

# 焦炉煤气制天然气的技术进展及思考

杨养龙, 杨 扬

(太原煤炭气化(集团)有限责任公司, 山西 太原 030024)

**摘要:**从焦炉煤气制天然气的技术现状入手, 介绍和比较目前的焦炉煤气生产天然气工艺, 为企业的工艺技术和市场选择提供借鉴。

**关键词:**焦炉煤气; 天然气生产; 技术进展

**中图分类号:** TQ54

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2015)01-0011-04

## Technological progress and thoughts on coking-oven-gas to natural-gas process

YANG Yang-long, YANG Yang

(Taiyuan Coal Gasification Group Co., Ltd., Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Based on the current status of coking-oven-gas to natural-gas technologies, the coking-oven-gas to natural-gas processes have been introduced and compared. It provides the technical process and more choices for the industries.

**Key words:** coking-oven-gas to natural-gas; natural gas production; technical progress

中国的城市化和工业化进程, 极大地促进了对天然气的市场需求。而中国是一个天然气资源相对贫乏的国家, 由此带来的天然气价格上涨趋势已经形成, 为天然气的开发利用提供了良好的发展机遇和发展基础。基于经济发展和自然资源的条件限制, 目前的焦炉煤气, 主要作为城市煤气气源、工业燃料、发电燃料, 以及甲醇和化肥等生产原料; 随着城市化进程的加速, 以及居民生活条件改善对天然气能源需求的提升, 焦炉煤气制天然气市场正逐步打开, 以焦炉煤气为原料制天然气的比较效益正逐步取得市场的认可。基于此, 本文对焦炉煤气制天然气的技术现状进行分析, 并就今后的发展趋势进行评估, 为企业焦炉煤气制天然气工艺技术选择提供借鉴。

## 1 天然气及焦炉煤气的性质特点

### 1.1 天然气的性质特点

天然气是清洁的燃料及重要的化工原料, 市场需求巨大。随着民用市场的发展, 国家为规范天然气市场, 制定了天然气的相关技术特性标准, 目前主要划分为3类: 天然气(基本气源, 管道天然气基本要求)、车用压缩天然气、液化天然气。

其基本要求为: ①天然气。高位发热量  $>31.4 \text{ MJ/m}^3$ , 总硫  $\leq 100 \sim 460 \text{ mg/m}^3$ , 硫化氢含量  $\leq 6 \sim 460 \text{ mg/m}^3$ ,  $\text{CO}_2 \leq 3\%$  (体积分数, 下同);

②压缩车用天然气。高位发热量  $>31.4 \text{ MJ/m}^3$ , 总硫  $\leq 200 \text{ mg/m}^3$ , 硫化氢含量  $\leq 15 \text{ mg/m}^3$ ,  $\text{CO}_2 \leq 3\%$ ,  $\text{O}_2 \leq 0.5\%$  (体积分数, 下同); ③液化天然气。由于气源不同, 未对其进行严格限定。一般要求甲烷含量应高于  $75\%$  (体积分数, 下同),  $\text{N}_2$  含量应低于  $5\%$  (体积分数, 下同)。

### 1.2 焦炉煤气的性质特点

焦炉煤气含有  $56\%$  (体积分数, 下同) 左右的  $\text{H}_2$ 、 $26\%$  左右的  $\text{CH}_4$ 、 $5\%$  左右的  $\text{CO}$ 、 $2\%$  左右的  $\text{CO}_2$ 、 $1.8\%$  左右的碳烃化合物、 $3\%$  左右的  $\text{N}_2$ 、少量的氧气化合物, 以及少量的焦油、萘、苯、硫化物等, 煤气热值约  $18 \text{ MJ/m}^3$ 。典型焦炉煤气组成见表1。

表1 焦炉煤气的组分

成分	$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{CO}$	$\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{N}_2$	$\text{O}_2$
体积分数/%	58	25	7.0	2.5	2.2	4.5	0.8
杂质	$\text{NH}_3$	有机硫	$\text{H}_2\text{S}$	HCN	粗苯	焦油	萘
质量浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3})$	100	200	50	100	4 g	50	400

### 1.3 两种煤气的对比分析

与天然气相比, 焦炉煤气热值仅为为其  $1/2$ , 主要成分是氢、甲烷、一氧化碳, 并含有大量的杂质, 将其转化为天然气, 需要进行脱杂、脱硫、除氢等一系列处理, 才能实现与天然气指标的匹配。

