

焦炉煤气低温换热式甲烷化反应器性能研究

陈钢^{1*}, 屈江文², 李琨杰¹

(1.山西省国新能源发展集团有限公司, 山西 太原 030006;

2.山西高碳能源低碳化利用研究设计院有限公司, 山西 太原 030006)

摘要:基于焦炉煤气低温换热式甲烷化工艺进行试验,考察了其核心装置低温换热式甲烷化反应器在甲烷化过程中的运行情况。试验结果表明,该反应器在升温过程中控温精确;在连续1 000 h运行过程中,装置运行平稳,反应器出口气组成稳定,其中出口气中CO₂转化率大于98.0%,CO转化率大于99.8%,能够一步完成焦炉煤气甲烷化反应。同时,该反应器可在负荷为1 650~1 900 m³/h下稳定运行。

关键词:焦炉煤气;甲烷化;低温换热反应器

中图分类号:O643.36

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)06-0158-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.06.037

Study on performance of low-temperature heat exchange reactor for methanation of coke oven gas

CHEN Gang^{1*}, QU Jiang-wen², LI Kun-jie¹

(1. Shanxi Provincial Guoxin Energy Development Group Co., Ltd., Taiyuan 030006, China;

2. Shanxi Low Carbon Utilization of High Carbon Research and Design Institute Co., Ltd., Taiyuan 030006, China)

Abstract: The experiment is carried out based on the low-temperature heat exchange methanation process of coke oven gas, and the operation conditions of the core equipment-low temperature heat exchange methanation reactor is investigated. The experimental results show that the temperature control for this reactor is accurate in the heating process. During the continuous operation of 1 000 h, this reactor has run stably and the composition of outlet gas remains stable. In the outlet gas, the conversion rates of CO₂ and CO are more than 98.0% and 99.8% respectively, which means this reactor is able to complete methanation of coke oven gas in one step. At the same time, this reactor can operate stably at the load of 1 650-1 900 m³/h.

Key words: coke oven gas; methanation; low-temperature heat exchange reactor

中国作为传统炼焦大国,每年大约会产生1 000亿m³的焦炉煤气,其中仅有50%的焦炉煤气用于炼焦加热,其余的焦炉煤气被直接排放或者用作电厂燃烧发电,不仅造成了资源的浪费,而且对环境产生极大污染^[1-3]。而利用焦炉煤气制天然气不仅能够缓解我国对进口天然气的依赖,同时可以实现焦炉煤气的清洁利用^[4-7]。焦炉煤气制天然气为强放热反应,为保持反应床层温度稳定,需要在反应过程中及时移走反应热,根据移走反应热的方式不同,甲烷化的工艺主要分为3种:第一种为绝热甲烷化工艺,该工艺采用绝热反应器,反应产生的热在反应器外被移走,代表性技术有戴维技术、托普索技术^[8-10];第二种为等温甲烷化工艺,该工艺主要采用列管式反应器,通过冷媒循环控制反应器温度;第三种为西南化工设计院开发的低温换热式甲烷化工艺,该工艺采用低温换热式甲烷化反应器。山西高碳能源低碳化利用研究设计院有限公司对西南化工设计院开发的低温换热式甲烷化反应器进行了工业

化测试。

1 低温换热式甲烷化反应器结构

为了一步完成焦炉煤气甲烷化反应,设计了一种低温换热式甲烷化反应器如图1,该甲烷化反应器主要分为3部分:上部为绝热反应区,中部为冷激区,下部为换热反应区。其中绝热反应区高度为1 200 cm,直径为550 cm,并设置有反应气进口和催化剂卸料孔;冷激区高度为800 cm,直径为550 cm,设置有冷激气进口;换热反应区高度为3 125 cm,

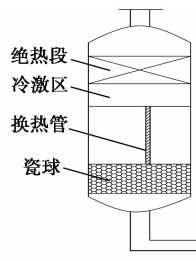


图1 低温换热式甲烷化反应器结构图

收稿日期:2016-12-13

基金项目:山西省煤基重点科技攻关项目(MJH2014-03)

