

焦炉煤气制天然气技术进展及经济性分析

任晓晶（贵州盘江电投天能焦化有限公司，贵州 盘州 553531）

摘要：作为炼焦的一种副产品，焦炉煤气的成分主要是甲烷和氢气，这是比较优良的一种高热值燃料与化工原料，然而，其内含各种形态的HCN、硫、氨、焦油等杂质种类非常繁多，而且成分复杂。就经济性视角分析，焦炉煤气制天然气投资成本低，可对企业闲置资源进行有效利用，提升企业的盈利与抗风险能力，为精细化和煤焦化产业的发展提供了产业发展道路。利用企业闲置设备生产天然气，盈利能力与区位优势都非常显著，对环境保护极为有利，而且对周边企业发展也有较多益处。当前我国天然气不足，市场价格稳定，天然气和原油价格表现为正相关性，造成近些年全国各地先后大范围创建焦炉煤气制天然气工程，导致过热、无序现象的出现，为实现焦炉煤气制天然气的可持续发展，需要深入探讨该技术的进展与经济性。

关键词：焦炉煤气；天然气；技术；经济性

1 焦炉煤气与天然气的性质特点

1.1 焦炉煤气的性质特点

焦炉煤气主要含有H₂ 56%、CH₄ 26%、CO 5%、CO₂ 2%、烃类化合物 1.8%、N₂ 3%，此外，还有少量焦油、硫化物、苯、萘以及氧气化合物等，焦炉煤气的热值在18MJ/m³左右，表1为典型的焦炉煤气成分表。

表1 焦炉煤气成分

成分	CH ₄	H ₂	CO ₂	CO	C ₂ H ₂	N ₂	O ₂
体积分数 (%)	26	56	2.0	5.0	1.8	3.0	0.8
杂质	NH ₃	HCN	有机硫	萘	粗苯	H ₂ S	焦油
质量浓度 (mg/m ³)	100	100	200	400	4g	50	50

1.2 天然气的性质特点

作为一种清洁燃料与化工原料，天然气有着非常大的市场需求，全国煤改气以后，尤其是民用市场发展速度越来越快，现如今国家为整顿天然气市场先后制定了有关天然气技术的特性标准，并将天然气划分为三类，即：液化天然气、天然气以及车用压缩天然气，以上三类天然气基本要求在于：①天然气。硫化氢含量在6-460mg/m³以下，CO₂在3%以下，高位发热量在31.4MJ/m³以上，总硫在100-460mg/m³以下；②液化天然气。因为气源有所差异，所以并未对液化天然气做出严格限定，通常要求N₂含量需在5%以下，甲烷含量需在75%以上；③压缩车用天然气。硫化氢含量在15mg/m³以下，CO₂在3%以下，O₂在0.5%以下，高位发热量在31.4MJ/m³以上，总硫在200mg/m³以下。

焦炉煤气热值只有天然气的50%，其成分主要为二氧化碳、氢以及甲烷等，如果将焦炉煤气转化为天然气，必须经过除氢、脱杂以及脱硫等一系列处理，方可匹配天然气指标。

2 焦炉煤气制天然气发展现状

目前我国已经调整了焦化行业结构，由此即可将大量焦炉煤气置换出来，并增加可用煤气资源。相对焦炉煤气来说，其成分主要为甲烷，所以关键在于甲烷的分离提取或者甲烷化。西南化工设计院通过变压吸附法为甲烷提浓，并且开发了高效、多功能催化剂。就现阶段情况看，很多企业开展焦炉煤气制天然气工程项目的效果比较可观，山西省某煤气化公司，每年可以处理大量焦炉煤气，并生产出对应的天然气，该企业所用分离、焦炉煤气净化以及甲烷化等技术领先于国内水平，由此可见，当前我国焦炉煤气制天然气发展势头依旧非常强劲。