## 2 目前焦炉煤气生产天然气的几种典型工艺

根据焦炉煤气的成分, 实现其天然气化, 其技术

路径可分为两种:直接分离法(物理法);先合成再分离法(甲烷化法)。

## 2.1 直接分离法

### 2.1.1 先预处理再逐级冷冻的分离工艺

此工艺是前苏联开发的以提取氢氮气为目的的冷冻分离浓缩焦炉煤气的技术<sup>[1]</sup>。工艺预先对焦炉煤气进行净化,脱出杂质后,进行预冷和终冷,依次分离出水分、苯馏份、丙烯馏份、乙烯馏份、甲烷馏份、一氧化碳馏份;然后生产出氢氮混合气。

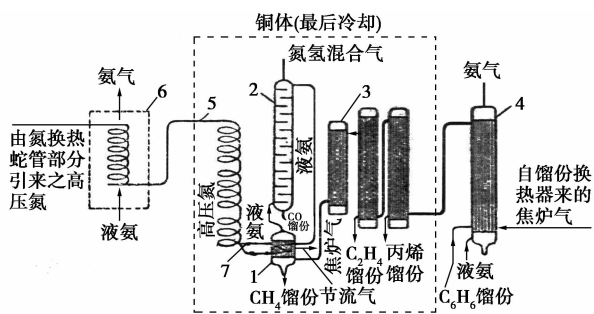
不严格分离时,一般将乙烯甲烷及一氧化碳(有时还有丙烯)混合在一起组成所谓的富气,热值约  $23.0 \text{ MJ/m}^3$ 。

进行较复杂的完全分离时,甲烷馏份的组成(体积分数)大致为:不饱和碳氢化合物  $1.0\%$ ,  $\text{H}_2$   $2.1\%$ ,  $\text{N}_2$   $3.8\%$ ,  $\text{O}_2$   $0.7\%$ ,  $\text{CO}$   $8.0\%$ ,  $\text{CH}_4$   $84.4\%$ ,热值约  $31.5 \text{ MJ/m}^3$ ,达到一般天然气质量要求。

焦炉煤气的预净化流程为:加压后的煤气,先进洗油脱萘后,再进行干法脱硫(脱  $\text{NO}$ ),然后送入水洗塔脱二氧化碳,水洗脱碳后用碱液进一步脱除二氧化碳,最后经气液分离后送冷冻工序。

冷冻工序采用预冷和深冷两步分离工艺。首先采用氨冷冻工艺将煤气预冷至  $-45^\circ\text{C}$ ,然后送入深冷工序进一步冷却至  $-195^\circ\text{C}$ ,在逐步冷却过程中实现气体的分离。

焦炉煤气冷冻分离示意图见图 1。



1—液氨蒸发器;2—洗涤塔;3—铜换热器;4—焦炉气用氨预冷器;  
5—高压氨用铜制换热蛇管(乙烯锚式换热器);  
6—高压氨用氨预冷器;7—氨的节流活门

图 1 分离设备的一般流程

目前采用此种工艺运行的主要技术支持单位为赛鼎工程有限公司(原中国化学工业第二设计院),其中的脱碳等工艺已采用新的工艺技术。目前该技术已在云南的解放军化肥厂用于尾气的甲烷分离。

### 2.1.2 预处理膜分离冷冻工艺

利用膜技术将焦炉煤气中的氢气分离,实现焦炉煤气甲烷的浓缩;结合膜分离前的脱杂净化、脱碳

等工序,可作为一般天然气气源的补充。但要达到比较高的纯度,仍需冷冻分离焦炉气中的  $\text{CO}$  组分。

具体工艺为:焦炉煤气经加压粗脱硫后进入预处理过程,除掉苯、萘及煤焦油等杂质成分后,再次压缩至较高压力进入水解脱硫工序,经水解脱除硫化氢,并利用  $N$ -甲基二乙醇胺(MDEA)溶液除掉二氧化碳等酸性气体后,经吸附过程脱掉残余硫化物、汞、水分、高碳( $\text{C}_5$  以上化合物)即可进入膜分离装置。经过膜分离装置的焦炉煤气气体中组分主要为  $\text{CH}_4$ 、少量  $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}$ 。经过膜分离装置得到的焦炉煤气经降温至  $-170^\circ\text{C}$  后,进入低温精馏塔,液态甲烷将在精馏塔底部排出,装入液态甲烷槽车。 $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}$  等将从精馏塔顶部抽出,复热后送蒸汽锅炉燃烧以产生动力用蒸汽。整个系统的绝大多数冷量由一个闭式氮气膨胀制冷循环或氮气甲烷混合物膨胀制冷循环或闭式混合工质节流制冷循环来提供。