作者简介:陈钢(1966-),男,本科,高级工程师,主要从事燃气技术工作,通讯联系人,0351-2985982,729801400@qq.com。

直径为 550 cm,其中管程设置有 88 根列管,壳程设置有进出水口与汽包相连。

2 低温换热式甲烷化反应器测试工艺

从甲烷化厂净化工段过来的原料气(温度为 130~250℃)分成 2 部分,第一部分原料气与水蒸汽(温度为 200~225℃)按蒸汽和原料气比为 0.4~0.5 混合,混合之后进入电加热器加热到 280~350℃ 进入甲烷化反应器绝热段,在催化剂床层发生甲烷化反应,得到高温富甲烷气(温度为 450~660℃);第二部分原料气经过空冷器冷却至 ~80℃ 进入甲烷化反应器的冷激室,对高温富甲烷气进行冷激,冷激后的混合气(温度为 370~390℃)进入换热反应区列管催化剂床层实现最终甲烷化反应。换热区为列管式反应器,其中甲烷化催化剂填装在列管中,壳程为锅炉给水。通过锅炉给水移热,将反应热移除并用于生产中压饱和蒸汽,其中可调节汽包出口蒸汽压力保证换热反应段温度不超过 300℃。最终,出甲烷化反应器的气体经过水冷器、空冷器、气液分离器等送出界外。图 2 为低温换热式甲烷化反应器测试工艺流程。

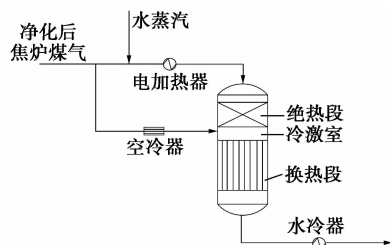


图 2 低温换热式甲烷化反应器测试工艺流程

3 甲烷化反应器测试结果

本次试验针对山西高碳能源低碳化利用研究设计院与西南化工设计院合作开发的低温换热式甲烷化工艺,对其核心装置低温换热甲烷化反应器进行测试,原料气来自国新正泰厂区大系统管道,处理焦炉煤气量 1 800 m³/h,连续运行 1 000 h。

3.1 反应器升温过程温度变化

试验以氮气(O₂<0.1%)为升温介质,空速为 500~1 000 h⁻¹,对甲烷化反应器进行升温。

在甲烷化反应器升温过程中,主要分为 3 阶段。第一阶段以 20~30℃/h 的速率,将甲烷化催化剂绝热段床层升温至 120℃,恒温 3 h 以除去催化剂中的吸附水。第二阶段以 20~30℃/h 的速率,将温度由 120℃ 升至 300℃ 恒温 3 h 以使床层轴向温度均匀。

第三阶段向系统中间歇通入焦炉气进行催化剂还原,控制还原气中 CO+CO₂ 含量<1%,焦炉气加入后,床层温度不断上升,升温速率≤30℃/h,升温至 400~450℃ 时,恒温 3 h。从图 3 中可以看出,反应器中 200 mm 与 300 mm 处的温度均与 3 阶段所要控制的温度一致,说明该低温换热式甲烷化反应器符合设计要求,能够实现反应器升温过程的精确控温,避免了反应器飞温现象的发生。

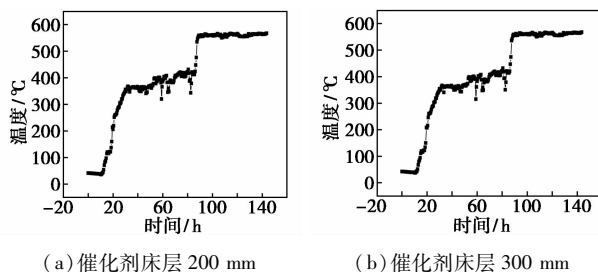
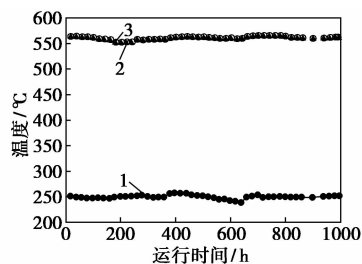


