

# 绝热多段甲烷化工艺研究

黄志伟, 朱 萌, 张之杰, 仇汝臣\*

(青岛科技大学化工学院, 山东 青岛 266042)

**摘要:** 利用净化后的焦炉煤气在 500℃ 的温度下进行甲烷化反应, 通过分股的方式将原料气分别通入 2 个甲烷化反应器, 从 1<sup>#</sup> 反应器反应后的气体与其中一股原料混合后通入 2<sup>#</sup> 反应器中; 从 2<sup>#</sup> 反应器反应后的部分气体循环至 1<sup>#</sup> 反应器内, 其他的气体通入 3<sup>#</sup> 反应器内将剩余的一氧化碳、二氧化碳进行反应。利用 Aspen Plus 流程模拟软件对绝热多段甲烷化工艺进行了流程模拟, 并优化相关参数。最终操作参数的运行结果显示, 一氧化碳转化率为 100%, 二氧化碳转化率为 99.67%, 甲烷的含量由 35.87% 变为 63.36%, 为后续分离制 LNG 和氢气创造了条件。

**关键词:** 焦炉煤气; 甲烷化; LNG; 氢气; Aspen Plus

**中图分类号:** O643.5

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2018)06-0182-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.06.042

## Study on adiabatic multistage methanation process

HUANG Zhi-wei, ZHU Meng, ZHANG Zhi-jie, QIU Ru-chen\*

(College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

**Abstract:** Methanation reaction for purified coke oven gas is carried out at 500℃. Raw gas enters two methanation reactors by two different ways. The reacted gas from the 1<sup>#</sup> reactor is mixed with another way of raw gas and then together passes into the 2<sup>#</sup> reactor. Part of the reacted gas from the 2<sup>#</sup> reactor is circulated into the 1<sup>#</sup> reactor and other reacted gas passes into the 3<sup>#</sup> reactor to react with the remaining carbon monoxide and carbon dioxide. The adiabatic multistage methanation process is simulated by using Aspen Plus process simulation software and the related parameters are optimized. Finally, the operation results of the operation parameters indicate that the conversion rates of carbon monoxide and carbon dioxide are 100% and 99.67%, respectively, and the methane content increases from 35.87% to 63.36%. This result creates conditions for subsequent separation of LNG and hydrogen.

**Key words:** coke oven gas; methanation; LNG; hydrogen; Aspen Plus

焦炉煤气是炼焦过程中高温干馏副产的高热值煤气, 焦炉煤气是混合物, 它的组分随着炼焦过程中所用煤的质量及工艺过程不同而发生改变, 主要组成为氢气、甲烷、氮气、氧气、一氧化碳、二氧化碳、C<sub>2</sub> 以上不饱和烃等<sup>[1]</sup>。在我国, 就独立焦化企业来说, 每年都会副产约 1 000 亿 m<sup>3</sup> 的焦炉煤气, 以往焦炉煤气主要应用于点天灯作燃料等, 造成了能源的浪费及环境污染, 如今焦炉煤气的发展方向多样化, 比如焦炉煤气制 LNG、CNG、甲醇、尿素, 作燃料、提氢气及发电均使焦炉煤气得到了高效的利用。焦炉煤气通过甲烷化经液化分离后制得 LNG 不仅获得了高效、清洁的能源, 且实现了焦炉煤气的高效利用<sup>[2]</sup>。

目前国内外主要的绝热甲烷化技术主要有戴维甲烷化技术、托普索甲烷化技术、鲁奇甲烷化技术等<sup>[3-5]</sup>。绝热多段甲烷化技术采用耐高温高活性甲烷化催化剂, 甲烷化反应器为多段, 与以往的甲烷化技术相比, 绝热多段甲烷化技术具有以下优点: ①选用自己开发的高温甲烷化催化剂, 具有自主性, 且催

化剂允许温度范围较宽<sup>[6]</sup>; ②利用 3 个多段甲烷化反应器, 设备费用较低; ③在前段甲烷化绝热炉后面采用废热锅炉回收高温热源, 产生中压蒸汽, 节约能源; ④一氧化碳转化率可达到 100%, 产品中甲烷含量较高, 有利于下一步的分离液化制 LNG 工序的进行。

本文中选择的工艺是绝热多段甲烷化工艺来实现一氧化碳、二氧化碳转化成甲烷过程。分析影响甲烷化过程的各种因素, 利用 Aspen Plus<sup>[5-6]</sup> 流程模拟软件进行此工艺的流程模拟, 并优化相关的参数<sup>[7]</sup>。

