

城市生活垃圾气化粗燃气与甲烷气流床 高温重整制合成气模拟计算

王小波^{1*}, 冯宜鹏^{1,2}, 刘安琪¹, 赵增立¹, 李海滨¹, 陈勇¹

(1. 中国科学院可再生能源重点实验室, 中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:对垃圾气化粗燃气(FG)与填埋气中分离出来的甲烷共重整过程进行了模拟分析。考察了温度、H₂O与O₂添加量、甲烷与气化粗合成气混合比例等对气化和甲烷共重整制合成气特性的影响。结果表明,在气流床操作温度范围内(>1 100℃),反应温度的升高有助于提高甲烷转化率;合成气组分随H₂O:O₂:CH₄变化明显,所有工况下水蒸汽的加入都会显著降低反应系统的理论温度、CH₄转化率以及合成气中CO的含量。综合考虑CH₄转化率、冷煤气效率,将O₂/CH₄及H₂O/CH₄分别控制在0.65~0.8、0~0.3是比较合理的操作区间。

关键词:甲烷;重整;合成气;模型

中图分类号:X705;TK6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)01-0171-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.01.042

Numerical study on high-temperature reforming of MSW gasification fuel gas (FG) and methane for syngas

WANG Xiao-bo^{1*}, FENG Yi-peng^{1,2}, LIU An-qi¹, ZHAO Zeng-li¹, LI Hai-bin¹, CHEN Yong¹

(1. Key Laboratory of Renewable Energy, Chinese Academy of Science, Guangzhou Institute of Energy Conversion, CAS, Guangzhou 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, 19A Yuquan Road, Beijing 100049, China)

Abstract: The process of methane from landfill gas co-reforming with fuel gas (FG) from MSW gasification is simulated. The effect of reaction conditions on the syngas from high-temperature reforming of MSW gasification fuel gas (FG) and methane is investigated. The computing data are compared with industrial and laboratorial results. The results show that in the operating temperature range (>1 100℃) of entrained flow bed, CH₄ conversion rate can be increased by increasing the temperature. The ratio of H₂O, O₂ and CH₄ has significant influence on syngas component. When steam is introduced, system temperature, CH₄ conversion rate and the amount of CO in the syngas are dramatically dropped. In view of CH₄ conversion rate and cold gas efficient, O₂/CH₄ and H₂O/CH₄ are proposed to be controlled at 0.65-0.8 and 0-0.3. When FG/CH₄ is 0, 0.73 and 1.46, the maximum H₂/CO of syngas is 2, 2.75 and 3.5 respectively.

Key words: methane; reforming; syngas; model

据统计,2013年我国城市生活垃圾总量为1.7亿t,且仍以2%左右的年增长率递增^[1]。由于资金、技术和场地等问题的困扰,垃圾无害化处理率仍较低,有300多个城市陷入垃圾包围之中。当代国际上垃圾处理技术发展总的趋势是垃圾减量化、资源化和无害化有机地结合在一起。因此高值化地利用填埋气、垃圾资源,使其转化为合成气并最终制备高附加值的化学品,对提高资源的利用水平,促进社会经济的可持续发展都具有重要的意义。

利用填埋气的主要成分CH₄、CO₂及垃圾可燃组分为原料,通过生活垃圾可燃组分在富CO₂条件下受控气化,气体制备的粗燃气再与CH₄在气化剂(O₂、H₂O等)作用下重整、净化后生产合成气是一

种生活垃圾与填埋气资源化回收利用的新思路。澳大利亚的Brightstar环境工程公司^[2]及中国科学院广州能源研究所都进行了相关的研究。甲烷部分氧化制合成气是近年来的研究热点,模型、实验、催化剂制备^[3-4]等方面都已有较为广泛及深入的研究。但目前甲烷部分氧化制取合成气的反应机理还不太明确^[5]。由于CO₂、H₂、CO等组分对甲烷部分氧化过程的影响,甲烷与垃圾气化粗燃气的共利用反应过程及机理更为复杂。本文中采用热力学平衡模型对垃圾气化粗燃气与填埋气中分离出来的甲烷共重整过程进行了模拟计算,分析了温度、气化剂添加量、粗燃气与甲烷比值等条件对重整过程的影响,为垃圾气化粗燃气与甲烷共重整制高品质合成气的深

收稿日期:2015-06-23;修回日期:2015-11-06

基金项目:国家自然科学基金项目(51506208);广东省自然科学基金(2012B050500007)

作者简介:王小波(1982-),男,博士,副研究员,主要从事废弃物气化及合成气净化调质相关研究,通讯联系人,020-87057721, wangxb@ms.giec.ac.cn.

