

高等学校规划教材

煤基合成燃料工艺学

曾蒲君 王承宪 编

中国矿业大学出版社



765-7.2
2-621

高等学校规划教材

煤基合成燃料工艺学

曾蒲君 王承宪 编

中国矿业大学出版社

792037-38

(苏) 新登字第 010 号

内 容 提 要

本书主要论述生产煤基合成燃料各种方法的基本原理、工艺过程及参数。全书共分六章,包括
弗-托合成、甲醇合成及转化、直接加氢液化化学及工艺、低温干馏和水煤浆。
本书为高等院校煤化工专业教学用书,也可供有关工程科技人员参考。

责任编辑 黄 维

技术设计 周俊平

高等学校规划教材

煤基合成燃料工艺学

曾蒲君 王承宪 编

中国矿业大学出版社出版

新华书店经销 中国矿业大学印刷厂印刷

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 14.75 字数 350 千字

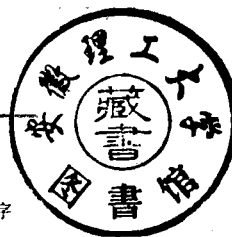
1993年5月第一版 1993年5月第一次印刷

印数 1—3000册

ISBN 7-81021-752-6

TD·141

定价: 6.80元



前 言

我国矿物燃料资源煤多油少，在今后相当长时期中，发展以煤代油技术是能源路线的重要方面，煤基合成燃料的研究开发亦受到充分重视。煤炭高等院校的煤化工专业皆已开设了煤炭液化或煤的转化课程。

作为教材，本书介绍了煤炭间接液化、直接加氢液化和低温干馏等生成煤基合成燃料的主要方法，重点论述了基本原理和工艺过程。近年新开发的煤浆燃料(特别是水煤浆)也属煤基“合成”(主要是物理加工合成)燃料范畴，本书亦作简要介绍。

本书第一、二、三、四章由曾蒲君编写，绪言、第六章由王承宪编写，第五章由许志华和曾蒲君合写。由于资料和作者经验、水平的所限，书中的缺点和错误实所难免，期望读者和专家们批评指正。

编者

1992.5

ABF26 / 4

目 录

绪论	(1)
第一章 弗-托合成	(5)
第一节 概述	(5)
第二节 弗-托合成的基本原理	(11)
第三节 弗-托合成催化剂	(21)
第四节 合成过程的工艺参数	(34)
第五节 弗-托合成工艺	(38)
第六节 弗-托合成研究的新趋向	(52)
第二章 合成甲醇及甲醇转化	(55)
第一节 概述	(55)
第二节 合成甲醇	(57)
第三节 甲醇转化汽油——MTG 工艺及其改进	(73)
第四节 甲醇转化为汽油添加剂——MTBE	(86)
第三章 煤炭加氢液化化学	(89)
第一节 煤炭转化为液体燃料的可能性	(89)
第二节 煤炭加氢液化的反应机理及反应动力学	(91)
第三节 加氢液化原料煤的选择	(101)
第四节 溶剂在煤炭加氢液化中的作用	(104)
第五节 氢气和其他反应剂	(112)
第六节 煤炭加氢液化催化剂	(116)
第七节 煤加氢液化的工艺参数	(125)
第四章 煤炭直接液化工艺	(130)
第一节 概述	(130)
第二节 早期的煤加氢液化工艺	(132)
第三节 煤直接加氢液化新工艺	(135)
第四节 煤炭溶剂萃取加氢液化工艺	(142)
第五节 煤油共炼技术	(147)
第六节 煤超临界萃取	(150)
第七节 煤液体的性质与提质	(156)
第五章 低温干馏	(164)
第一节 概述	(164)
第二节 低温干馏的基本原理	(165)
第三节 低温干馏方法	(176)

第六章 水煤浆	(189)
第一节 概述.....	(189)
第二节 水煤浆制备技术.....	(192)
第三节 水煤浆的流变性和稳定性.....	(201)
第四节 水煤浆的利用.....	(210)
第五节 水煤浆的工业生产和示范厂简介.....	(218)
参考文献	(227)

