# 煤制天然气工艺技术研究

## 朱瑞春 公维恒 范少锋

(伊犁新天煤化工有限公司 新疆 伊宁 835000)

摘要:分析了中国发展煤制天然气的必要性和煤制天然气项目概况。介绍了以煤为原料制取天然气的"一步法"和"两步法"技术路线 重点阐述了戴维甲烷化技术(CRG)、托普索甲烷化技术( $TREMP^{TM}$ )和鲁奇甲烷化技术 3 种先进的甲烷化合成工艺技术。对中国煤制天然气产业的发展提出了一些建议。

关键词:煤;煤制天然气;甲烷化工艺;催化剂

中图分类号: TQ529; TD849

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2011)06-0081-05

随着人们生活水平的提高,对居住环境的要求也日益提高,在这个背景下人们对优质清洁能源天然气的需求也急剧攀升,其在能源结构中的比例迅速增加。中国天然气储量不足、产能有限的能源现状,异致天然气供需矛盾日益突出。国务院发展研究中心市场经济研究所研究报告预计,2015 年中国天然气消费量将增长至 1500 亿 m³ 2020 年增长至 3000 亿 m³。而与此同时,中国天然气产量将分别为 1400 亿 m³、1500 亿 m³ 左右,因此中国未来天然气的供需将出现巨大的缺口[1]。从 2007 年 11 月开始,中国就禁止了天然气制甲醇项目,并限制煤炭充足地区的天然气发电来保障城市燃气的天然气

目前中国进口天然气的途径主要有 2 条: 一是从俄罗斯、乌兹别克斯坦、土库曼斯坦、哈萨克斯坦等国通过长输管道进口天然气; 二是在东南沿海等地建设一批进口液化天然气( LNG) 项目,进口LNG。此外,还有建设中的中缅输气管道。但是,地缘政治和国际天然气的运输及价格严重制约着中国天然气的供应。因此,发展煤制天然气具有缓解国内天然气供需矛盾,保障中国能源安全的重要作用。2009 年 5 月,国家出台的《石化产业调整和振兴规划》明确地将煤制天然气列为煤化工的 5 类示范工程之一。

本文将介绍几种国外的煤制天然气工艺技术, 并综合比较这几种煤制天然气工艺技术的特点。

## 1 煤制天然气项目概况

煤制天然气是以煤为原料生产天然气的工艺 技术,该技术可以追溯到20世纪70年代石油危机 期间。当时,西德鲁奇公司和南非 Sasol 公司在南非 F-T煤制油工厂旁建了一套半工业化煤制合成天 然气试验装置,同时,鲁奇公司和奥地利艾尔帕索 天然气公司在奥地利维也纳石油化工厂建设了另 一套半工业化的天然气试验装置。2 套试验装置都 进行了较长时期的运转,取得了可喜的试验成果。 在此基础上,1984年美国大平原公司建成389万 m³/d 的煤制天然气工厂,利用当地高水分褐煤,采 用鲁奇纯氧干排灰压力气化、耐硫耐油变换、低温 甲醇洗净化 2.4 MPa 高压下甲烷化。产品气含甲 烷 96% 热值 35564 kJ/m³ 以上,该厂建成至今,正 常运行20多年[3]。20世纪80年代,中国科学院大 连化学物理研究所、西北化工研究所等单位开展了 "水煤气甲烷化生产中热值城镇燃气的研究"成功 开发出生产中热值城市煤气的甲烷化技术,即常压 水煤气甲烷化技术,并相继建成了10个工厂,取得 了一定工业化成果。因此,煤制天然气在技术上是 成熟可靠的。

收稿日期:2011-07-02 责任编辑:孙淑君

作者简介:朱瑞春(1978—) ,男 ,山东单县人 ,工程师 ,主要从事煤制天然气技术研究和应用工作。

煤制天然气与煤制其他能源产品相比,能量效率高,单位热值水耗低。煤制能源产品的能量效率和水耗见表 1<sup>[4]</sup>。

表 1	煤制能源产品的能量效率和水耗

项目	能量效率/%	单位热值水耗/( t • GJ <sup>-1</sup> )
煤制天然气	50 ~ 52	0. 18 ~ 0. 23
煤制油	34. 8	0. 38
煤制二甲醚	37. 9	0. 77
煤制甲醇	41.8	0.78