入研究及工艺优化提供理论基础。

1 热力学平衡分析

1.1 热力学平衡模型

由于气流床反应温度较高(通常高于 1 200℃),其气相反应可以认为已经达到化学平衡。垃圾气化粗燃气与甲烷气流床高温重整制合成气的热力学平衡分析,可等价为由方程(1)~(3)的线性规划的极值问题^[3,6]。

$$b_k = \sum_{j=1}^S m_{jk} n_j^c + \sum_{j=S+1}^C \sum_{l=1}^P m_{jl} n_{jl}, k = 1, \dots, E \quad (1)$$

$$\sum_{l=1}^L m_l \Delta H_{f, \text{in}, 298}^0 + \sum_{l=1}^L m_l H(T_{\text{in}}) = \sum_{i=1}^N n_i \Delta H_{f, \text{out}, 298}^0 + \sum_{i=1}^N n_i H(T_{\text{out}}) \quad (2)$$

$$\min G, G = \sum_{j=1}^S G_j^0 n_j^c + \sum_{j=S+1}^C \sum_{l=1}^P G_{jl} n_{jl} \quad (3)$$

方程(1)为垃圾气化粗燃气与甲烷气流床部分氧化重整制合成气系统的质量守恒方程,其中 k 为系统中包含的元素,模型中为 C、H、O; C 为反应体系中考虑的组分数,包含 H_2O 、 O_2 、 H_2 、 $\text{C}(\text{s})$ 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 共 7 种; m_{jk} 为第 k 个元素在第 j 个组分中的含量。方程(2)是系统的能量守恒方程,系统反应前后组分的热焐值守恒。体系达到化学反应热平衡的判据式如方程(3)所示,体系的 Gibbs 自由能达到极小值,其中 S 代表仅仅单独存在的相,如固体 $\text{C}(\text{s})$ 颗粒, P 为系统中相的个数。

1.2 转化指标

甲烷转化率: 甲烷转化率定义为反应系统中甲烷转化量(进入反应系统中甲烷量与合成气中甲烷量的差值)与进入反应系统中甲烷量比值。

$$\text{CH}_4 \text{ Conversion} = 100\% - N_{\text{CH}_4, \text{out}} / N_{\text{CH}_4, \text{in}} \times 100\% \quad (4)$$

炭黑 [C(s)] 生成率: 制备得到的粗合成气中 C(s) 的摩尔数与 C(s) 的理论最大产生摩尔数的比值:

$$\text{C(s) Generation} = N_{\text{C(s)}, \text{out}} / N_{\text{C(s)}, \text{in}} \times 100\% \quad (5)$$

冷煤气效率: 类比固体气化的概念,将利用垃圾气化粗燃气与甲烷共重整制备粗合成气的冷煤气效率定义为,粗合成气中目标气体(CO , H_2)的热值与进入系统的气体(CH_4 、FG)总热值的百分比。

$$\text{Cold Gas Efficiency (CGE)} = Q_{\text{out}} / Q_{\text{in}} \times 100\% \quad (6)$$

2 结果与讨论

2.1 温度对合成气制备的影响

参考常见工况下垃圾富氧气化产气的典型组

分,本文中模拟计算采用的垃圾气化粗燃气成分(体积分数)为 H_2 33.30%, CO 35.25%, CO_2 31.45%。为考虑温度对合成气成分的影响,图 1 给出了在不考虑系统能量守恒方程的情况下, O_2/CH_4 、温度对合成气成分的影响。通入系统中的 O_2 和垃圾粗燃气中含有的 CO_2 可以作为反应系统的气化剂参加反应。

