



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103992811 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 20

(21) 申请号 201410213443. 9

(22) 申请日 2014. 05. 20

(71) 申请人 中国石油大学(北京)

地址 102249 北京市昌平区府学路 18 号

(72) 发明人 冯霄 何畅 邓春 王彧斐

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 张德斌

(51) Int. Cl.

C10G 2/00(2006. 01)

C10J 3/60(2006. 01)

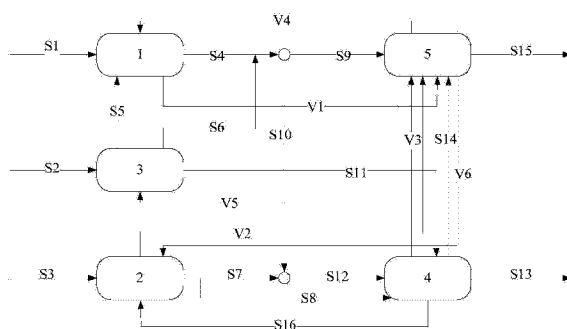
权利要求书2页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称

低阶煤和天然气制备液体燃料和电的方法及系统

(57) 摘要

本发明提供了一种低阶煤和天然气制备液体燃料和电的方法及系统,所述方法包括:(1) 将低阶煤通过焦化反应得到半焦产物、热解煤气和煤基合成油;(2) 将步骤(1)得到的半焦产物进行气化得到富碳合成气,将富碳合成气与步骤(1)得到的热解煤气混合后分为两股,分别作为发电用合成气和化工用合成气;(3) 将天然气经过重整反应得到富氢合成气;(4) 将步骤(2)的化工用合成气和步骤(3)的富氢合成气混合后经过费托反应得到液体燃料和弛放气;(5) 将步骤(2)得到的发电用合成气和步骤(4)中得到的弛放气合并后用于发电。本发明首次在混合能源系统中以廉价的低阶煤取代常规煤炭,大大节省了液体燃料生产成本。



1. 一种低阶煤和天然气制备液体燃料和电的方法,其特征在于,所述方法包括如下步骤:

(1) 将低阶煤通过焦化反应得到半焦产物、热解煤气和煤基合成油;优选所述的焦化反应涉及到的催化氧载体选自 FeO 、 FeS_x 和 Fe_2O_3 中的一种或多种组合;加氢催化剂为 FeS_x 、 NiS_x 和 MnS_x 中的一种或多种组合, $0 < x < 5$;其中还优选步骤(1)是将低阶煤先进行预处理,再通过焦化反应得到半焦产物、热解煤气和煤基合成油;优选所述的预处理包括粉碎、筛分和干燥处理;

(2) 将步骤(1)得到的半焦产物进行气化反应得到富碳合成气;将得到的富碳合成气与步骤(1)得到的热解煤气混合后分为两股,分别作为发电用合成气和化工用合成气;优选所述发电用合成气和化工用合成气的摩尔比为 $0.2 \sim 0.8$;还优选富碳合成气中 H_2 和 CO 摩尔比为 $0.25 \sim 0.80$,更优选为 $0.60 \sim 0.70$,最优选为 0.60 ;

(3) 将天然气经过重整反应得到富氢合成气;优选所述富氢合成气中 H_2 和 CO 摩尔比为 $2.0 \sim 5.0$,优选为 3 ;

(4) 将步骤(2)的化工用合成气和步骤(3)的富氢合成气混合后经过费托反应得到液体燃料和弛放气;优选将步骤(2)的化工用合成气和步骤(3)的富氢合成气混合后 H_2 和 CO 摩尔比为 $0.67 \sim 2.0$;还优选费托反应条件为温度 $210^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 或 $310^\circ\text{C} \sim 370^\circ\text{C}$,压力 $20\text{atm} \sim 30\text{atm}$;还优选步骤(3)将其中 $5\% \sim 20\%$ 的富氢合成气分流并依次进入合成气变换单元和变压力吸附单元制取氢气,然后再将剩余的富氢合成气和步骤(2)的化工用合成气混合后经过费托反应得到液体燃料和弛放气;其中优选氢气纯度为 $99.0\% \sim 99.9\%$;其中还优选所述氢气作为合成油精制装置的炼厂氢气;

(5) 将步骤(2)得到的发电用合成气和步骤(4)中得到的弛放气合并后用于发电。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)是将步骤(1)得到的半焦产物和生物质共同进行气化反应得到富碳合成气,其中优选控制生物质用量使得生物质低位热值不超过共气化进料时总热值的 30% ;更优选生物质和低阶煤的进料的质量比为 $0.15 \sim 0.35$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,步骤(2)是将生物质先进行预处理,再和步骤(1)得到的半焦产物、热解煤气进行气化得到富碳合成气;优选生物质预处理后预处理后生物质粒度分布为 $30\text{mm} \sim 100\text{mm}$,湿份质量含量低于 10% ;更优选步骤(2)在气化后还包括回收显热的步骤和/或富碳合成气净化的步骤;优选回收显热后富碳合成气温度为 $250^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$,更优选为 300°C ;还优选所述净化包括酸性气体移除步骤;优选其中回收的显热用于蒸汽轮机发电。

4. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,步骤(4)是经过费托反应后进行炼制得到液体燃料,优选所述液体燃料为汽油和柴油;更优选炼制后得到的碳原子数为 4 以内的轻烃与步骤(3)的天然气混合进行重整反应。

5. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,步骤(5)是将步骤(2)得到的发电用合成气和步骤(4)中得到的弛放气合并后燃烧发电。

6. 根据权利要求1~5任意一项所述的方法,其特征在于,所述的低阶煤为褐煤和/或次烟煤,所述的生物质为芒草。

7. 根据权利要求1~5任意一项所述的方法,其特征在于,步骤(1)的焦化反应、步骤

(2) 的气化反应、步骤 (3) 的重整反应和步骤 (4) 的费托反应中生成的蒸汽用于蒸汽轮机发电 ; 发电产生的蒸汽用于步骤 (1) 的低阶煤的焦化反应、步骤 (2) 的半焦产物和热解煤气的气化、以及步骤 (3) 的天然气的重整反应。

