

煤制天然气联产甲醇和乙二醇过程工艺系统分析

刘阳^{1,2}, 吴秀章^{2,3}, 刘永健^{2*}, 王鹤鸣³, 王波²

(1. 辽宁大唐国际阜新煤制天然气有限责任公司, 辽宁阜新 123000;
2. 中新能化科技有限公司, 北京 100084; 3. 中国大唐集团有限公司, 北京 100032)

摘要:通过对煤制天然气联产甲醇和乙二醇典型案例分析, 研究煤制天然气联产化学品作为煤制天然气升级示范的技术优劣。研究表明, 通过产品结构优化和工艺系统集成等方式, 工艺系统资源利用效率大幅提升。在消耗相同原料情况下, 煤制天然气联产甲醇和乙二醇过程相比于煤制天然气过程产品产量增加 64.8%。通过元素流分析发现, 碳元素利用增加 9.9 万 t, 氢元素利用增加 1.81 万 t, 氧元素利用增加 60.69 万 t。煤制天然气联产甲醇和乙二醇使更多的原料气转化为高附加价值的化学品, 提升了项目的经济性, 同时不同的产品结构为工艺系统集成提供了空间, 煤制天然气联产化学品可作为煤制天然气产业升级示范重点关注的工艺路径。

关键词:煤制天然气; 化学品; 工艺系统分析; 过程集成; 物质流分析

中图分类号: TD83

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)06-0228-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.06.047

Process analysis on co-production of methanol and ethylene glycol in coal to synthetic natural gas

LIU Yang^{1,2}, WU Xiu-zhang^{2,3}, LIU Yong-jian^{2*}, WANG He-ming³, WANG Bo²

(1. Liaoning Datang International Fuxin Coal to Natural Gas Co., Ltd., Fuxin 123000, China; 2. Zhongxin Energy & Chemical Co., Ltd., Beijing 100084, China; 3. China Datang Corporation Ltd., Beijing 100032, China)

Abstract: By analyzing typical cases which methanol and ethylene glycol are co-produced in a coal to synthetic natural gas (SNG) process, the advantages and disadvantages of coal to SNG with co-production of chemicals route are studied. It is found through studies that the resource utilization efficiency is greatly raised through products mix optimization and process system integration. In general, the coal to SNG with co-production of methanol and ethylene glycol process produces 64.8% more products than the coal to SNG process in the premise of consuming same quantity of raw materials. It is found through analysis on element flow that the utilization rates of carbon, hydrogen and oxygen by using the co-production process increase by 99 000 tons, 18 100 tons and 606 900 tons, respectively compared with that by pure coal to SNG process. The co-production process enables more feed gas to convert into high value-added chemicals, which improves the economy. Multiple products mix provides space for process system integration. Coal to SNG with polygeneration chemicals process can be referred to an important path for coal-to-SNG industry to upgrade.

Key words: coal-to-SNG; chemicals; process system analysis; process integration; material flow analysis

煤制天然气产业是我国重点鼓励发展的新型煤化工产业之一, 经过 10 年发展, 煤制天然气产业实现了“从无到有”的突破, 截至 2018 年底, 我国煤制天然气项目总产能已达 51.05 亿 m³, 累计产气 100.23 亿 m³[1]。煤制天然气产业是实现我国煤炭清洁高效利用、保障国家能源安全的重要途径[2-3]。

煤制天然气在产业示范方面取得了突出成就, 但是由于煤炭转化增值低, 产能释放不足等原因, 煤制天然气企业经营情况较差, 亟需通过产业升级示范破解产业困境, 使产业走上高质量发展的道路[4]。国家能源局发布的《煤炭深加工产业示范“十三五”规划》提出煤制天然气联产油品/化学品

是煤制天然气升级示范的重要方向。中新能化科技有限公司提出了煤制天然气联产甲醇和乙二醇工艺流程, 对大唐克旗/阜新 2 个国家级煤制天然气示范项目进行工艺优化[5]。本文中大唐克旗/阜新正在开展的煤制天然气联产甲醇和乙二醇项目作为典型案例[5], 研究煤制天然气联产化学品过程工艺系统特性。

煤制天然气联产化学品过程工艺系统分析主要从产品结构优化、工艺系统集成等方面对过程进行分析, 指出煤制天然气联产化学品过程相比于煤制天然气过程在工艺系统方面技术优势, 并通过产品产量对其进行量化分析。物质流/元素流分析是从

