第七章 燃料工业与煤化工

授课教师:王庆锋 副研究员



能源资源与煤化工

思考题

- 1、试举例说明几种新型能源。
- 2、化工与能源之间的关系如何?
- 3、简述新型煤化工特点。
- 4、煤的液化有哪两种方法? 其优、缺点各是什么?

能源是提供能量的物质资源,也是一切工业生产过程中不可 缺少的物质条件。能源和原料的利用价值及价格结构往往决定 了其技术基础。故也决定了工业生产的规模和发展。石油输出 国将石油价格提高后,人们对于这种关系有了进一步的认识。

能源可以分为一次能源和二次能源。一次能源系指从自然界获得、而且可以直接应用的热能或动力,通常包括煤、石油、天然气等化石燃料以及水能、核能等。消耗量十分巨大的世界能源主要是化石燃料。二次能源(除电外)通常是指从一次能源经过各种化工过程加工制得的、使用价值更高的燃料。例如:由石油炼制获得的汽油、喷气燃料、柴油、重油等液体燃料,它们广泛用于汽车、飞机、轮船等,是现代交通运输和军事的重要物资;还有煤加工所制成的工业煤气、民用煤气等重要的气体燃料;此外,也包括从煤和油页岩制取的人造石油。

化工与能源的关系非常密切,表现在化石燃料及其衍生物的 产品不仅是能源,而且还是化学工业的重要原料。以石油为基 础,形成了现代化的强大的石油化学工业,生产出成千上万种 石油化工产品。在化工生产中,有些物料既是某种加工过程, 如合成气生产中的燃料,同时又是原料。所以化工生产既是生 产二次能源的部门,本身又往往是耗能的大户。



由此可知,煤、石油和天然气不仅是当今人类的主要矿产能源,也是现代化学工业最基础的原料。下表列出了按油当量计算的1998年世界能源资源的储采比。

世界能源储量(1998年)/10°t油当量

能源类别	储量	产量(年)	储采比(年)
煤	486	2.2	218
油	143	3.5	41
天然气	132	2.0	63
铀(轻水反应堆)	33	0.6	

随着工业的发展,原料的需求量在逐年增加。但是,除煤的 藏量还能供人类采用数百年外,天然气、石油储量都很有限, 且地理分布很不均衡。因此,必须努力解决这样一个问题,也 即如何在现有资源的基础上,一方面增加化学工业的原料供应, 另一方面增加能源品种,以合理利用能源资源,将石油及天然 气尽可能留作化工原料, 而逐步减少用于燃料方面的量,以获 得较高的经济价值,这是今后能源利用的战略问题。

- 7.1) 能源的需求与来源
- 7.1.1) 能源的需求

20世纪80年代,世界能源的需求量显著增长,现在世界的主要能源是煤、石油、天然气、水能和核能等。1998年世界一次能源消费组成为石油40%,煤26%,天然气20%,核能7%,再生能源3%。能源的消费量是与国民经济的发展速度相适应的。

世界能源消耗的结构上也已发生了很大的变化。从1950年至1998,煤的比例由60%逐渐下降到26%,而石油的比例则由25%增加到1975年的45%后,1998年又降为40%。因此,目前石油和天然气已成为主要能源,其次是煤及核能。自石油价格上涨后,提高煤及其他能源的利用成为可能性,但这一能源结构还不可能发生很大的变化,因此可以预料在相当长时期内,石油仍将是主要能源。

- 7.1) 能源的需求与来源
- 7.1.1) 能源的需求

我国能源消费结构长期以来一直是以煤为主,用于工业锅炉、窑炉、采暖的煤炭比例很高,约占47~48%。大量的煤炭用于直接燃烧。此外我国煤炭转化为电和热的比例也较低,与工业化国家以油、气燃料为主的能源消耗结构特征完全不同。

据统计1995年全国一次能源生产量和消费量分别为1.239Gt 和1.29Gt,其中煤炭产量为1.36Gt,居世界之首;原油产量 149Mt,居世界第五位;天然气产量为1.7×10¹⁰m³,发电量 1.007×10¹² kWh,成为世界第二大电力生产国。但是以人均值来看,我国水资源约为世界的1/4,煤储量与世界的接近(中国人均148t/人),石油储量为世界的1/8,天然气只有1/25。因此,我国的经济发展将会受到有限资源的限制,所以开源节流将是一项长期的工作。



- 7.1) 能源的需求与来源
- 7.1.2) 能源的来源

煤、天然气和石油等烃类是十分重要的能源,自20世纪60年

代以来,天然气和石油在世界能源生产和消耗中所占比重均比

煤炭大得多。

- 7.1) 能源的需求与来源
- 7.1.2) 能源的来源

1) 石油

石油是远古海洋或湖泊生物在地下经过漫长的地球化学演化而形成的复杂混合物。

目前全世界每年约消耗石油3Gt,其中85%以上作为燃料。 全世界石油资源的地理分布情况为:中东56.7%、西半球 11.7%、非洲9.2%、亚太地区3.1%。

1998年世界原油加工能力为4.02Gt中国原油产量达162.51Mt原油加工能力为270.29Mt。

- 7.1) 能源的需求与来源
- 7.1.2) 能源的来源

2) 天然气

天然气广义上是指埋藏于地层中自然形成的气体总称。 1983年探明世界天然气储量约90×10¹²m³,主要分布(%)为:前苏联35、中东29、北非8、美国7、西欧6。1983年世界产气量为1.56×10¹²m³。我国1980年探明的天然气储量约7.286×10¹¹m³,约占世界储量的1%,天然气田主要分布在四川、大庆、河南、华北地区、辽河、胜利油田及沿海一带大陆架。

- 7.1) 能源的需求与来源
- 7.1.2) 能源的来源

3) 煤

煤是古代植物长期埋藏在地下,处于空气不足条件下,经历 复杂的生物化学和物理化学变化,逐步形成的固体可燃物。

世界煤炭资源丰富,1996年可采储量为984.21Gt,中国煤的储量租产量均居世界前列,1996年可采储量114.5Gt,居世界第三位。

我国煤炭主要分布在华北地区、山西和内蒙古,其储量占我国煤炭总储量的大多数。

- 7.1) 能源的需求与来源
- 7.1.2) 能源的来源

4)核燃料

核能是今后合理解决能源问题的唯一途径,它在经济上的优越性已被证实。核燃料在一些重要领域,特别在发电方面是能够代替矿物燃料的。铀和钍的储量很大,而且在世界上分布很广,在低等和中等范围内铀储量大约有4Mt,其中已证实的有2.2Mt。钍的储量约为2.2Mt。

- 7.1) 能源的需求与来源
- 7.1.2) 能源的来源

普通的轻水反应堆基本上只使用U-235(在天然铀中含量达0.7%),每千克铀相当于58.6MJ,假如采用增殖反应堆来充分利用这些铀资源,其能量可增加125倍。而每千克钍的能量与铀相当。所谓高度增殖反应堆,就是从不裂变的同位素U-238中获得可裂变的钍239(Pu-239)及从钍-232(Th-232)中获得可裂变的U-233。



- 7.1) 能源的需求与来源
- 7.1.2) 能源的来源

因为核燃料的能值高,应用现有反应堆技术,至少可满足今后**50**年、甚至更长时期内能源增长的需要。因此利用储存核燃料可大大改善能源的供给状况。但要利用核能,必须建设安全可靠的核电站,而且要使整个燃料循环系统完全封闭,这要从天然铀的供应开始,到浓缩装置厂址的选定,放射性裂变物废渣处理,以及未用过的和新增殖核燃料的循环。



- 7.1) 能源的需求与来源
- 7.1.2) 能源的来源

1988年全世界正在运行的核电站已有429个,分布在26个国家和地区,总装机容量约310GW,其发电量占世界总发电量的17%。正在新建的有105座核电站,总装机容量为84.87GW。中国建造了秦山和大亚湾核电站,其中秦山一期工程为300MW机组,二期为600MW。经10年运转,中国已能自主建造300MW的核电站。



- 7.1) 能源的需求与来源
- 7.1.3) 新能源

根据世界能源年消耗量,预计至21世纪上半叶,化工燃料仍将占能源的主要地位。

由于化工燃料资源的限制,开发新能源,以使化工燃料尽可能长久地为化学加工利用,已引起人们的极大关注。新能源主要包括太阳能、风能、地热能、潮汐能、波浪能、海洋能和生物能(如沼气)等。

- 7.1) 能源的需求与来源
- 7.1.3) 新能源

1、燃料电池

燃料电池是一种将储存在燃料和氧化剂中的化学能直接转化为电能的发电装置。燃料电池有碱性燃料电池(AFC),磷酸型燃料电池(PAFC),熔融碳酸盐型燃料电池(MCFC)等。其中10KW级的高性能碱性燃料电池是美国航天飞机的主要电源,已应用近20年。磷酸型燃料电池是以天然气、石油或甲醇为燃料,空气为氧化剂,已建立11MW的电站,技术趋于成熟,但尚未达到商业化程度。熔融碳酸盐型燃料电池,与煤造气技术联合,已建立了2MW中心电站以改变燃料结构,21世纪初将建立MW级商业试运行电站。

燃料电池由于能量转换效率高,可以根据需要组装成不同功率的清洁型发电装置,因此有发展前途。



- 7.1) 能源的需求与来源
- 7.1.3) 新能源

2、新型汽车燃料

化工工业的发展,应用新技术开发新型材料,对保护环境和保障国家能源安全开辟了一条新的途径,可作为新型汽车燃料的有燃料酒精、烯料甲醇、生物柴油、煤液化产品油。

- 7.1) 能源的需求与来源
- 7.1.3) 新能源

1)燃料酒精及燃料甲醇

目前,中国每年消耗的汽油为40Mt,开发燃料酒精及燃料甲醇等石油替代品,以节省石油资源,在我国石油生产量尚不能满足消费需求的情况下,是十分重要的。

燃料酒精主要采用粮食发酵技术,目前已接近市场需要的一半生产能力,约2Mt/a, 但生产成本较高。为降低成本,美国一家公司已在开发以廉价的农业和林业废弃物为原料的酒精制造新工艺,目前正在试验中。

目前燃料甲醇生产主要选择现有的年产60~200kt/a的中型氮肥厂,改建成氨厂联产甲醇。若2005年全国汽车全部使用燃料甲醇,甲醇年总需求量将超过6Mt/a。化肥厂的改造,可使甲醇的成本较低,有一定的竞争力,因此具有替代汽油的条件。

- 7.1 能源的需求与来源
- 7.1.3) 新能源

2) 生物柴油

从植物油(包括动物油脂)生产的柴油称为生物柴油,它是一种植物油中长链脂肪酸的单烷基脂。生物柴油基本上不含硫和芳烃,其十六烷值也高,其他性能也符合柴油要求,只是倾点较高,影响低温启动。生物柴油具有下列优点:

