

# 费托合成产品升级的发展现状

刘晓彤, 李庆勋, 刘克峰, 张天釜, 孔繁华

(中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院, 北京 100195)

**摘要:**主要介绍了 Sasol 与 Shell 两家公司费托合成几个项目的产品升级和分离思路及发展过程, 综述了国内在这方面的一些工作, 指出了现阶段我国煤制油项目在产品升级和分离环节需加强投入的必要性和重要性。

**关键词:**费托合成; 产品精制; 产品高附加值利用

**中图分类号:** TQ529.2; TQ53; TE6

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2014)12-0001-04

## Current status of product upgrading for Fischer-Tropsch synthesis

LIU Xiao-tong, LI Qing-xun, LIU Ke-feng, ZHANG Tian-fu, KONG Fan-hua

(Petrochemical Research Institute, PetroChina, Beijing 100195, China)

**Abstract:** The history of Fischer-Tropsch synthesis and product upgrading experience of Sasol and Shell is reviewed in this article. The development of this area in China is also introduced. It is necessary and important to pay more attention on product upgrading of coal to liquids projects in China.

**Key words:** Fischer-Tropsch synthesis; product upgrading; high value-added products

费托合成反应是合成气(CO 和 H<sub>2</sub>) 在催化剂的作用下, 生成以烃类产品为主的反应, 因早期研究者的名字(Franz Fischer 和 Hans Tropsch) 而得名, 简称 F-T 反应。费托反应产物碳数分布很宽, 以直链烷烃为主, 附产物包含烯烃、芳烃及含氧化合物, 通过精制可以获得多种油品及化工产品<sup>[1-3]</sup>。按照反应条件的不同, 费托反应分为高温费托反应(300 ~ 350℃) 和低温费托反应(200 ~ 250℃)。低温、高温费托所采用的催化剂<sup>[4-5]</sup>、反应器<sup>[6-7]</sup> 均不相同, 与之对应的合成产物也有很大的差别。相较整个费托合成过程, 产品精制投入资金并不算多, 却可以换来产品附加值的大幅提升, 对该环节进行重点研究很有意义。本文中对目前世界上较大型的几个费托厂产品精制方案进行比较, 包括 Sasol 公司的一、二、三厂、Oryx 项目以及 Shell 公司 Bintulu 厂、Pearl 项目。总结其中值得借鉴的地方, 为了解现有费托合成产品精制特点及费托合成未来发展方向提供参考。

## 1 Sasol 与 Shell 工业化装置产品升级和分离方案

### 1.1 Sasol 公司产品升级和分离方案

Sasol 公司总部位于南非, 目前南非国内有 3 个厂区, 其中一厂产能为 16 万 t/a、二厂、三厂产能均为 400 万 t/a<sup>[6]</sup>, 最初均采用南非国内煤炭为原料。2004 年, Sasol 开始从莫桑比克进口天然气替代国内

煤炭用作费托的原料, 按照 2012 年其对外宣布的进口量 48 亿 m<sup>3</sup>/a 计算, 替代了至少 1/5 的煤炭用量。另外, Sasol 在卡塔尔(天然气探明储量为全球第三) 建成了 Oryx 项目, 利用其廉价的资源, 年产 160 万 t 产品<sup>[6]</sup>。

Sasol 公司不同工艺合成的费托产品中石脑油、柴油馏分产品组成数据见表 1<sup>[8]</sup>。

表 1 不同费托合成工艺所产石脑油与柴油馏分产品组成(质量分数) %

组成	产品组成(质量分数)				%
	Fe 基催化剂高温费托流化床反应器反应温度 340℃	Fe 基催化剂低温费托浆态床反应器反应温度 230℃	Fe 基催化剂低温费托固定床反应器反应温度 230℃	Co 基催化剂低温费托浆态床反应器反应温度 220℃	
石脑油(C <sub>5</sub> ~ C <sub>10</sub> )					
直链烷烃	13	29	60	54	
烯烃	70	64	32	35	
芳烃	5	0	0	0	
含氧化合物	12	7	8	11	
柴油(C <sub>11</sub> ~ C <sub>22</sub> )					
直链烷烃	15	44	66	80	
烯烃	60	50	26	15	
芳烃	15	0	0	0	
含氧化合物	10	6	8	5	