绪 论

煤基合成燃料方法的研究和开发已经经历了半个多世纪，它们主要是作为石油燃料的代用品而问世，其发展的节奏与石油供应的丰缺和油价的起落是密切相关的。在第二次世界大战时期和70年代中东战争期间出现石油危机，都曾使煤基合成燃料的研究开发达到高潮。当危机过去，石油供应充足，价格回落，又因煤基合成液体燃料存在技术难度大，投资和成本高，除个别国家外，工业化计划均推迟进行，这是由技术经济条件所决定的。

对煤基合成燃料技术的发展和用前景的看法存在着分歧，但是，主要发达国家和富产煤炭的国家仍继续进行基础研究和开发试验，事实表明，煤基合成燃料的重要性是不能忽视的，这反映了对世界石油资源有限存在着隐忧，同时，当前直接燃烧煤炭存在的严重问题也急待解决。

迄今，人类仍以化石燃料为主要能源，而且优先大量采用石油和天然气。从已知的化石能源储量来看，石油和天然气远远少于煤炭(见表0-1)。近年来，虽然石油、天然气、煤炭均有新的发现，但未能改变表0-1中所反映的总趋势。

表 0-1 世界化石燃料的消费量和可采年限

	煤炭	石油	天然气	合计
年消费量 (10 ⁴ tce)	2790	4290	1930	9010
(%)	31	47.6	21.4	100
储量 (10 ⁴ tce)	724	142	115	982
可采年数 (a)	260	32	67	—

注：资料来源：WEC Report, 1986

tce——吨煤当量，即将各种能源按实际低位发热量折算成吨标准煤来计量。

我国有较丰富的煤炭资源但油、气资源不足，长期以来一直以煤炭为主要能源，是世界上少数以煤炭为主要能源的国家之一。同发达国家相比，能源消费结构有很大差别。(见表0-2)，我国近几年一次能源消费中，煤炭占75%以上，而且大部分用于直接燃烧(1984年统计占用煤的84%)，因而存在着严重的问题。

(1) 煤炭转化技术落后，装备陈旧，利用效率低，落后于世界平均水平；管理、计量水平差，煤炭价格不合理等致使我国单位能耗过高，能源浪费严重；

(2) 一次能源的转化利用单一，除燃烧外的其他转化方式较少；

(3) 煤炭运输比油、气困难，又由于就地转化率低，大量运煤使我国交通运输呈现紧张状况长期得不到缓解，分配也发生困难，曾造成局部煤炭紧张状态；

表 0-2 世界各国能源消费构成 (%)

能源种类 \ 国别	中国	美国	日本	原联邦德国	法国	英国
石油	17.0	44.8	56.3	45.3	50.8	35.2
天然气	2.1	24.9	12.8	17.1	18.2	24.9
煤炭	75.6	26.2	23.7	32.6	15.1	37.1
水力核能	5.3	4.1	7.2	5.0	16.0	2.7
合计	100	100	100	100	100	100

注：中国是 1990 年统计数，其他国家为 1986 年统计数

(4) 煤炭直接燃烧的排放物造成严重的环境污染。据 1991 年统计资料报导，我国 SO_2 与烟尘排放量均在 1500 万 t/a 左右，主要由燃煤造成。 SO_2 排放量还以每年 4.8% 的速度递增，已在国内形成了几个较明显的酸雨沉降区。大气中颗粒物含量在北方城市全部超标(标准为 $<300\text{mg}/\text{m}^3$)，南方城市 1/2 以上超标。生态环境恶化使人民健康受到严重威胁；

(5) 能源中的油、气优质能源供不应求，城乡民用和商业服务业长期得不到供应，人民的生活水平提高受到影响。煤炭能源优质化工作迫在眉睫，难度较大；

(6) 煤的综合利用和能量梯级利用重视不够，不能充分发挥综合效益；

(7) 利用煤炭作为有机化工原料发展甚缓，与石油、天然气化工比较，其经济性差，技术水平急需提高。

以上情况说明我国能源形势严峻，这种紧张状况在较长时间仍不可能缓解，因此迫切需要的能源技术应考虑：

(1) 高效洁净。这是现代对能源的普遍要求。我国目前仍以直接烧煤方式为主的现状，造成的浪费和污染，不但危害本国，还波及全球。今日国际上疾呼改善地球环境的形势下，再也不能漠然置之，而煤炭燃料的净化、气化、液化和流体化的任务则是十分艰巨；