- ① 少排放CO₂,从而减少对地球的温室效应;
- ② 本身无毒、无害,能自行分解回归自然界;
- ③ 不排放SO_x,是一种清洁燃料。

- 7.1) 能源的需求与来源
- 7.1.4) 能源与环境

我国是世界上唯一以煤为主要能源的国家,年耗煤中有80%以上是通过燃烧方法利用的,煤燃烧产生的SO₂废气,成为大气污染最主要根源。燃煤烟气产生的大气污染主要表现在:

- ①温室效应,污染物质主要是CO₂;
- ②酸雨,污染物质主要是SO₂,NO_x也有部分作用;
- ③大气臭氧层破坏,污染物质主要是 NO2;
- ④颗料悬浮物气溶胶,污染物质主要是燃煤产生的灰尘,通常小于5um。

- 7.1) 能源的需求与来源
- 7.1.4) 能源与环境

根据环保部门测定,1995年我国煤炭消耗量1.28Gt,SO₂排放量达23.7Mt,超过美国目前的21Mt,成为世界SO₂排放的第一大国。此外,我国排放的CO₂折合碳为821Mt,占世界的13.2%,仅次于美国。为此,1997年国务院批准了国家环保总局制定的《酸雨控制区和二氧化硫污染控制区划分方案》,决定分阶段实施我国酸雨和二氧化硫的控制目标。

我国城市大气污染主要是局部地区如火电厂的烟气排放造成的。2000年我国火电装机容量将达220GW,其中SO₂排放量接近全国一半,预计到2010年火电装机容量可达500GW,其中SO₂产生量约占全国的2/3,所以SO₂排放的总量控制,重点应放在火电厂。

- 7.1) 能源的需求与来源
 - 7.1.4) 能源与环境

烟气脱硫(FGD)是世界上惟一大规模商业化应用的脱硫方法,是控制酸雨和SO₂污染的最为有效的和主要技术手段。近年来,我国从国外引进的火电厂(200~300MW)烟气脱硫装置的脱硫方法主要有:

- ①石灰石一石膏法;
- ②炉内喷钙加尾部增湿烟气脱硫;
- ③海水烟气脱硫。

烟气脱硫的方法很多,目前世界上技术最成熟,实用业绩最多,运行状况最为稳定的脱硫工艺是石灰 / 石灰石-石膏法,脱硫效率在90%以上。其次是炉内喷钙增湿活化法(LIFAC),此法比较适合中、低硫煤,其投资及运行费用具有明显优势,较具有竞争力,因此国内专家认为其综合经济性较好,适合我国国情。

7.2 煤化工

煤是重要的能源之一,由于储藏量多,可供几百年开采之需, 因此合理利用煤资源有着广阔的前景。

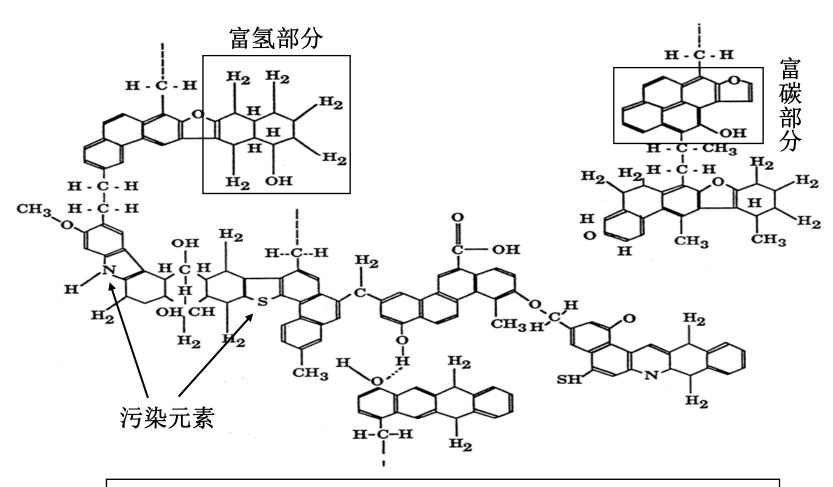
煤是古代植物堆积在地层中经炭化而成的。根据其炭化过程大致可分为泥煤、褐煤、烟煤和元烟煤四类。泥煤是植物炭化的第一步产物,色褐黑而质致密,水分约为 80%,燃烧热值较小。褐煤是炭化的第二步产物,色褐黄,呈木质结构 又似泥土状,易燃,燃烧热小,约含30%~40%水分。烟煤的炭化程度较褐煤为高,呈深褐色,质致密,燃烧时有浓烟。无烟煤的炭化程度最高,含挥发性组分最少而固定碳最多,不易燃,发热值最高。

7.2 煤化工

根据煤形成的炭化过程,泥煤含碳60~70%,褐煤含碳70~80%, 烟煤含碳 80~90%, 无烟煤含碳90~93%。煤的结构极其复杂,目前还不能完全弄清。煤是由含稠合芳香环和氢化芳香环的大分子构成的,其近似组成为(C₁₃₅H₉₇O₉NS)_n,因此煤是由碳、氢、氧、氮、硫构成的有机物质和硅、铁、铝、钙等构成的无机物质所组成。

由此可知,用煤作一般有机化学工业的原料,从化学上看是很不理想的。煤与大多数工业上重要的有机化工产品相比,含氢太少,而且具有稠环结构。所以,要把煤转化为有用的化学品,需要进行深度加工。

煤组成的复杂性及反应性的差异



- 易挥发富氢组份、难挥发富碳组份
- · 与易挥发、难挥发组份相结合的S、N

7.2 煤化工

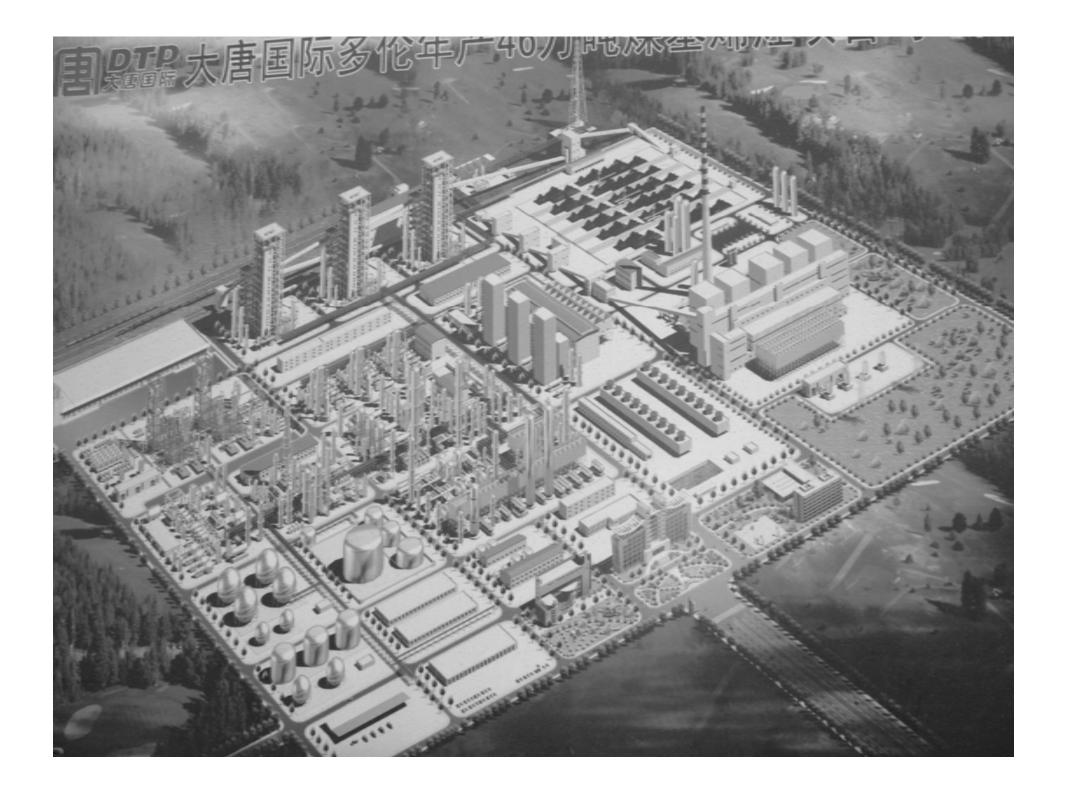
以煤作为有机化工的原料,其加工方法主要有:

- 1) 煤的焦化得到煤焦油和焦炭;
- 2) 煤的气化得到合成气,作为化学合成的原料;
- 3) 煤的液化得到合成燃料;
- 4) 煤与氧化钙制取电石,进一步生产乙炔系产品。

在20世纪50年代,这些技术曾作为有机化工的主要组成。而 60年代后,由于石油化工的发展,使煤在化工原料中居于次要 地位。但由于石油及天然气储量有限,煤作为能源及有机化工 原料仍在不断开发,并将取代石油作为化学工业中碳源的主要 来源。

7.2 煤化工

以大唐国际发电股份有限公司为例,看煤化工项目及意义。 大唐国际为了改变产业单一的局面,开始了对煤炭资源的开 发利用工作。该项目拟以内蒙锡林浩特市胜利煤田褐煤为原料, 采用壳牌粉煤气化、部分变换、鲁奇低温甲醇洗、鲁奇低压甲 醇合成、鲁奇MTP丙烯生产工艺、DOW聚丙烯生产工艺等系列 生产技术,最终生产46万吨聚丙烯及其副产品,使公司的主业 得以从单纯的发电向化工行业拓展。





该项目原料 及产品方案

乙烯:

9千吨/年

聚丙烯:

46万吨/年

LPG:

4.2万吨/年

粗汽油:

18.5万吨/年

原煤:

130万吨/年

甲醇:

168万吨/年

硫磺:

3.8万吨/年

发电:

280MW

7.2 煤化工

煤化工项目的意义:

- 1) 以煤炭资源取替代部分石油资源,是我国经济建设可持续发展的必由之路;
- 2)中间产品甲醇既是基本有机化工原料,又可用做汽车或 民用的代用燃料;
- 3)项目建设是贯彻党中央西部大开发战略,发展地方经济的需要;
- 4)发展煤化工制取烯烃,是煤炭行业优化产业结构,提高 附加值,谋求可持续发展的客观选择;
- 5)项目采用的系列工艺技术,清洁地利用了煤炭资源,不 仅为国民经济作出重大贡献,还有效地保护了当地环境。



新型煤化工技术的意义:

- 1) 中国能源发展的必然途径;
- 2) 中国社会经济发展的需求;
- 3) 中国煤炭企业在市场经济中的选择;
- 4) 中国现代工业的新领域。



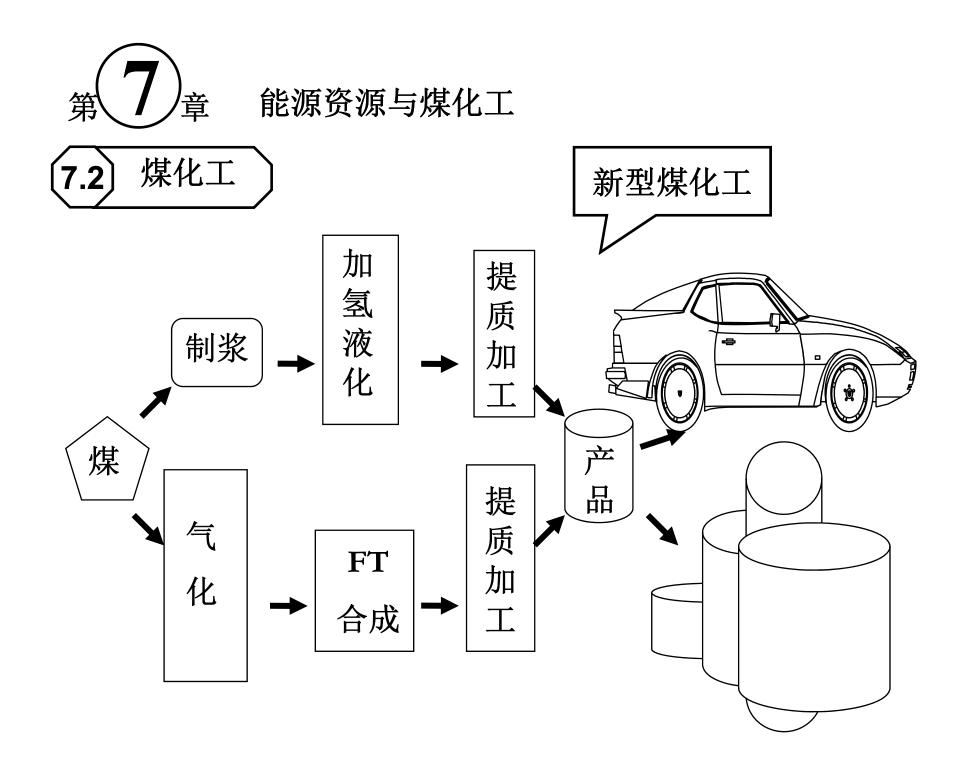
传统煤化工与新型煤化工的比较:

传统煤化工:

以产品型为主 焦化、合成氨

新型煤化工:

能源及产品型结合





新型煤化工特点:

- ★ 产品一以洁净能源和可替代石油化工产品为主
- ★ 技术系统一采用高新技术并优化集成
- ★ 产业规模一建设大型联产企业和产业基地
- ★ 煤炭资源的有效、合理利用
- ★ 经济最优化
- ★ 清洁生产与环境友好



- 7.2) 煤化工
 - 7.2.1) 洁净煤技术

煤炭大量用于直接燃烧,除了已述的环境问题外,还有能量效率的问题。从煤的开采、加工、转换、输送、分配到终端利用的能源系统总效率十分低。其中开采效率为32%,中间环节效率为70%,终端利用效率为41%。例如1998年国发电煤耗为404g/kwh,要比世界先进水平高出60~70g/kWh,电厂平均煤炭利用效率为30%左右,与发达国家的45%相距甚远。因此需要依靠科技来提高煤炭的利用效率,并采用洁净煤技术。

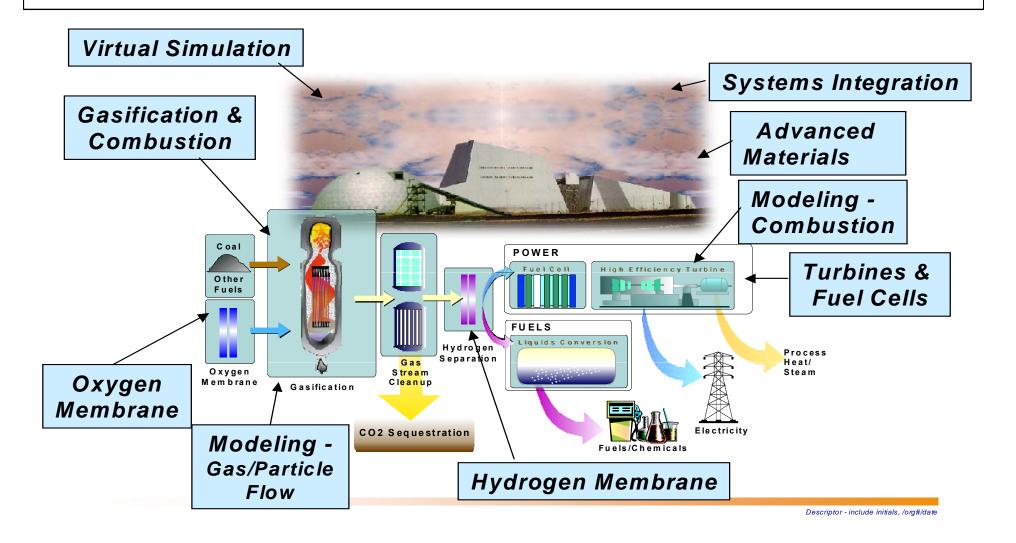


- 7.2) 煤化工
 - 7.2.1) 洁净煤技术

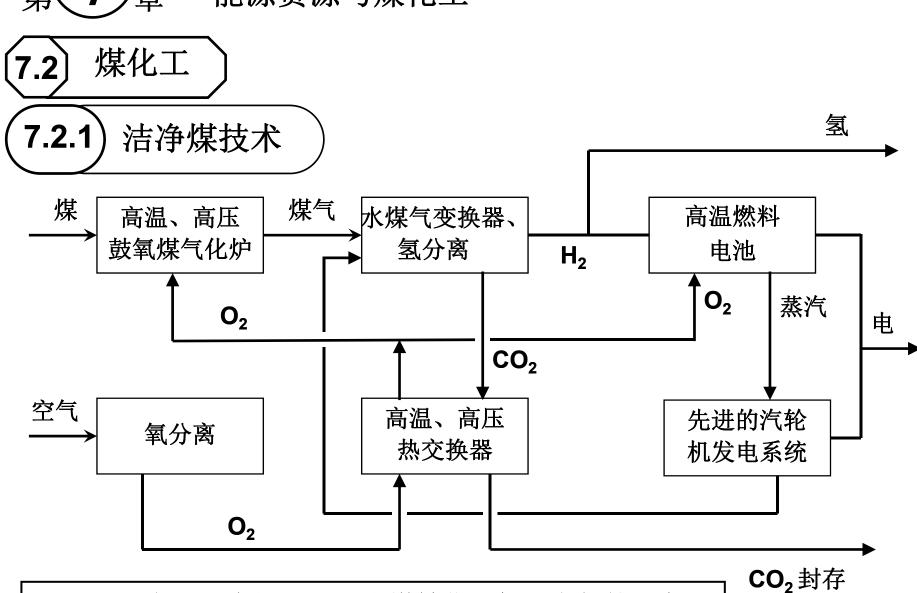
洁净煤技术是指在煤炭开采到利用的全过程中,旨在减少污染排放与提高利用效率的加工、燃烧、转化和污染控制等新技术。

最新开发的技术,如维新-21(Vision21)技术见下图,煤 的利用率可以提高至55%,因而大大降低了温室气体的排放量。

国际发展趋势一美国"21世纪展望"多联产过程



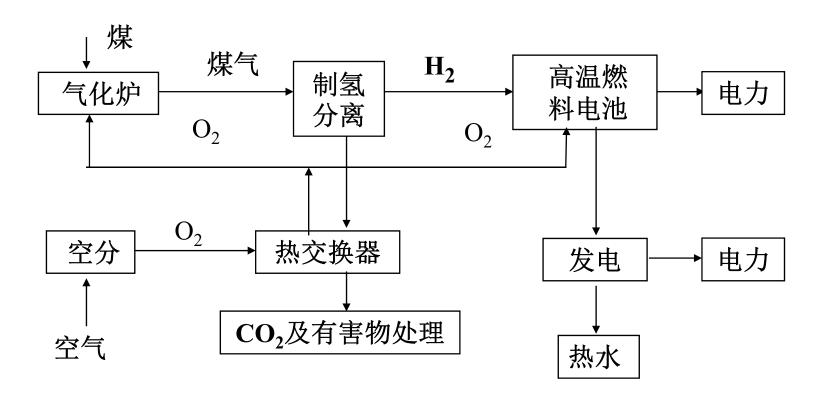
系统特征: 从气化出发,发电、合成燃料和化学品



Vision21电厂(维新-21)由煤转化成氢和电能的示意图

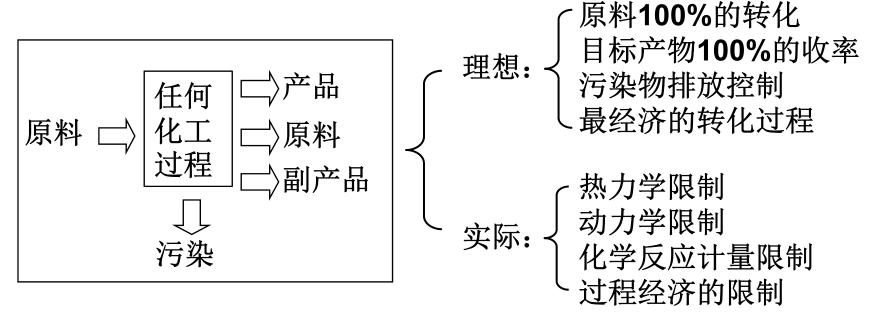
7.2.1) 洁净煤技术

多联产技术系统:



Vision21能源系统

多联产优越性的原理: 在更大的尺度上解决问题



• 现有状况: 单一过程,原料在单一过程中"吃干榨尽" 各方面的限制,难以实现理想目标

• 多联产: 多过程耦合、多产物制备,总体实现"吃干榨尽" 在大尺度层面解决效率、环境、效益问题 可操作性?