Sasol 一厂起初以生产燃料油为主,于 1958 年开始利用造气环节产生的氨气制取硫酸铵,经过后续改造,Sasol 一厂的产品升级和分离方案逐渐变成了以生产化工产品为主。于 1963 年开始利用空分得到的氮气进行合成氨生产,同时建造了丁二烯和苯乙烯生产装置提供产品给合成橡胶生产单元。1964 年开始向钢铁厂供给煤气。于 1966 年与 1969 年分别建成了 2 套石脑油裂解制乙烯的装置用于高密度聚乙烯的生产。其中 1 套之后改造成了乙烷脱氢制乙烯装置用于消化费托反应产生的乙烷。1985 年 Sasol 开始涉足炸药领域,以提高合成氨的附加值。另外值得一提的就是 Sasol 公司通过不断地改建扩建精馏装置,得到了各种牌号、各种凝点的蜡,给公司带来了丰厚的利润。除此之外,为了进一步提高产品附加值,Sasol 公司还对费托产物废液中含氧化合物进行精制,这方面比较有代表性的就是建成了丙酮制甲基异丁基酮和甲基异丁基甲醇的装置。

Sasol 二、三厂生产的主要产品定位于汽油,于 1990 年采用 BASF 技术建成了年产 12 万 t 的聚丙烯装置,之后产能扩建到了 22 万 t。这依然不能消化掉所产的大量丙烯,又建造了丙烯制丙烯酸装置以及丙烯制 1-丁醇装置用来提高产品附加值。1996 年建成了年产 4.5 万 t 的 1-丙醇提纯装置,产量达到了当时世界需求量的 30%。1999 年建成了无水乙醇(体积分 99.99%)生产装置,并从 2001 年开始生产乙酸乙酯。为了提高汽油辛烷值,Sasol 除了对  $C_4$  进行齐聚外,还将  $C_5$  烯烃异构后与甲醇进行醚化反应生成高辛烷值汽油添加剂叔戊基甲基醚(TAME),使调和后的汽油可以满足使用要求<sup>[9-10]</sup>。

另外值得一提的就是 Sasol 的  $\alpha$ -烯烃提取技术。 $\alpha$ -烯烃可作为乙烯的共聚物。相较乙烯齐聚制  $\alpha$ -烯烃,从费托反应产物中直接分离  $\alpha$ -烯烃具有一定的成本优势。经过多年的努力,Sasol 发展出了一套自己的  $\alpha$ -烯烃提取工艺。2000 年,Sasol 建成了年产 22 万 t 的 1-己烯生产装置,占世界当时总产能的 25%,还建成了年产 5 万 t 的 1-辛烯生产装置。据 2008 年的数据统计显示,Sasol 占据了全球 11.7% 的  $\alpha$ -烯烃市场份额<sup>[11-12]</sup>。同时通过类似技术提取  $C_{12} \sim C_{13}$  的  $\alpha$ -烯烃,采用铑基催化剂羰化后进行醛加氢制得伯醇用于表面活性剂也是 Sasol 公司产品的一大卖点<sup>[13]</sup>。

然而,相比 Sasol 在南非国内费托产品精制业务

的风生水起,Sasol 在卡塔尔 Oryx 项目的产品升级和分离环节却异常的简单,只有一个简单地加氢裂化环节,产品只有液化石油气、石脑油、柴油。即使废水也仅仅为了环保进行了降解处理而不对其中含氧化合物进行分离。该项目的升级和分离装置较产能比它小很多的 Sasol I 厂和 Shell 公司 Bintulu 项目还要简单<sup>[10]</sup>。这可能和当地石化产业高度发达,精制业务边际利润较低有关。依托于较低的原料成本,生产燃料直接进行销售已经可以带来丰厚的利润,产品简单虽然会降低产品附加值,但同时也降低了精制所带来的 HSE 风险。表 2 和表 3 分别给出了费托合成油石脑油馏分和柴油馏分与原油对应馏分性质比较<sup>[14]</sup>,可见费托产品在很多方面具有一定的优势。考虑到中东地区原料成本较低,通过合理设计,以费托产品为原料的炼油厂较目前的炼油装置可以简化操作流程,做到更加经济环保。

表 2 费托合成油石脑油馏分与原油对应馏分性质比较

属性	高温费托	低温费托	阿拉伯产原油轻油馏分
馏程/ $^{\circ}\text{C}$	20 ~ 105	20 ~ 100	20 ~ 80    80 ~ 180
占全部油品比例/%	30	10	5    15
研究法辛烷值	68	43	61    24
密度/ $(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	680	680	660    750
烯烃/%	85	55	0    0
芳烃/%	2	0	2    14