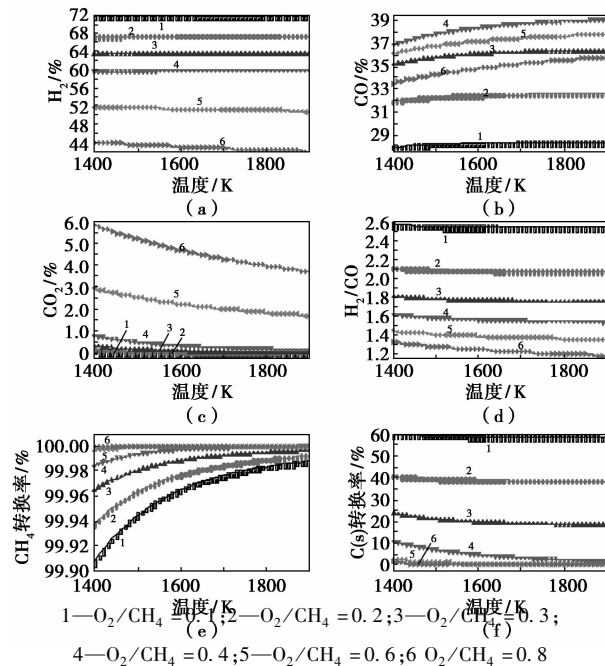


图 1 温度对气化和甲烷重整制备合成气的影响 (FG: $\text{CH}_4 = 0.73$)

如图 1 中所示,在所有计算工况下 O_2 均完全转化,这是由于 O_2 反应活性较强^[7],会优先与系统中还原性物质反应。由图 1(c)、(f)可以看出,当 $\text{O}_2/\text{CH}_4 < 0.6$,此时系统中的气化剂总量较少,在高温下 CH_4 发生直接热裂解产生碳黑和 H_2 ^[8-10]。随着 O_2 添加量的增加,CO 含量迅速增加, H_2 含量、C(s) 生成率减少。由于此时系统中有大量 C(s) 存在,进入系统的 H 原子几乎全部转化为 H_2 ,且 H_2 含量随温度几乎不变, CO_2 含量很少,随 O_2/CH_4 增加的增加量不明显^[15]。C(s)、 CO_2 含量随温度升高而减小, CH_4 转化率、CO 含量随温度升高而增加。

当 $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 0.6 \sim 0.8$ 时,此时系统中气化剂已经足够将 CH_4 按反应方程(3)~(5)氧化,合成气中只有极少量的碳黑产生,与 CH_4 反应完后剩余的 O_2 与反应产物中的 H_2 、 CO 按方程(1)、(2)反应。随着 O_2 添加量的增加, CO_2 、 H_2O 含量迅速增加, CO 、 H_2 含量均减少。随着温度的升高, CO_2 、 H_2 的含量减小, CO 、 H_2O 的含量增加。这是因为水气

平衡反应(6)是放热反应,温度升高反应平衡向消耗 CO_2 和 H_2 ,生成 CO 和 H_2O 的方向进行;在计算的工况下, H_2/CO 在 1.2 ~ 2.6 变化,且 H_2/CO 随 O_2/CH_4 增加迅速降低,但随温度的升高只略有下降。

2.2 $\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$ 对共重整过程的影响

合成气生产过程中,通常通过添加 O_2 来使重整反应维持在合适的温度,添加水蒸汽来调整合成气中的 H_2/CO ,以满足不同合成工艺的需要。本文中考察了 O_2/CH_4 及 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ ($\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$) 对合成气中 CO 、 CO_2 、 H_2 含量, CH_4 、 H_2O 转化率, C(s) 生成率, H_2/CO ,温度(T),冷煤气效率(CGE)9个量的影响,以分析 O_2 、 H_2O 对垃圾气化气与甲烷共重整过程的影响特性。图2~图4给出了 FG/CH_4 在 0 ~ 1.46 时,上述9个量随 $\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$ 的变化。从图2~图4中可以看出,在所有计算工况下,水蒸汽的加入都会显著降低反应系统的理论温度、 CH_4 转化率以及合成气中 CO 的含量。 O_2/CH_4 在 0.4 附近且 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ 为 4 时水蒸汽的转化率较高,但整体来说水蒸汽的转化率较低,通常水蒸汽转化率小于 10%。大多数工况下水蒸汽的加入有利于提高合成气中 H_2 含量的提高,但水蒸汽转化率最高的区域与 H_2 含量最高的区域并不完全重合,而是略微偏