## 1 绝热多段甲烷化工艺方法

焦炉煤气在焦化厂内已进行了预处理, 先将焦炉煤气经过湿法脱硫后送出, 虽然经过了预处理, 但是中间还是存在着大量的焦油、苯、萘、有机硫和无机硫等<sup>[8]</sup>。因此在进行甲烷化之前需要对其进行深度净化。经过一系列的净化工序后得到深度净化的焦炉煤气, 将其分成 2 股进入 1<sup>#</sup> 甲烷化反应器和

收稿日期: 2017-11-27

作者简介: 黄志伟 (1994-), 女, 硕士生; 仇汝臣 (1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向为绿色化学工艺, 通讯联系人, 8978122@163.com。

2<sup>#</sup>甲烷化反应器,从1<sup>#</sup>反应器反应后的气体与另一股原料混合后通入2<sup>#</sup>甲烷化反应器,从2<sup>#</sup>反应器反应后的气体分成2股,其中一股通入1<sup>#</sup>甲烷化反应器,实现了循环,之后将另一股反应气通入3<sup>#</sup>甲烷化反应器中,进行剩余的一氧化碳和二氧化碳的转化。通过采用废热锅炉回收高温热源,产生中压蒸汽,达到节省能源的目的<sup>[9]</sup>。

通过阅读大量中外文献,对目前国内外甲烷化技术的研究进展进行了深入了解,得到了焦炉煤气甲烷化的相关反应与副反应、热力学参数等,主要研究绝热多段甲烷化工艺过程、相关操作条件、影响因素等,得到最终工艺流程<sup>[10-11]</sup>。下一步探讨焦炉煤气甲烷化工艺中甲烷化反应器的温度、压力、焦炉煤气中氢碳比对甲烷化结果的影响,分析2<sup>#</sup>甲烷化反应器的循环比、进料中水的含量对甲烷化反应的影响,通过实际生产状况及热力学角度分析,以能源的回收、设备的经济性和安全性等方面来完成甲烷化工艺的相关参数优化,模拟优化得到一个合理的、最优条件下运行的工艺流程。

设计规模 15 000 m<sup>3</sup>/h 焦炉煤气甲烷化反应物组成见表 1。

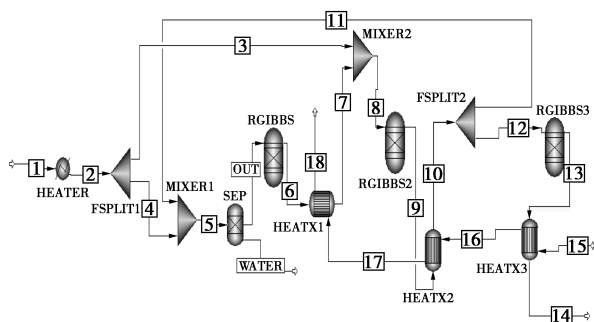
表 1 原料规格

原料组成	摩尔流量/ (kmol·h <sup>-1</sup> )	原料组成	摩尔流量/ (kmol·h <sup>-1</sup> )
CH <sub>4</sub>	168.277	N <sub>2</sub>	34.83
H <sub>2</sub>	383.356	O <sub>2</sub>	0.335
CO	41.52	H <sub>2</sub> O	6.116
CO <sub>2</sub>	16.157		

## 2 工艺过程

### 2.1 工艺流程图

焦炉煤气甲烷化工艺流程见图 1。

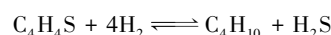
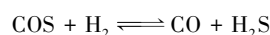
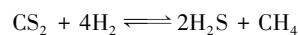


RGIBBS1, 2, 3—吉布斯反应器; MIXER1, 2—混合器;  
FSPLIT1, 2—分流器; HTXR1, 2, 3—换热器; SEP—水分离器

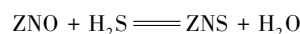
图 1 焦炉煤气甲烷化工艺流程

### 2.2 焦炉煤气净化工艺

经过预处理后的焦炉煤气中间还是存在着大量的焦油、苯、萘、有机硫和无机硫等,需要将其净化,通过一定的手段进行脱除。首先进行脱萘处理,在低温下,萘结晶析出,与焦油一起脱出,之后氧化锌脱除经湿法粗脱硫后剩余的硫化氢,之后进行变温吸附技术脱除苯和少量的萘和焦油,接下来送入脱除有机硫阶段,预加氢一级加氢二级加氢,将有机硫转化成硫化氢,结合氧化锌脱除硫化氢,得到净化后焦炉煤气<sup>[12]</sup>。为了防止甲烷化催化剂中毒,焦炉煤气需要净化后才能进入绝热多段甲烷化阶段<sup>[13-15]</sup>,有机硫化物加氢转化反应:

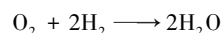
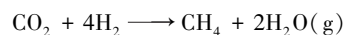
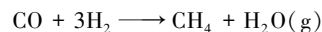


氧化锌吸收硫:



### 2.3 净化后焦炉煤气甲烷化工艺

来自净化阶段的焦炉煤气经换热后降温至 40℃,之后将净化气分成 2 股,50%的净化气与来自 2<sup>#</sup>反应器的部分气体混合后通入 1<sup>#</sup>甲烷化反应器进行甲烷化反应,实现了反应气的循环,2<sup>#</sup>反应器出口气体温度低于 1<sup>#</sup>反应器温度,循环的混合气通入 1<sup>#</sup>反应器后起到降低温度的作用。另一股净化后焦炉煤气与来自 1<sup>#</sup>反应器的反应气混合后通入 2<sup>#</sup>反应器内进行反应,2<sup>#</sup>反应器反应后的气体一部分循环至 1<sup>#</sup>反应器,另一部分通入 3<sup>#</sup>反应器内,将剩余的一氧化碳、二氧化碳进行甲烷化反应<sup>[16-17]</sup>,反应如下:



原料气中还含有少量的氧气,可以与氢气发生反应生成水。

### 2.4 换热工艺

绝热甲烷化工艺中,在甲烷化绝热炉后面回收高温热源。利用公用工程换热,将温度为 25℃,压力为 0.3 MPa 的水依次与来自 3<sup>#</sup>甲烷化反应器出口物料、2<sup>#</sup>甲烷化反应器出口物料、1<sup>#</sup>甲烷化反应器出口物料进行换热,最后得到中压蒸汽,回收能量 1.561×10<sup>7</sup> kJ/h。降低了反应温度的同时促进了甲烷化反应的进行。

### 3 工艺流程优化

#### 3.1 1<sup>#</sup>反应器温度对甲烷流量的影响

图 2 中横坐标为 1<sup>#</sup>反应器的温度,纵坐标为甲烷化反应后甲烷的流量。通过图中曲线趋势可以看出,随着 1<sup>#</sup>甲烷化反应器温度逐渐升高,甲烷的流量逐渐降低,这是因为甲烷化反应是较强的放热反应,温度升高将阻碍反应正向进行,降低甲烷流量。甲烷化反应是一个强放热反应,过高的温度会使催化剂失活,影响甲烷化的进行,因此控制反应温度是甲烷化工艺能够持续稳定进行下去的关键。最终选择反应器温度为 500℃。

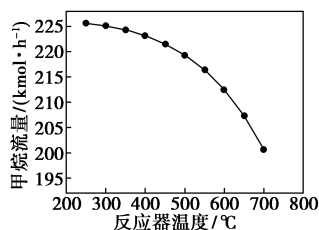


图 2 1<sup>#</sup>反应器温度与甲烷流量的关系

#### 3.2 1<sup>#</sup>反应器压力对甲烷流量的影响

图 3 中横坐标为 1<sup>#</sup>反应器的压力,纵坐标为甲烷化反应后甲烷的流量。通过图中曲线趋势可以看出,随着 1<sup>#</sup>甲烷化反应器压力逐渐升高,甲烷的流量逐渐升高,这是因为甲烷化反应是反应体系总体积缩小的反应,增加压力,将促进反应正向进行,增加甲烷流量。考虑反应压力增加对设备的要求将更加严格,最终选择反应器压力为 4 MPa。