表 3 费托合成油柴油馏分与原油对应馏分性质比较

属性	高温费托	低温费托	阿拉伯产原油柴油馏分
馏程/ $^{\circ}\text{C}$	190 ~ 380	150 ~ 335	250 ~ 360
占全部油品比例/%	15	35	25
十六烷值	55	72	56
黏度( $40^{\circ}\text{C}$ )/cSt	2.2	2.0	2.8
密度/ $(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	805	770	830
芳烃/%	25	<1	25

## 1.2 Shell 公司产品升级和分离方案

Shell 公司总部位于荷兰,于 1973 年开始了费托合成的实验室研究,1983 年在荷兰阿姆斯特丹建成了日产 3 桶产品的实验装置并于 1993 年在马来西亚 Bintulu 建成了产能为 58 万 t/a 的商业装置。运行 10 几年后,Shell 在 2011 年再次在卡塔尔 Pearl 项目对其费托技术进行了放大,其中空分装置共

8台,每台较之前放大了1.13倍,年制氧能力总共超过3万t;甲烷部分氧化装置共18台,每台较之前放大了3.5倍,年合成气总产量近350亿 $\text{m}^3$ ;反应器共24台,每台较之前放大了1.12倍,总产能达到了650万 $\text{t/a}$ ,是目前为止世界上最大的费托合成项目<sup>[6,15]</sup>。

Shell的SMDS(shell middle distillate synthesis)费托合成工艺流程图如图1所示,是Shell数十年传承的结晶<sup>[16]</sup>。由于低温费托产品主要以直链烃为主,所以整个精制装置仅仅有2套加氢体系组成。其中1套是采用Shell自主研发的贵金属加氢裂化催化剂,反应温度控制在 $300\sim 350^\circ\text{C}$ ,压力控制在 $3\sim 5\text{MPa}$ 。这一加氢体系主要有以下4个目的:烯烃加氢饱和、加氢脱氧、加氢裂化和加氢异构<sup>[17]</sup>。所产石脑油是很好的烯烃裂解原料,运往日本、韩国以及新加坡进行裂解,蜡抽余油出口至法国和日本加工成高档润滑油基础油。其他馏分油除了用作煤油、柴油调和组分外,还可以用来制作钻井液基础油,得到了多种牌号产品。

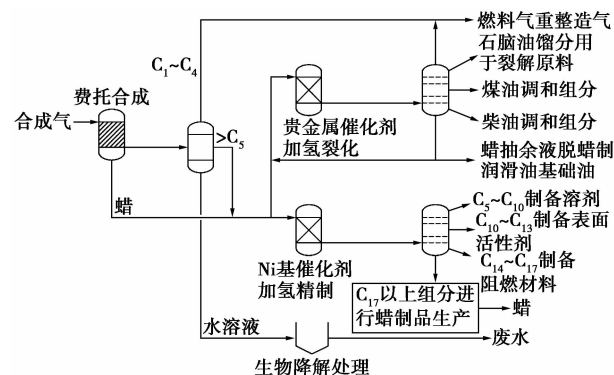


图1 Bintulu SMDS装置费托合成产品精制方案

另外1套加氢精制装置采用的是镍基催化剂<sup>[18]</sup>,其中只进行烯烃加氢饱和与加氢脱氧反应。由于没有异构处理,加之后续精馏装置对各馏分切割格外仔细,这套加氢精制体系的产品主要用于化工产品的制备。其中 $\text{C}_5\sim\text{C}_{10}$ 馏分用于制备溶剂,具有无异味和颜色透明的特点,可以应用于印刷油墨、化妆品、金属加工、黏合剂等多种领域; $\text{C}_{10}\sim\text{C}_{13}$ 组分可用来制作表面活性剂,首先合成直链烷基苯(linear alkyl benzene, LAB),用其制备最终产品直链烷基苯磺酸盐(linear alkyl-benzene sulfonate, LAS); $\text{C}_{14}\sim\text{C}_{17}$ 组分除了可以用于洗涤液磺酸盐的制造之外,还可以用来生产PVC增塑剂氯化石蜡,其具有的绝缘和阻燃的特性可以用来生产阻燃材料;经过精制的蜡质品可以生产多种不同牌号不同