向 O_2/CH_4 及 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ 稍低的区域。这是因为系统中的 H_2 来源于甲烷的部分氧化/热裂解及水气平衡反应,在其他条件相近的情况下产生更多的 H_2 ,这与 Yan 等^[11] 研究结果一致。

O_2/CH_4 在 0.3 ~ 0.8 时,合成气中的 H_2 和 CO_2 含量均随水蒸汽添加量的增加而增加, C(s) 产生率随水蒸汽添加量的增加而减少。这是由于此时系统中气化剂的量虽然仍然不足,但系统反应温度较高(一般高于 900 K)。此时系统中的 CH_4 部分发生氧化反应,部分发生直接裂解。随着水蒸汽添加量的增加,水气平衡反应向消耗 H_2O 、 CO ,产生 CO_2 、 H_2 的方向进行,使得合成气中的 CO_2 、 H_2 含量,水蒸汽转化率增加, CO 含量减少。但同时由于水蒸汽的加入导致反应系统温度降低,随着水蒸汽添加量的增加, C(s) 生成率和甲烷的转化率降低。

$\text{O}_2/\text{CH}_4 > 0.8$ 以后,合成气中的 H_2 和 CO_2 含量仍随水蒸汽添加量的增加而增加,但此时反应系统中的气化剂已经足够使 CH_4 氧化成为 CO 、 H_2 及少量的 CO_2 和 H_2O ,反应产物中几乎没有 C(s) 。添加到反应系统的水蒸汽通过水气平衡反应(6)向消耗水蒸汽、 CO 产生 CO_2 、 H_2 的方向进行,使得合成气中的 CO_2 、 H_2 含量增加, CO 含量减少。此时如果 O_2/CH_4 继续少量增加,根据 Li 等^[12] 的计算结果,

