

甲烷化反应器及配套工艺技术开发

高振*, 侯建国, 穆祥宇, 姚辉超, 张瑜, 张勃, 侯海龙
(中海石油气电集团有限责任公司技术研发中心, 北京 100028)

摘要:以甲烷化反应器及配套工艺技术作为研究对象,对绝热固定床反应器、等温床反应器、立式多段串联冷激固定床反应器、浆态床反应器、流化床反应器及工艺进行了详细技术分析,并对甲烷化技术的选用提出一定建议。

关键词:甲烷化;反应器;工艺技术

中图分类号:TQ221.11;TQ546.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)05-0162-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.05.041

Development of methanation reactor and related process technology

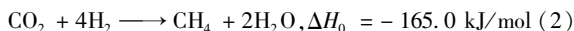
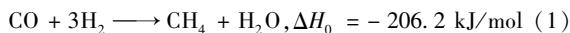
GAO Zhen*, HOU Jian-guo, MU Xiang-yu, YAO Hui-chao, ZHANG Yu,
ZHANG Bo, HOU Hai-long

(CNOOC Gas and Power Group Research & Development Center, Beijing 100028, China)

Abstract: Choosing methanation reactor and related process technology as the research object, a detailed technical analysis about adiabatic fixed bed reactor, isothermal bed reactor, vertical multistage tandem cold shock fixed bed reactor, slurry bed reactor and fluidized bed reactor is carried out. Some suggestions for the selection of methanation technology are also put forward.

Key words: methanation; reactor; process technology

甲烷化技术是煤制天然气项目的核心技术之一。甲烷化反应为 CO、CO₂ 分别与 H₂ 反应生成 CH₄ 和 H₂O, 主要反应原理为:



甲烷化反应属于强放热反应。理论计算,每转化 1% CO 可使气体升温 55℃,每转化 1% CO₂ 可使气体升温 44℃。

国内甲烷化技术开发经历了净化、部分甲烷化、完全甲烷化 3 个技术发展阶段,反应深度、应用范围及目标不尽相同,依次用于合成氨原料气净化、城市煤气提升热值及生产高品质天然气^[1]。

完全甲烷化技术原料来源形式多样,包括焦炉煤气、煤气化合成气等,均以 CO、CO₂、H₂ 为主要组分。煤制天然气与焦炉煤气的甲烷化工艺本质上并无差别,工艺控制原理及理念基本一致,区别在于前者的 CO、CO₂ 含量(总碳含量)更高,放热量更大,反应温度更高。前者总碳体积分数在 20%~24%,后者在 10%~12%,在补碳工况下可达 16%。以绝热固定床为例,煤制天然气一级甲烷化反应温度较焦炉煤气一级甲烷化升高了 100℃左右,对催化剂的耐高温性能等有着更高要求(表 1 所示)。

表 1 煤制天然气与焦炉煤气绝热床甲烷化

反应温度	反应温度对比	
	煤制气甲烷化	焦炉煤气甲烷化
一级甲烷化	600~675	500~580
二级甲烷化	450~550	430~500
三级甲烷化	350~400	350~400
四级甲烷化	250~350	250~350

甲烷化技术按照反应器形式分为绝热固定床、等温床、立式多段串联冷激固定床、浆态床、流化床等工艺形式。

1 绝热固定床反应器及工艺

绝热反应器是指与外界没有能量交换的反应器,因其设备投资小、催化剂装填量大且装卸方便、运行成本低及操作简便等优点,为目前工业上主流的甲烷化反应器。典型的绝热甲烷化反应器结构示意图如图 1 所示,可耐受 600~700℃ 的高温,承压 1~10 MPa,原料气从上端进入,经过气体分布器,穿过催化剂床层,反应后高温气体从反应器下部出口排出。

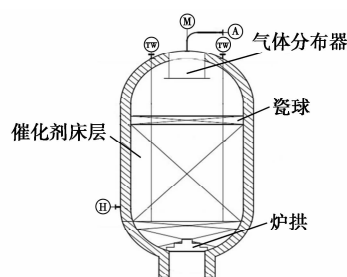


图1 绝热固定床甲烷化反应器结构示意图

绝热甲烷化工艺一般由多级反应器以串并联的形式进行组合,以有效分担前端主甲烷化反应器的负荷。多段绝热床反应器级间设置废热锅炉、汽包、过热器、锅炉给水预热器组成的蒸汽发生系统,以降低反应器出口温度,充分利用反应热量,提高能量利用率。但是,绝热床甲烷化技术难以满足高转化率与移热速率慢之间的矛盾,采取多段反应器工艺、气体循环工艺以达到分散热负荷、实现高转化率和高选择性。因此,该工艺流程较长,设备多,增加了设备投资。