- 7.2 煤化工
- 7.2.1) 洁净煤技术

洁净煤技术主要包括:

- 1) 煤炭洗选;
- 2) 煤炭加工——型煤及水煤浆技术;
- 3) 转化——煤炭气化、液化;
- 4) 先进的发电技术;
- 5)烟气净化——除尘、脱硫、脱氮。



- 7.2) 煤化工
- 7.2.1) 洁净煤技术

1) 选煤

选煤是通过各种方法把原煤中的矿物质去除掉,并加工成质量均匀、用途不同的各品种煤的煤炭加工技术。选煤的方法主要有重力选煤,煤的浮选,化学选煤及微生物选煤等。选后的精煤主要供炼焦、动力、化工以及有炭制品材料等使用。



- 7.2 煤化工
- 7.2.1) 洁净煤技术

2) 型煤技术

型煤技术是一种适合国情、经济实用的洁净煤技术,该技术是用一种或数种煤与一定比例的粘结剂、固硫剂等经加工成有一定形状和有一定理化性质的块状燃料或原料。型煤分为民用型煤和工业型煤。我国民用型煤(蜂窝煤)技术已达国际水平,但工业型煤尚处于试验阶段,技术还比较落后。

- 7.2) 煤化工
- 7.2.1) 洁净煤技术
 - 3) 水煤浆技术

水煤浆是一种新型的煤基液体燃料,是用一定细度的煤粉与水混合而成的,具有一定稳定性和流动性,可长距离泵送的浆状煤炭产品。

我国目前水煤浆主要为:①高浓度水煤浆,如代油水煤浆,平均灰分在10%以下,同时要求煤种有较高的挥发分和浓度;②气化工程原料用水煤浆,如山东鲁南化肥厂德士古炉制气原料用的水煤浆,要求有较高的浓度和灰融点。

- 7.2) 煤化工
- 7.2.1) 洁净煤技术

3) 水煤浆技术

水煤浆是一种新型燃料,是由制备到储运、分配、燃烧应用、环境处理等一系列跨行业、多学科组成的系统工程。其技术内容主要有制备技术、装卸储运技术,燃烧应用技术与环境保护技术四部分构成。

水煤浆作为一种新型的液态煤炭燃料,具有代油、环保、节能、运输等多方面综合经济效益和社会效益。我国现已基本建成电站、工业锅炉、冶金窑炉的示范工程系统,正处于商业性示范阶段。



- 7.2 煤化工
- 7.2.1) 洁净煤技术

4) 洁净燃烧技术

洁净燃烧技术主要有循环流化床燃烧(CFBC),煤气、蒸汽联产(CFBG-C),部分气化联合循环发电,整体煤气化联合循环(IGCC)。

- 7.2) 煤化工
 - 7.2.1) 洁净煤技术

4) 洁净燃烧技术

以循环流化床燃烧为例,循环床锅炉可以达到高的燃烧效率,在中小容量时,燃烧效率可达95%左右。与层燃炉相比,效率提高15~20%, 节煤20%左右。大型炉的燃烧效率可达98~99%, 与粉煤炉相比,在燃烧质量较好的烟煤时,效率相当,在燃用低挥发性燃料时,效率提高3~5%。因此,今后在10~35t/h蒸汽范围内,循环床锅炉将取代层燃炉,在50~220t/h范围内,将基本取代煤粉炉,并将继续开发研究220~670t/h的大型循环床锅炉。



- 7.2) 煤化工
- 7.2.1) 洁净煤技术

4) 洁净燃烧技术

大型燃煤设备指电站锅炉,我国大型火力发电厂几乎全部使用低于临界参数的蒸汽循环机组,平均发电效率仅为32%左右。因此新燃烧技术的开发研究,减少煤的使用量及环境污染,具有重要意义。

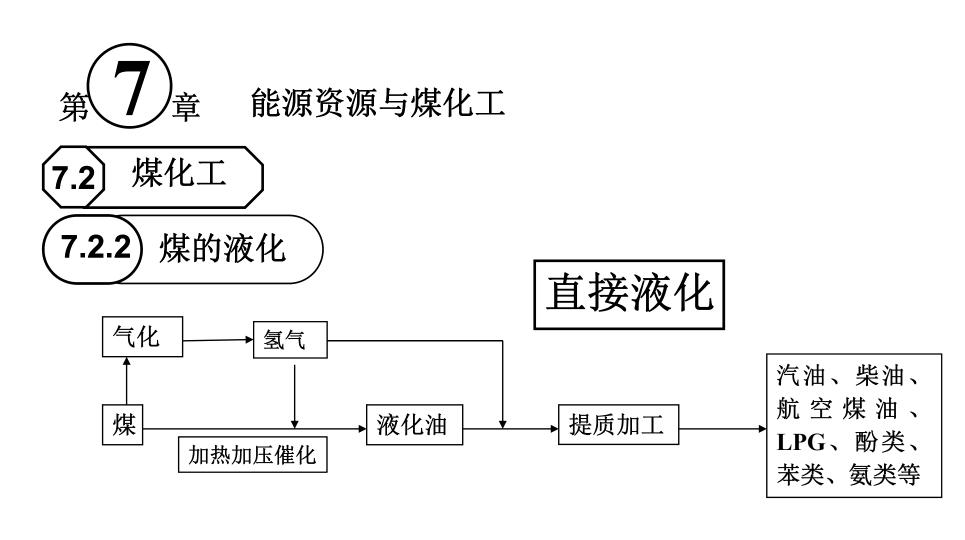


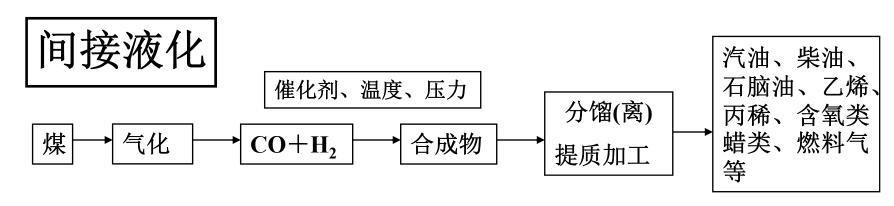
- 7.2 煤化工
 - 7.2.2) 煤的液化

煤的液化是将煤经化学加工转化为液体燃料(包括经类及醇类燃料)的过程,是洁净煤技术之一。

煤的液化可分为两类:

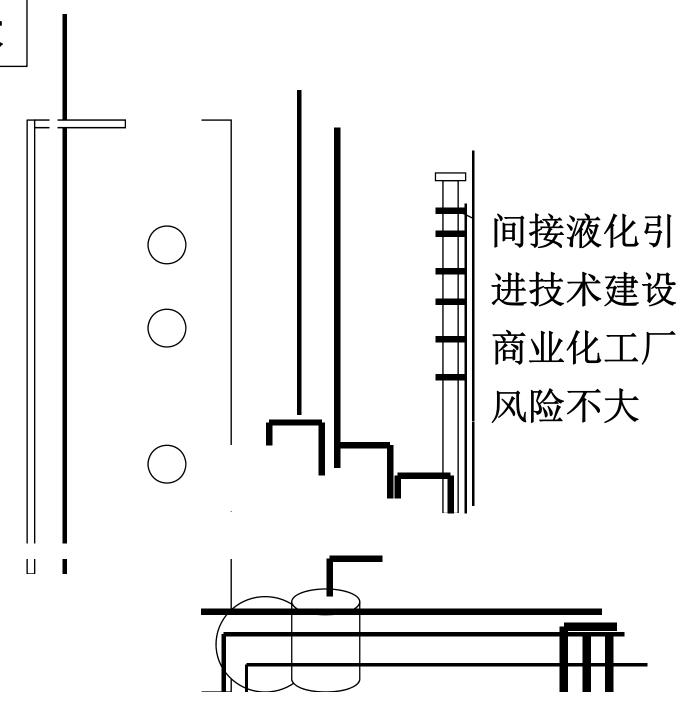
- 1) 直接液化,煤经高压加氢直接转化为液体产品;
- **2**)间接液化,煤先气化制得合成气,再催化合成得到液体产品。





煤液化技术

直接液化新 工艺的关键 是大规模工 程化开发



- 7.2 煤化工
- 7.2.2) 煤的液化
 - 1、直接液化

煤的直接液化又称加氢液化。通常在深度加氢情况下,煤才会转化为液体产品。煤的加氢过程复杂,还不能完整地描述出来。主要反应是:

- 1) 煤受热裂解的热裂解反应;
- 2) 煤的加氢裂解反应,如多环芳香结构饱和加氢、环破裂及脱烧基,使分子量降低;
 - 3) 煤中氧、硫、氮原子的脱除反应。

- 7.2 煤化工
- 7.2.2) 煤的液化

1、直接液化

由于煤加氢一般还采用溶剂,这些溶剂还进行供氢反应,即供氢溶剂给出氢及从气相中吸收氢,以达到传递氢的作用。

所以液化装置运转时,溶剂是循环使用的。直接液化的优点 是热效率高,液体产品收率高,缺点是煤浆加氢工艺过程各步 骤的总体操作条件相对苛刻。

己开发的直接液化的方法有:

- 1) 柏吉斯法
- 2)埃克森供氢溶剂法(EDS法)
- 3)溶剂精炼煤法(SRC法)
- 4) 氢煤法

- 7.2 煤化工
- 7.2.2) 煤的液化
 - 1、直接液化
 - 1) 柏吉斯法

柏吉斯法是最早的一种液化技术,采用高压方法使煤加氢裂解为液体燃料。这一方法是将煤与溶剂(重质油)制成浆液,预热后注入反应器内进行高压加氢,所得的反应混合物经分离,得到轻油和中间镏分油。



- 7.2 煤化工
- 7.2.2) 煤的液化
 - 1、直接液化
 - 2) 埃克森供氢溶剂法(EDS法)

1976年开发的EDS法,是借助供氢溶剂的作用,在温度 450℃和压力15MPa下将煤加氢液化成液体燃料。供氢溶剂是 将循环溶剂进行加氢得到的。过程主要包括原料混合、加氢液 化和产物分离。



- 7.2 煤化工
- 7.2.2) 煤的液化
 - 1、直接液化
 - 3) 溶剂精炼煤法(SRC法)

SRC法是将煤用溶剂制成浆液送入反应器,在440~460℃和氢压12~14MPa下,裂解或解聚成较小的分子。SRC-I氢耗量较低,产品是固态的。SRC-II的氢耗量较高,产品是液态的燃料重油。