近年来中国提倡的节能减排,促使国内对清洁能源天然气需求巨大,加上中国"气少煤多"的特点,引发煤制天然气领域的投资热潮,项目争相开工在建和拟建项目多达30多个。新疆和内蒙古煤储量丰富,开采难度小,成本低,但外运困难,煤炭企业需要将开采的煤就地转化为易于运输的产品,才能获得经济效益,而煤制天然气可通过管道输送,运输成本低,成为煤转化的首选,因而煤制天然气项目多集中在新疆和内蒙古。目前国内已确定甲烷化工艺的在建煤制天然气项目见表2。

表 2 国内已确定甲烷化工艺的在建煤制天然气项目

项目名称	地点	规模/亿 m³	甲烷化合成工艺
大唐克旗煤制天然气	内蒙古克什克腾旗	40	戴维甲烷化工艺
大唐阜新煤制天然气	辽宁阜新	40	戴维甲烷化工艺
新汶新天煤制天然气	新疆伊宁市	20	戴维甲烷化工艺
新疆庆华煤制天然气	新疆伊宁县	55	托普索甲烷化工艺
内蒙古汇能煤制天然气	内蒙古鄂尔多斯	16	托普索甲烷化工艺

### 2 国内外煤制天然气技术比较

煤制天然气是以煤为原料生产天然气的工艺技术 从加工过程可分为2种 即"一步法"和"二步法"。

#### 2.1 "一步法" 煤制天然气技术

"一步法"煤制天然气技术就是以煤为原料直接合成甲烷,从而得到煤制天然气的方法。目前,"一步法"煤制天然气技术中仅有美国巨点能源公司开发的催化蒸汽甲烷化技术,又称蓝气技术,正在做商业化推广。2009年初,该技术被美国 Always On 杂志评选为最具创新绿色技术的清洁能源公司第1名[5]。蓝气技术工艺流程如图1所示。

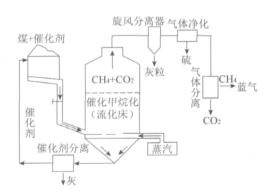


图 1 蓝气技术工艺流程

该技术是将煤粉和催化剂充分混合后送入反 应器 与水蒸气在一个反应器中同时发生气化和甲 烷化反应,气化反应所需的热量刚好由甲烷化反应所放出的热量提供。反应生成的 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 混合气从顶部离开反应器进入一个旋风分离器,分离出混合气中夹带的固体颗粒,然后进入一个气体净化器,脱除其中的硫,最后分离出 CO<sub>2</sub> 得到煤制合成天然气(SNG)。煤灰由反应器下部流出,在一个专门设备中和催化剂进行分离,分离的催化剂返回煤仓继续循环使用。

蓝气技术特点是在一个反应器中催化3种反应(气化反应、水煤气变换反应和甲烷化反应),从而实现在一个反应器内生产煤制 SNG。蓝气技术具有煤种适应性广、工艺简单、设备造价低、节水、节能、环保等优点。此外,该工艺还省去空分装置的投资<sup>[6]</sup>。蓝气技术的难点是催化剂的分离。

#### 2.2 "二步法"煤制天然气技术

"二步法"是先将煤转化成合成气(  $H_2$  和 CO) ,然后再进行甲烷化得到 SNG 的方法。从煤转化为 SNG 需要经历几个步骤 ,如图 2 所示( 碎煤加压气化为例) 。

- (1) 气化: 在一定压力(3~4 MPa) 和温度(1000~1300 °C) 下 煤与  $O_2$  和过热水蒸气的混合物发生气化反应生成富含  $H_2$  和 CO 的煤气。
- (2) 变换冷却: 煤气通过部分变换反应将  $H_2$  和 CO 体积比调整为 3:1。所用催化剂为耐硫的钴钼催

