



Greener Fischer-Tropsch Processes

for Fuels and Feedstocks

生产燃料和石油化工原料的 绿色费－托合成工艺

[英] 彼得·M·迈特利斯(Peter M. Maitlis)

[南非] 阿诺德·德·科勒克(Arno de Klerk) 编

焦阳 译

 中国石化出版社

HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM

生产燃料和石油化工原料的 绿色费-托合成工艺

Greener Fischer-Tropsch Processes for Fuels and Feedstocks

[英] 彼得·M·迈特利斯(Peter M. Maitlis)

[南非] 阿诺德·德·科勒克(Arno de Klerk) 编

焦阳 译

中国石化出版社

著作权合同登记 图字 01-2018-2131

All Rights Reserved. Authorised translation from the English language edition published by **John Wiley & Sons Limited**. Responsibility for the accuracy of the translation rests solely with **China Petrochemical Press Co. LTD** and is not the responsibility of **John Wiley & Sons Limited**. No part of this book may be reproduced in any form without the written permission of the original copyright holder, John Wiley & Sons Limited.

中文版权为中国石化出版社所有。版权所有，不得翻印。

图书在版编目(CIP)数据

生产燃料和石油化工原料的绿色费-托合成工艺/
(英)彼得·M·迈特利斯, (南非)阿诺德·德·科勒克编;
焦阳译.——北京:中国石化出版社, 2018.6

ISBN 978-7-5114-4905-4

I. ①生… II. ①彼… ②阿… ③焦… III. ①石油化
工—化工材料—生产工艺—研究 IV. ①TE65

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第123587号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式
或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市朝阳区吉市口路9号

邮编:100020 电话:(010)59964500

发行部电话:(010)59964526

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京科信印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

710×1000毫米16开本16.25印张330千字

2018年10月第1版 2018年10月第1次印刷

定价:60.00元

译者序

由英国谢菲尔德大学Peter M. Maitlis和加拿大阿尔伯塔大学Arno de Klerk主编的《Greener Fischer-Tropsch Processes for Fuels and Feedstocks》专著自2012年问世以来,引起了从事生产燃料和石油化工原料的费-托合成工艺研究的爱好者的关注。

1902年, Sabatier和Senderens发现通过镍催化一氧化碳与氢气发生反应生成了甲烷。在1910年, Mittasch、Bosch和Haber开发出用于氢气与氮气合成氨反应的活性更高的铁催化剂。1913年,巴斯夫公司发布了可使一氧化碳在氧化物催化剂上高压氢化,从而生成碳氢化合物和含氧化合物的专利。20世纪20年代,在柏林Kaiser Wilhem研究所工作的Fischer和Tropsch首先使用碱化铁将CO加氢制成合成醇。1925年,他们在常压下利用钴、镍催化剂合成了高级烃。20世纪70年代,由于石油价格大幅上涨以及对南非出口石油实行制裁,促使Sasol公司(Suid Afrikaanse Steenkool en Olie,即“南非煤炭和石油公司”)CTL工厂扩能。此后, Sasol公司继续开发以铁或钴催化剂的费-托技术为基础的CTL和GTL工艺,并在卡塔尔、尼日利亚、埃及等国家兴建新工厂。壳牌(Shell)公司也利用钴催化剂在马来西亚和卡塔尔建成了大型费-托装置。

本书介绍了费-托合成工艺的基本原理、费-托合成气的合成路径以及脱除影响费-托催化剂使用性能的微粒、焦油、氮化物、HCl、H₂S和COS等杂质的费-托合成气净化技术。费-托合成技术根据反应温度可分为高温费-托技术(HTFT)、中温费-托技术(MTFT)和低温费-托技术(LTFT),典型的反应温度分别为高于320℃、270℃和低于250℃。本书介绍了截至2012年仍在商业化应用的Sasol合成油工艺(高温循环

流化床)、壳牌中间馏分油合成工艺(SMDS)[低温固定床(列管式)]、Sasol先进合成油工艺(SAS)(高温固定流化床)、Sasol低温铁系催化剂浆态床工艺(Fe-SSBP)(浆态鼓泡床)、Statoil低温钴系催化剂浆态鼓泡床工艺、Sasol低温钴系催化剂浆态床工艺(Co-SSBP)和中温浆态鼓泡床HTSFTP等费-托合成技术。