- 7.2 煤化工
- 7.2.2) 煤的液化
 - 1、直接液化
 - 4) 氢煤法

氢煤法是在450℃和高温性载体催化剂的作用下,使煤在氢压(21MPa)下裂解成小分子的短类液体燃料。其特点是采用加压催化流化床反应器。

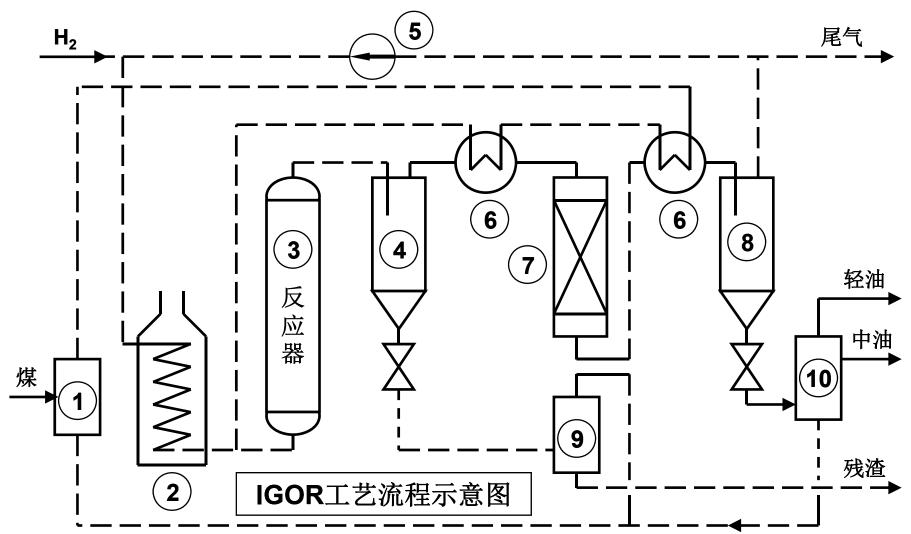


- 7.2) 煤化工
- 7.2.2) 煤的液化

下图为德国的IGOR工艺,1981年建有200t/d的新工艺中试装置。该工艺特点是将一段加氢液化与二段溶剂加氢结合在一起,在高温分离器与低温分离器之间增加了一个固定床加氢反应器,在反应器内装填高活性载体催化剂。两反应器操作温度分别为475℃和400℃,压力为30MPa,液化油收率为60%。据称,IGOR工艺是目前世界上最先进的工艺。

以上这些直接液化技术,只是处于半工业装置的试验阶段,有待于进一步研究。





- 7.2 煤化工
- 7.2.2) 煤的液化
 - 2、间接液化(费托法)

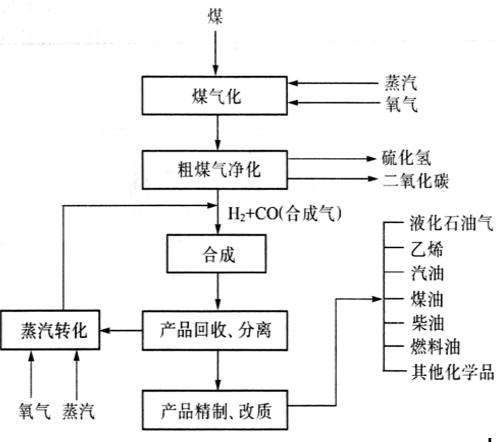
1923年由德国开发的费托法,以煤为原料,先气化制成合成气,然后在温度200~350℃、压力1~3MPa下,通过铁和钴催化剂作用,将合成气转化为烃类及醇类燃料。

费托法的主要反应是从CO和H₂生成烷烃、烯烃和醇类的反应,其化学反应方程式如下:

$$(2n+1)H_2 + nCO \longrightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$$

 $2nH_2 + nCO \longrightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$
 $2nH_2 + nCO \longrightarrow C_nH_{2n+1}(OH) + (n-1)H_2O$

- 7.2)煤化工
- 7.2.2) 煤的液化
- 2、间接液化(费托法) 费托合成反应是强放热反 应;温度高有利于生成低分 子烃,温度低有利于生成分 子量大的烃及含氧化合物,



其中烷烃最易生成; 温度高和一氧化碳过量时易发生积炭。

煤间接液化工艺流程如上图 所示,主要包括煤气化、气体净化、合成及产品分离及改质等。其中煤气化部分投资占总投资70~80%。高选择性催化剂及其相应的反应器的应用,对提高产品收率,改善经济效果起着重要作用。

7.2.2) 煤的液化

煤炭间接液化的优点是煤种适应性较宽,操作条件相对温和, 煤灰等三废问题主要在气化过程中解决。其缺点是因涉及到煤 气化制合成气过程,总效率较低,选择性较差。

目前,由于大量廉价石油和天然气的开采,世界范围内除南非外,由煤制取液体燃料的生产基本中断,我国锦州所建的费托合成厂也于 20 世纪 60 年代改为石油化工厂。南非自 20 世纪 50 年代后已先后建立了沙索尔— I 、II 、III费托合成油工厂。费托法合成技术的研究工作主要在于催化剂的改进。

煤的液化方法还在进一步研究和开发中,由于这些方法与廉价的石油路线相比,在经济上缺少竞争力,所以目前工业上应用较少。但是随着石油和天然气资源的减少,充分利用煤资源,仍是具有远期前景。

- 7.2) 煤化工
 - 7.2.3) 煤的干馏

烟煤在隔绝空气的条件下加热,使之热分解而生气煤气、焦油和焦炭的过程称为煤的干馏。按加热终温的不同,可分为三种。

- 1)高温干馏,又称焦化,温度为900~1100℃。焦化是应用最早且至今仍然是最重要的方法,其主要目的是制取冶金用焦炭,同时副产焦炉煤气和高温焦油。
 - 2) 中温干馏,温度为700~900℃。
- 3)低温干馏,温度为500~600 ℃。低温干馏的焦油产率较高,而煤气产率较低。一般半焦为50~70%,低温煤焦油8~25%,煤气80~100m³/t(原料煤)。目前此法处于停滞状态,而各种新型低温干馏方法尚处于试验阶段。

7.2.3) 煤的干馏

1、煤的干馏过程(热解过程)

煤在干馏时,主要经历的过程如下。当煤料温度高于100℃ 时,煤中的水分蒸发,温度升高到200 $^{\circ}$ 以上时,煤开始分解, 释放出结合水及甲烷、CO 等气体:温度高达 350℃以上时, 粘结性煤开始软化,并进一步形成粘稠的胶质体(泥煤、褐煤 等不发生此现象);温度至400~500℃时大部分煤气和焦油析 出,称一次热分解产物;在450~500℃,热分解继续进行,残 留物逐渐变稠并固化形成半焦; 高于550℃, 半焦继续分解, 析出余下的挥发物(主要成分是氢气),半焦失重同时进行收 缩,形成裂纹;温度高于800℃,半焦体积缩小变硬形成多孔。 焦炭。当干馏在室式干馏炉内进行时,一次热分解产物与赤热 焦炭及高温炉壁相接触,发生二次热分解,形成二次热分解产 物。

7.2.3) 煤的干馏

2、煤热解的影响因素

煤热解是一个非常复杂的反应过程,总的讲主要包括裂解和缩聚两大类反应。在热解前期,以裂解反应为主,首先,键及侧链等断裂生成一次热解产物,然后在更高温度下发生二次热解反应,如裂解、芳构化、加氢、缩合等反应。后期则以缩聚反应为主,最后形成焦炭。

煤热解的影响因素主要是煤的质量及加热时的升温速度。炼 焦用煤应具有一定的粘结性,即粉状煤料加热时能软化、熔融, 经过胶质状态,使煤粒彼此结合,固化成坚实的块状焦。通常 采用配煤炼焦。在焦炉中的升温速度通常为3K/min。

7.2.3) 煤的干馏

3、高温干馏产物

煤经干馏过程后生成煤气、焦油、氨、粗苯和焦炭等产物, 其化学品的回收流程见下图。一般包括煤气与焦油的分离,氨 吸收和粗苯回收。由焦炉导出的粗煤气经喷水激冷后,在初冷 器中冷凝出煤焦油和氨水,经分离槽分离,氨水入蒸氨塔。蒸 出的氨和气体中未溶于水的氨一并在饱和器中与硫酸进行中和 反应生成硫酸铵。煤气经酸分离器除酸及终冷塔降温后,入苯 吸收塔用洗油吸收气体中的粗苯,洗油中的粗苯在脱苯塔蒸出。 脱除粗苯后的气体即焦炉煤气,经脱除硫化物后,作为燃料煤 气或化工原料。一般每吨干配煤可得焦炭0.7~0.8t,焦炉煤气 300~350m³,炼焦化学品约为0.03~0.06t。

- 7.2) 煤化工
- 7.2.3) 煤的干馏

1) 煤气

煤气产率随原料煤的挥发分不同而异,其组成主要含有:

H₂为54~59%,CH₄为23~28%,CO为5.5~7%,C_nH_m为

2~3%,低热值量为17.59~18.42MJ/m³(STP)。

2) 焦炭

焦炭是煤经热分解后的固体残余物,高温干馏时的焦炭产率为**70**~80%。

7.2.3) 煤的干馏

3) 煤焦油

煤焦油简称焦油,是由焦炉煤气中冷凝分离出来的一种混合物,这些化合物并不存在于煤中,而是在干馏中生成的。焦油为黑色粘稠液体,相对密度大于1.0,约为1.05~1.25,其生成量根据煤炭种类及焦化条件而定,每吨干煤可得煤焦油25~45kg,粗苯7~14kg,氨2.5~4.5kg。

焦油中所含的化合物估计有一万种,目前已被鉴定的有480余种,而从煤焦油中可以单独分离出来的有200余种。其余大部分是含于沥青中的多环芳烃和杂环芳烃。工业上广泛应用的焦油产品约为30~40种,虽然种类不多,但仍是有机化工的重要原料资源。尤其是吡啶、喹啉、萘、蒽、咔唑等,仍需从煤化工提供。

7.2.3) 煤的干馏

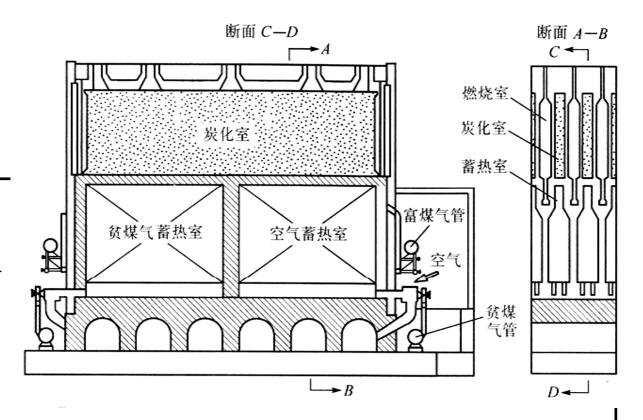
3) 煤焦油

工业上为了分离提取含量较少的化合物,一般将煤焦油集中 加工。首先按沸点范围蒸馏分割为各馏分,然后再进一步加工。 如采用结晶方法分离得萘、蒽等:用酸或碱萃取方法得到含氮 碱性杂环化合物(称焦油碱)、酸性酚类化合物(称焦油酸); 焦油酸、焦油碱再进行蒸馏分离可分别得到酚、甲酚、二甲酚 和吡啶、甲基吡啶、喹啉。这些化合物是染料、医药、香料、 农药、三大合成材料的重要原料。煤焦油蒸馏所得的馏分油也 可不经分离而直接利用,如沥青质可制电极焦、碳素纤维等各 种重要产品,酚油可用于木材防腐,洗油用作煤气中回收粗苯 的吸收剂,轻油则并入粗苯一起处理。