收稿日期: 2020-06-26; 修回日期: 2021-04-09

作者简介: 刘阳 (1989-), 男, 博士, 研究方向为煤化工过程优化; 刘永健 (1980-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为煤化工, 通讯联系人, liuyongjian87@163.com。

系统的角度分析煤制天然气联产化学品过程元素的流动、储存、排放情况,从而挖掘过程资源利用情况。通过碳、氢和氧元素流分析挖掘煤制天然气联产化学品过程相比于煤制天然气过程资源利用效率提高的本质。

1 煤制天然气联产化甲醇和乙二醇过程

煤制天然气联产甲醇和乙二醇工艺流程如图1所示。原料煤经过备煤单元处理后,将合适粒径的碎煤送入碎煤加压气化炉。碎煤和气化剂(氧气、高压蒸汽)在气化炉内反应生成粗合成气,氧气由空分单元提供,高压蒸汽由公用工程系统提供。由气化炉产生的粗合成气的氢碳比在2.7左右,无需经过水煤气变换装置调整氢碳比可直接用于甲醇和乙二醇合成。粗合成气经过有机硫转化和烯烃饱和装置将有机硫转化为无机硫,然后通过低温甲醇洗装置将合成气中的 CO_2 和 H_2S 除去。低温甲醇洗单元出口的净化气全部进入深冷分离单元,甲烷在深冷分离装置被分离出来作为产品送出,分离出的CO按比例送入甲醇装置和乙二醇装置,分离出的富氢气一部分送往PSA氢气提纯装置用于乙二醇生产,另一部分送往甲醇装置生产甲醇。

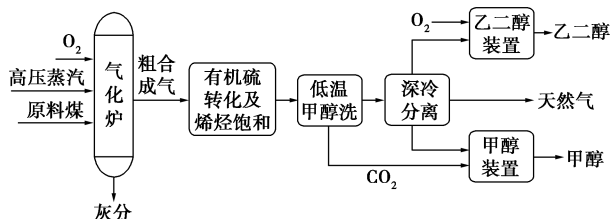


图1 煤制天然气联产化学品工艺流程

2 工艺系统优化分析

2.1 产品结构优化提升资源利用效率

煤制天然气联产甲醇和乙二醇过程通过产品结构优化,从根本上改变了合成气中碳、氢、氧资源利用效率。由合成气制取甲烷、甲醇和乙二醇反应的主反应如表1所示。煤制天然气过程最为核心的是合成气制甲烷反应,从碳资源利用的角度来看,CO中的碳全部转化进入到了 CH_4 中,实现了碳资源的全部利用,然而氢元素中一部分转化进入到了产品 CH_4 中,一部分氢资源以 H_2O 的形式流失,氢资源的利用效率仅为66.7%,合成气中以CO形式存在的氧元素全部转移到 H_2O 中损失。煤制天然气联产甲醇和乙二醇过程中,甲醇合成主反应如表1所

示,碳、氢、氧资源全部转化进入到了产品中,资源得到了充分利用。乙二醇合成总反应如表1所示,碳资源全部转化进入到了产品中,氢元素的利用效率为75%,氧元素利用效率为66.7%。由此可以看出,甲醇合成和乙二醇合成与甲烷化反应碳元素利用率相同,但是氢元素和氧元素的利用率明显好于甲烷化反应的相应利用率。因此,通过产品结构优化,煤制天然气联产甲醇和乙二醇过程资源利用率将得到有效提升。

表1 不同产品方案碳氢资源利用情况

产品方案	主反应	碳元素利用率/%	氢元素利用率/%	氧元素利用率/%
甲烷	$\text{CO}+3\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$	100	66.7	0
甲醇	$\text{CO}+2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	100	100	100
乙二醇	$2\text{CO}+1/2\text{O}_2+4\text{H}_2 \longrightarrow (\text{CH}_2\text{OH})_2+\text{H}_2\text{O}$	100	75	66.7

2.2 工艺系统集成实现资源回收利用

工艺系统集成是实现资源回收利用的重要方式,煤制天然气联产甲醇和乙二醇工艺同时生产甲醇和乙二醇,但是2个工艺所使用的原料气虽然都为CO和 H_2 ,但是2个工艺所需要合成气组成却有很大不同。乙二醇合成所需要的原料气为纯净的 H_2 和纯净的CO,而甲醇合成所需要的合成气为 H_2 和CO的混合气,同时甲醇装置可以使用部分 CO_2 气体。由于甲醇合成和乙二醇合成所需要的原料气的不同为实现工艺系统集成提供了基础。基于“组分互补”的原理,所提出的工艺系统集成方案如图2所示。