图 3 升温过程中反应区床层温度变化图

3.2 反应器平衡过程温度变化

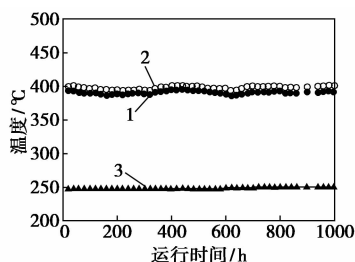
图 4 为绝热反应区床层温度变化图,从图 4 可以看出,在焦炉煤气低温换热甲烷化中试运行中,入口温度控制除个别点外,平稳控制在 242~256℃,绝热段催化剂床层 200 mm 处热电偶温度为 550~570℃,绝热段催化剂床层 300 mm 处热电偶温度为 550~570℃,且与 200 mm 处热电偶温度高度一致,符合绝热甲烷化反应过程,因为焦炉煤气进入床层后发生剧烈的甲烷化放热反应,在反应器 200 mm 处达到化学平衡,反应热随气流下移使得 300 mm 处热偶温度与之相同。



1—绝热区入口;2—催化剂床层 200 mm;3—催化剂床层 300 mm

图 4 平衡过程绝热反应区床层温度变化图

图 5 为低温换热段温度变化图,从图 5 可以看出,绝热甲烷化出口气体与原料气混合后,冷激段 C、D 温度基本一致,且平稳维持在 390~400℃,说明绝热段中试装置运行平稳,催化剂活性稳定,低温换热出口温度维持在 290~300℃,说明低温换热段中试装置运行平稳,催化剂活性稳定,充分说明采用绝热反应器与换热反应器具有优异的稳定性。

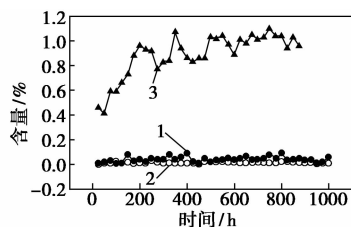


1—冷激段 C;2—冷激段 D;3—反应器出口

图 5 平衡过程低温换热段温度变化图

3.3 出口气组成及转化率

从图 6 及表 1 可以看出,在 1 000 h 运行过程中,反应器出口气组成稳定,说明装置运行平稳,催化活性稳定。其中出口气中 CO₂ 体积分数为 0.01%~0.09%,CO₂ 转化率大于 98.0%;CO 体积分数为 0.01%~0.02%,CO 转化率大于 99.8%达到了中试设计要求。同时,出口气中 C₂H₆ 体积分数为 0.85%~1.10%,可满足 SNG、CNG、LNG 等要求,且 C₂H₆ 的存在提高了产品热值。



1—CO₂;2—CO;3—C₂H₆

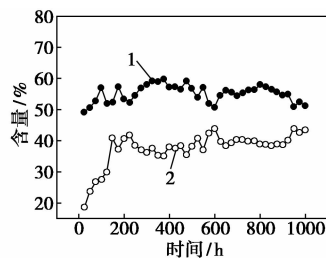
图 6 出口气中 CO₂、CO、C₂H₆ 随运行时间变化趋势

表 1 CO₂、CO、C₂H₆ 转化率 %

日期	CO ₂	CO	C ₂ H ₆
2016. 8. 16	98. 82	99. 80	70. 78
2016. 8. 22	98. 09	99. 90	67. 52
2016. 8. 29	98. 89	99. 89	66. 53

