

以 Shell 气化为气头的二甲醚-电多联产系统分析

于戈文^{1,2}, 徐元源¹, 郝 栩¹, 李永旺¹

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室, 山西 太原 030001;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 设计了以 Shell 气化为气头的两步法生产二甲醚(DME)、联合循环发电的多联产系统, 并对带尾气循环和一次通过的 2 个案例进行了模拟计算。结果表明, 带尾气循环使煤化学能的 60.87% 用以生产 DME, 具有较高的热效率, 但发电量低, 不能满足系统自身的用电需求; 一次通过以发电为主, 煤化学能的 24.93% 转化为电能, DME 产量低, 热效率较带尾气循环的方案低 5.24%。可以通过调节尾气循环比在生产 DME 和发电之间取得平衡。2 种方案可捕获 CO₂ 1 682.26 t/h, 占进入系统总碳量的 57.82%。

关键词: 煤气化; 二甲醚; 联合循环; 多联产; 模拟

中图分类号: TQ015

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)02-0062-05

Analysis of polygeneration system of DME-electricity based on Shell gasification process

YU Ge-wen^{1,2}, XU Yuan-yuan¹, HAO Xu¹, LI Yong-wang¹

(1. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences,

Taiyuan 030001, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The polygeneration system of DME-electricity based on Shell gasification, including two cases with tail gas recycle and one-throughout, are designed and simulated. The results show that the former consumes 60.87% of coal energy to produce DME and has a higher thermal efficiency. However, lower electricity generation can not meet the need of the power consumption of the system. The latter converts 24.93% of coal energy into electricity and has a lower DME yield. The thermal efficiency of the latter has decreased 5.24% compared with that of the former. It is feasible to get balance between DME and electricity by adjusting the ratio of tail gas recycled. The two cases can capture 1 682.26 t/h of CO₂, equivalent to 57.82% of the total volume of carbon into the system.

Key words: coal gasification; DME; combined cycle; polygeneration; simulation

环境污染严重、能源需求增长、液体燃料短缺等一系列问题正在成为制约经济、社会发展的重要因素, 解决这些问题的措施之一在于提高原料的利用率、动力系统性能以及化工生产的环境友好性等。鉴于我国的能源结构是以自产煤炭为主, 以煤气化为核心的多联产系统就成为解决能源领域可持续发展的重要途径^[1]。其中, 以二甲醚和电作为目标产物的多联产是一个可选的路径。二甲醚不仅可以作致冷剂和气雾剂, 而且还可以作为液体燃料, 用来替代液化石油气(LPG)作为居民使用的炊事和取暖燃料, 而且随着汽车技术的发展, 可以作为车用柴油的替代品^[2-3]。这些应用均对保证我国能源供应和环

境保护具有重要意义。

DME 的合成主要包括一步法和两步法。两步法即先由合成气催化合成甲醇, 然后进一步脱水制二甲醚。一步法则是由合成气直接合成二甲醚, 即将合成甲醇和甲醇脱水 2 个反应在 1 个反应器内完成。与甲醇气相脱水法相比, 该工艺避免了合成气合成甲醇时受热力学平衡的限制, 提高了 CO 的单程转化率, 减少了循环压缩功, 降低了成本。目前, 国内外对合成气一步法制 DME 的科研和工程化的研究十分活跃, 并取得了一系列成果^[4-6], 但是有意义的大规模工业化生产还没有实现。本文介绍了笔者所在课题组所设计的二步法二甲醚-电多联产系统。

收稿日期: 2008-10-13; 修回日期: 2008-12-18

基金项目: 国家杰出青年科学基金: 新型费托合成技术的催化基础及反应工程研究(20625620); 国家自然科学基金: 费托合成技术中的关键化学问题研究(20590361); 国家科技部“973”计划前期研究专项: 合成气制烃醇催化剂的设计与结构调控(2007CB216401)

作者简介: 于戈文(1971-), 男, 博士生, 研究方向为煤基液体燃料-电力多联产, yugw0214@163.com; 李永旺(1963-), 男, 博士后, 研究员, 研究方向为催化反应工程和计算机模拟。