目前工业上主要绝热床甲烷化技术供应商为丹麦拓普索、英国戴维,国内包括西南化工研究设计院、中海油气电集团、大连化物所等公司。绝热固定床甲烷化工艺因分流形式、循环形式不同形成不同工艺形式,具体如表2所示。

表2 绝热床甲烷化工艺差异性体现

类型	形式1	形式2	形式3	形式4
分流形式	不分流	前两塔分流	前三塔分流	其他分流形式
是否循环	循环	不循环	—	—
循环气来源	一塔出口 气体	二塔出口 气体	三塔出口 气体	产品气
循环气性质	热气循环	冷气循环	—	—

以煤制气甲烷化为例,丹麦拓普索技术为一塔出口气循环、前两塔分流的工艺;英国戴维技术为二塔出口气循环、前两塔分流的工艺;气电集团/西南院专利201410413845.3^[2]公布了一种多塔分流、无循环的工艺,采用副产高压蒸汽进行各级反应器温度控制,蒸汽压力高于甲烷化反应压力,可直接加入反应体系,省去了循环气压缩机。

通常,绝热床工艺技术也采用加入水蒸汽的手段,以稀释原料气、控制反应温度,同时抑制积碳反应的发生,有效保护镍基甲烷化催化剂。对于循环工艺,若采用冷气循环,循环气一般作为控制温度的

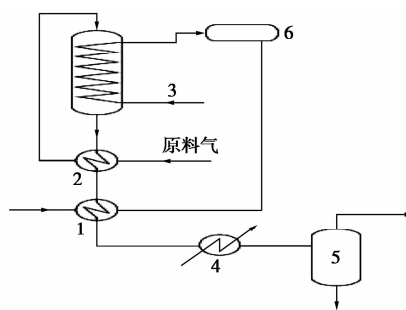
主要手段,水蒸汽作为辅助手段;若采用热气循环,循环气将带入大量水蒸汽,正常操作时无需额外注入水蒸气,水蒸汽的注入一般作为控制超温的有效手段。

绝热固定床工艺反应温度较高,使得反应器壳体既要承受较高压力,又要承受高温,一般需要设置耐火衬里,降低设备材质要求,但耐火衬里增加了反应器壳体尺寸,同时施工及维护困难。为此,专利201320554197.4^[3]描述了一种新型径向固定床反应器,利用内构件保证物料流向,将目前冷壁绝热轴向固定床反应器替代为新型热壁径向固定床反应器,使得主要压力载荷和主要温度载荷分别由承压壳体和反应器内构件承担,仅在反应器底部设置隔热填料区及在底封头内壁和反应器出口内壁铺设耐火衬里,设备尺寸较小。目前暂无该种新型反应器的相关加工制造、试验等报道。

2 等温床反应器及工艺

等温床甲烷化反应器形式与列管式换热器相似,采用水或其他液体作为冷却介质,将反应器内的热量带走。根据催化剂性能上的差异,等温床反应器可以通过调整冷却介质的流量来保证反应温度,同时采用冷激气进行反应器内部温度的调节和超温控制。

林达化工^[4-8]开发了卧式水冷等温列管反应器及配套甲烷化工艺用于焦炉煤气甲烷化(图2所示),以水作为冷却介质,控制反应温度在450℃左右,配套汽包单元,通过调节汽包压力控制反应深度及反应温度。根据试验运行数据,提高汽包压力,反应温度降低,反应深度增加。同时反应器设置循环回路,必要时打开回流阀迅速降低反应温度。相关



1—水加热器;2—换热器;3—绕管反应器;
4—水冷器;5—分离器;6—汽包

图2 林达化工等温床甲烷化工艺流程示意图

研究人员就等温甲烷化反应器及配套工艺技术用于煤制天然气进行了技术探讨,与国外绝热固定床技术进行了理论对比分析,结果表明,在设备数目减少、流程优化、投资降低等方面具备优势,尚需试验、生产实际检验^[9]。上海华西化工科技有限公司开发了一段等温床甲烷化工艺^[10],反应热点温度控制在 300℃ 以下,反应压力在 1.5 MPa 以下,成功用于焦炉煤气甲烷化。