从图 7 可以看出,在 1 000 h 运行过程中,反应器出口气中 CH₄ 体积分数与 H₂ 体积分数呈反向波动,即 H₂ 体积分数随 CH₄ 体积分数的升高而降低,随 CH₄ 体积分数的降低而升高,原因可能有 2 方面:一方面是由于在甲烷化反应过程中,氢气为反应物,甲烷为产物,反应物的消耗使产物的含量增加;另一方面是由于原料气组成的波动引起,属于正常原因。在整体中试运行中,产品气中 CH₄ 体积分数为 51%~59%,H₂ 体积分数为 35%~41%,进一步说明利用该反应器能够实现焦炉煤气甲烷化一步

完成。

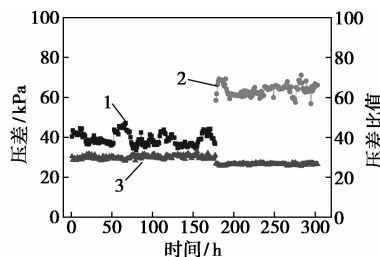


1—CH₄;2—H₂

图 7 出口气中 CH₄、H₂ 随运行时间变化趋势

3.4 反应器床层压差的变化

图 8 为甲烷化反应过程中某段时间床层压差变化趋势图,从图 8 中可以看出,随着中试运行装置负荷的变化,床层压差发生变化,负荷越大床层压差越大,当反应床层处于低负荷(原料气流量为 1 000~1 300 m³/h)时,床层压差为 35~43 kPa,当反应床层处于高负荷(原料气流量为 1 650~1 900 m³/h)时,床层压差为 60~70 kPa,而焦炉煤气流量与床层压差的绝对值之比随中试运行呈稳定趋势,说明催化剂强度良好,没有因为床层压差的变化而破碎,进一步证明了运用该反应器进行焦炉煤气甲烷化反应的可行性。



1—低压负荷压差;2—高压负荷压差;3—原料气流量与压差比值

图 8 床层压差随运行时间变化趋势

4 结论

针对西南化工设计院与山西高碳能源低碳化利用研究设计院有限公司合作开发的焦炉煤气低温换热式甲烷化反应工艺,对其核心装置低温换热式甲烷化反应器进行测试,结果如下。

(1)反应器在升温过程中,控温精确,能够按照设计要求进行升温。

(2)反应器在运行过程中,运行平稳,绝热段入口温度 242~256℃,催化剂床层 200 mm 热电偶温度为 550~570℃,催化剂床层 300 mm 热电偶温度为 550~570℃,且二者温度高度一致,符合绝热甲烷

(下转第 162 页)

6 mm 的圆柱形金属杆作为支撑轴,金属杆的另一端与电机连接,由电机转动带动盖的旋转,驱动电机为伺服步进电机,固定在曝气池顶部,设置电机转速为 120 r/min。

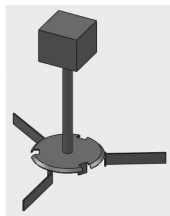


图 1 旋转曝气器的结构

旋转曝气器和微孔曝气器进行组合使用,其中,微孔曝气器起到气体初始分布的作用,而旋转曝气器则起到均匀分布气体的作用。当气泡从微孔曝气器上升冲击到旋转曝气器时,由于旋转曝气器的作用形成了旋转流场,使气泡由垂直运动转化为部分水平运动,弯曲的折边使气泡产生斜向下的运动;经过盖的旋转和翅片导向作用后,可使气泡从盖的边上以螺旋旋转的方式散出。旋转产生的旋转流场能加快气液表面更新,促使气含率分布均匀,减少曝气传质死区,提高曝气充氧效果。

1.2 试剂和仪器

无水亚硫酸钠:AR,温州市化学用料厂;六水合氯化钴:AR,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

溶解氧测量仪:奥豪斯 ST300D 型,测量范围 0.00~19.00 mg/L,测量精度 $\pm 1\%$ 。

(上接第 160 页)

