

新型煤制气甲烷化无循环工艺探究

姚辉超*, 宋鹏飞, 侯建国, 王秀林, 高振, 穆祥宇, 张瑜
(中海石油气电集团技术研发中心, 北京 100028)

摘要:探讨了无循环的新型煤制气甲烷化工艺, 提供了系统的串并联组合分配负荷和水蒸汽稀释的两级调控体系, 确保各反应器负荷稳定, 防止超温, 省去了循环压缩机及配套系统, 简化了工艺流程。同时对煤制气无循环甲烷化工艺调控手段和飞温等问题进行了分析。

关键词:煤制气; 甲烷化; 无循环

中图分类号: TQ546

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)03-0153-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.03.039

A new methanation technology for coal-to-SNG without gas cycle

YAO Hui-chao*, SONG Peng-fei, HOU Jian-guo, WANG Xiu-lin, GAO Zhen,
MU Xiang-yu, ZHANG Yu

(CNOOC Gas & Power Group Technology R&D Center, Beijing 100028, China)

Abstract: A new methanation technology for coal-to-SNG without cycle is proposed. A two-level regulation system with series-parallel combination of load distribution and steam diluting, is offered to ensure the stability of the load distribution for each reactor and prevent over-temperature. The circulation compressor and its auxiliary system are removed, simplifying the technological process. Meanwhile, the controlling measures and temperature runaway problem in the coal-to-SNG methanation process without cycle are also analyzed.

Key words: coal to gas; methanation; without gas cycle

中国煤炭资源丰富, 尤其是低变质程度煤的储量大, 这部分煤不适宜长距离运输, 需要就地加工利用^[1]。煤制天然气与其他煤化工路线相比, 具有设备流程简单、技术成熟可靠、单位热值投资成本低、生产过程污染物较少、生产效率高以及废热循环利用等优点。发展煤制天然气既是清洁加工充分利用廉价煤炭资源的有效途径, 也可以有效缓解我国日益突出的天然气供需矛盾^[2-3]。

甲烷化技术是煤制天然气项目的关键核心技术^[4], 利用甲烷化技术制天然气是煤炭转变为天然气的有效途径。甲烷化反应是强放热反应体系, 反应放热量大, 理论计算, 每转化1% CO的绝热温升为74℃, 每转化1% CO₂的绝热温升为60℃^[5]。如果高温热量不能及时移除, 可引起催化剂床层剧烈升温, 导致催化剂高温烧结, 严重影响甲烷化反应^[6]。甲烷化工艺开发过程的关键之一就是如何移走反应热和温度调控手段。

1 煤制气固定床甲烷化工艺分析

当前合成气制天然气项目甲烷化技术主要由戴维(Davy)、托普索(Topsoe)和鲁奇(Lurgi)提供, 均采用绝热固定床工艺, 一般设置2~5个反应器, 中

间气换热, 有效控制反应器温度, 同时回收高压过热蒸汽^[7]。各工艺均使用了高温耐热甲烷化催化剂, 采用了入口补入蒸汽和设置气体循环的操作以降低反应负荷^[8], 具体工艺流程见图1^[6]、图2^[9-10]和图3^[11]。3种工艺简图明显的共同点就是都存在循环系统: Davy甲烷化工艺是R2的一股出口气循环

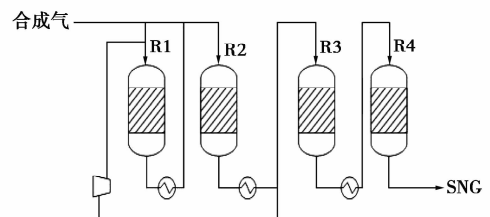


图1 Davy 甲烷化工艺

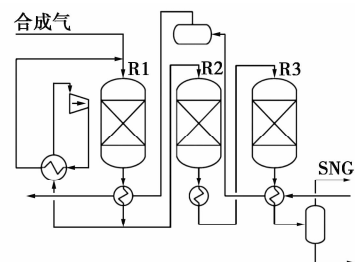


图2 Topsoe 甲烷化工艺

收稿日期: 2015-09-06

作者简介: 姚辉超(1986-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事焦炉气制天然气和煤制天然气甲烷化技术研究, 通讯联系人, 010-84521509, yaohch@

cnooc.com.cn。

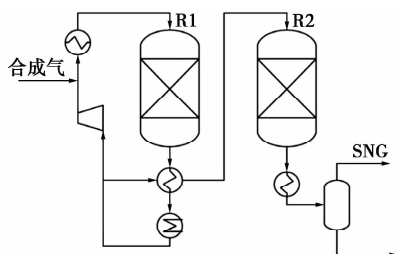


图 3 Lurgi 甲烷化工艺

进入 R1; TREMP 甲烷化工艺利用 R1 自身的一股出口气循环进入 R1; Lurgi 甲烷化工艺是在 R2 一股出口气经过气液分离器后进入 R1。

合成气制天然气绝热固定床甲烷化技术主要的控温手段有循环气、蒸汽稀释以及串并联组合分配反应负荷^[6]。现有的煤制气甲烷化技术通常使用多个气体循环机和热交换器的复杂装置来控制温度,采用的循环气高达 5 倍之多^[12],不仅增加了设备投资和操作费用,还大幅度增加了循环气电耗。仅仅利用蒸汽稀释及组合分配反应负荷 2 种调控手段,探究无循环气、更节能、成本较低的工艺具有重要意义。