- 7.2) 煤化工
- 7.2.3) 煤的干馏

4) 焦炉

煤炼焦的主要设备 称为焦炉,又称炼焦 炉,如图所示,炉体

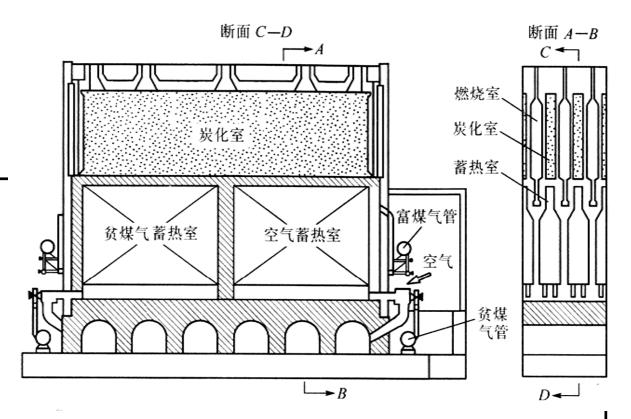


主要由炭化室、燃烧室和蓄热室构成。

一般炭化室宽0.4~0.5m,长10~17m、高 4~7.5m,顶部设有加煤孔和煤气上升管(在机侧或焦侧),两端用炉门封闭。燃烧室在炭化室两侧,由许多立火道构成。蓄热室位于炉体下部,分空气蓄热室和贫煤气蓄热室。

- 7.2) 煤化工
- 7.2.3) 煤的干馏
 - 4) 焦炉

现代化焦炉主要部分用硅砖砌筑,火道温度可达**1400℃**,炭



化室平均温度约1100℃。成焦时间因炭化室宽度和火道温度而不同,一般为13~18h。焦炉炭化室最大有效容积为50m³。蓄热室内装格子砖吸收废气的热量,使废气温度由1200℃左右降至400℃以下,并积累起来,用于预热贫煤气或空气1000℃以上。国内采用58一Ⅲ型及日铁式等型式的焦炉。

- 7.3 合成甲醇
- 7.3.1) 甲醇合成原理

由甲醇合成反应可知,氢和一氧化碳的摩尔比应为2:1。由于氢过量能抑制生成甲烷及脂的副反应,以免选择性降低,同时可提高催化剂的负荷,所以工业生产上保持H₂/CO的摩尔比为2.15~2.25。

 CO_2 可以在合成气中保持一定含量,犹如可以保留一定量的惰性气体一样。在某些情况下,甚至是必需的,例如当由富甲烷天然气生产合成气时,因其组成($CO+3H_2$)不符合化学反应的要求,这时可在原料中加入 CO_2 ,以调节H/C比。

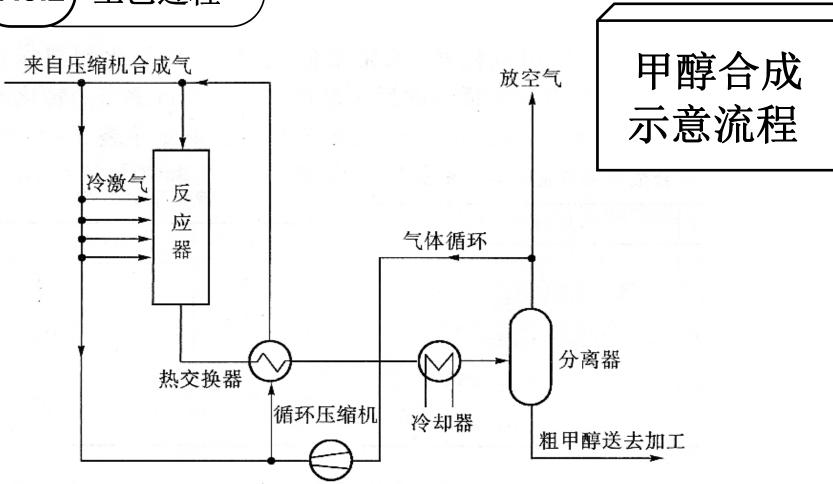
 $CO_2+3H_2 \longrightarrow CH_3OH+H_2O$ $\Delta H= -49.8kJ/mol$

- 7.3 合成甲醇
 - 7.3.1) 甲醇合成原理

 CO_2 与氢的反应热比CO的低,其热容也高,因此 CO_2 的存在可以降低温升。但由于合成气中 CO_2 会抑制CO的转化,所以高压法合成气中 CO_2 的量应控制在2%(体积)左右,低压法合成气中 CO_2 量可为5%(体积)左右。

合成气中CO含量在5~25%(体积)。CO含量过高,温度不易控制,甲醇质量差,同时生成不希望有的五羰基铁,所以对合成气组成应进行调整。合成甲醇过程中,仅有一部分CO转化,故将生成的甲醇冷凝后,剩余气体要进行循环。

- 7.3 合成甲醇
- 7.3.2) 工艺过程





- 7.3 合成甲醇
 - 7.3.2) 工艺过程

合成用的新鲜气预先经过严格净化,高压法要求低些,硫含量允许20~30ug/g,低压法最高硫含量则允许为1ug/g。合成气组成可以在较宽的范围内变动,主要要求有足够高的氢含量和严格的CO与CO2的比例,如(体积%):

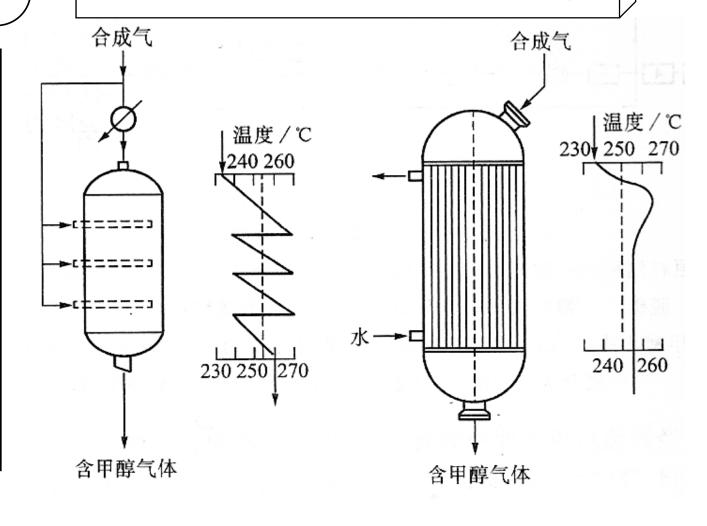
 H_2 65~85; CH_4 0.2~1.5;

CO 8 \sim 35; N₂+Ar 1.5 \sim 3.5;

CO₂ 0.5~5.5; O₂ 微量。

- 7.3 合成甲醇
 - 7.3.2) 工艺过程

低压法甲醇合成塔结构及温度分布



- 7.3 合成甲醇
 - 7.3.2) 工艺过程

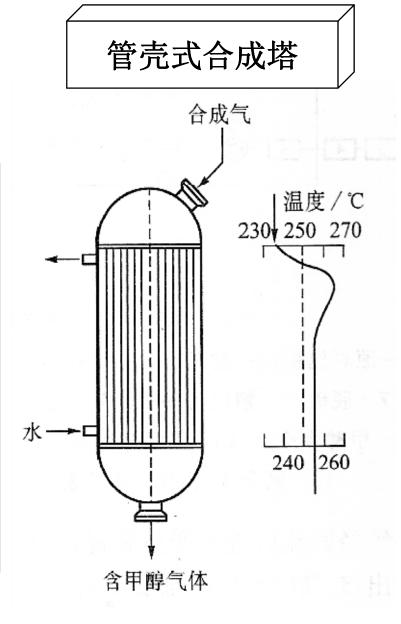
冷激式合成塔分为四段,装设铜系催化剂,段间通入冷气进行激冷。加压后的新鲜合成气与循环气体混合后,由塔顶进入合成塔,依次通过催化剂床层进行反应生成甲醇。出口气体中甲醇浓度约为4%(体积)。在催化剂床层中温度变化较大,最大温差可达50℃。

冷激合成塔 合成气 温度 / ℃ 240 260 230 250

含甲醇气体

- 7.3 合成甲醇
 - 7.3.2) 工艺过程

在列管式固定床合成塔中,管内装填铜系催化剂,管间用沸水移走反应热,产生4MPa蒸汽。床层温度在气体入口处附近达到最高值(约260℃),沿反应管向下温度逐渐降低并达到稳定。合成塔出口气体中甲醇浓度约为6~8%(体积)。



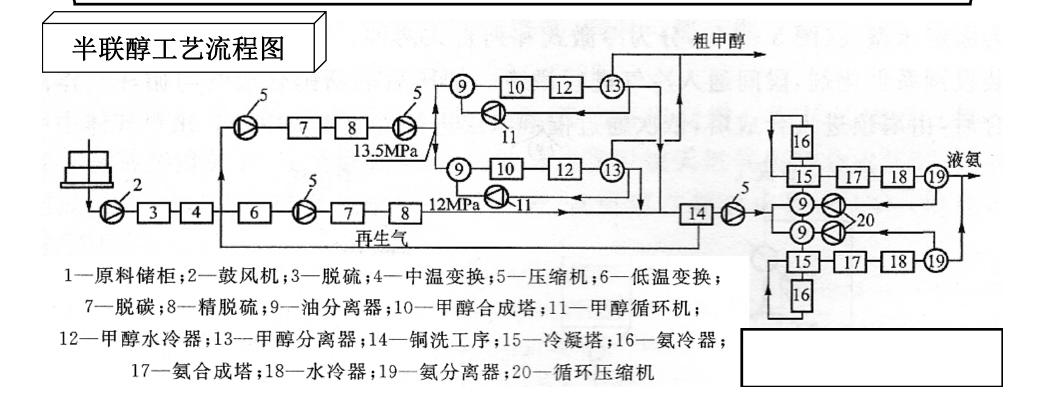
- 7.3 合成甲醇
- 7.3.2) 工艺过程

粗甲醇净化过程包括精馏和化学处理。化学处理主要用碱破坏在精馏过程中难以分离的杂质,并调节pH值。精馏一般采用两塔流程,第一塔为加压操作,分离易挥发物如二甲醚;第二塔接近常压操作主要分馏高沸物(乙醇、高碳醇)和水。为了提高甲醇的收率并降低精馏所耗蒸汽,也可采用三塔流程,即将传统的第二精馏塔分成上下两塔操作,上塔为加压操作(约0.7MPa),回收纯甲醇;下塔为常压操作,分离高沸物和水。