3 焦炉煤气制天然气的技术进展

作为炼焦的一种副产品，焦炉煤气的成分主要是甲烷和氢气，这是比较优良的一种高热值燃料与化工原料，然而，其内含各种形态的HCN、硫、氨、焦油等杂质种类非常繁多，而且成分复杂。通常原料气会先通过吸附法将焦油、苯以及萘等杂质脱除掉，经过加压预热脱氯，再通过两段加氢转化，把有机硫转化成无机硫，再与脱硫剂反应进行脱除，脱硫净化工作完成后，开始甲烷化工序。在催化剂的作用下，经甲烷化反应将二氧化碳、一氧化碳、烃类化合物等与氢气反应生成甲烷，甲烷化属于强放热反应，采用副产中压蒸汽法移出反应热。甲烷化出来的工艺气进行干燥脱汞后进入液化工序，因焦炉煤气内含有一定的氢含量，甲烷化反应后，还存在大量剩余氢气，液化工序能够分离出当作副产品销售。

3.1 焦炉煤气净化处理

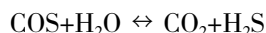
预净化（PTSA）：来压缩机压缩后的焦炉煤气首

先进入原料气气液分离器,分离出可能带有的粉尘、液滴,再进入装有专用吸附剂、氧化铁脱硫剂的粗脱硫塔,将焦炉煤气中的 H_2S 脱除至 $20\text{mg}/\text{Nm}^3$ 以下。粗脱硫塔出来的焦炉煤气从吸附塔的下部进入,在多种吸附剂的选择性吸附下,焦炉煤气中的焦油、萘、苯、 NH_3 、 HCN 等杂质被吸附剂吸附,净化气从吸附塔顶部经过滤器除掉粉尘后进入离心机。

精脱硫:来自 PTSA 预处理单元的焦炉煤气含有约 $20\text{mg}/\text{Nm}^3$ 的 H_2S 及 $200\text{mg}/\text{Nm}^3$ 的有机硫,经离心机增压后首先经过预处理塔预处理,经焦炉煤气预热换热器加热至 $200\sim 260^\circ\text{C}$ 后通过开工电加热器进入预加氢反应器、一级加氢反应器,出一级加氢反应器的焦炉煤气约 $360\sim 430^\circ\text{C}$,经低压蒸汽发生器换热降温至 300°C 左右进入中温脱硫塔脱除反应生成的 H_2S 。出中温脱硫塔的焦炉煤气经二级加氢反应器后约 $340\sim 380^\circ\text{C}$ 进入精脱硫塔脱除反应生成的 H_2S 、剩余的微量有机硫以及氯离子。脱硫后焦炉煤气经低压蒸汽发生器换热后,再经过预热换热器换热冷却到 135°C 左右后送入甲烷化。

3.2 甲烷化

作为焦炉煤气制天然气的关键部分,来精脱硫的焦炉煤气中含有硫化氢、有机硫等杂质,为避免杂质导致甲烷化反应催化剂失活,焦炉煤气首先进入脱硫反应器进行脱硫。焦炉煤气中含有不同种类的硫,脱硫反应器中装填了专用催化剂,其包含 Cu 和 ZnO 。脱硫反应器兼有转化有机硫和吸附无机硫的功能,同时可以转化原料气中的部分不饱和烃类和氧气。为了优化脱硫反应器的脱硫能力,其入口原料气管线上增设注汽管线,用于加入少量的蒸汽以促进 COS 水解,其反应式为:



H_2S 可被 ZnO 吸附脱除,因此将 COS 转化为 H_2S 可改善脱硫能力,及延长催化剂的使用寿命。脱硫反应器出口气体 ($2.25\sim 2.85\text{MPa}$, 160°C) 经原料预热器加热到 317°C 左右,之后与蒸汽喷射器中排出的气体混合,作为一级甲烷化反应器的进料气。

蒸汽喷射器以过热中压蒸汽作为动力气流,将一级甲烷化反应器出口经废热锅炉冷却后的焦炉煤气吸入,与原料预热器出口气体混合后,温度达到 330°C 左右,进入一级甲烷化反应器入口。保持气体循环,可将一级甲烷化反应器的出口温度维持在 $520\sim 560^\circ\text{C}$,防止积碳。

