

工业技术

基于二氧化碳返炉的煤制天然气联产 甲醇和乙二醇工艺研究

刘 阳^{1,2,3}, 吴秀章⁴, 刘永健^{3*}, 王 波³

(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. 华南理工大学, 广东 广州 510641;
3. 中新能化科技有限公司, 北京 100084; 4. 中国大唐集团有限公司, 北京 100032)

摘要:针对某 13 亿 m³/a 典型煤制天然气联产甲醇和乙二醇工艺系统进行分析, 挖掘该工艺存在的问题以及优化空间。在此基础上, 提出了基于二氧化碳返炉的煤制天然气联产甲醇和乙二醇工艺, 并利用模拟计算方法得到工艺的物料平衡和能量平衡数据。经分析, 相比于典型煤制天然气联产甲醇和乙二醇工艺, 基于二氧化碳返炉的煤制天然气联产甲醇和乙二醇工艺年可提升收益 1.99 亿元左右, 表明将二氧化碳返炉技术集成于煤制天然气联产甲醇和乙二醇工艺更具有经济优势。

关键词:煤制天然气; 二氧化碳返炉; 联产过程; 物质流分析; 甲醇; 乙二醇

中图分类号:TD83

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)07-0214-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.07.043

Study on coal to synthetic natural gas with co-production of methanol and ethylene glycol based on carbon dioxide back to gasifier

LIU Yang^{1,2,3}, WU Xiu-zhang⁴, LIU Yong-jian^{3*}, WANG Bo³

(1. Liaoning Datang International Fuxin Coal to Natural Gas Co., Ltd., Fuxin 123000, China;

2. South China University of Technology, Guangzhou 510641, China;

3. Zhongxin Energy & Chemical Co., Ltd., Beijing 100084, China;

4. China Datang Corporation Ltd., Beijing 100032, China)

Abstract: A typical 1.3 billion cubic meter per year coal to synthetic natural gas with methanol and ethylene glycol co-production process is analyzed by material flow and energy flow analysis methods to find out the existing problems and optimize the process space. On this foundation, a coal to synthetic natural gas, methanol and ethylene glycol co-production process based on carbon dioxide back to the gasifier is proposed. Material balance and energy balance data of the process are obtained by using the simulation calculation method. It is found through analysis that the co-production process based on carbon dioxide back to the gasifier can increase annual income by about RMB199 million compared with typical co-production process, showing that this process has more economic advantages by means of integrating carbon dioxide back to gasifier technology into the coal to synthetic natural gas, methanol and ethylene glycol co-production process.

Key words: coal to synthetic natural gas; carbon dioxide back to gasifier; co-production process; 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,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^[1-2]。截至到 2019 年底,我国煤制天然气项目总产能已达 51.05 亿 m³,累计产气 144.05 亿 m³。

煤制天然气示范项目虽然已成功投产运行,但是由于煤炭转化增值低,产能释放不足等原因,煤制天然气企业普遍经营情况较差^[3-4]。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^[5]。某煤化工公司提出了煤制天然气联产甲醇和乙二醇工艺流程,对旗下煤制天然气示范项目进行工艺优化^[6]。该工艺技术改造方案是针对已建/在建的煤制天然气项目,通过最少的投资,实现产品的优化升级。本文中以某煤化工公司提出的煤制天然气联产甲醇、乙二醇过程作为典型案例,通过对该工艺过程的物质流和能量流的系统分析^[7],挖掘现有工艺存在的不足和提升空间。

收稿日期:2020-08-10;修回日期:2021-05-04

基金项目:国家自然科学基金项目(21736004)

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。

二氧化碳返炉技术是将低温甲醇洗装置产生的高浓度二氧化碳气返回到鲁奇气化炉作为气化剂的一种工艺,目前该工艺已在国内某煤制天然气示范项目上运行^[8-9]。二氧化碳返炉技术本身具有很多优势,不仅可以降低高压蒸汽消耗,同时可以减少废水产生量。本文中将从理论分析和量化指标2个方面系统阐述基于二氧化碳返炉的煤制天然气联产甲醇和乙二醇工艺的技术优势,为我国在建以及新建煤制天然气示范项目向煤制天然气联产化学品转型提供技术参考。