8. 一种低阶煤和天然气制备液体燃料和电的系统, 其特征在于, 所述系统包括 : 半焦气化子系统 (1)、天然气重整子系统 (2)、低阶煤焦化子系统 (3)、液体燃料生产子系统 (4) 和动力子系统 (5); 其中低阶煤焦化子系统 (3) 用于将低阶煤焦化得到半焦产物、热解煤气和煤基合成油, 其中的半焦产物和热解煤气输送到半焦气化子系统 (1) 用于合成富碳合成气, 富碳合成气被分成发电用合成气和化工用合成气, 其中的化工用合成气和天然气重整子系统 (2) 得到的富氢合成气混合并输送到液体燃料生产子系统 (4) 经过费托反应得到液体燃料和弛放气, 弛放气和发电用合成气被输送到动力子系统 (5) 中用于发电 ;

其中优选所述半焦气化子系统 (1) 包括气化反应装置 (12); 更优选还包括粗合成气显热回收装置 (13)、气体洁净处理装置 (14) 和空气分离装置 (15) 中的一种或几种 ; 还优选所述半焦气化子系统 (1) 包括生物质预处理装置 (11);

其中优选所述天然气重整子系统 (2) 包括天然气重整装置 (21)、合成气变换装置 (22) 和变压吸附装置 (23);

其中优选所述低阶煤焦化子系统 (3) 包括焦化反应器 (31), 更优选还包括低阶煤预处理装置 (32) 和油分离回收器 (33);

其中优选所述液体燃料生产子系统 (4) 包括费托反应装置 (41), 更优选还包括气体混合装置 (42) 和炼制装置 (43)。

9. 根据权利要求 8 所述的系统, 其特征在于, 所述的气化反应装置为气流床气化炉。

10. 根据权利要求 8 所述的系统, 其特征在于, 所述的粗合成气显热回收装置包括冷水激冷装置或辐射对流热交换器 / 废热锅炉组合装置。

低阶煤和天然气制备液体燃料和电的方法及系统

技术领域

[0001] 本发明涉及一种低阶煤和天然气制备液体燃料和电的方法及系统,本发明属于能源燃料和化工生产技术领域。

背景技术

[0002] 目前,由于传统石油炼制路线生产运输燃料的诸多限制,利用替代石油资源(例如煤、天然气、生物质和煤层气等)生产满足机动车用标准的汽、柴油液体燃料将会有助于人类社会减少对于传统常规原油资源的依赖。近年来,该领域研究人员将目光投向能够实现高效的能量转换,灵活的原料配置和显著的温室气体减排效果的新型混合能源系统。

[0003] 一般来说,能源化工系统都会有多种原料输入(比如空气、水、化石能源等),但混合能源系统的原料定义为:不同类型能源原料(如化石能源和可再生能源),或同种类能源原料不同形式(如化石能源的煤和天然气)。混合能源系统是在多联产系统基础上发展而来的新型能源化工复杂系统,它不仅能够生产电力、液体燃料、化工品、热和蒸汽等多种产品,而且能整合不同类型的初级能源,其系统示意图如图1中的a。原料互补输入一般分为两种方式,比较常见的是“原料+燃料”形式,例如:天然气辅助煤联产提高联合循环发电规模(图1中的b),这种是混合能源系统应用的初级形式,主要目的是节省燃料。还有就是“原料+原料”形式输入,这种是多原料互补的高级形式,例如:煤(或生物质)气化合成气和天然气重整合成气物理混合制取C/H比适宜的合成气(图1中的c),焦炉煤气和煤制合成气双气头整合输入(图1中的d),它们实质都是富氢原料和富碳原料分别气化后按比例物理混合,实现化工用合成气C/H的无代价调节;此外,还有以生物质、煤、石油焦等多种原料共气化生产合成气,通过改变气化过程的压力、温度和催化剂,在共气化的过程中就能获得氢碳比适宜的合成气(图1中的e)。混合能源系统协调兼顾了能源动力、化工、环境等诸多领域问题,因而成为学科交叉的重要前沿、具有创新性与前瞻性。

[0004] 但是,上述目前公开报道混合能源系统均是以常规煤品种,如烟煤、无烟煤等中高质煤种为主要气化原料。而以地质储藏中比例最高的低阶煤(通常指褐煤和次烟煤)作为主要气化原料构建混合能源系统生产运输燃料和电力的过程路线还很少见报道。同时,到目前为止,还没有一种在以低阶煤为主要原料基础上构建混合能源系统,同时使得该系统的能量利用效率超过常规煤液化和煤基联合循环发电路线,同时生产成本和生命周期温室气体排放达到或超过传统石油路线水平。

发明内容

[0005] 本发明的一个目的在于提供一种低阶煤和天然气制备液体燃料和电的方法;

[0006] 本发明的另一目的在于提供一种低阶煤和天然气制备液体燃料和电的系统。

[0007] 为达上述目的,一方面,本发明提供了一种低阶煤和天然气制备液体燃料和电的方法,所述方法包括如下步骤:

[0008] (1) 将低阶煤通过焦化反应得到半焦产物、热解煤气和煤基合成油;

[0009] (2) 将步骤 (1) 得到的半焦产物进行气化得到富碳合成气, 将富碳合成气与步骤 (1) 得到的热解煤气混合后分为两股, 分别作为发电用合成气和化工用合成气;

[0010] (3) 将天然气经过重整反应得到富氢合成气;

[0011] (4) 将步骤 (2) 的化工用合成气和步骤 (3) 的富氢合成气混合后经过费托反应得到液体燃料和弛放气;

[0012] (5) 将步骤 (2) 得到的发电用合成气和步骤 (4) 中得到的弛放气合并后用于发电。

[0013] 根据本发明所述的方法, 本发明步骤 (1) 的焦化反应为本领域常规操作, 本发明优选反应条件为温度 $450^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$, 压力 $35\text{atm} \sim 45\text{atm}$, 并在蒸汽和催化氧载体和加氢催化剂的作用下进行焦化反应。

[0014] 其中进一步优选压力为 40atm 。

[0015] 其中所述的催化氧载体为本领域所常规使用, 本发明优选的催化氧载体选自 FeS_x , 以及 FeO 、 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 中的一种或多种组合;

[0016] 本发明还优选所述加氢催化剂为 FeS_x , NiS_x 和 MnS_x 中的一种或多种组合;

[0017] 其中 $0 < x < 5$ 。

[0018] 其中本发明进一步优选步骤 (1) 的焦化反应是在中低温焦化流化床反应器中进行。

[0019] 根据本发明所述的方法, 本发明优选步骤 (1) 是将低阶煤先进行预处理, 再通过焦化反应得到半焦产物、热解煤气和煤基合成油;

[0020] 其中还可以优选所述的预处理包括粉碎、筛分和干燥处理;