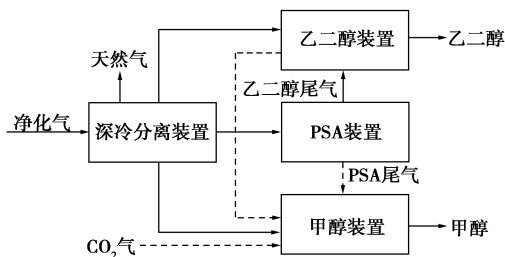
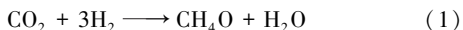


图2 联产甲醇和乙二醇工艺系统集成

回收低温甲醇洗装置的 CO_2 气。由碎煤加压气化装置所产生的合成气的氢碳比为2.7,在深冷分离装置和PSA装置以2:1比例提取出 H_2 和CO,如果这部分合成气直接送入甲醇合成装置反应,将造成大量的 H_2 过剩,通过引入低温甲醇洗装置的 CO_2 气,发生 CO_2 甲醇合成反应,如式(1)所示,不仅可以回收这部分 H_2 ,同时可以回收大量 CO_2

气体。



充分回收乙二醇装置合成弛放气。在乙二醇合成时会产生一定量的弛放气，弛放气除含有一定量的 N_2 以外，还含有大量 H_2 和 CO ，通常这股弛放气需要送入火炬系统进行焚烧处理，这将造成资源浪费。在煤制天然气联产甲醇、乙二醇工艺系统中，可以将乙二醇合成弛放气送入甲醇合成装置，进一步回收弛放气中的 H_2 和 CO ，将其转化为甲醇产品。

回收 PSA 装置尾气。乙二醇合成装置所需要的体积分数为 99% 的 CO 和 99.9% 的 H_2 ，其中所需要的高纯度 CO 可以直接通过深冷分离得到，所需要的 H_2 则需要深冷分离后通过 PSA 装置进一步分离得到。PSA 装置在制取高纯度 H_2 的同时产生 PSA 尾气，尾气中主要含有 CO (61.6%) 和 H_2 (37.2%)，将 CO 含量较高的 PSA 尾气作为甲醇合成的补碳气用于甲醇合成。

3 工艺系统性能分析

通过对工艺系统优化分析可以发现，产品结构优化、工艺系统集成等均将提高过程资源利用效率。以某煤制天然气示范项目为例，工艺系统年消耗原料煤为 464 万 t。如果以煤制天然气单一产品方式运行，可实现年产天然气 13.33 亿 m^3 ，折合为 95.68 万 t，同时副产如焦油、粗酚等副产品 16.03 万 t，主产品和副产品总产量为 111.71 万 t。如果在相同原料消耗的前提下，以煤制天然气联产甲醇和乙二醇方式运行，主产品天然气年产 6.48 亿 m^3 、甲醇 76.96 万 t、乙二醇 40 万 t，副产品方面可产焦油、粗酚 16.03 万 t，乙二醇装置产杂醇 4.48 万 t，主产品和副产品总产量为 184.11 万 t，如表 2 所示。在消耗等量原料的情况下，煤制天然气联产甲醇和乙二醇过程相比于煤制天然气过程产品产量增加 64.8%。

表 2 煤制天然气、煤制天然气联产甲醇和乙二醇过程产品产出比较 万 t/a

工艺	天然气	副产品	甲醇	乙二醇	总产量
煤制天然气	95.68	16.03	0	0	111.71
煤制天然气联产化学品	46.50	20.51	76.96	40	184.11

物质流/元素流分析是从系统的角度分析煤制天然气联产甲醇和乙二醇过程元素的流动、储存、排放情况，从而挖掘过程资源利用情况。碳、氢、氧元素是煤制天然气和煤制天然气联产甲醇、乙二醇过程迁移、转化最主要的资源载体。通过碳、氢、氧元