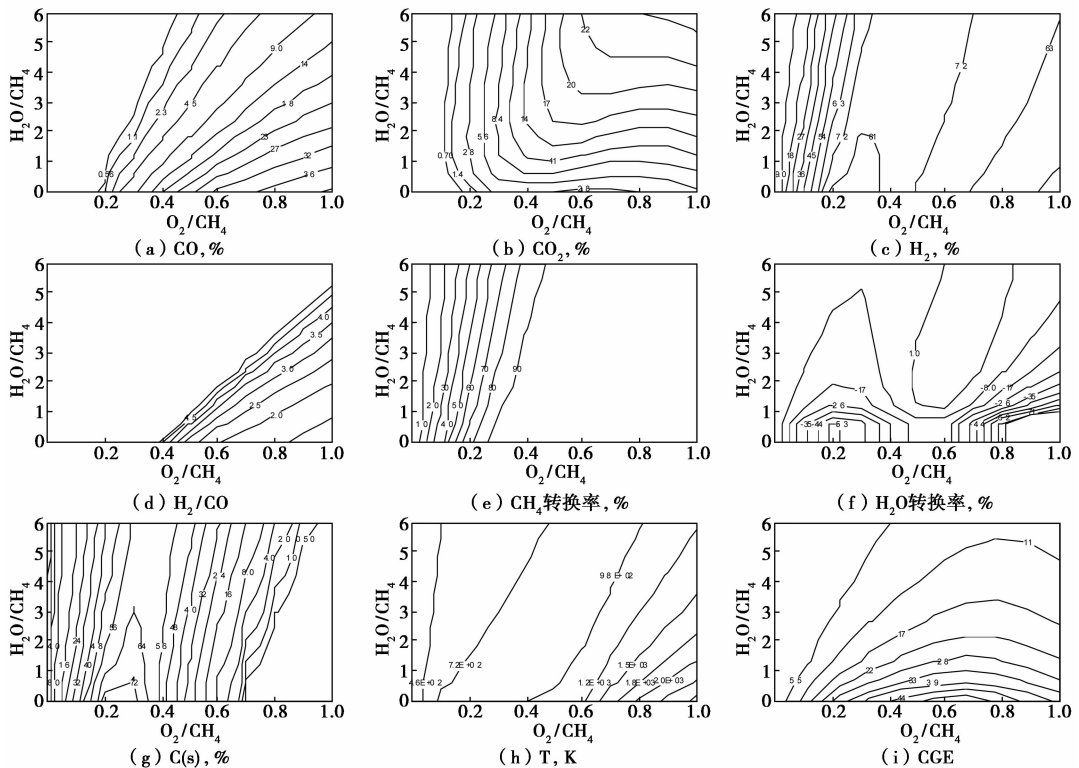


图2 $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{CH}_4$ 对气化气和甲烷共重整制合成气特性的影响($\text{FG}:\text{CH}_4 = 0$)

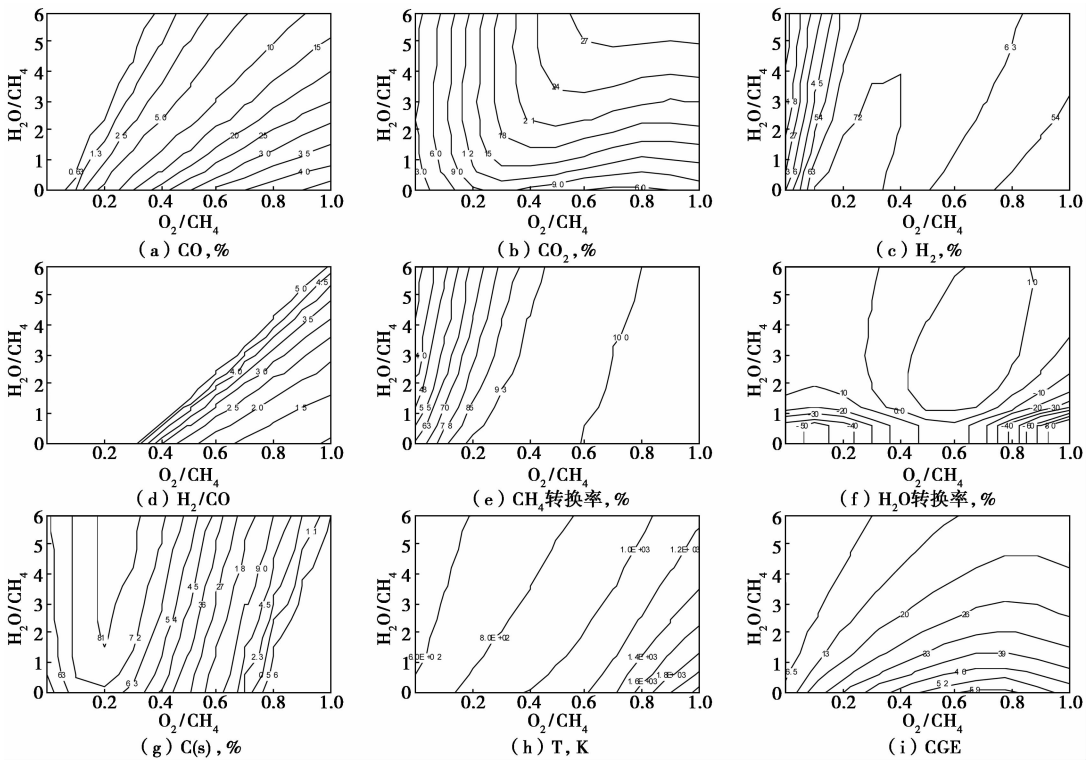


图3 H₂O:O₂:CH₄对气化和甲烷共重整制合成气特性的影响(FG:CH₄=0.73)