本书提出根据合成气的组成、纯度、费-托催化剂的性能以及合成油品质等选择适宜的费-托技术,对费-托操作参数、费-托催化剂类型提出了具体要求,详细介绍了费-托催化剂的制备方法。此外,本书还分析了费-托技术的经济性,从环保可持续性角度分析了费-托装置对环境的影响,以及对废水和固体废物的管理。

众所周知,全球的化石燃料储量有限,正被缓慢耗尽,出于保护化石燃料资源和遏制CO₂含量升高的考虑,费-托工艺已得到快速发展,开发出CTL(煤制油)、GTL(天然气制油)、BTL(生物质制油)和WTL(有机废物制油)等多种复合技术。由费-托合成气生产的产品有天然气、航空汽油、车用汽油、车用柴油、润滑油、芳烃以及甲醇、乙醇、乙二醇、异丁醇、乙酸、二甲醚等。尽管费-托合成和合成液体(XTL)技术不可能很快取代原油,成为许多运输燃料和石化产品的主要途径,但其广阔的发展前景在未来仍将扮演至关重要的角色。

纵观全书,最大的特点是简明扼要、通俗易懂、逻辑性强。时光荏苒,费-托合成工艺已在很多领域得到应用,并取得了长足的进步,但本书作为费-托合成工艺的“敲门砖”,对从事费-托合成工艺的科技管理人员和操作人员具有很好的启迪和指导作用,中文译本《生产燃料和石油化工原料的绿色费-托合成工艺》必将受到广大读者的喜爱和欢迎。

焦阳

教授级高级工程师

2018年8月20日

序

人没有了能量会是什么样？什么也不是。——马克·吐温

能量加毅力可以征服一切。——本杰明·富兰克林

这本关于费-托合成的书是对能量方面的研究：能量是怎样产生和转换的，例如今天用于驱动汽车、巴士、飞机和其他交通方式的液体燃料的能量。

如今，我们仍然生活在一个拥有储量相对丰富并且价格相对低廉的燃料的时代，这些燃料大部分来源于化石有机原料：煤炭、石油和天然气。

新的燃料供应不断被发现，并以出人意料的方式投入使用。一个很好的例子就是天然气，由于压裂技术等新技术的出现，使天然气可被开采使用。据估计，目前天然气的全球储量至少可供人类使用200年。这与煤炭的储量相接近，远高于石油的储量。但不管怎样，我们的化石燃料资源总归是有限的，为了下一代，我们必须不能浪费这些资源。

我们必须学会利用它们，以争取时间，直到发现一种更好的、真正可持续的能源。

与煤炭和石油相比，天然气的优势是很可观的：它更清洁，并且更便于从开采的地方运输到工作、供暖和娱乐场所等。与煤炭和石油相比，产生同等能量所需要的燃料体积天然气最大，因此天然气就必须拥有良好的管道基础设施，这是天然气的主要缺点。

对于储量小和距消费者很远的偏远天然气产区，管道传输在经济上很不合算。在这种情况下，费-托合成技术是特别实用的，因为它可使气体转化为液体产品。

对于煤炭来说，情况就不同了。尽管与天然气相比，煤炭的运输很简单，但清洁仍是一项重要任务，在它转化成可运输的燃料或化学品之前，最终也必须被转

化成可提炼的液体产品。费-托合成技术又是实现这一目标的有效方法。

所有碳基燃料的一个相当大的问题，就是燃烧时会产生二氧化碳。大气中的二氧化碳是一种温室气体，人们普遍认为二氧化碳大量存在时会对地球的气候造成严重影响。

人类不应该在未来使用碳基燃料和化学品。但不幸的是，目前我们几乎没有可行的化石燃料替代方案，以满足70亿左右并还在持续增长的人口对于能源的需求。虽然我们大部分的能源来源于太阳，但直接利用太阳能在工业规模上制造生物燃料或氢气，仍有很长的路要走。与此同时，我们不得不继续通过化石燃料间接地使用太阳能。那么，问题就变成了我们如何以最合理的方式使用碳基燃料资源，即使作为过渡措施。