1 典型煤制天然气联产甲醇和乙二醇过程分析

1.1 典型煤制天然气联产甲醇和乙二醇流程

典型的煤制天然气联产甲醇和乙二醇工艺是在煤制天然气流程基础上提出的一种煤基多联产工艺^[6,10],该工艺利用煤制天然气工艺中产生的合成气通过分离和化学合成工艺生产天然气、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。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^[11],然后通过低温甲醇洗装置将合成气中的CO₂和H₂S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。乙二醇生产工艺采用高化学乙二醇合成技术,所需的H₂和CO比例为2.0^[12]。深冷分离装置得到的过剩H₂全部送入到甲醇合成装置,由低温甲醇洗装置分离得到的高含CO₂气作为补碳气用于甲醇合成^[13]。装置的设计产量为年产6.06亿m³天然气、77.82万t甲醇和40万t乙二醇。

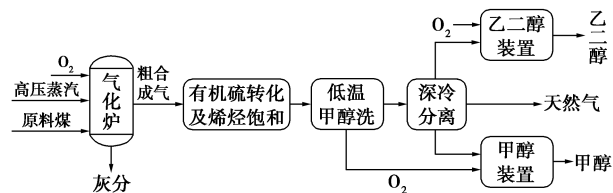


图1 煤制天然气联产化学品工艺流程

1.2 典型煤制天然气联产甲醇和乙二醇流程

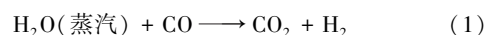
1.2.1 氢资源利用效率有待提高

典型的煤制天然气联产甲醇和乙二醇工艺产生

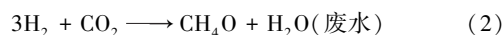
的合成气的氢碳比在2.7左右,通过将低温甲醇洗装置的高含CO₂气作为补碳气平衡过剩氢气,产生甲醇。虽然从甲醇装置来看,氢气是得到有效利用的,但是从系统角度来看,这种氢资源的利用方式仍存在不合理之处。

煤气化反应过程合成气中的氢气主要在气化段产生,如式(1)所示,合成气中的氢气是以消耗高价值的高压蒸汽为代价产生的。在甲醇装置中,过剩的氢气与二氧化碳发生反应,如式(2)所示,通过化学反应式可以看出,氢气中的氢资源并没有全部转化进入到产品中,而是一部分生成了水,造成了氢资源的浪费。所以从系统的角度,在煤气化装置以消耗高价值的蒸汽产生的氢气,在甲醇合成装置中又转化为废水,这种利用方式是不合理的。相比于常规的一氧化碳甲醇合成反应,如式(3)所示,所有的氢资源全部转化进入了产品中。因此有必要对煤气化装置进行优化,尽量降低合成气的氢碳比,减少送入甲醇合成装置的二氧化碳量,从而抑制甲醇合成装置中二氧化碳甲醇合成反应,提高氢资源利用效率。

煤气化装置:



甲醇合成装置:



1.2.2 合成气的氢碳比升高对装置运行的影响

合成气的氢碳比在装置运行过程中是波动的,这将对下游装置的操作运行产生一系列的影响。典型的煤制天然气联产甲醇和乙二醇装置合成气氢碳比是在设计煤种下计算得到的,为2.7。调研某煤制天然气项目2018年12月—2019年2月以褐煤为原料满负荷运行阶段,发现合成气氢碳比在2.5~3.5之间波动,平均值为3.0。本文中将以这2组数据为例,分析在合成气氢碳比波动情况下对下游装置的影响。

图2表示合成气氢碳比在2.7的情况下,由低温甲醇洗装置出来的净化合成气经深冷分离装置的分配情况,从图中可以看出,合成气中的甲烷全部被分离出来作为天然气产品,合成气中分离出 $8.0 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{h}$ 和 $4.0 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{h}$ 的纯净氢气和一氧化碳气作为乙二醇合成的原料,剩下的合成气用作甲醇合成装置的原料气。此时甲醇合成的原料气的氢碳比为3.3,需要补充二氧化碳气作为碳源平衡过剩的氢气,此时需要补充二氧化碳气为 $2.1 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{h}$,

