

碳一化工主要产品生产技术

应卫勇 曹发海 房鼎业 编著

化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

碳一化工主要产品生产技术/应卫勇, 曹发海, 房鼎业
编著. —北京: 化学工业出版社, 2004. 2

ISBN 7-5025-5136-0

I. 碳… II. ①应…②曹…③房… III. 碳-化工产
品-生产工艺 IV. TQ2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 005090 号

碳一化工主要产品生产技术

应卫勇 曹发海 房鼎业 编著

责任编辑: 孙绥中

文字编辑: 杨欣欣 陈 蕾

责任校对: 李 林

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印装

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 19 $\frac{3}{4}$ 字数 485 千字

2004 年 3 月第 1 版 2004 年 3 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5136-0/TQ·1911

定 价: 42.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

碳一化工是以含有一个碳原子的物质（一氧化碳 CO 、二氧化碳 CO_2 、甲烷 CH_4 、甲醇 CH_3OH 、甲醛 HCHO ）为原料合成化工产品或液体燃料的有机化工工艺。碳一化工的产品领域包括由合成气合成燃料及燃料添加剂、合成低碳烯烃、合成低碳醇，也包括甲醇及其系列产品，甲醛及其系列产品，甲酸甲酯及其系列产品，醋酸及其系列产品等。

碳一化工是许多国家竞相研究开发的重要领域，也是我国积极推进和迅速发展的产业部门。从原料路线来看，碳一化工产品由富含 CO 、 H_2 的合成气制备，而合成气主要由煤和天然气制得。我国是一个“少油有气多煤”的国家，能源结构的战略调整需要我们大力发展煤洁净转化技术和天然气转化技术，需要我们以我国富产的煤炭资源为原料制备一系列碳一化工产品。碳一化工产品均为重要的有机化工原料，其中不少产品是洁净燃料或燃料添加剂，近年来，随着能源结构多元化的发展趋势，随着合成气化学的发展和甲醇系列产品生产技术的突破，碳一化工的应用领域正不断扩大，在国民经济中的地位更显重要。

碳一化工的发展决定于碳一化工系列产品生产新技术的突破和应用领域的拓宽。本书作者长期从事碳一化工科研开发工作，与我国煤化工企业、化肥企业、有机化工企业的技术人员接触较多。我们了解到企业的技术人员希望能见到一本比较系统介绍碳一化工产品分布和产品生产技术的专业著作，以了解全貌，拓宽企业产品开发的思路。正由于此，我们在从事化工工艺专业教学和科学研究的同时，积累了一些资料，编写了本书。

本书面向企业，以阐述生产技术和产品应用为主要内容，介绍了碳一化工几个重要领域中几十种产品的生产工艺。全书共 6 章，涉及到的碳一化工产品大致有三类：第一类是液体燃料及燃料添加剂；第二类是低碳烯烃；第三类是含氧化合物。第 1 章“燃料及燃料添加剂”中，介绍了合成气通过费-托反应合成液体燃料的技术，还介绍了由合成气或由甲醇制汽油、二甲醚、甲基叔丁基醚的生产工艺。以煤为原料，制合成气进而制备汽、柴油等发动机燃料与燃料添加剂是一项非常重要的技术，具有战略意义。第 2 章“低碳烯烃”分别介绍了由合成气、甲醇、二甲醚制乙烯、丙烯等低碳烯烃的生产工艺与研究进展。以煤为原料制备合成气，再由合成气或经甲醇、二甲醚制备低碳烯烃，是一项具有前瞻性的技术，将是我国调整烯烃原料路线、发展国民经济的重要举措。第 3~第 6 章介绍几类碳一化工含氧化合物产品，分别是“低碳醇”、“甲醇及其系列产品”、“甲醛及其系列产品”、“醋酸及其系列产品”。在这些系列产品中，有几个产品值得一提。甲醛是甲醇衍生物中最重要的产品，目前世界各国所生产的甲醇中 30%~40% 用于制造甲醛，而直接合成高浓度甲醛具有非常良好的前景。甲醇羰基化制醋酸现已成为醋酸生产的主要方法，其生产成本和产品质量均较传统乙醛氧化法为优。二甲醚是理想的柴油替代品，我国的二甲醚生产规模正超常规发展。碳酸二甲酯由于具有优异的性能，被誉为 21 世纪绿色化学品，可替代剧毒的光气作羰基化剂，也可替代剧毒的硫酸二甲酯作甲基化剂。本书介绍了近 30 种碳一化工含氧化合物的生产