在一级甲烷化反应器中,一氧化碳和二氧化碳转变为甲烷,由于甲烷化反应为放热反应,从一级甲烷化反应器出口气体温度高达 $520\sim 560^\circ\text{C}$,其热量被下游废热锅炉和蒸汽过热器移走,在工艺气冷却的同时,利用该部分余热副产中压过热蒸汽。冷却后 320°C 左右的工艺气进入二级甲烷化反应器, CO 和 CO_2 进一步转化生成甲烷。二级甲烷化反应器出口气体 ($2.2\sim 2.65\text{MPa}$, 430°C) 依次通过锅炉给水预热器、透平凝液预热器和工艺气冷却器进行冷却,二级甲烷化气体被冷却至 70°C 左右。为确保产品甲烷气中 CO_2 的指标,在二级甲烷后再设置三级甲烷化。

3.3 干燥脱汞

来自甲烷化的净化焦炉煤气首先进入聚结器,分离出可能带有的粉尘、液滴,从干燥塔的下部进入,在多种吸附剂的选择性吸附下,净化焦炉煤气中的水份、氨及 CO_2 等杂质被吸附剂吸附,脱除水份、氨及 CO_2 后的净化焦炉煤气从塔顶进入脱汞塔,脱除焦炉煤气中的汞,净化气经粉尘过滤器后去深冷液化。

3.4 液化单元

LNG 制冷分为串联制冷、混合制冷和膨胀制冷三种,本文对混合制冷流程进行了详细的阐述。不同沸点的混合冷剂经过压缩、部分冷凝、冷却、节流膨胀,再由天然气进行加热,将冷量供给到天然气中,实现液化。

3.5 液化流程

进装置的原料气经过主换热器冷却、冷凝后,进入低温分离器分离大量的氢气,在进入精馏塔精馏出氮气和一氧化碳,塔底的液相出精馏塔返回主换热器过冷后出冷箱节流降压去 LNG 储罐。经精馏在塔顶得到富氮尾气节流复热后出冷箱与低温分离器出来的富氢尾气合并后送出。

4 工艺技术的选择和评价

通过分析焦炉煤气制天然气技术发现,不同的工艺在天然生产中各有特点,其中合成工艺最具发展前景,是未来的必然发展方向,但不管是选择哪种技术工艺,都必须基于市场需求与经济性对比后才能确定。如果焦炉煤气的气源主要供于城市,因为该类焦炉煤气所制天然气生产规模非常大,应选择补加碳源技术,有助于缩减 H_2 排放量,无需分离毒性较高的一氧化碳,可对焦炉烟道气气源进行大量应用,具有良好的技术经济性。当 H_2 在其他工业生产中得到充分应用,仅选择最简单的工艺技术对利用焦炉煤气更为有利,

缩减生产工序。如果焦炉煤气制天然气用于车辆生产,则应该采用合成工艺,如果生产工艺的目的是进行液化天然气的生产,在大规模生产时,需要综合对比当前的技术条件,从科学能源角度出发,首选合成工艺技术,再深冷液化,在小规模生产时,则应对深冷分离工艺加以优先考虑。

总之,焦炉煤气大规模制成天然气主选合成工艺,技术要求比较简单,对天然气质量要求也较低,而车用压缩天然气则需要较高气体净化程度,而生产液化天然气则需要将 C_3 、 CO_2 以及 C_2 等液化点较低的组分完全脱除掉。

5 焦炉煤气制天然气的经济性分析

以深圳三维集团项目为例,该项目借助焦化厂富余的焦炉煤气发展天然气项目,一方面对企业节能减排极为有利,合理控制天然气生产的污染排放,另一方面对企业健康发展也极为有利,对焦化企业合理化利用焦炉煤气极具示范作用。