1 DME-电联产工艺的确定

联合循环发电(IGCC)比常规燃煤发电技术具有更高的供电效率和更清洁的燃烧技术,已经成为1个重要的发展方向。DME和IGCC都是以煤气化为源头,将它们优化整合在一起构成1个联产系统是可行的。笔者设计了2种二甲醚-电联产系统方案,基本思路是:采用两步法生产DME,未反应的合成尾气作为燃料气通往联合循环单元去发电(如图1所示)。方案一的甲醇合成工序采用“尾气循环”方式,方案二的甲醇合成用“一次通过”方式。笔者对此2种流程方案进行了模拟,重点对物料及能量在各子系统之间的传递、转化和利用进行了计算以获取关键工艺参数。

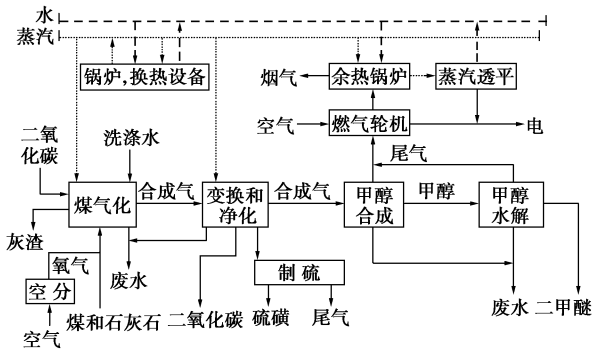


图1 DME-电联产工艺流程

研究方法是应用 Aspen Plus 对各子系统的工艺过程进行建模和计算,物料平衡和能量衡算则通过搭建 Excel 模型进行计算和评估,有关化学组成的物理、化学参数取自 Aspen Plus 数据库;蒸汽和水的物化参数则取自相关工具书^[7]。

2 子系统设计和模拟

2.1 煤种的选择和分析

采用山西省潞安煤,其煤质分析结果如表1和表2。

表1 潞安煤的成分工业分析、低位热值和灰熔点

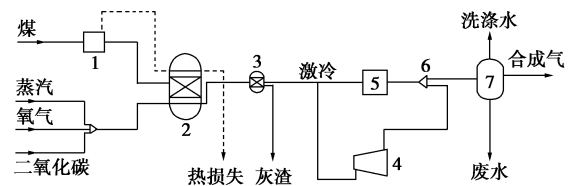
固定碳质量分数/%	挥发分质量分数/%	灰分质量分数/%	水分质量分数/%	低位发热量/kJ·kg ⁻¹	熔融温度/℃
72.323	11.647	16.029	1.194	28708	> 1500

表2 潞安煤的元素分析 质量分数/%

碳	氢	氧	氮	硫	灰分
74.712	3.400	4.655	0.961	0.243	16.029

2.2 气化工工艺的模拟

煤的气化选择商业化的 Shell 气化工工艺,模拟计算时气化压力设为 4.0 MPa,气化温度设为 1 400℃。进料包括:水分小于 2%(质量分数)的干粉煤 1 000 t/h,5.2 MPa 的蒸汽 120 t/h,来自空分装置的 5.2 MPa、纯度 99.6%的氧气 835.54 t/h。采用 CO₂ 作为输送原料煤的吹送气,流量为 157.18 t/h。因为所选潞安煤的灰熔点高于 1 500℃,为保证 Shell 气化炉的液体排渣要求,在原料煤中加入质量分数 10.07%的 CaCO₃ 作为助熔剂,使煤的灰熔点降至 1 350℃以下。出气化炉的煤气先在气化炉顶部被激冷压缩机送来的冷煤气激冷至 900℃,然后经过废热锅炉降至 350℃,再经过滤器后分为 2 股,1 股进入激冷压缩机后作为激冷气返回气化炉上的气体返回室;另 1 股进入文丘里洗涤器和洗涤塔,经高压工艺水除灰并将温度降至 154℃左右,再预热至 200℃进入水煤气变换工序。在废热锅炉等换热器中产生 5.2 MPa 饱和蒸汽进入蒸汽总管。模拟流程如图 2 所示,气化结果如表 3 所示。



