场的占有将体现中国国情, 国有煤基合成液体燃料技术在适应性方面将优于国外技术。

从技术的发展来看, 合成油技术将具有广阔的市场前景。在未来 20 年内, 从技术产业化的第一步到建设和运行示范厂将需投入 14 亿元的研发和建设资金 (示范厂为 5 万—10 万吨规模), 在后续商业过程建设中, 2008—2020 年研发费用将在 12 亿元左右, 到 2020 年总投入将在 28 亿元左右, 按 2 000 万吨产业市场估计, 技术本身的直接效益将在 150 亿元左右, 技术对社会的直接贡献体现在每年 2 000 万吨洁净液体燃料的供应, 到 2020 年每年创造产值 600 多亿元, 可实现利润 150 亿—200 亿元, 同时为社会创造至少 60 万个就业机会 (包括间接)。煤间接液化技术产业化的带动性强, 技术覆盖面大, 与未来燃气联合循环发电等先进洁净煤技术可以实现有机的结合。目前世界最大的工业化煤间接液化公司 SASOL 被国际工业评估机构评为全球二号最具可持续发展的工业技术实体。为此, 煤间接液化合成技术的开发和优化将是本世纪化学工业技术的革命性进步, 并将带动相关技术的发展。

## 2 研究进展

本项目 2001 年 6 月启动, 实施期限为 3 年。已

在浆态床合成油技术上进行了系统的研究工作,取得了以下主要进展。

## 2.1 催化剂方面的主要突破

从 1997 年以来,万吨级煤基合成液体工艺软件包的开发工作的实施,使得铁基固定床工艺的缺陷更加突出地暴露出来。1998 年以后,系统的浆态床实验中发现自主开发的铁催化剂(ICG-IA)在优化条件下是优良的浆态床催化剂。另外,ICG-IA 催化剂可以在大规模生产中显著地降低成本。通过系统的研究与开发,2001 年 ICG-IA 浆态床催化剂实现了大规模生产。在上述基础上,开发了可以大规模廉价生产的新型铁催化剂 ICG-IB,催化剂的各项指标超过了国外同等催化剂,预计工业化后,将进一步改善过程效率,结合浆态床工艺的低成本可以使煤基合成油具有很强经济竞争力。目前浆态床的两个催化剂正在公开专利申请期。另外,还开展了钴基合成柴油催化剂和二段加氢裂化工艺的研究,在实验室完成了 1 500 小时寿命试验,达到了国外同类催化剂水平,并于近期获得了国家发明专利,拥有自主知识产权。上述催化剂开发方面的突破性进展,保证了未来煤基合成油产业化过程中各种合成单元的优化匹配,达到过程高效、洁净的目的。

## 2.2 反应器技术方面的主要突破

20 世纪 90 年代中期,煤化所注意到我国汽、柴油的供需矛盾以及浆态床合成液体燃料技术工业应用的大趋势,在加紧开发合成汽油固定床工艺的动力学和软件包的同时,开展了合成柴油催化剂和先进的浆态床合成汽油工艺的研究。实验表明,浆态床合成油技术在效率上远高于已有的固定床工艺:浆态床工艺可以实现催化剂的在线补充和连续操作;而且,在浆态床中细粒子催化剂可以避免严重的内扩散限制,大大降低费托合成反应的甲烷等低碳烷烃的生成,从而降低操作成本,提高合成效率。

在此基础上,对中试试验数据进行分析。收集中试合成产品大样,提出最终产品加工技术。同时,在中间试验平台上,获取工业设计数据。结合催化反应动力学研究,获得反应动力学模型,用于工业反应器设计和模拟,形成煤基合成油浆态床工艺技术软件,进行广泛系统流程模拟分析,在此基

础上进行示范厂的基础设计。

## 2.3 理论计算和模拟方面的突破

在大量动力学数据的基础上,建立的反应器模拟为核心的包括全流程的工艺模拟专用技术软件包,为上述技术的开发提供了重要的思路。目前,针对 ICG-IA、ICG-IIA 催化剂的详细动力学模型已经在模拟软件中应用,随着不断的基础实验和中试以上工业性试验计划的实施,本软件将最终作为煤基合成液体燃料技术的技术载体。开展了量子化学计算在催化机理研究、流体力学计算在反应器等关键设备结构开发方面的应用,为核心技术开发提供了有力的理论支持。

本项目的特点是在实验室系统研究浆态床催化剂的研制和放大生产取得突破性进展的基础上,通过详细大量的反应基础数据的测取和催化机理的系统研究,建立详细动力学和反应器模型,并结合过程模拟,实现煤基合成液体燃料工艺技术的整体概念突破,在方案设计阶段解决制约煤基合成液体燃料的经济性障碍。

## 3 创新点和未来发展

本项目的创新点体现在催化剂的创新、反应器过滤技术的创新和技术软件和工艺技术的创新等方面。

在催化剂方面,ICG-I 系列催化剂打破了传统的合成催化剂的制备思路,用廉价原料实现了制备工艺的简化和洁净。ICG-II 系列催化剂为高温型铁-锰催化剂,ICG-IIA 催化剂生产大量的低碳烯烃,并且产率可以达到每小时 0.4g 油品/g 催化剂,是迄今国内外公开报道的活性最高的合成油品催化剂;ICG-III 系列催化剂也具有自主知识产权。

在浆态床反应器技术方面,国外在过滤技术方面一直保密很严,真正的工业应用技术至今没有公开专利。本技术采用器内在线过滤方案,通过特殊设计的内部过滤构件和外部控制、操作系统,在线实现了反应器内液相产物和催化剂的高效分离,ICG-I 和 ICG-II 系列催化剂分离结果为排除蜡液中的固体含量小于 50ppm。本系统消除了公开专利中昂贵的浆液泵等传输设备,降低了合成操作成本。

在大量动力学数据的基础上,建立的以反应器模拟为核心的包括全流程的工艺模拟专用技术软

件包, 为上述技术的开发提供了重要的思路。目前, 针对 ICG-IA、ICG-IIA 催化剂的详细动力学模型已经在模拟软件中应用, 随着不断的基础实验和中试以上工业性试验计划的实施, 本软件将最终作为煤基合成液体燃料技术的技术载体。

这些创新工作将煤炭所合成油技术相关的基础研究推向了一个新的高度, 并在国际上产生了重要的影响。几年来, 已在 *JACS*, *JPC*, *JMC*, *Faraday Transs.*, *Surface Science*, *Appl. Catal.*, *Chem. Eng. Sci.* 等重要国际刊物上发表论文 60 余篇, 国内论文 100 余篇, 申请专利 30 余项(已批准 15 项)。

总之, 项目研究与开发的目标是通过国家在技术开发的投入, 吸引市场技术投入, 稳定地加强技术开发队伍和设施建设, 不断推进技术进步。近期将建设第一个工业示范过程。

## 主要参考文献

- 1 曹征彦. 中国洁净煤技术. 北京: 中国物资出版社, 1998, 343- 414.
- 2 L. S. 范. 气液固流态化工程. 北京: 中国石化出版社, 1993.
- 3 Yi- Ning Wang et al. Modeling of Catalyst Pellets for Fischer- Tropsch Synthesis, *IEC Res.*, 2001, 40( 20): 4 324- 4 335.
- 4 Yuan- Yuan Li et al. Effect of reaction conditions on the product distribution during Fischer- Tropsch Synthesis over an industrial Fe- Mn Catalyst, *Appl. Catal.*, A: gen., 2001, 214 (1): 77- 86.

## Development of the Technology of Slurry Phase Fischer- Tropsch Synthesis from Coal-based Syngas

Sun Yuhan Li Yongwang

( Shanxi Institute of Coal-chemistry, CAS, 030001 Taiyuan)

The research and development in converting coal-based syngas into liquid fuels has greatly been enhanced in the Institute of Coal Chemistry ( ICC, CAS). The slurry phase Fischer-Tropsch synthesis ( FTS) technology has been formulated in ICC in the past years. This technology has been proved to operate under mild conditions of 220—320 °C and 1.5—4.0 MPa. The catalysts developed include ICC-IA, IB and IIA have showed promising performances in laboratory slurry phase reactors. Several key problems for designing and operating an industrial slurry phase FTS reactor have been solved and extensively tested by simulated techniques. The current co-funded project was designed to realize the laboratory-based concepts at a scale near industrial conditions.

**孙予罕** 中国科学院山西煤炭化学研究所所长, 煤转化国家重点实验室主任, 研究员。1962 年出生于河南。1989 年获中国科学院理学博士学位, 1992 年赴英国 Brunel 大学进行访问研究, 1995 年入选“百人计划”回国工作。国际学术刊物 *FUEL* 编委,《燃料化学学报》主编,《天然气化工》副主任编委, 兼任中国化学会和颗粒学会理事等职。研究工作的重点集中在 C1 化学与工程、纳米材料合成及应用等领域。承担和完成了“863”课题、国家“攀登”预研课题、国家杰出青年科学基金等项目。目前承担“863”、“973”、国家重点基金及中国科学院重大项目“煤基浆态床合成油品的工业化”(与李永旺共同承担)等课题。发表论文 200 余篇, 已申报国家发明专利 20 余项。曾获山西省科技进步奖二等奖 2 项、中国科学院自然科学奖三等奖 1 项。