(2) 多样化。这是世界上发展能源的总趋势，由于地球上的化石能源资源毕竟有限，而且化石能源大量燃烧引起的温室效应日益严重，我国同样应尽早动手多样化发展各种能源。

专家预言，人类将面临一个能源时代的变革，未来的能源是以太阳能、核能(尤其是核聚变能)和氢能等可再生能源为主。但进入下一个能源时代之前，能源消费需经过一个过渡时期，由于煤的蕴藏量超过石油甚多(约 5~10 倍)，这个过渡时期可能是一个以煤为主的混合型能源结构阶段。但该阶段不是直接燃烧煤炭的用煤方式重复，而是在高效、洁净、优质化基础上的高层次利用。世界主要工业国近年来仍十分重视煤炭转化和净化新技术，其中包括发展煤基合成燃料，供应交通运输业对液体燃料的需求。

煤基合成燃料生产转化技术的根本问题是由于煤的反应活性差，又含有较多杂质，转化产物的精制要求严密，迫使煤的转化采用苛刻的条件、复杂的流程和昂贵的材料，以致目前生产煤基合成燃料产品的单位投资和产品成本皆远远超过石油基产品，因此其发展受到制约。解决唯一途径只能通过研究新技术，寻求提高煤的反应活性和开发各种高

效能的催化剂,探索煤在温和条件下有效转化的新工艺。解决这些难题需要依靠开展系统的基础研究,并组织力量进行中长期发展项目的研究,以期取得重大的突破。另一方面,结合我国国情,进行一些与我国工业技术发展水平相适应的近期可解决急需取得效益的项目,如“煤代油”课题。现已初见成效,发展很快。

迄今为止,煤基合成燃料的技术研究开发,已获得显著的进展。如:

1) 煤直接加氢液化

煤直接加氢液化发展的主要方向是由煤炭制成运输燃料油,提高馏分油产率、质量及氢的利用率,其目的是降低生产成本,改善煤炭直接液化的经济性。1980年以来,经过近十年的基础研究和工艺试验,开发出两段煤直接液化和煤-油共炼工艺技术。其中两段煤直接液化的液化油产率已达到 77.9wt%,氢的利用率大幅度提高,质量明显改善,液化油成本已降到 32.9 美元/桶(相当于 1988 年当时的原油价格),煤直接液化的经济性明显提高。煤-油共炼生产的油成本已达 25~30 美元一桶/(1988年),共炼装置的投资是煤直接液化的 70%左右。

由于目前世界石油市场价格疲软,煤直接液化油从技术可靠性和经济性都还难以实现工业化,但是它的前景是乐观的。

我国的煤炭直接液化研究工作已经起步,煤炭科学院北京煤化所已和日本、美国、德国合作或引进小型装置也已开展工作。近年来对于国外两段法和煤-油共炼取得的进步亦紧追不舍。

2) 煤基合成气合成液体燃料

目前公认的较成熟方法之一是 F-T 合成法,或称费-托合成法。该法已有 60 多年的历史,目前在南非的特定条件下已工业化生产。

1981 年中国科学院山西煤化所开始了 F-T 合成的研究与开发,提出以传统的 F-T 合成与形选分子筛相结合的固定床两段法工艺技术,简称为 MFT 法。在催化剂研制与工程放大等方面都取得较好的进展。1989 年在山西代县化肥厂完成了中间试验(规模 80~100 t/a 合成油),经 1600 多 h 的连续运转,油收率达到 $100\text{g}/\text{m}^3(\text{CO} + \text{H}_2)$ 以上,油的辛烷值超过 80。目前已立项在山西晋城第二化肥厂建立工业性试验装置(规模 2000 t/a 合成油,并副产 750 万 m^3 煤气)。

为了提高 MFT 工艺工业化生产合成油的经济性,除要求工艺过程的最优化,同时还考虑了联产其他有价值产品的多种途径。包括油-气联产方案、油-肥联产方案和油-蜡联产方案等设想。例如,充分利用我国中、小型煤基合成氨厂的技术条件进行油-肥联产,除可节省基建投资,还可以缩短建设周期。初步估算一个年产 6 万 t 的合成氨厂经过改造后,每年可联产 16,000t 汽油,合成油的成本可降至 850 元/t 左右,不过要实现这个设想还有许多技术问题急待解决。