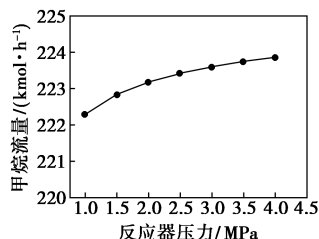


图 3 1<sup>#</sup>反应器压力与甲烷流量的关系

#### 3.3 进料中氢碳比对甲烷流量的影响

图 4 中横坐标为  $H_2/(CO+CO_2)$  的值,纵坐标为甲烷化反应后甲烷的流量。通过图中曲线趋势可以看出,随着  $H_2/(CO+CO_2)$  逐渐升高,甲烷的流量逐渐升高,后逐渐平稳,这是因为随着  $H_2/(CO+CO_2)$  的逐渐增大,促进了一氧化碳与二氧化碳的反应,一氧化碳和二氧化碳的量逐渐减少至零,甲烷的流量逐渐增大后趋于平稳。考虑随着  $H_2/(CO+CO_2)$  的值增加,氢气量逐渐增大,增加了设备体积的同时增

大了后续分离氢气的处理难度,因此选择  $H_2/(CO+CO_2)$  的值为 3.5。

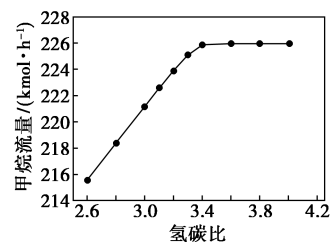


图 4 氢碳比与甲烷流量的关系

#### 3.4 2<sup>#</sup>反应器循环比对甲烷流量的影响

图 5 中横坐标为 2<sup>#</sup>反应器循环比,纵坐标为甲烷化反应后甲烷的流量。通过图中曲线趋势可以看出,随着 2<sup>#</sup>反应器循环比逐渐升高,甲烷的流量逐渐升高。这是因为随着循环比的增大,循环物流的加入降低了 1<sup>#</sup>反应器的温度,与原料混合的同时降低了甲烷的含量,促进甲烷化反应正向进行,出口甲烷流量逐渐增加。循环的量增加促进了反应的同时也会增大进入 1<sup>#</sup>反应器的反应气体积,增大处理量。因此选择 2<sup>#</sup>反应器循环比为 0.6。

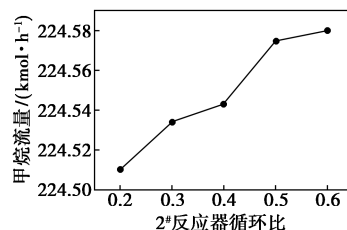


图 5 2<sup>#</sup>反应器循环比与甲烷流量的关系

#### 3.5 原料气中水的流量对甲烷流量的影响

图 6 中横坐标为原料气中水的流量,纵坐标为甲烷化反应后甲烷的流量。通过图中曲线趋势可以看出,随着原料气中水的流量逐渐升高,甲烷的流量呈现逐渐降低的趋势但是变化不大。由此可以看出,进料反应气中水的含量对甲烷化反应具有一定影响,但影响不大。为了促进甲烷化反应及降低反应器负荷,最终选择原料气中水的流量为 115 kmol/h。

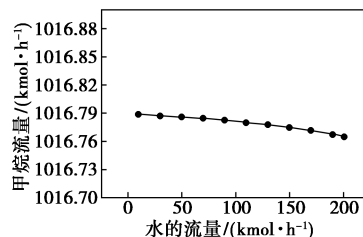


图 6 原料气中水的流量与甲烷流量的关系

## 4 结果分析

整个流程的物料衡算如表 2。

表 2 整体物料衡算表

	进		出	
	进料	冷却水	富含甲烷混合气	冷却水
质量流量/(kg·h <sup>-1</sup> )				
CH <sub>4</sub>	168.277	0	224.717	0
H <sub>2</sub>	201.869	0	16.937	0
CO	41.52	0	0	0
CO <sub>2</sub>	16.157	0	0.054	0
N <sub>2</sub>	34.83	0	34.83	0
O <sub>2</sub>	0.335	0	0	0
H <sub>2</sub> O	6.116	260	78.171	260
总流量/(kmol·h <sup>-1</sup> )	469.104	260	354.709	260
温度/°C	170	25	250	446.6
压力/MPa	2.2013	3.0	1.0	3.0

通过表 2 可以计算出如下结果:得到的 CO 的转化率 $(41.52-0)/41.52=100\%$ ,得到的 CO<sub>2</sub> 的转化率 $(16.157-0.054)/16.157=99.67\%$ ,得到的甲烷的含量为 $224.717/354.709=63.35\%$ 。