等温床一般适用于中低温甲烷化反应,从平衡角度考虑,低温有利于甲烷合成,反应深度优于高温绝热反应器,因此 1 台等温反应器可以达到 2~3 台绝热反应器的甲烷化转化率,一定程度上减少了反应器数量;与绝热床相比,因反应温度较低,降低了对催化剂耐高温性能和反应器材质的要求,操作成本低;省去大型压缩机的设置,节省了设备成本。

但列管式等温反应器的大型化受到列管数目及催化剂装填量的限制;反应器设计、加工复杂,一旦损坏不易维修;大型化时因大量放热,容易因移热不及时而获得绝热条件,较难保证等温条件。等温床反应器的大型化仍然面临诸多工程问题。

3 立式多段串联冷激固定床反应器及工艺

立式多段串联冷激固定床反应器理论上将多个绝热固定床进行了立式组合,属于绝热床反应器范畴,级间/不同床层间不再设置蒸汽发生系统,原料气一次通过各个催化剂床层,床层出口进行冷激以控制下一床层的入口温度。按照冷激介质分为工艺气冷激和水冷激 2 种形式。与现有绝热床技术相比,减少了废热锅炉、过热器等换热设备的设置,减少了设备投资;在一定程度上实现了多级绝热床甲烷化反应器的集成,提升了单塔的反应转化率。

上海石油化工研究院的专利 201210150228^[11]中描述了一种立式多段新鲜气冷激反应器形式(图 3 所示),低温新鲜合成气(20~60℃)分流进入各催化剂床层,床层出口高温气体采用低温新鲜气及低温(20~80℃)循环气进行混合激冷至 300~400℃ 后进入下一催化剂床层;循环气来自反应器出口经冷却后的部分气体。该工艺具有甲烷化反应转化率高、换热设备少、流程简单和压缩机能耗低的优点。但采用低温气体冷激手段难以

充分冷却出口高温气体,使得床层入口温度一般远高于催化剂起活温度,限制了反应深度及床层温升;循环气进入多个催化剂床层,温度控制及调节相对烦琐。

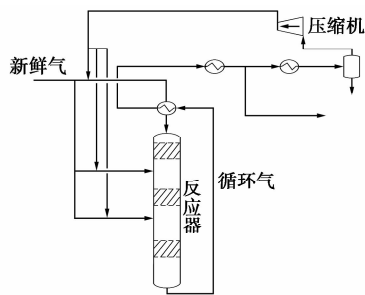


图 3 立式多段新鲜气加循环气冷激工艺形式

气电集团/西南院专利 201510434365 公布了一种立式多段水冷激反应器形式^[12](图 4 所示),采用脱盐水冷激床层出口高温气体,冷激后的出口气体中水蒸汽含量增加,有利于抑制催化剂积碳失活;较工艺气冷激形式,可更有效冷却各床层出口高温气体,保证了各床层较大的温升空间,提升了整体甲烷化转化率;循环气只进入第一段催化剂床层上部,操作相对简便;原料气温度满足精脱硫塔的反应温度要求,实现了甲烷化装置与精脱硫塔的有效结合。

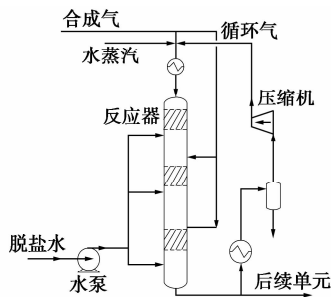


图 4 立式多段水冷激工艺形式

立式多段冷激甲烷化反应器及工艺目前处于理论阶段,暂时没有相关试验情况报道。

4 浆态床反应器及工艺

浆态床反应器是以液态惰性烃为反应介质,涉及气固液三相的反应器,反应热被液体吸收,气化的流化液体与产品气体在反应器外进行冷却换热,液体循环利用,具有换热效率高、床层温度均匀、适于强放热反应的特点。相比绝热固定床工艺,反应可在较低温度下进行,降低了系统能耗,减少了多级反