当前我们面临的挑战，是如何有效地将一种形式的化石燃料转换成另一种形式。换句话说，我们如何才能最有效地将天然气、煤炭或石油转化成能够用来驱动机器的柴油或汽油。即使这是一项浩大的工程，但它可以通过费-托合成有效地解决。这就是本书的主要内容——费-托合成在基础化学、工业、经济和环境方面的最新讨论。

致谢：我们在出版本书时得到了许多帮助。在此，对审阅本书，并提出有效建议和注解的Paul Arwas、Norman Basco、Gian Paolo Chiusoli、Allen Hill、Brian James、Tom Lawrence、Kenichi Maruya、Peter Portious、Marco Ricci、Sally Maitlis、Julia Weinstein和Valerio Zanotti等朋友和同事表示感谢。同时，对在出版本书时给予我们帮助、耐心、理解和爱的Peter Maitlis的妻子Marion及Arno de Klerk的妻子Chèrie表示衷心的感谢。

英国谢菲尔德大学

Peter M. Maitlis

加拿大阿尔伯塔大学

Arno de Klerk

2012年10月

目 录

第一部分 引言

1 费-托概述	(1)
1.1 燃料和化工生产原料	(1)
1.2 问题	(3)
1.3 交通燃油	(3)
1.4 化工原料	(5)
1.5 可持续性 & 可再生能源: 化石燃料的替代品	(5)
1.6 未来方向	(6)
1.7 XTL和费-托工艺(FTP)	(6)
1.8 费-托工艺替代方案	(9)
参考文献	(10)

第二部分 工业及经济方面

2 合成气: 费-托合成的原理	(11)
2.1 作为原料的合成气	(11)
2.2 合成气的合成路径: XTL	(13)
2.3 水-气变换反应(WGSR)	(20)
2.4 合成气清洁	(22)
2.5 热量和碳效率	(25)
2.6 GTL气体循环	(28)
2.7 CO ₂ 的生产及CO ₂ 作为原料	(32)
参考文献	(35)
3 费-托技术	(36)
3.1 引言	(36)
3.2 工业应用费-托技术	(37)
3.3 费-托催化剂	(39)
3.4 工业催化剂要求	(40)

3.5	费-托反应器	(41)
3.6	适宜费-托技术的选择	(50)
3.7	费-托操作条件的选择	(51)
3.8	费-托催化剂类型的选择	(52)
3.9	影响费-托技术选择的其他因素	(53)
	参考文献	(54)
4	费-托合成产品的应用(处理)	(56)
4.1	引言	(56)
4.2	费-托合成油的组成	(57)
4.3	费-托合成油的回收率	(64)
4.4	通过费-托合成油制燃料产品	(67)
4.5	通过费-托合成油制润滑油	(70)
4.6	通过费-托合成油制石化产品	(71)
	参考文献	(73)
5	工业案例研究	(74)
5.1	引言	(74)
5.2	费-托合成工业的发展简史	(75)
5.3	FT工业装置	(81)
5.4	工业化发展前景	(87)
	参考文献	(90)
6	其他重要的合成气工业化反应器	(92)
6.1	CO加氢反应概况	(92)
6.2	合成气制甲醇	(93)
6.3	合成气制二甲醚(DME)	(96)
6.4	合成气制乙醇	(96)
6.5	合成气制乙酸	(97)
6.6	高级烃和高级含氧化合物	(101)
6.7	氢甲酰化反应	(101)
6.8	基于合成气的其他反应	(102)
	参考文献	(104)
7	费-托合成经济学	(105)
7.1	引言和背景	(105)
7.2	市场展望(天然气)	(106)
7.3	资金成本	(111)
7.4	运营成本	(114)
7.5	收入	(114)
7.6	经济学和敏感性分析	(115)
	参考文献	(119)