档次的蜡,其中Shell GTL Sarawax SX70、Shell GTL Sarawax SX100以及Shell GTL Sarawax SX105等牌号蜡符合美国食品及药物管理局的规定,可以进行间接接触食品的应用。除此之外不同牌号的蜡还应用在包括印刷油墨、电缆填充、PVC润滑剂、热熔黏合剂、生产蜡笔等多个领域<sup>[19]</sup>。

Shell通过多年费托合成逐步放大的积累,结合自己在石化领域成熟的经验,显著地提高了产品的附加值。掌握着多种精制环节的关键技术,产品应用多种多样。各个馏分产品都有多种精制利用方式,极大程度地增强了自己抵御某种产品价格波动的能力。

## 2 国内目前费托产品精制上的一些研究进展

在我国进行的费托合成大部分以煤为原料,从规模上说,现在年产16万t的示范厂相当于年产43万t的合成氨厂。对于炼油厂来说这并不算大,但对于化工厂来说规模已经较大,继续提高规模绝非易事,经济效益也很难保证<sup>[20]</sup>。不如把精力更多地放在产品精制上。国内目前费托合成产物大多经过简单精制直接出售,考虑到我国原料成本较中东地区高很多,这样简单处理使得目前费托合成产业利润较低。可喜的是,在产品深加工方面,目前已经有一些单位做出了探索尝试。如山西煤化所在专利<sup>[21]</sup>中提到“弛放气进行低碳烷烃脱氢生产低碳烯烃,经芳构化生成BTX或者经叠合生成端烯烃,然后进一步合成润滑油聚 $\alpha$ 烯烃”。中国石油石油化工研究院在钻井液基础油开发上也进行了一些工作,形成了多种牌号的钻井液基础油,各项性能指标均达到国外同类产品标准。另外,前不久内蒙古伊泰化工也开始了年产120万t精细化学品的招标工作,总投资192亿元,主要产品包括高熔点费托合成蜡、环保型低芳溶剂、黏度指数改进剂等17种精细化学品。但总的来说,国内目前积累尚少,大多想法还没有实际大规模应用,还有很大的发展空间。

## 3 结语

费托合成在产品精制环节可做的文章很多,真正有能力在国际上建大规模费托合成装置的公司在这方面都有较丰富的研究经验。费托合成产品在一些应用上有自己的优势,应当在控制装置运行风险的基础上,首先考虑对产品进行高附加值处理。考虑到产品的市场容量,生产汽煤柴是必不可少的环

节,这就需要研究进一步提高燃料油品的品质,或者副产一些油品添加剂。另外,费托合成自身是放热反应、副产大量水,如果与其他化工反应综合布局,合理设计,必能达到事半功倍的效果。

### 参考文献

- [1] 孙启文. 煤炭间接液化[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [2] Dry M E. The Fischer-Tropsch process; 1950—2000[J]. Catalysis Today, 2002, 71(3): 227—241.
- [3] Schulz H. Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis[J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 186(1): 3—12.
- [4] 孙予罕, 陈建刚, 王俊刚, 等. 费托合成钴基催化剂的研究进展[J]. 催化学报, 2010, 31(8): 919—927.
- [5] 陈建刚, 相宏伟, 李永旺, 等. 费托法合成液体燃料关键技术研究进展[J]. 化工学报, 2003, 54(4): 516—523.
- [6] Guettel R, Kunz U, Turek T. Reactors for Fischer-Tropsch synthesis [J]. Chemical Engineering & Technology, 2008, 31(5): 746—754.
- [7] Dry M E. Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process[J]. Applied Catalysis A: General, 1996, 138(2): 319—344.
- [8] De Klerk A. Fischer-Tropsch refining: Technology selection to match molecules [J]. Green Chemistry, 2008, 10(12): 1249—1279.
- [9] Collings J. Mind over matter; The sasol story: A half-century of technological innovation[M]. Johannesburg, South Africa: Sasol, 2002.
- [10] De Klerk A. Fischer-Tropsch refining[M]. Germany: John Wiley & Sons, 2012.

