

## 技术进展

## 合成气制备工艺研究进展及其利用技术

欧阳朝斌 赵月红 郭占成

(中国科学院过程工程研究所, 北京 100080)

**摘要:** 讨论了以天然气为原料制备合成气的甲烷蒸汽转化、非催化部分氧化、催化部分氧化和甲烷自热转化工艺的特点。分析了流化床、气流床和移动床煤气化工艺优缺点和煤气化工艺的发展趋势。在此基础上介绍了天然气-煤共气化原理及其新工艺, 该工艺可直接生产  $H_2/CO$  体积比在 1~2 之间可调的合成气。讨论了应用合成气生产甲醇、二甲醚、液体燃料工艺和联合发电技术, 并指出天然气-煤共气化工艺是一项值得开发的合成气制备技术。

**关键词:** 合成气; 制备工艺; 煤气化; 共气化; 利用技术

中图分类号: TQ546; TE665.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)06-0010-04

## Progress and utilizing scheme of synthetic gas preparation technology

OUYANG Zhao-bin, ZHAO Yue-hong, GUO Zhan-cheng

(Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract:** The characteristics of methane steam reforming, noncatalytic partial oxidation, catalytic partial oxidation and autothermal reforming technology, which was based on natural gas for synthetic gas, were discussed. The advantages and disadvantages of fluidized bed, entrained flow bed and moving bed coal gasification technology and their current trends were analyzed. The principle and new technology of natural gas & coal co-gasification were introduced. This process can prepare synthetic gas, which  $H_2/CO$  volume ratio is adjustable between 1~2. The application of synthetic gas in methyl alcohol, liquid fuel, and dimethyl ether production, as well as the integrated gasification combined cycle to generate electricity was discussed. And it's pointed out natural gas & coal co-gasification is an excellent synthetic gas preparation technology worthy of exploiting.

**Key words:** synthetic gas; preparation technology; coal gasification; co-gasification; utilizing scheme

合成气的主要组分为  $CO$  和  $H_2$ , 可作为化学工业的基础原料, 亦可作为制氢气和发电的原料。经过多年的发展, 目前以天然气、煤为原料的合成气制备工艺已很成熟, 以合成气为原料的合成氨、含氧化物、烃类及碳一化工生产技术均已投入商业运行。清洁高效的煤气化联合循环发电系统的成功开发, 进一步促进了合成气制备技术的发展。合成气的用途广泛, 廉价、清洁的合成气制备过程是实现绿色化工、合成液体燃料和优质冶金产品的基础。笔者就合成气制备工艺的发展现状和趋势、合成气的利用技术进行了阐述, 并详细地介绍了天然气-煤共气化新工艺, 指出了该工艺是一项值得开发的合成气制备技术。

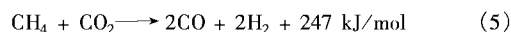
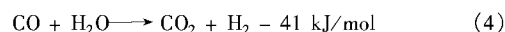
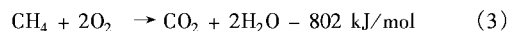
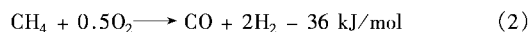
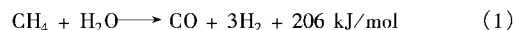
## 1 合成气制备工艺

根据所用原料和设备的不同, 合成气制备工艺

可以分为不同的类型, 目前大多数合成气制备工艺是以处理天然气和煤这 2 种原料的工艺为基础发展起来的。

## 1.1 以天然气为原料的合成气制备工艺

以天然气为原料制备合成气是一个复杂的反应过程, 其主要的反应包括天然气的蒸汽转化反应(1)、部分氧化反应(2)、完全燃烧反应(3)、一氧化碳变换反应(4)和甲烷与二氧化碳重整反应(5)。



这几个主要反应的不同组合、不同的实施方式和生产装置, 形成了天然气转化制备合成气的多种工艺。从工艺特征上来讲, 目前成熟的天然气转化

收稿日期: 2004-03-02; 修回日期: 2004-04-16

基金项目: 国家杰出青年科学基金(50225415)和国家高技术研究发展计划(2002AA529090)资助项目

作者简介: 欧阳朝斌(1978-), 男, 博士生; 郭占成(1963-), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事能源与物理化学研究, 通讯联系人, 010-62558489, guozc@home.ipe.ac.cn。

