

化学合成获取天然气资源的路径分析

宋鹏飞,侯建国,姚辉超,王秀林,高 振,张 瑜,穆翔宇
(中海石油气电集团技术研发中心,北京 100007)

摘要:甲烷化是一种把 CO、CO₂ 和 H₂ 在催化剂作用下化学合成制取天然气的过程。对国内处于产能过剩、盈利边缘的合成氨和合成甲醇装置进行改造制合成天然气在技术上是可行的,可获得中、小型规模天然气资源。甲烷化技术使天然气获取来源更广泛,包括稠油、渣油、生物质、油砂、煤的气化气,也可能是焦炉尾气、黄磷尾气、兰炭尾气、电石尾气等工业排放气。

关键词:甲烷化;化学合成;天然气;资源获取

中图分类号:TQ211

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)11-0009-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2015.11.003

Pathway analysis on chemical synthesis of natural gas

SONG Peng-fei, HOU Jian-guo, YAO Hui-chao, WANG Xiu-lin, GAO Zhen,
ZHANG Yu, MU Xiang-yu

(Research and Development Center, CNOOC Gas & Power Group, Beijing 100007, China)

Abstract: Methanation technology is a process to chemically synthesize natural gas through catalysis of CO, CO₂ and H₂. Modification of ammonia and methanol synthetic units which is overcapacity and at the edge of profit is technically feasible to achieve natural gas at a small or moderate scale. Methanation can chemically synthesize natural gas from heavy oil, residual oil, biomass, oil sand, coal gas or industrial vent gas including coke oven flue gas, yellow phosphorus tail gas, blue carbon tail gas, calcium carbide tail gas, and so on.

Key words: methanation; chemical synthesis; natural gas; resource acquisition

甲烷化是在催化剂作用下把 CO、CO₂ 与 H₂ 发生化学反应合成 CH₄ 产品的工艺技术^[1]。该技术除了应用于煤制天然气和焦炉气制天然气领域外,也能从其他资源化学合成制得天然气产品,为天然气资源获取提供新方法、新思路。

理论上讲,只要能获得合适配比的 CO 和 H₂ (即“合成气”)资源,就可通过甲烷化技术化学合成天然气。合成气来源包括油砂、稠油、渣油、生物质、天然气和煤等的气化气,也包括如焦炉尾气、黄磷尾气、兰炭尾气、电石尾气等工业排放气(详见图 1)。基于这个思路,可把同样使用这些原料获得合成气后再合成氨或合成甲醇的装置改造为中、小型制天然气工厂。不同原料获得合成气的组成比例各不

相同,而甲烷化反应要求 H₂: CO ≈ 3,这就需要通过 CO 变换工段使 CO 和 H₂O(水蒸气)发生反应生成 CO₂ 和 H₂,以调节适合于甲烷化反应的原料比例。

1 把现有产能过剩的合成氨、合成甲醇装置改造为制天然气

基础化工中的合成氨、合成甲醇等工艺过程需要先通过造气获得合成气,再把合成气或把合成气中的某些组分进行化学合成得到产品。对目前已经处于产能过剩的合成氨和合成甲醇装置进行改造,通过甲烷化技术可实现获得中、小型规模天然气资源。

1.1 合成氨装置改造制天然气

氨是最为重要的基础化工产品之一,世界上大约有 10% 的能源用于生产合成氨。我国合成氨产能约占全球的 1/3,2014 年合成氨产量达 5 699.49 万 t,是世界上氨产量最大的国家^[2-3]。全国合成氨装置总产能却已超 7 400 万 t,出现严重产能过剩,造成很多合成氨装置的运行负荷不高,处于微利或亏损状态。2009 年国发 38 号文《关于抑制部分行业产能

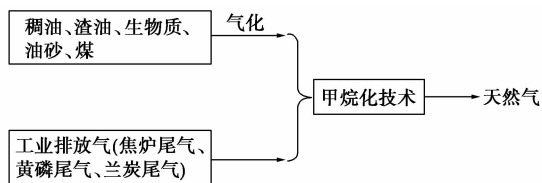


图 1 甲烷化获取天然气路径

收稿日期:2015-05-20

作者简介:宋鹏飞(1985-),男,大学本科,主要从事 LNG 接收站工艺设计、甲烷化技术研究,通讯联系人,010-56759126, songpf@cnooc.com.cn。