反应器的设置,原料气处理量大。但是浆态床受到气液固三相传质的限制,影响了CO转化和合成效率。浆态床为消除内外扩散对催化剂活性和选择性的影响,要求催化剂的粒径要小,需要强烈搅拌,导致催化剂磨损、黏壁等问题出现,制约其放大应用。一般将浆态床串联固定床组合成新工艺,如专利201210182264.4^[13]中浆态床完成主甲烷化,采用固定床完成剩余原料的转化,保证反应深度及产品品质。目前,国内赛鼎公司联合太原理工大学及中科院山西煤化所等单位进行相关研究,尚处于实验室开发阶段。

5 流化床反应器及工艺

流化床反应器本身适合应用于高放热大规模的非均相催化反应,流化状态使气体-固体混合均匀导致反应器内接近等温。与固定床反应器相比,流化床反应器具有高效的气固传质传热效率,反应床层内温度和颗粒均匀分布,有利于实现对甲烷化反应温度的控制,抑制床层温度过热和局部热点;而且在高空速下连续运行可提高甲烷化生产能力。此外,可以连续地加入和更换催化剂,延长连续生产时间,提高生产能力。

国外Comflux流化床甲烷化技术通过了中试及半商业化运营,实现了变换反应与甲烷化反应在一个流化床中同步进行,省去了变换工序及循环压缩机,减少设备投资。李军等^[14]研究认为,通过颗粒及反应器结构设计以强化传递和反应成为新的研究方向;同时应注重催化剂与反应器的匹配,耐磨损、易流化、低密度的高活性甲烷化催化剂可能是流化床发展的一个重要方向。目前国内对流化床技术的研究尚处于实验室阶段,包括中科院过程所、清华大学、北京低碳清洁能源研究所等,与国外技术还存在一定差距。

6 结论及建议

绝热固定床工艺是目前主流的工艺形式,具有控温灵活、可以副产蒸汽、能量利用率高、产品气品质优等一系列优点,满足甲烷化反应高温要求及深度要求。与绝热床相比,等温床在大型工业化上受到一定限制,涉及浆态床、流化床的甲烷

化工艺一般结合固定床,采用固定床进行产品气品质的控制。

对于优选的甲烷化工艺流程,要加强温度控制手段设计,保证工艺设计满足对上游工段波动适应性强、流程简明、易于调节、能量利用率高、投资及运行费用低等要求,还应该确保产品气的高品质及高价值。

应进一步加强新型甲烷化反应器及工艺开发,重视不同形式反应器的设计及加工,以满足理论更优、能量利用率更高、更符合甲烷化反应特点的要求,减少设备投资,减小设备故障率,以推动甲烷化技术优化、升级。

参考文献

- [1] 侯建国,高振,王秀林,等.中国甲烷化工艺技术专利现状及分析[J].天然气化工:C1化学与化工,2015,40(2):66-70.
- [2] 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.
- [3] 张铁钢,戴文松,张迎恺,等.一种径向固定床甲烷化反应器:CN,203484133U[P].2014-03-19.
- [4] 楼韧,冯再南,粟杨,等.卧式水冷反应器技术开发及其在现代煤化工领域应用分析[J].煤化工,2011,39(2):9-12,34.
- [5] 张文效,苗茂谦,任军.卧式水冷反应器结构特点及其应用前景分析[J].现代化工,2010,30(s2):291-294,296.
- [6] 周传华,冯再南,王俊峰,等.中低温换热式焦炉气合成天然气新工艺[J].化肥工业,2012,39(2):27-29,43.
- [7] 张文效,姚润生,常中飞,等.焦炉煤气中低温换热甲烷化工业试验分析[J].煤化工,2012,40(3):16-19.
- [8] 王志伟,常中飞,姚润生.低温甲烷工艺制取天然气技术经济分析[J].化工进展,2011,30(s1):483-485.
- [9] 楼韧,任筱娟,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.
- [10] 上海华西焦炉煤气等温甲烷化反应制天然气技术通过国家鉴定[J].气体分离,2015,13(1):82.
- [11] 刘文杰,郭毅.合成气甲烷化反应的方法:CN,103421561A[P].2013-12-04.
- [12] 高振,马磊,邢云,杨宽辉,等.一种串联冷激绝热固定床甲烷化反应器及工艺:CN,104971666A[P].2015-10-14.
- [13] 韩怡卓,谭犇生,解红娟,等.一种合成气合成甲烷的工艺:CN,102690157A[P].2012-09-26.
- [14] 李军,朱庆山,李洪钟.基于甲烷化反应的催化剂颗粒设计与过程强化[J].化工学报,2015,66(8):2773-2783. ■