甲醇合成原料气中 CO₂ 的体积分数为 9.1%，高于行业中普遍 1.5%~3.0% 的运行值^[14]。图 3 表示合成气氢碳比在 3.0 的情况下，由低温甲醇洗装置出来的净化合成气经深冷分离装置的分配情况，将甲烷以及满足乙二醇装置生产需要的氢气和一氧化碳分离后，其余的混合气作为甲醇装置的原料气，此时原料气的氢碳比已达 4.0，因此相比于净化合成气氢碳比为 2.7 的情况下，需要补充更多量的二氧化碳气来平衡过剩的氢气，二氧化碳补充量为 2.8×10⁴ m³/h，提高了 33.3%，这将给二氧化碳循环气压缩机的运行带来安全隐患。二氧化碳补充量的增加也提高了甲醇合成原料气中 CO₂ 的含量，此时 CO₂ 的体积分数已达到 11.8%，明显高于行业值，CO₂ 作为惰性气体，过高含量极易影响生产安全，未反应的 CO₂ 和 H₂ 在系统内循环，给压缩机运行带来隐患。

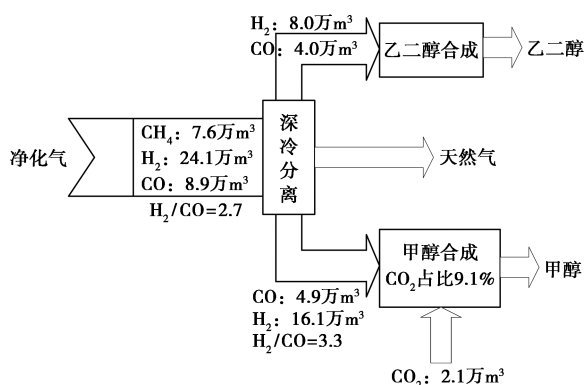


图 2 合成气氢碳比为 2.7 情况下物料平衡情况

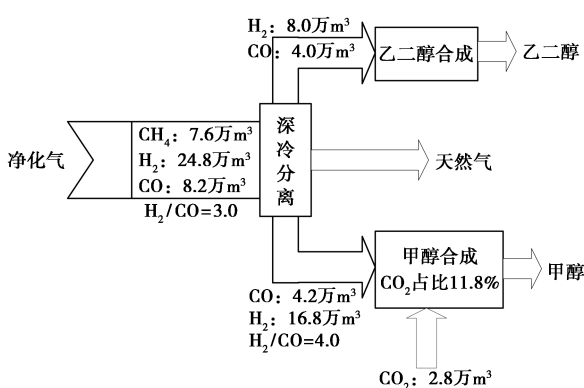


图 3 合成气氢碳比为 3.0 情况下物料平衡情况

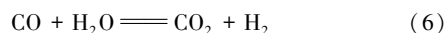
2 基于二氧化碳煤制天然气联产甲醇和乙二醇过程

2.1 二氧化碳返炉技术

义马煤气化厂是国内最早进行二氧化碳返炉工业试验的企业^[15]。庆华煤制天然气项目对碎煤加

压气化装置进行了改造，2017 年 8 月进行了工业试验^[16]。新天伊犁煤制气项目由赛鼎工程公司制定了技术方案。相关研究表明二氧化碳返炉技术优点主要有：节省一部分高压蒸汽，同时，减少未分解水蒸汽量，亦减少污水的处理量；往气化炉中引入了气相的碳，增大了产气量。

根据相关研究^[17]，煤气化炉中气化段的独立反应可表示为如下 4 个反应。当气化炉中通入 CO₂ 气体时，将促进反应(5)向右移动，增加 CO 的产量，每反应 1 m³ 的 CO₂ 气体，可以生成 2 m³ 的 CO 气体，通入 CO₂ 气体将提升总气量。由于通入系统的中压蒸汽减少，由反应(6)可以看出生成的 H₂ 将减少。H₂ 产量的减小，由反应(7)可以看出，甲烷的产量也将减少，1 m³ 的甲烷气需要 2 m³ 的 H₂，甲烷产量的减少也将提高总气量。因此，随着气化剂中二氧化碳含量的增加，煤气中氢气和甲烷的含量相应减少，而一氧化碳和二氧化碳的含量相应增加，合成气的氢碳比相应降低，更适合用于生产化学品。