过剩和重复建设引导产业健康发展若干意见的通知》中把合成氨列入过剩产能名录。2012 年工信部发布的《合成氨行业准入条件》中又对新建合成氨项目的规模、原料、能耗等进行了严格规定^[4]。

现代合成氨工业原料有焦炭、无烟煤、焦炉气、天然气及油田伴生气和液态烃等,基于我国资源禀赋特点,以煤、焦炭为原料的占总装置的 96%,以天然气为原料的占 4%(工信部已禁止以天然气作为合成氨原料)。合成氨的主要工艺流程中,原料经造气后的主要组分为 CO、CO₂、H₂,经过 CO 变换、脱酸工段后得到 H₂,再将空气中的氮引入达到 H₂:N₂≈3,在催化剂作用下发生合成氨反应得到氨产品。一些合成氨工艺中也用到了甲烷化技术,主要用于深度脱除原料气中的 CO 和 CO₂,提高 H₂ 纯度。合成氨造气采用的气化技术与煤制天然气的造气技术基本无异,如果调节 CO 变换单元可调配出适合甲烷化反应的氢碳比,再经脱硫脱碳满足硫含量的要求,通过甲烷化可制取天然气(详见图 2)。理论上对合成氨装置的改造工作主要在脱硫脱碳工段之后,可保留原造气、变换、脱硫脱碳装置,调整变换单元,在脱硫脱碳单元后增加 1 套甲烷化装置。把合成氨装置改造为制天然气在技术上可行度高,改造量相对小。

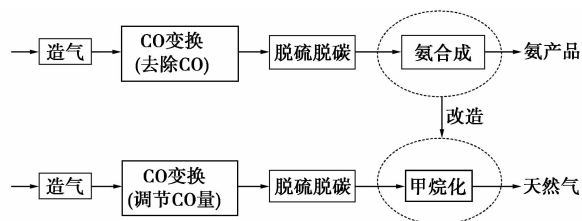


图 2 合成氨改造制天然气流程图

目前,我国合成氨产能最大的生产企业主要有山西晋煤集团、阳泉煤业集团、中国石油、湖北宜化集团、四川化工控股公司、中国海油等,以上 6 家企业的合成氨总产能占全国的 32%^[5]。以煤为原料的企业主要集中在无烟煤产地和农业主产区,其中山东产能最大,其次是山西和河南。山东、河南、山西、湖北、四川、河北、江苏、安徽 8 个省区的合成氨产量占全国总产量的近 65%。2014 年 1—11 月我国合成氨主要省市的产量比例如表 1 所示。

表 1 2014 年 1—11 月我国分省市合成氨产量

	山东	河南	山西	湖北	四川	安徽	江苏	河北	其他
比例/%	12.7	10.0	9.1	8.3	6.6	6.3	6.2	5.1	35.7

注:数据根据国家统计局、中国产业信息网资料整理。

据经验数据,每生产 1 t 合成氨需要约 2 637.4 m³ 的合成气。依此估算,年产 30 万 t 规模的合成氨装置改造后,年产天然气约 1.97 亿 m³(约 13.73 万 t LNG)。我国 LNG 加注站的设计加注量普遍为 1 × 10⁴ ~ 5 × 10⁴ m³/d,气电集团深圳盐田港 2[#] LNG 加气站设计加注量为 3 × 10⁴ m³/d,属于中大型规模 LNG 加气站。年产 30 万 t 规模的合成氨装置改造后可供约 18 座 3 × 10⁴ m³/d 的 LNG 加注站用气。

1.2 合成甲醇装置改造制天然气

甲醇也是重要的有机化工原料之一。我国是世界第一大甲醇生产国。2014 年甲醇产量 4 291.0 万 t^[6],而总产能达 6 891.5 万 t。类似合成氨,我国甲醇行业也出现严重的产能过剩,普遍的产能利用率(即“开工率”)仅为 45% ~ 60%。