技术。

鉴于作者水平所限，本书肯定有所许多不足之处，恳请读者批评指正。

本书可供从事碳—化工生产与开发的工程技术人员及有关科研、设计人员阅读，也可供高等学校化学工程与化工工艺类专业师生参考。

作者

2004年1月

目 录

1 液体燃料与燃料添加剂	1
1.1 合成气合成液体燃料	1
1.1.1 合成液体燃料发展概况	2
1.1.1.1 国外发展概况	2
1.1.1.2 国内发展概况	2
1.1.2 合成反应热力学	3
1.1.3 催化剂与反应动力学	5
1.1.3.1 催化剂	5
1.1.3.2 反应机理	9
1.1.3.3 反应动力学	11
1.1.4 费-托合成反应器	13
1.1.5 合成液体燃料生产工艺	15
1.1.5.1 Sasol 公司 SSPD 工艺和 SAS 工艺	17
1.1.5.2 Shell 公司 SMDS 工艺	18
1.1.5.3 Exxon 公司的 AGC-21 工艺	20
1.1.5.4 Syntroleum 公司 Syntroleum 工艺	20
1.2 甲醇制汽油	21
1.2.1 甲醇制烃热力学	21
1.2.2 催化剂及反应机理	22
1.2.2.1 ZSM-5 催化剂	22
1.2.2.2 反应机理	23
1.2.3 MTG 生产工艺	25
1.2.3.1 MTG 工艺特点	25
1.2.3.2 反应器类型	25
1.2.3.3 固定床工艺	28
1.2.3.4 流化床工艺	29
1.2.3.5 列管式固定床工艺	30
1.3 甲醇燃料	31
1.3.1 甲醇燃料的特性	32
1.3.1.1 物理化学性质	32
1.3.1.2 燃烧性能	33
1.3.1.3 相容性能	33
1.3.1.4 安全性	35
1.3.1.5 运行特性	37
1.3.2 甲醇燃料的经济性	37

1.3.3	甲醇燃料的应用	42
1.3.3.1	国外应用	42
1.3.3.2	国内应用	43
1.4	二甲醚	45
1.4.1	二甲醚的性质	45
1.4.2	二甲醚的用途	45
1.4.3	二甲醚合成的热力学	48
1.4.3.1	气相甲醇脱水制二甲醚的热力学	48
1.4.3.2	合成气直接制二甲醚的热力学	49
1.4.4	二甲醚的制备方法	49
1.4.4.1	甲醇尾气提取二甲醚	49
1.4.4.2	液相法甲醇脱水制二甲醚	50
1.4.4.3	气相甲醇脱水制二甲醚	50
1.4.4.4	合成气直接合成二甲醚	51
1.4.5	合成气直接合成二甲醚技术进展	52
1.4.5.1	气固催化法合成气直接制二甲醚	52
1.4.5.2	气-液-固三相床合成气直接制二甲醚	54
1.4.5.3	分离工艺研究进展	56
1.4.5.4	工业示范装置	57
1.4.5.5	技术经济评价	58
1.4.5.6	大型三相床中的气含率研究进展	59
1.5	甲基叔丁基醚(MTBE)	61
1.5.1	甲基叔丁基醚的性能	61
1.5.2	甲基叔丁基醚的应用	63
1.5.3	MTBE 体系的相平衡	64
1.5.4	MTBE 合成反应的热力学	65
1.5.5	MTBE 合成反应的催化剂	66
1.5.6	反应机理及反应动力学	68
1.5.7	MTBE 的合成工艺	71
1.5.7.1	意大利斯纳姆·普罗盖蒂/阿尼克(Snam Progetti/Anic)工艺	72
1.5.7.2	法国石油研究所(IFP)工艺	73
1.5.7.3	美国催化蒸馏工艺	73
1.5.7.4	美国 UOP 公司的联合工艺	76
1.5.8	国内外 MTBE 的生产和供需	76
	参考文献	78
2	低碳烯烃	84
2.1	合成气制低碳烯烃	85
2.1.1	反应的热力学	85
2.1.2	催化剂	85
2.2	甲醇制低碳烯烃	87

2.2.1	反应的热力学	87
2.2.2	反应机理和动力学	88
2.2.2.1	反应机理	88
2.2.2.2	反应动力学	90
2.2.3	催化剂	91
2.2.4	合成工艺	92
2.2.5	技术经济评价	95
2.3	二甲醚制低碳烯烃	96
2.3.1	DTO 的机理	97
2.3.2	反应工艺	97
2.3.3	MTO 与 DTO 的比较	98
	参考文献	99
3	合成醇	102
3.1	低碳混合醇	102
3.1.1	低碳混合醇研究概况	102
3.1.1.1	甲基燃料	102
3.1.1.2	乙基燃料	104
3.1.2	合成低碳混合醇催化剂	105
3.1.2.1	甲基燃料催化剂	105
3.1.2.2	乙基燃料催化剂	106
3.1.3	反应机理及反应动力学	107
3.1.3.1	链增长机理	107
3.1.3.2	反应动力学	108
3.1.4	合成工艺技术现状	109
3.1.4.1	技术现状	109
3.1.4.2	工艺条件	111
3.1.4.3	经济性	112
3.1.5	开发建议	112
3.2	乙醇	113
3.2.1	甲醇同系化合成乙醇	114
3.2.2	合成气直接制乙醇	115
3.3	乙二醇	116
3.3.1	以甲醛为原料的生产方法	117
3.3.1.1	杜邦三步法	117
3.3.1.2	甲醛氢甲酰化法	117
3.3.1.3	甲醛二聚法	118
3.3.1.4	甲醇与甲醛缩合法	119
3.3.2	合成气合成乙二醇	119
3.3.2.1	合成气经草酸酯制乙二醇	119
3.3.2.2	合成气直接制乙二醇	120