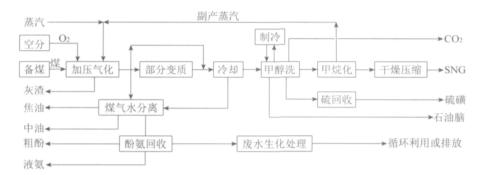


图 2 煤制天然气工艺流程

化剂 操作温度为  $200 \sim 500 \, ^{\circ}$  。然后再将高温变换气冷却至约  $40 \, ^{\circ}$  。

- (3) 净化(低温甲醇洗): 在  $-17 \sim -40$  ℃下,利用甲醇对  $H_2S$  和  $CO_2$  优良的吸收性能,脱除变换气中的  $H_2S$  和  $CO_2$  ,得到净化气。 $H_2S$  可以通过克劳斯反应转化为单质硫。
- (4) 甲烷合成: 在一定温度(250~675  $^{\circ}$ C)、压力(2.3~3.2 MPa) 和镍基催化剂存下 ,碳氧化物(CO+CO<sub>2</sub>)与 H<sub>2</sub> 在甲烷化反应器中生成甲烷合成反应 ,得到 SNG。
- (5) 干燥压缩: 出甲烷化装置的 SNG 通过干燥(三甘醇脱水撬) 脱水至适当露点温度(取决于冬季最低温度) 再压缩达到管线所要求的压力。

另外 通过煤气水分离 ,分离出煤气水中焦油 和中油 利用酚氨回收装置回收绝大部分的粗酚和 氨 得到了高附加值的产品 ,降低废水处理难度。

#### 3 甲烷化技术

甲烷化技术是"二步法"煤制天然气的关键环节,该环节是将造气工序的合成气通入甲烷化反应器,在催化剂的作用下反应生成甲烷气体<sup>[7]</sup>。目前,除甲烷合成工段外,煤制天然气工厂的其他工段在国内都有较多成功应用,这里介绍3种国外先进的甲烷合成工艺。

#### 3.1 戴维甲烷化技术(CRG)

CRG 技术最初是由英国燃气公司(BG)开发的,是将烃类馏分或液化石油气(LPG)替代煤作为原料生产城市煤气(16.75 MJ/m³)。原料和蒸汽经过绝热的 CRG 催化剂床层,转化为富含甲烷的气体,第一个商业装置于1964年开车。20世纪80年代初开发出高一氧化碳甲烷化技术(HICOM)用于生产SNG(33.49 MJ/m³),在世界上建有48套生产SNG的装置。从20世纪80年代中期起,CRG催化

剂就开始用于与 BG 公司相类似工艺的美国大平原公司的煤制天然气装置上,它是目前世界上唯一一个煤制 SNG 商业化装置,证明了 CRG 催化剂在商业化规模的煤制 SNG 装置上的适用性。20 世纪 90 年代末,戴维获得了将 CRG 技术对外许可的专有权,联合世界知名催化剂制造商 Johnson Matthey,在世界范围内推广 CRG 技术。目前,CRG 技术可分为2 种工艺,即甲烷化前需调整 H/C 的甲烷化工艺和不需要调整 H/C 的甲烷化工艺。

戴维甲烷化工艺流程如图 3 所示。CRG 为镍基催化剂,需用脱硫槽脱除原料气中的硫,避免硫毒害镍催化剂。戴维工艺一般有 4 个绝热反应器,原料气分 2 股分别进入第一、第二反应器。在第一反应器和第二反应器间设有循环管线(即二段循环),以防止第一反应器出口超温。反应器出口处设有废锅或换热器回收反应热,提高热效率。

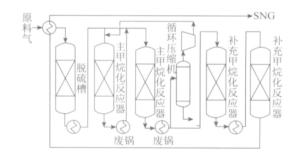


图 3 戴维甲烷化工艺流程

戴维甲烷化工艺特点是工艺技术成熟 ,单线生产能力大 ,可高达  $2 \times 10^5$  m³ /h; CRG 催化剂经过了工业化验证 ,在美国大平原等公司应用良好; CRG 催化剂镍含量高 ,寿命长 ,在  $250 \sim 700$   $^{\circ}$  内都具有很高且稳定的活性 ,可降低循环比且压缩机能耗低; 副产大量高压过热蒸汽可用于驱动大型压缩机 ,每 1000 m³ 天然气副产约 3.1 t 高压过热蒸汽 ,能量利用率高; 冷却水消耗量低( 冷却水消耗低于