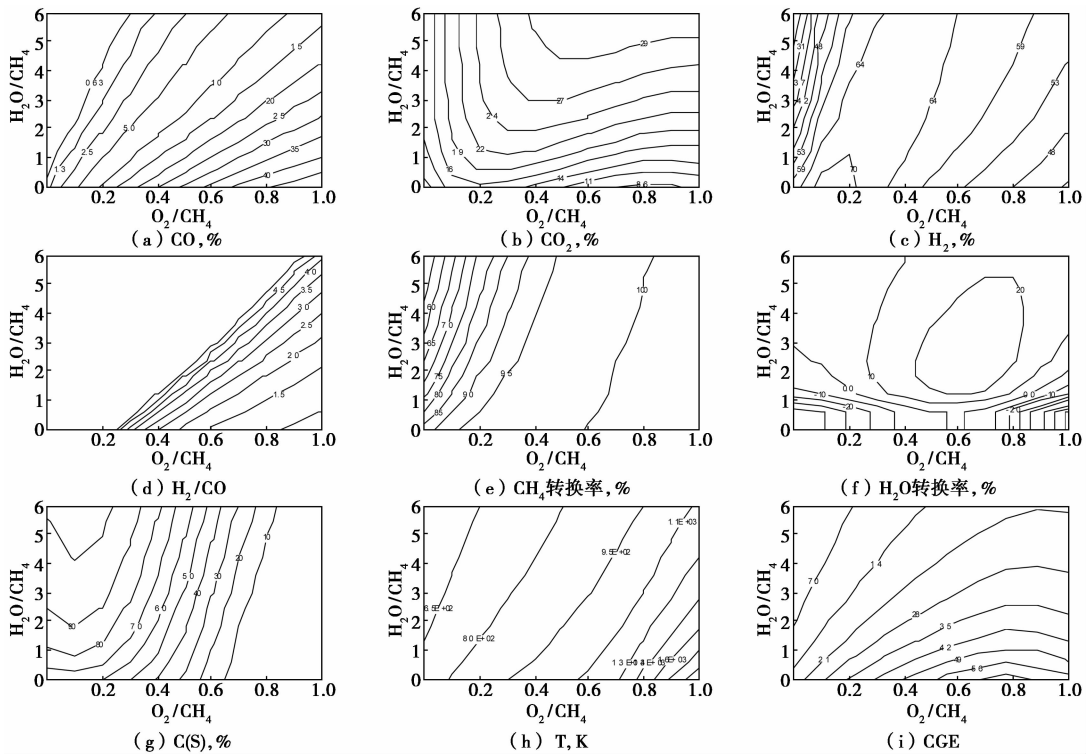


图4 H₂O:O₂:CH₄对气化和甲烷共重整制合成气特性的影响(FG:CH₄=1.46)

反应生成的气体中H₂会开始跟O₂反应,导致合成气中CO和CO₂含量略微增加,H₂O的转化率降低。图2~图4为反应系统的冷煤气效率(CG E),冷煤

气效率随进入反应系统的水蒸汽量的增加,逐渐向O₂/CH₄较高的区域移动。同时可以看出在所有计算工况下,O₂:H₂O:CH₄相同时,随FG添加量的增

加,冷煤气效率有所提高。这表明与单纯甲烷重整制合成气相比,垃圾气化气与甲烷共重整制合成气有利于提高系统的能量利用效率。总体来说, $O_2/CH_4 = 0.6 \sim 0.8$ 时冷煤气效率最高。

3 结论

采用热力学平衡模型对垃圾气化粗燃气与填埋气主要成分 CH_4 共重整制备合成气进行分析,结果表明,在气流床工作温度范围内 ($> 100^\circ C$),温度的升高有助于提高甲烷转化率; $H_2O:O_2:CH_4$ 对重整制备的合成气组分影响明显。水蒸汽的加入有利于提高合成气中 H_2 含量的提高,但水蒸汽转化率最高的区域与 H_2 含量最高的区域并不完全重合, O_2/CH_4 为 0.4 且 H_2O/CH_4 为 4 时水蒸汽的转化率较高。