3.4	丁辛醇	121
3.4.1	性质与用途	122
3.4.1.1	丁醇	122
3.4.1.2	辛醇	126
3.4.2	丁辛醇生产概况	128
3.4.2.1	国内丁辛醇生产概况	128
3.4.2.2	国外丁辛醇生产概况	130
3.4.3	丙烯羰基合成反应	131
3.4.3.1	主反应与副反应	131
3.4.3.2	反应热力学分析	132
3.4.4	羰基合成催化剂及反应动力学	133
3.4.4.1	羰基钴催化剂	133
3.4.4.2	羰基钴-膦配合物催化剂	136
3.4.4.3	羰基铑-膦配合物催化剂	137
3.4.4.4	其他催化剂	139
3.4.5	丁辛醇生产工艺	140
3.4.5.1	高压羰基合成法	141
3.4.5.2	低压羰基合成法	143
	参考文献	146
4	甲醇及其系列产品	148
4.1	甲醇	148
4.1.1	甲醇性质	148
4.1.1.1	甲醇的物理性质	148
4.1.1.2	甲醇的化学性质	149
4.1.2	甲醇的用途与市场需求	151
4.1.2.1	用途	151
4.1.2.2	市场需求	153
4.1.3	国内外生产现状	155
4.1.3.1	国外生产技术概况	155
4.1.3.2	国内生产技术概况	157
4.1.4	甲醇合成反应热力学	158
4.1.4.1	甲醇合成反应的平衡常数	158
4.1.4.2	加压下反应平衡常数及平衡组成	159
4.1.5	甲醇合成催化剂与反应动力学	161
4.1.5.1	甲醇合成催化剂	161
4.1.5.2	反应机理	162
4.1.5.3	反应动力学	164
4.1.6	甲醇合成工艺	167
4.1.6.1	操作条件	167
4.1.6.2	工艺流程	168

4.1.6.3	甲醇合成反应器	170
4.2	甲胺	173
4.2.1	甲胺的性质与用途	173
4.2.2	国内外甲胺生产概况	174
4.2.3	甲胺生产工艺	176
4.3	硫酸二甲酯	178
4.4	碳酸二甲酯	179
4.4.1	碳酸二甲酯的性能	179
4.4.1.1	物理性质	179
4.4.1.2	化学性质	182
4.4.1.3	用途	185
4.4.2	碳酸二甲酯生产概况	185
4.4.3	碳酸二甲酯合成工艺	186
4.4.3.1	光气甲醇法	186
4.4.3.2	酯交换法	187
4.4.3.3	甲醇氧化羰基化法	189
4.5	甲酸	195
4.5.1	甲酸的性质与用途	195
4.5.2	甲酸生产与消费	196
4.5.3	甲酸生产工艺	197
4.5.3.1	由甲酰胺生产甲酸	197
4.5.3.2	甲酰胺直接合成	198
4.5.3.3	甲酸甲酯水解法	200
4.6	甲酸甲酯	202
4.6.1	甲酸甲酯的性质与用途	202
4.6.2	甲酸甲酯生产概况	203
4.6.3	甲酸甲酯生产工艺	205
4.6.3.1	甲酸酯化法	205
4.6.3.2	甲醇羰基化法	205
4.6.3.3	甲醇脱氢法	207
4.6.3.4	甲醛二聚法	209
4.6.3.5	合成气直接合成	210
4.7	甲酰胺与二甲基甲酰胺	211
4.7.1	甲酰胺	211
4.7.2	二甲基甲酰胺	212
4.7.2.1	二甲基甲酰胺生产情况	213
4.7.2.2	二甲基甲酰胺生产工艺	214
4.8	二甲苯	216
4.8.1	甲醇甲苯烷基化催化剂	217
4.8.2	甲醇甲苯烷基化工艺	218

参考文献	219
5 甲醛及其系列产品	223
5.1 甲醛	223
5.1.1 性质	223
5.1.2 甲醛的合成	224
5.1.2.1 甲醇氧化法制甲醛	224
5.1.2.2 甲缩醛氧化法制高浓度甲醛	230
5.1.3 生产与消费	231
5.2 聚甲醛	232
5.2.1 聚甲醛的物理性质	232
5.2.2 聚甲醛合成	233
5.2.3 生产与消费	234
5.3 树脂	235
5.3.1 聚甲醛树脂	235
5.3.2 氨基树脂	239
5.3.2.1 氨基树脂的合成	239
5.3.2.2 氨基树脂的改性	241
5.3.2.3 氨基树脂的用途	241
5.3.3 酚醛树脂	242
5.3.4 脲醛树脂	243
5.4 乌洛托品	244
5.5 季戊四醇	244
5.5.1 季戊四醇的合成	245
5.5.2 季戊四醇的生产与消费	246
5.6 新戊二醇	248
5.6.1 新戊二醇的合成	248
5.6.2 生产与消费	251
5.7 三羟甲基丙烷(TMP)	252
5.7.1 合成工艺	252
5.7.1.1 合成	252
5.7.1.2 精制方法	254
5.7.2 生产与消费	254
5.8 1,4-丁二醇	255
5.8.1 1,4-丁二醇的生产	256
5.8.2 生产与消费	259
参考文献	261
6 醋酸及其系列产品	263
6.1 醋酸	263
6.1.1 醋酸的性质	263
6.1.2 醋酸的合成	264

