

煤制合成天然气现状与发展

李 瑶, 郑化安, 张生军, 付 刚, 赵鹤翔, 李学强, 刘双泰

(陕西煤业化工技术研究院有限责任公司 陕西 西安 710065)

摘要: 介绍了典型煤制天然气技术的核心环节——气化和甲烷化, 分别对这 2 种技术的工艺流程、技术特点进行分析、对比。概述了美国大平原煤气化厂的基本情况以及中国煤制天然气项目的批准建设情况。最后, 在综述以上内容的基础上, 对中国发展煤制天然气项目提出了建议, 并分析了煤制天然气甲烷化工艺技术的必要性和迫切性。

关键词: 煤基合成气; 甲烷化; 气化; 合成天然气

中图分类号: TQ546; TD849

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2013)06-0062-05

Status and development of synthetic natural gas (SNG) from coal

LI Yao, ZHENG Huaan, ZHANG Shengjun, FU Gang, ZHAO Hexiang, LI Xueqiang, LIU Shuangtai

(Shaanxi Coal and Chemical Technology Institute Co., Ltd., Xi'an 710065, China)

Abstract: Introduce gasification and methanation technologies, the core links of typical natural gas production from coal. Compare the technological process and technical characteristics of these links. Overview Great Plains Coal Gasification Plant in U. S. and domestic SNG from coal projects construction situation. Due to the necessity and urgency of developing this kind of project, provide suggestions for domestic ones.

Key words: syngas; methanation; gasification; synthetic natural gas

天然气是一种重要的一次能源, 在发电、工业燃料、化工原料、汽车能源、居民燃气等方面具有广泛用途^[1]。国家发展和改革委员会 2013 年 1 月公布了 2012 年度天然气行业运行简况。数据显示, 2012 年国内天然气表观消费量 1471 亿 m³, 相对 2011 年增长 13.0%, 产量 1077 亿 m³, 同比增长 6.5%, 天然气进口量 425 亿 m³, 相对 2011 年增长 31.1%^[2]。中国石油集团经济技术研究院在《2012 年国内外油气行业发展报告》中指出, 中国天然气消费持续快速增长, 2012 年对外依存度达 29%, 比 2011 年增加 5%, 预计 2013 年对外依存度将上升至 32%, 天然

气市场供需形势总体偏紧^[3]。

表 1 为 2009—2020 年国内天然气供需情况及对未来供需的预测。由表 1 可以看出, 虽然中国每年天然气产量呈逐年增长的趋势, 但仍远远落后市场需求的增长, 天然气供不应求的局面将长期存在^[4]。

表 1 2009—2020 年天然气供需情况及预测 亿 m³/a

年份	表观消费量	产量	进口量
2009	886	841	77
2012	1471	1077	425
2015	1700~2100	1400	300~700
2020	2200~2600	1500	700~1100

收稿日期: 2013-07-15 责任编辑: 宫在芹

作者简介: 李 瑶 (1986—), 女, 山东滨州人, 助理工程师, 主要从事煤化工方面的研究。E-mail: liyao@sxoccti.com。

引用格式: 李 瑶, 郑化安, 张生军, 等. 煤制合成天然气现状与发展[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(6): 62-66, 96.

1 煤制天然气技术

典型的煤制天然气工艺为“两步法”技术。其中,气化和甲烷化是“两步法”间接合成天然气过程的关键环节。图1为“两步法”技术工艺流程^[5]。

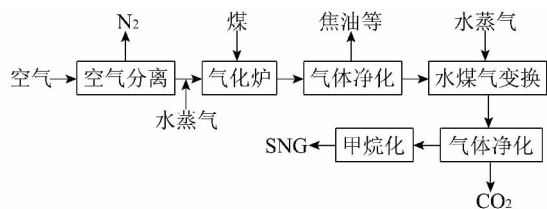


图1 “两步法”合成天然气工艺流程

1.1 气化技术

气化是使煤与水蒸气和氧气反应,生成富含 H_2 和 CO 的粗合成气,目前市场上的煤气化技术种类

繁多,总体上可以分为固定床、流化床和气流床。表2为部分煤气化技术指标对比^[6-7]。由表2可知6种气化技术中,Lurgi气化技术生成的粗煤气中 CH_4 含量最高,随煤种的不同,含量在5%~14%之间^[8],BGL次之。对于SNG项目而言,粗合成气中 CH_4 含量高,能够有效控制后续装置的规模及相关工艺过程的消耗,有利于降低SNG项目工程造价及运行成本^[6],因此固定床气化技术有显著优势。除了 CH_4 含量高之外,鲁奇炉出口的粗煤气中 H_2/CO 高^[9],用于合成天然气时,需要变换的气体较少,可以减少变换工段负荷,降低能耗。副产的焦油经过加氢可作为燃料油或车用油,酚、氨可作为化工原料。但由于气化温度不高,采用鲁奇气化产生的副产物较多,占全部产值的15%左右;另洗涤粗煤气会产生较多废水,污水中含酚,处理困难^[6]。

表2 部分煤气化技术指标对比

气化技术	反应床	气化温度/℃	气化压力/MPa	原料煤粒度/mm	气化剂	碳转化率/%	粗煤气主要组成/%			
							CO	H_2	CH_4	CO_2
Lurgi	固定	700~1100	2.0~4.0	5~50	O_2+H_2O	90	14.5	38.3	12.5	32
BGL	固定	1400~1600	2.0~4.0	5~50	O_2+H_2O	≥99	55.5	28.9	6.3	7.8
U-gas	流化	1100~1150	1.0~2.0	<6	$O_2+CO_2+H_2O$	>92	39	38	2	19
GSP	气流	1350~1750	2.5~4.0	<0.2	O_2+H_2O	≥98	56.2	32.5	0.1	6.7
Texaco	气流	1360~1450	2.6~8.5	水煤浆	O_2+H_2O	≥96	40.2	37.2	0.05	21.8
Shell	气流	1400~1600	2.0~4.0	<0.1	O_2	≥99	63.9	27.8	<0.10	4.7

除表2所列技术外,国内研究推广较成熟的还有基于水煤浆进料的西北化工研究院的多元料浆、华东理工大学的四喷嘴、基于干粉煤进料的西安热工研究院的两段式、航天科技集团的航天炉HT-L等。气化设备种类繁多,应根据具体煤种、用途等选择适合的气化技术^[10]。

1.2 甲烷化技术

甲烷化是使合成气在高温高压催化剂的作用下合成 CH_4 的反应,目前主要有英国戴维(Davy)公司甲烷化技术(CRG)、丹麦托普索公司的TREMP™技术和德国鲁奇(Lurgi)的甲烷化技术。

1.2.1 戴维(Davy)甲烷化技术(CRG)

CRG技术^[11-12]最初是由英国燃气公司于20世纪六七十年代开发,该技术因其CRG催化剂而成名。20世纪90年代,Davy公司获得了CRG技术专利权,向市场推出了最新版的CRG催化剂。目前CRG系列催化剂由Davy的母公司Johnson Matthey

生产。图2为Davy甲烷化工艺流程。

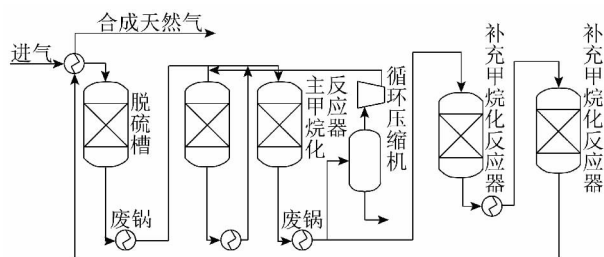


图2 Davy甲烷化工艺流程

Davy甲烷化技术的工艺流程分为2段:一段大量转化,含2个主甲烷化反应器,采用串并联结合的方式连接;第二个甲烷化反应器出口的部分反应气作为循环气,经换热,在150℃左右提压,再与新鲜气混合进入第一个反应器,以控制一段反应温升。第一、二反应器出口温度为600℃左右^[1];二段补充转化,含2个补充甲烷化反应器。全段共4个绝热固定床反应器,均采用相同的CRG系列催化剂,目前使用的是CRG-S2SR和CRG-S2CR的混装。