[0021] 其中进一步优选预处理后煤粒度分布为 $50\text{mm} \sim 200\text{mm}$, 湿份质量含量低于 6% 。

[0022] 根据本发明前面任意所述的方法, 本发明优选步骤 (2) 是将步骤 (1) 得到的半焦产物和生物质共同进行气化反应得到富碳合成气。

[0023] 本发明可以向步骤 (1) 得到的半焦产物中添加生物质共同进行气化反应, 以进一步提高物质利用效率。

[0024] 根据本发明所述的方法, 本发明优选步骤 (2) 中控制生物质用量使得生物质低位热值不超过气化进料时总热值的 30% ; 以防止较低能量密度的生物质对现有煤气化炉及下游装置性能的伤害;

[0025] 其中本发明进一步优选生物质和低阶煤进料比为每小时进料的质量比 $0.15 \sim 0.35$ 。

[0026] 根据本发明前面任意所述的方法, 本发明步骤 (2) 中气化可以按照现有技术常规气化反应条件, 本发明优选的反应条件是气化压力和温度分别是 42atm 和高于 1500°C ;

[0027] 其中进一步优选气化中氧气纯度在 $95\text{摩尔}(\text{mole})\%$ 以上, 氧碳质量比为 $0.7 \sim 0.9$; 进料蒸汽的压力为 $42 \sim 45\text{atm}$, 汽碳质量比为 $0.6 \sim 1.0$;

[0028] 其中所述的气化反应装置可以采用现有技术常规的气化反应装置, 本发明优选的是气流床气化炉, 譬如本发明优选的气化炉是壳牌干粉进料、氧气和蒸汽吹扫式的气流床气化炉。

[0029] 根据本发明前面任意所述的方法, 本发明进一步优选步骤 (2) 所述富碳合成气中 H_2 和 CO 摩尔比为 $0.25 \sim 0.80$; 其中优选为 $0.60 \sim 0.70$; 其中还可以更优选为 0.60 ;

[0030] 根据本发明前面任意所述的方法, 本发明进一步优选步骤 (2) 中可根据系统设计

的化动比（化工用合成气和发电用合成气的摩尔比）来灵活调节合成气进入发电装置或费托合成装置的比例，其比例（发电用合成气和化工用合成气摩尔比）一般可设定为 0.20 ~ 0.80；

[0031] 根据本发明前面任意所述的方法，本发明进一步优选步骤（2）是将生物质先进行预处理，再和步骤（1）得到的半焦产物、热解煤气进行气化得到富碳合成气；

[0032] 所述预处理可以为本领域常规的预处理操作，本发明优选的包括粉碎、筛分和干燥处理，预处理后生物质粒度分布为 30mm ~ 100mm，湿份质量含量低于 10%。

[0033] 其中更优选步骤（2）在气化后还包括回收显热的步骤和 / 或富碳合成气净化的步骤；

[0034] 其中进一步优选回收显热后富碳合成气温度为 250℃ ~ 350℃；其中优选为 300℃；

[0035] 其中进一步优选回收的显热用于蒸汽轮机发电。

[0036] 其中还可以进一步优选所述净化包括酸性气体移除步骤；

[0037] 本发明进一步优选经过酸性气体移除后富碳合成气中的硫化物含量低于 30ppm；

[0038] 本发明所述的酸性气体移除可以采用现有技术常规的酸性气体移除技术，本发明所进一步优选采用的酸性气体移除技术是低温甲醇洗工艺或聚乙二醇二甲醚（NHD）脱硫工艺；

[0039] 本发明进一步优选在酸性气体移除工段后还可以设置一个克劳斯 / 斯托克特（Claus/SCOT）工段，先利用克劳斯装置将富硫化氢的酸性气体在氧气吹扫条件下转化并回收为单质硫，接着利用斯托克特工艺将克劳斯装置排出尾气中的少量氧硫化物加氢处理还原为硫化氢返回到克劳斯装置，以便使最后排出的烟气中硫化物含量低于 30ppm。

[0040] 根据本发明前面任意所述的方法，本发明步骤（3）的天然气和低阶煤用量可以根据实际需要而进行调节，本发明为了进一步优化资源配置，降低成本，所优选的是，天然气和低阶煤每小时质量用量比为 0.10 ~ 0.30；

[0041] 其中还可以更进一步优选为 0.15 ~ 0.20。

[0042] 根据本发明前面任意所述的方法，本发明优选步骤（3）所述重整反应的反应条件为 600℃ ~ 1000℃，压力 20atm ~ 25atm；

[0043] 根据本发明前面任意所述的方法，本发明进一步优选步骤（3）中所述富氢合成气中 H_2 和 CO 摩尔比为 2.0 ~ 5.0；更优选为 3。

[0044] 根据本发明前面任意所述的方法，本发明优选步骤（4）将步骤（2）的化工用合成气和步骤（3）的富氢合成气混合后混合气中的 H_2 和 CO 摩尔比为 0.67 ~ 2.0；

[0045] 根据本发明前面任意所述的方法，本发明还优选步骤（4）的费托反应条件为温度 210℃ ~ 250℃ 或者 310℃ ~ 370℃，压力 20atm ~ 30atm；

[0046] 根据本发明前面任意所述的方法，本发明优选步骤（4）是经过费托反应后进行炼制得到液体燃料；

[0047] 其中优选所述液体燃料为汽油和柴油。

[0048] 根据本发明前面任意所述的方法，本发明进一步优选步骤（4）中炼制后得到的碳原子数为 4 以内的轻烃与步骤（3）的天然气混合进行重整反应。

[0049] 根据本发明前面任意所述的方法，步骤（5）是将步骤（2）得到的发电用合成气和

步骤(4)中得到的弛放气合并后燃烧发电。

[0050] 根据本发明前面任意所述的方法,本发明进一步优选步骤(3)中将其中所述的富氢合成气的5%~20%分流并依次进入合成气变换单元和变压力吸附单元制取氢气;步骤(4)再将步骤(2)的化工用合成气和步骤(3)的剩余的富氢合成气混合后经过费托反应得到液体燃料和弛放气;

[0051] 其中进一步优选所制取的氢气纯度为99.0%~99.9%;

[0052] 其中还优选所制取的氢气作为合成油精制装置的炼厂氢气。

[0053] 根据本发明前面所述的方法,所述的低阶煤为褐煤和/或次烟煤;

[0054] 所述的生物质为芒草;