1—分解器;2—气化炉;3—过滤器;4—压缩机;5—废热锅炉;6—文丘里洗涤器;7—碱洗塔

图2 Shell 气化工工艺的 Aspen Plus 模拟流程图

表3 气化工序模拟计算结果

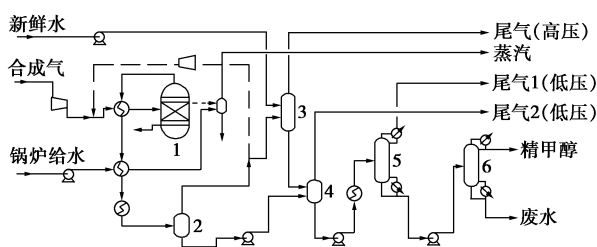
	气化炉出口	洗涤塔出口
煤气组成(摩尔分数)/%		
CO	69.48	60.86
H ₂	23.04	20.18
CO ₂	3.45	3.02
H ₂ O	3.53	15.49
CH ₄	0.05	0.04
N ₂	0.38	0.33
H ₂ S + COS	0.08	0.07
其他	2.33 × 10 ⁻³	2.04 × 10 ⁻³
平均相对分子质量	22.22	21.70
体积流率/m ³ ·h ⁻¹	2009916	2294393
温度/℃	1400.0	153.7
压力/MPa	4.00	3.65
副产 5.2 MPa 蒸汽量/t·h ⁻¹		1244.7

2.3 水煤气变换

由于粗合成气的 H_2/CO 摩尔比较低,必须经过水煤气变换反应以提高 H_2/CO 摩尔比,使之达到甲醇合成所需要的 $(H_2 - CO_2)/(CO + CO_2)$ 摩尔比为 2.0~2.2 的要求^[8]。本文采用耐硫变换工艺。变换前合成气中的水分含量不足以满足变换的需要,可以用气化过程的副产蒸汽进行补充,1 mol 合成气补充 0.24 mol 蒸汽。变换反应是典型的放热反应,利用此反应热可以副产 3.5 MPa 和 0.6 MPa 的饱和蒸汽。变换后的合成气冷却至 35℃ 左右进入 Rectisol 装置脱硫脱碳(低温甲醇洗),净化后新鲜气中二氧化碳含量为 3.25% (体积分数),硫含量假设为零,净化气 $(H_2 - CO_2)/(CO + CO_2)$ 的摩尔比控制在 2.05。

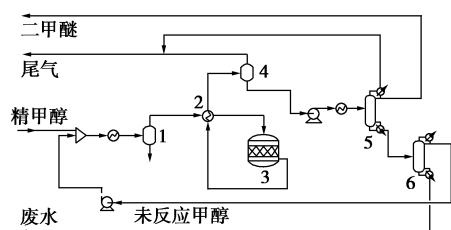
2.4 DME 的合成

甲醇合成采用 Lurgi 等温合成技术,操作温度 250℃,压力 5.0 MPa,催化剂采用铜基催化剂。Lurgi 列管塔具有床层传热面积大、温度控制简便、热能利用合理,副反应少,开车方便等优点。建模时甲醇合成反应器用 REquil 反应器,制得的甲醇经双塔精馏后进入 DME 合成工序,通过气相法脱水制得 DME。甲醇脱水制 DME 的模拟采用 RStoic 反应器模型,最后得到纯度大于 98% 的 DME。合成甲醇的一次通过方案 DME 产量少,但尾气含能量多,发电量大;尾气循环方案循环比为 4.55:1,以生产 DME 为主,发电量大为减少。甲醇合成可副产 3.5 MPa 的中压蒸汽和 0.6 MPa 的低压蒸汽,甲醇脱水也可副产低压蒸汽,这些蒸汽可先送到余热锅炉过热再去蒸汽轮机



