



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102911756 B

(45) 授权公告日 2013. 09. 18

(21) 申请号 201210413940. 4

CN 102676251 A, 2012. 09. 19, 全文.

(22) 申请日 2012. 10. 26

李玉结等. 半焦对富含甲烷气体转化制备合成气的作用\*(II)改性半焦对CO和H<sub>2</sub>反应生成CH<sub>4</sub>的作用.《煤炭转化》.2007,第30卷(第1期),第34-38页.

(73) 专利权人 太原理工大学

地址 030024 山西省太原市迎泽西大街79号

王莉萍等. 煤制甲烷基础研究和工艺开发进展.《山西能源与节能》.2009,(第1期),第51-55页.

(72) 发明人 张永发 张天开 丁晓阔 徐英  
陈磊 李香兰

审查员 潘超

(74) 专利代理机构 太原科卫专利事务所(普通合伙) 14100

代理人 戎文华

(51) Int. Cl.

C10L 3/08(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101768488 A, 2010. 07. 07, 全文.

US 2010/0287836 A1, 2010. 11. 18, 全文.

CN 102061182 A, 2011. 05. 18, 全文.

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种低阶煤制甲烷工艺

(57) 摘要

一种低阶煤制甲烷工艺是将低阶煤进行热解,获得热解半焦和含焦油的热解生成气。含有焦油的热解生成气经冷却、分离,得到焦油、水和热解生成气;热解半焦送入甲烷化反应器,易反应的热解半焦与循环氢气在高温高压条件下进行反应获得甲烷化生成气,难反应的热解半焦送气化反应器,与水蒸气、氧气反应,获得气化生成气。甲烷化生成气和气化生成气作为热源为热解反应器中原料煤的热解反应间接供热。热解生成气和气化生成气单独或混合后经变换、脱碳、分离,得到富氢气体,与甲烷化生成气经换热、净化、分离得到富氢气体一并为甲烷化单元提供氢源。采用本工艺制取代用天然气具有热效率高、氢耗低、甲烷化反应速率快等优点。

1. 一种低阶煤制甲烷工艺, 其所述工艺是按下列步骤进行的:

(1) 将 3 ~ 10mm 低阶煤在 110 ~ 200℃ 下进行干燥, 使其水分含量降至 5 ~ 8% (wt%), 后送入热解反应器, 在 300 ~ 700℃ 和常压条件下进行热解, 得到热解半焦和含焦油的热解生成气;

再将热解半焦送入甲烷化反应器中, 在温度为 750 ~ 930℃, 压力为 3-5Mpa 下进行反应, 热解半焦中易反应的部分与气化剂  $H_2$  发生  $C+2H_2 \rightarrow CH_4$  反应, 生成富含  $CH_4$  的反应生成气, 反应剩余的甲烷化残渣送入气化反应器进行加压气化;

(2) 含焦油的热解生成气由热解反应器输出, 经冷却、分离、净化, 得到焦油和热解生成气, 再对热解生成气进行 CO 变换及气体分离, 得到甲烷、二氧化碳和富氢气体, 其中甲烷作为产品输出, 富氢气体作为循环气 I;

(3) 甲烷化反应器输出的 500~800℃ 的甲烷化生成气, 送入热解反应器与原料煤进行间接换热, 对原料煤进行热解; 由热解反应器输出的甲烷化生成气再分别与循环氢气和冷水换热得到 30 ~ 150℃ 的冷甲烷化生成气, 后经净化、分离, 获得合成天然气和循环气 II;

(4) 气化反应器输出的 500 ~ 700℃ 的气化生成气, 送入热解反应器中, 与原料煤进行间接换热, 后经净化、变换、脱碳, 获得循环气 III;

(5) 将上述步骤获得的循环气 I、循环气 II 和循环气 III 混合后, 得到循环氢气, 循环氢气经预热后作为气化剂送入甲烷化反应器。

2. 如权利要求 1 所述的低阶煤制甲烷工艺, 其所述低阶煤是褐煤、长焰煤或不粘煤。

3. 如权利要求 1 所述的低阶煤制甲烷工艺, 其所述步骤(2) 的热解生成气和步骤(4) 的气化生成气是先混合后, 再进行净化、变换、分离。

4. 如权利要求 1 所述的低阶煤制甲烷工艺, 其所述焦油的产量为送入热解反应器低阶煤的 5 ~ 12% (wt%)。

5. 如权利要求 1 所述的低阶煤制甲烷工艺, 其所述热解半焦在甲烷化反应器中进行反应后, 热解半焦中碳的转率为 35 ~ 60%。

## 一种低阶煤制甲烷工艺

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种低阶煤制甲烷的工艺,特别是一种利用低阶煤分别经过干燥、热解、热解半焦甲烷化、甲烷化残渣气化的低阶煤制甲烷的工艺。

### 技术背景

[0002] 我国的天然气需求呈迅速上涨趋势,供应缺口日益加大。预计 2030 年前我国天然气需求年均增长率将达到 15%,届时我国天然气需求量将达到 4000-5000 亿  $m^3$ ,其中约 50% 要依赖进口。天然气供应不足将直接影响我国经济建设和社会发展。我国低阶煤资源相对丰富,煤制天然气是煤炭资源转化的重要途径,也是实现天然气补充的有力手段。

[0003] 现有文献 CN102344841A 公开了一种“一种利用煤基合成气制备代用天然气的方法”,该方法现将煤基合成气通过脱硫、变换后,进行两级甲烷化反应,煤基合成气中的氢气与一氧化碳、二氧化碳反应生成甲烷,后经冷凝分离得到甲烷体积百分数 94% 以上的天然气。其中第一级甲烷化反应器气体入口温度为 200-350 $^{\circ}C$ ,反应器内压力为 2-5MPa,第二级甲烷化反应器气体入口温度为 300-360 $^{\circ}C$ ,反应器内压力比第一级甲烷化反应器内压力低 0.08-0.18MPa,催化剂选用镍系催化剂。该方法为间接甲烷化工艺,并且需要进行两级甲烷化反应,工艺流程长;该工艺的原理是:



[0005] 由(I)可以看出:生成一分子的甲烷,有一分子的氢气因为生成水而被浪费,由(II)可以看出生成一分子的甲烷,有两分子的氢气因为生成水而被浪费,造成系统氢耗高;另外此工艺热量不耦合,造成能源浪费。

[0006] 现有文献 CN102061182A 公开了一种“煤加氢热解与气化耦合的方法”,该方法的工艺流程为:先将粒度 $\leq 2mm$ 的原料煤进行干燥和预热,干燥后全水分 $\leq 8\%$ ;预热温度为 250-350 $^{\circ}C$ ,其中 60-80% 的原料煤进入煤加氢热解炉进行加氢热解,热解压力为 1.0-3.0MPa,温度为 550-680 $^{\circ}C$ ;热解气相产物进入净化分离系统;煤加氢热解炉产生的全部半焦送入焦加氢气化炉进行加氢气化,气化压力为 1.0-3.0MPa,温度为 327-427 $^{\circ}C$ ,气化气相产物进入分离系统净化分离;干燥和预热后的 20-40% 的原料煤与来自加氢气化炉的焦粒与氧气和水蒸气在富氢发生器里进行气化反应,反应压力为 1.0-3.0MPa,温度为 900-1500 $^{\circ}C$ 。该方法需将干燥和预热后的原料煤按不同使用量分开,操作繁琐;没有实现热量的耦合,能量损失大;焦加氢气化炉内半焦的转化率 $\geq 70\%$ 时,半焦加氢甲烷化速率很低,造成整体甲烷化反应速率不高。

### 发明内容

[0007] 本发明要解决的技术问题是加氢制甲烷工艺中氢气消耗量较大、热能利用率较低的问题,并提供一种低阶煤制甲烷工艺。

[0008] 本发明解决上述问题所采取的措施是一种低阶煤制甲烷的工艺,其所述工艺是按下列步骤进行的:

[0009] (1) 将 3 ~ 10mm 低阶煤在 110 ~ 200℃ 下进行干燥,使其水分含量降至 5 ~ 8% (wt%),后送入热解反应器,在 300 ~ 700℃ 和常压条件下进行热解,得到热解半焦和含焦油的热解生成气;

[0010] 再将热解半焦送入甲烷化反应器中,在温度为 750 ~ 930℃,压力为 3-5Mpa 下进行反应,热解半焦中易反应的部分与气化剂  $H_2$  发生  $C+2H_2 \rightarrow CH_4$  反应,生成富含  $CH_4$  的反应生成气,反应剩余的甲烷化残渣送入气化反应器进行加压气化;

[0011] (2) 含焦油的热解生成气输出,经冷却、分离、净化,得到焦油和热解生成气,再对热解生成气进行 CO 变换及气体分离,得到甲烷、二氧化碳和富氢气体,其中甲烷作为产品输出,富氢气体作为循环气 I;

[0012] (3) 甲烷化反应器输出的 500~800℃ 的甲烷化生成气,送入热解反应器与煤料进行间接换热,对原煤进行热解;由热解反应器输出的甲烷化生成气再分别与循环氢气和冷水换热得到 30 ~ 150℃ 的冷甲烷化生成气,后经净化、分离,获得合成天然气和循环气 II;

[0013] (4) 热解反应器中的 500 ~ 700℃ 气化生成气与煤料进行间接换热,后经净化、变换、脱碳,获得循环气 III;

[0014] (5) 将上述步骤获得的循环气 I、循环气 II 和循环气 III 混合后,得到循环氢气,循环氢气经预热后作为气化剂送入甲烷化反应器。

[0015] 基于上述一种低阶煤制甲烷的工艺,进一步地,

[0016] 所述低阶煤是褐煤、长焰煤或不粘煤。

[0017] 所述步骤(2)的热解生成气和步骤(4)的气化生成气可以是先混合后,再进行净化、变换。

[0018] 所述含焦油的热解生成气中的焦油产量为送入热解反应器原料煤的 5 ~ 12% (wt%)。

[0019] 所述热解半焦送入甲烷化反应器中进行反应后,热解半焦中碳的转率为 35 ~ 60%。

[0020] 实现本发明所提供的一种低阶煤制甲烷工艺,与现有技术相比,其优点与积极效果在于:

[0021] 一是本工艺制甲烷的主反应为  $C+2H_2 \rightarrow CH_4$ ,系统氢耗低。

[0022] 二是本工艺过程吸、放热反应相耦合,系统热效率更高。

[0023] 三是不同单元的产品气性质相差很大,本工艺中不同单元产品气互不混合,气体处理针对性强、处理负荷小、效率高。

[0024] 四是本工艺可以实现氢气自给。

#### 附图说明

[0025] 图 1 是本发明一种低阶煤制甲烷的工艺流程图。

#### 具体实施方式

[0026] 通过附图说明和具体实施例能够对本发明所提供的一种低阶煤制甲烷的工艺作出更进一步的说明,而非对本发明工艺作出限定。

[0027] 实施例 1

[0028] 实施本发明所提供的一种低阶煤制甲烷的工艺,以年产 11 亿立方米甲烷的工艺流程为例,其所述具体工艺是按下列步骤进行的:

[0029] 本实施例以褐煤为原料,所用褐煤的基本煤质分析见表一。将 1.78 万吨/天褐煤原煤破碎、筛分至 3-6mm,并在 150℃下进行干燥脱水,并得到干燥褐煤,其水分含量是 8% (wt%)。热解反应器中干燥褐煤投料量为 1.6 万吨/天。干燥褐煤在热解反应器中及 600℃的热解温度下停留 1.5 小时,得到的产物为热解半焦和含焦油的热解生成气,其中 600℃热解半焦的产量为 1 万吨/天,热解生成气经冷却、分离可得到低温燃料型焦油约 1900 吨/天,经净化的热解生成气的量为热解生成气 240 万 Nm<sup>3</sup>,其组成及体积含量见表二。

[0030] 600℃热解半焦由甲烷化反应器顶部间歇加入,循环氢气由甲烷化反应器底部连续通入,甲烷化反应器内的反应温度为 800-830℃,反应压力为 5MPa,在此条件下,热解半焦中的碳与氢气发生反应生成甲烷,由于热解半焦中还有少量氧元素,因此会有少量 CO、CO<sub>2</sub> 及 H<sub>2</sub>O 生成,由于热解半焦中侧链基团、芳环结构及芳香层片结构等不同含碳结构存在,因此热解半焦中存在易加氢不分和难加氢部分,其中难加氢部分反应性差,反应速率慢,因此在甲烷化反应器仅将易加氢不分碳结构进行转化,在本实施例中控制热解半焦在甲烷化反应器中的碳转化率为 41.64%,剩余未反应部分作为甲烷化残渣送气化反应器。甲烷化生成气的产量为 1112 万 Nm<sup>3</sup>/天,其组成及体积含量见表三。

[0031] 高温甲烷化残渣被间歇的送入气化反应器中,在 1000-1200℃和 3MPa 压力下与水蒸气和氧气进行气化反应,使甲烷化残渣中的碳几乎被完全利用,气化生成气的产量为 946 万 Nm<sup>3</sup>,其组成和体积含量见表四。

[0032] 甲烷化生成气和气化生成气均为高温高压气体,将这两种气体分别送入热解反应器中不同加热管内,使高温气体作为热源与煤料间接换热,出热解反应器的气体一共三路,分别为热解生成气、甲烷化生成气和气化生成气,这三路气体分别处于不同的管路,因此可实现单独处理。出热解反应器的热解生成气先进行冷却、分离除去其中的粉尘、焦油和水,再进行净化、变换,最后进行气体分离,得到富甲烷气 I、二氧化碳及剩余的富氢气体,富氢气体作为循环气。

[0033] 出热解反应器的甲烷化生成气先分别与循环氢气和冷水换热,经净化后进行气体膜分离,得到富甲烷气 2 和富氢气体 2,富氢气体 2 作为循环气 II。

[0034] 出热解反应器的气化生成气先经换热、净化、变换,然后进行脱碳使 CO<sub>2</sub> 浓度降低至 0.3% 以下,得到循环气 III。

[0035] 循环气 I、循环气 II 和循环气 III 混合得到混合循环氢气,再与甲烷化生成气换热后作为气化剂送入甲烷化反应器。

[0036] 上述过程共产生 CH<sub>4</sub> 379.74 万 Nm<sup>3</sup>/天,合 11.39 亿 Nm<sup>3</sup>/年,系统在整个过程中共产生 H<sub>2</sub> 730.13 万 Nm<sup>3</sup>/天(其中热解反应中生成 48.84 万 Nm<sup>3</sup>,气化反应生成 418.98 万 Nm<sup>3</sup>,CO 变换生成 262.32 万 Nm<sup>3</sup>),大于系统消耗 H<sub>2</sub> 682 万 Nm<sup>3</sup>/天(甲烷化反应器中消耗),系统可以实现氢气自给。

[0037] 表一 褐煤煤质分析(收到基 %)

[0038]

水分	灰分	C	H	O	N	S
17	19.49	40.03	2.84	19.53	0.79	0.32

[0039] 表二 热解生成气组成及其含量

[0040]

组分	CH <sub>4</sub>	CO	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	N <sub>2</sub>
含量(v%)	24.52	10.52	20.35	0.43	40.15	1.02	2.48	0.53

[0041] 表三 甲烷生成气组成及其含量

[0042]

组分	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>m</sub> H <sub>n</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	NH <sub>3</sub>
含量(v%)	27.64	2.01	1.26	1.35	66.37	0.18	1.19

[0043] 表四 气化气组成及其含量

[0044]

组分	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S
含量(v%)	44.29	25.06	1.43	28.89	0.13	0.05	0.15

[0045] 实施例 2

[0046] 实施本发明所提供的一种低阶煤制甲烷的工艺,年产 6 亿立方米甲烷的工艺流程。其所述具体工艺是按下列步骤进行的:

[0047] 本实施例以长焰煤为原料,其具体分析见表五。将粒度为 5-10mm 的长焰煤送入热解反应器,其投料量为 5000 吨/天。长焰煤在热解反应器中的停留时间为 2.5 小时,经热解得到 650℃ 热解半焦和含有焦油的热解生成气,其中 650℃ 热解半焦的产量为 4028 吨/天,热解生成气经冷却、分离可得到低温燃料型焦油约 273 吨/天,经净化的热解生成气的量为热解生成气 50 万 Nm<sup>3</sup>,其组成及体积含量见表六。

[0048] 650℃ 热解半焦由甲烷化反应器顶部间歇加入,循环氢气由甲烷化反应器底部连续通入,甲烷化反应器内的反应温度为 760-800℃,反应压力为 4MPa,在此条件下,热解半焦中的碳与氢气发生反应生成甲烷,在本实施例中控制热解半焦在甲烷化反应器中的碳转化率为 38%,剩余未反应部分作为甲烷化残渣送气化反应器。甲烷化生成气的产量为 746 万 Nm<sup>3</sup>/天,其组成及体积含量见表七。

[0049] 高温甲烷化残渣被间歇的送入气化反应器中,在 1000-1200℃ 和 3MPa 压力下与水蒸气和氧气进行气化反应,使甲烷化残渣中的碳几乎被完全利用,气化生成气的产量为 761 万 Nm<sup>3</sup>,其组成和体积含量见表八。

[0050] 甲烷化生成气和气化生成气均为高温高压气体,将这两种气体分别送入热解反应器中不同加热管内,使高温气体作为热源与煤料间接换热,出热解反应器的气体一共三路,分别为热解生成气、甲烷化生成气和气化生成气,这三路气体分别处于不同的管路,因此可实现单独处理。出热解反应器的热解生成气先进行冷却、分离除去其中的粉尘、焦油和水,再进行净化、变换,最后进行气体分离,得到富甲烷气 1、二氧化碳及剩余的富氢气体,富氢气体作为循环气 I。

[0051] 出热解反应器的甲烷化生成气先分别与循环氢气和冷水换热,经净化后进行气体膜分离,得到富甲烷气 2 和富氢气体 2,富氢气体 2 作为循环气 II。

[0052] 出热解反应器的气化生成气先经换热、净化、变换,然后进行脱碳使 CO<sub>2</sub> 浓度降低至 0.3% 以下,得到循环气 III。

[0053] 循环气 I、循环气 II 和循环气 III 混合得到混合循环氢气,与甲烷化生成气换热后作为气化剂送入甲烷化反应器。

[0054] 上述过程共产生 CH<sub>4</sub> 208 万 Nm<sup>3</sup>/天,合 6.24 亿 Nm<sup>3</sup>/年(按 300 天记),系统在整个过程中共产生 H<sub>2</sub> 561 万 Nm<sup>3</sup>/天(其中热解反应中生成 13.38 万 Nm<sup>3</sup>,气化反应生成 368 万

Nm<sup>3</sup>, CO 变换生成 180 万 Nm<sup>3</sup>), 大于系统消耗 H<sub>2</sub> 430 万 Nm<sup>3</sup> / 天(甲烷化反应器中消耗), 系统可以实现氢气自给。

[0055] 表五 长焰煤分析表(收到基 %)

[0056]

水分	灰分	C	H	O	N	S
3.6	3.76	75.66	4.42	11.12	1.19	0.25

[0057] 表六 热解生成气组成及其含量

[0058]

组分	CH <sub>4</sub>	CO	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	N <sub>2</sub>
含量(v%)	22.72	17.03	26.77	0.21	30.63	0.87	1.43	0.34

[0059] 表七 甲烷生成气组成及其含量

[0060]

组分	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>m</sub> H <sub>n</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	NH <sub>3</sub>
含量(v%)	25.37	2.15	1.14	1.74	68.47	0.11	1.02

[0061] 表八 气化气组成及其含量

[0062]

组分	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S
含量(v%)	48.41	22.56	1.03	27.77	0.10	0.02	0.11

[0063] 本工艺热解反应器的特征是以高温高压甲烷化生成气和高温高压气化生成气通过间接方式与煤料进行热交换, 甲烷化生成气、气化生成气和热解生成气三者相互隔离, 这样使得在处理每一部分气体的时候更为容易, 负荷小, 效率高。并且上述三路气体从热解反应器出来后可以先与循环氢气换热, 提高了热量利用率, 减少能源浪费。本工艺煤利用率高, 原煤最终的 C 转化率在 95% 以上, 且系统可以实现氢气自给。另外, 可以根据市场需求调节焦油产率。

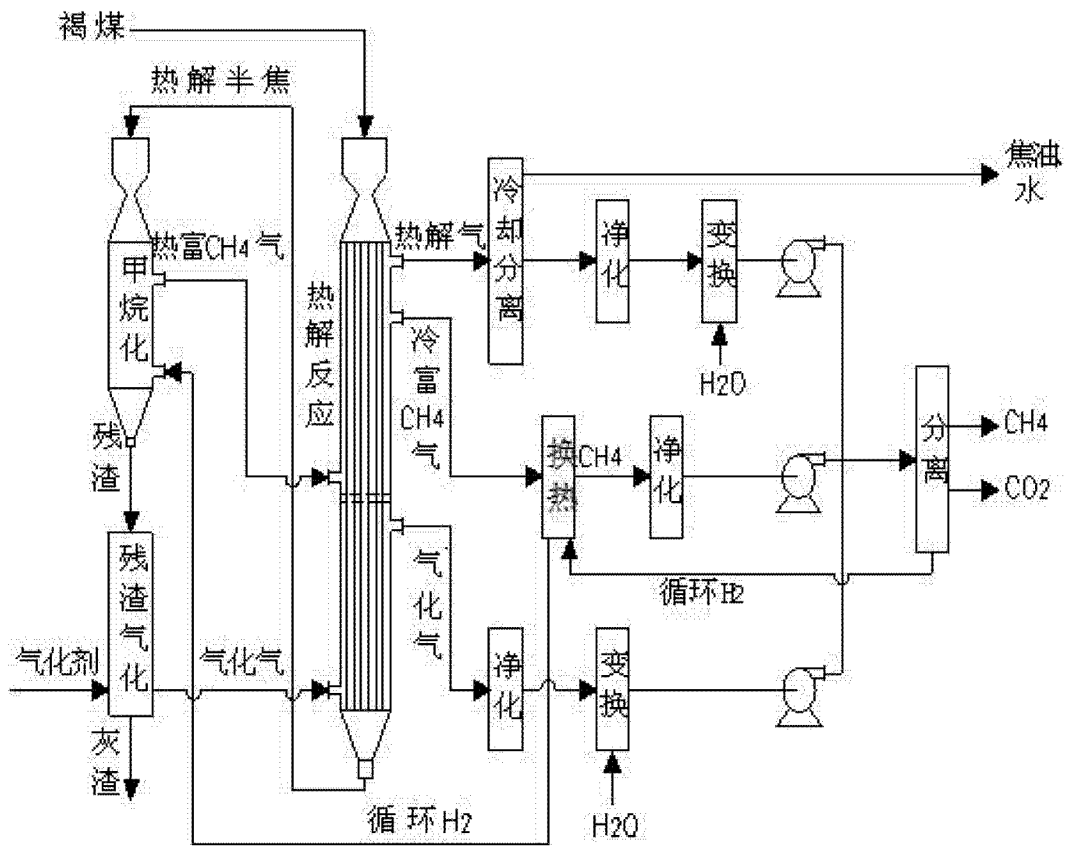


图 1