素流分析可以挖掘煤制天然气联产甲醇和乙二醇过程相比于煤制天然气过程资源利用效率提高的本质。

碳元素流分析。系统内的碳元素全部来自于原料煤，总输入碳元素为 176.6 万 t。如图 3 所示，煤制天然气过程中有 69.2 万 t 碳元素转入到天然气产品中，9.34 万 t 转入副产品中，碳元素利用率为 44.5%，其余大部分的碳以 CO_2 的形式排放到大气中造成了损失，少量的未反应的碳在煤气化单元随灰渣一起排放到系统外。如图 4 所示，煤制天然气联产甲醇和乙二醇过程有 79.32 万 t 碳元素转入到天然气、甲醇和乙二醇产品中，11.68 万 t 碳元素转入到副产品中，碳元素利用率为 51.5%。

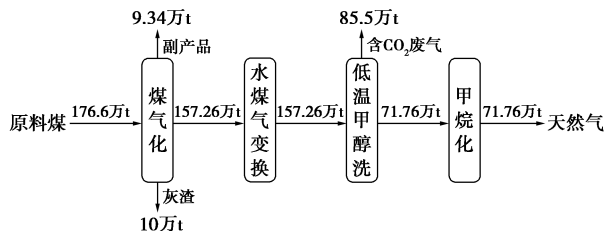


图 3 煤制天然气过程碳元素流分析

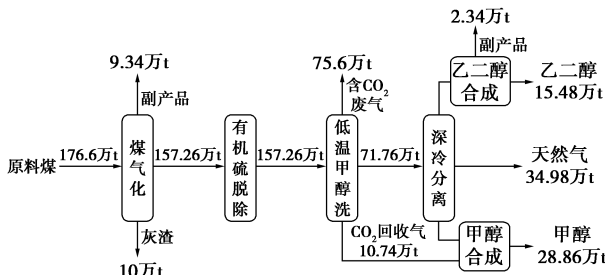


图 4 煤制天然气联产甲醇和乙二醇过程碳元素流分析

氢元素流分析。煤制天然气过程有效的氢元素主要来自于 3 部分，如图 5 所示，一部分是原来煤带入的氢元素，一部分是煤气化装置水蒸汽分解带入的氢元素，另一部分是水煤气变换装置通过水煤气变换反应带入的氢元素，系统总的氢输入量为 29.94 万 t。输入的氢元素中有 23.92 万 t 转入到天然气产品中，其中 5.2 万 t 氢在甲烷化反应器中转化为水而损失。煤制天然气联产甲醇和乙二醇过程氢元素利用率为 78.6%。煤制天然气联产甲醇和乙二醇过程有效的氢元素主要来自于 2 部分，如图 6 所示，一部分是原料煤带入的氢元素，一部分是煤气化装置水蒸汽分解带入的氢元素，总输入量为 28.66 万 t，其中原料煤带入 9.56 万 t，水分解产生 19.1 万 t。产生的有效氢元素有 11.66 万 t 转入到

天然气产品中,9.62万t转入到甲醇中,3.87万t转入到乙二醇产品中,1.0万t转入到副产品中,仅有2.51万t氢元素在甲醇合成和乙二醇合成反应中损失,煤制天然气联产甲醇和乙二醇过程氢元素利用率为91.3%。