1—甲醇合成器;2,4—闪蒸塔;3—吸收塔;5,6—精馏塔

图 3 甲醇合成工艺流程模拟



1—蒸发器;2—换热器;3—反应器;4—冷却器;5,6—精馏塔

图 4 甲醇脱水制二甲醚工艺流程模拟

发电。调整尾气循环比可以在 DME 和发电之间灵活选择目标产物。Aspen Plus 模拟甲醇合成和甲醇脱水制二甲醚的工艺流程如图 3 和图 4 所示,图 3 中的长虚线表示尾气循环。模拟计算结果列于表 4 和表 5。

表 4 甲醇合成模拟结果

	质量流率/kg·s ⁻¹	
	尾气循环	一次通过
合成气	1	1
新鲜水	0.005	0.0664
精甲醇	0.9097	0.4003
尾气(高压)	0.0229	0.5877
尾气 1(低压)	0.0586	0.068
尾气 2(低压)	0.006	0.0039
废水	0.0077	0.0065
$V(\text{合成气}):m(\text{甲醇})/m^3 \cdot t^{-1}$	2268.9	5156.3

表 5 甲醇脱水模拟结果

物流	精甲醇进料	二甲醚产率	废水	尾气
质量流率/kg·kg ⁻¹	1	0.7044	0.2870	0.0087

2.5 联合循环发电的设计

燃气轮机的模拟计算首先参照通用公司的 GE PG9351(FA)型燃气轮机^[9]的典型工况确定流程参数(见表 6),然后套入本文具体燃气组成进行模拟计算。

表 6 GE PG9351(FA)型燃气轮机模拟参数

空气 相对	燃烧	燃气透	燃气透	烟气	HRSG	蒸汽
温度/湿度/	室效	平进口	平出口	排出温	效率/透	透平效
℃ %	率/%	温度/℃	温度/℃	度/℃	%	率/%
15 60	15.4 99	1327.0	609.4	83	98	45

3 多联产系统的模拟结果

考虑系统输入输出、公用工程等综合因素,总的计算结果如表 7 所示,负数代表输入,正数代表输出。

从计算结果可以看出,尾气循环方案生产的 DME 产量是一次通过方案的 2.27 倍,但前者的发电量却只是后者的 0.07 倍(不计系统耗电量),若考虑系统所发的电量首先满足系统自身的消耗然后再进行电力输出,则前者的净发电量为负,说明所生产的电量还不能满足自身的用电需求。解决电力不足的办法有 2 个:一是外购电;二是调整甲醇合成工段的

表7 多联产系统的模拟结果

项目	尾气循环	一次通过
主要原料		
气化用煤/t·h ⁻¹	-1000.00	-1000.00
助熔剂 CaCO ₃ /t·h ⁻¹	-107.00	-107.00
主要产物		
燃料气发电量/MW	140.58	1964.38
副产蒸汽发电量/MW	11.39	92.62
二甲醚/t·h ⁻¹	599.44	263.77
Claus 硫磺/t·h ⁻¹	2.39	2.39
低温甲醇洗 CO ₂ /t·h ⁻¹	1682.26	1682.26
发电烟道气中 CO ₂ 排放量/t·h ⁻¹	36.48	688.41
系统耗电量/MW	-492.96	-463.93
净发电量/MW	-355.67	1578.39
副产蒸汽净产出/t·h ⁻¹	52.97	430.57
系统热效率/%	50.54	45.30

尾气循环比,使得最后去燃气轮机发电的燃料气含有较多的一氧化碳和氢气,具有更高的能量从而提高发电量。这样会造成 DME 的产量减少,具体采用何种方案可根据市场的需求灵活选取。

另外,从系统热效率来看,带尾气循环的多联产方案具有更高的热效率,这是因为在计算热效率时,煤、DME 等物流为化学能低热值(LHV),电能为兆瓦级,总的能量输入和输出只是经过简单的单位换算再加和,并没有考虑能量品位的差异。在这种思路下,因 DME 具有更高的单位化学能,所以 DME 的产率越高热效率就越大。而实际上由于电能和化学能的不等价性,并不能说明系统能量利用效率越高^[10]。

