

# 煤制甲醇及下游产品过程中 CO<sub>2</sub> 排放计算及分析

王香增,高瑞民,张书琴,闫 鹏

(陕西省延长石油(集团)有限责任公司 研究院,陕西 西安 710075)

**摘要:**利用 C 守恒原理对煤制甲醇及下游产品过程 CO<sub>2</sub> 排放点进行分析,对比了选用不同气化原料生产单位甲醇 CO<sub>2</sub> 排放量,得出气化原料多元化对降低 CO<sub>2</sub> 排放量有利的结论。计算出典型煤制甲醇及下游产品过程中各主要排放点的大致排放量比例,可知燃料燃烧排出的 CO<sub>2</sub> 占总排放量的比重较大,甲醇合成过程排出 CO<sub>2</sub> 浓度较高,适于后续加工利用。

**关键词:**煤制甲醇;CO<sub>2</sub> 排放;C 守恒

中图分类号:X511;TD849

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2011)03-0079-03

以煤为原料生产甲醇及其衍生品成为当今煤化工发展的热点,利用中间产品甲醇可以合成一系列化工产品,形成以煤制甲醇为核心的煤化工产业链,在油价高涨的背景下有巨大竞争力。

然而,发展煤化工面临着 CO<sub>2</sub> 大量排放的问题,从煤炭和石油 H/C 比来看,煤炭 H/C 比为 0.2~1.0,石油的 H/C 比为 1.6~2.0,所以在煤化工开发过程中一般都伴随着 H/C 比的调整,煤化工是高能耗产业,在此过程中会排放出大量的 CO<sub>2</sub>。CO<sub>2</sub> 是最主要的温室气体,造成了全球气候异常<sup>[1]</sup>。随着国内外对温室气体排放要求越来越严格,中国面临着节能减排的艰巨重任。煤化工行业作为 CO<sub>2</sub> 排放大户,如何减少 CO<sub>2</sub> 排放成为节能减排的关键。

在此背景下,笔者对典型煤制甲醇及下游产品过程中 CO<sub>2</sub> 的排放点进行分析,以期能够为后续 CO<sub>2</sub> 捕集和利用做铺垫。

## 1 排放源分析和计算依据

煤制甲醇及下游产品工艺主要包括:煤气化制合成气,合成甲醇, MTO, MTP, 合成醋酸, 合成氨等<sup>[2]</sup>。这些工艺中 CO<sub>2</sub> 排放主要来自以下排放源:煤气化得到的合成气利用水煤气变换反应调整合成气中的 H/C 比以满足后续合成甲醇流程对原料的要求,此过程中会有一部分 CO<sub>2</sub> 产生;醋酸合成等合成反应过程会有一部分轻烃组分释放,这部分轻烃最终会转化为 CO<sub>2</sub> 排入大气中;煤制甲醇及其衍生物过程许多反应需要使用大量催化剂,所以存在催化剂结焦再生过程,再生过程中排出的大量再生烟气中含有一部分 CO<sub>2</sub>;煤化工很多工艺过程需要提供能量,且配套的热动力车间要为企业运转提供动力蒸汽和电力,此过程需要大量燃料燃烧提供能量,释放出的烟气含有大量的 CO<sub>2</sub>。

针对以上排放点,对各工艺选择合适的封闭系统进行 C 质量守恒计算如图 1 所示。进入系统的 C 一般

收稿日期:2011-03-11

作者简介:王香增(1968—),男,河南滑县人,高级工程师,博士后,从事延长石油(集团)公司所属资源(煤、石油、天然气、盐)的勘探、开发及能源的高效利用等方面的科研、设计、生产应用及管理工作。

为原料中含有的 C, 经过反应、燃烧等过程转化为其它形式的 C 排出系统, 转化产物主要有烟气废气、目标化工产品、副产物等。排出系统的 C 可能是以其中一种或几种形式, 所以要具体工艺具体分析。

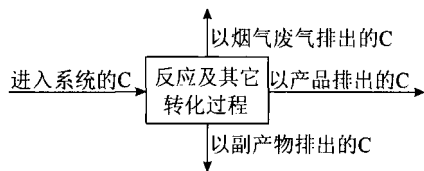


图1 封闭系统 C 守恒示意

## 2 煤制甲醇及下游产品过程排放点分析

### 2.1 甲醇合成过程

甲醇合成主要由煤气化造气、水煤气变换反应、低温甲醇洗、甲醇合成 4 个工艺段组成。煤或其它原料首先经过煤气化转化成合成气, 得到的合成气主要由  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{COS}$  等组成, 典型气化合成气体积分数组成大概为  $\text{CO}+\text{H}_2$  为 70%,  $\text{CO}_2$  为 20%~30%,  $\text{CH}_4$  为 2%~3%,  $\text{N}_2$  为 1%~3%。为了提高合成气的碳氢比, 要进行水煤气变换反应增加合成气中的 H, 产生的  $\text{CO}_2$  和气化合成气中产生的  $\text{CO}_2$  利用低温甲醇洗工艺去除排放, 剩余的合成气进行甲醇合成反应得到甲醇产品。图 2 为甲醇合成工艺示意。