综合考虑反应温度、 CH_4 转化率、冷煤气效率,比较合理的工况应该将 O_2/CH_4 控制在 0.65 ~ 0.80, H_2O/CH_4 控制在 0 ~ 0.3。在 FG/CH_4 分别为 0、0.73、1.46 时,反应系统能达到的最大 H_2/CO 分别为 3.5、2.75、2.0。通过垃圾气化气与甲烷共重整制备的合成气 H_2/CO 可以满足大部分合成工艺的要求。

参考文献

- [1] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴(2014) [M]. 北京:中国统计出版社,2015.
- [2] Brightstar[Z]. <http://www.brightstarenvironmental.com/>.
- [3] Freitas A C D, Guirardello R. Thermodynamic analysis of methane reforming with CO_2 , $CO_2 + H_2O$, $CO_2 + O_2$ and $CO_2 + air$ for hydrogen and synthesis gas production [J]. Journal of CO_2 Utilization, 2014, 7: 30 - 38.

- [4] Chen W H. CO_2 conversion for syngas production in methane catalytic partial oxidation [J]. Journal of CO_2 Utilization, 2014, 5: 1 - 9.
- [5] Han S, Park J, Song S, *et al.* Experimental and numerical study of detailed reaction mechanism optimization for syngas ($H_2 + CO$) production by non-catalytic partial oxidation of methane in a flow reactor [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35 (16): 8762 - 8771.
- [6] 汪洋, 于广锁, 代正华, 等. 气流床煤气化系统的热力学分析 [J]. 化学工程, 2007, 35(2): 75 - 78.
- [7] Jing Q S, Fei J H, Lou H, *et al.* Effective reforming of methane with CO_2 and O_2 to low H_2/CO ratio syngas over Ni/MgO-SiO₂ using fluidized bed reactor [J]. Energy Conversion and Management, 2004, 45(20): 3127 - 3137.
- [8] Patrianakos G, Kostoglou M, Konstandopoulos A. One-dimensional model of solar thermal reactors for the co-production of hydrogen and carbon black from methane decomposition [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(1): 189 - 202.
- [9] Rodat S, Abanades S, Flamant G. Co-production of hydrogen and carbon black from solar thermal methane splitting in a tubular reactor prototype [J]. Solar Energy, 2011, 85(4): 645 - 652.
- [10] Rodat S, Abanades S, Sans J L, *et al.* A pilot-scale solar reactor for the production of hydrogen and carbon black from methane splitting [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35 (15): 7748 - 7758.
- [11] Yan Yunfei, Zhang Jie, Zhang Li. Thermodynamic Analysis of the Influence of the Air Addition Modes on the Characteristics of Hydrogen Preparation Through a Self-heat-reforming of methane [J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2013, (4): 425 - 430, 442.
- [12] Li Fei, Zhao Zengli, Li Haibin, *et al.* Study on gasification characteristics of waste printed circuit boards (PCB) in molten salts: II Gasification reaction kinetics mode [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008. 28(6): 1161 - 1166. ■

科思创关闭西班牙 MDI 工厂

2015年12月4日,科思创(Covestro)监事会批准该公司于2017年底关闭其在西班牙塔拉戈纳的MDI工厂(最大产能为17万t/a)的申请。该工厂的关闭将会影响约120个就业机会。在工厂原址进行的本地聚氨酯系统、盐酸物流和基础设施都将保留,以供其他公司在化学园区中使用。

分析报告指出,从长远来看塔拉戈纳工厂将不再是具有竞争力的欧洲MDI生产地,该工厂生产MDI所需的氯供应未来也不再具有竞争优势,这也是考虑关闭该工厂的重要因素。科思创表示,该公司会与当地工会一起

为受影响的员工解决工作问题。

为了确保欧洲MDI生产的长期竞争力,科思创在决定直接投资其战略核心产品异氰酸酯之前,也充分考虑了不同的方案。最有可能的是扩大其现有的另外1个欧洲工厂,该工厂目前已能提供现代化、可靠的氯气生产。

科思创公司Iberia的经理Jesus Loma-Ossorio表示:“塔拉戈纳工厂将被保留,引入外部投资后再重新开放。塔拉戈纳和巴塞罗那的2个工厂将使科思创在西班牙化工占有重要的地位。”(Tina)