在低温甲醇洗的脱碳段,为使新鲜气中的 CO₂ 摩尔分数降至 3%~6% 的合理水平,有 1 682.26 t/h 的 CO₂ 被脱除,以碳单质计算,捕获的碳占进入系统总碳量的 57.82%。从降低温室效应的角度考虑,这部分浓缩的 CO₂ 应进行合理处置,禁止直接排放到大气。目前有多种处理方法可供选择,如深埋 800 m 以下的石灰石岩层、废弃的煤矿、油气田深处等^[11-12]。需要说明的是,在处理前要首先分出部分 CO₂ 作为气化单元输送原料煤的吹送气使用。在脱硫段,合成气中的硫化物以 H₂S 和 COS 的形式脱除,在此设计了 Claus 回收硫装置以及 SCOT 尾气净化装置,在制取单质硫的同时将含硫尾气的排放降至最低^[13-14]。系统中 CO₂ 的排放主要集中在联合循环单元的余热锅炉出口,尾气循环方案和一次通

过方案的 CO₂ 排放量分别是 36.48 t/h 和 688.41 t/h,即排放的碳单质占系统进碳总量的 1.25% 和 23.66%。

以煤的能量为 100.00 计,考察了原料煤、主产品(包括燃料和电力,燃料能量按低热值计算)在多联产系统内能量的转移和分布状况,结果如图 5 和图 6 所示。

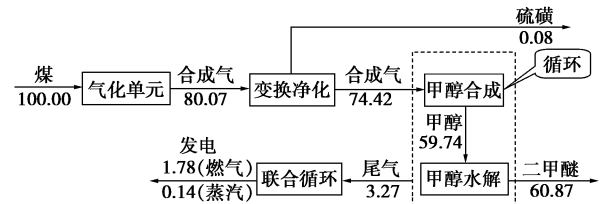


图5 能量在带循环的多联产系统中的利用与分布

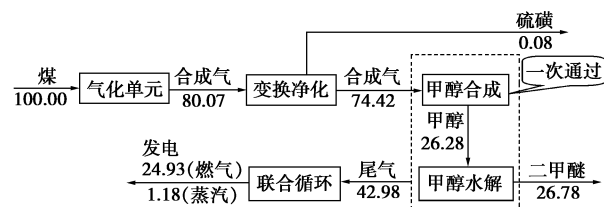


图6 能量在一次通过的多联产系统中的利用与分布

从图 5 和图 6 可以看出,煤气化的冷煤气效率为 80.07%,水煤气变换和净化系统引起了 5.57% 的能量损失。在甲醇合成工段,2 种方案相比,带尾气循环的方案使能量更多地向甲醇转移,以净化后合成气所含能量作为基准来计算,合成气中只有 4.39% 的能量被尾气带走去发电,而一次通过的方案则有 57.75% 的能量被尾气带走。这也直接造成了燃气轮机的燃料气品质的不同,导致前者所产电能经换算只占煤的化学能的 1.78%,而后者这一比例达到 24.93%。同时甲醇的高产使得前者消耗煤中所含化学能的 60.87% 用以生产 DME,而后者只占到 26.78%。

4 结语

笔者对以 Shell 技术为气头,甲醇合成分别考虑循环操作和一次通过 2 种情形的两步法大规模 DME-电多联产系统进行了设计和模拟计算,可以得到如下结论:

(1)循环方案的多联产系统具有最高的总的热效率 50.54%。

(2)循环方案的多联产系统,通过尾气发电,能

多回收相当于原料煤热值近 2% 的能量,但是所产电力不够系统自身消耗。应考虑调节甲醇合成循环比以取得平衡。

(3) 一次通过的多联产方案能将原料煤中约 25% 的热值转化为电力,同时生产 DME 产品,因此也是一种很有吸引力的方案。

(4) 与传统火力发电相比,以煤气化为龙头的多联产系统为温室气体减排创造了良好条件。计算结果显示 2 种方案均捕获 CO₂ 1 682.26 t/h,相当于回收了进入系统全部碳含量的 57.82%,减排效果显著。