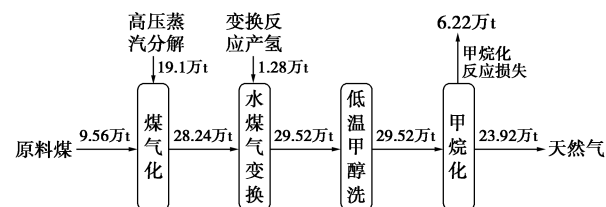


图5 煤制天然气过程氢元素流分析

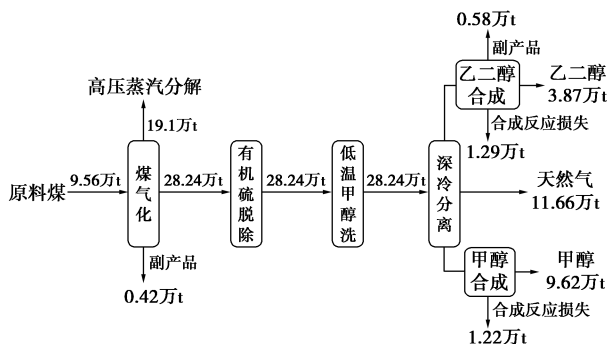


图6 煤制天然气联产甲醇和乙二醇过程氢元素流分析

氧元素流分析。煤制天然气过程输入的氧元素主要来自于3部分,如图7所示,一部分是原料煤,一部分是空分装置带入的氧元素,另一部分是水分解带入的氧元素,总输入量为330.5万t,然而仅有少量的氧以副产品的形式转化进入产品中,大部分的氧以 CO_2 的形式损失,52.6万t的氧在甲烷化合成过程中以 H_2O 的形式损失。煤制天然气联产甲醇和乙二醇过程输入的氧元素主要来自于3部分,如图8所示,一部分是原料煤,一部分是空分装置带入的氧元素,另一部分是水分解带入的氧元素,总输入量为341.87万t,其中有66.86万t氧元素转入到产品中,氧元素利用率为19.6%。其中大部分氧以 CO_2 的形式损失,少量在乙二醇合成反应器和甲醇合成反应器产生 H_2O 损失。

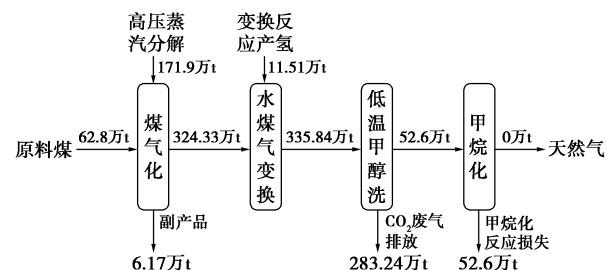


图7 煤制天然气过程氧元素流分析

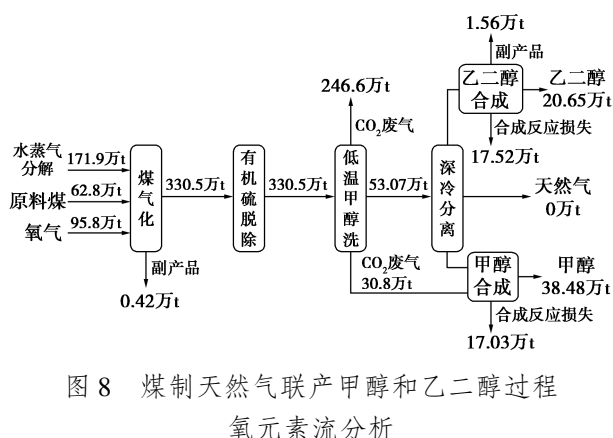


图8 煤制天然气联产甲醇和乙二醇过程氧元素流分析

通过物质流分析可以发现,煤制天然气联产甲醇和乙二醇工艺相比于煤制天然气工艺在碳、氢、氧元素利用上均有所增加,其中碳元素增加9.9万t,氢元素增加1.81万t,氧元素增加60.69万t,煤制天然气联产甲醇和乙二醇工艺元素利用率增加主要是因为产品结构的优化,大幅增加了氧元素的利用效率,以及通过工艺系统集成,提高了碳、氢元素的回收利用。

4 结论

煤制天然气产业是我国重点鼓励发展的新型煤化工产业之一,煤制天然气联产化学品是煤制天然气升级示范重要方向,通过升级示范有利于破解产业发展瓶颈,实现可持续发展。煤制天然气联产化学品过程通过产品结构优化、工艺系统集成等工艺优化实现碳、氢、氧资源的高效利用。通过理论分析,煤制天然气联产化学品过程相比于煤制天然气过程在工艺系统方面存在明显的技术竞争优势。在相同的原料消耗情况下,煤制天然气联产化学品过程相比于煤制天然气过程产品产量增加64.8%。煤制天然气联产过程元素利用率增加主要是因为产品结构的优化,大幅增加了氧元素的利用效率,以及通过工艺系统集成,提高了碳、氢元素的回收利用。

参考文献

- [1] 安文忠,田普州,齐凯.中国煤制天然气产业现状、发展机遇与挑战[J].煤化工,2018,(3):7-11.
- [2] 周明灿,刘伟,王照成.煤化工发展历程及现代煤化工展望[J].煤化工,2018,46(3):1-6.
- [3] 朱彬彬.如何提高煤制燃料产业的定位[J].能源,2019,123(3):79-82.
- [4] 边际.现代煤化工步入升级示范关键时期[J].上海化工,2017,42(12):2.
- [5] 刘永健,吴秀章,王鹤鸣,等.煤制天然气联产化学品工艺路径探讨与分析[J].化工进展,2019,38(7):3111-3116.
- [6] 李安学.现代煤制天然气工厂概念设计研究[M].北京:化学工业出版社,2015.■