[0055] 所述的天然气为常规管道天然气。

[0056] 根据本发明前面任意所述的方法,步骤(1)的焦化反应、步骤(2)的气化反应、步骤(3)的重整反应和步骤(4)的费托反应中生成的蒸汽用于蒸汽轮机发电;发电产生的蒸汽用于步骤(1)的低阶煤的焦化反应、步骤(2)的半焦产物和热解煤气的气化、以及步骤(3)的天然气的重整反应。

[0057] 另一方面,本发明还提供了一种低阶煤和天然气制备液体燃料和电的系统,所述系统包括:半焦气化子系统1、天然气重整子系统2、低阶煤焦化子系统3、液体燃料生产子系统4和动力子系统5;其中低阶煤焦化子系统3用于将低阶煤焦化得到半焦产物、热解煤气和煤基合成油,其中的半焦产物和热解煤气输送到半焦气化子系统1用于合成富碳合成气,富碳合成气被分成发电用合成气和化工用合成气,其中的化工用合成气和天然气重整子系统2得到的富氢合成气混合并输送到液体燃料生产子系统4经过费托反应得到液体燃料和弛放气,弛放气和发电用合成气被输送到动力子系统5中用于发电;

[0058] 根据本发明所述的系统,本发明优选所述半焦气化子系统1包括气化反应装置12;

[0059] 根据本发明所述的系统,所述的气化反应装置可以为现有技术常规的气化反应装置,本发明优选的是气流床气化炉;

[0060] 根据本发明所述的系统,本发明进一步优选所述半焦气化子系统1还包括粗合成气显热回收装置13、气体洁净处理装置14和空气分离装置15中的一种或几种;

[0061] 其中所述的空气分离装置用于生产纯氧;

[0062] 根据本发明所述的系统,所述的显热回收装置可以采用现有技术常规的显热回收装置,本发明优选的包括冷水激冷装置或辐射对流热交换器/废热锅炉组合装置,以便将粗合成气降温到300℃并回收热量;

[0063] 根据本发明所述的系统,所述的气体洁净处理装置可以为现有技术常规的气体洁净处理装置,譬如本发明优选采用的是低温甲醇洗设备或NHD脱硫设备;

[0064] 根据本发明所述的系统,在气体洁净处理装置后还可以设置一个克劳斯/斯托克特(Claus/SCOT)单元,以便使烟气排放达到环境排放标准并回收其中的单质硫;

[0065] 根据本发明所述的系统,本发明还可以进一步优选在所述的气体洁净处理装置中设置一个高/中/低三级压力的二氧化碳解析和压缩装置,从而实现对二氧化碳的捕捉。

[0066] 根据本发明所述的系统,本发明进一步优选所述半焦气化子系统1还包括生物质预处理装置11。

[0067] 根据本发明所述的系统,本发明优选所述天然气重整子系统 2 包括天然气重整装置 21、合成气变换装置 22 和变压吸附装置 23;

[0068] 根据本发明所述的系统,所述的天然气重整装置可以为现有技术常规的重整装置,本发明优选的是天然气自热重整装置或蒸汽重整装置;

[0069] 根据本发明所述的系统,本发明优选所述低阶煤焦化子系统 3 包括焦化反应器 31;

[0070] 根据本发明所述的系统,所述的焦化反应器可以为现有技术常规焦化反应器,本发明优选的是流化床反应器或固定床反应器。

[0071] 根据本发明所述的系统,本发明优选所述低阶煤焦化子系统 3 还包括低阶煤预处理装置 32 和油分离回收器 33;

[0072] 根据本发明所述的系统,其中优选所述液体燃料生产子系统 4 包括费托反应装置 41;

[0073] 根据本发明所述的系统,所述的费托反应装置为本领域常规设备,本发明优选的是浆流床费托反应器。

[0074] 其中进一步优选所述液体燃料生产子系统 4 还包括气体混合装置 42 和炼制装置 43。

[0075] 综上所述,本发明提供了一种低阶煤和天然气制备液体燃料和电的方法及系统。本发明的方法及系统具有如下优点:

[0076] (1) 首次在混合能源系统中以廉价的低阶煤取代常规煤炭,大大节省了液体燃料生产成本。

[0077] (2) 在半焦气化过程掺杂一定比例的生物质来气化来降低系统的全生命周期温室气体排放。

[0078] (3) 根据费托合成原料气的生产要求将天然气基富氢合成气与半焦/生物质基富碳合成气按一定比例混合,免去了传统煤基液体燃料生产过程中的变换流程,降低了系统能耗。

附图说明

[0079] 图 1 为现有技术混合能源系统示意图,其中 a、b、c、d 和 e 为五种不同的混合能源示意图;

[0080] 图 2 为本发明实施例 1 的系统框架示意图;

[0081] 图 3 为本发明实施例 1 的系统详细示意图;

[0082] 其中 1 为半焦气化子系统、2 为天然气重整子系统、3 为低阶煤焦化子系统、4 为液体燃料生产子系统、5 为动力子系统;

[0083] 11 为生物质预处理装置、12 为气化反应装置、13 为粗合成气显热回收装置、14 为气体洁净处理装置、15 为空气分离装置、16 为 CO₂ 捕集装置;

[0084] 21 为天然气重整装置、22 为合成气变换装置、23 为压力吸附装置;

[0085] 31 为焦化反应器、32 为低阶煤预处理装置、33 为油分离回收器;

[0086] 41 为费托反应装置、42 为气体混合装置、43 为炼制装置。

具体实施方式

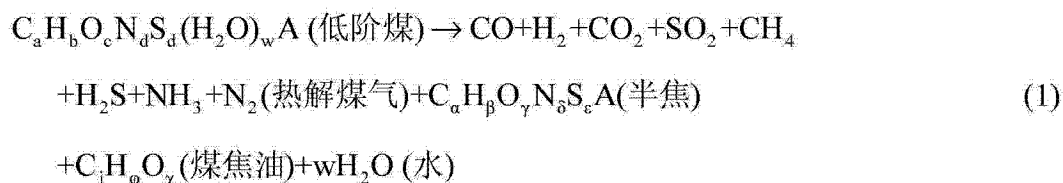
[0087] 以下通过具体实施例详细说明本发明的实施过程和产生的有益效果,旨在帮助读者更好地理解本发明的实质和特点,不作为对本案可实施范围的限定。