 $1.27~{\rm kg/m^3~SNG}$ );代用天然气品质高,甲烷体积分数可达  $94\%\sim98\%$ ,高位发热量大于  $35.59~{\rm MJ/m^3}$ ,产品中其他组分很少,完全可以满足国家天然气标准以及管道输送的要求; 甲烷合成压力高达  $3.0\sim6.0~{\rm MPa}$ ,可以减少设备尺寸。

#### 3.2 托普索甲烷化技术(TREMP<sup>™</sup>)

从 20 世纪 70 年代后期丹麦托普索公司就开始了开发甲烷化技术的工作,并成功开发出甲烷化循环工艺技术(  $TREMP^{TM}$ )。该工艺经不同规模中试装置试验,运行良好。托普索公司开发的 MCR-2X催化剂经托普索中试装置和德国中试装置试验测试,最长的运行时间达到了 10000~h,累计运行记录超过了 45000~h,证明 MCR-2X 是一种适应  $TREMP^{TM}$  工艺、具有较长寿命的优良催化剂。

TREMP<sup>™</sup>工艺流程如图 4 所示。MCR - 2X 为镍基催化剂,也需用脱硫槽脱除原料气中的硫,避免毒害镍催化剂。TREMP<sup>™</sup>工艺一般有 5 个绝热反应器,原料气分成 2 股分别进入第一、第二反应器。在第一反应器设有循环管线(即一段循环),以防止第一反应器出口超温。反应器出口处设有废锅或换热器回收反应热,提高热效率。

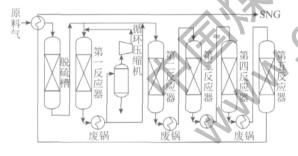


图 4 TREMP™工艺流程

托普索  $TREMP^{TM}$  工艺的特点是单线生产能力大,根据煤气化工艺不同,单线能力在  $1\times10^5$  ~  $2\times10^5$  m³/h; 合成气转化率高,副产物少,消耗量低; MCR - 2X 催化剂活性高,寿命长,在 250 ~ 700  $^{\circ}$  范围内都具有很高且稳定的活性,循环气量低,仅为其他工艺的 10%,设备尺寸和压缩机功率小,能耗低; 副产大量,高压过热蒸汽可用于驱动大型压缩机,每 1000 m³ 天然气副产约  $3\sim3.5$  t 高压过热蒸汽,能量利用率高;冷却水消耗量低(冷却水消耗低于 1.8 kg/m³ SNG);替代天然气品质高,甲烷体积分数可达  $94\%\sim98\%$ ,高位发热量达  $37.26\sim38.10$  MJ/m³,产品中其他组分很少,完全可以满足国家天然气标准以及管道输送的要求;甲烷合成压

力高达 8.0 MPa 可以减少设备尺寸[8-9]。

#### 3.3 鲁奇甲烷化技术

德国鲁奇(Lurgi) 煤气甲烷化技术开发始于20世纪70年代,1984年采用该技术 在美国北达科塔州东部大平原(Great Plains ,East ND) 建成的煤制天然气工厂,已经稳定运行20多年,是世界上唯一成功应用于商业生产的煤制天然气技术。

鲁奇甲烷化工艺流程如图 5 所示。一般有 3 个绝热反应器。原料气分成 2 股分别进入第一、第二反应器。在第一反应器和第二反应器间设有循环管线(二段循环),以防止第一反应器出口超温。反应器出口处设有废锅或换热器回收反应热,提高热效率。与戴维甲烷化工艺不同的是,补充甲烷化反应器只有一个脱硫槽在 SNG 换热器前。催化剂为镍基催化剂,活化温度 250 ~ 290 ℃,可在 550 ~ 700 ℃高温下操作。