膜分离后的煤气组分(体积分数),含  $\text{CH}_4$   $83\% \sim 87\%$ ,  $\text{CO}$   $7\% \sim 9\%$ ,满足一般天然气质量要求;进行进一步冷冻分离后的煤气,可以将甲烷含量提高到  $95\%$  以上,满足液化天然气质量要求。

该技术的支持单位主要为中科院北京理化所,以及太原理工天成等单位。目前该工艺工业化装置尚未运行。

膜分离生产天然气流程见图 2。

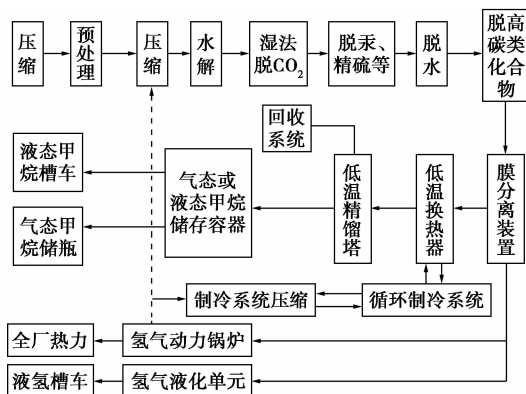


图 2 焦炉煤气膜分离生产天然气流程

### 2.1.3 变压吸附预处理系统

与膜分离相比较,变压吸附分离(PSA)一般采用变压吸附进行脱杂(不对二氧化碳进行脱除)后直接进行提氢,流程相对较为简单;但要达到天然气的质量标准,同样需要后续加工工程,如合成或者冷冻分离。

预处理系统是焦炉煤气的进一步净化,将有害杂质脱除到后续变压吸附工艺允许的要求。经脱

萘、焦油和脱硫初步处理的焦炉煤气还含有不少于20种杂质组分,其中微量或少量的苯族化合物、萘、硫化物、氮化合物、氨、焦油等组分,对于后续的变压吸附工艺选用的吸附剂来说,吸附能力相当强,以致于难以解吸,即使含量甚微,也容易逐渐累积而导致吸附剂性能下降。

预处理工序由一套变温吸附(TSA)系统完成——焦炉煤气在一定压力下,先通过除油过滤器组,之后焦炉煤气进入TSA系统,用于脱除剩余的硫化物、 $\text{NO}_x$ 、苯和其他高烃组分。

TSA系统再生用的气体来自后续变压吸附系统排出的解吸气。解吸气被加热器由蒸汽加热到 $150^\circ\text{C}$ 以上进入处于加热再生步骤的吸附器将吸附剂中的吸附杂质组分解吸出来。

分离工序采用变压吸附提氢工艺完成——净化后的焦炉煤气在本工序采用变压吸附技术除去经预处理后剩余的杂质组分,甲烷、氢组分得到浓缩。

变压吸附工艺采用先进的多塔吸附多次均压和真空解吸工艺,即多塔分别经历吸附、多次均压降、逆放、多次均压升等多个步骤,系统是个循环过程。

吸附器所有的压力均衡降是用于其他吸附器的压力均衡升以充分回收将被再生的吸附器中的氢气。逆放步骤排出了吸附器中吸留的大部分杂质组分,剩余的杂质用顺向降压排出的氢气进行冲洗解吸。

变压吸附排出的解吸气通过解吸气缓冲罐和自动调节系统在较为稳定的流量下送往预处理工序作再生气。

经变压吸附后的煤气,由于脱出了高烃组分,未对二氧化碳进行脱除,因此煤气热值稍低于前述工艺,可作为天然气的补充气源。

该技术的支持单位主要有西南化工研究设计院等。目前此工艺已经用于大多数焦化企业进行制氢工艺。

## 2.2 合成分离法

### 2.2.1 不补碳直接合成法

从前述的直接分离工艺可以看出,工艺存在着过程复杂、工序较多等方面的问题,且分离后的一般产品均含有CO,仍具有较高的毒性,作为民用管道天然气仍存在较大的安全隐患;对于焦炉气中的 $\text{CO}_2$ ,或冷冻分离前直接脱出,或PSA不对其分离留在天然气中。造成了占焦炉气组分约10%的CO、 $\text{CO}_2$ 未得到有效利用。