3) 水煤浆技术的开发和应用

煤炭通过物理化学方法合成的煤浆燃料,主要是水煤浆,用较短的时间从实验室走向工业规模的生产和初步应用。这是一种近期可以实现的使煤炭易于处理和洁净燃料的技术,是“以煤代油”的现实途径。这种流体化技术,使固体的煤同液体重油燃料一样方便地利用,在国内外油煤燃料转换中将发挥其重要作用,经济上具有较好发展前景。

由于我国石油供应紧张,“以煤代油”的计划要求取代和压缩每年用于发电锅炉和工

业窑炉的重质燃料油，使重质燃料油进行深度加工，扩大各种轻质油和化工产品的来源，其意义是重大的。因此国家大力支持水煤浆技术的研究开发，进展迅猛。10年来从基础研究到生产应用都取得巨大的成绩，为进一步实现“煤代油”计划而努力。

4) 近年来，我国在煤制其它产品如甲醇、煤制低碳燃料醇、煤炭低温热解的技术开发不断取得显著的进展。煤基合成氨厂联产甲醇工艺技术在我国已开始工业化。

从上述情况可以预料，各种煤基合成燃料在未来能源替换中将大规模取代油、气，并起到重要的作用。

第一章 弗-托合成

第一节 概 述

一、发展概况

1923年, F. Fischer 和 H. Tropsch 用 $\text{CO} + \text{H}_2$ 合成气在铁系催化剂上合成出含烃类油较多的产品。后来称为弗-托(F-T)合成法。这是合成石油工业的开始, 也是煤炭间接制取烃类油的一种方法。它首先在德国得到发展应用, 1936年建立了第一座工业规模的合成油厂。该厂采用常压钴剂气相固定床合成, 生产发动机燃料。以后又开发了中压(0.5~2MPa)钴剂合成和中压(1~3MPa)铁剂合成, 到1939年德国已建成9座F-T合成油厂, 生产能力达75万t/a。与此同时, 日本、中国、美国等也相继建成了F-T合成油厂, 总生产能力达225万t/a。二次世界大战后, 由于石油跌价, 煤价上涨, 煤制合成油成本高, 难以与石油竞争, 因此合成油厂相继关闭或改建他用, 整个合成石油工业处于停滞阶段。唯有南非, 因不产石油和天然气, 而煤炭储量丰富、价格低廉, 在1955年建立了SASOL-I合成油厂, 生产柴油, 石蜡等产品, 生产能力为25万t/a, 以后又建立了SASOL-II、SASOL-III两个合成油厂, 分别于1980年、1983年投产, 主要生产汽油, SASOL三个厂每年总计可生产450万t车用燃料和有价值的化工产品。

自1973年发生“石油危机”以后, 世界各国重新评价F-T合成技术, 为了提高F-T合成技术的经济性和改善产品的选择性等问题, 积极地开发研究新技术、新工艺。70年代美国Mobil公司开发的ZSM-5沸石分子筛催化剂和Mobil工艺, 现已得到工业应用。其他如F-T两段合成法、浆态床F-T合成法、Tigas合成法, $\text{CO} + \text{H}_2$ 一步合成高辛烷值汽油工艺以及高选择的新型催化剂等均在开发研究之中。

二、煤炭间接制取烃类油的一般加工过程

煤基F-T合成烃类油一般要经过原料煤预处理、气化、气体净制、部分气体转换(也可不用)、F-T合成和产物回收加工等工序。图1-1为煤基F-T合成工艺过程。

1. 原料煤预处理

根据所选用气化炉对气化原料煤的要求进行预加工, 以提供符合气化要求的原料。通常包括破碎、筛分、干燥等作业。各种气化炉对原料煤都有一定的粒度要求, 如鲁奇加压气化炉要求原料煤粒度为6~40mm, 水煤气炉要求25~75mm, 气化前一般设有筛分作业; 气流床K-T气化炉要求原料煤的粒度小于0.1mm, 需要有制粉系统; 德士古气化炉的气化原料为浆料, 需要设置制浆系统。

2. 煤炭气化

煤在高温下与气化剂(氧、水蒸气、空气、 CO_2 等)反应, 生成煤气的过程, 称为煤炭气化。为了生产合成原料气($\text{CO} + \text{H}_2$), 通常选用水蒸气和氧气(或空气)作气化剂, 在一