制备合成气的工艺可分为管式炉蒸汽转化法、部分氧化法和两者的组合方法等三大类。这些天然气转化制备合成气工艺所涉及的主要反应不同,因而它们的生产工艺条件、对催化剂的性能要求、生产合成气的成分均有较大的差别,以下是几种典型天然气转化制备合成气工艺的特点<sup>[1-3]</sup>。

#### 1.1.1 甲烷蒸汽转化

甲烷蒸汽转化的代表反应式为(1)。工业上使用以 Ni 为活性组分,载体可用硅铝酸钙、铝酸钙以及难熔的耐火氧化物为催化剂,生成的合成气中 H<sub>2</sub>/CO 体积比约为 3.0,适合于制备合成氨和氢气为主产品的工艺。此工艺能耗高,燃料天然气约占天然气总用量的 1/3,高温下催化剂易失活,设备庞大,投资和操作费用高。

#### 1.1.2 甲烷非催化部分氧化

甲烷非催化部分氧化的代表反应式为(2)。CH<sub>4</sub> 与 O<sub>2</sub> 的混合气体在 1 000 ~ 1 500℃ 下反应,伴有燃烧反应进行,生产的合成气中 H<sub>2</sub>/CO 体积比约为 2.0,适合于甲醇、F-T 合成生产。此工艺对反应器材质要求苛刻,耐高温金属管的投资高,需要复杂的热回收和除尘装置。

#### 1.1.3 甲烷催化部分氧化

甲烷催化部分氧化的代表反应式为(2)。以活性组分 Ni、Rh 和 Pt 等为主的负载型催化剂在 750 ~ 800℃ 下进行反应,转化率可达 90% 以上,且无伴生燃烧反应发生;生产的合成气中 H<sub>2</sub>/CO 体积比约为 2.0,同样适合于甲醇、F-T 合成生产。目前该工艺尚处于试验开发阶段,英国 Amoco、美国 TRW、英国 Davy Mckee 等公司进行了中试研究。

#### 1.1.4 甲烷自热转化

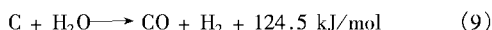
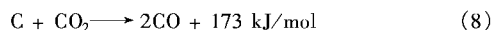
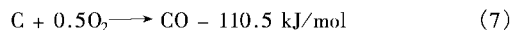
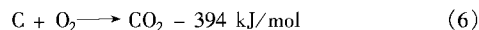
甲烷自热转化的代表反应式为(1)和(2)。反应温度一般在 850 ~ 1 050℃,H<sub>2</sub>/CO 体积比可在 1.0 ~ 3.0 的范围内调节;虽然尚未工业化,但其发展前景良好,其工艺特点是采用固定床反应器,结构简单,设备费用低,但由于反应温度高,对催化剂的热稳定性和反应器材质要求很高。

以天然气为原料制备合成气工艺,其主要特点是流程短、CO<sub>2</sub> 排放量少,符合可持续发展的要求,是今后的发展方向。但天然气转化制备合成气工艺过程存在投资高,对天然气价格敏感、催化剂昂贵和高温易失活等缺点。当前技术开发的主要方向是节能降耗、高效催化剂的开发和灵活调节合成气的 H<sub>2</sub>/CO 体积比,以适应化工合成的需要。此外,以 CO<sub>2</sub> 为天然气转化原料的合成气制备工艺的研究开

发也备受重视。

## 1.2 煤气化工艺

煤气化工艺反应可分为 2 种类型:非均相的气-固反应和均相的气-气反应,对于自热式的煤气化反应系统来说,一般考虑如下几个主要反应:



煤气化工艺经过 200 多年的开发实践形成了 100 余种技术,根据气化炉内气流和燃料床层的运动特点,煤气化技术可分为气流床、流化床、移动床和熔融床等 4 类<sup>[4-9]</sup>,前 3 种煤气化工艺已工业化或已建成示范装置,熔融床煤气化则处于中试阶段。