采用合成工艺, $\text{CO}_2$ 、CO可被有效利用。目前

直接分离工艺产生的大量氢气仍未有好的用途,而 $\text{H}_2$ 可以与 $\text{CO}_2$ 、CO直接合成甲烷,对于产品是甲烷的天然气生产,合成工艺具有明显的优势。在利用 $\text{H}_2$ 的同时将 $\text{CO}_2$ 、CO转化为甲烷,提高了工艺过程的能效水平,减少了工艺环节,并减少 $\text{CO}_2$ 的排放。

典型的合成工艺流程为<sup>[2]</sup>:来自焦化厂的焦炉煤气,经除焦油灰尘后,送入干法氧化铁(或活性炭)脱硫装置进一步脱硫,然后经加热后送入中温铁钼催化剂进行有机硫的转化,再经氧化锌进行脱硫;净化后的煤气送入两段(或三段)甲烷化合成炉进行合成反应;经热量回收后的合成气体,送入PSA氢气分离装置将氢气分离,生产出合格的天然气产品。

### (1) 北京溯希至清公司合成工艺

以北京溯希至清公司在乌海华清能源的生产项目为例,其合成焦炉煤气中含甲烷(23%~28%,体积分数,下同)、 $\text{H}_2$ (52%~65%)、 $\text{CO} + \text{CO}_2$ (8%~13%), $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 在催化剂作用下,与 $\text{H}_2$ 发生反应,生成甲烷;经过甲烷化,焦炉煤气的体积减少32%,甲烷含量上升至58%~62%,氢气下降到32%~38%。经过分离,得到高纯度甲烷和氢气。其流程见图3。

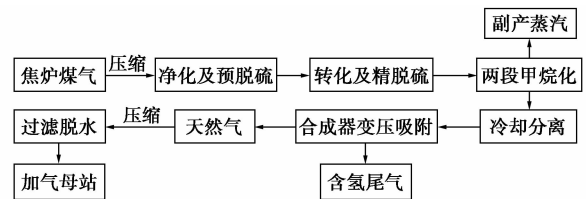


图3 北京溯希至清公司合成工艺

该工艺每小时处理焦炉煤气 $3\,500\text{ m}^3$ ,煤气通过3台280 kW的压缩机将压力提高到1.0 MPa左右送往缓冲罐,后续设置脱硫装置,净化后直接进入甲烷化合成塔,2个合成塔内装4 t催化剂,使用寿命1年;转化过程中换热利用外热式副产蒸汽,蒸汽压力0.4 MPa,每小时可外供蒸汽10 t左右;变压吸附后分离出的甲烷纯度高达96%以上,经多级压缩到220 kg的压力后,装罐外卖或者给汽车加气使用;分离出的 $\text{H}_2$ 目前没有使用单位,全部放散。

### (2) 大连化物所工艺<sup>[3]</sup>

焦炉煤气的净化工艺仍与传统的甲醇合成净化工艺一样,不再详述。净化后焦炉煤气加入水蒸气(汽气体积比=0.1~0.4)后进入电加热器,混合气体加热至 $250\sim 280^\circ\text{C}$ 后进入甲烷化反应器I,进行甲烷化,然后进入水冷器冷却至 $250\sim 280^\circ\text{C}$ 后,再进入甲烷化反应器II进一步甲烷化,出甲烷化反应

器Ⅱ气体进入水冷器Ⅱ冷却至常温,进入水分离器分水后,进变压吸附分离单元。

甲烷化工序焦炉煤气的处理量为 $150\text{ m}^3/\text{h}$ ,气体组成(体积分数)为:55%~60%  $\text{H}_2$ ,24%~28%  $\text{CH}_4$ ,8%~9%  $\text{CO}$ ,2%~3.5%  $\text{CO}_2$ ,3%~5%  $\text{N}_2$ (总硫含量 $<0.1 \times 10^{-6}$ 、芳烃含量 $<3 \times 10^{-6}$ 、氧含量 $<10 \times 10^{-6}$ )。压力为0.4~0.6 MPa,进气温度为 $250^\circ\text{C}$ ,试验过程中甲烷化反应器出口温度不能高于 $580^\circ\text{C}$ ,否则会发生积碳反应造成床层温度和阻力降的升高。

一段反应器入口煤气组分均值(体积分数)为:58.46%  $\text{H}_2$ 、26.61%  $\text{CH}_4$ 、8.62%  $\text{CO}$ 、2.51%  $\text{CO}_2$ 、3.83%  $\text{N}_2$ ,一段反应器出口均值为:45.71%  $\text{H}_2$ 、43.34%  $\text{CH}_4$ 、1.19%  $\text{CO}$ 、5.68%  $\text{CO}_2$ 、4.08%  $\text{N}_2$ ,二段反应器出口均值为:31.43%  $\text{H}_2$ 、62.57%  $\text{CH}_4$ 、0.0%  $\text{CO}$ 、1.27%  $\text{CO}_2$ 、4.82%  $\text{N}_2$ 。同时经反应后 $\text{C}_2$ 、 $\text{C}_3$ 组分很低,为 $10^{-6}$ 级。