第三部分 基本方面

8 铁基FT催化剂的制备	(120)
8.1 引言	(120)
8.2 高温费-托(HTFT)催化剂	(120)
8.3 低温催化剂	(122)
8.4 个别步骤	(123)
参考文献	(133)
9 钴基FT催化剂	(135)
9.1 引言	(135)
9.2 德国的早期工作	(135)
9.3 载体的制备	(135)
9.4 钴与助剂的添加	(142)
9.5 锻烧	(143)
9.6 还原	(144)
9.7 催化剂转移	(144)
9.8 催化剂磨损	(144)
9.9 附录: 近期文献综述	(145)
参考文献	(145)
10 其他费-托催化剂	(147)
10.1 引言	(147)
10.2 镍催化剂	(147)
10.3 钨催化剂	(148)
10.4 铈催化剂	(153)
10.5 其他的催化剂和促进剂	(153)
参考文献	(154)
11 费-托合成反应的表面科学技术的研究	(156)
11.1 引言: 催化剂表面和催化循环	(156)
11.2 表征非均相催化剂	(157)
11.3 表面物质的检测	(159)
11.4 理论计算	(164)
参考文献	(165)
12 费-托烃合成及其相关过程的机理研究	(166)
12.1 引言	(166)
12.2 基本费-托合成反应: 解离和缔合路径	(168)
12.3 一些机理相关的实验研究	(171)
12.4 目前对于费-托合成机理的见解	(176)
12.5 现在: 达成共识了吗	(178)
12.6 双费-托合成机理	(179)

12.7 同源过程: 费-托合成中氧化物的形成	(181)
12.8 双路径机理的总结	(182)
12.9 催化剂的改进	(182)
12.10 催化剂活化和失活过程	(183)
12.11 解吸和位移效应	(183)
12.12 未来研究的方向	(184)
12.13 注意事项	(185)
参考文献	(185)

第四部分 环境因素

13 费-托催化剂的使用寿命	(187)
13.1 引言	(187)
13.2 催化剂制备	(187)
13.3 催化剂消耗	(189)
13.4 催化剂处理	(191)
14 费-托合成原油: 改进还是升级	(195)
14.1 引言	(195)
14.2 蜡油加氢裂化和加氢异构	(199)
14.3 烯烃二聚和齐聚	(210)
参考文献	(214)
15 环境可持续性	(217)
15.1 引言	(217)
15.2 FT装置对环境影响	(219)
15.3 水资源和废水的管理	(221)
15.4 固体废弃物管理	(227)
15.5 空气质量管理	(228)
15.6 炼制过程的能量足迹	(231)
参考文献	(234)

第五部分 展望

16 新方向, 新挑战, 新机遇	(237)
16.1 引言	(237)
16.2 为什么要沿着费-托路线前进	(239)
16.3 关于费-托合成的思考	(240)
16.4 FT装置的改进	(241)
16.5 基础研究: 改进FT过程的关键	(245)
16.6 未来的挑战	(247)
16.7 结论	(249)
参考文献	(250)

第一部分 引言

1 费-托概述

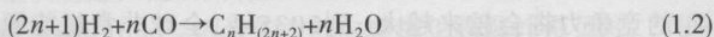
Peter M. Maitlis

本章对一些最常用到的基本术语进行了解释。费-托(Fischer-Tropsch, FT)技术是指将CO和H₂混合的合成气转化为液态烃。工业转化合成中的关键因素是合成液态油所采用的不同原料X(X-To-Liquids, XTL)。其中, X为C时, 表示煤; X为G时, 表示天然气; X为B时, 表示生物质; 而X为W时, 则为有机废物。例如, 在天然气制油(GTL)工艺中, 是将天然气转化为主要以长链烃为主的合成油。此类合成转化反应通常由金属[通常为铁(Fe)、钴(Co), 有时为钌(Ru)]催化, 而载体为二氧化硅或氧化铝等氧化物。液态烃是生产汽车燃料和特种化学品的重要原料。合成气现在主要从煤炭、石油或天然气转化而成, 但今后将越来越多地从生物质或有机废物等可再生资源中获得。由于化石燃料的可用储量正逐渐减少, 因而从长远来看, 可再生能源可以提供更加可持续的原料。

1.1 燃料和化工生产原料

合成气是CO和H₂的混合物, 被称为化工工业的命脉, 可提供大量能量。合成气来源广泛, 可由煤、天然气、有机废物以及生物质等原料制取。通过费-托(FT)工艺催化合成气转化得到的产物, 主要为直链烯烃和直链烷烃, 既可作为液态燃料, 也可作为进一步加工生产化工品的原料。此外, 该过程还可生成部分含氧化合物(主要为甲醇和乙醇, 详见第4章和第6章)。

在费-托合成烃类过程中, 烯烃和烷烃的生成方式分别如式(1.1)和式(1.2)所示:



为避免歧义, 使用如下术语来定义金属催化合成气转化为有机化合物的过程。

费-托工艺(Fischer-Tropsch process, 简称FTP)指的是在反应器中合成气催化转

化,并生成主要产物链状脂肪烃以及副产物的整个工业生产过程。水也是重要的基本产物。副产物被认为是反应器中的主要产物转化而成,主要包括内烯烃、含支链的环状烃、芳烃以及乙醇等含氧化合物。

费-托合成烃(Fischer-Tropsch hydrocarbon synthesis,简称FT-HS)指的是在金属催化合成气转化反应过程中生成的烃类(1-正烯烃和正构烷烃)产物,该反应条件温和、副反应最少。费-托合成烃中甲烷的生成也可被称作甲基化(methanation)。

本文主要采用费-托反应(Fischer-Tropsch reaction,简称FT反应)来详述主要产物的生成方式,例如FT-HS的动力学及反应机理。

本文还引入了另外两个术语。可持续发展(sustainable development)是指对于自然资源的利用,“既满足当代人的需求,又不对后代人满足其需求的能力构成危害”,其由布伦特兰委员会(Brundtland Commission)提出。而可再生能源(renewable energy)是指可自然再生的能源,包括传统的生物质能(生物燃料)、水能、风能、潮汐能、太阳能以及地热能,但不包括在使用化石燃料和核能过程中消耗的原材料。

众所周知,能源问题被认为是21世纪人类面临的重大科学技术挑战^[1]。随着人口数量增加和社会不断进步,全球对于能源的需求也越来越大,特别是对于运输燃料的需求。此外,化工生产对于新原料的需求也更为具体。显然,这二者之间存在共同之处。现代社会的当务之急是以环保且可持续的方式生产燃料和原料。我们也想要纠正一些在能源化工领域中所存在的错误理念,以便于我们的学生能够拥有可信赖的理论基础,而这些学生也将是未来学术和工业的领导者。

人类确实离不开能量。而大部分能量都来自于太阳,并间接通过以二氧化碳和水为生的植物获得。最后,植物死掉并腐烂,再经过极其漫长的地质年代,慢慢转化成各种化石燃料(煤、石油、天然气)。而我们人类开采并利用这些化石燃料产生热量、光以及其他形式的能量^[2]。

全球化石燃料资源概况:在2000年,全球石油探明储量约为 1.105×10^{12} bbl(1bbl \approx 159L,下同);而到2010年末,如果计入加拿大油砂和页岩油气的话,新的发现使已探明储量增加到 $1.383 \times 10^{12} \sim 1.476 \times 10^{12}$ bbl(约 2000×10^8 t)。同样,天然气探明储量在1990年为 $109 \times 10^{12} \text{ m}^3$,2000年为 $154.3 \times 10^{12} \text{ m}^3$,而到2010年则为 $187.5 \times 10^{12} \text{ m}^3$ ^[3]。基于当前和前几年的数据,美国能源部(DOE)对能源的消耗和开发作出了预测。当前预测表明,全球市售能源消费量将由2007年的 495×10^{15} Btu(1.055×10^{20} J)(1Btu \approx 1055J,下同)增长到2020年的 590×10^{15} Btu,并在2035年增长到 739×10^{15} Btu(约 780×10^{20} J),总体增长49%。液态油(主要为烃类)在世界能源消耗中占有很大比例,虽然其份额预期会有所下降,但预计在2030年仍占32%^[4]。

非常规能源(包括油砂、页岩油气、超重原油、生物燃料、煤制油以及天然气制油)的竞争力将会越来越大。到2035年,全球非常规能源日生产量将会由2007年的 340×10^4 bbl/d增加到 1290×10^4 bbl/d,并占全球液态油供应总量的12%。然而,美国和巴西的生物燃料(主要为乙醇和生物柴油)预期增长缓慢。

1.2 问题

化石燃料具有两大主要问题：储量有限，并且将缓慢耗尽；而且由于所有的化石燃料都含有碳，其燃烧(氧化)后会产生二氧化碳，而二氧化碳可在大气中累积并可能会对地球气候造成严重后果。化石燃料的燃烧也会产生其他对人类和环境有害的物质，例如由于杂质和不完全氧化所产生的CO、硫氧化物、氮氧化物以及金属氧化物。