借助于 Aspen Plus 模拟软件来进行焦炉煤气甲烷化工艺的模拟优化:通过分析影响过程的因素得到了相关的参数值,将甲烷化反应器的温度控制在 500°C,将压力选择为 4 MPa,原料气中水的流量为 115 kmol/h, H<sub>2</sub>/(CO+CO<sub>2</sub>) 的值为 3.5, 2<sup>#</sup> 反应器循环比为 0.6,通过回收高温热源,最后得到中压蒸汽,回收能量  $1.561 \times 10^7$  kJ/h。

## 5 结论

采用焦炉煤气甲烷化工艺不仅得到了高甲烷含量的混合气,为后续冷却分离制 LNG 提供条件,实现了焦炉煤气的高效利用,而且通过中压锅炉回收了高温热源,节省了大量能量,经济性得到了大幅提高。依据 Aspen Plus 模拟软件对整个工艺进行模拟与参数调整<sup>[18-21]</sup>,根据模拟数据及实际生产情况来确定优化后的参数,在最终的参数运行下结果显示,一氧化碳的转化率达到 100%,二氧化碳的转化率达到 99.67%,甲烷的质量分数由 35.87% 变为 63.36%,符合设计要求。

### 参考文献

[1] 彭景,李月馨.关于焦炉煤气中甲烷含量的探讨[J].化工中间

体,2015,(10):123-125.

- [2] 杨丽,汪红有.焦炉煤气的综合利用技术[J].煤炭与化工,2011,34(2):11-12.
- [3] 赵亮,陈允捷.国外甲烷化技术发展现状[J].化工进展,2012,31(S1):176-178.
- [4] 陈钢,郭武杰.焦炉煤气甲烷化技术进展[J].煤质技术,2017,(2):46-51.
- [5] 董亮,于庆波.我国焦炉煤气甲烷化制天然气工艺发展现状与展望[C]//全国能源与热工学术年会,2013.
- [6] 吴思操.影响甲烷化催化剂正常使用的因素分析[J].小氮肥,2005,(4):8-11.
- [7] 何一夫.基于 Aspen Plus 软件的甲烷化工艺模型[J].现代化工,2012,32(4):107-109.
- [8] 史航.煤气净化湿法脱硫的化学工艺分析[J].辽宁化工,2016,45(5):25-27.
- [9] 杨春生.煤制天然气产业发展前景分析[J].中外能源,2010,15(7):35-40.
- [10] 朱瑞春,公维恒,范少锋.煤制天然气工艺技术研究[J].洁净煤技术,2011,17(6):81-85.
- [11] 汪元博,武明华,徐妍,等.焦炉煤气制取液化天然气的现状及展望[J].燃料与化工,2015,46(2):43-45.
- [12] 廖小敏.聚乙二醇二甲醚(NHD)脱硫系统模拟与优化改造[D].南昌:南昌大学,2010.
- [13] Razaq R, Zhu H, Li J, et al. Catalytic methanation of CO and CO<sub>2</sub> in coke oven gas over Ni-Co/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(6): 2247-2256.
- [14] Faridbod F, Ganjali M R, Dinarvand R, et al. First in China process unit for low temperature methanation of coke oven gas completed continuous operation tests[J]. China Petroleum Processing & Petrochemical Technology, 2011, 44(3): 32-32.
- [15] Zhu H, Razaq R, Jiang L, et al. Low-temperature methanation of CO in coke oven gas using single nanosized Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts[J]. Catalysis Communications, 2012, 23(21): 43-47.
- [16] 崔凯凯,周桂林,谢红梅.二氧化碳甲烷化催化剂的研究进展[J].化工进展,2015,34(3):724-730.
- [17] 李安学,李春启,左玉帮,等.合成气甲烷化工艺技术研究进展[J].化工进展,2015,34(11):3898-3905.
- [18] 胡亮华,冯再南,姚泽龙,等.焦炉煤气甲烷化工艺过程的 Aspen Plus 模拟[J].天然气化工: C1 化学与化工,2013,38(3):53-56.
- [19] 范峻铭,诸林,李璐伶,等.基于 Aspen Plus 的焦炉气制甲烷工艺模拟与分析[J].煤化工,2013,41(5):32-34.
- [20] 李国忠,王季秋,刘永健.基于 Aspen Plus 加压甲烷化工艺流程模拟与研究[J].节能,2012,31(5):35-38.
- [21] 王二东,王海洋,丁国忠,等.不同工艺条件下耐硫甲烷化催化剂的反应活性研究[J].化学反应工程与工艺,2012,28(1):75-81. ■