

煤制天然气甲烷化工序换热网络设计

宋鹏飞*, 侯建国, 王秀林, 张瑜, 高振, 姚辉超, 穆翔宇

(中海石油气电集团技术研发中心, 北京 100007)

摘要:煤制天然气甲烷化工序的换热网络常用软件模拟法和夹点技术法进行设计。对2种方法对比分析显示各有优点和局限性,其中软件模拟法可以采用 Aspen Plus 或 PRO-II 软件,操作简单、换热设计形象,但对设计者的设计经验和素质要求较高,通过大量调整才能达到最优设计方案;夹点技术法依靠热力学和数学规则,通过该组合温焓曲线或问题表格找出能量回收极限值,建立最大限度能量回收的初始网络,权衡经济性后再进行优化调整,得到最优化的换热网络,但受夹点温差的选择影响大、换热中存在相变时可能带来设计偏离最优解。把两2方法结合,相互借鉴并互为校验能够提高设计效率和可靠性。

关键词:煤制天然气;SNG;甲烷化;换热网络;夹点;热量回收

中图分类号:TQ426;TQ221.11

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)06-0179-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.06.044

Heat exchange network of coal to natural gas methanation process

SONG Peng-fei*, HOU Jian-guo, WANG Xiu-lin, ZHANG Yu, GAO Zhen,

YAO Hui-chao, MU Xiang-yu

(CNOOC Gas & Power Group Technology R&D Center, Beijing 100007, China)

Abstract: The software simulation method and the pinch technology are both used to design the heat exchange network of coal to natural gas methanation process. The advantages and disadvantages of two kinds of methods are analyzed and compared. PLUS ASPEN or PRO-II software is simple but needs the designer to have a wealth of design experience. The pinch technology method finds out the limit value of energy recovery through the combination of temperature and enthalpy curve or problem table, based on the thermodynamic and mathematical rules. The optimal heat exchange network can be eventually obtained by establishing the maximum energy recovery of the initial network and optimizing its balance of the economy. However, this method is strict and is influenced by the choice of the temperature difference. The deviation from the optimal solution takes place sometimes because of phase transition heat transfer. Therefore, the combination of two methods can provide the efficiency and reliability for the design of heat exchange network.

Key words: coal to substitute natural gas; SNG; methanation process; heat exchange network; pinch; heat recovery

煤制天然气是以煤为原料,采用气化、净化和甲烷化技术制取合成天然气(SNG-substitute natural gas)的过程^[1]。甲烷化是煤制天然气的核心单元,是CO或CO₂在催化剂作用下加氢生成CH₄和H₂O的强放热反应。每1% CO转化为甲烷,气体的绝热温升达72℃,1% CO₂转化为甲烷,气体的绝热温升达62℃^[2-3]。煤制天然气甲烷化原料气中CO+CO₂摩尔分数可达20%~25%,如果原料直接一次通过催化剂床层进行甲烷化反应,气体的绝热温升可达1 200~1 600℃。煤制天然气甲烷化技术普遍采用绝热多段固定床工艺^[4]和镍基催化剂,综合反应器与换热器等设备和管道的材料与加工制造、催化剂高温烧结失活、换热设计受限等因素,各级反应温度一般控制在700℃以下。根据经验,合成气的能量经过甲烷化反应过程,约80%储存在CH₄产品中,20%以热量方式释放^[5]。这些能量的综合利用对全厂能耗、经济性影响重大^[6]。在绝热多段固定

床工艺段间采用废热锅炉、汽包、蒸汽过热器、换热器、冷却器等系列设备实现热工艺气的冷却并移走甲烷化反应热,是包括托普索公司、Davy公司和国内煤制天然气甲烷化技术提供商普遍采用的热量回收方式^[7-8]。

1 甲烷化工序的热量回收

甲烷化工序的热量回收设计在保障甲烷化本工段级间工艺气换热的前提下,采用能量梯级利用、最大化利用的原则。甲烷化主反应器承担的反应负荷大,出口工艺气温度可达600~680℃,释放的大量高品位热量通过废热锅炉、过热器、汽包用于生产蒸汽。不同的工艺流程进入废热锅炉的工艺气的温度、压力、流量、组分等存在一些差异,但煤制天然气甲烷化的入口组成的相似性和反应平衡决定了一般进入废热锅炉的工艺气温度为620~670℃,压力为2.0~4.0 MPa。不同工艺的热量回收利用方式设计

理念也不尽相同,以某典型的煤制天然气甲烷化工段的热量利用设计为例,见图 1。图 1 中前 3 个甲烷化反应器出口的高温工艺气经过废热锅炉换热,热量通过汽包生产饱和蒸汽,饱和蒸汽经过两级过热以生产过热蒸汽。

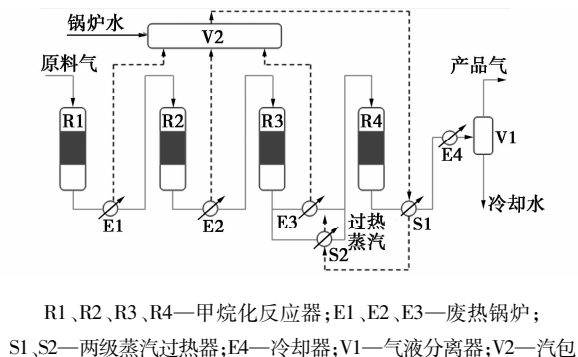


图 1 甲烷化单元主要热量利用设计示意图

目前正在运行的煤制天然气项目甲烷化工段生产的蒸汽一般为过热蒸汽。以中海油大同煤制气项目为例^[9],该项目设计采用碎煤气化+粉煤气化的组合气化方案,对应分别配套碎煤甲烷化和粉煤甲烷化。其中碎煤甲烷化生产 6.0 MPa、470℃ 过热蒸汽,约占全厂 6.0 MPa 过热蒸汽需求量的 80.3%；该品位的过热蒸汽主要用于碎煤气化单元作气化剂。粉煤甲烷化生产 9.8 MPa、540℃ 的过热蒸汽,约占全厂 9.8 MPa 过热蒸汽需求量的 55.6%；该品位过热蒸汽主要用于驱动透平和压缩机等。主甲烷化的热量主要用于副产蒸汽,辅助甲烷化反应器相对反应负荷小,出口工艺气温度 400~550℃,热量品位相对低,一般用于加热脱盐水、锅炉水和工艺气。其中脱盐水经过加热后离开甲烷化界区去除氧器,锅炉水经过加热后去汽包用于生产蒸汽。

煤制气甲烷化单元能量利用的设计中,首先需要明确系统内部热源与需加热的受热源,明确能量的流动方向,对换热量统一进行考虑。甲烷化单元可作为热源的物料包括各级反应器出口的高温工艺气、循环气压缩机入口的高温循环气等。受热源包

括超精净化器和各反应器入口物料(实际设计中通常仅有第一反应器和最后一级反应器入口物料需要加热)、蒸汽系统、锅炉水、脱盐水等。正常运行状态下甲烷化界区的能量平衡见图 2。

2 煤制天然气甲烷化工序换热网络设计方法及设计示例

煤制天然气甲烷化换热网络设计方法包括软件模拟法、夹点技术等。

2.1 软件模拟法

软件模拟法一般采用 Aspen Plus 或 PRO-II 软件对甲烷化工艺及换热系统进行模拟。以 Aspen Plus 为例,采用 RGibbs 反应器模拟绝热固定床甲烷化反应器,使用 HeatX 或 Heater 模拟换热器^[10],反应热主要用于副产蒸汽、预热原料气、脱盐水和锅炉给水等。李国忠等^[11]以采用英国 DAVY 公司甲烷化技术的辽宁大唐国际阜新煤制天然气的甲烷化工艺为例进行模拟研究,对该工程中 DAVY 甲烷化技术的热量回收设计进行了模拟。张晓^[12]采用 Aspen Plus 对水煤浆气化和碎煤加压机化的甲烷合成工艺进行模拟,对托普索工艺、DAVY 工艺、鲁齐工艺及换热网络进行了对比分析,其中 DAVY 工艺的换热系统更为复杂。

不同的工艺和催化剂的设计的温度、压力、循环气分配、水蒸汽加入量等存在差异,对应配套主流程的换热网络设计也不同,但基本都可分为主甲烷化和辅助甲烷化 2 部分,其中以主甲烷化反应器出口热量品位高,用于副产过热蒸汽;辅助甲烷化的热量品位相对低,用于原料气、脱盐水和锅炉给水等物料的预热。甲烷化换热设计的主要思路见图 3,根据目标热量的主要需求,利用软件模拟进行换热网络设计,高、低品位热量可以实现能量的分布可调,副产品可以实现换热目标的灵活调整。换热设计经验在软件模拟法中能发挥重要作用,对设计值的素质要求也相对高。