化反应过程;绝热甲烷化出口气体与原料气混合后,冷激段 C、D 温度基本一致,且平稳维持在 390~400℃,低温换热出口温度维持在 290~300℃。

(3) 反应器出口气组成稳定,其中 CO₂ 转化率大于 98.0%,CO 转化率大于 99.8%,该反应器能够实现焦炉煤气甲烷化一步转化,工艺简单,设备投资小。

(4) 反应器能够在高负荷(焦炉煤气进气流量为 1 650~1 900 m³/h)下稳定工作。

参考文献

- [1] Razzaq R, Li C, Zhang S. Coke oven gas: Availability, properties, purification, and utilization in China[J]. *Fuel*, 2013, 113(2): 287-299.
- [2] Anderson D M, Roop J M. The Technology-energy-environment-health (TEEH) Chain in China: A case study in cokemaking, edited by karen R. polenske[J]. *Journal of Regional Science*, 2007,

1.3 实验装置与方法

实验装置见图 2,主要包括尺寸为 600 mm×800 mm×910 mm 曝气池、罗茨鼓风机和转子流量计等。旋转曝气器的排布见图 3(a),其中编号 1、3 的旋转曝气器距离微孔曝气器的高度均为 70 mm,编号 2、4 的旋转曝气器距离微孔曝气器的高度均为 20 mm。溶氧仪测量高度距离池底分别为 425、525、625 mm,每个高度平面的测量点选择中心和边界各 1 个,旋转曝气器的测量点命名为 A1、B1、A2、B2、A3、B3,微孔曝气器的测量点命名为 a1、b1、a2、b2、a3、b3,两者测量点在曝气池内空间分布见图 3(b)。

本实验参照 CJ/T 475—2015 标准进行^[9]。分别进行旋转曝气器、微孔曝气器曝气实验。以旋转曝气器为例,其实验流程如下:校准溶氧仪,按图 2 连接实验装置,检查装置气密性;加水至 850 mm 高度,投加无水亚硫酸钠和六水合氯化钴,使水中的溶解氧降至 0.2 mg/L 以下;开始实验,每隔 0.5 min 记录一次溶解氧值,一段时间后可延长间隔至 1 min,观察实验现象并记录水温、气温,当 5 min 内水中溶解氧浓度基本保持不变时或者水中溶解氧浓度 10 min 内增加值小于 0.1 mg/L 时停止实验;为了排除其他因素对测试结果的干扰,实验装置处于相同的条件下来测得水中溶解氧浓度 C^[10-11],每池水重复实验不应超过 2 次。微孔曝气器的性能测试水温为 25.9~26.5℃,旋转曝气器的性能测试水温为 28.6~29.8℃。

47(2):397-398.

- [3] Li Q, Du S, Liao Z, et al. Analysis of Misunderstandings in developing coal gasification in China [J]. *Sino-Global Energy*, 2011, 38(8): 35-39.
- [4] Razzaq R, Zhu H, Jiang L, et al. Catalytic methanation of CO and CO₂ in coke oven gas over Ni-Co/ZrO₂-CeO₂ [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(6): 2247-2256.
- [5] Zhu H, Razzaq R, Jiang L, et al. Low-temperature methanation of CO in coke oven gas using single nanosized Co₃O₄, catalysts [J]. *Catalysis Communications*, 2012, 23(21): 43-47.
- [6] Lu H, Yang X, Gao G, et al. Mesoporous zirconia-modified clays supported nickel catalysts for CO and CO₂ methanation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(33): 18894-18907.
- [7] 杨养龙, 杨扬. 焦炉煤气制天然气的技术进展及思考 [J]. *现代化工*, 2015, 35(1): 11-14.
- [8] Christian Wix, Ib Dybkjaer, Niels R. Udengaard. 煤制天然气-甲烷化工艺 [C]. 2010 中国新型煤化工发展及示范项目进展论坛, 2010.
- [9] 托普索公司. 煤制替代性天然气高温甲烷化工艺 [C]. 全国化肥甲醇技术年会, 2007.
- [10] 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, (4): 77-82. ■