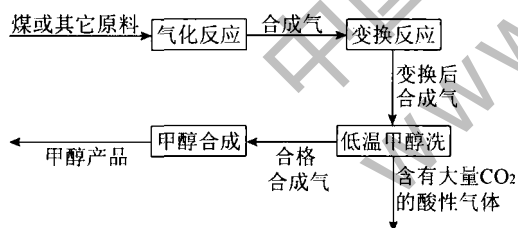


图2 甲醇合成工艺示意

通过分析甲醇合成工艺, 以整个工艺为系统进行研究, 进入系统的 C 是通过煤或其它原料带入, 在经过系列反应后, 出系统的 C 由甲醇产品和低温甲醇洗排出的酸性气体中 C 组成。气化工艺原料可以有不同的选择, 例如多元料浆气化工艺就是以油渣、煤、天然气为原料, 中国能源资源种类丰富, 尤其是榆林陕北地区有大量的油、气、煤、盐资源, 所以气化进料可以更加多样化以满足不同工艺和不同产品的需求。以延长石油集团煤化工项目为例, 延长石油拥有石油、天然气、油田伴生气、煤炭等资源, 所以不同项目可以根据不同条件选择多样化的气化原料。但是不论选择什么原料, 都可以应

用 C 守恒原理推算出整个过程  $\text{CO}_2$  排放量。

以甲醇合成为封闭系统进行研究, 进料原料可能为煤、油田气、渣油、天然气、后续工艺返料等。排出系统可能为低温甲醇洗排出的 C、合成甲醇带出的 C、其它以合成气为原料带出的 C。对系统做 C 恒算, 可知排出系统的  $\text{CO}_2$  量计算公式如下:

$$m_{\text{CO}_2} = [(m_{\text{C, coal}} + m_{\text{C, oil gas}} + m_{\text{C, residual oil}} + m_{\text{C, natural gas}} + m_{\text{C, other}} - m_{\text{C, methanol}} - m_{\text{C, other gas}}) / M_{\text{C}}] \times M_{\text{CO}_2} \quad (1)$$

式中:  $m_{\text{C, coal}}$ ——原料煤中 C 进料量;

$m_{\text{C, oil gas}}$ ——油田气中 C 进料量;

$m_{\text{C, residual oil}}$ ——渣油带入 C 的进料量;

$m_{\text{C, natural gas}}$ ——天然气带入 C 的进料量;

$m_{\text{C, other}}$ ——后续工艺返料中 C 的进料量;

$m_{\text{C, methanol}}$ ——甲醇带出系统 C 的量;

$m_{\text{C, other gas}}$ ——其它以合成气为原料工艺带出的 C 的量;

$M_{\text{C}}$ ——C 的摩尔原子量;

$M_{\text{CO}_2}$ —— $\text{CO}_2$  的摩尔原子量。

应用式(1)对 3 个典型使用不同原料煤化工项目甲醇合成工艺  $\text{CO}_2$  排放量进行分析, 其中项目 1 的进料是煤、油田气、渣油, 项目 2 的进料是煤, 项目 3 的进料是伴生气、煤、DMTO 副产甲烷氢。表 1 列出了 3 个项目每生产 1 万 t 甲醇  $\text{CO}_2$  的排放量。由表 1 可以看出, 项目 1 和项目 3 气化原料多样化带来的好处直接使  $\text{CO}_2$  排放量减少, 这主要是由于油田气、甲烷氢等原料中氢含量较多, 可以使合成气中的氢比例增大, 使得合成气组成更有利于甲醇合成需要, 减少了变换反应的处理量, 从而使  $\text{CO}_2$  排放量显著降低。

表 1 煤制甲醇不同进料组成  $\text{CO}_2$  排放情况

煤气化原料	$\text{CO}_2$ 排放量/万 t
煤、油田气、渣油	0.369
煤	0.884
伴生气、煤、DMTO 副产甲烷氢	0.354

煤化工过程还涉及到其它一些合成反应过程, 如醋酸合成, MTO, MTP 等, 在这些过程中, 会有一些 C 以轻烃形式排放, 如果这些物质最终没有被利用还是会转化成  $\text{CO}_2$  排放到大气中。计算这些过程排放的  $\text{CO}_2$ , 以各反应系统为封闭系统进行 C 守恒计算, 可以推算出  $\text{CO}_2$  的排放量。