西南化工设计研究院和中海石油气电集团已经发明公开了一种利用焦炉气制备 SNG 或 LNG 无循环气的甲烷化工艺。该工艺省去了循环压缩机,其控温方式是焦炉气分成若干股分别进入若干个串联的甲烷化主反应器,用副产水蒸汽对进入其中第一甲烷化主反应器的焦炉气进行稀释^[13]。焦炉气无循环工艺的成功申请为煤制气的无循环工艺提供了设计思路。焦炉气中 CO 和 CO₂ 的体积分数约为 10%^[14],而煤气化并净化后的原料气中 CO 和 CO₂ 的体积分数为 15%~20%,因此煤制气甲烷化反应放出更多热量,要实现煤制气的无循环甲烷化工艺,需要进行多级的串并联组合方式。由中海石油气电集团有限责任公司和西南化工研究设计院有限公司共同开发的一种煤制合成气无循环气的甲烷化工艺能有效解决此问题(专利号 CN104152201A)。

2 无循环工艺设计思路

煤制气无循环甲烷化工艺流程由 7 个甲烷化反应器组成,并在每个甲烷化炉中间利用废热锅炉或换热器回收热量,移出反应热。该流程主要是利用温度对化学平衡的限制,组合调配给反应器的反应负荷,最终将 CO 和 CO₂ 反应完全。本工艺采用三级调控手段防止反应系统温度过高而超温:①水蒸汽稀释;②前 4 台反应器的串并联方式调配负荷;

③第一台反应器出口气通过分流微调第二台和第三台反应器的温度。

3 无循环工艺流程

煤制气无循环甲烷化具体流程如图 4^[15]。煤气化并净化后的原料气分成 4 股进入以串-并联组合方式连接的前 4 台甲烷化反应器:①第一股经加热后与过热水蒸汽混合后进入第一甲烷化反应器 R1 中,进行甲烷化反应,经第一甲烷化反应器反应后的气体进入废热锅炉进行冷却,并副产蒸汽。②第一甲烷化反应器出口气再分 2 股,其中一股第一甲烷化反应器出口气与第二股原料气混合后进入第二甲烷化反应器中进行甲烷化反应,出第二甲烷化反应器的气体进入废热锅炉进行冷却,并副产蒸汽。③另一股第一甲烷化反应器出口气与第三股原料气和第二甲烷化反应器出口气三者混合,进入第三甲烷化反应器中进行甲烷化反应,第三甲烷化反应器的气体进入废热锅炉进行冷却,并副产蒸汽。④经换热后的第三甲烷化反应器出口气,与来自原料气的其中一股混合后,进入第四甲烷化反应器。第四甲烷化反应器出口气经废热锅炉换热后经第一次气液分离后,依次进入第五、六甲烷化反应器反应。出第六甲烷化反应器的气体进行换热后再冷却,在第二次分离器中分离水后,进入第七甲烷化反应器,进一步将残余的 CO 和 CO₂ 反应完全。

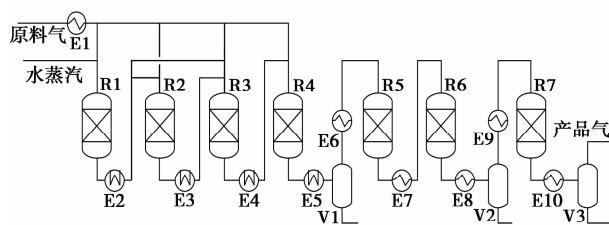


图 4 煤制气甲烷化无循环工艺
(专利号 CN104152201A)

4 煤制气甲烷化无循环工艺优势

(1) 采用水蒸汽作为进甲烷化反应器原料气的稀释气,而不用已甲烷化后的气体返回作为稀释气。主要针对高温甲烷化反应工艺,由于甲烷化反应工艺中副产蒸汽的压力大于甲烷化反应压力,可以直接加入到甲烷化反应器的原料气中。水蒸汽作为稀释气优点是:其一,省去循环气压缩机,节省了投资,减少了动力消耗;其二,原料气中含有 C₂ 以上烃类,对于高温甲烷化反应,加入水蒸汽可以抑制结炭反