工业合成甲醇的原料来源有天然气、石脑油、重油、焦炭、煤、焦炉气、乙炔尾气等。我国甲醇工业以煤为主要原料。甲醇合成与甲烷化制天然气采用的原料相同,是在 H₂:CO≈2 条件下发生甲醇合成反应的工艺过程,较甲烷化制天然气反应温度更低、压力更高、碳氢比和催化剂也不同。甲醇合成的工艺流程中,造气后的 CO、CO₂、H₂ 经过 CO 变换调节合适的氢碳比,经脱酸脱碳后进行甲醇合成。在造气后,调节 CO 变换工段把氢碳比调节为适合于甲烷化的比例,再脱硫脱碳后经甲烷化可制取天然气(详见图 3)。甲醇合成和甲烷合成工艺流程相似性较高,在 CO 变换负荷可调节的情况下,理论上对甲醇合成装置的改造可在脱硫脱碳后进行。类似合成氨装置的改造,在保留原装置的基础上,在脱硫脱氮单元后增加 1 套甲烷化装置可实现制天然气,改造量相对小。

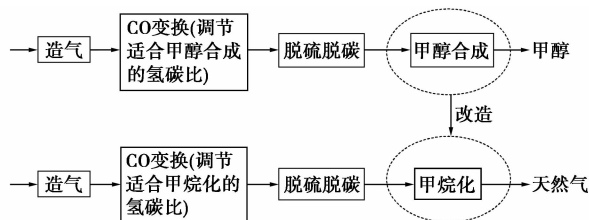


图 3 合成甲醇改造制天然气流程图

我国甲醇生产较为集中,产能主要分布在内蒙古、山东、河南、山西及陕西等地。上述 5 省区约占全国甲醇总产量的 60%。2013 年 1—11 月分省区甲醇产量如表 2。

表 2 2013 年 1—11 月分省区甲醇产量

	内蒙古	山东	陕西	河南	山西	其他
比例/%	19.66	16.22	10.44	8.75	7.43	37.39

注:资料根据国家统计局、中国产业信息网整理。

据经验数据,每生产 1 t 甲醇需要约 2 200 m³ 的合成气。依此估算,年产 30 万 t 规模的合成甲醇装置改造后,可每年产天然气约 1.65 亿 m³ (约为 11.78 万 t LNG),可供约 15 座 3 × 10⁴ m³/d (与气电集团深圳盐田港 2[#] LNG 加气站设计加注量相同)的 LNG 加注站用气。

对国内处于开工负荷低、盈利边缘的合成氨和合成甲醇装置改造制天然气的路径可行性较高。其中山东、山西、河南三省区合成氨和甲醇企业多,当地政府都出台了 LNG 加气站的规划,天然气需求旺盛,可作为装置改造制天然气重点发展的区域。

2 天然气合成获取渠道分析

2.1 油砂气化制天然气

油砂也称沥青砂,是一种含有天然沥青的砂岩或岩石,通常是由砂、沥青、矿物质、粘土和水组成的混合物。一般沥青含量为 3% ~ 20% (质量分数,下同),砂和粘土等矿物占 80% ~ 85%,水占 3% ~ 6%。全球油砂可采资源量约占世界油气资源可采总量的 32%^[7],相当于常规油气资源可采储量的 68%^[8]。油砂的传统利用方式主要有加氢裂化、延迟焦化等。气化是近年来重要的发展方向之一^[9],把油砂先经脱油提取高附加值的油品,然后把脱油沥青进行气化制得以 CO、H₂ 为主要成分的合成气。针对油砂的气化,德士古、壳牌等多家公司都有专有气化技术^[10]。目前油砂气化主要用于生成燃气,驱动透平产生蒸汽并发电,还可将气体用于制氢,尚无有关商业化油砂气化制天然气项目的报道。

站在化学合成的技术角度,油砂经气化得到合成气后,通过甲烷化技术制天然气是可行的。但油砂气化制天然气的竞争性尚需进一步论证,从目前油砂气化制燃气发电的路径来看,由于北美天然气价格较低,在加拿大当地这种方式相比直接燃烧天然气并不经济^[11]。

2.2 生物质气化制天然气

生物质具有可再生、污染小、分布广等特点,就能源总量来讲,生物质能源是世界第四大能源,仅次于煤炭、石油和天然气。开发利用可再生资源是我国可持续发展的重要方向之一。生物质气化制天然