2.2 基于二氧化碳返炉煤制天然气联产甲醇和乙二醇工艺流程

本文中提出的基于二氧化碳返炉的煤制天然气联产甲醇和乙二醇流程如图 4 所示，该工艺的主体流程与典型的煤制天然气联产甲醇和乙二醇工艺相似，主要区别是将低温甲醇洗装置产生的高含 CO₂ 气作为返炉气返回到鲁奇气化炉，从而降低合成气的氢碳比，合成气的氢碳比可降低到 2.29 左右。该氢碳比仍高于用于甲醇和乙二醇合成所需的氢碳比，因此由低温甲醇洗装置供给高含碳二氧化碳气作为补碳气，但其量远小于典型煤制天然气联产甲醇和乙二醇工艺所需要的补碳量。甲醇合成反应原料气中含有如 CH₄ 的不参加反应的气体，通过膜分离装置将其分离返回到气化炉中，回收尾气中的有效气。

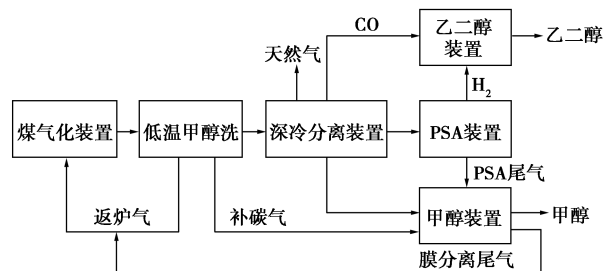


图 4 基于二氧化碳返炉煤制天然气联产甲醇和乙二醇工艺流程

本文中基于克旗煤制天然气联产甲醇和乙二醇项目基础工程设计和庆华煤制天然气二氧化碳返炉数据,利用化工模拟软件 Aspen Plus 建立二氧化碳返炉煤气化返炉模型和全流程模拟模型。基于庆华煤制天然气二氧化碳返炉运行数据,假设每台气化炉的二氧化碳返炉量为 $2\ 600\ \text{m}^3/\text{h}$,蒸汽替代量为 $8.19\ \text{t}$ 。通过模型计算,合成气中有效气的产量可以提高 3%,合成气的 H_2/CO 由 2.7 降低到 2.29,其中甲烷的含量由 12.6% 降低到 12.4%。

通过全流程模拟,得到二氧化碳返炉气流量、甲醇装置膜分离尾气返炉流量和甲醇装置二氧化碳补碳流量。返炉气由 2 部分组成,返炉气一部分由低温甲醇洗装置 CO_2 闪蒸塔段提供,流量为 $30\ 555\ \text{m}^3/\text{h}$,这部分尾气需要压缩机由 $0.03\ \text{MPa}$ 压缩到 $4.0\ \text{MPa}$ 。目前典型煤制天然气联产甲醇和乙二醇项目所设计的 CO_2 补碳气流量为 $30\ 974\ \text{m}^3/\text{h}$,两者流量几乎相当,因此典型煤制天然气联产甲醇和乙二醇工艺和基于二氧化碳返炉典型煤制天然气联产甲醇和乙二醇工艺这部分压缩机负荷是基本相当的,投资也相当。另一部分返炉气为甲醇装置膜分离尾气提供,流量为 $5\ 845\ \text{m}^3/\text{h}$,压力为 $7.3\ \text{MPa}$,完全可以通过自身压力送入到煤气化装置内,此部分仅需增加甲醇装置到煤气化装置气体输送管道的投资。通过二氧化碳返炉后合成气的氢碳比可以降低到 2.29,氢气仍然过剩,需要补充低温甲醇洗装置的高含 CO_2 气体,通过物料平衡计算需要 $13\ 229\ \text{m}^3/\text{h}$,这部分气体的输送相比于典型的煤制天然气联产甲醇和乙二醇工艺需要增加 1 台小型的压缩机。通过计算,甲醇装置原料气 CO_2 的体积分数可以降低到 5.16%,相比于典型工艺进料 CO_2 体积分数 9.1% 有大幅度的改善,即使在煤气化装置所产的合成气组成波动的情况下,仍然能保证甲醇合成装置的稳定运行。

