

绝热多段固定床甲烷化反应器设计中几个问题的研究

宋鹏飞,侯建国,王秀林,高振,张瑜,姚辉超,穆祥宇

(中海石油气电集团技术研发中心,北京100007)

摘要:相比一般固定床反应器的设计,绝热多段固定床甲烷化反应器的设计具有一定特殊性。针对甲烷化反应器运行中诸如床层热点穿出、床层超温、催化剂结构性破坏、反应器冷热位移等影响,以及甲烷化反应器安全稳定运行的问题进行了研究,分析了这些问题产生的原因,并给出解决问题的建议。

关键词:甲烷化;固定床反应器;催化剂

中图分类号:TQ545

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)10-0143-03

Several design problems of multi-stage fixed bed adiabatic methanation reactor

SONG Peng-fei, HOU Jian-guo, WANG Xiu-lin, GAO Zhen, ZHANG Yu, YAO Hui-chao, MU Xiang-yu
(CNOOC Gas & Power Group Technology R&D Center, Beijing 100007, China)

Abstract: Compared with the general fixed-bed reactor, the design of multi-stage fixed bed adiabatic methanation reactor has certain peculiarities. The causes of the existing problems during the operation of adiabatic methanation reactor are analyzed, including hot piercing on the bed, over-temperature, catalyst structural damage, safe and steady operation, and so on. Some suggestions are also proposed to solve these issues.

Key words: methanation; catalyst; fixed bed reactor

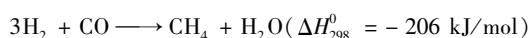
甲烷化技术作为煤制天然气和焦炉气制天然气的关键技术^[1],近年来随着国内煤制天然气和焦炉气制天然气项目的陆续上马越来越被重视。目前仅有丹麦的托普索(Topsoe)公司、德国的鲁奇公司、英国的Davy公司、美国的巨点能源公司能提供高温甲烷化的成套技术^[2]。国产焦炉气甲烷化技术已经工业应用,但国内尚无工业化的煤制天然气甲烷化技术,对这种高温甲烷化反应器的研究更少见报道。甲烷化反应器通常与甲烷化工艺和催化剂配套,设计中很多经验取值与配套的工艺和催化剂密切相关,与甲烷化催化剂并列为甲烷化技术的两大核心^[3-4]。已经工业化应用的甲烷化技术普遍采用绝热多段固定床甲烷化反应器。该种反应器属于固定床反应器的一种。固定床反应器是气固催化反应中应用最广泛、最基础的一种反应器^[5],具有催化剂不易磨损,可用少量的催化剂和较小的反应器获得较大的生产量等优点^[6]。

陈尚伟等^[3]通过建立适合绝热固定床反应器参数灵敏性的数学模型,分析了反应温度对进料温度的参数灵敏性问题,提出了进料温度、绝热温升等对绝热固定床反应器床层温度分布和温度灵敏度分布影响的解析表达式。吴连弟等^[4]通过对外循环式甲烷化反应器建立数学模型,分别探索了床层直径、循环比、入口压力和温度对床层压降、催化剂用

量及循环功的影响,认为提升入口温度和压力有利于降低催化剂用量、降低床层压降和循环功,而床层直径减小,使产热量和催化剂用量略微增加,但床层压和循环功显著上升。宏存茂等^[7]估算催化剂外表面与气相间温度差和浓度差,认为通过适当增大反应器的高径比、提高空速、增大催化剂比表面积、减小催化剂粒度的方法,可降低催化剂的外部温度差和浓度差,从而提高反应速度和选择性。李浦等^[8]、刘良宏等^[9]对反应温度、床层最高温度、飞温避免和催化剂失活的工业控制系统设计进行了研究。以上文献基本是对固定床反应器设计中的共性问题进行研究,针对甲烷化反应器的诸如热点穿出、床层超温和催化剂结构性破坏等问题的论述较少,而甲烷化属于反应快、强放热的反应体系,这些问题对装置的安全稳定运行影响更加突出。本文中结合实验资料及工业化运行经验,针对甲烷化绝热多段固定床反应器设计中的这些问题的特殊性进行分析,并提出解决问题的建议。