6.1.2.1	甲醇高压羰基化	265
6.1.2.2	甲醇低压羰基化	266
6.1.3	醋酸的生产与消费	276
6.2	醋酐	277
6.2.1	醋酐的性质	277
6.2.2	醋酐合成	279
6.2.2.1	乙醛氧化联产法	279
6.2.2.2	乙烯酮法	279
6.2.2.3	羰基合成法	282
6.2.4	生产与消费	288
6.2.4.1	国外	288
6.2.4.2	国内	289
6.3	醋酸乙烯	289
6.3.1	醋酸乙烯的性质	290
6.3.1.1	物理性质	290
6.3.1.2	化学性质	290
6.3.2	醋酸乙烯的合成	291
6.3.2.1	气相乙炔法合成醋酸乙烯	291
6.3.2.2	气相乙烯法合成醋酸乙烯	292
6.3.2.3	以合成气为原料合成醋酸乙烯	299
6.3.2.4	发展动态	300
6.3.3	醋酸乙烯的生产与消费	300
参考文献	302

1 液体燃料与燃料添加剂

随着我国国民经济的持续发展,对能源的需求越来越紧迫,特别是对洁净高效液体燃料的需求量不断增加。2000年我国汽油和柴油总消费量已超过8000万吨,今后高速公路和交通车辆的快速发展,将导致巨大的液体燃料需求。我国从1988年开始进口国外原油,1996年已成为石油及油品净进口国。2000年我国进口原油已突破7000万吨,预计2010年进口量将达到1.6亿吨左右,国际原油价格的波动起伏将严重地制约着我国经济的正常运行^[1]。我国未来汽油、柴油的需求预测见表1-1。

表 1-1 我国未来汽油、柴油的需求预测

项 目	2003 年	2005 年	2015 年
汽油/万吨	3555	4260	5800
柴油/万吨	6700	8390	12900

从20世纪60年代以来,天然气作为清洁、方便与热效率高的能源发展速度很快,世界天然气可采储量迅速增加,已达到 $140 \times 10^{12} \text{ m}^3$ 。天然气年产量近20年每年以3.15%的速度增长,1997年年产量达到 $2.29 \times 10^{12} \text{ m}^3$,在能源结构组成中的比例由10%增加到23.5%。目前天然气具有很高的储采比(70:1),将要经历持续快速发展时期。预计2010~2020年间,天然气在能源结构中的比例将达到35%~40%,石油所占的比例将由40%降至30%左右^[2,3]。从20世纪80年代中期起,我国开始加强天然气勘探与开发利用,1997年产量达到 $200 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。

从目前产量和消费构成来看,我国是少数以煤为主要能源构成的国家之一,煤炭占75%,石油占19%,天然气占2%^[4],煤炭是我国储量最丰富的能源资源。按目前的产量和已探明的储量推算,我国煤炭资源可开采近百年,天然气资源勘探和开发将会有较大的增长,石油的开采利用将逐渐处于递减模式^[5]。

在能源发展战略中,我国采用以煤、天然气为原料制取合成气,再由合成气合成液体燃料、化工产品的路线,同时合成气也可经燃气轮机发电。由煤、天然气为原料生产液体燃料、化工产品、发电,是煤化工^[6]、天然气化工的多联产技术。

本章介绍由合成气、甲醇出发生产液体燃料及燃料添加剂的技术。

1.1 合成气合成液体燃料

本节液体燃料指汽油、柴油。由煤或天然气制液体燃料汽油、柴油的实质是合成气经F-T合成(费-托合成)催化反应转化为油品(见图1-1)。



图 1-1 以煤或天然气为原料经合成气合成液体燃料示意图

国际上,将天然气先转化为合成气,再经F-T合成液体燃料(GTL)是近年来天然气

转化利用研究的主流。合成液体燃料基本上由直链烷烃、烯烃组成，具有无硫、无氮、无金属、芳烃含量极少等特点，合成液体燃料是环境友好的燃料。

1.1.1 合成液体燃料发展概况

1.1.1.1 国外发展概况

1923 年德国 Fischer 和 Tropsch 发现在铁催化剂上、15MPa、400℃ 的条件下合成气 (CO+H₂) 可制取液态烃燃料，后被称为 F-T 合成法。1934 年德国鲁尔化学公司开始建造以煤为原料的 F-T 合成油厂，1936 年投产，年产 4 万吨。1936~1945 年二战期间，德国共建有 9 个 F-T 合成油厂，总产量达 67 万吨，其中汽油占 23%，润滑油占 3%，石蜡和化学品占 28%；同期法、日、中也建了 6 个 F-T 合成油厂，总的生产能力为 34 万吨^[7,8]。二战后因不能与石油竞争而纷纷关闭。