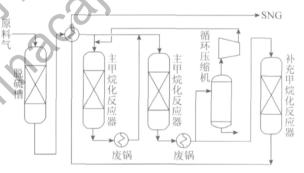


图 5 鲁奇甲烷化工艺流程

## 4 结论和建议

- (1)中国"气少煤多",天然气缺口大,发展煤制 天然气符合中国国情。
- (2)目前,煤制天然气企业需从国外引进先进的甲烷化技术工艺,要综合比较国外的技术,避免盲目引进,注意消化吸收,积极组织科研力量,研制开发先进的甲烷化催化剂,使甲烷化催化剂国产化。
- (3) 国内还没有任何一家煤制天然气企业投产 .开展示范项目十分必要。
- (4) 煤制天然气是资源、资金、技术密集型产业 项目建设需要的外部配套支持条件较多,不仅涉及煤炭开采与转化、水资源保障、环境承载力,还需要配套建设天然气管网,是一个复杂的系统工程,必须在国家层面上统筹考虑、合理布局。

#### 参考文献:

- [1] 熊志建 邓蜀平 蔣云峰. 煤制天然气产业风险评估及 对策研究[J]. 河南化工 2010(4):21.
- [2] 冯亮杰,尹晓晖,郑明峰,等.煤制天然气项目的技术 经济分析[J].化学工程 2010 38(10):153-157.
- [3] 李大尚. 煤制合成天然气竞争力分析 [J]. 煤化工, 2007, 133(6):1-4.
- [4] 汪家铭 蔡洁. 煤制天然气技术发展概况与市场前景 [J]. 天然气化工 2010 35(1):64-70.

- [5] 张运东 赵东星. 国际煤制合成天然气技术的专利格 局[J]. 石油科技论坛 2009(4):59-62.
- [6] 汪家铭. 煤制天然气发展概况与市场前景 [J]. 泸天化 科技 2009(4):335-341.
- [7] 赵刚炜,肖云汉,王钰.煤制天然气工艺技术和催化剂 影响因素的分析探讨[J].陶瓷 2009(11):21-25.
- [8] 刘志光 龚华俊 余黎明. 我国煤制天然气发展的探讨 [J]. 煤化工 2009 ,141(2):1-5.
- [9] 钱卫 黄于益 涨庆伟 等. 煤制天然气(SNG) 技术现状[J]. 洁净煤技术 2011 ,17(1):27-32.

## Research on technology of synthetic natural gas from coal

ZHU Rui-chun GONG Wei-heng FAN Shao-feng

(Yili Xintian Coal Chemical Co. Ltd. Yining 835000 China)

**Abstract**: Give an overview of synthetic natural gas from coal development meanwhile emphasize the necessity of developing this industry in China. Introduce one-step method and two-step method technical process for preparation of natural gas from coal. Emphasize CRG  $TREMP^{TM}$  Lurgi methanation technology. Provide some suggestions for the development of synthetic natural gas from coal.

Key words: coal; synthetic natural gas; methanation technology; catalyst

# Study on preparation of coal water mixture from rejects

Fedyaef V. I. <sup>1</sup> ,Carpenok V. I. <sup>1</sup> ,Mastikhina V. P. <sup>1</sup> ,
Vakhrusheva G. D. <sup>1</sup> ,Murko V. I. <sup>2</sup> ,Inetdinof H. L. <sup>3</sup> ,Baranova M. P. <sup>4</sup>

(1. CC "Sibecotehnica" Novokuznetsk city 654006 Russia;

2. PC "Mezdurechie" Mezdurechensk city 627056 Russia;

3. Siberian Polytechnical University Krasnoyarsk city 654044 Russia;

4. Siberian Federal University Krasnoyarsk city 660041 Russia)

Abstract: Discuss the possibility of utilizing the rejects-fine tailings (filter cakes) from coal preparation plants for the preparation of coal water slurry (CWS) which has certain rheological and thermophysical property. The commercial test results of coal water slurry production from coal slime are represented. The compound plasticization additives are developed which can greatly reduce the viscosity of coal water slurry prepared from coal slime. The values of main structural-flow characteristics and thermophysical property of the CWS are determined. The commercial tests of CWS preparation from coal slime and its combustion process show that this kind of fuel can be used in the industrial heating system. The test results can be used to set up combined heat and power cogeneration units whose power is 1.2 MW and the calculation of CWS combustion.

**Key words**: filter cake; coal water fuel; CWS preparation technology