#### 1.2.1 流化床煤气化

流化床煤气化技术是碎煤气化的主要方法,其主要特点为:气化剂从底部鼓入炉内,炉内的煤粒被气化剂流化起来,在一定温度下发生煤的气化反应。流化床气化过程易于控制,有利于大规模生产,但由于流化床煤气化过程偏低的操作温度和较多的粉尘含量、灰渣含碳量,其仅适用于活性高的褐煤、年轻的烟煤。另外,为了回收利用飞灰和灰渣,还需要建立辅助的沸腾燃烧炉,设备复杂。

#### 1.2.2 气流床煤气化

气流床煤气化是指在固体燃料气化过程中,粉煤与气化剂均匀混合,通过特殊的喷嘴进入反应器,瞬间着火,直接发生燃烧反应,火焰区温度高达 2 000℃,形成液态炉渣。粉煤和气化剂在火焰中作并流运动,粉煤急速通过高温区,来不及熔结而迅速气化,反应时间极短。在高温下,所有干馏产物都迅速分解,转变为水煤气反应的组分,因而生成的煤气中只含有很少的 CH<sub>4</sub>。

气流床气化的最大特点是消除了燃料的粘结性对气化过程的影响。与其他煤气化的工艺相比,气化床气化的工艺有如下特点:煤在气流床中的停留时间短,单台设备处理能力大;煤种适应性强,原则上各种煤均可使用;出炉煤气不含焦油、酚类及重烃化合物,无污染物的排放;缺点是飞灰带出量大,需采用循环回炉的方法提高碳转化率,出炉煤气温度高,显热损失大。

#### 1.2.3 移动床煤气化

移动床煤气化工艺是一逆流反应过程,煤由气

化炉顶部加入,气化剂由炉底送入。气化过程进行比较完全,灰渣中残炭少,气化效率高,是一种理想的气化方式。在燃烧区,尚未完全气化的碳在  $O_2$  的作用下,发生燃烧反应生成  $CO_2$  和  $CO$ ,这些高温气体作为载体向上面各反应区提供热量并参与反应。气化过程中煤在气化炉中的运动、参与的反应以及作用与高炉炼铁的焦炭相似。

#### 1.2.4 煤气化工艺的发展趋势

为了提高煤气化工艺的气化效率和气化强度,减少污染物的排放,当前国内外煤气化工艺发展趋势有以下特点:无污染的“绿色”生产工艺越来越受到重视,在工艺过程中消除或减少有害物质(焦油或酚等)的产生,是今后煤气化工艺发展的必然要求;提高煤气化工艺的操作压力,气化压力由常压、中压向中、高压发展;气化温度向高温发展;气化原料向多样化发展,目前多数煤气化工艺对煤的种类、粘结性、强度等指标均有一定的要求,而未来的煤气化技术应对此具有较大的适应能力,应能够处理各种煤,并且能够处理其他原料如生活垃圾、生物质、废旧塑料等,实现多种原料的共气化;使用氧气作气化剂,提高气化炉的操作温度,以实现固态排渣向液态排渣转变,提高气化强度和碳转化率;煤气化向大型化发展,提高单体设备的生产能力,减少投资。

#### 1.3 天然气-煤共气化

目前国内外普遍采用单独以天然气或煤为原料的合成气制备工艺,技术上已较为成熟,但因原料自身的特点,分别存在一些难以解决的问题。天然气生产合成气路线的流程短、清洁、高效,但中国目前居高不下的管网气价严重制约了天然气路线在我国的推广。而煤气化路线的设备投资巨大,需要治理环境污染,不符合可持续发展的要求。

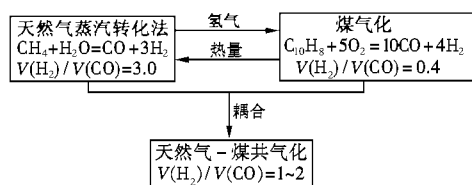


图 1 天然气-煤共气化原理

图 1 为天然气蒸汽转化法、煤气化和天然气-煤共气化的基本原理图。在天然气蒸汽转化法中采用燃烧天然气来提供反应热量,而煤气化工艺中要放出部分热量,在此基础上把煤气化多余的热量来补充天然气蒸汽转化需要的热量,进行能量平衡耦合,就形成了天然气-煤共气化的基本原理。如果进行

