

构建节能型化学工业

邝生鲁

(武汉工程大学湖北省新型反应器与绿色化工重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘要:在分析了我国能源利用效率和化工耗能现状的基础上,指出我国在节能降耗方面应开展以下工作:研发高活性催化剂,设计新型反应器;应用新合成方法和绿色化学有效技术和装置;发展耦合与集成技术,将反应与分离组合成膜反应装置,可使过程简化、改进能量效率、增加反应物转化和产物收率;应用新的组合分离方法;热能回收与利用;开发新型燃烧技术、余热回收与利用;多共生能源系统技术;可再生资源化工开发和找寻石油的替代燃料等。讨论了大型化工装置的节能途径和方法。

关键词:化学工业;节能技术;能源效率;大型化工

中图分类号:TQ-9

文献标识码:C

文章编号:0253-4320(2006)10-0001-07

Development of chemical industry of energy saving

KUANG Sheng-lu

(Hubei Key Laboratory of Novel Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: With the analysis on energy efficiency and cost situation in chemical industry in China, some advice for energy saving was proposed as follows: ① researching into and developing high active catalysts and designing new reactor and tower; ② using new synthesis methods and effective technology and setup of green chemistry; ③ developing coupled and compositive technology-membrane reactor composed of reaction and separation can simplify process, ameliorate energy efficiency and greatly enhance the conversion of reactant and yield of product; ④ using new combined separation means; ⑤ new catalytic combustion technology; ⑥ effective recovery and utilization of waste heat; ⑦ biomass chemical industry and looking for substitution of oil, etc. The new key technologies of energy conservation in the commodity chemicals are reviewed. Some suggestion and viewpoint are given for energy conservation of mass-scale chemical industry in China.

Key words: chemical industry; energy saving technology; energy efficiency; mass-scale chemical industry

能源是社会经济发展的原动力,是现代文明的物质基础,安全可靠的能源供应和高效清洁的能源利用是实现社会经济发展的根本保证。目前,我国已成为世界第二大能源消费国。2004 年我国原油对外依存度达到 48.5%。在 2005 年年初瑞士达沃斯世界经济论坛公布的 144 个国家“环境可持续指数”中,我国位居第 133 位。经济增长对能源的巨大需求与能源短缺的矛盾和能源消费引起的污染与生态环境容量有限的矛盾已成为我国社会经济发展中迫切需要解决的重大战略问题。

化学工业是我国重要的原材料工业和支柱产业,也是高能耗行业。其“三废”的排放在整个工业体系中占较大份额。因此,构建节能型化学工业对建立资源节约型生态环境和友好型和谐社会具有重要意义。

1 我国能效分析及化工能耗现状

1.1 能源经济效率

能源经济效率指单位经济量所消耗的能源量,

它的数值越低,能源经济效率就越高。可用宏观经济层面的单位 GDP 能耗和微观经济领域的单位产品能耗来表示。

1.1.1 我国单位 GDP 能耗^[1]

利用外汇汇率折算的单位 GDP 能耗作为基本指标,它可从投入与产出的宏观层面表示一个国家的能源经济效率。2002 年我国 1 亿美元 GDP 能耗为 11 万~12 万 t 标准煤,是日本的 6.58 倍,德国的 4.49 倍,美国的 3.65 倍,印度的 1.24 倍,高于发达国家(OECD),也比非 OECD 国平均高 50%。单位 GDP 能耗与一个国家处于什么工业化阶段、经济结构、能源结构和技术设备水平有关。

1.1.2 单位产品能耗

我国第二产业占国内生产总值的 50%,而能源消费却占总消耗量的 70%。主要工业领域能耗是国外平均先进水平的 1.4~1.8 倍。如 2000 年,我国乙烯综合能耗是日本的 1.7 倍,天然气制氨综合能耗比美国高 23.7%。单位产品能耗与工艺技术

的先进性、用能设备效率及管理水平有关。

1.2 能源技术效率

能源技术效率指在能源使用过程中(不含开采)所取得有效能源与实际输入能源量之比。

1.2.1 我国能源效率^[2-3]

(1) 能源开采效率

2002 年,我国在煤炭、石油、天然气三者开采中,通过回采率占化石燃料总量之比和开采效率计算出我国能源开采效率为 33.3%。

(2) 加工、转化和储运效率

将能源加工、转换和储运这 3 个中间环节一起计算,2002 年中间环节效率 = 1 - (中间环节损失和能耗 484.6 Mt 标准煤/一次能量消费量 1 482.2 Mt 标准煤) = 67.3%。

(3) 终端能源使用效率

据计算,2002 年工业终端利用效率为 49.6%。

(4) 能源效率

能源效率是能源加工、转换、储运中间环节效率与终端环节使用效率乘积。2002 年我国能源效率为 33.4%,比先进国家低 10%。

(5) 能源系统总效率

能源系统总效率为 11.1%。即能源可采储量只有约 1/10 变成终端有用能,近 90% 的能源在开采、加工转换、储运和终端利用过程中损失和浪费了。

1.2.2 我国的节能潜力^[1]

通过综合运用产品单耗的能源效率原理,采用产业各部门逐层展开的方法与日本进行比较,对全社会能源消费 70% 的 6 个中间转换部门和 8 个高能耗的终端消费部门进行测算,得出了相应的节能潜力,再推算出其余 30% 的用能部门的节能潜力,最后加权平均得出全社会的节能潜力数值。结果表明,我国一次能源转换节能潜力有 25%,终端消费节能潜力有 26%。若我国能源使用效率达到先进国家水平,相当于可节约 3 亿 t 石油。

1.3 我国能源利用效率低的原因

(1) 产业结构因素

我国正处于工业化中期,产业结构为重型化,这必然导致了单位 GDP 能耗高。全球第三产业比重平均为 65%,发达国家为 70%。2003 年我国为 33.1%,不到美国、日本的一半。2003 年第二产业比重为 52.3%,工业耗能比重达 70%,相当于美国、日本的 1.5~2.0 倍。特别是化工、冶金、建材等行业,其产值不到工业总产值的 20%,而能耗却占工业总能耗的 60%。但是,产业结构是由各国经济发展所

处的历史阶段所决定的,短期内难以改变。

(2) 能源结构因素^[4]

石油、天然气单位质量热值比煤高,加工、转换、运输储存和使用方便,效率高,同时它们又是重要的化工原料。不同的能源种类,能源的利用效率也不同。煤炭、原油、天然气和电的利用效率分别为 27%、50%、57% 和 85%。2004 年我国能源消费结构为:原油 22.3%、天然气 2.5%、煤炭 69.0%、水电 5.4%、核能 0.8%,由于煤炭比重大,因此属于“低值型”。

(3) 生产企业规模偏小

由于生产企业规模偏小,没有形成合理的经济规模,导致单耗高。小企业的工艺技术以及设备水平大多仍处于 20 世纪 90 年代水平。此外,由于管理运行不合理也导致了能源的浪费严重。

1.4 我国化工行业耗能现状

化工是高能耗工业,不仅需要能源作动力,也需要化石燃料作原料。目前,用于原料的能源比重占化工能耗的 40%,所以化工节能也包括节约原材料。2002 年,我国化工原料及制品行业能耗总量达 1.54 亿 t 标准煤,占全国总能耗的 9.8%,化工用电占全国用电的 17%。若将石化、炼焦、化纤、医药、塑料和橡胶等行业计算在内,能源消耗可达 2.71 亿 t 标准煤,占全国总能耗的 18%^[5]。目前,我国化工行业单位产值能耗是美国的 4.1 倍、日本的 6 倍。

以合成氨为例,我国是世界第一生产大国,有大型氨厂(>30 万 t/a)34 套,产能 1 000 万 t/a,其中以天然气为原料的有 17 套、轻油为原料的有 6 套、重油为原料的有 9 套、煤为原料的有 2 套;中型氨厂 55 套,产能 500 万 t/a,其中 34 套是以煤焦为原料。小氨厂 700 套,产能 3 000 万 t/a,大多以煤焦为原料。由于中小型氨厂产能占 77%,又以煤焦为原料,所以这些企业平均吨氨能耗为 68.47 GJ,与世界先进的以天然气为原料的大合成氨厂吨氨消耗(33 G~47 GJ)相比有很大差距,节能潜力较大。

2 化工节能途径

提高能效必须节能。节能包括 2 方面的内容:一是节约能源,在能源开采、开发、储运中尽可能减少损失,从源头杜绝浪费,节约天然资源;二是节约能量,在能源转换利用中不断提高能源转换效率,这是深层次节能。化工属能源终端利用部门,本文将重点论述该方面节能途径与技术。

节能的实质就是减少能量在传递和转化中所产

生的损失。节能又分为直接节能和间接节能。把提高能源利用率、降低单位产品能耗称为直接节能。把通过调整经济结构、能源结构、产业结构、降低成本、提高产品合格率和质量等实现节能称为间接节能。我们重点讨论直接节能。

2.1 化工节能途径^[6]

合理用能原则就是要求在能量系统中,能量在数量上保持平衡,在质量上合理匹配,达到系统的热效率和效率接近100%。

2.1.1 减少系统外部的能量损失

这种损失表现为能量流失和泄漏,如“跑、冒、滴、漏”,排烟、排气、散热、冷量损失、燃料不完全燃烧、摩擦、空载损失、余能余热损失等。为此我们应该采取增加有效能量,减少损失能量,降低消耗,增加余能余热回收,改进工艺和操作条件,改造设备等以达到节能目的。

2.1.2 减少系统内部能量质的损失

在系统内由于产生不可逆过程而产生能量损失,这种无形损失十分巨大,属于能量质的损失,是节能中的重中之重。在生产中化学反应和能量传递需要推动力,如温差、压差、浓度差、电位差、化学势差等,差值越大越偏离平衡过程,不可逆损失越大。因此,要在能量传递速率与能量损失之间找到平衡。减小内部能量损失的途径有:防止能量未加利用就贬值;防止高质能低值用;采用按质用能,尽可能使输入的转化为产品的,实现能量匹配,并减少能量传递次数,实行能量阶梯利用,多次利用等。

2.1.3 系统节能^[7]

仅仅考虑某设备、某单元过程节能措施是不够的,必须系统节能。将生产中用能的全过程作为一个系统加以综合研究,应用热力学、系统工程学、热经济学中的有关能的梯级应用、全能量利用、过程综合系统优化以及综合工程经济评价等方法,结合实测数据,分析系统内部各要素之间关联和作用进行优化分析,从而提出有效的提高系统能源利用的技术改造方案和管理措施,并加以实施,这是科学的有效的节能方向。

2.2 化工节能新技术与新材料

2.2.1 化学反应过程节能

(1) 新型反应催化剂

重大的节能技术突破均依赖于新型高活性催化剂的开发。新型催化剂是化工技术的中中之重,是国家核心竞争力的主要部分。催化剂节能的作用有:

①降低反应温度和压力。因为压力越高,压缩

功耗越大,故降低压力可降低能耗,甲醇合成由高压法(30 MPa、350℃)转向ICI和Lurgi中低压法的能耗大幅度降低。

②提高了转化率和收率,减少了副反应。由于催化剂提高了产率,降低了工艺用能,副反应减少,下游分离、提纯能耗下降。Lummus公司用新催化剂使乙苯脱氢制苯乙烯转化率达70%,苯乙烯选择性达95%,能耗降低64%。由于转化率的提高,使再循环能耗大幅下降。另外,由于“三废”减少,使处理“三废”所需的能量也减少。

(2) 开发新的合成工艺,缩短工艺流程

①减少反应步骤。每一步反应均需能量且导致物质损失,为使下一步反应的进行还需分离与纯化过程。减少反应步骤则可以大大降低能耗和副产品带来的物耗。目前,甲醇生产为两步法:由天然气或煤制合成气,再由合成气制甲醇。造气工段占整个甲醇生产能耗的60%~70%,投资较大。最理想的方法是由天然气直接一步制甲醇,但CH₄分子稳定,活化温度高,而高温又会使甲醇深度氧化。为此,正在研发酶催化氧化、光催化氧化、超临界氧化、膜催化氧化、冷等离子体氧化、过渡金属催化氧化和CO₂催化加氢等新方法,已取得了令人可喜的成果^[8-9]。

②利用绿色化学技术。开发原子利用率高的合成反应,采用手性合成、生物催化仿生合成等技术。

③利用少溶剂或无溶剂合成。反应工艺用能有一大部分用于溶剂升温、升压,并且需从反应物中分离溶剂。用少溶剂或无溶剂工艺可达到很好的节能效果。

④CO₂加氢合成甲醇。传统甲醇合成主要为CO加氢反应,CO来自化石燃料,而改用既价廉又丰富的CO₂则能减少化石燃料的消耗。

(3) 新型高效反应器

①传热温差的优化。反应的不可逆性导致的损失是一小部分,大部分损失是在反应器中由于不可逆传热引起的。以氨合成塔为例,要进行反应器传热温差(损失)、传热面积和催化剂装填面积(投资)、净氨值(转化率)的三者优化设计。

②传热方式的优化。由于直接传热速率高,所需空间小,但传热温差及损失大,而间接传热损失较小。如邻二甲苯制苯酐的生产,从列管式固定床反应器中取热,产生的10 MPa高压蒸汽用于发电,实现了装置用电自给,并可外输蒸汽。

③减少反应器中压降,反应床压降的降低是减少压缩功耗的有力手段。

④能量自给平衡的化工反应器。反应离不开加热和冷却,放热系统和加热系统的结合是化工节能的有效途径。目前已有能量自给平衡的反应器用于顺丁橡胶生产,聚合放出的热量用于精制工序,可减少能耗 4/5。天然气制合成氨中将工艺系统与动力系统有机结合,可实现装置的单系列化和系统能量自我平衡,达到节能目的。

(4) 反应与膜分离耦合

近年来,化工高技术领域中最引人注目和极具发展潜力的是反应与膜分离耦合而成催化膜反应器(CMR)^[10]。传统化工反应器中反应与分离分属不同单元,而 CMR 将反应与分离功能集于同一单元设备中,膜不仅具有分离功能,而且使反应选择性加强,产物收率大为提高。它打破了热力学平衡,理论上使转化率达 100%。由于反应产物的分离减少了后续能量与费用,又由于转化率高可使反应在较低温度下进行,从而达到节能降耗的目的。而且该过程更紧凑,设备投资更小,操作费用更低,目前已用于以下几个方面:

①脱氢反应。轻烃脱氢是生产乙烯的重要吸热反应,它存在热力学平衡限制。若提高温度以提高产率,会使催化剂失活,并产生副反应。采用 PbMR 将丙烷非氧化催化脱氢制乙烯;Jiang^[11]用 PbMR 使乙苯脱氢制苯乙烯,产率达 75%,而采用固定床反应器产率为 10%;环己烷脱氢生成苯使化学储氢和再生能源的应用方面具有极大潜力^[12];Itoht 和 Haraya^[13]用 PbMR 使环己烷脱氢,转化率提高 300%;Raich^[14]利用 PbMR 使乙醇脱氢制乙醛,乙醇转化率为 90%,产品收率为 63%。

②加氢反应。CO₂ 催化加氢生成 CH₄ 和 H₂O 反应已引起美国国家航空和宇航局的关注,拟用于火星工程中^[15]。Liu^[16]使环戊二烯选择加氢,转化率达 97.5%,环戊烯选择性达 98.4%,An^[17]利用 SPE 膜的电化学反应器研究油类加氢反应。

③氧化反应。Nozaki^[18]利用 PbOMR 进行甲烷氧化耦联(OCM)反应,实现烃的选择氧化,C₂ 产物率选择性达 90%,不生成 CO、CO₂。文献[19-20]利用 Pd|YSZ 膜|Ag 使 CH₄ 部分氧化成合成气。100℃ 时,CO 选择性达到 100%。其他^[21-23]利用膜反应器(MR)制合成气也可达到较高的选择性。

④其他反应。Grace^[24]用流化床膜反应器(FBMR)进行加氧的甲烷水蒸汽重整(SMR),操作自热进行,无积碳。文献[25]用 Pd-Ag 膜的 MR 使 CH₄ 分解为 C 和 H₂,CH₄ 转化率 80%,H₂ 纯度达

99.99%,无 CO、CO₂,这是一种新的制氢方法,适用于 PEMFC。在开发火星工程中,利用火星 CO₂ 分解为 CO 和 O₂ 受到特别重视^[26]。

(5) 反应耦合——三元重整(tri-reforming)

电厂排出的大量烟气中的主要成分为 CO₂、O₂、H₂O,它们均可与 CH₄ 进行重整。



美国宾夕法尼亚州立大学首次提出了具有重大创新的三元重整概念^[27],利用烟道气和电厂废热对 CH₄ 进行重整,达到合成 CH₃OH、HAc、二甲氧基乙烷(DME)、液体燃料等下游产品和生产电能的目的。三元重整概念见图 1。

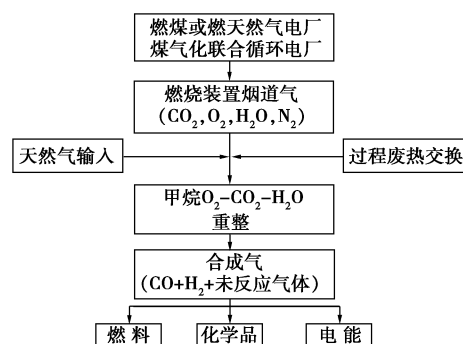


图 1 CH₄ 三元催化重整

该工艺优点主要有:CO₂ 不用分离纯化,成本低;减少了温室气体排放,作为新碳源可实现资源的循环利用;将强吸热反应与放热反应耦合;CO₂-RM(甲烷干重整)易积碳,与 SRM、甲烷催化部分氧化(POM)组合可消除积碳,也可克服单一 POM 中产生过热与热点生成的缺陷。

由此可见,三元重整不仅节能而且节省资源。

(6) 化学反应与吸收耦合

传统 SRM 是在高温高压下进行,经高变低变反应器进行变换,最后用胺吸收或 PSA 脱除 CO₂ 制氢。Balasubramani^[28]详细研究了一步制氢法,在 SRM 反应器中同时装入 NiO/Al₂O₃ 和 CO₂ 吸收剂,使重整、变换、脱碳在同一绝热流态化反应器中进行,2.5 MPa 下 CO 平衡转化率为 100%,平衡 H₂ 体积分数为 95%以上,CH₄ 转化率为 88%。该法不用变换催化反应器,因而运行成本和设备投资将大幅下降,既节能又省投资,是天然气制氢技术重要进展之一。

(7) 生物质化工开发

生物质是可再生的替代能源。光合作用将 H_2O 、 CO_2 2 种温室气体转化为生物质和氧气。每年可合成 2 200 亿 t 生物质, 储存 2.4×10^{18} kJ 能量, 是目前全球全部能耗量的 10 倍。另外, 生物质是固定 CO_2 产物, 每增加 1 t 生物质能消耗就可减少相当于化石能源 2 t 的温室气体排放, 生态意义重大^[29]。通过化工生产可将生物质转化为固态、气态或液态燃料以及其他化工产品, 从而达到节约化石能源的目的。

2.2.2 分离过程节能

(1) 蒸馏过程节能

蒸馏过程是化工、石化中耗能最大的单元过程。据估计, 分离过程的能耗占整个化工用能的 40%, 其中 95% 是蒸馏过程消耗的。

蒸馏过程的节能有 2 条途径: 减少供入能量数量和热能降质程度。对不改变流程的蒸馏, 可提高分离效率, 减少塔顶和塔釜的压差和温差; 塔釜余热利用采用高级过程控制技术达到节能目的。对需改变流程的蒸馏, 通过优化多组分分离的多塔排列次序, 采用复合塔, 中间再沸器和中间冷凝器等进行节能。此外, 还可采用特殊蒸馏等方法。

(2) 膜分离以及耦合分离技术

由于膜分离过程不发生相变, 故节能。另外, 单一分离技术有局限性, 而不同分离技术的耦合可使分离效能与适应性大幅度提高。如采用热耦精馏、热泵精馏、萃取精馏、吸附精馏、分子精馏、膜精馏、膜萃取、超临界结晶、精馏结晶、膜-蒸发、膜-吸附、膜-离子交换等。

2.2.3 燃烧节能技术

燃料在燃烧过程中, 存在 2 种能量损失: ①外部损失。燃料机械不完全燃烧造成的损失(如炭黑、飞灰等)和化学不完全燃烧(如 CO 未燃烧完)而排到系统外, 过程空气以及烟气带走的一些余热。②内部损失。燃烧是不可逆反应, 存在 \dot{Q} 损失。即燃料 \dot{Q} 转化成燃气 \dot{Q} 造成损失和燃气在传热中产生 \dot{Q} 损失。

为了节能, 必须创造较高温, 提供充足氧以及使之与燃料充分接触, 并具有足够的燃烧时间。以下几种为较先进的燃烧节能技术^[6]。

(1) 沸腾燃烧技术

利用流化床原理, 使细颗粒固体燃料在沸腾锅炉内上下翻滚, 与空气充分接触和燃烧, 以强化燃烧过程, 并使床内传热系数升高, 提高燃烧效率, 节约能源。

(2) 再次燃烧技术

使一次燃烧未燃尽物质(如碳粒、 CO)通过添加二次空气, 再次燃烧, 使之燃尽达到节能目的。

(3) 富氧燃烧技术

富氧燃烧可使燃烧过程一次完成。由于燃烧强烈, 火焰高, 空气中其他成分少, 燃烧气带走的显热少。

(4) 乳化燃烧技术

燃料油与水形成的乳化油燃烧时, 产生二次雾化现象, 微爆作用的加大与空气接触面积和水煤气反应催化作用, 强化燃烧反应, 使燃烧热增加, 减少炭黑形成, 使受热面清洁, 可达到节能目的。

(5) 煤油浆燃烧技术

在煤与油混合物(COM)中以煤代油, 可节约用油 25% ~ 35%, 可用于燃油锅炉、加热炉等设备中。

(6) 煤气化技术

将煤的化学能转换成易于利用的气体的化学能, 用空气、纯氧、 CO_2 作气化剂, 使煤转化为 CO 、 H_2 、 CH_4 等可燃成分, 提高了碳氢比, 达到了节能目的。最先进的煤气化技术已广泛用于大型合成氨和合成甲醇的生产中。

(7) 替代燃料

为节约石油, 笔者与山西源恒焦油公司合作制备可用于电厂的冷喷油和民用燃料。该燃料运动黏度低, 低温流动性好, 倾点温度可达 $-38^\circ C$ 。催化剂的加入可使燃烧性能达到柴油的效果。

2.2.4 热能有效利用与节能技术

化工中用能有 80% 是以热能形式加以利用的。所以, 热能的多次利用, 逐级利用和热能回收就是节能的主要内容, 其节能潜力占总节能潜力的 50% 以上。

(1) 蒸汽按质利用, 反对降质使用

化工生产中常用蒸发工艺, 有很多工厂其蒸汽用量占全厂总蒸汽耗量的 70%。蒸汽通常用于反应器加热、溶剂气化提高溶液浓度, 使溶质析出。为此, 将多个蒸发器串联, 形成多效蒸发系统, 可减少加热蒸汽的耗量, 使热量重复利用。

(2) 共生节能

常规火力发电效率为 32% ~ 35%。利用热电共生, 可使能源利用率达到 84%, 节省大量燃料。利用煤气化技术可将煤转化为煤气, 用于联合循环发电及供热。煤气又是合成气原料, 可用来生产合成氨、甲醇等, 又可作为城市燃气, 这种燃气、化工、供电、供热的共生系统, 可大大提高能源利用效率, 而且减少投资, 降低化工产品成本, 资源、环境、能源效益十分显著。

天然气-冷-热电三联产系统是一种同时产生电能和可用热(冷)能的能源系统, 使用燃气轮机进而实现对一次资源(燃气)的最合理的梯级利用, 用

高品位热发电,低品位热采暖和制冷,可以梯级利用能量并减少污染。

(3) 余热、余能回收技术

①管壳式换热器强化传热技术。化工中有 70% 以上换热器仍用管壳式。可通过 2 种方法强化传热:一是被动式,可采用扩展表面、表面处理(粗糙表面)、管内插入物、旋转流场设备、加入表面活性剂及用聚丙烯酰胺和纳米固体粒子强化传热;二是采用电场和高、低频率振动的主动强化技术。

②热管。热管具有超高导热、等温传热、传热方向可逆、热负荷大、可远距离传热、无动力消耗和结构紧凑等优点,在节能中占有重要地位。热管换热器可提高热利用效率,它用于 30 万 t 合成氨一段转化炉排放烟热(260 ~ 350℃),使下一段炉助燃空气加热到 200℃,每年节油 6 000 ~ 8 000 t。目前已研发出制冷热管(RHP)^[30]和热管发电^[31]等新技术。

③热泵。热泵是从低温热源回收热转化为较高品质热的装置,该装置已用于化工过程浓缩、蒸馏以及低温余热回收等。

④余热动力回收。将热转化为动力或电力,比纯粹回收热更有价值。它分为高温(> 600℃)、中温(250 ~ 600℃)和低温(100 ~ 250℃)3 类,可利用不同工质和 Brayton、Rankine 等循环回收动力或电力。

⑤余压能回收。利用热分离机将气体原有压力进行气体动力制冷、制热,适用于化工、石化行业中排放气体有效成分,深冷分离、气体脱湿、预热和空调等。炼厂催化裂化烟气再生器排气(0.2 ~ 0.3 MPa, 600 ~ 700℃)使之膨胀做功,排气再进入余热锅炉产生蒸汽,可年节约 4 万 t 燃油。

(4) 节能材料

①改变热阻材料。热阻材料包括锅炉清灰剂、防垢除垢剂、保温保冷隔热材料等。

②改变阻力材料。阻力材料包括流体减阻材料、三次采油化学品、减摩耐磨材料、无油润滑材料等。

③能量转化材料。它包括内燃机用耐高温陶瓷、高温抗蚀材料、燃料电池关键材料、储能材料、光电转化材料、催化燃烧材料、富氧膜和远红外辐射加热材料等。

④改变电阻材料。包括稀土铝合金材料、超导材料。

3 大吨位化工节能

大吨位化工能耗占整个化工能耗的 70%,是节能重点部门。

3.1 合成甲醇

发展 60 万 t/a 以上大型甲醇企业,采用先进的煤气化技术,其中 Shell 煤加压气化(SCGP)碳转化率 $\geq 99\%$,冷煤气效率 80% ~ 85%,合成气质量分数 90% ~ 94%,总热效率 98%,氧消耗较低,煤种适应性强;采用 ICI 低压合成和 Lurgi 低压合成法,合成甲醇时由于 CO 单程转化率低,需经多次循环,因此能耗高,可采用气-固-液滴流反应(单程转化率达 100%),超临界合成反应器、浆态床合成反应器以及无需深脱硫的 AVEYMAKKEE 合成工艺等。另外,采用低温液相合成甲醇法已取得进展^[32-34],它具有低温(80 ~ 120℃)、高活性、高选择性、单程转化率高(> 95%),甲醇不含水、能耗低等特点,因而极具工业化前景。

3.2 合成氨

①造气工段。天然气 ATR 技术和非催化部分氧化技术用于大型合成氨生产造气工段;Shell 煤粉加压气化技术、Texaco 水煤浆加压气化技术和 GSP 技术。②净化工段。净化工段主要采用低温甲醇净化、液氮洗和 MDEA、NHD 脱硫脱碳技术。③合成工段。以钨基催化剂 KAAP 工艺,每吨 NH₃ 可节能 1.2 GJ。以 Fe_{1-x}O 基 A₃₀₁ 催化剂的低压合成工艺,每吨 NH₃ 能耗降低 1.3 GJ;以煤基为原料的等压合成氨,在低温低压下实现节能;超临界流体打破了合成氨化学平衡,可提高单程转化率,减少合成气循环次数,实现节能。

3.3 烧碱

烧碱是高能耗行业,综合能耗费用占产品成本 80% 以上。2005 年我国离子膜法烧碱产量占 44%。由于离子膜法每吨烧碱能耗减少 0.4 t 标准煤,故今后应进一步提高离子膜法比例。但国内离子膜法能耗比国外先进工艺高 30%,应研发新型离子膜法电解技术和使用氧阴极离子膜生产技术,降低电耗,延长膜寿命;完成普通隔膜法向改性隔膜、扩张阳极、活性阴极电解槽的改造,使用复极式、自然循环、高电流密度、低电耗的节能电解槽,改进蒸发设备,降低汽耗。

3.4 电石

2004 年我国电石产量达 653.963 万 t,位居世界第一。采用密闭式电炉,采用空心节能电极系统、回收利用粉料和炉气热能,采用计算机优化控制等技术可减少热损、进行尾气回收利用。

3.5 黄磷

黄磷生产中消耗大量焦炭和电能,建议淘汰产

能 2 000 t/a 以下的电炉,发展产能大于 7 000 t/a 的电炉,以降低电耗;提高磷矿品位,回收尾气和利用计算机控制进行生产等手段达到节能目的。

3.6 纯碱

进行热电联产,蒸汽多级利用,提倡采用高等级压力的锅炉,提高蒸汽利用等级;推广节能设备,淘汰高能耗设备。

4 建议

(1)研发具有自主知识产权的先进技术,并使之产业化

大吨位化工是节能的重点。根据“十一五”化工科技发展纲要,应以大型、成套和实现产业化为目标,以工程技术开发为重点,通过突破化工行业关键,共生技术和技术集成创新,开发出一批成套技术,并完成工业化示范装置建设,带动化工行业发展。

(2)重点研发关键技术

研发新型催化剂和催化技术,具有自主知识产权的煤气化技术、新型合成工艺与设备、高效分离和组合分离技术、节约和替代石油技术、洁净煤技术、节电技术、余热回收与利用技术、高效燃烧技术、节能材料、可再生能源化工开发和燃料电池等。

(3)防止高能耗碳密集项目向我国转移

我国人口负担重,资源、能源短缺,生态环境容量极其有限。在这种背景下,我国却已成为“世界工厂”、“世界制造业基地”,在国际分工中处于低端位置,发达国家将能源、资源、环境限制压力大的项目向我国转移,使我国能源与环境压力更是不堪重负。从长远看,近期获得可喜的经济效益会在未来长期生态环境恶化后的治理中消耗殆尽。我们不能再作“世界工厂”,我国无偿或廉价的环境使用制度已走到尽头。

(4)加快实现宏观调控和产品结构调整

遏止盲目投资和低水平重复建设,限制高能耗高污染企业发展;加快淘汰经营粗放、消耗大、效率低、污染重的工艺、技术和装备;用新技术和装备改造传统化工企业;逐步进行能源结构调整;大力发展天然气化工;不断提高精细化率。

(5)节能政策

加快先进的节能技术与产品的推广与使用;培育专业化的节能技术和服务体系;建立节能专项基金,支持节能技术研发。通过奖励和惩罚的经济政策,迫使企业走节能降耗之路;出台支持节能的财政税收政策;把节能指标纳入企业评估体系之内。

(6)节能——第 5 种能源

迄今化石燃料占全部能源消耗的 90% 以上,节能主要就是节省化石能源。人类能源进化从木材、煤、石油、天然气到核能,每一阶段在开采、运输、转化加工和使用中均耗费大量能量,被称之为不用化石燃料、不排放温室气体的核能,其实与前面能源一样,放射性物质在开采、提取、分离与转化中也消耗大量电力与燃料,同样也排放 CO₂。能源每进化一步,能量品质每提高一步(煤变电)总会付出高额能量代价。能源进化结果加上经济高速增长对能源需求可能以指数函数速度增加,而有效的节能技术与工艺将缓解这种压力,成为第五种能源。

我们有理由相信,我国广大勇于开拓和创新的化工企业家、工程师和工人,在构建节能型化学工业历史责任中,在贯彻科学发展观和落实“十一五”规划的节能目标中,将会做出自己的重要贡献。

参考文献

- [1] 宣能啸.我国能效问题分析[J].节能,2004(10):3-7.
- [2] 王庆一.中国的能源效率及国际比较[J].节能与环保,2005(6):10-13.
- [3] 戴彦德.我国可持续发展中的能源问题[J].节能,2003(2):3-5.
- [4] 朱成章.中国未来十五年电力需求试测[J].节能,2006(1):3-7.
- [5] 庄贵阳.面对《京都议定书》挑战,中国化学工业要警钟长鸣[J].中国化工信息,2005(17/18):A2.
- [6] 刘家宾.节能与环境保护[M].哈尔滨:哈尔滨工程大学出版社,2001.
- [7] 上海-欧洲共同体能源管理培训中心.现代节能技术[M].上海:华东化工学院出版社,1991.
- [8] 王免玲,王勇,索继栓.甲烷光催化氧化制甲醇研究进展[J].分子催化,2004,18(5):388-398.
- [9] 高云玲.甲烷一步氧化制甲醇新技术进展[J].天然气化工,2003,28(3):50-54.
- [10] 约瑟 G.桑切斯·马可,西奥多 T.托迪斯.催化膜及膜反应器[M].北京:化学工业出版社,2004.
- [11] Jiang Z D, et al. Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in an inorganic membrane reactor[J]. Sep Sci Technol, 1998, 33: 1379-1380.
- [12] Saracco G H, et al. High-temperature membrane reactor: potential and problems[J]. Chem Engng Sci, 1999, 54: 1997-2100.
- [13] Itoh N, Haraya K. A carbon membrane reactor[J]. Catal Today, 2000, 56: 103-106.
- [14] Raich B A, et al. Ethanol dehydrogenation with a palladium Membrane Reactor: an alternation to wacker chemistry[J]. Ind Engng Chem Res, 1998, 37: 3888-3900.
- [15] Ohya H, et al. Methanation of carbon dioxide by using membrane reactor integrated with water vapor permselective membrane and its analysis[J]. J Member Sci, 1997, 131: 237-240.
- [16] Ermilova M M, et al. Optimization of the selective hydrogenation process by membrane catalysts Proc [C]//Fourth workshop: Optimization of catalytic membrane reactors systems. Oslo, 1997: 187-193.

(下转第 9 页)

裂化焦油中需要调入一定量的稀释油才能调和成商品燃料油,所以,无法降低燃料油的产量;④产品脱硫率很低,当加工含硫渣油特别是含硫较高的渣油时,由于减黏过程基本不能脱硫,得到的减黏燃料油的含硫量与原料油相差不多,不能得到含硫合格的燃料油。但是通过将裂解过程得到的减压馏分油经过加氢脱硫后可作为催化裂化原料或加氢裂化原料,从这方面考虑,减黏裂化也是加工含硫油的一种手段,但减黏后的重渣油应当有适当的安排^[7]。

国外开发了众多减黏裂化工艺配合催化裂化、加氢裂化等催化加工的组合工艺。组合工艺的发展也使减黏裂化得到了充分的工业应用^[8-9]。在我国,对残炭大于8%、金属质量浓度高于20 μg/mL的劣质渣油直接进行催化裂化有一定的困难,需要进行预处理,为了从劣质渣油中获得高收率低金属含量的脱金属油用作催化裂化原料,石油科学化工研究院开发了渣油缓和热转化-溶剂脱沥青-催化裂化组合工艺。

1.2 延迟焦化

延迟焦化对原料的适应性很强,但残炭值、沥青质含量高的渣油会导致延迟焦化装置焦炭产率增大,而轻质油收率减少,因炉管结焦严重而导致烧焦周期越来越短,设备管道腐蚀问题严重;延迟焦化转化率较高,可以将50%以上的减压渣油转化为轻质油;焦化产品质量较差,特别是含硫原料的焦化产品

均需要二次加工;焦化石脑油经加氢精制后是一种良好的裂解乙烯的原料;焦化蜡油其烃类组成与直馏减压馏分基本接近,只是硫、氮含量高;延迟焦化可以多生产以柴油为主的中间馏分,且其链状烃含量较多,经加氢后是具有较高十六烷值的优质柴油;但延迟焦化加工含硫原油过程所产焦炭的硫质量含量较高,高硫石油焦一般只能用作燃料,故产值较低,不好处理。高硫石油焦的有效处理是含硫渣油是否采用延迟焦化的关键。

延迟焦化加工含硫原油最大的问题是生产中带来大量的高硫焦炭。高硫焦炭的处理与利用是世界广泛关注的问题。石油焦产量最大的美国在利用石油焦方面做了很多研究,含硫石油焦在美国除了作为锅炉燃料外,主要用作生产水泥的燃料。另外还有2种专门的燃烧石油焦的技术,即循环流化床锅炉(CFB)及气化联合装置(IGCC)。据Texaco公司报道^[10],美国EI Dorado炼油厂于1996年用Texaco技术建设了1套处理量80 t/d油焦,发电量为42 MW的小型示范装置。此外,在美国Delaware城,利用城市废渣发电项目建设了1套用油焦气化的IGCC装置,为炼油厂和城市提供动力,取得了良好的经济效益和环保效益。在国外,以纯石油焦为原料,在炼油厂内建设工业化的IGCC系统尚不多。

目前,我国比较成熟的高硫焦处理技术有循环流化床锅炉技术。CFB是近20多年发展起来的用

(上接第7页)

- [17] An W D, *et al.* Current efficiency for soybean oil hydrogenation in a solid polymer electrolyte reactor[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1999, 76: 215 - 220.
- [18] Nozaki T, Fujimoto K. Oxide ion transport for selective oxidative coupling of CH₄ with new membrane reactor[J]. *AIChE J*, 1994, 40: 870 - 875.
- [19] Hamakaw S, *et al.* Role of CeO₂-in Ni-Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane[J]. *Catal Lett*, 1998, 52: 191 - 193.
- [20] Hamakawa S, *et al.* Methane conversion into synthesis gas using an electrochemical membrane reactor[J]. *Solid State Ion*, 2000, 136: 761 - 764.
- [21] Piga A. An advanced reactor configuration for the partial oxidation of methane to synthesis gas[J]. *Catal Today*, 2000, 60: 63 - 71.
- [22] Dong H, *et al.* Investigation on POM reaction in a new perovskite membrane reactor[J]. *Catal Today*, 2001, 67: 3 - 13.
- [23] Jin W Q, *et al.* Tubular lanthanum cobaltite perovskite-type membrane reactors for partial oxidation of methane to syngas[J]. *J Member Sci*, 2000, 166: 13 - 22.
- [24] Grace J R. Equilibrium modeling of catalytic steam reforming methane in membrane reactors with oxygen addition[J]. *Catal Today*, 2001, 64: 141 - 149.
- [25] Ishihara Tatsumi, *et al.* CH₄ Decomposition with a Pd-Ag hydrogen-permeating membrane reactor for hydrogen production at decreased temperature[J]. *Ind Engng Chem Res*, 2002, 41: 3365 - 3369.
- [26] Sridhar K R. Oxygen production on Mars using solid oxide electrolysis[J]. *Solid State Ion*, 1997, 93: 321 - 323.
- [27] Song Chunshan. Tri-reforming: a new process for reducing CO₂ emissions[J]. *Chemical Innovation*, 2001, 3(1): 21 - 25.
- [28] Balasubramanian B, *et al.* Hydrogen from methane in a step process[J]. *Chem Eng Sci*, 1999, 54: 3543 - 3552.
- [29] 匡廷云, 马克平, 白克智. 生物质能研发展望[J]. *中国科学基金*, 2005, 6: 326 - 329.
- [30] Riffat S B. A novel heat pipe/ejector cooler[J]. *Appl Thermal Eng*, 1998, 18(3/4): 98 - 101.
- [31] Akbarzadeh A. Formulation and analysis of the heat pipe turbine for production of power from renewable sources[J]. *Appl Thermal Eng*, 2001, 21(5): 1551 - 1563.
- [32] Seiichi Ohyama. Low-temperature methanol synthesis in catalytic systems composed of nickel compounds and alkali alkoxides in liquid phases[J]. *Appl Catal A*, 1999, 180: 217 - 225.
- [33] 邝生鲁, 肖稳发. 甲烷转化为甲醇作运输燃料的系统[J]. *天然气工业*, 2001, 12(1): 86 - 90.
- [34] Marlo Marchionna, *et al.* Synthesizing methanol at low temperature[J]. *Chemtech*, 1997, 4: 27 - 35. ■