定范围内通过控制水蒸气/氧气比来调节原料气中 H_2/CO 的比值。工业上用于生产合成原料气的气化炉，有鲁奇加压气化炉、水煤气炉、K-T 炉、德士古气化炉以及温克勒气化炉等。

目前煤炭间接液化 F-T 合成产品的成本在很大程度上取决于气化，据 SASOL 厂资料介绍，制气工艺占总费用的 65% 合成工艺占 20%，产品回收加工 10%，而且 F-T 合成的总热效率受气化热效率的影响很大，为提高 F-T 合成的经济性，应采用热效率高，成本低的气化炉，如德士古气化炉、鲁奇熔渣炉等。

3. 气体净制

由气化炉出来的粗煤气，除有效成分 $CO + H_2$ 外，还含有一定量的焦油、灰尘、 H_2S 、 H_2O 及 CO_2 等杂质，这些杂质是 F-T 合成催化剂的毒物， CO_2 虽不是毒物，而是非有效成分，影响 F-T 合成的效率。因此，原料气在进入 F-T 反应器之前，必须先将粗煤气洗涤冷却，

除去焦油、灰尘；再进一步净制，脱除 H_2S 、 CO_2 、有机硫等，净制方法有物理吸收法、化学吸收法和物理化学吸收法，表 1-1 列举了几种脱除粗煤气中酸性气体的方法。

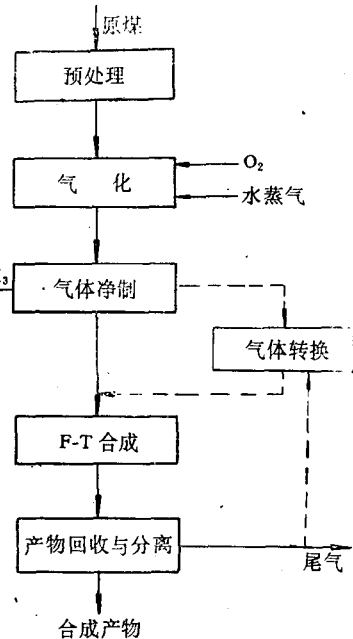


图 1-1 煤基 F-T 合成工艺过程

表 1-1 几种脱除煤气中酸性气体的方法

方法名称	吸收剂	吸收气体	操作条件
物理吸收法			
Rectisol 法	甲醇	CO_2 , H_2S , COS	$-70 \sim 0^\circ C$, 高压
Selexol 法	聚乙二醇二甲醚	H_2S , COS, RSH, CO_2	$-10 \sim$ 常温, 高压
Fluor Solvent 法	碳酸丙烯酯	CO_2 , H_2S , COS	常温, 高压
化学吸收法			
Benfield 法	碳酸钾十二乙醇胺	CO_2 , H_2S , COS	$90 \sim 120^\circ C$, $0.7 \sim 14 MPa$, 常压再生
DEA 法	二乙醇胺	H_2S , CO_2	$25 \sim 40^\circ C$, 高压, 再生, $100 \sim 130^\circ C$, $34 \sim 103 kPa$
ADIP 法	二异丙醇胺	H_2S , COS, RSH	$38 \sim 60^\circ C$, 常压~高压
物理化学吸收法			
Sulfinol 法	{ 二氧化四氢噻吩 二异丙醇胺	H_2S , CO_2 , COS CS_2 , RSH	$35 \sim 50^\circ C$, $3 \sim 4.5 MPa$, 再生: ~常压, ~ $130^\circ C$

物理吸收法服从亨利定律，低温、高压有利于吸收剂对酸性气体的吸收。吸收酸性气体后的吸收剂，通过减压闪蒸使酸性气体被解吸出来，吸收剂再循环使用，该法适于

高压高浓度的酸性气体的脱除,能使CO₂降至20ppm以下, H₂S降至1ppm以下。南非SASOL合成油厂采用低温甲醇洗涤粗煤气,洗涤温度-70℃,压力2.4MPa,可得到CO₂≤1%, H₂S<0.03PPm的净煤气。