直接耦合,生成合成气中的  $H_2/CO$  体积比约为 1.1。在实际过程,可以进行多变量的调控,可以使合成气产品的  $H_2/CO$  体积比在 1.0~2.0 之间。

中国科学院过程工程研究所提出一种以天然气和氧气高炉为基础<sup>[10-13]</sup>,同时在操作上可辅助重油或煤的气化方法,目前试验正在进行之中。

天然气-煤共气化工艺对原料的选择性有很大的操作弹性,对生产合成气的  $H_2/CO_2$  体积比可以在 1~2 之间调节。这样对于不同资源条件的地区,一个大型的企业可以增加对原料市场的适应能力,从而推动天然气工业在我国的起步和快速发展。

与现有的使用单一原料的合成气制备过程相比,天然气-煤共气化工艺具有如下特点:原料适应性很广、操作弹性大,共气化过程可处理以煤、天然气(包括煤层气)、焦炉煤气、重渣油等原料,可以根据原料的供应和价格波动情况灵活调整,对天然气价格的承受能力较强;生产合成气不含焦油等杂质,从源头上消除污染,是一种清洁生产工艺;合成气制备炉可采用改造过的退役高炉的本体和它的大部分辅助设备,投资可成倍降低。

## 2 合成气的利用技术

在现代过程工业中合成气用途广泛,可作为多种工艺过程的原料,特别是以煤气化为源头组成的联合循环发电技术的开发应用,进一步促进了合成气制备技术在能源领域的应用。

### 2.1 合成气用于化工合成

从合成气出发,可生产一系列重要的化工产品,根据世界合成气化工的发展趋势,甲醇、液体燃料、二甲醚将是合成气化工未来的主要产品。这 3 种产品均可作为石油的替代品作为燃料使用,以下是对 3 种产品及其生产工艺进行阐述<sup>[14]</sup>。

#### 2.1.1 合成气-甲醇工艺

以合成气为原料生产的众多化工产品中,甲醇是仅次于合成氨居第二位的化工产品。甲醇合成是在一定温度和压力条件下进行,是典型的合成气-固相催化反应过程。目前,工业上所采用的合成甲醇工艺可分为两大类:①采用锌铬催化剂的高压高温合成法,该工艺的反应压力和温度高,对设备材质要求苛刻,催化剂活性略低,经济效益也较差,目前应用较少;②采用铜基催化剂,在低压或中压低温下合成甲醇,在此工艺条件下催化剂活性和选择性较好,甲醇成本大幅度下降。近年来此法得到迅速发展。

### 2.1.2 以F-T合成工艺为代表的天然气制液体燃料工艺

将合成气经催化剂的作用转化为液态烃的方法——GTL工艺,此工艺已有80年的发展历史,无论从催化剂还是工艺,都有突破性的进展,实现了大规模的工业化生产。GTL的基本工艺过程包括合成气制备与净化—F-T合成—产品精制3个主要环节,目前,GTL工艺路线的研究关键是:研制高效、高选择性的合成催化剂,改进和完善反应器,提高能源的综合利用率。

### 2.1.3 合成气-二甲醚工艺

制备二甲醚的生产工艺有两步法和一步法2种。其中两步法技术成熟,是目前主要的二甲醚生产方法,该工艺以甲醇为原料生产,有气相法和液相法2种。气相法工艺的优点是流程简单、自动化程度高、操作方便、二甲醚选择性好、污染小,对设备材质无特殊要求,是目前主要的二甲醚生产路线。

一步法制二甲醚生产工艺将合成气的水煤气变换、甲醇合成、甲醇脱水三步合并在一个反应器中进行,取消了两步法的一些中间生产环节,简化了生产过程,有利于降低投资,具有良好的发展前景,目前合成气一步法生产二甲醚是国内外的研究热点,而其关键是选择合适的催化剂<sup>[15]</sup>,应用离子液体为催化剂载体的一步法液态燃料合成技术也将成为研究生产二甲醚的热点。