- 7.3 合成甲醇
- 7.3.3) 联醇法生产甲醇

联醇法是利用合成气生产合成氨,同时生产甲醇的方法。



- 7.3 合成甲醇
- 7.3.3) 联醇法生产甲醇

原料气经脱硫后进入变换装置,根据甲醇生产和合成氨生产 不同的要求,控制变换器出口CO含量,一部分经中温变换后直 接去甲醇生产系统。去甲醇系统的操作压力为13.5MPa, 而去原 料气精炼后的合成氨系统,压为控制不超过12MPa,两个单独 系统的压力差,以满足甲醇系统的压力降。在甲醇系统,由于 N。或惰性气体的积累,系统CO分压将下降,甲醇合成反应减 弱,系统压力上升,此时可按单产甲醇的操作方法在分离器后 排放惰性气。进入铜洗工序前,与经过低温变换的合成氨气体 汇合送去精炼,然后去合成氨系统。

- 7.3 合成甲醇
- 7.3.3) 联醇法生产甲醇

与合成氨相比,联醇法的特点为:

- 1)制取含氮量低的原料气,因为用于甲醇合成部分的原料不需要氮气;
- 2) 合成甲醇前,为保护联醇催化剂需精制脱硫,尤其是硫含量应低于1ug/g;
- 3)以原料句中的氮量为基准,根据合成氨及甲醇,调节H2/CO比值。其中半联醇工艺,可充分利用CO变换的生产能力;
- **4**)合成甲醇是串联在合成氨工艺之中的,为此既要满足合成氨工艺条件,又要满足合成甲醇的工艺操作条件。

- 7.3 合成甲醇
- 7.3.4) 三合一项目介绍

三合一项目是指大唐国际引进德国鲁奇公司的三项专利技术: 低温甲醇洗净化工艺、百万吨级甲醇合成工艺和甲醇转丙稀工 艺MTP(Methanol to Propylene)的总称。

壳牌气化: Shell气化炉, 2870t/d, 3台

气体净化: CO变换、低温甲醇洗、克劳斯硫回收

甲醇合成:鲁奇,Mega组合反应器,一套。

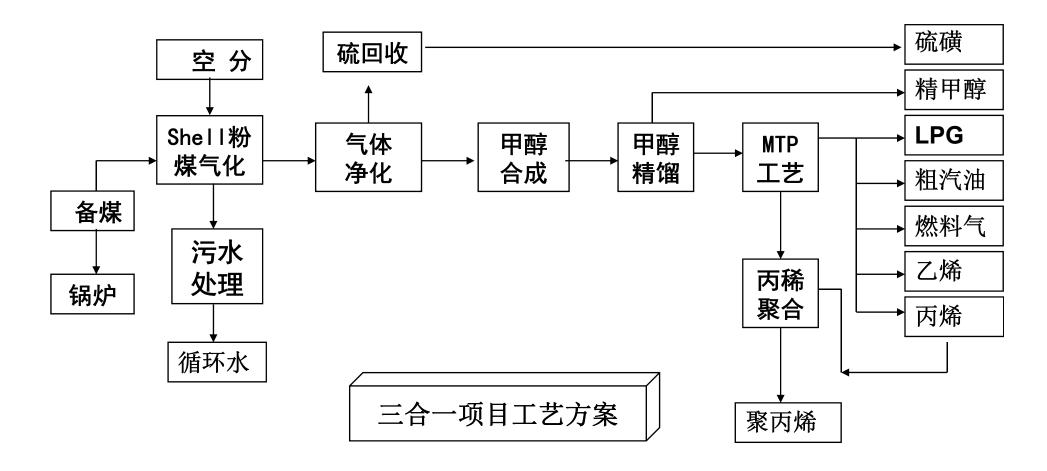
丙烯/聚丙烯:鲁奇MTP工艺、聚丙烯工艺

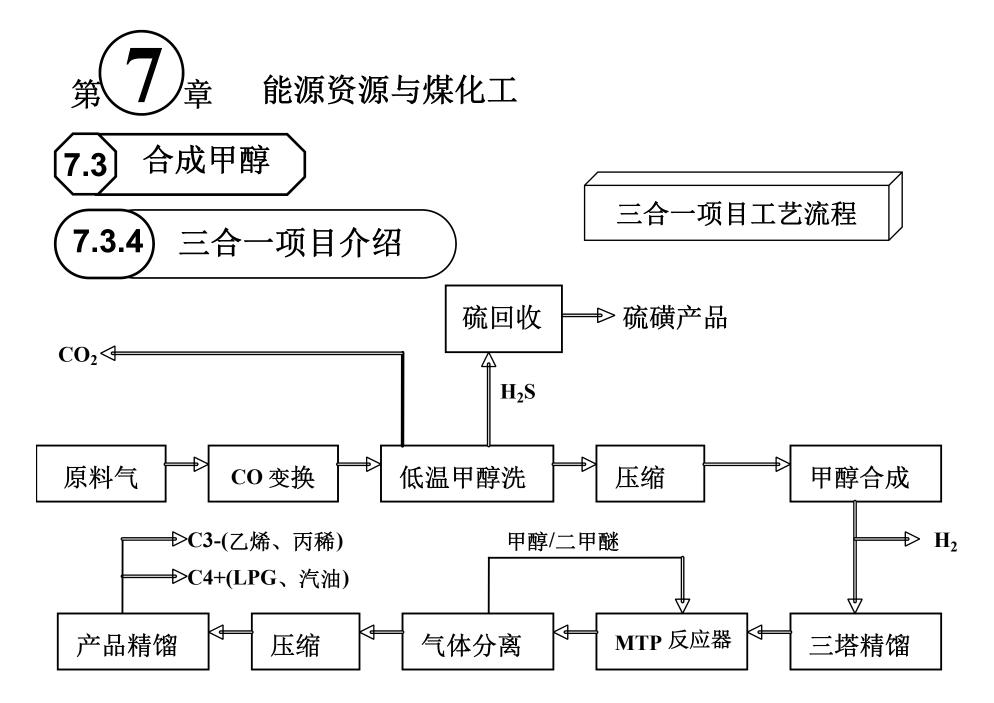
- 7.3 合成甲醇
 - 7.3.4) 三合一项目介绍

Lurgi技术	气体净化	甲醇合成	MTP
专利	Rectisol ® OxyClaus ®+ LTGT ®	Mega Methanol ®	MTP®
产量	合成气 18417 t/d CO₂气 6778 t/d 液态硫 116.5 t/d	精甲醇 5000.3t/d	丙烯 1423.9 t/d 乙烯 69.6 t/d LPG 109.1 t/d 裂解汽油 546.7 t/d



- 7.3 合成甲醇
- 7.3.4) 三合一项目介绍



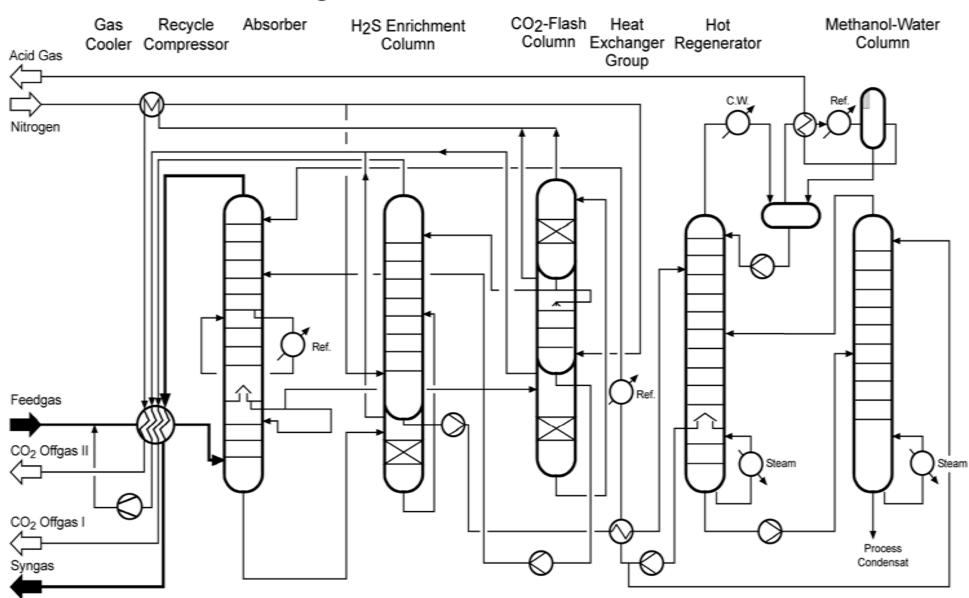


- 7.3 合成甲醇
- 7.3.4) 三合一项目介绍

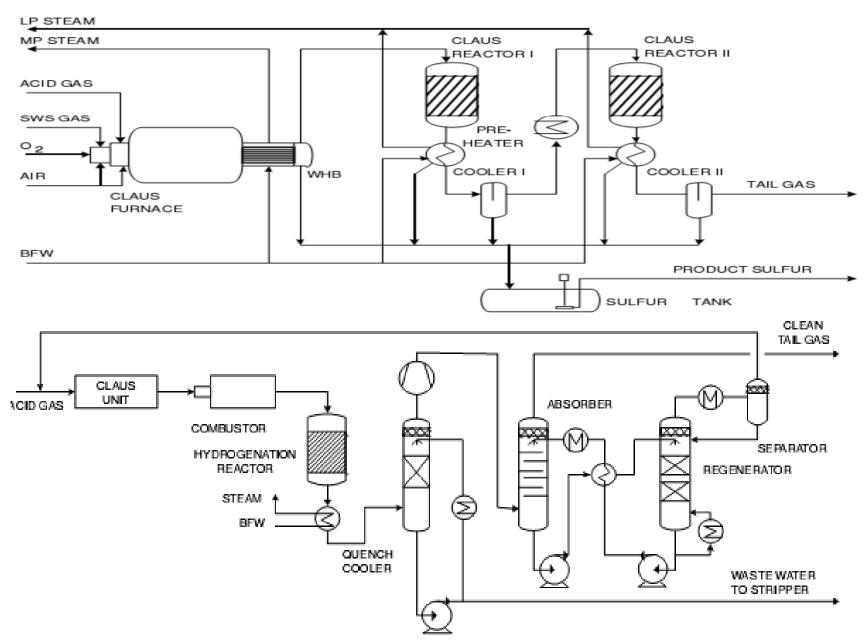
化学反应原理

典型的鲁奇一步法低温甲醇洗工艺流程如图所示:

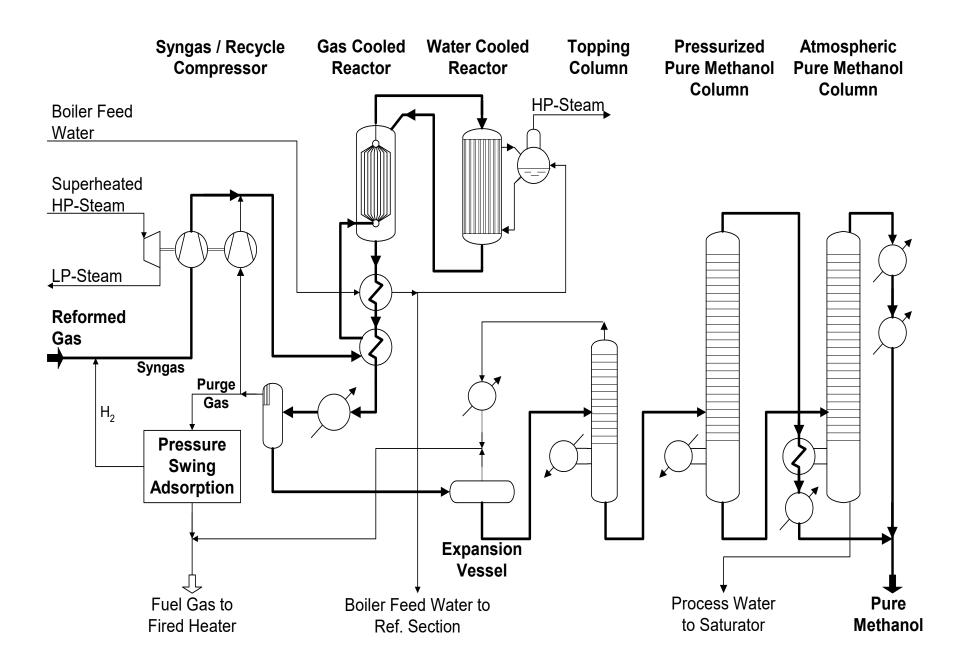
Rectisol: Process Flow Diagram

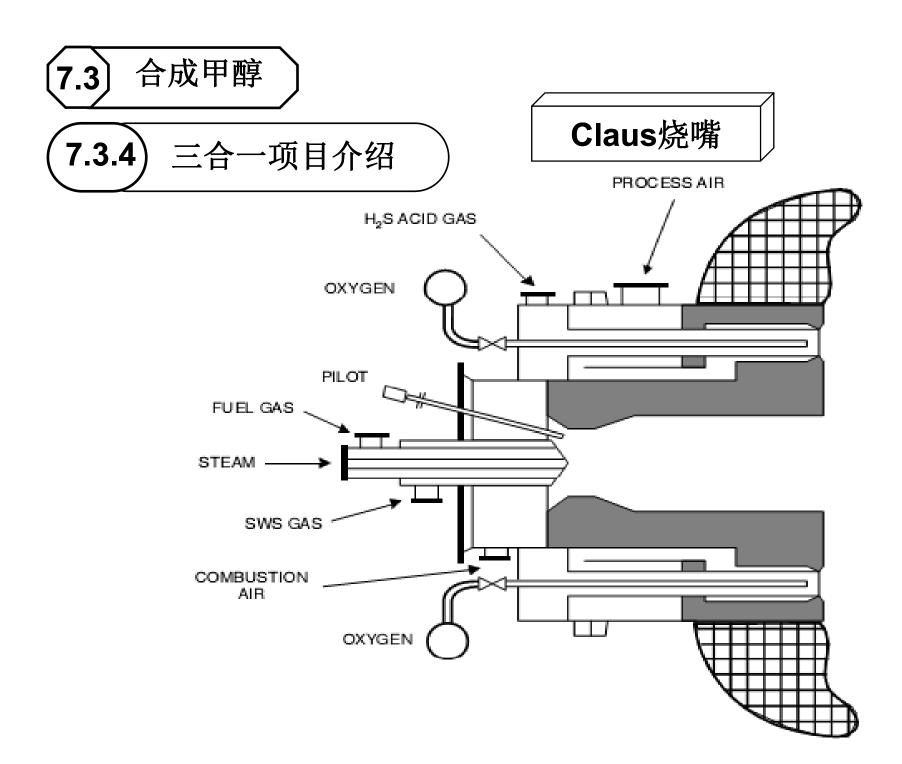


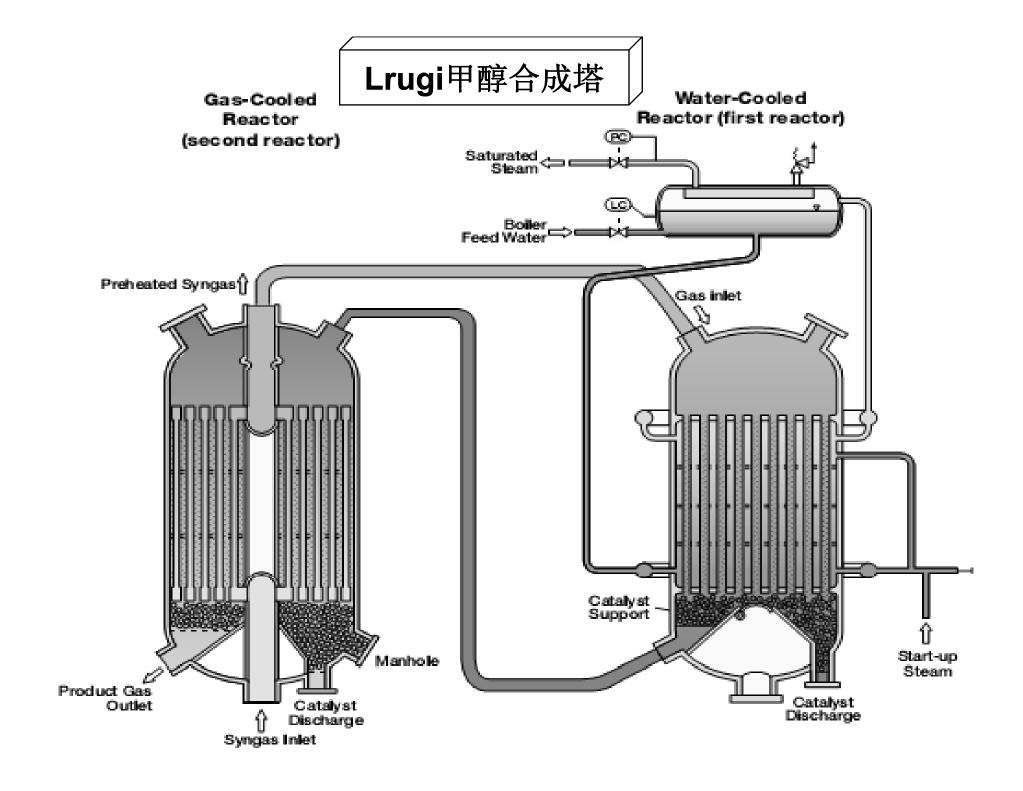
硫回收十尾气处理装置



鲁奇大甲醇工艺装置









几种合成塔比较

合成塔类型	Lurgi 合成塔	ICI 冷激 合成塔	Casale 合成塔	高空隙率冷 激合成塔	Tops & 合成塔	MRF 合成塔	常规流化 床合成塔		循环式流化 床合成塔	
1. 气体流动方式	轴向	轴向	轴径	轴向	径向	径向	轴向		轴向	
2. 控温方式	回收热量	冷澈	气气换热	冷激	外部换热	回收热量(内冷)	回收热量	(内冷)	回收热量	(内冷)
3. 生产能力/t ·t	1 250	2 300	5 000	7 600	5 000	>10 000	3 200		9 000	
4. 碳效率/ %		98.3	99.3	94.3			98.0		99.0	
5. 催化剂相对体积		1	0.8	2.4	0.8	0.8				

几种合成工艺比较

项 目	鲁奇法		ICI	法	林达法	林德法	
1. 合成压力/ MPa	5.0~8.0		5.0~	10.0	5.0~13.0	5~10	
2. 合成反应温度/ ℃	225~250	230~270			220~240	220~250	
3. 催化剂组成	CurZurAltV		CurZ	rr Al	Cır Zır Al	Cur Zn-Al	
4. 空时产率/t •(m³ •h)	0.65		0.7	78	0.63~0.81	0.65~0.78	
5. 进塔气, Φ(CO)/ %	~12	~9			10~11	9~12	
6. 出塔气, Φ(CH₃OH)/	% 5~6		5~	-6	5~6	5~6	
7. n(循环气):n(合成气	51	8∼5 1			4.81	4~5 1	
8. 合成反应热利用	利用反应热 副 产 蒸 汽	不利用 反应热	不利用 反应热		利用反应热副产蒸汽	利用反应热副产 2.5 ~3.5 MPa 中压蒸汽	
9. 合成塔形式	列管型	冷激型	冷管型	冷管产蒸汽型	管内气冷管外催化剂型, 塔外副产蒸汽	盘管式	
10. 设备尺寸	设备紧凑	较 大	紧凑	紧凑	紧 凑	紧 凑	
11. 合成开工设备	不设加热炉		有加	热炉	利用转化气换热器加 热不需设加热炉	不专门设加热炉	
12. 甲醇精制	采用三塔流程		采用两	塔流程	采用两塔或三塔流程	采用三塔流程	
13. 技术来源	仿造国外		仿造	国外	国内开发	引进国外闲置设备仿造	
14. 技术特点	. 技术特点 适于高 CO %, 合成 气副产中压蒸汽		, 合成 较低		适用于高惰性气合成气, 塔后副产低压蒸汽	适用于高 CO 合成气, 副产中压蒸汽	
15. 设备结构及造价		低,设备9	更新只	气液换热渗漏易造	结构较简单,气气换热 不怕渗漏,设备更新只 需换内件,造价低,相 当于鲁奇塔的 1/2。	和焊接要求高,设备更	

合成催化剂

日ウナハコ	and E3	质量分数/%					to the .	操作条件		
国家或公司	型号	CuO	ZnO	Al_2O_3	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	规格/mm -	压力/MPa	温度/ ℃	
1. 英国 ICI	51 - 1	48.75	24.0	8.42			45.4 X3.6	5.0	210~270	
	51 - 2	45.41	24.94	8.72		-	45.4 X3.6	5.0~10.0	210~270	
	51 - 3									
2. 德国BASF	S3 - 85	35.4	44.25	2.68			45 X5	5.0	220~280	
	S3 - 86	70.0						4.0~10.0	200~300	
3. 德国Lurgi	GL 104	57.19	28.63	1.73		5.04	Ф5 X5	5.0	210~270	
4. 丹麦 Tops ste	LMK-2	36.0	37.0		20.0		44.5 X4.5	5.0~15.0	210~290	
5. 美国 UCI	C79 - 2						46.4 X3.2	5.0~15.0	210~290	
6. 原苏联	CHM - 1	52~54	26~28	5~6			45 X5	5.0	210~280	
	CHM - 2	38.0	18.7	3.8	22.8		45 X5,9 X9	25~32	250~280	
7. 中国	CNJ 202	> 50	> 25	~4		~3	Ф5 X5	5.0 ×10.0	210~280	
	C301						45 X5	5.0	210~270	