应,保护了催化剂。

(2)采用了系统的串并联组合分配负荷和水蒸汽稀释的三级调控体系。从图4中可以看出,新鲜原料气按照一定比例分配到前4台反应器中,利用原料气的分流量调配R1~R4的反应负荷;在R1反应器入口加入水蒸汽,用于稀释R1的反应,防止反应器超温;R1反应器出口气经过废热锅炉换热后按照一定比例进入R2和R3,确保进入这2台反应器的反应负荷。

5 无循环工艺可能存在的问题分析

无循环工艺省去了循环气压缩机是一种新型的甲烷化工艺流程,从设计思路提供了系统的串并联组合分配负荷和水蒸汽稀释的三级调控体系,确保各反应器负荷稳定,防止超温。但是无循环甲烷化工艺仅仅处于设计层面尚未工业应用,可能存在一定潜在的问题与风险。

(1)第一反应器温控风险。水蒸汽的添加尽管影响到甲烷化反应的平衡,抑制了甲烷化反应,有效控制了反应温度,但是促使变换反应变得有利,一定量的CO和H₂O反应生成CO₂和H₂,有可能造成工艺中CO₂过高,改变了工艺气组分,增加了反应难度。此外如果水蒸汽加入量过大,存在造成催化剂老化、缩短催化剂寿命的风险。

(2)组合分配负荷调控方式复杂。前4台反应器之间不仅有串并联关系,而且在R2反应器出口气再次分为2股将R2和R3并联起来,这样使得组合分配负荷系统非常复杂,前4台反应器中任何一台反应器发生异常都会连锁到相关的反应器,引起波动,造成反应不能顺利稳定地进行。

(3)温控有效性有待验证。按照设计思路,无循环甲烷化工艺具有系统的串并联组合分配负荷和水蒸汽稀释的三级调控体系,防止反应超温。但是由于工艺仅仅处于设计层面,尚无实验和工业应用,因此对于三级调控体系的温度调控范围和限度尚未具体化,对于温控的有效性有待进一步考察。

6 结论与建议

充分利用我国丰富的煤炭资源优势,大力发展煤化工高新技术产业,生产煤制天然气,有利于缓解国民经济高速发展对天然气的需要。与现有技术相比,新型煤制气甲烷化无循环工艺流程简化,省掉了循环气压缩机,提供了系统的串并联组合分配负荷

和水蒸汽稀释的三级调控体系,确保各反应器负荷稳定,防止超温。水蒸汽的加入,抑制了积碳反应,对催化剂有保护作用,仅在进第一甲烷化反应器加入水蒸汽,使其用量相对大大减少,提高了能量利用率。煤制气无循环甲烷化工艺作为一种新型工艺优点突出,具有重要的研究价值。同时由于该工艺目前仅处于设计层面,尚未经过实验和工业应用的验证,可能存在一些问题和风险,有待进一步完善和改进。

参考文献

- [1] 张海滨. 浅析我国发展煤制天然气的必要性及其风险[J]. 中国高新技术企业, 2009, (6): 92-93.
- [2] 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, 32.
- [3] 杨伯伦, 李星星, 伊春海, 等. 合成天然气技术进展[J]. 化工进展, 2011, 30(1): 110-116.
- [4] 钱卫, 黄于益, 张庆伟, 等. 煤制天然气(SNG)技术现状[J]. 洁净煤技术, 2011, 17(1): 27-32.
- [5] David A Bell, Brian F Towler, Maohong Fan. Coal gasification and its applications[M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- [6] 李瑶, 郑化安, 张生军, 等. 煤制合成天然气现状与发展[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(6): 62-66, 96.
- [7] 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.
- [8] 楼韧, 任筱娴, 钟永芳. 均温甲烷化技术用于煤制天然气探讨[J]. 天然气化工: C1化学与化工, 2013, 38(6): 42-45.
- [9] H6hlein B, Menzer R, Range J Appl Catal. High temperature methanation in the long-distance nuclear energy transport system[J]. Applied Catalysis, 1981, 1(3/4): 125-139.
- [10] Haldor Topsoe, From coal to substitute natural gas using TREMP[R]. Technical Report, Haldor Topsoe, 2008.
- [11] GPGP, Practical experience gained during the first twenty years of operation of the great plains gasification plant and implications for future projects[R]. Technical report, dakota gasification company prepared for US Department of Energy-Office of Fossil Energy, 2006.
- [12] 何忠, 崔晓曦, 范辉, 等. 煤制天然气工艺技术和催化剂的研究进展[J]. 化工进展, 2011, 30(s1): 388-392.
- [13] 陶鹏万, 邢云, 张新波, 等. 一种利用焦炉气制备SNG或LNG无循环气的甲烷化工艺: CN, 103409187A[P]. 2013-11-27.
- [14] 张新波, 杨宽辉, 何洋, 等. 焦炉气甲烷化制天然气技术开发[J]. 化工进展, 2012, 31(s1): 218-219.
- [15] 宋鹏飞, 杨宽辉, 姚辉超, 等. 一种煤制合成气无循环气的甲烷化工艺: CN, 104152201A[P]. 2014-11-19. ■