化学吸收法是以酸-碱中和反应为基础,适于脱除低压、低浓度的酸性气体。在许多情况下反应是可逆的。吸收酸性气体的吸收剂可以通过蒸汽汽提再生,循环使用。

脱除粗煤气中的酸性气体,具体地选用哪一种净化工艺,要考虑经济问题,需根据原料气的组成、要求脱除气体的程度及净化加工成本诸因素来决定。

4. 气体转换

由气化炉产出的粗煤气经净制后,净煤气的有效成分H₂/CO之比值,一般为0.6~2左右,一些热效率高、成本低的第二代气化炉,生产的原料气H₂/CO比值很低,只有0.5~0.7,往往不能满足F-T合成工艺的要求,如常压钴剂合成,要求合成原料气的H₂/CO=2,波动范围为±0.05;南非SASOL合成油厂气流床Synthol合成,要求新鲜原料气H₂/CO=2.7左右,所以在合成工艺之前,需将部分净化气或尾气进行气体转换,调节合成原料气的H₂/CO比值,以达到合成工艺要求。转换方法有:

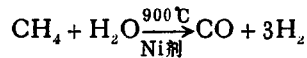
1) CO变换法

将部分净煤气中的CO与水蒸气作用生成H₂和CO₂(CO+H₂O→CO₂+H₂),提高H₂含量。

CO变换工艺,根据选用的催化剂不同,分中温变换和低温变换两种。前者选用铁铬系催化剂,操作温度350~500℃,变换后气体的CO含量为2~4%;后者选用铜锌系催化剂,操作温度150~250℃,变换后气体中CO含量在0.3%左右。

2) 甲烷重整

某些加压气化炉生产的煤气含CH₄较多或者F-T合成后尾气中含CH₄较多时(见表1-2),可采用甲烷重整法,将这些气体中的CH₄和水蒸气作用,转化为CO和H₂,其反应式为



该反应是吸热反应,为保证在高温下反应所需要的热量,可采用部分氧化重整,将部分原料气氧化燃烧,释放的热量供给甲烷重整。

表1-2 合成厂尾气和重整气的组成

组成	Arge 合成尾气	Synthol 合成尾气	重整气
H ₂	47	45	61.6
CO	22	2	22.2
CO ₂	1	12	7.2
CH ₄	28	35	4.7
N ₂	2	4	3.7
H ₂ S	—	—	H ₂ O: 0.6
C ₂	痕量	2	

SASOL 三个厂均采用甲烷重整法，将尾气进行重整，使重整后的合成气组成满足 Synthol 合成的要求。

一些资料分析表明，富含 CH_4 尾气直接作 SNG 产品使用，比重整后作合成原料气更有利于提高 F-T 合成过程的热效率。

应该指出，气体转化工序是否设置，完全取决于 F-T 合成工艺对原料气组成 (H_2/CO) 比的适应性，如果能开发一种对原料气组成比适应性宽的 F-T 合成工艺，例如三相浆态床 F-T 合成工艺能实现工业化生产，就可直接利用气化炉生产出来的净煤气作合成原料气。尤其是能直接利用那些热效率高、成本低的第二代气化炉生产 H_2/CO 低比值煤气，不仅简化了工艺过程，而且大大地提高 F-T 合成技术的经济性。