南非富煤缺油，被迫发展以煤为原料经合成气合成油工业，20 世纪 50 年代初成立了 Sosal 公司，开始建第一个 Sasol 厂，于 1955 年投产，1980 年与 1982 年又分别建成 Sasol-II 厂和 Sasol-III 厂。南非 Sasol 公司是目前世界上最大的煤化工企业，年耗原煤近 5000 万吨，生产油品和化学品 700 多万吨，其中油品近 500 万吨。该公司在近 50 年的发展中不断完善工艺和调整产品结构，开发新型高效大型反应器，1993 年又投产了一套 2500 桶/d 的天然气的合成气合成中间馏分油的先进浆态床工业装置。政治与经济制裁解禁后，南非 Sasol 公司煤制油装置一直正常运行，1995 年该公司利润达 28 亿兰特，并超过政府补贴 (10 亿兰特)，1999 年停止政府补贴，2000 年创造财富 126 亿兰特，年利润达 40 亿兰特 (1 美元 = 2.97 兰特)^[9]。

20 世纪 70 年代初荷兰 Shell 公司开始合成油品的研究，提出通过 F-T 合成在钴催化剂上最大程度上制重质烃，然后再在加氢裂解与异构化催化剂上转化为油品的概念，80 年代中期，研制出新型钴基催化剂和重质烃转化催化剂，油品以柴油、煤油为主，副产硬蜡。1989 年开始在马来西亚 Bintulu 建设以天然气为原料的 50 万吨/年合成中间馏分油厂，1993 年投产，运转正常并盈利，生产的高品质柴油远销美国^[10,11]。

由天然气经合成气再转化为液体燃料的研究正方兴未艾，世界各大石油公司像荷兰 Shell 公司、南非 Sasol 公司、美国 Exxon 公司、美国 Syntroleum 公司、美国 Rentech 公司、美国 Gulf/Chevron 公司、挪威 Statoil 公司等均投入巨大的人力物力开发 GTL 新工艺，尤其把重点放在制取需求迅速上升的柴油、航空煤油与高附加值的重质烃蜡上，其中 Shell 公司中间馏分油 (SMDS) 工艺、Sasol 公司淤浆床生产馏分油 (SSPD) 工艺与 SAS 工艺已成功实现工业化^[4]。其他公司已完成中试，正在进行工业装置的设计和实施，其中 Exxon 公司 AGC-21 工艺完成了 200 桶/d 的中试，Syntroleum 公司开发的 Syntroleum 工艺完成了 2 桶/d 的中试^[10,11]。

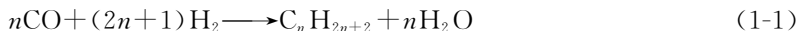
1.1.1.2 国内发展概况

我国最早于 1937 年与日本合资在锦州石油六厂引进德国以钴催化剂为核心的 F-T 合成技术建设煤制油厂，1943 年投入并生产原油约 100 吨/年，1945 年日本战败后停产。新中国成立后，我国重新恢复和扩建锦州以煤为原料合成油装置，采用常压钴基催化剂固定床反应器技术，用水煤气炉制合成气，1951 年生产出成品油，1959 年产量最高时达 4.7 万吨/年 (70 台箱式反应器)，并在当时情况下实现了可观的利润^[9]。中国科学院原大连石油研究所在 1953 年曾进行了 4500 吨/年的铁催化剂流化床合成油中试装置，出现催化剂磨损、黏结的问题^[9]。20 世纪 60 年代中期，我国发现了大庆油田，1967 年锦州合成油装置停产。20

世纪 70 年代相继两次发生了世界石油危机，考虑到我国煤炭资源丰富的国情，80 年代初，中国科学院山西煤炭化学研究所在分析了 MTG（甲醇制汽油）和 Mobil 浆态床工艺的基础上，提出将传统的 F-T 合成与沸石分子筛相结合的固定床两段法合成工艺（MFT 工艺），其技术特点是一段由合成气经 F-T 合成生产的烃直接经二段分子筛重整后即可获得成品汽油。同时开发出 F-T 合成沉淀型铁基工业催化剂和分子筛催化剂，并于 20 世纪 80 年代末期在山西代县化肥厂完成 100 吨/年工业中试，1993~1994 年间在山西晋城第二化肥厂进行了 2000 吨/年工业试验，打通了流程，并产出合格的 90 号汽油，但因脱硫技术不过关等原因，未能进行长时间的连续运行^[12]。20 世纪 90 年代初中国科学院山西煤炭化学研究所进一步开发出新型高效 Fe/Mn 超细催化剂^[13]，在 1996~1997 年间完成连续运转 3000h 的工业单管试验，汽油收率和品质得到较大幅度的提高。基于上述试验结果，围绕铁催化剂和固定床反应器技术进行了煤制油各种万吨级规模和产品方案的工艺设计和技术经济分析，包括单产汽油、油-蜡联产、油-气联产、油-肥联产、油-蜡-肥联产、油-润滑油-蜡联产等，认为催化剂性能和寿命仍需提高、催化剂成本需进一步降低、固定床技术生产效率偏低、产品结构需进一步调整和优化，提出开发以廉价铁基催化剂和先进的浆态床为核心的合成汽油柴油技术、以长寿命钴基催化剂和固定床/浆态床为核心的合成高品质柴油技术的思路。近期已开发出一种浆态床用高效铁催化剂，进行了催化剂制备放大的验证，浆态床技术中催化剂分离和磨损问题的解决也取得了突破性进展，同时研制高性能新型钴基催化剂^[14,15]，目前正进行使用铁催化剂的 0.1 万吨/年合成油浆态床工艺中试和使用钴催化剂的固定床单管模式。

1.1.2 合成反应热力学

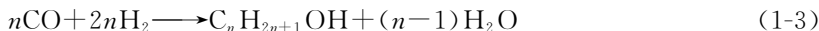
在费-托合成中，为了取得较高的时空收率，反应条件一般选择在压力 0.5~3.0MPa 和温度 200~350℃ 的范围内。在这样的条件下，一氧化碳和氢反应主要是生成烃类。



这些反应可以认为是烃类水蒸气转化的逆反应，都是放热量大的反应。例如，式（1-1）反应热大致可表示为

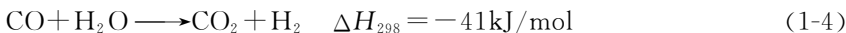
$$\Delta H_{298} = -151.9n - 43.5 \text{ (kJ/mol)}$$

即相当于每一个碳的平均反应热约 163kJ/mol。此外，在费-托合成的反应条件下，除烃外还副产醇等含氧化合物，在使用氮化铁和铑系催化剂时尤为明显。

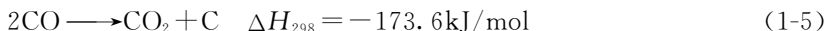


对于低级醇，每一个碳的反应热约 126.6kJ/mol，并随碳数增加而提高，逐渐接近合成烃类时的反应热。

反应生成的水，大部分在反应条件下进一步与反应气中的一氧化碳进行水煤气变换反应，水煤气变换也是放热反应。



除上述反应外，会发生析碳反应而析出游离碳，引起催化剂上积碳。



因此，在费-托合成的反应条件下发生各种各样放热反应。由于放热量大，常发生催化剂局部过热。由于催化剂层的不均匀温度分布，大大降低了反应的选择性，为了得到高选择性，如何有效地除去这么大的热量可以说是一个重要的课题。因此，例如在固定床反应装置的情况下，采取增大循环气量，提高空速并进行冷却等办法。另外，也有采用流化床法和淤

浆床法等工艺。

接下来讨论一氧化碳加氢反应吉氏函数的变化^[7]。一般，吉氏函数的变化 ΔG 与平衡常数 K_f 之间有如下关系。

$$-\Delta G = RT \ln K_f \quad (1-6)$$

在某一温度下有一个吉氏函数变化值 ΔG ，在这个温度下，从平衡角度可以判断反应是否有利。当反应温度高、反应压力不太高时，实际气体接近于理想气体，此时 $K_p = K_f$ 。例如，对于烷烃的生成，平衡常数 K_p 可以写成下式

$$K_p = \frac{p_{C_nH_{2n+2}} p_{H_2O}^n}{p_{CO}^{2n+1} p_{H_2}^{2n+1}} \quad (1-7)$$

1mol CO 反应有水生成的吉氏函数变化 ($\Delta G/n$) 值如图 1-2 所示。在此， ΔG 是对反应式 (1-1) 或式 (1-2) 的吉氏函数变化，两式中的 n 是与反应相关的一氧化碳的物质的量。比较其 $\Delta G/n$ 值，就可简易地掌握在热力学上易于生成的化合物顺序。

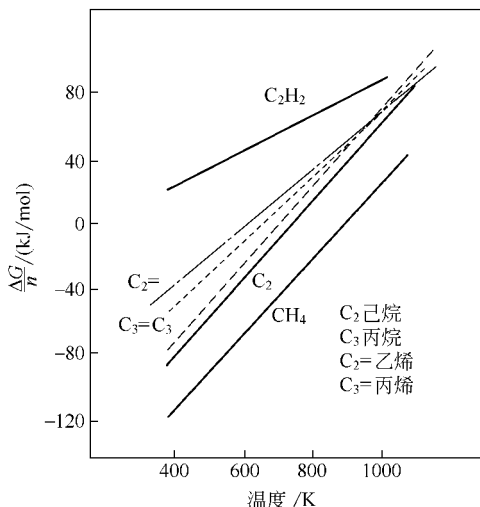


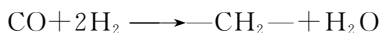
图 1-2 烃生成吉氏函数变化
(有水生成的情况下)

由图 1-2 可以看出，由于随着反应温度上升而增加了吉氏函数变化 $\Delta G/n$ ，从平衡角度看，不利于生成烃，因而，在高温下进行反应时与低温下比较，必须用提高反应压力等的办法，以获得较高的时空收率。生成乙炔的吉氏函数变化为正值，平衡常数小，因此，可以预料乙炔生成是及其微量的。事实上，在一般的费-托反应中，几乎看不到炔烃的生成。相反，生成甲烷的吉氏函数变化负值大，从化学平衡看很容易生成。

另外，由图 1-2 所见，在低温范围内，一般情况下，烷烃较烯烃的生成 $\Delta G/n$ 值低，因而烷烃的生成是有利的。然而，碳数越大，其差值就

越小。例如，和乙烯与乙烷生成吉氏函数差值相比，丙烯与丙烷生成的差值小，从平衡角度上是有利的情况。从反应速率来看就未必一定与上述规律相一致。这些平衡上的不利因素如何从动力学角度去克服，是取得目标产物高选择性的关键，这既要在催化剂设计中下大工夫，又要适当地选择反应条件。

费-托合成反应 (1-1) 也可以反应式



来表示，每一个碳的反应热在液态烃馏分中约为 146.4 kJ/mol，这个值介于甲烷合成的反应热 (约 209 kJ/mol) 和甲醇合成的反应热 (100 kJ/mol) 之间。由于费-托反应的吉氏函数变化大，如图 1-3 所示^[7]，比甲醇合成则远为有利。甲醇反应通常必须在 5 MPa 或更高的反应压力下才行，尽管转化率是

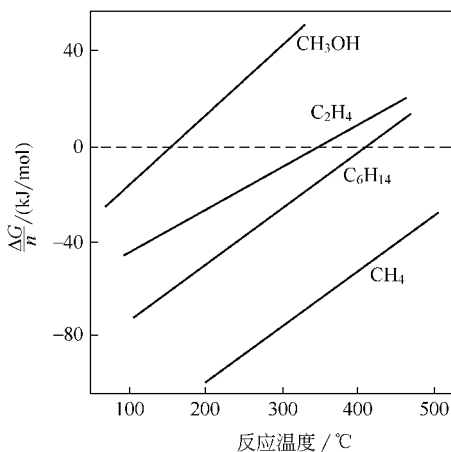


图 1-3 CO+H₂ 反应的吉氏函数变化

受热力学平衡制约的，但费-托反应在较低压力下进行。

1.1.3 催化剂与反应动力学

1.1.3.1 催化剂

F-T 合成催化剂通常包含多种组分，包括主金属、载体（采用浸渍法制备催化剂时）或结构助剂，以及其他各种助剂和添加剂，以调变催化剂性能。

催化剂中的活性组分中以 Fe、Co、Ni、Ru 和 Rh 最为活跃。这些元素的链增长概率大致有如下顺序： $Ru > Fe \sim Co > Rh > Ni$ 。Ruhchemie 认为^[16]；Fe、Co 具有工业价值，Ni 利于生成甲烷，Ru 易于合成大分子烃，Rh 则易于生成含氧化合物。在反应条件下，这些元素可能以金属、氧化物或者碳化物状态存在。

载体起分散活性组分、提高表面积作用。金属粒子小到一定程度引起电性和晶体对称性变化，以致 CO、H₂ 吸附性质发生变化而改变催化性质。载体本身往往是固体酸、碱和具有丰富微孔的物质，可以改变 F-T 合成二次反应和通过形选作用提高选择性。沸石负载催化剂起着多功能作用，除在金属组分上发生 F-T 反应外，F-T 产物烯烃和含氧化合物在沸石酸中心发生脱水、聚合、异构、裂解、脱氢、环化等二次反应，沸石的形选作用，使汽油选择性突破 SF 分布极限。此外，金属-载体相互作用对催化剂性能有着重要影响^[17]。

Sasol 使用的沉淀铁催化剂组成为 Fe-Cu-SiO₂-K₂O，其中 Cu 助剂促进铁还原，SiO₂ 为结构助剂，K₂O 是给电子助剂，可提高活性，提高产物烯烃比，降低甲烷含量，促进链增长和含氧化合物生成，同时也加速碳沉积。最近发现 Eu 对沉淀铁有独特的助催化作用，不仅使活性显著提高，甲烷和蜡都显著减少，汽油、柴油比率显著增加^[18]。

由于 F-T 合成烃的链增长服从聚合机理，产物碳数分布遵循 Schulz-Flory 分布^[19]（如图 1-4 所示），只有甲烷和高分子蜡有高的选择性，其余馏分都有选择性极限：汽油 43%、柴油 25%、C₂ 30% 左右。因此，F-T 合成只能得到混合烃产物。为了做到选择性地合成烃类产品，许多研究者正致力于开发不服从 Schulz-Flory 分布的催化剂和工艺。

目前研究较多的是已工业化的铁和钴催化剂。

(1) 铁催化剂 铁催化剂比钴催化剂发现得早。费-托合成的铁催化剂，可通过沉淀、烧结或熔融氧化物而制得。目前铁催化剂主要是沉淀铁和熔铁催化剂，主要含有 Fe、K、Cu、Mn 等成分，因制备方法各异，铁催化剂其性质差异较大。

沉淀法制备催化剂是将硝酸铁等水溶性铁盐水溶液用氨、氢氧化钠等中和后使铁的氢氧化物沉淀。熔融法是在高温下熔融磁性 Fe₃O₄，再添加各种助催化剂而得到熔铁催化剂。沉淀铁催化剂具有高的比表面、大的孔容和高的活性；而烧结催化剂具有低的比表面、小的或者甚至没有孔容和低的活性；熔融催化剂的比表面、孔容及活性则更低。因此沉淀催化剂只能用于低温操作，而熔融催化剂则要求高温下操作。