- [11] Joubert D. Ethylene copolymers with Fischer-Tropsch olefins[C]// Macromolecular Symposia. WILEY-VCH Verlag GmbH, 2002, 178(1): 69—80.
- [12] Syed N. Linear alpha olefins[R]. SRI Process Economics Program Report 12E, 2008.
- [13] Redman A. Production of olefins and oxygenated compounds from Fischer-Tropsch[C]//18th World Petroleum Congress. World Petroleum Congress, 2005.
- [14] De Klerk A. Environmentally friendly refining; Fischer-Tropsch versus crude oil[J]. Green Chemistry, 2007, 9(6): 560—565.
- [15] Forbes A. Pearl GTL—a gem of a project, so long as it works[J]. Pet Econ, 2008, 75(4): 8—11.
- [16] Eilers J, Posthuma S A, Sie S T. The shell middle distillate synthesis process (SMDS) [J]. Catalysis Letters, 1990, 7(1/2/3/4): 253—269.
- [17] Sie S T, Senden M M G, Van Wechem H M H. Conversion of natural gas to transportation fuels via the Shell Middle Distillate Synthesis process (SMDS) [J]. Catalysis Today, 1991, 8(3): 371—394.
- [18] Hassan E Alfadala, Rex G V Reklaitis, Mahmoud M El-Halwagi. Proceedings of the 1st annual gas processing symposium[C/OL]. Qatar: Elsevier, 2008. [2014-06-02]. <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780444532923>.
- [19] 胡君. 高熔点费托合成蜡的应用及发展趋势[J]. 中国化工贸易, 2013, 5(1): 197—197.
- [20] 唐宏青. 煤制油 F-T 前进的步伐[J]. 中氮肥, 2014, (1): 6—9.
- [21] 李德宝. 一种费托合成尾气高值化利用的方法: CN, 103666518A[P]. 2014-03-26. ■

## 阿克苏诺贝尔谱写“人·城市”多彩宏图

装饰漆生产商阿克苏诺贝尔公司, 将依托其卓越的全业务规模及色彩专长为全球社区焕新色彩。色彩能够为城市注入灵魂, 让曾经枯燥乏味的区域焕然一新。因此, 阿克苏诺贝尔公司将色彩列为“人·城市”宣言六大主题之一。

阿克苏诺贝尔自 2010 年起, 在中国正式启动了“一起出彩(Let's Color)”举措。该举措包括众多城市的焕彩活动和公益涂刷项目, 让色彩为中国的多个城市和地区注入了活力。目前, 这一项目已经陆续在上海、广州、冷水江大坝、大连和厦门展开。2014 年, 阿克苏诺贝尔旗下多乐士品牌与中国的知名房地产公司万科集团建立了合作伙伴关系。多乐士将用“色彩”焕新万科旗下约 20 处社区, 惠及 7 万多户家庭。

2014 年 8 月, 阿克苏诺贝尔总投资额高达 4 400 万欧元的装饰漆生产基地在成都破土动工。此前, 阿克苏诺贝尔已分别在广州、上海和廊坊设有生产厂, 面向华南、华东和华北地区提供服务。

阿克苏诺贝尔面向中国市场推出的创新产品包括: 在

原材料选择、配方和生产环节不添加任何挥发性有机化合物(VOC)的“无添加系列”; 采用先进色彩配方的“臻彩系列”, 以创造精致、富有质感的涂层, 为家装提供亮丽的颜色; 以及“焕色大师”这一革命性的色彩工具, 呈现 2 000 多种多乐士油漆色彩的真实上墙效果和专业色彩搭配方案, 以满足更多年轻人使用手机软件应用的习惯和需求。(丁宁)

## 中国石化三井 40 万 t/a 苯酚丙酮装置投产

2014 年 11 月 29 日, 上海中石化三井化工有限公司 40 万 t/a 苯酚丙酮装置顺利打通全部流程, 产出第一批苯酚、丙酮产品, 圆满实现开车一次成功, 标志着目前国内单套规模第二大、工艺最先进的苯酚丙酮装置全面建成投产。

2011 年 11 月 18 日, 40 万 t/a 苯酚丙酮合资项目在上海化学工业区正式动工奠基。该项目主要建设 25 万 t/a 年苯酚、15 万 t/a 丙酮的生产装置, 总投资约 20 亿元人民币。装置异丙苯生产采用美国 Badger 分子筛烃化技术, 苯酚丙酮生产采用日本三井工艺技术。由中国石油化工股份有限公司和日本三井化学株式会社合资建设, 经营体制为中外合资企业, 双方股份各占 50%, 合资期限为 50 年。(张力)