上述工艺是大连化物所与成都五环新锐化工有限公司合作,在山东铁雄焦炉的工业试验工艺。其他的甲烷化合成技术支持单位有西南化工设计研究院、西北设计院等。

### 2.2.2 补碳合成法

合成法工艺充分利用了焦炉煤气中的 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 及 $\text{H}_2$ ,但仍然有大量的 $\text{H}_2$ 未得到利用,为此可通过补加碳源进行甲烷合成,实现焦炉煤气的综合利用。

补碳工艺可提供的碳源,最简单的工艺是补加 $\text{CO}_2$ ,其来源可以由烟道气提供;另外也可通过补加 $\text{CO}$ 来解决。

存在的问题是,补加 $\text{CO}_2$ ,合成过程需要的催化剂活性要求高,且反应若不彻底在一定条件下还需要脱出未反应的 $\text{CO}_2$ ;补加 $\text{CO}$ ,合成反应简单,但 $\text{CO}$ 来源较复杂,需要有可靠经济的供应条件。

同时,由于合成甲烷反应的高放热特点,对反应的移热问题及催化剂的耐热性问题必须得到有效的解决。

目前采用补碳工艺技术的单位是云南曲靖麒麟气体能源公司,所采用的碳源为高炉煤气,项目已开工建设,技术支持单位为上海华西化工科技有限公司。

## 3 工艺技术的选择与评价

从上述工艺可以看出,以生产天然气为目的的工艺中,各种技术互有特点,但最具发展前景的是合成工艺,将是今后的发展方向。

此外无论采取哪种工艺,还需要根据市场的需求及技术经济的综合比较进行确定。

若以满足焦炉煤气供城市气源为目的,由于其生产规模相对较大,采用补加碳源的合成技术则十分有利,可减少 $\text{H}_2$ 的外排,不用分离高毒性的 $\text{CO}$ ,并可大量利用焦炉的烟道气气源,技术经济性好。

当 $\text{H}_2$ 可充分用于其他工业生产时,则只采用简单的合成工艺将更有利于焦炉煤气的利用,减少生产工序。

对于以生产车用天然气为目的的焦炉煤气生产天然气工艺,其工艺选择同样以合成工艺为首选。

对于以生产液化天然气为目的的生产工艺,若进行大规模生产,在目前的技术条件下,需进行综合技术经济比较后确定,从合理用能考虑,仍以首选合成工艺进行合成,然后冷冻液化;在较小规模生产时,可优先考虑采用冷冻分离工艺。

综上所述,大规模合成天然气生产,以合成工艺为主选,其可采用的技术要求相对简单,对气质的要求也相对低些;对于以生产车用压缩天然气来讲,则需要的气体净化程度高些;而对于液化天然气的生产,则必须完全脱除 $\text{CO}_2$ 、 $\text{C}_2$ 、 $\text{C}_3$ 等低液化点的组分。

## 4 结束语

(1)天然气生产是焦炉煤气今后利用的主要发展方向,合成法是焦炉煤气生产天然气的趋势。

(2)采用补碳技术生产天然气的合成工艺,具有充分利用焦炉煤气氢气气源并可利用二氧化碳的特点,具有十分良好的经济好环境效益,发展前景广阔。

(3)大规模生产天然气时,应首选合成生产工艺。

(4)进行液化天然气生产时,应进行充分的技术经济比较后确定合理的生产工艺,大规模生产时宜首选合成工艺,小规模生产时宜首选冷冻工艺。

(5)建议进行关键合成催化剂的研究及关键合成反应器的研究,为大规模合成技术提供支撑。

## 参考文献

- [1] В. ф. 哥申 п. и. 兹洛亭. 焦炉气的深度冷冻[M]. 北京:化学工业出版社,1958.
- [2] 姚占强,任小坤,孙郁,等. 焦炉煤气综合利用制取液化天然气[J]. 燃料与化工,2009,(4):44-46.
- [3] 杜霞茹,李楠,张洪涛,等. 焦炉煤气合成天然气工业侧线试验[J]. 燃料与化工,2011,(5):42-45. ■