[0088] 本发明实施例系统图请参见图 2、图 3,本发明实施例 1、2 可以共用图 2、图 3,其中实施例 1 未添加生物质;实施例 2 添加了生物质;其余物料流程二者相同。本发明提供的以低阶煤和天然气联供制汽、柴油的混合能源系统主要包括以下五个子系统:半焦气化子系统 1,天然气重整子系统 2,低阶煤焦化子系统 3,液体燃料生产子系统 4 和动力子系统 5。S1 至 S15 表示主干物流,指生物质 S1、低阶煤 S2、天然气 S3、富碳合成气 S4、半焦 S5、热解煤气 S6、富氢合成气 S7、炼厂氢气 S8、发电用合成气 S9、化工用合成气 S10、煤基合成油 S11、原料合成气 S12、汽、柴油 S13、弛放气 S14、电 S15 和轻烃 S16。V1 至 V3 为各单元产生的蒸汽,送往发电工段的蒸汽轮机, V4 至 V6 分别为焦化用中压蒸汽、气化用高压蒸汽和天然气重整用中压力蒸汽。

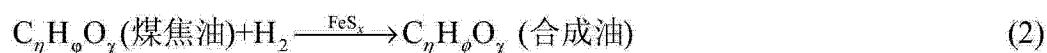
[0089] 实施例 1

[0090] 低阶煤原料 S2(元素分析和工业分析数据见表 1)经低阶煤预处理装置 32 预处理为平均粒度 50mm,含水量 5wt% 后,被送往焦化反应器 31(中低温焦化流化床反应器)中,反应温度为 500℃~600℃,压力 40atm,并在铁系氧载体 FeO 和中压(40atm)蒸汽作用下,发生初步的焦化反应生成半焦 S5、煤焦油、热解煤气 S6 和水,见式(1)所示。但其中煤焦油里面含有大量重质组分,如稠环芳烃、不饱和烯烃和酚类,C/H 较高(1.0~1.5)。在焦化炉中加入一定量的 FeS 催化剂,可以进一步使焦化生产的煤焦油在热解炉中的 40atm 的高压氛围中与热解产生高反应活性的氢气(见式 1)进一步发生加氢反应并经过油分离回收器得到煤基合成油 S9,见式(2)。

[0091]



[0092]



[0093] 最终的低阶煤焦化反应产物分布见表 2 所示。

[0094] 表 1

[0095]

	低阶煤	生物质
工业分析(wt%, 接收基)		

[0096]	固定碳	47.00	18.1
	挥发份	21.00	61.6
	灰	18.00	5.26
	湿份	14.00	15.0
	高位热值(MJ·kg ⁻¹)	19.90	15.94
	元素分析(wt%,接收基)		
	碳	67.62	46.96
	氢	4.59	5.72
	氧	4.87	40.18
	氮	1.19	0.86
	氯	0	0
	硫	0.79	0.09
	灰	20.93	6.19

[0097] 表 2*

[0098]

产物名称	分布	产物名称	分布	产物名称	分布
热解煤气 (g/s)					
CO	5.364	H ₂	0.133	NH ₃	0.37
CO ₂	2.781	SO ₂	0.28	N ₂	0.829
CH ₄	0.419	H ₂ S	0.359	g-H ₂ O	0.488
半焦 (g/s)					
C	63.431	O	0.369	N	0.104
H	1.817	S	0.147	Cl	0
C-H ₂ O	1.19	水 (g/s)			
l-H ₂ O	54.612	合成油 (×10 ² g/s)			
C ₅ H ₁₀	99.141	C ₁₂ H ₂₄	124.885	C ₁₅ H ₂₂ N ₃	5.899
C ₇ H ₁₆	131.218	C ₁₃ H ₂₈	137.151	C ₁₈ H ₁₂	61.149
C ₈ H ₁₀	43.766	C ₁₃ H ₁₀ O	63.558	C ₁₉ H ₄₀	147.936
C ₈ H ₁₀ O	90.247	C ₁₄ H ₂₀	64.672	C ₂₀ H ₄₀	189.356
C ₉ H ₁₈	152.861	C ₁₅ H ₃₂	131.285	C ₂₂ H ₄₆	87.223
C ₁₀ H ₈	33.231	C ₁₆ H ₁₂	35.466	C ₂₅ H ₂₀	49.311
C ₁₀ H ₂₂	126.281	C ₁₆ H ₃₄	47.085	C ₃₀ H ₅₀ O ₄	45.685
C ₁₀ H ₁₈	65.478	C ₁₇ H ₂₈	64.583	C ₂₃ H ₄₆ S ₁ N ₂	48.315
C ₁₂ H ₁₀	55.49	C ₁₇ H ₃₄	50.244	C ₅₀ H ₇₅ O ₃ NS _{1.5}	186.732
C ₁₂ H ₁₈	75.822	C ₁₂ H ₂₆ S _{0.5}	32.715	其它产物 (g/s)	
Fe	12.281	C-ash	12.77	Ash	2.42

[0099] * 基准 : 100g/s 低阶煤, daf.

[0100] 然后, 高热值的半焦 S5, 进入半焦气化子系统 1, 但本实施例中暂不考虑掺杂生物质的作为气化原料输入, 即原料生物质和低阶煤的质量比为 0。半焦首先进入气化系统的

气化反应装置 12(气化炉)进行气化,使用的气化炉是壳牌干粉进料、氧气吹扫式的气流床气化炉,在纯氧氛围(规格为:95mol% O₂、3.65mol% Ar 和 1.35mol% N₂,下同)和中压蒸汽的作用下(其中氧碳质量比为 0.8;进料蒸汽的压力为 42atm,汽碳质量比为 0.9),气化产生高压高温的粗合成气(42atm 和 1700℃)。离开气化炉的粗合成气主要包含 CO(50 ~ 66mol%) 和 H₂(20 ~ 30mol%)。其它气体成分是少量的 CO₂、H₂S 和 COS。粗合成气首先利用粗合成气显热回收装置 13(辐射对流热交换器)降温到 900℃并回收高压蒸汽,降温后的粗合成气经脱灰和未反应碳后,继续通过废热锅炉降温至 300℃,然后和来自低阶煤焦化子系统 3 的热解煤气混合并进入气体洁净处理装置 14。气体洁净处理装置 14 中包含有酸性水汽提塔工段和酸性气体移除工段。混合气先通过一个洗涤塔过滤其中含有的微量含氯杂质并继续降温到 210℃。出洗涤塔底的酸性水和来自其它工段的酸性水混合送酸性水汽提塔初步脱除其中的 CO₂、H₂S 和 NH₃,产出的废水送下游的深度生化处理以达到环境排放或回用标准。出洗涤塔的粗合成气在酸性气体移除工段得到有效的分离。酸性气体移除工段采用以甲醇为萃取剂的低温甲醇洗工艺,它能将深度脱除 H₂S 同时捕集约 80%的 CO₂。同时从该工段的甲醇汽提塔上部出来的酸性气体中含有大量的 H₂S 和 SO₂ 成分,它们将会送到克劳斯/斯托克特工段利用氧气吹扫的多级氧化/还原装置进行进一步的脱硫处理。同时,CO₂ 的捕集是通过 20/10/1.5atm 三级压力的二氧化碳解析和压缩装置 16 完成,连续从甲醇吸收塔底出来的甲醇贫液中析出富 CO₂ 气体,该股气体最后通过 CO₂ 压缩机压缩至 70atm 送深井封存。