对于一些用途广泛的化石燃料而言，其具有很多“替代品”，例如水力发电、核能，以及其他诸如太阳能、风能、潮汐能和地热能等正处于商业化发展的可再生能源。而这些“替代品”技术主要通过大型固定装置产生电力来发挥其重要作用。然而，这些“替代品”技术不能直接提供液态的交通燃油或者化工工业新原料。

那么，为什么费-托技术可以成为替代原油炼制来提供汽、柴油等交通燃油呢？现如今，交通燃油必须经过多次净化，以脱除原料油中的硫、氮以及金属等杂质。如果这些物质未被脱除，杂质会迅速破坏催化剂并使其失去活性。但由于近几年来原油重质化加剧，杂质含量增加，从而导致原油炼制所需的氢气和能量不断增加。如今，石油中15%~20%的能量用来生产环境友好型交通燃油，而随着原油重质化加剧，这一比例只会越来越高。因此，随着时间的推移，原油相对于其他化石燃料的能源优势也越来越小。即便当下(2012年)，通过费-托工艺转化煤(一种非常“脏”的原料)来生产交通燃油的成本也可与原油相竞争。

费-托合成制备的交通燃油的环保性能已达到或超越由原油炼制所得的燃油的环保性能。当然，还有其他可以将煤转化为交通燃油的方式。例如，埃克森-美孚(ExxonMobil)甲醇制汽油工艺可以先将煤转化为合成气，然后转化为甲醇，最后生成汽油。然而，此工艺制备的汽油芳烃含量较高，并且基本未产生柴油馏分油。另一种方式是将煤转化为低相对分子质量的烯烃，然后进一步生成汽油和柴油馏分油。但此工艺制备的柴油为多支链柴油，与费-托柴油相比，其十六烷值更低。

如今的环境问题促使各国政府为可再生燃料的使用提供补贴，例如乙醇在美国的使用。即使费-托燃料没有这种补贴，与具有补贴的可再生能源相比，其在某些领域依然具有竞争力。此外，煤气化工艺的升级使燃料可以从可再生能源和煤的混合物中获得，从而使费-托燃油具有比原油更大的环保优势。

1.3 交通燃油

1.3.1 内燃机

可用能源的形式是非常重要的。利用煤、木材或天然气来驱动汽车、卡车或飞机是不现实的，尽管曾经实现过(例如战争时期)。据维基百科(Wikipedia)估计，在2010年将会有超过10亿辆汽车和轻型卡车在路上行驶。由于众多发达和发展中国家汽车制造业的蓬勃发展，汽车总量将很快超过11亿辆。并且，几乎所有的汽车都以液态烃为燃料，每年消耗的燃料量预计超过 $10 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。因为如今的内燃机工程设计得很好，所以对于合适的燃料，内燃机效率极高。最佳的汽油支链烷烃含量较高(辛烷值高)，而最好的柴油链烷烃含量较高(十六烷值高)。值得注意的是，目前仍然有必要继续为现有

以及那些正在修建和规划的道路行驶的所有(旧的)车辆提供燃料。

1.3.2 电动汽车

由于人们认为电动汽车可以减少环境污染,因而引起汽车制造商极大的兴趣。同时,大多数的汽车制造商也在生产电动汽车。然而,电动汽车仍存在一些严重缺陷。BBC电视台非常受欢迎的汽车节目——《疯狂汽车秀(Top Gear)》节目主持人Jeremy Clarkson在回顾了宝马计划推出的Mini E之后,对电动车存在的问题及优点进行了有趣的描述^[5]。这款车运行良好,却需要5088块锂离子电池(重260kg)。即使如此,这款车也只能行驶104mile(1mile \approx 1.609km,下同),之后需要充电4.5h。最终,电池需要更换,其成本是消费者无法承担的。电动汽车的广泛应用不仅取决于廉价的高功率电池,还取决于国家是否拥有快速充电站网络,目前这些还处于设计阶段。为了解决这些问题,许多制造商增加了液态烃燃料马达,以扩大电动汽车的行驶范围和提高其便利性。目前市场上有许多已经上市或即将上市的车型,比如丰田普锐斯混合动力汽车(电动-汽油)以及雪佛兰Volt或Ampera。