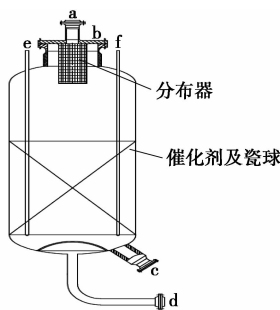
1 甲烷化技术及反应器

甲烷化是指CO或CO₂在催化剂作用下加氢生成CH₄和H₂O的强放热反应^[10]:



甲烷化具有反应迅速、放热量大、易积碳等特点。每 1% CO 转化为甲烷,气体的绝热温升达 74℃,1% CO₂ 转化为甲烷,气体的绝热温升达 60℃^[1]。目前典型的焦炉气中 CO 和 CO₂ 摩尔分数 8%~10%,煤气化工艺制得的煤气中 CO 摩尔分数 23%~60%^[6],反应放热量相当大。国内已经正在建设的煤制天然气项目的甲烷化技术主要由丹麦托普索和英国 DAVY 公司提供。2 种工艺均采用中间换热式绝热多段固定床反应器,将部分甲烷化后的气体循环回去以稀释原料焦炉煤气,从而稀释进口 CO 和 CO₂ 的浓度,达到控制反应速度和反应放热的目的。通常情况下第一、二甲烷化反应器的反应负荷最大。催化剂床层的温升由气体循环比、各反应器流量分配、工艺蒸汽量来实现控制。

甲烷化反应器的设计是甲烷化技术的关键技术之一^[11],与甲烷化工艺和催化剂高度匹配,目前还主要被丹麦托普索、英国 DAVY、德国鲁齐等少数几家公司掌握。国内于 2012 年初已经成功为内蒙古大唐克什克腾旗煤制天然气项目制造了甲烷化反应器,但对这种高温甲烷化反应器的设计研究方面还鲜见报道。常见的固定床甲烷化反应器结构简图如图 1 所示。



a—原料气入口;b—反应器入口;c—卸料口;d—反应器出口;
e、f—热偶导管(有些设计仅有 1 个)

图 1 固定床甲烷化反应器简图

工艺气与循环气、水蒸汽混合后,CO、CO₂ 的浓度被稀释,经各级反应器负荷分配进入反应器。位于反应器入口的分布器用以消除气流初动能,使合成物流能相对均匀地流入反应器。床层和均布器之间留有一定的气态空间,用于流体缓冲和均匀混合。平铺于床层上部的填料(如瓷球)可进一步使物流以更均匀的状态进入甲烷化催化剂层。甲烷化催化剂一般直径小且外形均一,以尽量避免壁效应并保持床层中的各个部位密度均匀。催化剂床层各部分阻力应尽量相同,避免因可能造成的沟流和短路而影响反应效率。合成气在甲烷化催化剂颗粒之

间的通道内经过收缩、扩大、与颗粒碰撞、变向、分流等一系列传质和传热过程,发生化学反应并释放大热量后穿出床层,离开反应器。反应器内设置 1~2 个热电偶导管,用以实时监控床层各段的温度参数。甲烷化反应器的设计重点是反应热的及时移走和催化剂的保护。

2 甲烷化反应器设计中几个问题的探讨

甲烷化过程具有高温、高压、含易燃易爆有毒气体等特征,保证装置的安全稳定运行是重中之重。结合甲烷化试验及工业化装置的运行经验,总结运行过程中出现的主要问题有床层热点穿出、床层超温、催化剂结构性破坏、反应器热冷位移等。在甲烷化反应器设计中应尽量考虑到这些问题。以下将对这些问题进行分析,并对在设计中可能的解决问题的思路和方法进行阐述。