2.3 基于二氧化碳返炉煤制天然气联产甲醇和乙二醇优势分析

本文中提出的二氧化碳返炉煤制天然气联产甲醇和乙二醇工艺从根本上改变装置的物质流和能量流,从而降低装置能源消耗,提升资源利用效率。原料煤是高含碳物质,氢碳比在 0.6 左右,而合成甲醇和乙二醇产品的氢碳比为 2.0 左右。在典型煤制天然气联产甲醇和乙二醇工艺中,由鲁奇气化炉产生合成气的氢碳比在 2.7 左右,工艺过程在调整氢碳比过程中都以消耗资源或能源为代价。如图 5 所示,通过将二氧化碳返炉集成到煤制天然气联产甲

醇和乙二醇工艺,从源头降低合成气的氢碳比,从而减少过程中资源和能源消耗。

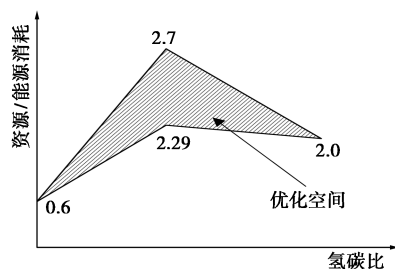


图 5 基于二氧化碳返炉煤制天然气联产甲醇和乙二醇优势

通过对全流程的模拟,得到基于二氧化碳返炉煤制天然气联产甲醇和乙二醇工艺的物料平衡和能量平衡数据,基于以上数据可以分析出该工艺具有以下 3 个方面的优势。

在资源利用方面,由于将高含二氧化碳气体返炉到煤气化炉中,从而改变了气化炉所产合成气的产量和组成,合成气中 CO 产量增加,在甲醇合成装置内以一氧化碳甲醇反应为主,提高了氢气的利用效率,通过计算甲醇产量增加 $7.92\ \text{万}\ \text{t}/\text{a}$,增加产值 $1.42\ \text{亿元}$ 。二氧化碳的通入抑制了 CH_4 合成反应,通过计算天然气产品减少 $1\ 951\ \text{万}\ \text{m}^3$,减少收入 $3\ 628\ \text{万元}$ 。因此,基于二氧化碳返炉煤制天然气联产甲醇和乙二醇工艺在提升资源利用方面共可增加收入 $1.06\ \text{亿元}/\text{a}$ 。

在能源消耗方面,通过二氧化碳返炉可直接减少气化炉中高压蒸汽的消耗,仅气化装置就可以减少高压蒸汽消耗 $91.7\ \text{万}\ \text{t}$,年节省费用为 $7\ 336\ \text{万元}$ 。通过降低甲醇装置原料气 CO_2 的含量,从而降低了粗甲醇水含量,基于二氧化碳返炉煤制天然气联产甲醇和乙二醇工艺粗甲醇中水的质量分数降低到 8.41%,煤制天然气联产甲醇和乙二醇工艺甲醇精馏装置的能耗得到明显改善,通过计算共可节省低压蒸汽费用 $310\ \text{万元}$,年节省费用为 $646\ \text{万元}$ 。

在降低废水处理量方面,由于二氧化碳返炉后降低了高压蒸汽消耗量,提升了蒸汽分解率,从而可减少废水量为 $55.0\ \text{万}\ \text{t}/\text{a}$,年节省废水处理费用为 $1\ 650\ \text{万元}$ 。

基于二氧化碳返炉的煤制天然气联产甲醇和乙二醇工艺相比于典型工艺通过提升资源利用效率、降低能源消耗和减少废水处理量,年可提升收益 $1.99\ \text{亿元}$ 左右,该收益随着产品价格和能源价格等波动,但是基于二氧化碳返炉的煤制天然气联产甲

醇和乙二醇工艺从本质上改变了装置的物质流和能量流,从根本上提升了装置的盈利能力,即使在价格波动下,仍不改变其优势。在投资上,由于该工艺只是改变装置物质流,并不需要增加大型处理装置,仅需要增加相应的管线和小型的压缩机以及对煤气化装置少量改造,投资相应较少。综合以上因素,基于二氧化碳返炉煤制天然气联产甲醇和乙二醇工艺相比于典型的煤制天然气联产甲醇和乙二醇工艺更具有优势。

3 结论

通过对典型煤制天然气联产甲醇和乙二醇装置物质流和能量流系统分析的基础上,结合煤气化装置运行过程中的特点,分析出典型工艺存在的问题和改进空间。在此基础上,提出了基于二氧化碳返炉的煤制天然气联产甲醇和乙二醇工艺,该工艺从源头降低合成气的氢碳比,使其尽量靠近甲醇合成和乙二醇合成所需要的最佳氢碳比,从而减少过程的资源和能源消耗。通过对典型煤制天然气联产甲醇和乙二醇工艺的物料和能量平衡分析,相比于典型工艺通过提升资源利用效率、降低能源消耗和减少废水处理量,年可提升收益 1.99 亿元左右,而且投资增加相对较少。由于本文中所提出方法和方案是基于煤制天然气工艺流程的,通过改变装置的物质流和能量流提升工艺的经济效益,因此该方法应用范围并不局限于煤制天然气联产甲醇和乙二醇产品工艺,对于煤制天然气联产其他化学品工艺同样适用。

参考文献

[1] 张鸿宇,周丽,张希良.我国现代煤化工产业现状及政策综述

[J].现代化工,2018,38(5):1-5.

[2] 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.

[3] 阮立军.新形势下煤炭行业发展现代煤化工的思路[J].煤炭加工与综合利用,2017,(4):6-14.

[4] 王强.煤制天然气项目调峰装置的研究[J].煤炭与化工,2018,41(3):111-114.

[5] 樊金璐.煤炭清洁高效利用方式发展方向研究[J].中国能源,2016,38(9):20-22.

[6] 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.

[7] 张健赞.基于能量与物质利用分析的多联产系统优化研究[D].北京:清华大学,2014.

[8] 王峰,张宏伟.碎煤加压气化工艺煤制天然气 CO₂ 返炉可行性研究[J].煤炭加工与综合利用,2015,(8):29-30,38.

[9] 刘丰力,陈飞.以无烟煤为原料的碎煤加压固态排渣气化工工艺流程创新及优化探讨[J].煤化工,2018,195(2):6-9.

[10] 张明.煤制合成天然气技术与应用[M].北京:化学工业出版社,2017.

[11] 杨清民,李金喜.水煤气有机硫转化脱除工艺技术的探讨与选择建议[J].煤化工,2012,40(5):55-58.

[12] 朱顺,郭琦,张大伟,等.集成 CO 高效利用的煤制乙二醇过程设计与系统分析[J].化工学报,2019,70(2):26-33.

[13] 刘霞.煤制甲醇过程的低温余热利用与碳减排工艺研究[D].广州:华南理工大学,2016.

[14] 吴秀章.煤制低碳烯烃工艺与工程[M].北京:化学工业出版社,2014.

[15] 詹俊红,续静静,殷伟民.二氧化碳返炉制备一氧化碳在鲁奇加压气化炉上的应用[J].河南化工,2015,(3):42-44.

[16] 尹文越.二氧化碳返炉对煤制天然气工艺的影响[J].大氮肥,2018,276(2):10-11.

[17] 刘昌龙.CO₂ 返炉对干法排灰加压固定床气化过程的影响[D].太原:太原理工大学,2014.■

凯米拉增加山东兖州水处理化学品产能

目前,凯米拉正在山东兖州工厂提高水处理化学品的生产能力。这些投资是凯米拉执行增长战略的又一举措,以服务于中国和亚太地区不断增长的水处理需求。

凯米拉已经开始在兖州基地新建一条次氯酸钠生产线,预计将于 2022 年 1 月正式投产。次氯酸钠是一种有效的消毒剂,用于制浆和造纸及流程工业的水处理过程以及市政行业的水处理;该产品还是某些造纸工业沉积物控制技术的关键组成部分,可确保纸张和纸板机的运行性能。

凯米拉兖州工厂的聚合氯化铝(PAC)扩产项目的前期工程正在收尾中,新机组预计将于 2022 年 3 月投入运营。聚合氯化铝是原水和污水处理过程中的混凝剂,此外还是造纸和纸板行业的定着剂。

凯米拉的聚合氯化铝和次氯酸钠项目均采用工业副产品或可循环利用的副产品作为关键原材料。聚合氯化铝生产使用的盐酸是凯米拉自身位于兖州同一化工园区 AKD 蜡生产的有机副产品;次氯酸钠的主要原料烧碱则是来自于一个客户生产制造过程中的副产品。(范荣)