5. F-T 合成与产物回收

经过气体净制和转换，得到符合 F-T 合成要求的原料气，再送 F-T 合成，合成后的产物冷凝回收并加工成各种产品。

F-T 合成，由于操作条件、催化剂和反应器的型式不同，形成许多不同的合成工艺。目前工业上采用和正在开发的 F-T 合成工艺大致有以下几种：

- (1) 气相固定床合成工艺，如常压或中压钴剂合成，Arge 合成等；
- (2) 气流床 Synthol 合成工艺；

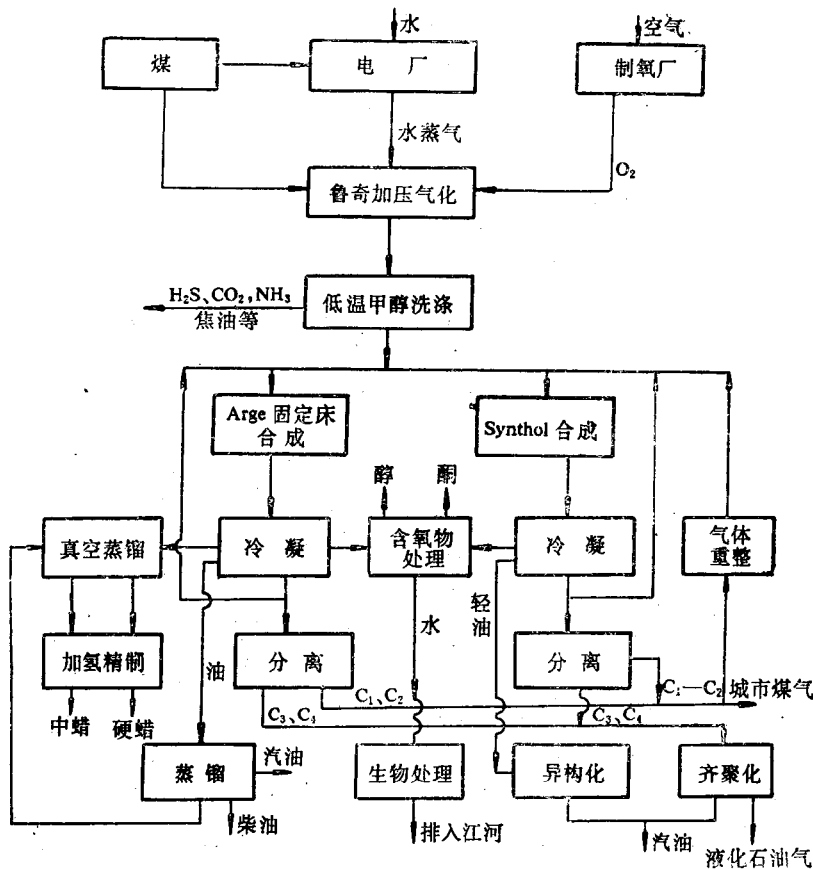


图 1-2 SASOL-I 合成厂工艺流程

(3) 三相浆态床 F-T 合成工艺;

(4) 密相流化床合成工艺等。

常压钴剂合成是最先实现工业化的 F-T 合成工艺, 由于生产操作、产品性质和成本等不如中压铁剂合成先进, 现已被淘汰。

工业上采用的是中压铁剂固定床 Arge 合成和中压铁剂气流床 Synthol 合成。例如 SASOL-I 合成厂采用 Arge 合成和 Synthol 合成联合流程, 见图 1-2。SASOL-II、SASOL-III 合成厂均采用 Synthol 合成工艺, 见图 1-3, 其它工艺尚处在开发阶段。