电动汽车的商业可行性路线具有几个较为严重的问题:电动汽车电池不仅昂贵,而且沉重,其所需的原料锂也较难得到;此外,还需考虑重新充电的电力来源。据美国能源信息署(EIA)估计,世界上三分之二的电力来源于化石燃料(煤42%、天然气21%、石油4%),14%来源于核能,而只有19%来源于可再生能源。此外,当包含燃煤和燃油发电所排放的二氧化碳时,电动汽车的二氧化碳平均排放量预计为128g/km,而混合动力汽车(如丰田普锐斯)的平均排放量为105g/km^[6]。如果通过减少化石燃料的使用来降低二氧化碳排放量的话,从目前可用技术角度考虑(2012),核能似乎是当前可持续发电的首选。但其也具有严重的问题,如切尔诺贝利(Chernobyl)、福岛(Fukushima)以及三哩岛(Three Mile Island)核电站核事故的发生。

1.3.3 氢动力汽车

由于氢气燃烧后的唯一产物为水,因而是一种极具吸引力的能源。即使理论十分成熟,通过电解或太阳能加热也可很容易将水分解生成氢气,但不幸的是,距离氢气大规模商业应用还有待于进一步发展。就所需能源而言,这样做的成本非常昂贵。

目前,氢气主要通过煤气化或重整产生。因而,氢气可认为是石化工业中合成一氧化碳的副产品,例如由烃类产生。



然后,通过水-气变换反应(water-gas shift reaction, WGSR)来提高氢气比例,但同时产生二氧化碳。



因此,传统的氢气生成方式总是伴随着二氧化碳的生成。或许,氢动力燃料电池是未来汽车电池发展方向^[7]。

电力或氢动力交通系统的可行性要求国家充电网络的广泛建立,而这将是一项浩

大而耗费巨资的任务。如果充电网络的电力依然来自于化石燃料的燃烧,那我们仅仅是将其转移到另一个方向,而并未真正地解决可持续发展问题。

1.4 化工原料

有机化学工业原材料主要是基于碳元素的相关物质;在18世纪,木材的高温分解提供了有用的化学物质。到了19世纪,煤焦油被用来作为很多材料的原料,特别是芳烃。而到了20世纪和21世纪,许多有机化学品的原料都是从石油中提炼而来。因此,在某种程度上,目前化学品原料和交通燃油的供应都依赖于不可再生资源。

1.5 可持续性 & 可再生能源: 化石燃料的替代品

据估计,太阳照射地球1h所产生的能量($4.3 \times 10^{20} \text{J}$)高于目前全人类一年所消耗的能量($4.1 \times 10^{20} \text{J}$),而且即使大量使用,也是足够的。因此,目前人类仍需继续寻找可供使用的能源。其或为无法耗尽储藏的可再生生物燃料,抑或为更直接利用阳光而不涉及有机中间体的方式,例如水分解产生氢气的某些方式。主要的可再生生物资源为迅速生长的植物、树木或者藻类。其可以直接或间接地收获和燃烧,产生的二氧化碳又可作为其他植物的生长原料。

1.5.1 生物燃料

最著名的生物燃料生产商业化的实例是巴西。巴西从大规模种植的甘蔗提取得到糖,再将其发酵成酒精,酒精蒸馏后便可为汽车提供动力并作为生物乙醇在加油站销售。巴西人口接近2亿,日照充足,劳动力廉价,还有一些政府补贴。在发现大型海上石油和天然气矿藏之前,由于巴西缺乏国产燃料油,因此使用乙醇来驱动内燃机,并且大多数巴西汽车现在既可使用汽油,也可使用乙醇。目前,巴西国产乙醇占其全国汽车燃料需求总量的13%左右,而与之相比,美国约为4%^[8]。

美国已经生产了大量由玉米制得的生物乙醇,而且乙醇汽油已占加油站燃料的10%。但是,目前这种农业生产燃料也存在几个问题:首先是种植燃料植物所需的耕地面积会严重阻碍粮食的增长,这反而会影响到粮食的成本;能量平衡也比乍看起来要复杂得多,因为除了阳光外,生产乙醇还需要大量化石燃料提供的能量;另外,此过程还需要大量的水,但由于水资源也比较宝贵,因而保存和回收水资源也需要消耗能量。