气(Bio-SNG)是一种可再生的绿色燃气,其制备技术被认为是“第二代生物燃料”技术^[12-13]。相比生物质厌氧发酵制天然气(即沼气),生物质气化反应更快更高效,在原材料满足的情况下相对易于实现规模化和商业化应用。且气化对原料的适用性更广,除了诸如秸秆、谷果壳、锯末屑等农作物和林业废弃物外,也可以是城市垃圾。生物质气化制天然气的应用前景可观,欧盟计划在 2030 年使用 550 亿 m³ 生物质制备的天然气,占其天然气管输量的 10%^[14]。但目前仅有奥地利、荷兰等国家进行了实验室和中试规模装置的验证,商业化规模装置正在建设之中;丹麦、智利、加拿大、美国、德国等国也对本国发展该技术的可行性进行了研究^[15]。生物质气化受原料收集限制,项目规模受限,但只有达到一定规模,该技术才具有经济可行性。有关 Bio-SNG 成本估算的资料较少,预期成本较高。据 2009 年美国芝加哥“热化学转化科学国际会议”上的一篇论文材料,基于美国当地条件,当生物质原料成本不高于 2.2 美元/MMBtu 时,预期 Bio-SNG 成本将不低于 12 美元/MMBtu^[16]。目前世界范围内还没有商业化运行的 Bio-SNG 工厂。

Bio-SNG 的工艺流程包括气化、净化、甲烷化、提质等过程,流程图如图 4 所示。

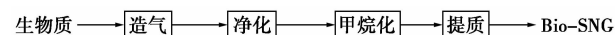


图 4 生物质气化制天然气(Bio-SNG) 工艺流程图

我国生物质利用水平较低,生物质气化项目不多,主要用于发电。

2.3 渣油气化制天然气

渣油是原油经蒸馏所得的残余油。渣油可通过气化生产 CO、CO₂、H₂。渣油气化技术历经 60 多年的发展已经很成熟,目前常用技术是部分氧化法,由美国德士古、壳牌公司开发^[17]。渣油气化后的组分和煤气化明显不同,最大的特点是 CO 含量(45% ~ 50%,体积分数,下同)和 H₂ 含量(45% 左右)高,CO₂ 和 CH₄ 含量低。

渣油气化主要用于合成氨、合成甲醇,或炼厂中制氢。把渣油气化后通过 CO 变换调节合适的氢碳比,再经过脱酸脱碳工序脱去过量的 CO₂ 后,利用甲烷化技术可制得天然气。目前尚无有关商业化渣油气化制天然气项目的报道。

2.4 工业排放气制天然气

我国诸如焦炭、黄磷、兰炭、电石等化工产品的

产量都是世界第一,过程中副产了大量的尾气。尾气排放不仅带来环境污染,还造成资源浪费。一些工业排放气中有效组分(CO 、 H_2)的含量高于煤气化后的有效气含量,是通过甲烷化技术制取天然气的优势、廉价资源。可用来制天然气的大宗工业排放气有焦炉尾气、黄磷尾气、兰炭尾气、电石尾气等。工业排放气制天然气路径虽然技术上可行,但普遍都存在一些问题,如:黄磷尾气高含 CO ,制天然气并非最佳利用途径,且受该行业间歇性生产影响较大;兰炭尾气中高含 N_2 ,能耗及装置投资与焦炉尾气制天然气相比较,且我国兰炭生产企业主要集中于鄂尔多斯和榆林等地区,产品在当地的竞争力有限;电石尾气同样受地域限制,主要集中在新疆地区,距离目标市场较远,转化制天然气的盈利能力不足。以下主要介绍黄磷尾气和兰炭尾气制天然气的路径。

2.4.1 黄磷尾气制天然气

我国黄磷产量居世界第一位,约为世界总产量的一半。我国磷化工主要集中于磷矿资源丰富的云南、贵州、四川 3 省^[18]。每生产 1 t 黄磷产生尾气 2 500 ~ 3 000 m^3 。黄磷尾气的主要成分为 CO ,含量为 85% ~ 95%,也含有少量 CO_2 (2% ~ 4%) 和 H_2 。目前黄磷尾气主要的利用方式是作为燃料,利用率不足 35%,每年排放数十亿 m^3 ^[19],造成严重环境污染和资源浪费。

黄磷尾气经过净化后,通过 CO 变换调节氢碳比,经脱酸脱碳工序脱去过量的 CO_2 ,再经甲烷化反应合成天然气。如果能够在理想距离范围利用黄磷尾气“碳多氢少”而焦炉尾气“碳少氢多”的特点,能够实现把两种工业排放气最大化利用来生产天然气的目的。

但我国黄磷行业普遍在白天高电价时停工,在夜间低电价时短时间生产,这种间歇性生产不利于尾气的利用。另外,黄磷尾气高含 CO 的特点,尾气利用制天然气路径需要把大量 CO 变换为 H_2 ,相比制甲酸钠等其他化学品的利用率低,并不是最优的选择。

2.4.2 兰炭尾气制天然气

兰炭又称半焦,是以侏罗纪不粘结煤和弱黏结性煤为原料,采用中低温干馏工艺生产得到的一种具有固定碳含量高的固体物质,因其在燃烧时所产生的火焰呈蓝色而得名,伴随兰炭生产的过程中同时副产煤焦油和兰炭尾气。我国的兰炭年产量达 5 000 万 t,年产兰炭尾气的总量将达到 350 亿 m^3 。

兰炭尾气具有 N_2 含量高和 CH_4 含量高的特点,分别占 35% ~ 39% 和 7% ~ 8.5%,而 H_2 含量 12% ~ 16%, CO 含量 12% ~ 16%, CO_2 含量 6% ~ 9%^[20-22]。兰炭尾气中的氮气含量较高,能耗及装置投资与焦炉尾气制天然气相比较^[23]。

除了黄磷尾气和兰炭尾气之外,电石尾气也能制天然气。但近年来我国电石行业调整,大量电石工厂关闭,行业主要转移至富煤的新疆地区。在天然气价格较低的新疆地区,当地大规模的煤制天然气竞争性明显更高,把电石尾气转化制天然气的盈利生存能力预计并不乐观。

3 结论

甲烷化技术可作为一种化学合成获取天然气资源的有效途径。甲烷化制天然气的原料为合成气,获得合成气的原料除了焦炉尾气、煤气外,还可以是油砂、渣油、生物质的气化气,黄磷尾气、兰炭尾气、电石尾气等。充分利用甲烷化技术可实现多渠道获取天然气资源。

参考文献

- [1] 黄艳辉,廖代伟,林国栋,等.煤制合成天然气用甲烷化催化剂的研发进展[J].厦门大学学报:自然科学版,2011,9(50):21-23.
- [2] 中商产业研究院数据库(AskCIData),2014,http://www.askci.com/news/chanye/2015/02/08/164312w45q.shtml.
- [3] 张广辉.合成氨技术现状及发展趋势探讨[J].化工管理,2014,10(29):163.
- [4] 中国合成氨市场现状调研与运营战略研究报告(2014—2018)[Z].中国报告网,2014,http://baogao.chinabaogao.com/huaxuechangpin/173682173682.html.
- [5] 合成氨行业准入条件[Z].北京:工业和信息化部,2012,http://www.gov.cn/gzdt/2012-12/31/content_2303052.htm.
- [6] 中国化工产业发展研究院.2014 甲醇经济发展年度调研报告[Z],北京:中国化工报社,http://www.ccin.com.cn/ccin/news/2015/01/30/312805.shtml.
- [7] 李爽,王红岩.加大油砂勘探开发,促进新能源业务快速发展[J].中国科技奖励,2007,(10):30-32.
- [8] 卢竞蔓,张艳梅,刘银东,等.加拿大油砂开发及利用技术现状[J].石化技术与应用,2014,32(5):452-456.
- [9] 吴全.加拿大油砂产业发展趋势以及中加油砂项目合作面临的挑战[J].国际石油经济,2014,(3):77-81.
- [10] 邢定峰,龚满英,刘蜀敏,等.加拿大油砂沥青加工方案研究[J].石油规划设计,2007,18(1):10-14.
- [11] 李术元,王剑秋,钱家麟,等.世界油砂资源的研究及开发利用[J].中外能源,2011,16(5):10-21.

药制剂加工中的应用前景与技术发展趋势进行综述。

1 从国际专利分类号分析跨领域技术借鉴的可行性

从国际专利分类表中可以看出,涉及农药制剂的国际专利分类号(IPC)主要包括 A01N 小类下 A01N 25/00 大组所属的 A01N 25/02 至 A01N 25/26 范围内的各小组。

其中, A01N 小类包括的技术领域范围为:人体、动植物体或其局部的保存;杀生剂,例如作为消毒剂,作为农药,作为除草剂(医用、牙科用或梳妆用的配制品入 A61K;一般用于消毒或灭菌的方法或设备,或用于空气除臭的入 A61L);害虫驱避剂或引诱剂(引诱物入 A01M31/06;医用配制品入 A61K);植物生长调节剂,组合物,物理形态,特殊材料的使用方法,或单一化合物或组合物的应用。

而 A01N 25/00 大组包含的技术领域范围为:以其形态,以其非有效成分,或以其使用方法为特征的杀生剂、害虫驱避剂或引诱剂,或植物生长调节剂。A01N 25/00 大组下所属各小组的具体技术内容部分如表 1 所示。

而在国际专利分类表中,涉及医药制剂类的 IPC 分类号主要包括 A61K 小类下的 A61K 9/00 大组。A61K 技术内容主要包括:医用、牙科用或梳妆用的配制品。进一步的限定解释还包括如下两部分内容:①本小类包含下列以组合物(混合物)、以该

表 1 涉及农药制剂领域的部分 IPC 分类号

A01N 25/02	含有液体作为载体、稀释剂或溶剂
A01N 25/04	分散体或胶凝体(泡沫体入 A01N25/16)
A01N 25/06	气雾剂
A01N 25/08	含有固体作为载体或稀释剂
A01N 25/10	高分子化合物
A01N 25/12	粉剂或颗粒剂(A01N25/26 优先)
A01N 25/14	可湿性
A01N 25/16	泡沫体
A01N 25/18	以延迟或持续释放散发蒸气或烟雾的组合物 A01N25/20·可燃的或产生热的组合物
A01N 25/22	含有稳定有效成分的成分
A01N 25/24	含有提高有效成分黏性的成分
A01N 25/26	以涂敷颗粒的形态

组合物制备方法或以使用该组合物进行处理的方法之形式出现的技术主题;②药品或其他生物学组合物,其能:借助诸如消灭寄生体的方法预防、减缓、治疗和治愈生命体的异常或病理状态,或用化学方法改变宿主或寄生虫的生理学以限制疾病或病变的影响(杀虫剂入 A01N 25/00-A01N 65/00);维持、增强、减弱、限制或破坏机体生理功能,……(植物生长调节剂入 A01N 25/00-A01N 65/00)。

A01N 9/00 大组包含的技术领域范围为:以特殊物理形状为特征的医药配制品。A01N 9/00 大组下所属各小组的具体技术内容部分如表 2 所示。

通过上述 IPC 分类号的比较可以看出两者的异

(上接第 12 页)

[12] 甄恩明,蔡正达,王文红,等. 浅谈生物质气化发电技术及在云南省和东南亚国家应用潜力[C]. 战略性新兴产业的培育和发展——首届云南省科协学术年会论文集,云南:云南省科学技术协会,2011.

[13] 武宏香,赵增立,王小波,等. 生物质气化制备合成天然气技术的研究进展[J]. 化工进展,2013,32(1):83-113

[14] 冯亮,张红,王中贤,等. 热管式生物质气化炉间接气化模拟研究[J]. 热力发电,2014,43(4):59-63.

[15] Vogel A, Jönsson O. The role of Bio-SNG in the european gas industry, Bio-SNG '09-synthetic natural gas from biomass[C]. International Conference on Advanced Biomass-to-SNG Technologies and their Market Implementation. Zürich, Switzerland. 2009.

[16] Zwart R W R. OLGA: Flexible tar removal for high efficient production of clean heat & power as well as sustainable fuels & chemicals [C]. The international conference on thermochemical conversion science (TCBiomass2009), Chicago, USA, 2009.

[17] 贺阿特,冯霄,董绍平,等. 德士古渣油气化炉的数值模拟[J]. 高校化学工程学报,2001,15(6):526-528.

[18] 陈善继. 我国黄磷产业现状及发展方向综述[J]. 硫磷设计与粉体工程,2006,(4):1-19.

[19] 左建国. 关于黄磷尾气的利用[J]. 磷酸盐工业,2007,(2):9-12.

[20] 高晋生. 煤的热解、炼焦和煤焦油加工[M]. 北京:化学工业出版社,2010:53-58.

[21] 亢玉红,李健,任国瑜,等. 兰炭尾气资源化利用技术途径[J]. 应用化工,2014,43(3):549-551.

[22] 殷建玲,金永灿,李森,等. 利用兰炭尾气生产合成氨及碳酸氢铵技术[J]. 氮肥技术,2014,35(2):1-4.

[23] 易竖棚,李泽军,冯雅晨. 兰炭尾气化工利用分析[C]. 第六届中国煤化工产业发展论坛——“十二五”煤化工产业升级与技术发展研讨会论文集. 海南:中国石油和石化工程研究会,2011. ■