### 2.2 催化剂再生烟气

催化剂再生过程就是催化剂表面结焦的碳发生燃烧反应的过程, 其中碳转化成了  $\text{CO}_2$ , 但由于烟

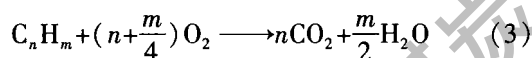
气再生需要鼓入空气助燃,所以 CO<sub>2</sub> 在再生烟气中的质量分数相对较低。对再生烟气排放 CO<sub>2</sub> 的量计算,如果已确定烧焦量,可以通过 C 燃烧反应进行计算;如果不确定烧焦量而已确定烟气排放量,则可以通过假设烟气组成来计算 CO<sub>2</sub> 排放量。烟气再生过程工艺原理相对简单,条件相差不大,所以各种再生烟气组成差别波动不大,参考国内外化工企业再生烟气组成分析,可知一般烟气中 CO<sub>2</sub> 体积分数大致在 12% 左右<sup>[3]</sup>,则 CO<sub>2</sub> 的排放量计算公式如下:

$$m_{\text{CO}_2} = \frac{V_{\text{smoke}}}{22.4} \times \varphi_{\text{CO}_2} \times M_{\text{CO}_2} \quad (2)$$

式中:  $V_{\text{smoke}}$  为烟气体积;  $\varphi_{\text{CO}_2}$  为烟气中 CO<sub>2</sub> 的体积分数。

### 2.3 燃料燃烧

煤化工企业如热动力车间或裂解工艺需要燃烧煤或轻烃来提供热量,燃烧过程会排出大量的烟气,这些烟气中含有大量 CO<sub>2</sub>。对于选择以轻烃为原料的燃烧过程,假设进行如下反应:



则根据反应的 C 守恒,进料轻烃中的 C 完全转化成 CO<sub>2</sub>,可以推算排放 CO<sub>2</sub> 的量。

锅炉燃烧一般都以煤为原料,所以若已确定煤中 C 元素的含量、锅炉效率,可以根据煤的燃烧反应计算出锅炉 CO<sub>2</sub> 的排放量<sup>[4]</sup>:

$$m_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{coal}} \cdot c \cdot a \cdot M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{C}}} \quad (4)$$

式中:  $m_{\text{coal}}$  为原料原煤质量;  $c$  为煤中的含碳量;  $a$  为锅炉效率。

## 3 结 语

根据上述计算方法,分析典型煤制甲醇及衍生物企业情况,得知甲醇合成工艺排放量占到总排放量的 20%~30%,催化剂再生烟气中 CO<sub>2</sub> 的量因工艺不同占到 10%~20% 左右,而燃料燃烧排放出的 CO<sub>2</sub> 占到 50%~70% 左右。可以看出,燃料燃烧特别是热动力燃烧排出的 CO<sub>2</sub> 占到煤制甲醇企业 CO<sub>2</sub> 总排放量的大部分,而化工工艺过程排放的 CO<sub>2</sub> 量相对较少。为了降低煤制甲醇企业 CO<sub>2</sub> 排放首先应该提高热动力车间锅炉效率,而化工装置排出的 CO<sub>2</sub> 具有浓度较高,组成变化不大的特点,利于 CO<sub>2</sub> 捕集加工利用,特别是在甲醇合成过程由低温甲醇洗工艺排出的废气中 CO<sub>2</sub> 体积分数高达 90%,具有很好的利用前景。

通过选择不同气化原料,合成单位甲醇排放 CO<sub>2</sub> 的量差别较大,当选用含有天然气、油田伴生等 H 组分含量较多的原料时,排出 CO<sub>2</sub> 量相对以煤为原料时有明显降低。所以多元原料气化制甲醇能够明显降低 CO<sub>2</sub> 排放量。

### 参考文献:

- [1] 政府间气候变化专门委员会第四次评估报告[R]. 政府间气候变化专门委员会,2007.
- [2] 边书田. 新型煤化工产业链简述[J]. 科技开发情报与经济,2007,17(36):264-265.
- [3] 杨德凤,刘凯. 从催化裂化烟气分析结果探讨再生设备的腐蚀开裂[J]. 石油炼制与化工,2001,32(3):49-53.
- [4] 孟宪玲. 炼厂二氧化碳排放估算与分析[J]. 低碳经济,2010,182(2):13-16.

## Research on CO<sub>2</sub> emission during making methanol and it's downstream products from coal

WANG Xiang-zeng, GAO Rui-min, ZHANG Shu-qin, YAN Peng

(Research Institute, Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Co., Ltd., Xi'an 710075, China)

**Abstract:** Research on CO<sub>2</sub> emission during making methanol and it's downstream products from coal based on carbon conservation principle. Diversification of gasification raw materials can decrease CO<sub>2</sub> emission according to test the changes of CO<sub>2</sub> emission while taking different gasification raw materials. Calculate approximate CO<sub>2</sub> emission rules in each main emission process, find that the burn of raw materials discharges most CO<sub>2</sub>, while methanol synthesis process discharges the highest concentration of CO<sub>2</sub>.

**Key words:** coal to methanol; CO<sub>2</sub> emission; carbon conservation