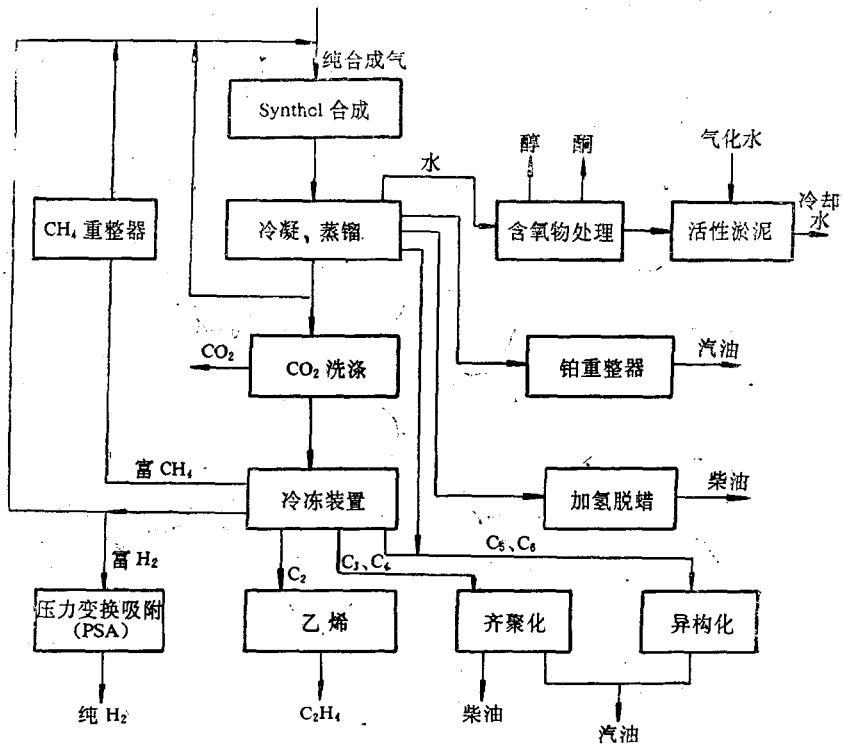


图 1-3 SASOL-I 合成厂工艺流程

关于 F-T 合成的基本理论, 催化剂生产过程, 产物的回收加工等, 将在本章后几节论述。

三、合成产物

CO + H₂ 合成气通过各种不同的路线可以制取许多的化工产品, 见图 1-4。通过 F-T 合成可以得到汽油、柴油、石蜡等各种产物。采用不同的 F-T 合成工艺, 各种产物的产率也不同, 见表 1-3。

目前开发的技术条件下, 由于 F-T 合成技术投资大; 成本高, 阻碍了在工业上的广泛应用。F-T 合成产物的价格, 很大程度上受煤价的制约(见表 1-4), 因此, F-T 合成技术的经济性主要取决于煤价和吨油耗煤量。一般认为, 汽油价格高于煤价 10 倍时, 合成石油在经济上是合算的。因此目前立足于研究开发大型的、高效的气化技术和合成技术以及高活性、高选择性的新型催化剂来降低吨油耗煤量, 以改善 F-T 合成产物的经

第二节 弗-托合成的基本原理

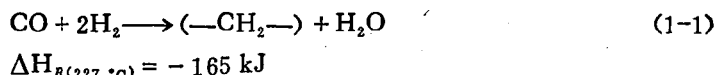
一、化学计量关系

在 F-T 合成中, 由于煤制合成气占产品总成本的 60~80%, F-T 合成烃类的经济性, 必须是高产率的合成烃类。而只有当原料气 H_2/CO 的组成比等于消耗比时, 才能获得产品的高产率。因此, 必须了解主要反应和次要反应的化学计量关系。

1. 烃类形成的主要反应

CO 氢化制烃的化学反应是一系列复杂的平行和顺序反应的综合。可以用许多单个反应式表示, 其相对速度取决于催化剂类型和反应条件。但是所有反应式都能从两个基本反应式推导得出。

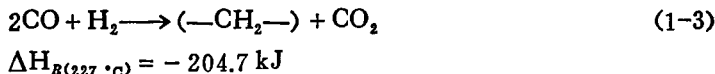
第一个真实反应式



第二个基本反应是水(反应生成水)煤气变换反应。在铁催化剂上很容易发生水气再次反应。即



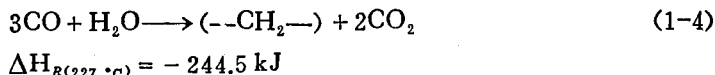
方程(1-1)是用钴催化剂时的反应, 而用铁催化剂时, 考虑水煤气变换反应, 其总反应方程为



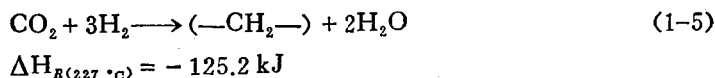
根据方程(1-1)和(1-3)反应生成烯烃, 当每标准立方米($CO + H_2$)合成气完全转化时, 可获得烯烃的最高产率 208.5g。

研究证明: 当 CO 浓度较高或反应温度较高时, 钴剂也能促进水煤气变换反应。如果采用低温、短停留时间、合成气循环以及从循环气中脱去反应水等措施, 可以抑制再次反应。因此合成反应可以部分地按方程(1-1)进行生成水, 和部分地按方程(1-3)进行生成 CO_2 。

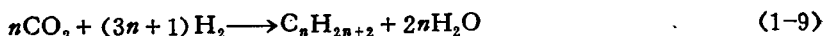
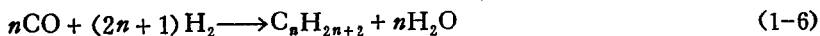
联立方程(1-1)和方程(1-2)×2, 可以得到 $CO + H_2O$ 合成的基本反应方程。



按方程(1-1)和方程(1-2)的逆反应生成烃的反应方程为



由以上反应得出, 合成烷烃的总包反应方程为



合成烯烃的总包反应方程: