

绝热甲烷化装置波动工况影响模拟计算

高 振*

(中海石油气电集团有限责任公司技术研发中心,北京 100028)

摘要:利用 Aspen Plus 模拟软件,通过搭建自主甲烷化工艺模型,选取典型甲烷化装置入口原料气,依次进行负荷波动、新鲜原料气组分波动等波动工况对绝热甲烷化装置影响的模拟研究。研究表明,负荷增加导致反应热点温度升高,可以通过合理的反应热点温度选取、循环压缩机选型来解决。一定范围内的氢碳比降低基本不会对反应热点温度产生影响,但会影响催化剂寿命,需严格防止氢碳比过低现象发生。氢碳比过高对产品热值及下游用户不利,通过向辅甲烷化部分补碳可以快速控制产品品质,同时可提高氢碳比设计上限。

关键词:煤制天然气;甲烷化;波动工况;负荷;氢碳比

中图分类号:TQ221.11;TQ546.4;TQ019

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)02-0195-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.02.047

Simulation calculation about working condition fluctuation's effect on adiabatic methanation facility

GAO Zhen*

(Technology R&D Center, CNOOC Gas & Power Group, Beijing 100028, China)

Abstract: The influences of load fluctuation, fresh feedstock gas composition fluctuation and other fluctuating working conditions on the adiabatic methanation facility are simulated in turn by using the Aspen Plus simulation software through establishing the independent methanation process model and selecting typical influent feedstock gas of methanation facility. The simulation results show that the growth of load will cause the adiabatic methanation reaction temperature to lift, which can be solved by choosing the reasonable reaction hot-spot temperature and circulation compressor. The reducing ratio of hydrogen to carbon within a certain range can hardly impact the reaction hot-spot temperature but will influence the service life of catalyst. Too low ratio of hydrogen to carbon must be strictly avoided. Conversely, over high ratio of hydrogen to carbon has adverse impact on the product heat value and users. It can be solved by filling carbon to supplementary methanation while the design upper limit of ratio of hydrogen to carbon can be increased.

Key words: coal to synthetic natural gas; methanation; fluctuating work conditions; load; ratio of hydrogen to carbon

我国是煤炭大国,煤制天然气是煤炭清洁高效利用的一种有效途径,也是通过化学路径制取天然气资源的最主要方式^[1-5]。甲烷化技术是煤制天然气的关键核心技术之一,决定下游产品品质。目前,我国已投产的煤制天然气项目均采用国外绝热甲烷化技术,专利技术昂贵且受制于人^[6-7]。因此,国内多家单位包括中海石油气电集团有限责任公司(简称“气电集团”)、西南化工研究设计院有限公司(简称“西南院”)、中国科学院大连化学物理研究所等成功开发大型绝热甲烷化技术^[8-9],大型工业化应用因此提上日程。

通过对国家知识产权局(SIPO)和中国期刊全文数据库(CNKI)关于甲烷化装置开车、装置运行等方面的文献资料进行系统检索、分析,结合已投产工业装置的开车及运行情况,甲烷化装置可能存在不同工况波动情形,主要包括负荷波动、新鲜原料气组分波动等,这些波动工况会影响装置稳定运行。王

秀林等^[10]研究了气体组分对绝热甲烷化反应温度和总转化率的影响,研究涉及气体组分变化这一因素,目前鲜有对波动工况的全面影响分析及有效应对措施方面的研究。因此,研究工况波动对绝热甲烷化装置的影响及探索有效应对措施对于国产甲烷化技术大型工业化应用具有指导和借鉴意义。

1 工艺介绍及模型建立

甲烷化反应是强放热反应,温度控制是绝热甲烷化工艺控制的核心^[11-12]。工业装置一般通过设立多级平行的甲烷化反应器、气体循环、蒸汽注入等多种手段稀释进入甲烷化反应器的原料气的总碳含量 $[n(\text{CO}+\text{CO}_2)]$ 来实现反应温度的控制。气电集团与西南院联合开发的甲烷化技术工艺流程示意图(图 1)也属于此类,装置分为主甲烷化部分和辅甲烷化部分。主甲烷化部分采用 3 个平行反应器,相比于主甲烷化部分为 2 个平行反应器或者只有 1 个

收稿日期:2016-11-15

基金项目:中国海洋石油总公司科研项目(CNOOC-KJ 135 KJXM QD 2016-003)

作者简介:高振(1987-),男,硕士生,工程师,主要从事甲烷化技术、天然气产业技术及产业经济方面的研究工作,通讯联系人,gaozhen@cnooc.com.cn。

主甲烷化反应器的甲烷化技术,能够最大限度地分摊反应负荷。同时,采用热气循环,代替冷气循环形式,因此,循环气中含有大量反应生成的水蒸汽,正常操作时无需额外注入水蒸汽,实现了气体循环与蒸汽注入 2 种温度控制手段的结合,有利于实现温度控制和简便操作。此外,通过向辅甲烷化工段补充少量的 CO₂ 可快速调整、控制产品气中的 H₂ 含量。

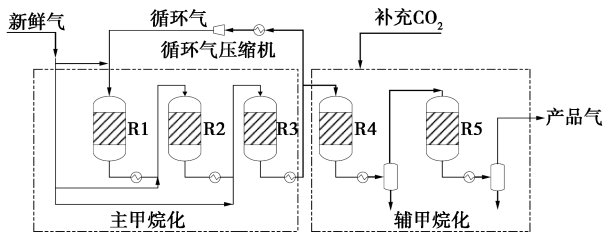


图 1 气电集团与西南院开发的甲烷化技术工艺流程示意图

利用 Aspen Plus 软件按照图 1 所示工艺流程搭建软件模型。选用 Peng-Robinson 状态方程,绝热反应器选用 Gibbs 反应器模型。选取国内某煤制天然气项目典型碎煤气化装置进入甲烷化装置的新鲜原料气组分及工艺参数。设定 3 个主反应器入口温度为 320℃,热点温度为 630℃。R4 入口温度为 300℃,R5 入口前气液分离器温度为 60℃。R5 入口温度为 270℃。入口压力为 4.10 MPa。输入上述工艺参数,原料及干基产品组成详见表 1。在该模型基础上开展波动工况模拟计算。

表 1 甲烷化装置入口原料组成及干基产品

	组成(摩尔分数)							%
	CH ₄	H ₂	CO	CO ₂	N ₂	C ₂ H ₆	AR	
原料	17.44	61.66	19.21	1.00	0.17	0.43	0.09	0.00
产品	98.27	0.64	0.00	0.43	0.42	0.00	0.23	0.01

2 负荷波动对系统的影响

定义新鲜气增量为突然进入某一主甲烷化反应器的新鲜气增加量与 100% 工况下甲烷化装置入口新鲜原料气量的比值。新鲜气依次按照 3%、6%、9%、12%、15% 的量逐步增加。

如果进入甲烷化装置某一主甲烷化反应器入口的新鲜气量突然增大时,将导致该甲烷化反应器入口原料气中的总碳含量突然增大,导致反应热点温度升高;之后调节分配比及循环比,控制主甲烷化各反应器温度恢复至设计温度,对比压缩机功率变化。

负荷波动对某一反应器热点温度及压缩机功率的影响如表 2 所示。

表 2 负荷波动对反应热点温度及压缩机功率的影响

项目	工况 1	工况 2	工况 3	工况 4	工况 5	工况 6
新鲜气增量/%	0	3	6	9	12	15
R1 热点温度/℃	630	640	650	658	666	673
R2 热点温度/℃	630	638	646	653	660	666
R3 热点温度/℃	630	636	642	648	654	659
压缩机功率增量/%	0.00	2.92	5.95	8.99	12.03	15.07

分析表 2 数据,当进入主甲烷化某一反应器的新鲜气量突然增加时,尽管新鲜气量突然增大的位置会有所差异,对反应热点温度的影响大小依次为:R1>R2>R3。但经循环气量、分配比等温度控制手段实施后,将主甲烷化各反应器温度恢复至设计温度时,压缩机功率的变化是一致的。当新鲜气增加位置在装置入口时,3 个平行的主甲烷化反应器有效分担了负荷,较单独进入某一反应器热点温度波动要小一些,因此,本文中不开展该波动工况的模拟研究。

综上分析,当装置负荷突然增加时,该工艺可通过调节分配比、循环气量迅速控制反应温度,因此经过调节后的产品质量不会发生变化。

3 新鲜气组分波动对系统的影响

进入甲烷化装置的新鲜气组分发生波动时,会导致装置入口原料气的氢碳比 $[n(\text{H}_2 - \text{CO}_2)/n(\text{CO} + \text{CO}_2)]$ 发生变化,与负荷波动不同,氢碳比变化将对反应热点温度和产品质量 2 个方面产生影响。氢碳比过低时,会增加催化剂积碳失活的概率,因此需严格注意上游原料气中总碳组分的增加;氢碳比过高时,产品中 H₂ 组分含量升高,产品气热值降低,且会对下游用户装置产生不利影响。

3.1 氢碳比降低

总碳组分增加或氢气组分减少都会导致氢碳比降低。鉴于原料气中 CO 含量远远大于 CO₂ 含量,为简化研究,以 CO 增量为例开展氢碳比降低工况的模拟研究。定义 CO 增量为新鲜原料气中 CO 摩尔分数的增量。CO 增量按照 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5% 的量逐步增加,此时反应器热点温度变化及产品主要组分变化如表 3 所示。

分析表 3 数据,CO 含量增加时,主甲烷化各反应器出口热点温度及压缩机功率基本不会产生影响。产品中 CH₄、H₂ 含量逐步降低,CO₂ 含量逐步升高。尽管氢碳比降低对甲烷化反应温度及压缩机

功率影响不大,但氢碳比过低条件下长期运行将导致催化剂积碳失活,进而影响催化剂寿命。因此,工业上为有效保护甲烷化催化剂,一般设置合理的氢碳比范围,当氢碳比超出范围时设置连锁停车。

表3 总碳组分变化时反应器热点温度变化及产品主要组分变化(摩尔分数) %

项目	工况1	工况2	工况3	工况4	工况5	工况6
CO 增量/%	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
氢碳比	3.00	2.99	2.97	2.96	2.95	2.93
R1 热点温度/℃	630	630	630	631	631	631
R2 热点温度/℃	630	630	631	631	631	631
R3 热点温度/℃	630	630	630	630	631	631
CH ₄ /%	98.27	98.16	98.03	97.89	97.75	97.60
H ₂ /%	0.64	0.58	0.54	0.50	0.48	0.45
CO/%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CO ₂ /%	0.43	0.60	0.77	0.95	1.12	1.29
压缩机功率增量/%	0.00	0.03	0.05	0.08	0.11	0.13

3.2 氢气组分增加

目前已投产工业装置一般通过调节上游变换反应来控制原料气氢碳比,该调节方式存在调节时间较长的问题,造成一段时间内产品品质较差。为此,气电集团与西南院联合开发了向辅甲烷化工段补充富碳气体,达到快速控制产品质量的目的。通过在线监测产品气中的 H₂ 含量,氢碳比过高时,富碳气体经预热、脱硫,合格后加压通入辅甲烷化部分。较常规补碳方式选择在甲烷化装置入口,该方案优化了 CO₂ 的进料位置,放在辅甲烷化部分,因此不会对主甲烷化部分产生影响;且补碳位置靠近工艺流程后端,质量控制更快速,同时可降低富碳气体压缩机的出口压力,降低该压缩机功耗。

为验证该方式的有效性,改变原料组成如表4所示,计算出氢碳比为 3.12,其他参数不变,得到此时产品组成,之后分别在 R4、R5 前通入 1 750 m³/h 的 CO₂,此时氢碳比为 3.03,补碳前后产品组成对比如表4所示。

表4 补碳前后产品组成对比(摩尔分数) %

	CH ₄	H ₂	CO	CO ₂	N ₂	C ₂ H ₆	AR	NH ₃
原料	17.04	62.54	18.77	0.98	0.17	0.42	0.09	0.00
产品	94.90	4.43	0.00	0.00	0.31	0.00	0.22	0.14
R4 前补碳	98.30	0.91	0.00	0.14	0.41	0.00	0.23	0.01
R5 前补碳	98.21	0.98	0.00	0.16	0.41	0.00	0.23	0.01

分析表4数据,通过向辅甲烷化部分补碳使得产品气中 H₂ 摩尔分数由 4.43%降低到 1.00%以下,因此该补碳方式在氢碳比过高时对于降低 H₂

含量效果尤为显著,可作为常规产品品质控制手段的有效补充。同时,鉴于该手段可实现对产品气中 H₂ 含量的快速控制,因此,采用该方案时可适当放宽原料气氢碳比上限,增大氢碳比调节范围,便于甲烷化装置的平稳操作。

4 结语

根据对负荷波动及新鲜气组分波动的影响研究,主要得出如下结论。

(1) 甲烷化装置负荷增加时,引起各反应器热点温度升高,通过调节分配比及循环比,可以有效控制主甲烷化各反应器温度,但由于甲烷化反应迅速,这些控制手段存在稍许滞后,因此在工程设计时,结合催化剂耐受温度极限,需在反应热点温度选取、循环压缩机选型等方面留有一定设计余量。

(2) 一定范围内的氢碳比降低对甲烷化反应温度基本没有影响,但考虑到催化剂积碳失活,严格的氢碳比控制有利于保证催化剂寿命,保证催化剂合理的更换时间。

(3) 辅甲烷化部分补碳方式可以快速控制产品品质,同时可提高氢碳比设计上限,建议在工程设计时予以采纳。

参考文献

- [1] 宋鹏飞,侯建国,姚辉超,等.化学合成获取天然气资源的路径分析[J].现代化工,2015,36(11):9-12,14.
- [2] 刘永健,何畅,冯霄,等.煤制合成天然气装置能耗分析与节能途径探讨[J].化工进展,2013,33(1):48-53,103.
- [3] 陈增博,钱方圆,陈定江.应用煤制天然气防治大气污染合理性评估[J].中国环境科学,2015,35(9):2615-2622.
- [4] 潘海宁,严荣松,赵自军.煤制天然气进入城市燃气领域可行性研究[J].天然气化工:C1 化学与化工,2015,40(1):65-70.
- [5] 王秀林,单彤文,侯建国,等.煤制天然气与燃煤发电的煤炭能量利用能效研究[J].现代化工,2015,35(12):6-9.
- [6] 胡晶友,李俊杰,张雷.辽宁大唐国际阜新煤制天然气项目控制系统的方案设计[J].化工进展,2012,32(S1):282-285.
- [7] 朱艳艳,袁慧,郭雷,等.国内外甲烷化技术进展研究[J].天然气化工:C1 化学与化工,2014,39(4):77-82.
- [8] 侯建国,高振,王秀林,等.中国甲烷化工艺技术专利现状及分析[J].天然气化工:C1 化学与化工,2015,40(2):66-70.
- [9] 高振,侯建国,穆祥宇,等.甲烷化反应器及配套工艺技术开发[J].现代化工,2016,36(5):162-165.
- [10] 王秀林,侯建国,穆祥宇,等.气体组分对绝热甲烷化反应影响模拟计算[J].山西大学学报:自然科学版,2016,57(1):80-85.
- [11] 宋鹏飞,侯建国,王秀林,等.绝热固定床甲烷化工艺反应体系的温控设计[J].天然气化工:C1 化学与化工,2015,40(6):66-68.
- [12] 宋鹏飞,侯建国,王秀林,等.绝热多段固定床甲烷化反应器设计中几个问题的研究[J].现代化工,2014,34(10):143-145,147. ■