近年来,由于三维集团企业转型与发展,很多公用工程未获得合理应用,因此处在半负荷状态,对三维集团盈利能力的提升产生严重影响。本文借助该企业的现有设施,焦炉生产富余产能可满足天然气生产需求,三维集团生产装置投资数据如表 2 所示,从表 2 可以看出,仅固定资产投资就能节约资金 3000 余万元。

表 2 生产装置投资数据 (万元)

序号	名称	本项目投资	同类项目投资
1	PSA 提氧	利旧	无本项
2	压缩和预净化装置	利旧	2000
3	甲烷化	4000	4200
4	深度净化	3400	3600
5	深冷液化和储运	6900	7300
6	气柜	1100	1200
7	脱碳脱水	3000	3200
8	公共工程和辅助设施	6200	6300
	总计	24600	27700

该项目计划年产天然气 9130 万 m^3 , 氢气 9600 万 m^3 , 以上两大项目的年收入能够达到 3.8 亿元, 对比同类企业产品如表 3 所示。

该项目在确保企业生产中氢气需求基础上, 通过甲烷化生产剩余气体, 无需考虑焦炉煤气制天然气项目中的氢气销售问题, 且销售收入依旧比补碳项目高, 优势显著。

该项目根据闲置设备合理利用的实际, 与生产消

耗的蒸汽 100 元/t、电 0.65 元/度以及焦炉煤气 0.44 元/ m^3 价格相结合, 根据投资金额 3.7 亿、天然气市场价格 3.0 元/ m^3 计算, 现阶段, 天然气年利润能够达到 4500 万元, 其中不包含副产蒸汽、氢气所得收入。综合分析, 项目建设和工艺选择、厂址选择和设施配套等关系密切。

表 3 该项目和同类企业产品比较 (m^3/a , 万元)

名称	年产天然气	年耗焦炉气	氢气	销售收入
本项目	28000	9120	9600	37000
同类企业	28000	11600	-	35000

6 总结

焦炉煤气是焦化企业最重要的一种副产品, 通过焦炉煤气制取天然气, 既可使市场需求得到满足, 又能充分利用工业废气, 是双赢的好项目, 一方面能够降低环境污染, 另一方面也有助于增加企业经济效益。利用焦炉煤气制天然气能够实现焦炉气资源的高效、充分利用, 与国家相关政策相符合, 同时也与企业资源循环利用的发展战略相符合, 有助于焦化企业产业链的进一步延伸, 加速企业的优化转型, 是一种新经济增长点。就经济性视角分析, 焦炉煤气制天然气投资成本低, 可对企业闲置资源进行有效利用, 提升了企业的盈利与抗风险能力, 为精细化和煤焦化产业的发展提供了产业发展道路。利用企业闲置设备生产天然气, 盈利能力与区位优势都非常显著, 既对环境保护极为有利, 而且对周边企业发展也有较多益处。此外, 尽管焦炉煤气制天然气属于朝阳产业, 备受国家重视, 然而, 工艺路线选择、设施设备以及厂址选择等都对企业盈利能力具有决定性作用, 所以, 应根据实际情况合理利用焦炉煤气, 充分利用企业富余资源, 推动企业的可持续发展。

参考文献:

- [1] 李海洋. 焦炉煤气制氢气和天然气工艺及成本效益研究 [J]. 化学工程, 2021, 49(11): 73-78.
- [2] 原一丁. 2.7 亿 Nm^3/a 焦炉煤气制天然气项目方案论证 [D]. 太原: 中北大学, 2021.
- [3] 杜雄伟. 焦炉煤气补 CO_2 制备合成天然气技术的工业化运行 [J]. 天然气工业, 2020, 40(04): 112-117.
- [4] 张旭. 基于 (火用) 分析的焦炉煤气甲烷化工艺优化 [D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2019.
- [5] 戴果. 焦炉煤气制液化天然气 (LNG) 装置技术过程研究 [J]. 化工管理, 2019(01): 170-171.