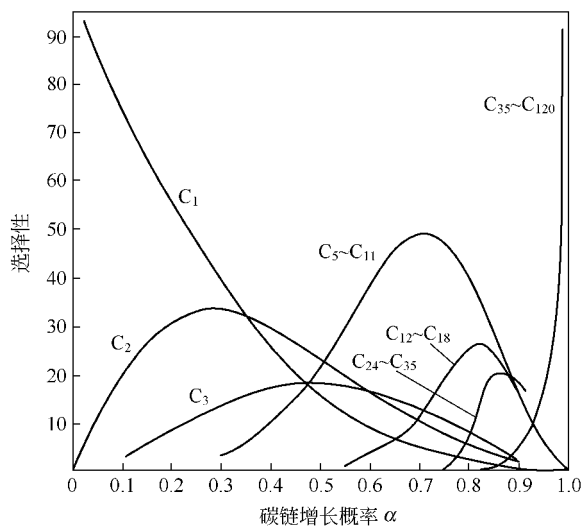


图 1-4 传统 F-T 合成烃碳数分布规律

铁催化剂助剂效应非常明显：Cu 助剂的加入有利于促进铁还原；结构助剂 SiO_2 、给电子助剂 K_2O 的加入，提高了铁的催化活性，减少甲烷生成，并促进链增长。La 系稀土氧化物和 ThO_2 也常作为助剂，能提高催化活性并改善高级烃的选择性^[20]。稀土既是结构助剂，又是给电子助剂。过渡金属，如 Ti、Mn、V 等，对 CO 亲和力高于 Fe，用作助剂将提高烯烃的选择性。

铁催化剂的反应压力一般在 0.5~3MPa，反应温度有高温（300~350℃）和低温（约 220~270℃）之分。铁基催化剂的实验结果见表 1-2^[21]。

铁催化剂对费-托合成具有较高的活性，工业上最早使用的就是铁催化剂，但是铁催化剂由于被氧化、烧结（表面积丧失）、中毒和积炭，其对硫中毒特别敏感，所以必须对原料气进行脱硫处理。同时，因 Fe 是水煤气变换反应的催化剂，生成物水对反应也有抑制效应。所以现正寻找新的催化剂以代替铁催化剂，但由于其廉价性，所以它在费-托合成中仍具有相当重要的地位，有许多研究者仍致力于铁催化剂的研究，以期进一步改进它的性能。

表 1-2 铁基催化剂实验结果

催化剂体系	原子比	实验条件		实验结果
		催化剂制备或还原	反应条件	
Fe-Mn		有机酸复合盐降解法	3.0MPa, 360℃, 720h ⁻¹ , $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})=2:1$	CO 转化率 97.2%, 其中 C_5^- 收率 48.6%
Fe-K	K/Fe=1.5	络合法制备	2.0MPa, 250℃, 1000h ⁻¹ , $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})=2$	CO 转化率 94%, C_5^+ 收率 59.1%, 收率 109kg 烃/(m ³ 催化剂·h)
	K/Fe=1.2	沉淀法制备		CO 转化率 70%, C_5^+ 收率 45.6%, 收率 51.4kg 烃/(m ³ 催化剂·h)
Fe-Mn	10Fe ₂ O ₃ 10MnO 80HY	120℃ 干燥并在 1000℃ 煅烧, 反应前用 H ₂ 常压 300℃ 还原 18h	2.1MPa, 315℃, 230h ⁻¹ , $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})=2$	CO 转化率 88.2%, 产品与油的质量比为 3.9%
Fe-Mn			3.0MPa, 300℃, $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})=1$, W/F = 50g·h/mol(CO)	气相沉积法的 K 助剂的 Fe-Mn 催化剂积炭量很少, 但液相还原法的时空产率为前者的 1.5 倍
Fe-Mn	Fe/Mn=3 K ₂ O 1%	用合成气 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})=2$, 在 280℃、0.2MPa 下先处理 36h	2.4MPa, 300℃, 550h ⁻¹ , $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})=2$	CO 转化率 92.4%, C_5^+ 收率 58.6%, 甲烷选择性 12.7%
Fe-SiO ₂ /K	100/4.4/1	沉淀法制备 220℃, 0.1MPa, H ₂ 还原 24h	1.31MPa, 270℃, 3.1L/(h·gFe), $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})=0.7$	CO 转化率 > 60%, C_5^+ 收率 87%, 甲烷选择性 < 3%
	100/2.6/1			CO 转化率 > 80%, C_5^+ 收率 81%, 甲烷选择性 < 3%
Fe/Cu/K	100/0.3/0.8	反应前 H ₂ 还原 2h	1.48MPa, 250℃, 2L/(h·g 催化剂), $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})=2:3$	固定床中 CO 转化率 76.8%, C_5^+ 收率 77.1%, 甲烷的选择性为 4.3%
				浆态床中 CO 转化率为 81.4%, C_5^+ 收率 74.4%, 甲烷的选择性为 9.1%