CO 转化率为 100% ,CO₂ 转化率为 98%^[5]。

1.2.2 托普索(Topsoe)甲烷化技术

丹麦 Topsoe 公司于 20 世纪 70 年代后期开发出 Topsoe 循环节能甲烷化工艺^[11-13](TREMPTM)。图 3 为托普索甲烷化工艺流程。

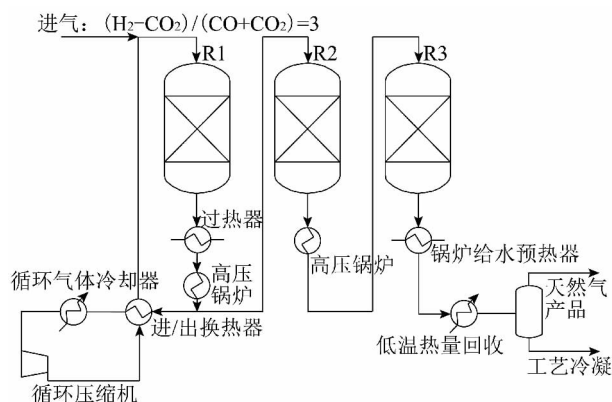


图 3 托普索甲烷化工艺流程

调节 H₂/CO 约为 3 时,合成气进入串联的绝热固定床反应器。在第一个反应器后设有压缩循环工艺,降低入口 CO 物质的量以控制反应温度。第一个反应器为高温型,入口温度 300 ℃,出口温度 450 ℃。第一个和第三个反应器的出口气与蒸汽循环系统进行热交换,将产品气冷却的同时生产蒸汽,回收甲烷化释放的热量。该工艺技术 CO 转化率可达 100% ,CO₂ 转化率为 99%。表 3 为 CRG 和 TREMPTM 工艺对比^[11-13]。由表 3 可以看出,戴维甲烷化技术主要优势为:①催化剂拥有美国大平原煤气厂长期的工业化业绩,成熟可靠;②催化剂具有变换功能,变换过程和甲烷化过程同时进行,合成气不需要调节 H/C 比。托普索工艺优势为:①工艺循环比低,循环气量少,能耗小;②能量利用率高,反应热的 84.4% 以副产高压蒸汽回收,9.1% 以副产低压蒸汽回收,3% 以预热锅炉给水的形式回收^[1]。

表 3 CRG 和 TREMPTM 工艺对比

甲烷化工艺	戴维(CRG)	托普索(TREMPTM)
催化剂	CRG-S2SR 和 CRG-S2CR (适用温度 250~700 ℃)	高温段 MCR-2X(适用温度 250~700 ℃) 低温段 PK-7R(适用温度 200~450 ℃)
典型产品规格		
$\varphi(\text{CH}_4)/\%$	96.7	94~98
$\varphi(\text{CO}_2)/\%$	0.5	0.2~2.0
$\varphi(\text{H}_2)/\%$	1.6	0.5~2.0
$\varphi(\text{CO})/\%$	—	<0.0001
$\varphi(\text{N}_2)/\%$	0.9	2~3
高热值/(MJ·m ⁻³)	37.26~38.10	37.38~38.37
应用业绩(部分)	①美国大平原 Dakota 装置(自 20 世纪 80 年代起) ②大唐克旗煤制天然气项目(一期已建成) ③大唐阜新煤制天然气项目(在建)	①中国内蒙古汇能煤化工(在建) ②新疆庆华能源集团煤制天然气项目(一期已建成)
特点	催化剂具有变换功能	工艺循环比低,能量利用率高

1.2.3 鲁奇(Lurgi)甲烷化技术

鲁奇甲烷化技术^[11],开发于 20 世纪 70 年代。图 4 为鲁奇甲烷化工艺流程。

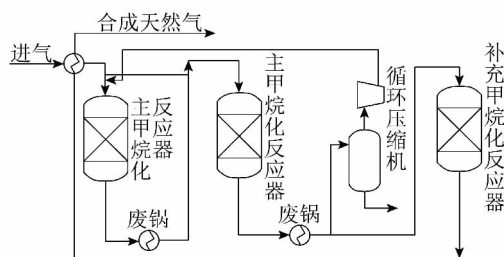


图 4 鲁奇甲烷化工艺流程

由图 4 可以看出鲁奇甲烷化工艺一般设有 3 个绝热反应器,前 2 个主甲烷化反应器为高温型,串并联相结合。第 3 个补充甲烷化反应器为低温反应器。至今仍在运行的美国大平原合成燃料厂采用的即为鲁奇甲烷化技术。该工艺最开始配套使用的是 BASF 高镍催化剂,目前催化剂供应商为 BASF 和 Davy/Johnson Matthey。

由美国巨点能源公司(Great Point Energy)开发的“蓝气技术”属于“一步法”煤制天然气技术。该技术的最大特点是可在一个反应器中同时催化 3 种

反应——气化、水煤气变换和甲烷化^[12]。此工艺技术在 2007 年 11 月进行了 1 周的小型运转试验。大唐华银电力曾拟通过引进美国巨点能源公司的“蓝气技术”,在内蒙古鄂尔多斯投资建设示范项目。在完成项目预可研报告之后,认为该项目的经济指标一般,决定终止相关工作。2011 年 5 月,万向集团入股美国巨点能源公司。截至 2012 年底,万向集团正在进行“蓝气技术”的评估以及可行性分析,采用煤种为新疆褐煤。

2 煤制天然气项目

建于 1984 年的美国大平原煤气化厂是世界上第 1 座大型煤制天然气商业化工厂^[14]。采用鲁奇气化和甲烷化工艺,一期建设有 14 台 Lurgi Mark IV 气化炉(2 台备用),日消耗褐煤 2.2 万 t,其中 1.4 万 t 碎块用于气化 0.8 万 t 粉煤送 Basin 电厂锅炉。设计年产 SNG 13 亿 m³;实际产量 16 亿 m³。同时

副产氨 93 t/d、硫 85 t/d、二氧化碳 5.66×10⁶ m³/d、焦油 541 m³/d、酚油 76 m³/d、石脑油 72 m³/d 等化工产品。图 5 为美国大平原煤气化厂工艺流程。

大唐国际内蒙古克什克旗煤制天然气项目于 2009-08-20 获国家发改委批准,是中国首个煤制天然气示范项目。2012-07-28 项目一期工程全线贯通,产出合格天然气,CH₄ 体积分数达 94.99%^[15]。大唐克旗煤制天然气项目采用锡林浩特胜利煤田的褐煤,采用鲁奇气化和 Davy 甲烷化工艺制备高品质天然气,再通过配套输气管线送往北京等地。

目前中国的煤制天然气项目正如火如荼的展开。在建和拟建的煤制天然气项目大多位于内蒙古和新疆境内。2012 年 5 月国家出台的《石化产业调整和振兴规划》明确将煤制天然气列为煤化工的五类示范工程之一。

表 4 为截至 2013 年 6 月获批的煤制天然气项目。

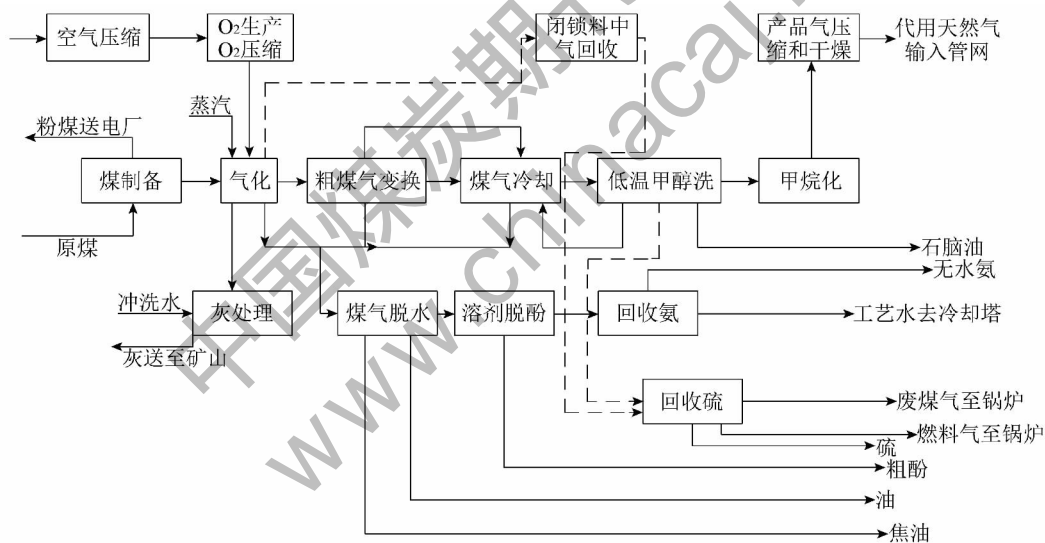


图 5 美国大平原煤气化厂工艺流程

表 4 截至 2013 年 6 月获批的煤制天然气项目

项目	规模/(亿 m ³ ·a ⁻¹)	建设地点
大唐克什克旗煤制天然气	40	内蒙古克什克旗
大唐阜新煤制天然气	40	辽宁阜新
内蒙古汇能煤制天然气	16	内蒙古鄂尔多斯
新疆庆华煤制天然气	55	新疆伊宁
同煤中海油煤制天然气	40	山西大同
中电投新疆煤制天然气	60	新疆伊犁霍城
新汶矿业伊犁新天煤制天然气	40	新疆伊犁
内蒙古国电能源煤制天然气	40	内蒙古兴安盟
新蒙能源煤制天然气	40	内蒙古鄂尔多斯
北京控股集团、中海油新能源投资有限责任公司、河北省建设投资集团公司	3×40	内蒙古鄂尔多斯

3 建 议

SNG项目的建设不应盲目跟风,应综合考虑诸多因素。主要包括:①市场因素:据卓创资讯统计,截至2011年12月,中国煤制天然气项目共计39个,如果目前在建和拟建的项目都能够顺利投产,中国煤制天然气的新增产能将远远大于国内需求增量,届时天然气将严重过剩,必将导致价格下跌。②政策因素:煤制天然气项目的经济效益除受煤价影响外,还受到天然气定价和管网运输成本的制约。因此预建项目应首先考虑如何并网及确定入网价等问题^[16],或将合成天然气进一步制备为液化天然气(LNG)或压缩天然气(CNG)进行销售的成本与市场方面的问题。③环境因素:一个典型的煤制天然气项目耗水量约为 $7\text{ t}/\text{km}^3$,因此,项目应在水资源相对丰富的地区建设,并建设各种配套的水处理和回收装置,统筹管理,缓解水资源压力。此外,相比其他煤化工项目(如煤制甲醇、煤制二甲醚、间接煤制油),煤制天然气在行业中属高 CO_2 排放项目,典型煤制天然气项目的 CO_2 排放量为 $3.34\text{ t}/\text{km}^3$,因此还应考虑 CO_2 的利用、捕获与封存等问题^[16-17]。

截至目前,国内还没有煤制合成天然气甲烷化的成熟技术,目前在建项目均采用戴维或托普索甲烷化技术。面对此种现象,中国的诸多科研院所也投入到了煤制天然气特别是甲烷化工艺技术的国产化开发当中。合成气甲烷化反应在工程化时的主要问题为甲烷化反应为强放热。理论计算,每转化1% CO 可产生 $74\text{ }^\circ\text{C}$ 的绝热温升,每转化1% CO_2 可产生 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的绝热温升^[13]。如果高热量不及时移走,可引起催化剂床层剧烈升温,将会导致催化剂烧结,使反应不能顺利进行。因此目前的研究重点主要集中在耐高温的合成气完全甲烷化催化剂的合成以及甲烷化反应器的构建和取热方式开发等方面。2010-08-16,国家863计划重点项目“煤气化甲烷化关键技术开发与煤制天然气示范工程”获得正式成立。课题由大唐国际化工技术研究院有限公司、中国科学院大连化学物理研究所、新疆广汇新能源有限公司、新奥科技发展有限公司等单位承担^[18]。依托于内蒙古大唐国际克旗年产40亿 m^3 煤制天然气国家示范工程,重点开展合成气完全甲烷化催化剂、配套工艺以及相关技术方面的研

究^[19]。此项目的实施,对于攻克合成气甲烷化催化剂及工艺的成套关键技术壁垒,提高中国甲烷化方面的技术创新和集成创新能力具有重大意义,同时还将为我国煤制天然气技术产业化奠定基础,为我国调整能源结构、提高能源高效清洁利用发挥重要作用^[19]。2011-10-09,由大连化物所完成的 $5000\text{ m}^3/\text{d}$ 煤制天然气甲烷化工业中试装置已连续稳定运行超过 1000 h ^[20]。

4 结 语

中国煤炭资源丰富,煤种齐全,分布较广。面对此种国情,充分利用国内低热值的褐煤或偏远地区运输成本高的煤炭资源,就地建设煤制合成天然气项目可有效缓解我国气荒局面,解决居民和工业用气难的问题,并且符合国家节能减排的方针政策^[5]。相比国外技术,我国的天然气甲烷化工艺技术还有很大的发展空间,仍需加大研发力度,进一步发展完善合成天然气,特别是甲烷化催化剂及相关工艺技术的开发,尽快研制出具有实际应用价值的煤制天然气工艺^[5],争取早日实现煤制天然气技术的国产化。

参考文献:

- [1] 赵亮,陈允捷.国外甲烷化技术发展现状[J].化工进展,2012,31(2):176-178.
- [2] 2012年天然气行业运行简况[EB/OL]. [2013-01-28]. http://www.sdpc.gov.cn/jjxsfx/t20130128_524028.htm.
- [3] 《2012年国内外油气行业发展报告》发布[EB/OL]. [2013-01-31]. <http://www.askci.com/news/201301/31/319254258694.shtml>.
- [4] 简华林,李克建,赵利军.煤制合成天然气现状及其发展[J].上海化工,2010,35(9):25-28.
- [5] 钱卫,黄于益,张庆伟,等.煤制天然气(SNG)技术现状[J].洁净煤技术,2011,17(3):3-5.
- [6] 蔡东方,王黎,徐静,等.煤制天然气煤气化技术的研究现状及分析[J].洁净煤技术,2011,17(5):44-47.
- [7] 田基本.煤制天然气气化技术选择[J].煤化工,2009(5):8-11.
- [8] 于遵宏,王辅臣.煤炭气化技术[M].北京:化学工业出版社,2010:12-14.
- [9] 王鹏,张科达.碎煤加压固定床气化技术进展[J].煤化工,2010(1):12-16.

(下转第96页)

为最佳流量。

4 结 语

根据现有燃烧理论和规律,通过改善结构和工艺设计,完全可以实现燃煤环形套筒窑的清洁燃烧,而且由于载体石灰石的存在,燃煤环形套筒窑较锅炉更容易实现清洁燃烧。2013年7月投产的甘肃金昌金泥煤化工项目中,将煤粉流化、计量、输送和燃烧系统引入环形套筒窑,在国内首先实现使用煤粉作为环形套筒窑的燃料,同时使用分相燃烧、无焰燃烧等先进燃烧技术,实现了燃煤环形套筒窑的清洁燃烧。相关技术的成功应用将大大降低煤化工行业石灰生产成本,提高整个行业的节能环保水平。

参考文献:

- [1] 王庆一. 中国煤炭工业的数字化解读[J]. 中国煤炭, 2012, 38(1): 18-22.
- [2] 赵新木, 吕俊复, 张建胜, 等. 循环流化床燃烧技术的最新进展[J]. 电站系统工程, 2004, 20(6): 1-3.
- [3] 朱红龙, 张亚飞, 郭丽玲, 等. 中国型煤专利技术分析[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(2): 29-33.
- [4] 李玉静, 魏喜坤. 煤气化分相燃烧技术在锅炉上的应用[J]. 节能, 2005(5): 30-33.
- [5] 李玉静, 魏喜坤. 煤气化分相燃烧锅炉的结构特点与工作特性[J]. 工业锅炉, 2005(4): 5-9.
- [6] 贾传凯, 谢惠珠. 水煤浆燃烧技术的现状与发展[J]. 洁净煤技术, 2011, 17(4): 67-69.
- [7] 赖光楷. 工业锅炉与煤的清洁燃烧[J]. 工业锅炉, 2006(1): 1-4.
- [8] Hannes Stadler, Dragisa Ristic, Malte F. 魏 rster, et al. NO_x-emissions from flameless coal combustion in air, Ar/O₂ and CO₂/O₂ [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2009, 32(2): 3131-3138.
- [9] Hannes Stadler, Dobrin Toporov, Malte F. 魏 rster, et al. On the influence of the char gasification reactions on NO formation in flameless coal combustion [J]. Combustion and Flame, 2009, 156(9): 1755-1763.
- [10] 唐超君. 基于空间反应的煤粉无焰燃烧特性研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2009.
- [11] Oshiyuki Suda, Makoto Takafuji, Tetsuya Hirata, et al. A study of combustion behavior of pulverized coal in high-temperature [J]. Air Proceedings of the Combustion Institute, 2002, 29(1): 503-509.
- [12] 马飞驰, 王振芳. 平焰燃烧技术及发展现状[J]. 内蒙古石油化工, 2009, 35(2): 74-76.
- [13] 唐志国, 程建萍, 马培勇, 等. 新型常温空气无焰燃烧实现技术及特性分析[J]. 工业加热, 2007, 36(1): 48-51.
- [14] 沈浩, 王志林, 王占华, 等. 无焰燃烧技术在环形套筒窑上的应用[J]. 能源研究与利用, 2012(6): 37-40.
- [15] 邢献军, 林其钊. 常温空气无焰燃烧中 NO_x 生成的研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26(10): 1671-1676.
- [16] 李琼玖, 杜世权, 廖宗富, 等. 我国发展煤制天然气误区分析[J]. 中外能源, 2011(8): 35-39.
- [17] 孙小涛, 江林. 中国煤制天然气技术经济性分析[J]. 中国石油和化工经济分析, 2012(3): 64-66.
- [18] 国家 863 计划重点项目“煤气化甲烷化关键技术开发与煤制天然气示范工程”第一次总体专家组会议召开[EB/OL]. [2011-11-08]. http://www.most.gov.cn/kjbgz/201111/t20111107_90718.htm.
- [19] 863 计划先进能源技术重点项目实施方案通过论证[EB/OL]. [2009-11-17]. http://www.gov.cn/gzdt/2009-11/17/content_1466257.htm.
- [20] 煤制天然气甲烷化技术取得突破[EB/OL]. [2011-10-13]. <http://www.sxcoal.com/chemical/2161710/articlenew.html>.

(上接第 66 页)

- [10] 贺永德. 现代煤化工技术手册[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2010: 9-13.
- [11] 朱瑞春, 公维恒, 范少锋. 煤制天然气工艺技术研究[J]. 洁净煤技术, 2011, 17(6): 81-85.
- [12] 晏双华, 双建永, 胡四斌. 煤制合成天然气工艺中甲烷化合成技术[J]. 化肥设计, 2010, 48(2): 19-21, 32.
- [13] David A Bell, Brian F Towler, Maohong Fan. Coal gasification and its applications [M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- [14] 赵振本. 美国大平原煤气化厂[J]. 煤炭加工与综合利用, 1986(2): 51-55.
- [15] 张玉成. 克旗煤制天然气公司打通全部工艺流程产出合格天然气[EB/OL]. [2012-07-31]. <http://www.china-cdt.com/news/datangnews/26538509.html>.