2.1 床层热点穿出

甲烷化工艺一般要求较高的空速,尤其是煤制天然气甲烷化工艺,空速为 10 000~17 000 h⁻¹甚至更高。高空速下一旦床层热点穿出,将造成反应不完全、后续反应器的负荷增大及工艺条件偏离设计值,严重时造成后续反应器因超温而停车等问题。设计中避免床层热点穿出需要综合考虑原料气的组分和工艺参数,催化剂的特性、用量及装填方式,床层高度、直径和线速度等因素。在运行过程中对床层轴向不同位置的温度和反应器出口温度进行实时监测,分析判断是否存在热点穿出现象。为避免可能的热点穿出,在设计中应注意的要点主要有以下方面。

2.1.1 催化剂装填量

为避免可能的热点穿出,保证整体催化剂的使用寿命,设计催化剂装填量时,除了考虑催化剂性能、入口工艺气的组分及温度压力参数,还要考虑到床层可能的沉降、催化剂高温收缩、运行中部分催化剂的意外失活等因素,在计算催化剂用量的基础上适当增加设计余量。催化剂理论装填量计算公式为^[12]:

$$V_R = \lambda(v_N/S_V)$$

式中, V_R 为催化剂填充体积, m³; v_N 为标准状况下的进反应器气体流量, m³/s; S_V 为空间速度, s⁻¹; λ 为催化剂装填系数。

其中催化剂装填系数是基于对催化剂各方面性能、特定组成及温度压力原料气条件下催化剂的表现,及对工业装置设计有深刻理解后的关键经验数据。取值过大会增加催化剂装填量,影响反应器尺寸设计,造成成本增加;取值过小易造成热点穿出。

2.1.2 床层直径与高度

床层的高径比过小时,较高线速度不利于床层的传热,存在短路及热点穿出的风险,而高径比太大会导致操作气速、流体阻力增大。设计时应尽量考虑有利于设备加工制造、合适的床层高径比等因素。不同的催化剂、同一工艺的不同甲烷化反应器都有各自最佳的高径比。通常采用经验法计算出床层直径和高度后,再通过校验床层压降判断设计是否合理。床层直径的经验计算公式如下:

$$D = \kappa \sqrt[3]{4Q/\pi SvX}$$

式中, D 为反应器内径,m; Q 为工况下进入反应器气体流量, m^3/s ; X 为床层高径比; κ 为床层内径设计经验系数。

床层直径确定后,催化剂装填量已知的高度也即随之确定。甲烷化反应器的床层压降核算通常采用厄根(Ergun)方程^[13],其中甲烷化催化剂的空隙率和流体流速对计算结果影响较大,高空隙率、低流速条件下有利于降低床层压降。甲烷化催化剂一般为直径3~5 mm的形状规则的圆柱形或蜂窝状固体,孔隙率和空速在合适的范围内床层压降并不大。

2.2 床层超温与检测

甲烷化反应具有高放热、反应快的特点。原料气在催化剂表面的活性位上发生化学反应,过程放出的大量热量经过催化剂内、催化剂与流体、床层与反应器器壁的传热,过程中既包括气态流体之间和固态催化剂内部的传热,又包括物流和催化剂气-固相界面的传热。对于绝热固定床反应器,热量的导出主要依靠物流携带,物流在反应器内停留时间的设计对于床层温度的调控很重要。

甲烷化反应过程中床层温度过低可能导致重烃类物质的生成,温度过高致使催化剂活性位结焦失活,甚至造成安全事故。考虑到床层温度对原料温度具有高度敏感性^[3],为避免因床层超温致使催化剂活性金属融合甚至结焦失活,保证装置的安全稳定运行,设计中需要对催化剂床层、反应器进出口及反应器壁温度实时检测,并设置连锁控制,一旦出现床层超温须及时调整工艺的汽气比或循环比,调控甲烷化反应在合理的设计温度范围内。通常对反应负荷较大的反应器(如第一、第二甲烷化反应器)需要最严密的温度检测,适当增加床层的温度检测点。安装耐火内衬有利于降低反应器材料等级、节省投资,但通常需要安装密集的壁温检测原件以掌握耐火内衬的实际工作状况。

2.3 水侵入致催化剂结构性破坏

当物流由于停车或其他原因温度降低或压力降低时,前端饱和蒸汽冷凝,液态水进入高温床层可能会造成催化剂因骤冷或浸泡,伤害到催化剂的基础结构,造成催化剂强度降低、碎裂甚至粉化。催化剂遭结构性破坏后,粉末堵塞流道致使床层压降骤增,进入催化剂承受更大压力更易被破坏的恶性循环。

解决问题的方法除提高催化剂强度、改进装填方法外,可以通过加强温度和压降监测、采用分液和排液的预防手段。工业装置中常通过测量甲烷化反应器进出口压差的合理性来判断催化剂是否碎裂,通过检测床层温度是否骤降判断是否有冷凝水侵入。一旦床层顶部温度骤降频率过高,或压降长时间高于设计值,可能是由于水侵入造成催化剂结构性破坏,严重时需要停工检修甚至更换催化剂。从甲烷化反应器设计的系统性考虑,在反应器前设置气液分离器,或在入口管道的低位设置排净有利于避免此问题。

2.4 反应器热冷位移

甲烷化反应过程放出的大量热量会引起反应器装置的热胀。热胀后反应器的空间状态与安装时有差别,可能会对进出口管道带来一定的拉伸应力,引起泄露或管道变形。在反应器设计及安装时,考虑运行工况与停工工况甲烷化反应器可能的位移空间,在安装时留出一定余量或采用底部及径向弹簧式设计。

3 结语

绝热多段固定床甲烷化反应器的设计中,合适的高径比和催化剂装填量有助于避免床层热点穿出;设置床层温度检测、超温连锁调整蒸汽量和循环量来避免床层超温;系统性考虑甲烷化反应器防水侵入的设计,在反应器前设置气液分离及排净,加强床层压降和温度的检测有利于避免水侵入对催化剂的伤害;反应器安装时考虑位移余量或采用底部及径向弹簧式设计有利于降低反应器冷热变形对上下游管道的应力危害。除了以上探讨的问题外,甲烷化反应器的设计中还有诸如分布器设计、设备材料选材、结构设计、反应器支撑、催化剂装填方案等一些值得进一步研究的问题。

参考文献

- [1] 晏双华,双建永,胡四斌.煤制合成天然气工艺中甲烷化合成技术[J].化肥设计,2010,48(2):19-21.

实验中取 30 mL 废水放入 50 mL 玻璃离心管内,然后依次加入一定量的生石灰、絮凝剂和助凝剂,并调节其 pH,沉淀一定时间后离心,然后取上清液测定其水质的 COD、含氮量等参数指标,以确定适宜的药剂组合和投药量。最后对处理后的水进行超声波辅助高级氧化处理,并测定其 COD 来确定适宜的高级氧化操作参数,得到适合于可生化性的水质用于后续工艺进行水处理。

1.2 废水水质

实验用水取自生活垃圾填埋场,其水质情况如表 1。

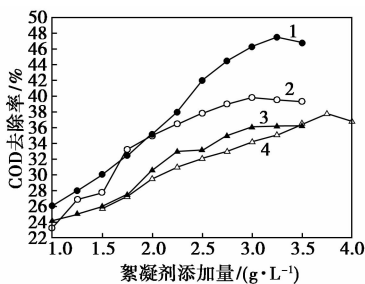
表 1 废水水质

pH	COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	NH ₃ -N/(mg·L ⁻¹)	色度	水温/°C
6.5~7.0	16000~20000	800~1000	16460	18~25

2 结果与讨论

2.1 絮凝剂种类及投加量对 COD 去除率的影响

实验过程中分别选取 4 种不同的絮凝剂 PAC、PAS、PFC 和 PFS 对废水进行絮凝处理,以考察絮凝剂种类及其投加量对 COD 去除率的影响,实验结果如图 2 所示。



1—PFS;2—PAC;3—PFC;4—PAS

图 2 不同种类的絮凝剂对 COD 去除率的影响

由图 2 可以看出,COD 去除率均随着 4 种絮凝剂投加量的增加而增加,并达到稳定去除率。这主要是因为,污水中含有悬浮性、胶体性和溶解性 3 种物理形态的有机污染物^[8],絮凝剂的加入主要是中和胶体及悬浮物表面的电荷,破坏悬浮胶体的稳定性,削弱胶体和悬浮物颗粒间的静电排斥力,从而使污水中易沉淀的悬浮性有机物、细小悬浮性及胶体性有机物得以聚集成大分子而去除。随着絮凝剂添加量的增加,中和的电荷越来越多,悬浮胶体的稳定性越来越差,胶体性颗粒聚集形成细小的凝聚体并聚集形成大体积的絮凝物越来越多,因此 COD 去除率越来越高,直到其达到最大稳定去除率。

另外还可以看出,絮凝剂 PFS 的絮凝效果最好,其投加量为 3.0 g/L 时,COD 去除率为 46.3%。主要是因为 PFS 的聚合物基团的体积较大,对胶体性颗粒形成的细小凝聚体的连带作用强,从而能够较好地快速形成较大体积的絮凝物。因此在此垃圾渗滤液的处理过程中可以选择 PFS 作为适宜的絮凝剂。

2.2 助凝剂投加量对 COD 去除率的影响

在 0.05~0.40 mg/L 范围内,加入不同量的助凝剂 PAM(聚丙烯酰胺),考察助凝剂 PAM 投加量对 COD 去除率的影响,实验结果如图 3 所示。

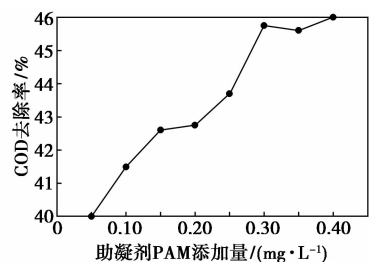


图 3 PAM 添加量对 COD 去除率的影响

(上接第 145 页)

- [2] 蔺华林,李克健,赵利军.煤制天然气高温甲烷化催化剂研究进展[J].化工进展,2011,30(8):1739-1742.
- [3] 陈尚伟,程晓勇.绝热固定床反应器的参数灵敏性[J].化学研究与应用,2000,12(1):109-120.
- [4] 吴连弟,陈幸达,王文明,等.两种煤气甲烷化反应器的模拟和比较[J].煤炭转化,2006,29(2):70-74.
- [5] 王樟茂.化学反应器的设计-固定床反应器的设计[J].云南化工,1996,15(2):59-62.
- [6] 浙江大学化学工程组.化学反应技术开发的理论与应用[J].石油化工,1978,6(4):417-428.
- [7] 宏存茂,徐美珍,杨惠星.固定床反应器中催化剂外表面与气相间的温度差和浓度差[J].石油炼制,1979,(7):30-36.

- [8] 李浦,王树青,王骥程.固定床反应器的控制[J].抚顺石油学院学报,1989,18(2):46-50.
- [9] 刘良宏,袁渭康.固定床反应器的控制[J].化工学报,1996,47(6):727-739.
- [10] 黄艳辉,廖代伟,林国栋,等.煤制合成天然气用甲烷化催化剂的研发进展[J].厦门大学学报:自然科学版,2011,50(s1):21-23.
- [11] 安建生,李小定,李新怀.煤制天然气高 CO 甲烷化的研究进展[J].化工设计通讯,2012,38(2):13-16.
- [12] 周波,张荣成,雷振有,等.反应过程与技术[M].2版.北京:高等教育出版社,2012.
- [13] 中国石化集团上海工程有限公司.化工工艺设计手册[M].4版.北京:化学工业出版社,2009. ■