## 2.2 联合发电技术

整体煤气化联合循环(IGCC)发电技术是指将煤炭等原料气化后生产合成气,进入联合循环设施发电、产汽的系统<sup>[16]</sup>。整个系统采用了高效的燃气轮机联产技术,燃气轮机燃烧合成气发电,来自燃气轮机的废热发生蒸汽,再送到汽轮机发电。这种将气化与发电相结合的IGCC系统可使能量转换效率超过40%,与燃煤发电装置采用汽轮机发电相比,能量转换率提高约5个百分点。另外,采用IGCC系统与直接燃煤发电相比,可使CO<sub>2</sub>排放减少40%,SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>、CO和颗粒物的排放量减少80%,具有明显的环保优势。鉴于IGCC技术在实现煤的高效、清洁利用方面的优越性,选择IGCC技术用于新建发电项目或现有电站的更新改造,对于改善目前我国燃煤发电效率低、污染重的现状具有重要的意义。

## 3 结语

合成气的研究开发将以继续推进实用化技术和

开创性探索为目标,可供选择的合成气的利用工艺多种多样,由于单一行业、单一产品很难实现物料、能量的充分利用,目前合成气的利用方案更倾向于多行业、多种工艺的集成,根据实际需要进行多种工艺的系统组合,构成兼顾效率、环保、效益的多联产系统。

天然气-煤共气化是一种适于中国资源特点的合成气制备工艺,可克服煤气化污染重、流程长、投资大的缺点,同时可以解决天然气制合成气原料成本高的问题;发展天然气-煤共气化工艺过程将有助于缓解国内天然气价格偏高的制约,从而推动我国天然气工业的起步和发展,并实现煤的清洁利用。另外,可根据下游合成产品对合成气成分的要求进行煤气成分调控。因此,天然气-煤共气化工艺技术是一项值得开发的合成气制备技术。

## 参考文献

- [1] Wender Irving. [J]. Fuel Processing Technology, 1996, 48(3): 189 - 297.
- [2] Rostrup-Nielsen Jens R. [J]. Catalysis Today, 2002, 71(3 - 4): 243 - 247.
- [3] Froment G F. [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, 163(1 - 2): 147 - 156.
- [4] Fleish T H, Sills R A, Birscoe M D. [J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2002, 11(1 - 2): 1 - 14.
- [5] Slapak M J P, van Kasteren J M N, Drinkenburg A A H. [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2000, 30(2): 81 - 93.
- [6] Ptasiński K J, Hamelinck C, Kerckhof P J A M. [J]. Energy Conversion and Management, 2002, 43(9 - 12): 1445 - 1457.
- [7] Pian Carlson C P, Yoshikawa Kunio. [J]. Bioresource Technology, 2001, 79(3): 231 - 241.
- [8] 刘镜远, 车维新. 合成气工艺技术与设计手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [9] 黄戒介, 房倚天, 王洋. [J]. 燃料化学学报, 2002, 30(5): 385 - 391.
- [10] 许志宏, 温浩, 郭占成, 等. 21世纪绿色过程工程的发展[M]. 北京: 中国石化出版社, 2002.
- [11] 李俊岭. 天然气和煤联合气化工工艺及绿色过程的探索性研究[D]. 北京: 中国科学院过程工程研究所, 2002.
- [12] 李俊岭, 赵月红, 温浩, 等. [J]. 计算机与应用化学, 2002, 19(4): 381 - 384.
- [13] 中国科学院过程工程研究所. 以天然气和煤为原料的合成气制备方法及其制备炉[P]. CN 1418935A, 2003 - 05 - 21.
- [14] 张海涛, 房鼎业. [J]. 化工进展, 2002, 21(2): 97 - 102.
- [15] 李锦春. [J]. 天然气化工, 2000, 25(2): 47 - 51.
- [16] 李现勇, 肖云汉, 蔡睿贤. [J]. 热能动力工程, 2001, 16(6): 575 - 579. ■