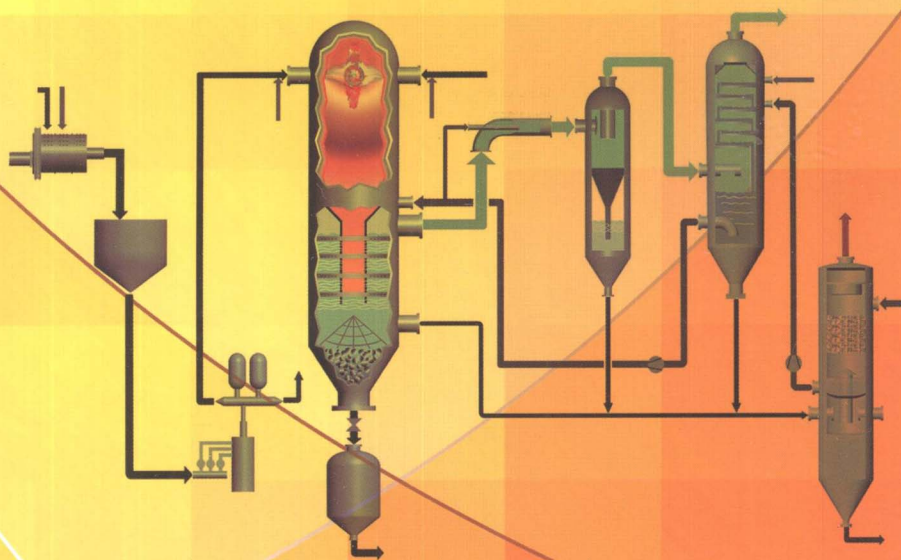


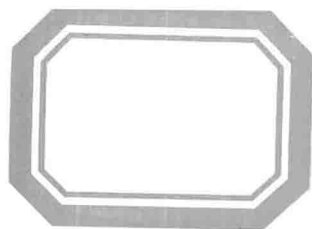
# 石油焦气化制氢技术

瞿国华 王辅臣 代正华 周洪义 编著



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)



国家973计划项目“煤等含碳固体原料  
大规模高效清洁气化的基础研究”(2010CB227000)的资助

# 石油焦气化制氢技术

瞿国华 王辅臣 代正华 周洪义 编著

中国石化出版社

## 内 容 提 要

本书论述了当代石油焦(煤)气化制氢技术(CTH)工艺和工程方面的理论与实践。内容包括有关气化制氢工艺的基础理论、工程设计和产业化方面的成果。主要研究对象是石油焦(煤),许多有关石油焦气化的研究成果还是首次在国内发表。

本书内容比较系统、完整,具有较高的理论水平和实际应用价值。可供炼油、石化和煤化工行业从事生产、科研、设计和管理工作的工程技术人员及高等院校有关专业师生阅读和参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

石油焦气化制氢技术 / 瞿国华等编著.  
—北京:中国石化出版社,2013.12  
ISBN 978-7-5114-2434-1

I. ①石… II. ①瞿… III. ①石油焦-气化-制氢-研究  
IV. ①TE626.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 239265 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:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<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

\*

787×1092 毫米 16 开本 11.75 印张 285 千字

2014 年 1 月第 1 版 2014 年 1 月第 1 次印刷

定价:38.00 元

# 序

近年来，国际原油价格大幅攀升，全球开始进入高油价时代，我国炼油业加工重质、劣质原油数量日益增多，改扩建和新建延迟焦化装置也大量增加，生产的石油焦数量十分巨大，2012年全国石油焦产量已达到1942万吨，其中增加的部分都属于高硫石油焦。为此，高硫石油焦的有效利用已成为加工重质、劣质原油炼油企业生产上需要解决的一个十分重要的问题。

目前炼厂高硫石油焦的一个重要用途主要是通过循环流化床锅炉(CFB)清洁燃烧后发生电力和蒸汽供炼厂使用。实践证明，我国在以石油焦为主要燃料的循环流化床锅炉(CFB)领域，无论是可靠性和先进性方面都已经达到了相当高的水平，国产化锅炉的发汽量最大达到600吨/时，锅炉连续运行时间达400天左右，CFB锅炉在中国石化所属炼厂已经得到广泛应用。

从资源利用角度分析，石油焦气化是对石油焦中所蕴含的化学能的梯级利用的一种高效利用方式，它以产生合成气( $\text{CO} + \text{H}_2$ )为主，同时充分利用石油焦中的C、H元素，生产炼厂当前极为需要的氢气以及其他多联产石化产品如甲醇、醋酸、丁辛醇、乙二醇和乙醇等。后者大部分已经产业化或正在产业化过程中。这是一种既可以有效利用能量，又可以充分利用质量(以焦代油)的石油焦高效、清洁利用的方式。如果能全面推广，不仅使劣质原油热加工产业链得到完整的延伸，也是一个符合可持续发展的石油焦综合利用的现实可行的方案。

有鉴于此，中国石化上海石化股份公司、华东理工大学及国内有关专家、学者编著的《石油焦气化制氢技术》一书在中国石化出版社的鼎力协助下即将成书出版。本书阐述和研讨了这一领域的基础理论研究、工程设计和产业化方面所取得的成果，我们认为本书具有前瞻性和重要的现实意义。相信本书的出版必将能对我国焦(煤)气化制氢技术水平的提高和促进我国炼油和石化工业可持续发展，以及相关的人员培训等方面有所裨益。

王基铭

二〇一三年九月十八日

# 前 言

由上海石油学会主办、华东理工大学协办的“炼厂高硫石油焦制氢高级研讨班”，于2010年6月在华东理工大学举行。这次研讨活动是一次主要针对开发高硫石油焦气化工工艺制氢技术而举办的。

新世纪以来，国内有关的一些大学及设计、研究部门和企业对焦(煤)气化制氢工艺(CTH)的基础理论研究、工程设计研究和产业化方面取得了不少成果和进展。为此我们在研讨班讲稿的基础上，进一步吸收了这方面的成果，在中国石化出版社的协助下，正式出版了名为《石油焦气化制氢技术》一书，全书共分五章。第一章为绪论，由瞿国华编写。第二章为石油焦气化的物理化学基础，由王辅臣编写。第三章为石油焦的成浆特性，由王辅臣编写。第四章为石油焦气化工工艺选择及系统集成，由代正华编写。第五章为高硫石油焦制氢工程研究，由周洪义编写。全书由瞿国华、王辅臣统稿。

我们衷心地感谢中国工程院院士、中国石油化工股份有限公司原总裁王基铭教授为本书写了序言，对本书起到了很大的促进和鼓励作用。我们还要感谢上海石油学会和华东理工大学洁净煤技术研究所对本书的编写和出版工作所给予的极大支持和帮助。希望本书的出版能对我国石油焦(煤)制氢及多联产石化产品工业领域的发展及石油化工和煤化工的优化整合以及相关的人员培训等方面有所裨益。对本书的不足之处，请读者给予批评指正。

本书编者

2013年6月于上海

# 目 录

第1章 绪 论 .....	( 1 )
1.1 高硫石油焦有效利用已成为劣质原油加工产业链中一个重要课题 .....	( 1 )
1.1.1 石油焦基本性质 .....	( 2 )
1.1.2 石油焦分类和燃烧性能 .....	( 5 )
1.1.3 和气化工艺有密切关系的一些石油焦性质 .....	( 6 )
1.1.4 高硫石油焦市场供应及定价机制 .....	( 7 )
1.2 新世纪炼油厂氢经济 .....	( 12 )
1.2.1 炼油厂氢消耗 .....	( 13 )
1.2.2 炼油厂氢资源及其优化配置 .....	( 14 )
1.2.3 常规制氢及制氢原料优化 .....	( 14 )
1.3 炼油厂高硫石油焦气化制氢工艺(CTH)的开发 .....	( 15 )
1.3.1 高硫石油焦气化制氢工艺 .....	( 15 )
1.3.2 开发高硫石油焦制氢工艺具有成熟的技术基础 .....	( 16 )
1.3.3 石油焦气化制氢的几个关键问题 .....	( 18 )
1.3.4 石油焦气化主要技术经济指标 .....	( 21 )
1.3.5 国内案例介绍 .....	( 21 )
1.3.6 炼油厂发展石油焦气化制氢(CTH)路线和发展汽电联产(IGCC)路线的简 要比较 .....	( 24 )
1.4 高硫石油焦气化工艺的发展前景 .....	( 27 )
1.4.1 新一代炼化一体化的石化企业中发展高硫石油焦气化工艺的重要作用 .....	( 27 )
1.4.2 高硫石油焦气化工艺下游产品多联产方案 .....	( 28 )
1.5 小结 .....	( 33 )
参考文献 .....	( 34 )
第2章 石油焦气化的物理化学基础 .....	( 36 )
2.1 石油焦的物理化学特性及分类 .....	( 36 )
2.1.1 物理化学特性 .....	( 36 )
2.1.2 石油焦的分类 .....	( 38 )
2.2 石油焦物化特性对气化过程的影响 .....	( 38 )
2.3 石油焦的气化反应特性 .....	( 39 )
2.3.1 石油焦的热解 .....	( 39 )
2.3.2 石油焦气化动力学 .....	( 47 )
2.4 改善石油焦气化反应活性的技术手段 .....	( 49 )
2.4.1 碱金属对石油焦气化反应活性的影响 .....	( 49 )

2.4.2	生物质对石油焦气化反应活性的影响	( 57 )
2.4.3	草木灰对石油焦气化反应活性的影响	( 60 )
2.4.4	石油焦与褐煤共气化	( 65 )
2.4.5	石油焦与液化残渣共气化	( 73 )
	参考文献	( 78 )
<b>第3章</b>	<b>石油焦成浆特性</b>	( 82 )
3.1	石油焦的成浆性及其影响因素	( 82 )
3.1.1	石油焦性质对成浆性的影响	( 82 )
3.1.2	成浆浓度经验公式	( 83 )
3.1.3	浆体性能测试方法	( 83 )
3.2	石油焦成浆浓度研究	( 84 )
3.3	褐煤成浆浓度研究	( 85 )
3.4	石油焦和褐煤成浆机理分析	( 86 )
3.4.1	表面基团对成浆性能的影响	( 87 )
3.4.2	孔隙结构对成浆性能的影响	( 88 )
3.4.3	矿物质组成对成浆性能的影响	( 90 )
3.5	分散剂对水煤/焦浆黏度的影响	( 91 )
3.5.1	各类分散剂的降黏机理	( 91 )
3.5.2	分散剂以及褐煤中腐植酸的析出对浆体黏度的影响	( 92 )
3.5.3	分散剂用量对水煤/焦浆黏度的影响	( 93 )
3.6	粒度分布对水煤/焦浆黏度的影响	( 94 )
3.6.1	湿磨得到的水煤/焦浆的黏度随粒度分布的变化规律	( 94 )
3.6.2	混配得到的水煤/焦浆的黏度随粒度分布的变化规律	( 98 )
3.7	水煤/焦浆的流变性	( 99 )
3.7.1	水煤/焦浆的流变性特征	( 99 )
3.7.2	固体浓度对流变性的影响	( 100 )
3.7.3	粒度分布对流变性的影响	( 101 )
3.7.4	稳定剂对流变性的影响	( 102 )
3.8	水煤/焦浆的稳定性	( 102 )
3.8.1	褐煤水煤浆的稳定性	( 102 )
3.8.2	水焦浆的稳定性	( 103 )
3.9	石油焦与褐煤的共成浆性研究	( 105 )
3.9.1	原料与实验方法	( 105 )
3.9.2	水煤焦浆分散剂的选择	( 105 )
3.9.3	石油焦与褐煤共成浆的成浆浓度特性	( 106 )
3.9.4	水煤焦浆的流变性	( 108 )
3.9.5	水煤焦浆的稳定性	( 108 )
3.9.6	褐煤水煤浆、水焦浆和水煤焦浆的 SEM 分析	( 108 )
	参考文献	( 110 )



---

第4章 石油焦气化工工艺选择及系统集成 .....	(111)
4.1 适合石油焦气化的技术 .....	(111)
4.1.1 气化技术的发展 .....	(111)
4.1.2 固定床与流化床用于石油焦气化的局限性 .....	(114)
4.1.3 石油焦气流床气化技术 .....	(114)
4.2 气流床气化炉内流动与反应过程分析 .....	(118)
4.2.1 流动与反应过程耦合分析 .....	(118)
4.2.2 气流床气化炉数学模拟方法 .....	(124)
4.2.3 石油焦浆气流床气化炉热力学平衡模拟与分析 .....	(127)
4.3 石油焦浆气流床气化过程的系统集成 .....	(129)
4.3.1 气流床气化的基本流程 .....	(129)
4.3.2 气流床气化过程的系统集成 .....	(130)
4.3.3 多喷嘴对置式石油焦浆气流床气化系统集成 .....	(141)
4.4 多喷嘴对置式石油焦浆气流床气化工工艺过程设计 .....	(144)
4.4.1 设计基础 .....	(144)
4.4.2 气化界区框图 .....	(145)
4.4.3 主要工艺数据 .....	(145)
4.4.4 主要设备列表 .....	(154)
4.4.5 仪表与控制 .....	(156)
参考文献 .....	(156)
第五章 高硫石油焦制氢(CTH)工程研究 .....	(160)
5.1 概述 .....	(160)
5.2 高硫石油焦制氢总工艺流程 .....	(160)
5.2.1 总工艺流程 .....	(160)
5.2.2 总工艺流程说明 .....	(160)
5.3 工艺技术方案选择 .....	(161)
5.3.1 空气分离 .....	(161)
5.3.2 气化技术 .....	(161)
5.3.3 变换工艺 .....	(165)
5.3.4 酸性气体脱除技术 .....	(166)
5.3.5 氢气提纯工艺 .....	(173)
5.3.6 硫回收技术 .....	(176)
5.4 案例及技术经济分析 .....	(177)
5.4.1 案例介绍 .....	(177)
5.4.2 系统配置及消耗定额 .....	(177)
5.4.3 氢气成本 .....	(178)
5.4.4 主要技术经济指标 .....	(178)
5.4.5 结论 .....	(180)



# 第 1 章 绪 论

## 1.1 高硫石油焦有效利用已成为劣质原油加工产业链中一个重要课题

近年来,世界原油的重质化和劣质化倾向越来越严重,对于加工高硫、高密度和高沥青质含量的劣质原油炼油厂而言,延迟焦化工艺仍然是国内外一种主要优先选择的重油加工工艺。由于焦化过程是一种没有外供氢的热裂化过程,在重油轻质化过程中必然同时生产一定数量副产品——石油焦。这样,在加工高硫原油炼油厂中发展焦化就必须解决好高硫石油焦的出路问题<sup>[1]</sup>。

21 世纪以来我国炼油企业原油加工能力迅速增加,期间焦化产能增加更快。相应石油焦的产量增加很快,10 年间(2001~2011 年)全国石油焦产量增加了 2.6 倍,炼油厂石油焦产率(占原油加工量)已由 2.15% 上升到 4% 左右,详见表 1-1。

到 2010 年我国延迟焦化装置产能已达到 10960 万 t/a,占原油加工能力的 18.6%。中国石油焦占世界石油焦市场约为 10% 左右,从 2002 年到 2007 年所增加的 500 万 t 左右石油焦基本上都是高硫石油焦<sup>[2,3]</sup>。

上述趋势估计在今后相当一段时间内还会继续。与此同时,几个传统的石油焦市场已经日趋饱和,期望在传统的市场上为高硫石油焦产品找到经济可行的出路将受到限制。因此,当今的炼油厂正在研究各种更可行、更具经济价值的石油焦处理方案,重点是解决高硫石油焦的出路问题。

表 1-1 中国原油加工量及石油焦产量

万 t/a

年 份	原油加工量 <sup>①</sup>	焦化加工能力	石油焦产量 <sup>③</sup>	石油焦产率(占原油)/%
2002	21896	2465	508.03	2.32
2003	24255	2372	603.18	2.39
2004	27290	3725	735.30	2.69
2005	29457	4245	968.51	3.34
2006	30714	4505	1098.02	3.52
2007	32986 <sup>②</sup>	4800	1191.56	3.65
2008	34718		1379.91	4.03
2009	37286		1424.54	3.82
2010	41681		1531.80	3.68
2011	44774		1756.40 <sup>④</sup>	3.92

① 数据取自中国石化集团公司 2012 年年鉴。

② 2007 年底中国常压蒸馏能力达 3.80 亿 t/a。

③ 数据取自中国石化集团公司 2012 年年鉴。

④ 其中中国石化集团公司石油焦产量 1421.38 万 t/a。

### 1.1.1 石油焦基本性质

石油焦气化制氢工艺的基本原料是石油焦，它是炼油厂焦化装置产生的一种固态副产品。石油焦外观为形状不规则、具有金属光泽、黑色或暗灰色固体，有发达的孔隙结构。石油焦并非一类具有确切组成、结构的物质，在重质油研究领域常以甲苯(或苯)不溶物认作为石油焦，对于甲苯不溶物，还可用吡啶或二硫化碳做进一步分离，所得甲苯不溶而吡啶(或二硫化碳)可溶的物质称为碳青质(carbenes)，碳青质是石油沥青中一种相对分子质量最大、碳元素最为富集的非烃类组分，其特点是只能溶于吡啶或二硫化碳。吡啶或二硫化碳不溶物则称为高碳青质或油焦质(carboids)，高碳青质或油焦质指不溶于任何有机溶剂中的一种含碳矿物，不属于沥青类。

在重质油的热转化过程中，石油焦是按如下步骤逐渐缩聚形成的：油分→胶质→沥青质→碳青质→高碳青质(油焦质)。随着过程进行其芳香度逐步增大。目前，对焦化过程研究最深入、应用最广泛的是“中间相理论”，认为形成可石墨化焦的前驱是碳质中间相(carbonaceous mesophase)，这种中间相通常是呈球状的，所以亦称为“小球体”，在偏光显微镜下可以很清楚地被观察到，有关著作中有较详细的阐述<sup>[4]</sup>。

石油焦的主要元素组成范围中含碳 90% ~ 97%，含氢 1.5% ~ 8.0%，还含有少量硫、氮、氧和金属元素。含挥发分较多的石油焦中其碳氢比在 20 左右，经煅烧后的石油焦制品碳氢比可高达 1000 以上。

石油焦具有独特的理化性能和机械性能，如氧化燃烧及发热性能、在腐蚀性介质中的化学安定性和热安定性、较低的热膨胀系数、足够高的机械强度、较高的电导率和热导率、良好的弹塑特性、较强的核辐射安定性等。

炼油厂延迟焦化装置生产的石油焦按物理结构大体可分为海绵焦(sponge coke)、弹丸焦(shot coke)和针状焦(needle coke)三类。海绵焦是常规延迟焦化装置主要产品，硬而多孔，尺寸范围从细粉到 500 mm 大颗粒不规则分布，外观呈暗黑色，外形类似海绵。我国大部分延迟焦化装置加工的国产原料其沥青质含量较低，生产出的石油焦主要是海绵焦。

延迟焦化装置生产的石油焦一般为生焦(green coke)，经过煅烧后成为熟焦，又称煅烧焦，我国炼油厂延迟焦化装置一般不配石油焦煅烧设备，作为石油焦气化的原料焦应是生焦(海绵焦或弹丸焦)。

弹丸焦是延迟焦化装置在非正常工况下获得的产品，弹丸焦是由直径 2 ~ 10mm 致密低孔隙球形聚集体，有时可达到篮球那样大小。这些聚集体很脆，很容易散开，但基本的小球很硬。近年来我国加工进口原油的一些炼油厂，有的环烷基原油中沥青质(甲苯不溶物)和杂原子含量较高，焦化生成弹丸焦的可能性就较大，并时有报道。我国进口的石油焦中也有一部分是价格较低的弹丸焦。

针状焦是一类芳香性原料(如 FCC 油浆和澄清油、瓦斯油热裂解焦油、煤焦油)在特殊延迟焦化操作条件生产而得，显微镜下观察为类似断针的细长晶体结构，呈银灰色。针状焦具有特殊性能和用途，附加产值很高。

此外，国外还有流化焦和灵活焦，前者系流化焦化装置产品，呈球形非凝聚态，能自由流动，比海绵焦硬，与硬砂类似，正常直径小于 6.35 mm。灵活焦来自灵活焦化装置，是流

化焦经过气化后(转化率大于97%)的产物,颗粒尺寸较小,小于200目的颗粒占80%。这两类焦的数量很少。

由于今后石油焦气化工工艺使用廉价弹丸焦的可能性较大,而过去国内焦化装置对弹丸焦的性状不是很熟悉,本书将对它作一些简要的介绍。弹丸焦是由高沥青质、高硫渣油原料经焦化形成,特别在使用高温、低压和低循环比等追求焦炭收率最小化时和使用短循环时间前提下在增加焦炭塔内湍流的情况下更易形成。弹丸焦是在形成小球状焦前体物的蒸汽相中形成的,而不是在静止液体中产生的。

生成弹丸焦对炼油厂有利的一面,因为这种操作状态通常能使延迟焦化装置的液体和气体产品的产量最大化,并且除焦较为容易。再者,弹丸焦呈球状、有高硬度、高热膨胀系数(coefficient of thermal expansion, CTE)和高密度等特点,使它能适用于某些特定应用中,如二氧化钛制备、核用石墨(如果硼含量低)和石墨注模料等。弹丸焦不适用于炼铝的阳极市场,又难以研磨作燃料使用。近来弹丸焦的用途在不断扩大,非常适合作为循环流化床锅炉(CFB)燃料,具有烧焦效果好的特点。弹丸焦粉正推广用于我国玻璃工业代替重油作窑炉燃料。

弹丸焦对炼油厂安全生产是不利的,因为它在冷却、排放、拆卸焦化塔盖和切焦过程中,当冷水冲击到热点时会出现人身安全问题。其它缺点还包括弹丸焦从塔中排放时无法控制,所以无法直接装入轨道车等。但是,这些问题是可以解决的,如采用焦炭塔底自动遥控卸盖系统(采用滑阀的自动装卸焦炭塔塔底盖机)就可以提高焦炭塔操作的安全性。

图1-1为某延迟焦化工业装置所生成弹丸焦颗粒的照片,这些颗粒基本为表面光滑的球形或卵形。图1-2为弹丸焦与海绵焦的扫描电镜照片,其中A、B为弹丸焦,C、D为海绵焦,B、D的放大倍数更大些。由图可以明显看出,弹丸焦的表面相当光滑,而海绵焦的表面则凹凸不平、很不规则,并具有大小不同的孔隙。

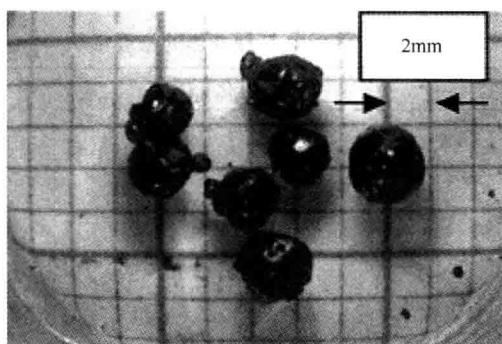


图1-1 延迟焦化弹丸焦外观

表1-2为海绵焦与弹丸焦的物理性质,表中的焦炭均选取自同一延迟焦化装置的焦堆,数据表明两者在孔隙度和硬度上有显著差别。弹丸焦的孔容更小硬度则更大,但售价较低,今后我国高硫石油焦气化工装置除了使用海绵焦外,弹丸焦也是一种价格更低可选择的原料。

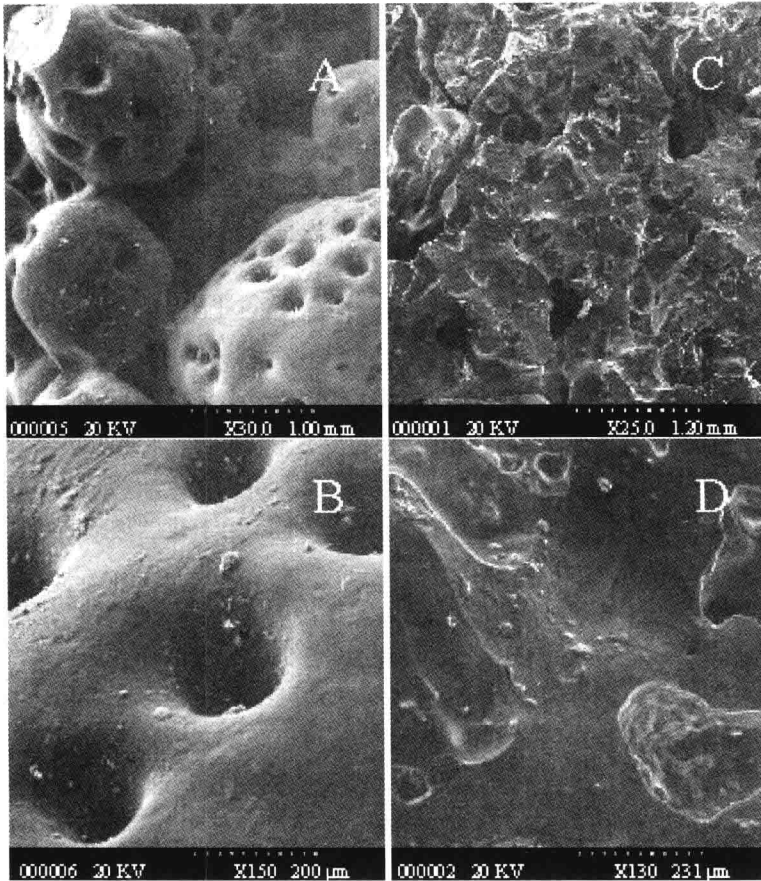


图 1-2 海绵焦和弹丸焦电镜照片

表 1-2 海绵焦与弹丸焦的物理性质

项 目	弹丸焦	海绵焦
挥发分/%	9.6	10.2
真密度/(g/cm <sup>3</sup> )	1.83	1.79
孔容分布/(cm <sup>3</sup> /g)		
100 ~ 15 μm	7	19
15 ~ 0.1 μm	26	48
0.1 ~ 0.014 μm	10	16
100 ~ 0.014 μm	43	83
硫/%	1.9	2.0
铁/硅/(μg/g)	470/60	410/60
钒/镍/(μg/g)	540/200	530/190
钙/钠/(μg/g)	130/120	100/100
硬度(HGI)	27	70

### 1.1.2 石油焦分类和燃烧性能

随原料、生产工艺和加工深度等不同的延迟焦化装置生产的石油焦性质有较大差异。国际上普遍采用以硫含量为基础对石油焦进行分类,见表1-3。我国国产原油减压渣油生产的石油焦(生焦)大部分是低硫石油焦,高硫石油焦主要用作燃料焦。几种进口原油减压渣油生产的典型石油焦(生焦)性质见表1-4,表1-5为燃料级石油焦的典型特性。

表1-3 国际石油焦分类方法

种 类	硫含量/%	用 途
高硫焦	> 4	燃料用
中硫焦	2~4	制铝电极用
低硫焦	< 2	高级焦

表1-4 几种国外原油减压渣油生产的典型石油焦(生焦)性质

原油名称	沙特轻质	沙特中质	伊朗轻质	伊朗重质	阿曼原油
挥发分/%	8.8	9.1	8.8	9.6	9.0
硫含量/%	5.9	5.9	3.3	3.8	2.0
灰分/%	0.11	0.18	0.22	0.26	0.08

表1-5 燃料级石油焦的典型特性

典型特征	数 据	典型特征	数 据
热含量/(kJ/kg)	30200~34900	灰分/%	0.1~0.8
挥发分/%	10	硬度(HGI)	50~100
硫含量/%	3~7	钒/( $\mu\text{g/g}$ )	200~2000

和煤相比,石油焦的灰分少,挥发分低,固定碳含量高,石油焦的热值比煤的热值高。石油焦燃烧特性与煤有差异,主要是石油焦着火较难,燃烧速度慢,燃烧性能相对较差。同时,石油焦燃烧特点是第一阶段燃烧很快,第二阶段十分缓慢,这些都影响到石油焦气化的反应活性,本书第二章将有详细的讨论。表1-6是石油焦燃烧特性的比较,表1-7是石油焦和煤的成分比较。

表1-6 石油焦和煤的燃烧特性比较

项 目	着火温度/ ℃	挥发分特性指数 (D)	燃烧特性指数 (S)	孔体积/ ( $\text{m}^3/\text{g}$ )	孔表面积/ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	比表面积/ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	燃净温度/ ℃
石油焦	520~550	$\sim 1.54 \times 10^{-6}$	$\sim 3.79 \times 10^{-9}$	0.5	1.96	1.83	$\sim 726$
烟煤	470	$(6.5 \sim 7.15) \times 10^{-6}$	$(4.6 \sim 4.8) \times 10^{-9}$	1.77	6.88	5.57	
无烟煤		$7.75 \times 10^{-6}$	$3.5 \times 10^{-9}$				

表1-7 石油焦和煤的成分比较

项目	石油焦	烟煤	次烟煤	无烟煤
固定碳	87~88	55.8	43.19	80.7
挥发分	6~12	32.9	32.69	4.4
灰分	0.5~1.6	8.2	5.37	10.7

续表

项目	石油焦	烟煤	次烟煤	无烟煤
水分	3.6~7.6	3.1	18.75	4.2
C	88.3~90.3	80~83		
H	3.9~4.16	5~6		
O	0.6~1.93	5.5~9.2		
N	1.11~1.56	1.2~1.7		
S	2.8~4.35	0.5~5.6		

### 1.1.3 和化工工艺有密切关系的一些石油焦性质

#### 1.1.3.1 纯度

石油焦生焦基本由固定碳、挥发分、灰分和水分四种成分构成。作为燃料其有效组分是固定碳和挥发分，如果它们含量高，发热值也高。在石油焦煅烧过程中，挥发分约在 500℃ 开始脱除，在 900~1000℃ 完成。生焦中的氢含量也是其煅烧性能的一个指标。石油焦在氧气中的燃烧状况和氢含量有关，大多数产品焦炭中的氢含量在 1000℃ 前已下降到小于 0.1%。灰分和水分都是石油焦的杂质，典型的灰分范围为 0.1%~0.3%，灰分的组成比较复杂，包括硅、钠、钙、铁、镍、钒等元素及其化合物。石油焦中这些物质的含量用灰分指标加以表示。

石油焦灰分中的一些组分会影响它的使用性能。在气化炉运行中，重金属特别是钒的积累会引起炉灰熔点降低，破坏炉子耐火材料衬里，影响气化炉正常运转和寿命。

#### 1.1.3.2 硬度(HGI, hardgrove grindability index)

燃料级石油焦可以根据其研磨的难易程度即可磨指数进一步分类。石油焦硬度(HGI)用 ASTM D5003-95 方法测定，其数值越小表示试样越硬。HGI 指数低于 50 的石油焦被称为硬石油焦，由于使用前石油焦必须研磨，石油焦的 HGI 指数越高表示焦越软越容易研磨，卖价也更好。典型的煤一般比石油焦硬，因此使用煤气化的装置改成使用石油焦是容易的。

#### 1.1.3.3 热值

石油焦的典型热值一般比煤的热值高。因此，以等重量的煤为基准给石油焦定价时，就相当于以相同的英热单位为基准折扣 14% 左右。

表 1-8 是国产原油焦化得到的石油焦与进口石油焦分析结果比较。由表可见，国产原油石油焦一些关键质量指标如硫、灰分和金属含量等均优于进口石油焦，总体质量较好，但挥发分、水分等指标较高，有待进一步改善。

表 1-8 国产与进口石油焦分析结果

分析项目	国产		进口			
	最高	最低	平均	最高	最低	平均
挥发分/%	17.6	6.8	10.74	13.2	9.6	10.2
灰分/%	0.36	0.06	0.18	1.04	0.16	0.64
水分/%	15.3	0.2	8.3	10.5	0.6	3.4
硬度(HGI)	120	40	81.3	107	35	67.2

续表

分析项目	国 产		进 口			
	最高	最低	平均	最高	最低	平均
热值/(J/g)	36500	34585	35370	35685	38845	34650
C/%	91.4	87.9	89.9	90.79	85.76	88.06
H/%	4.32	3.49	3.91	4.17	3.51	3.85
S/%	5.96	0.73	1.98	8.08	1.61	4.72
N/%	2.9	1.21	2.102	2.32	1.33	1.85
Al/( $\mu\text{g/g}$ )	359	4.7	79.5	143	8	47.7
Ca/( $\mu\text{g/g}$ )	378	20.5	131.4	149	29.6	70.4
Cu/( $\mu\text{g/g}$ )	2.5	0.3	0.9	4	0.7	1.5
Fe/( $\mu\text{g/g}$ )	357	60.4	126.2	292	64.4	195.2
Mg/( $\mu\text{g/g}$ )	14.4	3.5	8.9	17.9	6.5	10.2
Na/( $\mu\text{g/g}$ )	74.4	8.6	32.2	50.6	12.8	27.7
Ni/( $\mu\text{g/g}$ )	504	106	198.3	461	114	274.7
Pb/( $\mu\text{g/g}$ )	8	0.2	1.1	1.1	0.2	0.57
V/( $\mu\text{g/g}$ )	710	21.4	161.2	1687	92.5	762.5

### 1.1.4 高硫石油焦市场供应及定价机制

研究高硫石油焦市场供应情况及定价机制是开发高硫石油焦制氢工艺(CTH)有关技术经济指标方面的一个重要依据<sup>[5]</sup>。

#### 1.1.4.1 高硫石油焦市场

高硫石油焦作为辅助燃料燃烧时主要面临的是环保问题,使用数量受到一定的限制。国外高硫石油焦的主要用途是生产水泥,因为焦中所含的硫和其它挥发物可以被生产水泥的原料捕集,生成的硫酸钙是水泥的一种有效成分,燃烧废气不需要用昂贵的硫回收设备处理。同样,钒与镍等金属被捕集在产品中。此外,缓慢燃烧的旋转水泥窑可以为石油焦的有效燃烧提供充分的时间。产于美国的绝大部分高硫石油焦被位于南部欧洲(西班牙、意大利和土耳其)的水泥装置所消费,少量的在亚洲的水泥装置消费,主要是日本。

石油焦原料在发电市场的应用可分为:石油焦用作传统无烟煤锅炉的辅助燃料以及在循环流化床(CFB)锅炉和固体气化装置(POX)中为发电(汽)和气化提供氢气。这两个市场的主要区别是,由于石油焦中较高的硫含量,在煤锅炉中作为辅助燃料使用时,必须有烟气脱硫系统,同时添加比例有一定的限制。如果单独使用石油焦作为锅炉燃料时,石油焦的燃烧性能和煤比较有较大的差别,而且形成不了炉渣,因此单独将高硫石油焦作为煤锅炉燃料使用是不可能的。

CFB锅炉和石油焦气化工序都可以产生蒸汽用于发电,中国石化近年来在建设使用高硫石油焦的CFB锅炉方面发展很快,在大型化和国产化方面取得了重大的成绩,这是一种通过焦的直接燃烧以利用热能为主的能量利用方式。

石油焦气化工序是把含碳、氢元素的石油焦通过非催化部分氧化工艺转化为合成气(主要组分是氢气和一氧化碳)。由于是非催化过程,因此对煤、焦等固体原料组成的要求不是



十分严格。例如对石油焦含硫量就没有严格要求，而且在气化炉内还原气氛下可以把 99% 的原料硫转化为硫化氢气体，并在过程的后部进行脱除并回收。而如果是使用催化过程的石化工艺，由于需要防止发生催化剂中毒，对原料是否含有毒物应有严格要求。同时，石油焦主要成分是碳和氢，其他杂质含量很低，和煤相比具有性质稳定、容易掌握和优化工艺条件等特点。

从资源利用角度分析，石油焦气化过程是对石油焦中所蕴含的化学能的梯级利用的另一种方式，它以产生合成气( $\text{CO} + \text{H}_2$ )为主，可充分利用石油焦中的 C、H 元素，生产炼油厂当前极为需要的氢气以及多联产如甲醇、醋酸、丁辛醇、乙二醇和乙醇等石化产品。焦(煤)气化工艺下游产品路线非常灵活，后者大部分已经产业化或正在产业化过程中。这是一种既可以利用能量，又可以利用质量(以焦代油)的更有效的石油焦利用方式，如果能全面推广，则不仅可使劣质原油热加工产业链得到完整的打通，也是符合充分利用资源的一条可持续发展之路。在一些加工重质原油、劣质原油的炼油厂和石油化工厂中，在容易得到低价的石油焦和煤资源前提下，利用气化工艺去生产氢气和石油化工产品可能有较好的经济性。

#### 1.1.4.2 石油焦供应前景分析

预计未来世界石油焦的产量将有一定程度增加，这是由于全球炼油厂重质原油加工量不断增加的直接结果。如加工加拿大开采的油砂沥青和委内瑞拉开采的超重原油时都会产生大量高硫石油焦副产品。到 2015 年，世界石油焦 5 年增长率预计为 2.1%，这是由于本世纪上半阶段内世界原油加工量的减少导致石油焦产量增长率比上世纪末期有所下降。

2008 年全世界石油焦产量为 9510 万 t，主要由埃克森美孚、康菲、壳牌、BP 和委内瑞拉石油公司(PDVSA)五大石油公司所生产，美国当年生产石油焦 4470 万 t，约占世界产量的一半，中国石油焦产量位居世界第二。其他石油焦生产能力较大的国家分别是印度、委内瑞拉、加拿大和墨西哥。表 1-9 是 SFA Pasific 公司提供的世界石油焦产量及预测<sup>[6]</sup>。

表 1-9 世界石油焦产量及预测

年 份	石油焦产量/(Mt/a)			5 年增长率/%
	美国	世界其他地区	全世界	
1975	14.0	4.7	18.7	—
1980	15.0	5.1	20.1	1.5
1985	20.1	4.5	24.6	4.5
1990	24.6	11.8	36.4	9.6
1995	29.7	22.5	52.2	8.7
2000	37.8	30.8	68.6	6.3
2003	41.6	38.7	80.3	—
2005	45.8	42.7	88.5	5.8
2008	44.7	50.3	95.1	2.4
2015	46.7	63.3	110.0	2.1

如表 1-9 所示，近来美国的石油焦产量变化不大，占世界石油焦产量的比例在逐年减少，增加的石油焦产量主要由委内瑞拉、中国、印度和墨西哥等国所贡献。目前，全球石油

焦供应中美国占到 40%，中国和印度合计占 25%，但到 2016 年中国和印度石油焦的供应将占到全球的 1/3。石油焦工业的重心将由北美转向亚洲，亚洲将利用过剩的高硫石油焦替代煤来发电。

随着重质原油利用的增加，高硫石油焦的产量占石油焦总产量的比例也在增加，近年石油焦增加的产量绝大部分属于高硫石油焦范畴。

美国《世界炼油商务文摘周刊》报道英国 Roskill 公司预计，随着一批中国和印度焦化装置新产能的陆续投产，2016 年全球石油焦产量将增加到 1.7 亿 t。2012 年至 2016 年预计将有 7 套焦化装置投产，绝大部分装置位于亚洲。

尽管石油焦产量增加，但用于制作高品质电极的石油焦供应仍将短缺。预计 2012 年至 2016 年，石油焦总体需求的年均增长率为 4%，其中用于铝厂和其他冶金厂的电极用石油焦需求的年均增长率达到 6%；用于燃料的高硫石油焦需求的年均增长率仅为 4%。高硫石油焦依然在石油焦总需求中所占比重最大，平均每年 7500 万 t。

中国从 20 世纪 90 年代后期，许多炼油厂采用延迟焦化技术提高原油加工深度和轻质油收率。我国延迟焦化能力从 90 年代初期的 791 万 t/a 发展到 2009 年末已经接近 6000 万 t/a，如包括地方炼油厂焦化产能在内，总产能将达到 9000 万 t/a。2002 年延迟焦化能力为 2354 万 t/a，石油焦产量已达 502 万 t/a，石油焦产率为 21.3%，这个产率可能是偏低的。即使按此产率计算，2010 年我国延迟焦化装置产能已达到 10960 万 t/a，我国石油焦产量的高限应该是 2334 万 t/a，考虑到开工率以后，实际石油焦的产量可能低于该数字。

据权威人士预计，到 2015 年，中国将有可能加工 1.5 亿 t 左右劣质原油，主要是高硫重质原油，包括委内瑞拉超重油（可采储量 540 亿 t）、加拿大油砂沥青（可采储量 600 亿 t）和国产稠油等。国产稠油中辽河稠油可采储量 4 亿 t，年产量达 1000 万 t；新疆克拉玛依风城稠油可采储量 3.6 亿 t，2011 年产量 180 万 t，预计 2015 年达 400 万 t。该地同时发现大量露天油砂，可采储量 4500 万 t，油砂含油率 14.43%。中国石油已在广东揭阳建设以加工重质原油为主的大型炼油厂（加工能力 2000 万 t/a，其中一半为委内瑞拉超重油），一期工程计划于 2015 年投产。

20 世纪我国主要加工国产原油，生产的石油焦含硫量相对较低，大部分低于 3%，石油焦价格较高，用途与国外有较大不同，国产石油焦主要用于碳素行业、炼铝、锅炉和出口。目前随着国内加工进口含硫原油数量的增加，未来国内增加的石油焦产量将主要为高硫石油焦。从市场前景看，低硫石油焦数量由于生产量增加不多，需求量相对增长较快，价格坚挺，仍然十分紧俏。而高硫石油焦则需要寻找出路，解决过剩问题。表 1-10 是 2006 年国内石油焦产量及表观消费量统计分布。

表 1-10 2006 年国内石油焦产量及表观消费量统计

万 t

序号	名称	数量
1	石油焦产量	1233
2	进口石油焦	70
3	出口石油焦	-143
4	表观消费量	1160
	其中：碳素制品	460