[0101] 本实施例中,气化过程还需要配套空气分离装置 15。空气分离单元采用低温深冷,部分与动力单元耦合的工艺技术。出空分单元的氮气(99mol%浓度)分别用于低温甲醇洗工艺的气提塔的提浓气和燃气轮机的燃料稀释剂。约 70 ~ 90%体积的产品氧气被送往气化炉作为氧化剂,剩下的则去天然气重整装置 21 中的自热重整反应器和气体洁净处理装置 14 中克劳斯燃烧炉。

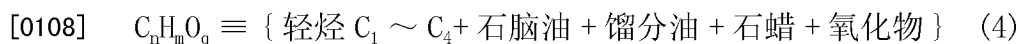
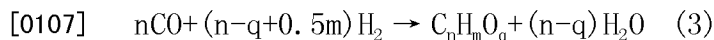
[0102] 半焦化子系统 1 的富碳合成气 S4,其 H₂ 和 CO 摩尔比为 0.62,该股中 30%的合成气 S9 用于发电,剩下化 70%作为化工用合成气 S10。

[0103] 在天然气重整子系统 2 中,新鲜的原料天然气(见表 3)和来自油品炼制装置 43 的轻烃 S16(C₁ ~ C₄)混合,通过重整反应转化(反应条件为 800℃,压力 22atm)为 H₂ 和 CO 摩尔比为 3 的富氢合成气。该股混合气经预热后依次进入预重整反应器和自热重整反应器,然后分流为两股:其中 12%的富氢合成气进入制氢工段经过合成气变换装置 22 和压力吸附装置 23 生产油品精制所需要的纯度为 99.5%的炼厂氢气 S8,剩余 88%的富氢合成气 S7 和来自气化单元的富碳合成气 S10(化工合成气)经过气体混合装置 42 混合得到 H₂/CO = 1.8 的费托合成的原料合成气 S12。

[0104] 表 3

[0105]	组成 (mol%)	
	CH ₄	95.5
	C ₂ H ₆	3.0
	C ₃ H ₈	0.5
	n-C ₄ H ₁₀	0.4
	N ₂	0.6
	高位热值(MJ·kg ⁻¹)	54.87

[0106] 在液体燃料生产子系统 4 中,合成气通过浆流床费托反应器 41 进行费托合成反应被转化为以直链烃类为主的合成油产品,见式 25 给出的轻烃、石脑油、馏分油、石蜡油和氧化物。本实施例中,费托反应的条件是在低温 (220℃)、中压 (25atm),基于铁系催化剂的浆流床反应器,该反应环境适合长链的合成油生成。注意到除反应 24 外,低温费托反应过程中还会伴随一定程度的水蒸汽变换反应,见式 5。



[0109]



[0110] 式中, $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_q$ 表示费托合成油产品,其具体的产品分布可见表 4 ;n、m 和 q 分别表示合成油中碳原子、氢原子和氧原子的数量。

[0111] 表 4

[0112]	名称	指标
	轻烃, wt %	8.98
	石脑油, wt %	26.86
	馏分油, wt %	38.12
	石蜡, wt %	28.46
	氧化物, wt %	1.50
	API	40
	辛烷/十六烷值	24/87
	平均分子量, MW	97

[0113] 低阶煤焦化产生的煤制合成油 S11 和费托合成产生的费托合成油需要在炼制装置升级为符合液体燃料 S15,这包括汽油和柴油。

[0114] 在动力子系统 5 中,需要将空气分离单元得到的 N_2 抽出一部分注射进入燃烧室以稀释合成气含量,同时将发电用合成气 S9 的低位热值降低至 $4.30\text{MJ}/\text{Nm}^3$ 。出燃气轮机工段的烟气在余热锅炉工段交换热量,从而为蒸汽轮机提供各种压力级别的蒸汽 (高压: 124atm, 540℃; 中压: 40atm, 540℃; 低压: 12.4atm, 370℃)。从燃气轮机和蒸汽轮机产生的功均通过发电机转化为上网电力 S13。

[0115] 半焦气化子系统 1 的富碳合成气 S4,该股中 30% 的合成气 S9 用于发电,剩下化 70% 作为化工用合成气 S10。化工用合成气 S10 和天然气 S3 重整得到的富氢合成气 S7 调合生产符合费托合成反应要求的原料合成气 S12; 合成气在液体燃料子系统通过费托合成反应得到汽、柴油 S13,少量弛放气 S14 送入动力子系统发电 S15。

[0116] 实施例 1 中低阶煤 S2 进料量为 203 吨 / 小时,天然气 S3 为 30.9 吨 / 小时,其系统的性能结果见表 5 所示。其中,盈亏平衡油价是液体燃料生产过程的成本和抵御油价波动风险的重要参考指标。得益于主要原料低阶煤的较低收购价格 (只有常规煤价的一半左右) 和高能源转换效率,该方案的能量转换效率为 61.06%,总隔夜投资为 1577 百万美元,总平准化成本为 446 百万美元,每加仑当量汽油 (GGE) 的盈亏平衡油价为 1.90\$。同时,该实施例中的全生命周期温室气体排放为 1309 千吨 / 年。

[0117] 表 5

	指标	数值
[0118]	输入 低阶煤, MW	1089
	接收基量, 吨/天	4882
	生物质, MW	0
	接收基量, 吨/天	0
	天然气, MW	470
	天然气量, 吨/天	743
	输出 汽油, MW	147
	柴油, MW	540
	液体燃料, MW	687
	液体燃料量, $\times 10^6$ GGE/年	165
	总发电量, MW	352
	电力消耗, MW	87
	净产电力, MW	265
	能量效率, %	61.06
	总隔夜投资, $\times 10^6$ \$	1577
	全生命周期温室气体排放, $\times 10^{-3}$	1309
	吨/年	
[0119]	总平准化成本, $\times 10^6$ \$	446
	盈亏平衡油价, \$/GGE	1.90

[0120] 实施例 2

[0121] 天然气重整子系统 2 和低阶煤焦化子系统 3 的流程和反应条件同实施例 1。但气化子系统 1 的原料输入情况有所变化。本实施例考虑在气化子系统 1 中, 气化炉进料半焦中掺混一定量的生物质气化的方式降低全系统的生命周期温室气体排放。生物质为芒草 (其元素分析和工业分析见表 1), 原料生物质需要首先生物质首先需要预处理至平均粒度分布为 50mm, 并干燥至其水份含量为 5%。考虑到目前商业化的壳牌的设计受生物质进料限制, 即其最高高位热值含量不超过总进料的 30%。故此实施例中通过调整原料生物质和低阶煤的质量比为 0.34, 相应使生物质的比例占气化炉进料 (半焦和干燥生物质) 热值的 28%。

[0122] 这时, 半焦气化子系统 1 的富碳合成气 S4, 其 H_2 和 CO 摩尔比为 0.68, 该股中发电用合成气和化工用合成气的摩尔比为 0.61, 即 38% 的合成气 S9 用于发电, 剩下 62% 作为化工用合成气 S10。同时, 在天然气重整子系统 2 中, 新鲜的原料天然气和来自油品炼制装置 43 的轻烃 S16 ($C_1 \sim C_4$) 混合, 通过重整反应转化 (反应条件为 $800^\circ C$, 压力 22atm) 为 H_2 和 CO 摩尔比为 3 的富氢合成气。该股混合气经预热后依次进入预重整反应器和自热重整反应器 (图中未示出), 然后分流为两股: 其中 10% 的富氢合成气进入制氢工段经过合成气变换装置 22 和压力吸附装置 23 生产油品精制所需要的纯度为 99.5% 的炼厂氢气 S8, 剩余 90% 的富氢合成气 S7 和来自气化单元的富碳合成气 S10 (化工合成气) 经过气体混合装置 42 混合得到 $H_2/CO = 2.0$ 的费托合成的原料合成气 S12。

[0123] 实施例 1 中低阶煤 S2 进料量为 170 吨 / 小时, 生物质 S1 进料量为 57.7 吨 / 小时, 天然气 S3 为 30.4 吨 / 小时。实施例 2 的系统的性能结果见表 6 所示。

[0124] 表 6

	指标	数值
[0125]	输入 低阶煤, MW	930
	接收基量, 吨/天	4080
	生物质, MW	262
	接收基量, 吨/天	1385
	天然气, MW	462
	天然气量, 吨/天	731
[0126]	输出 汽油, MW	159
	柴油, MW	526
	液体燃料, MW	685
	液体燃料量, $\times 10^6$ GGE/年	164
	总发电量, MW	350
	电力消耗, MW	100
	净产电力, MW	250
	能量效率, %	57.22
	总隔夜投资, $\times 10^6$ \$	1602
	全生命周期温室气体排放, $\times 10^{-3}$ 吨/年	680
	总平准化成本, $\times 10^6$ \$	448
	盈亏平衡油价, \$/GGE	1.99

[0127] 由于生物质的能量密度要比半焦低 30% 左右, 它的加入会对气化炉的性能产生一定负面影响, 其中气化反应温度会降低约 $30^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$, 出口的单位标准体积合成气的热值降低 3% ~ 10%。这使得该方案的能量转换效率下降到为 57.22%。同时, 其总隔夜投资上升到 1602 百万美元, 总平准化成本为 448 百万美元, 每加仑当量汽油 (GGE) 的盈亏平衡油价为 1.99\$。但是, 生物质作为碳中性能源的输入对降低混合能源系统的温室气体排放方面发挥重要作用, 其全生命周期温室气体排放由案例 1 的 1309 千吨 / 年下降到 680 千吨 / 年, 下降了约 48%。

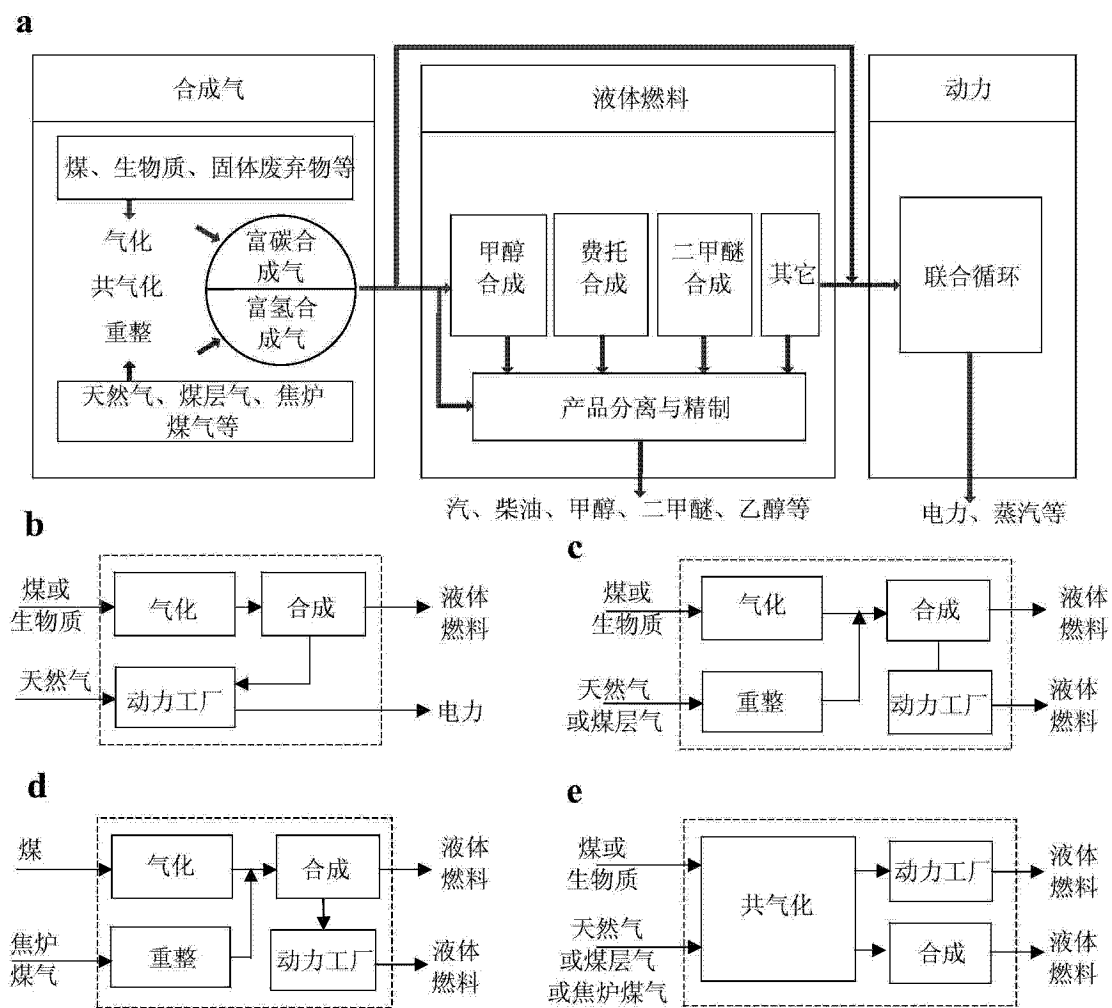


图 1

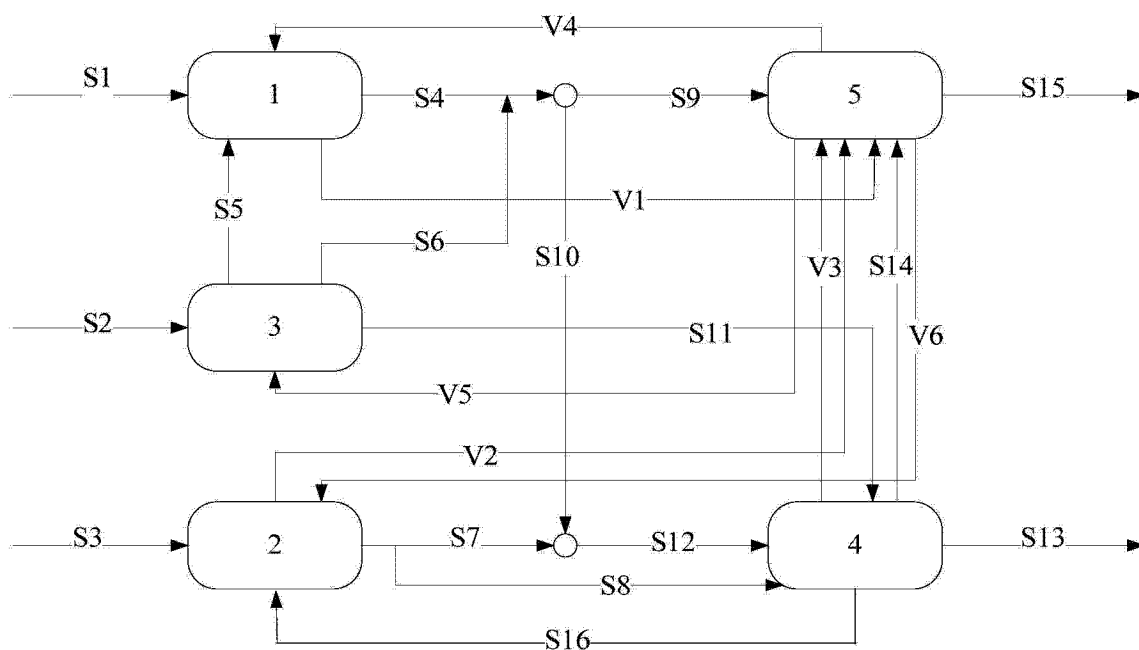


图 2

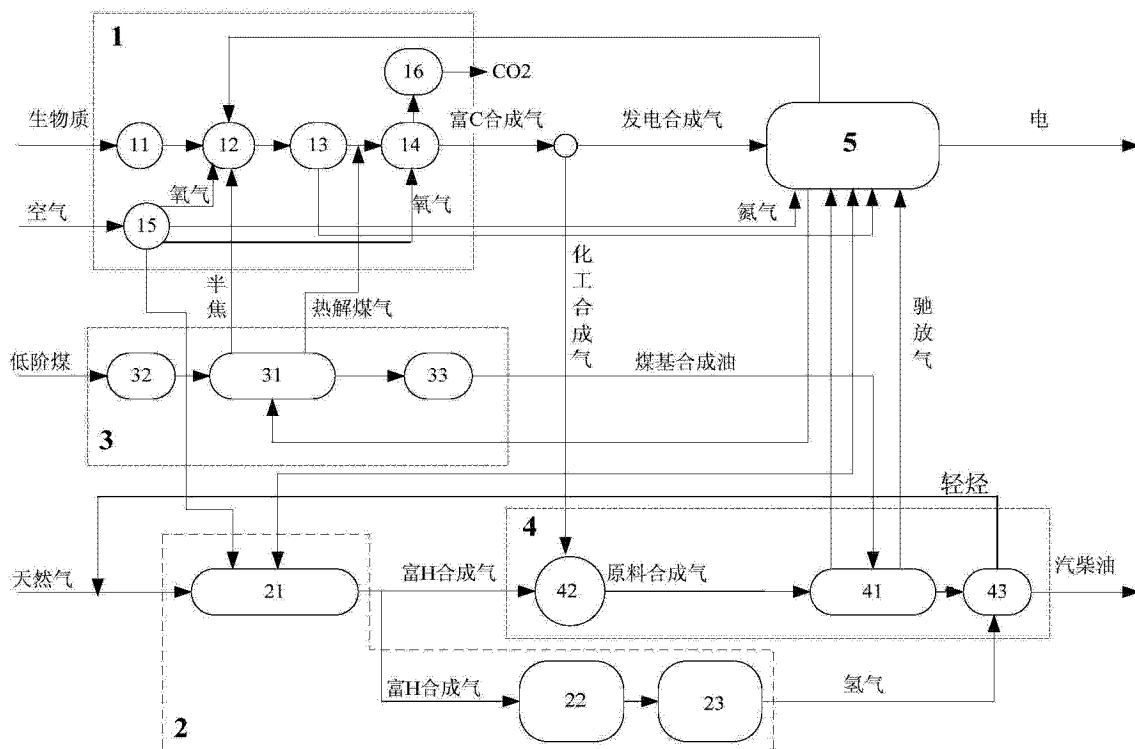


图 3