对 2 种方案的分析为多联产系统的进一步优化和评价打下了很好的基础,究竟选择哪一种方案则要根据市场的需求,经过详细的经济性、可行性、环保等综合评价来确定。

致谢: 本论文工作得到中科合成油技术有限公司的大力支持,在此表示感谢。

参考文献

- [1] 倪维斗,李政,薛元.以煤气化为核心的多联产能源系统-资源/能源/环境整体优化与可持续发展[J].中国工程科学,2000,2(8):59-68.
- [2] 倪维斗,靳晖,李政.二甲醚(DME)经济是解决中国能源与环境问题的重大关键[J].能源与环境,2003(1):9-14,26.
- [3] Lee M C, Seok B S, Chung J H, et al. Combustion performance test of a new fuel DME to adapt to a gas turbine for power generation[J]. Fuel,

- 2008,87(10):2162-2167.
- [4] Adachi Y, Komoto M, Watanabe I, et al. Effective utilization of remote coal through dimethyl ether synthesis[J]. Fuel, 2000, 79(8):229-234.
- [5] 北京燕山石油化工公司研究院.甲醇催化脱水制备二甲醚的方法:中国,01103219.7[P].2002-09-11.
- [6] 张骏驰,唐宏青.二甲醚工艺技术现状与建议[J].化工设计,1999,9(6):3-7.
- [7] Poling B E, Prausnitz J M, O'Connell J P. The properties of gases and liquids[M]. 5th ed. New York: McGraw-Hill, 2000.
- [8] 唐宏青.加压气流床煤气化制甲醇的过程模拟[J].化肥工业,2005,32(5):24-27.
- [9] Cai Ruixian, Gou Chenhua. A proposed scheme for coal fired combined cycle and its concise performance[J]. Applied Thermal Engineering, 2007,27(4):1338-1344.
- [10] 麻林巍,倪维斗,李政,等.以煤气化为核心的甲醇、电的多联产系统分析(上)[J].动力工程,2004,24(3):451-456.
- [11] Tsatsaronis G, Winhold M, Winhold M, Stojanoff C G. Thermo-economic analysis of a gasification-combined-cycle power plant[R]. New York: EPRI Report AP-4734, 1986.
- [12] Condorelli P, Smelser S C, McCleary G J. Engineering and economic evaluation of CO₂ removal from fossil-fuel-fired power plants, vol.2: Coal gasification-combined cycle power plants[R]. New York: EPRI Report IR-7365, 1991.
- [13] Paolo Chiesa, Stefano Consonni, Thomas Kreutz, et al. Co-production of hydrogen, electricity and CO₂ from coal with commercially ready technology[J]. Hydrogen Energy, 2005,30(1):747-767.
- [14] Holloway S, Pearce J M, Hards V L, et al. Natural emission of CO₂ from the geosphere and their bearing on the geological storage of carbon dioxide[J]. Energy, 2007,32(7):1194-1201. ■

第十届全国化学工艺学术年会征文通知

由太原理工大学和《现代化工》共同主办,太原理工大学化学化工学院和煤科学与技术教育部重点实验室承办第十届全国化学工艺学术年会将于 2009 年 9 月下旬在太原召开。本次学术年会的主题是“能源、资源可持续发展中的化学工艺”,现征集与会议主题相关的学术论文。应征论文需是尚未正式发表的煤化工、石油化工、生物化工、碳一化工、环境化工以及新能源化工领域的详细的扩展论文摘要(篇幅不超过 2 页 A4),中英文均可。请网上投稿(<http://cnct2009.tyut.edu.cn>)。录用摘要要求提供论文全文,经同行专家评审后,在《现代化工》增刊上正式发表。论文摘要截止日期为 2009 年 2 月 15 日。

征文内容范围包括:

1. 资源、能源高效利用技术;
2. “原子经济性”合成技术;
3. 不使用和不产生对人类健康和环境有毒有害物质的化工过程;
4. 在温和条件下,低能耗生产过程;
5. 可再生原料的利用,特别是用生物质代替一次性矿物原料;
6. 高效催化材料和高效催化过程。

联系地址: 太原市迎泽西大街 79 号 太原理工大学化学化工学院(邮编:030024)

联系人: 于峰,刘世斌,李瑞丰

电话/传真: 0351-6010121

e-mail: cnct2009@tyut.edu.cn