据计算,1acre(1acre $\approx 4046 \text{m}^2$,下同)的耕地、池塘或生物反应器,每年都可以产生足够生物质来为一辆汽车提供燃料,或满足几个人的热量需求。因此,这些生物质对满足目前公路运输需求贡献甚微,却可能对解决全球粮食短缺和粮食价格上涨问题具有显著影响^[9,10]。目前,人们正在积极推行以木质纤维素为原料制造乙醇的新技术,而该技术将不会依赖于粮食作物。因此,虽然生物质可作为可再生燃料使用,但还不是解决能源问题的最佳方案。

另外,还存在其他形式的生物燃料,例如由脂肪废料(长链酯)制成的生物柴油。但其还未像生物乙醇一样广泛推广,并且很可能仅仅作为运输能源的一个次要来源。

1.5.2 其他非生物燃料 & 可再生能源

以不涉及生物中间体的方式生产能源是目前科学研究的热点领域。利用太阳能的

方式有很多种:使用光伏电池或太阳能电池可直接将太阳能转化为电力,风能和潮汐能也可以以类似的方式发电。然而,所有这些来源都具有这样的缺点:能源不能连续生产,必须将电力储存并输送到所需要的地点。尽管大规模生产太阳能电池的技术已经非常成熟,并且在一些国家(德国、日本、西班牙和以色列),太阳能发电所产生的电力开始对国家电力网络作出重大贡献,但是目前太阳能发电成本仍很高,约为燃煤发电成本的10~20倍。即使仅确保夜晚用电高峰期,全国所需电力储备亦有所不足。由于化石燃料仍然储量丰富且价格低廉,因而,除非实现技术或成本突破,或者引入环保碳排放税,否则非生物再生能源在一次发电中不可能发挥重要作用。

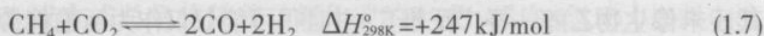
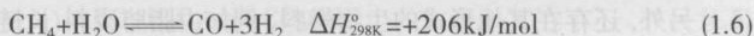
1.6 未来方向

那么,未来的研究方向是什么呢?如果电动汽车和氢动力汽车的大规模使用还只是初露端倪,而可再生生物燃料也只能满足交通运输需求的一小部分,那么我们必须通过改进当前技术来充分利用现有资源。由于石油、天然气和煤炭的重大发现不断增加,虽然并不确定确切数字,但目前最佳估计表明,按目前消耗水平,地球上拥有可供人类使用大约50年的石油储量和150~200年的天然气储量。而煤炭更为丰富,可供应100~200年。然而,重要的一点是燃料提取的难度有多高(即成本如何):成本很可能决定化石燃料未来的用途。另一争论焦点自然是二氧化碳含量的增长。据EIA估计,到2035年,二氧化碳年排放量将从2007年的约 $297 \times 10^8 \text{t}$ 增加到约 $424 \times 10^8 \text{t}$ 。而这一43%的增长率可能会对我们生活的方方面面产生重大影响,特别是气候变化。

出于保护化石燃料资源和遏制二氧化碳含量升高的考量,目前的首要任务应该是更好、更有效地利用现有资源。其中一个方法就是提高原材料转化为可使用燃料和化学品的转化率,但这样做不一定简单明了。以天然气(主要是甲烷)为例,虽然甲烷部分氧化成甲醇或高级烷烃等直接转化方法在未来可能经济可行,但目前最好办法是将天然气转化成合成气($\text{CO} + \text{H}_2$)后,再在此基础上合成转化。再转化所需的理论工程已经很成熟,并且目前已具有很多以合成气为原料制造有用产品的可行性反应。其中之一便是费-托烃合成反应。其中,合成气可以转化成用作燃料(柴油)或化学原料的直链烃。因此,本文认为改良费-托反应是可取的和可能的,也是必要的,并且应尽快进行。本文1.7节便介绍了一些其他途径。

1.7 XTL和费-托工艺(FTP)

费-托工艺(FTP)是将一种碳基燃料转化为另一种燃料所需技术的关键。这反之又允许工业为既定产物选择最适合的原料和生产技术。目前已开发了许多被称为XTL的复合技术:CTL(煤制油)、GTL(天然气制油)、BTL(生物质制油)和WTL(有机废物制油)。因此,GTL通过将天然气(主要为甲烷)部分氧化生成合成气的过程如下所示:



或者例如CTL,以煤炭为原料制备合成气:

