

煤与甲烷联合转化过程模拟与分析

李建伟*, 雷姣姣, 辛欣, 白峰

(西安科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710054)

摘要: 为了减少 CO₂ 排放, 优化化工过程, 节约资源, 提高煤种碳元素的利用率, 本文以 Aspen Plus 软件为平台, 对甲烷与煤联合转化过程进行了流程模拟与系统分析. 结果表明: 合成气中的 H₂/CO 由原来的 0.71 提高到 1.08, 碳元素的利用率由原来的 73% 提高到 87.2%; 变换单元的变换率由 64% 下降到 48%; 降低了变换单元的负荷; 生产每吨的甲醇, 这个新的联合转化过程比水煤浆气化制甲醇 CO₂ 排放量减少 68.3%.

关键词: 流程模拟; 合成气; H₂/CO; 联合转化; CO₂ 排放

中图分类号: TQ546 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-9102(2018)02-0084-05

Modeling, Simulation and Analysis for Coal Gasification Coupled with Methane

Li Jianwei, Lei Jiaojiao, Xin Xin, Bai Feng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: In order to reduce CO₂ emissions, optimize of chemical process, save resources, and improve the carbon utilization of coal, the Aspen Plus software was used as a platform for the coal gasification coupling with methane process simulation modeling and systems analysis. The results show that the ratio of H₂/CO in syngas from the 0.71 increase to 1.08, while at the same time, the utilization of carbon from the original 73% improve to 87.2%; conversion rate of the water gas shift unit from 64% decrease to 48%, and also reduce the energy. The analysis shows that when produced per tone of methanol, CO₂ emission is reduced by around 68.3 % in comparison to the coal water slurry gasification synthesis of methanol.

Keywords: flowsheet simulation; syngas; ratio of H₂/CO; coal gasification coupling with methane; carbon dioxide emission

我国是以煤为主要能源的国家, 发展洁净煤技术具有紧迫性和重要性. 煤气化技术是实现煤清洁利用最有效的途径之一, 其工艺是生产煤基化学品、煤基液体燃料、IGCC 联合循环发电等技术的龙头系统, 已成为煤炭高效、清洁、经济利用热点技术^[1-4].

以煤为原料制得合成气, 经合成气制甲醇是我国煤利用的主要技术. 由于甲醇合成所需要的氢碳比为 2.05~2.10, 而煤气化制得的合成气仅为 0.7 左右, 因此在进行甲醇合成时需要进行变换反应, 这样就造成了大量的 CO₂ 排放和碳元素的浪费, 转化过程同时消耗大量的能量^[5].

在煤化工过程中, 应用碳捕集及封存(CCS)技术可明显减排 CO₂^[6]. 但是, 应用 CCS 技术, 会降低过程能效, 例如, IGCC 发电过程增加 CCS 后, 能效降低了 10% 左右^[7]; 同时产品成本也相应增加, 例如, 煤气化过程增加 CCS 后, 产品成本增加了约 30%^[8].

收稿日期: 2015-04-12

基金项目: 国土资源部煤炭资源勘查与综合利用重点实验室科研课题资助项目(KF2013-1)

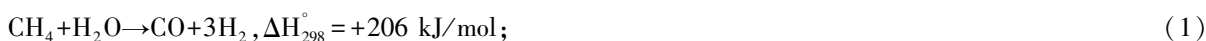
* 通信作者, E-mail: jansweili@xust.edu.cn

针对上述问题,有研究者提供了联供的思路.它综合利用煤炭与其他碳氢原料,通过原料和生产工艺的互补,制备具有合适碳氢比的合成气.煤和天然气联供的研究已有报道^[9-12].房倚天等提出流化床中煤与富甲烷气共转化制合成气的设想,即在 1 273 K 左右使甲烷与煤半焦、水蒸气、氧气、二氧化碳等气体反应达到合理的转化率.此工艺以煤半焦实现甲烷催化转化,以解决催化剂昂贵和失活问题.郭占成与吴晋沪对天然气和煤共气化的热力学进行了分析,计算分析了通过添加甲烷可以调节合成气中的氢碳比,而且郭占成也研究了天然气与煤共气化制备合成气的气化炉设备.

上述学者的研究基本都集中在热力学和气化炉的研究方面,本文将气化单元与煤气变换单元放在一块考虑,通过流程模拟与技术经济分析考察甲烷和煤联合转化在提高碳原子利用效率以及降低 CO₂ 排放方面的效果.

1 工艺过程分析

以甲烷为原料生产合成气,其核心是甲烷的转化反应.一般包括以下 3 个反应:



以上 3 个反应称为甲烷的蒸汽转化反应、二氧化碳转化反应、部分氧化反应.由反应式可知,CH₄-蒸汽转化和 CH₄-CO₂ 转化过程是吸热的,CH₄-O₂ 的部分氧化反应为放热反应.其中 CH₄ 的部分氧化过程就是 CH₄-蒸汽转化和 CH₄-CO₂ 等吸热过程与甲烷部分氧化过程的耦合.如果把参与部分氧化的甲烷用煤来替代,这就是煤与甲烷共气化过程.甲烷与煤耦合过程的如图 1 所示.天然气中的甲烷以 98% 计,煤以 C₁₀H₁₄ 计.

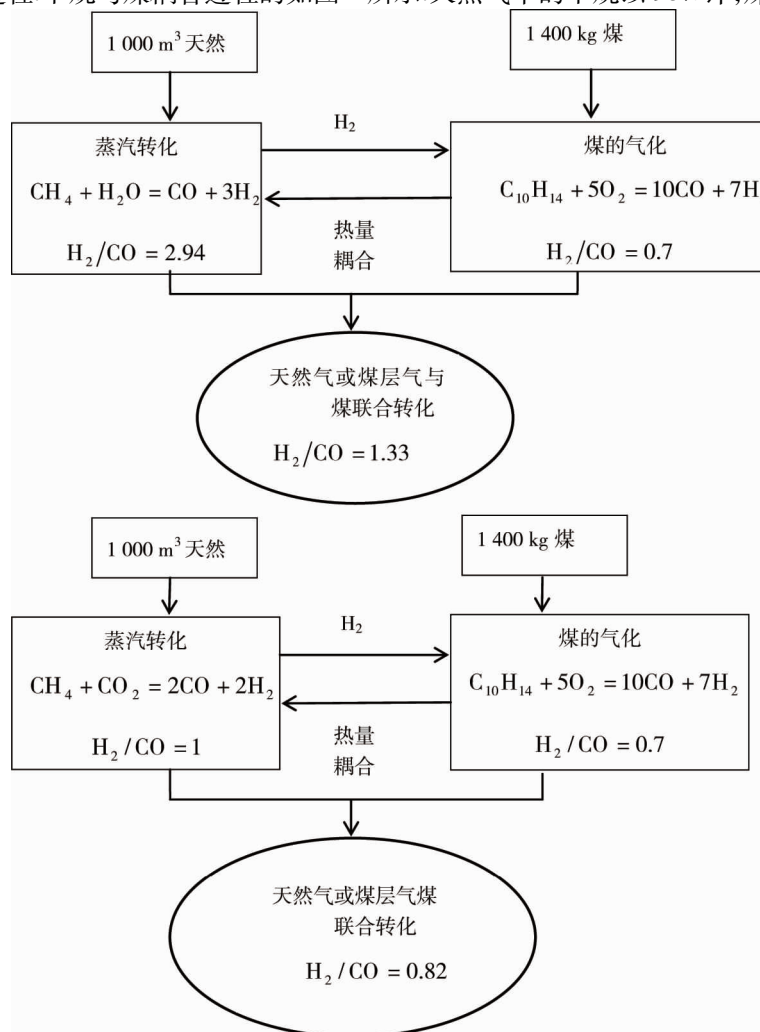


图 1 甲烷与煤联合转化

由图1可知:CH₄-蒸汽转化与煤气化联合转化过程中,联合转化后氢碳比为1.33,这与煤直接气化得到的氢碳比0.7相比有大幅度的提高.若以此种合成气制甲醇,那么后续的变换工段负荷会下降,而且,变换率也会下降,生产当量的甲醇,二氧化碳排放肯定会下降.CH₄-CO₂转化过程中,虽然氢碳比提高的幅度不是很高,但是此过程可以减排CO₂,每转化1 000 m³的天然气,可以减少CO₂980 m³.因此本文利用CH₄-蒸汽转化、CH₄-CO₂转化2个过程与煤气化进行联合.

2 煤与甲烷联合转化过程建模、模拟

利用 Aspen Plus 对煤与甲烷联合转化制得合格的甲醇合成气过程进行模拟.以便于后续系统的分析.煤与甲烷联合转化制合成气系统主要有煤气化单元、水煤气变换单元.

原煤经预处理后制备成水煤浆,与空分单元的氧气、甲烷一起进入气化炉,本文选取在中国工业化较广泛的德士古水煤浆煤气化工艺为模型进行计算.单独的水煤浆气化过程已有许多学者进行研究^[13-15],而且也运用化工流程模拟软件进行过模拟.本文参考他们的工作,在煤气化的过程中,选取 Peng-Robinson 物性方法和吉布斯自由能反应器作为气化炉模型,水洗塔单元的模型选择 RadFrac 严格精馏塔为模型,制得粗合成气.

对于水煤气变换反应,由于是放热反应,温度升高,不利于产物的生成,因此工业上通过多段反应器来解决^[16-18].由煤气化单元来的粗合成气,在经煤气水分离器分离出微小颗粒粉尘及少量冷凝液后,进入水煤气废热锅炉温度降至200℃,降温后的水煤气经第1水分离器分离冷凝液后,分成3股;一股作为配气不经过变换炉;另一股作为调节变换炉热点温度的配气不经过中温换热器直接进入变换炉中部,第三股进入中温换热器预热至240~260℃,进入变换炉,炉内装有一段耐硫催化剂,气体在变换炉中发生变换反应,出变换炉的变换气CO含量约为10%(干基),温度约为424~445℃.出变换炉的变换气经中温换热器换热降温,然后进入变换废热锅炉降温至200℃,温度降至200℃的变换气与作为配气的另一股水煤气混合为CO含量约19%(干基)、温度为200℃的变换气,然后进入低压废热锅炉温度降至173℃进入第2水分离器.经第2水分离器分离掉冷凝液后的变换气,分2股进入锅炉给水加热器降温至160.89℃后进入第3水分离器.经第3水分离器分离掉冷凝液后的变换气,再经过脱盐水加热器温度降至70℃,经过变换气水冷器水冷至40℃后,进入洗氨塔的底部,分离出冷凝液的变换气经洗涤水洗掉变换气中的氨后送至净化工段.在 Aspen 中,变换反应器选择平推流(RPlug)反应器,物性方法选择 Peng-Robinson.

根据以上分析,结合已有的水煤浆气化、变换过程,得到甲烷与煤联合转化过程流程图如图2所示.

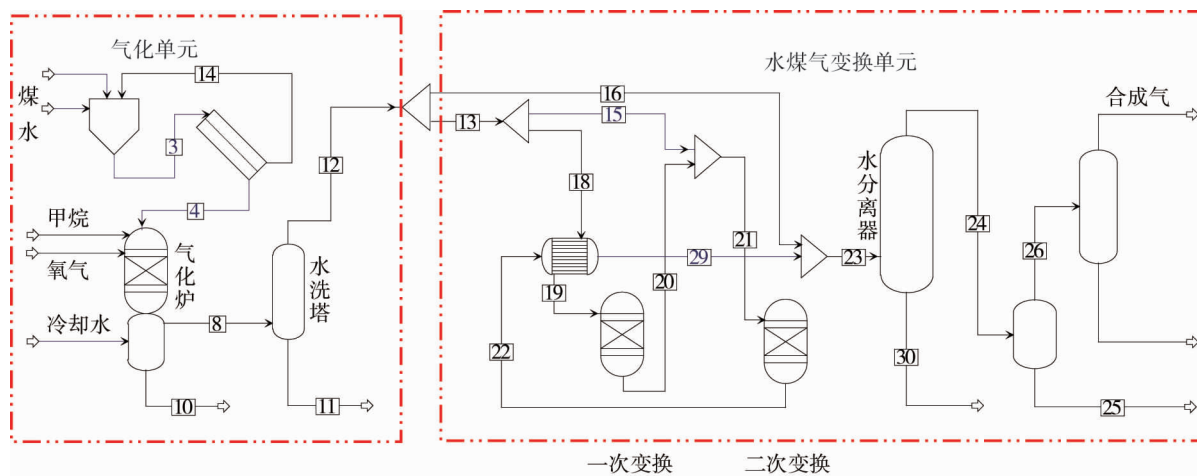


图2 甲烷和煤联合转化制甲醇工艺

本文以水煤浆气化所制得的合成气,年产100万t甲醇为例,同时在保持现场生产空分制氧规模与水煤浆浓度不变的情况下,取得联合转化的数据.所得的工况组成如表1.

表1 年产100万t甲醇2种方案原料组成

对比项目	t/h			
	煤	水	氧气	甲烷
水煤浆	204.44	133.48	172.75	0.00
联合转化	105.01	62.93	172.75	60.12

3 模拟结果和讨论

3.1 气化过程模拟结果

对于气化过程,气化炉的温度为重要的指标,同时碳洗塔出口合成气为煤气化过程的产品,所以合成气的模拟结果可以反映整个模型的精度,碳洗塔出口的模拟结果与工业对比数据如表2所示.水煤浆气化温度1309℃,而共气化的温度为1350℃.出碳洗塔出口的粗煤气温度,水煤浆211℃,共气化206℃.

表2 水煤浆气化与联合转化对比(干基)

对比项目	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	H ₂ S	N ₂	COS
水煤浆/%	48.09	17.00	34.23	0.003 5	0.22	0.45	0.007 0
联合转化/%	44.53	6.53	48.56	0.014 5	0.18	0.19	0.002 4
工业值/%	45.32	18.90	26.55	0.060 0	0.12	0.35	0.010 0

由表2可知,除了微量组分含量外,水煤浆气化制得合成气的指标与工业数据吻合很好.由上表的对比可知:水煤浆气化的氢碳比在0.71,甲烷和煤共气化的氢碳比为1.08.甲烷和煤共气化可以提高氢碳比,从而可以降低后续变换单元的负荷.

对于煤和甲烷联供过程,煤的利用不仅影响能源效率,也同时影响该过程的经济性和碳排.因此,用碳元素的利用率来衡量煤的利用情况.碳元素的利用率可以通过计算每个反应单元出口的有效含碳组分与进口有效含碳组分的比值来确定^[19].水煤浆气化过程和甲烷煤联合转化过程的碳元素利用率计算式见下式:

水煤浆气化:

$$f_1 = \frac{F_{CO}}{F_{COAL}} \quad (4)$$

联合转化:

$$f_2 = \frac{F_{CO}}{F_{COAL} + F_{CH_4}} \quad (5)$$

水煤浆气化的碳元素利用率为73%,联合转化的碳元素利用率为87.2%.

3.2 变换结果分析

水煤浆煤气化后,其氢碳比在0.7左右,由于下游甲醇合成所需要的氢碳比为2.05~2.10,因此需要进行水煤气的变换,设置变换工段.水煤浆气化后,在变换工段,大约有36%的煤气不经过变换,对于联合转化产生的粗合成气,未变换气的结果是52%左右.水煤浆变换后,出变换炉的气体中,CO的含量约占10%(干基),共气化的粗合成气经变换后的CO含量为11.1%(干基),对比结果见表3.

表3 水煤浆气化的变换和联合转化对比(干基)

对比项目	未变换煤气比例/%	变换出口CO/%	两者混合CO/%	H ₂ /CO
水煤浆	36	10.0	21.9	2.10
联合转化	52	11.1	21.2	2.08

3.3 生产甲醇和二氧化碳减排分析

表4为进入低温甲醇洗工段的物料组成.由表中的数据可得,若生产每吨甲醇需要消耗合成气2252Nm³/h来计算,一年7200h的开工时间.得到2种工艺过程的甲醇产量和二氧化碳排放如表5所示.

表4 进入低温甲醇洗组成分析(干基)

对比项目	水煤浆		联合转化	
	摩尔分数	摩尔流量/(kmol/h)	摩尔分数	摩尔流量/(kmol/h)
CO	0.219	4 510.63	0.264	5 661.68
CO ₂	0.315	6 491.41	0.181	3 894.63
H ₂	0.459	9 448.43	0.551	11 819.22

表5 甲醇产量与二氧化碳排放

对比项目	甲醇产量/万 t	CO ₂ 排放/万 t	吨甲醇 CO ₂ 排放系数
水煤浆	100	205	2.05
联合转化	125	82	0.65

由表5可知,产生每万吨的甲醇,联合转化所排放的CO₂比水煤浆气化所排放的CO₂要减少1.4万t。

4 结论

1)通过甲烷和煤的联合转化过程,制得的粗合成气的氢碳比由原来的0.71提高到了1.08,同时碳元素的利用率由73%提高到87.2%。

2)变换工段的变换原料气由原来的64%下降到48%,降低了变换工段的热负荷。

3)甲醇的产量由原来的年产100万t提高到125万t,而且CO₂的排放由原来的205万t,降低到82万t,每吨甲醇CO₂减少1.4万t,CO₂减少率为68.3%。

参考文献:

- [1] 那永洁,张荣光,吕清刚,等.循环流化床常压煤气化的初步试验研究[J].煤炭学报,2004,29(5):598-601.
- [2] 郭树才.煤化工工艺学[M].北京:化学工业出版社,2011:1-5.
- [3] 许世森,张东亮,任永强.大规模煤气化技术[M].北京:化学工业出版社,2006:1-8.
- [4] 于遵宏,王辅臣.煤炭气化技术[M].北京:化学工业出版社,2010:1-3.
- [5] Yang S, Yang Q, Li H, et al. An integrated framework for modeling, synthesis, analysis, and optimization of coal gasification-based energy and chemical processes[J]. Industrial & Engineering & Chemistry Research, 2012, 51(48):15763-15777.
- [6] Minchener A J. Gasification based CCS challenges and opportunities for China[J]. Fuel, 2014, 116:904-909.
- [7] Martínez I, Murillo R, Grasa G, et al. Integrated combined cycle from natural gas with CO₂ capture using a Ca-Cu chemical loop[J]. AIChE Journal, 2013, 59(8):2780-2794.
- [8] Man Y, Yang S, Xiang D, et al. Environmental impact and techno-economic analysis of the coal gasification process with/without CO₂ capture[J]. Journal of Cleaner Production, 2014, 71:59-66.
- [9] 李俊岭,温浩,郭占成,等.以天然气和煤为原料的合成气制备方法及其制备炉:CN,1186427C[P].2005-01-26.
- [10] 房倚天,王洋,张建民,胡振等.流化床煤与富甲烷燃料气共气化制备合成气的方法:CN,1428403A[P].2003-07-09.
- [11] 宋学平,郭占成.固定床天然气与煤共气化火焰区温度影响因素的研究[J].燃料化学学报,2005,33(1):53-57.
- [12] 张元,吴晋沪,张东科.煤与甲烷共转化制合成气过程的热力学分析[J].燃料化学学报,2005,38(1):12-16.
- [13] 姚月华,陈晏杰,江振西,等.Shell粉煤气化及Texaco水煤浆气化模拟对比及分析[J].计算机与应用化学,2012,29(1):75-79.
- [14] 孟辉,段立强,杨永平.基于AspenPlus的Texaco气化炉性能研究[J].现代电力,2008,4(25):53-58.
- [15] 孔祥东.工业气流床水煤浆气化炉的建模、控制和优化[D].上海:华东理工大学,2014:23-25.
- [16] 王迎春.QCS-01耐硫变换催化剂的反应动力学与变换反应器的模拟[D].浙江:浙江大学,2006:20-30.
- [17] 万伟.水煤(焦)浆制氢系统中气化与变换单元的过程模拟[D].上海:华东理工大学,2014:39-45.
- [18] 路海彬.变换工艺技术改造模拟与优化[D].上海:华东理工大学,2013:39-43.
- [19] Yi Q, Feng J, Li W. Optimization and efficiency analysis of polygeneration system with coke-oven gas and coal gasified gas by Aspen Plus[J]. Fuel, 2012, 96(7):131-140.