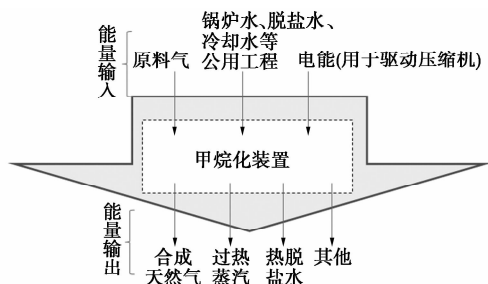


图 2 甲烷化装置界区的能量平衡简图

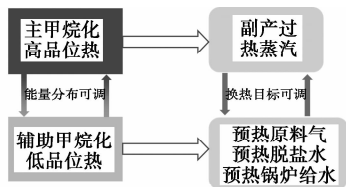


图 3 软件模拟法用于甲烷化工艺换热网络设计的思路

2.2 夹点技术

夹点技术的理论依据是热力学第二定律,立足

于严格的热力学和数学规则,通过该组合温焓曲线或问题表格找出能量回收极限值,建立最大限度能量回收的初始网络,权衡经济性后再进行优化调整,得到最优化的换热网络。夹点处是设计工作中约束最多的地方,限制了能量的进一步回收;其中夹点之上为热阱,应避免引入公用工程冷却物流;夹点之下为热源,应避免引入公用工程加热物流;应避免热量穿过夹点^[13-15]。Aspen Plus 软件中已经嵌入能量分析的模块,由 Aspen Energy Analyzer 基于夹点理论对装置的换热网络进行计算,绘制出换热网络设计图和温焓图。

以图 1 煤制天然气工程的甲烷化生产线为例,流程包括 1 台超精净化反应器用于精脱除硫、5 台甲烷化反应器,其中前 3 台为主甲烷化反应器,后 2 台为辅助甲烷化反应器;通过 1 台压缩机把第三反应器出口的一部分工艺气通过循环气压缩机加压循环至第一反应器入口。为避免积液,一般在饱和蒸汽温度之上利用热量,饱和温度以下采用冷却器降温后至气液分离器分离冷凝液。利用夹点技术对该项目甲烷化工序换热网络进行设计过程如下。

(1)建立换热网络系统

根据工艺流程及各级反应器、分离器的情况,整理作为热源的热物流和热量去处的冷物流(见表 1),并根据计算出各物流的热负荷,建立换热网络系统,研究其热平衡情况。

表 1 案例煤制天然气甲烷化工序的冷热物流

类型	物流号	物流描述	始温/℃	终温/℃
热物流	1	第一反应器出口	625	360
	2	第二反应器出口	630	350
	3	第三反应器出口	635	285
	4	第四反应器出口	448	185
	5	第五反应器出口	329	110
	6	循环压缩机入口	280	180
冷物流	7	超精入口	30	150
	8	第一反应器入口	198	320
	9	第五反应器入口	40	250
	10	脱盐水	50	120
	11	废热锅炉给水	139	275
	12	饱和蒸汽 (用于蒸汽过热)	270	470
	13	冷却水	30	40

(2)划分温度区间

假设冷热物流之间最小换热温差为 10℃;热物流端点温度减去最小温差后与冷物流端点温度排列

并划分温度区间。

(3)寻找夹点,绘制温焓曲线图

可以通过 Linnhoff 问题表方法或温焓图法找出换热网络中最小公用工程消耗及夹点。计算各温度的最大允许热流量,热流量为零的点即为夹点,得到最小热公用工程消耗和最小冷公用工程消耗。绘制的温焓曲线图为多股冷、热物流的合并组合图,2 条曲线在横轴上投影重叠的部分为冷热物流间的换热量,不重叠的部分为冷热公用工程耗量,2 曲线纵坐标最接近的位置即为夹点。

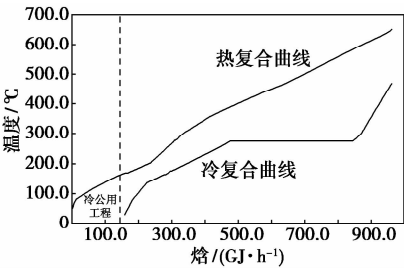


图 4 案例温焓曲线图

由图 4 中可以看出,夹点温度为 180℃,甲烷化工段整体基本不需要热公用工程,这是由甲烷化工段强放热的特点决定的,充分利用甲烷化释放的大量热量是整个换热网络的重心,为尽量少地利用冷却公用工程,应把 180℃ 之上的热物流尽量用于加热或预热。

(4)换热网络调整优化

最后,站在全厂角度,以最小公用工程消耗、换热器经济性最优和热量回收最大化为目标,尽量减少换热单元,提高能量利用效率,实现换热网络设计优化。

2.3 2 种方法的优缺点对比

总结 2 种方法的优缺点,见表 2。

表 2 软件模拟法与夹点技术法在煤制天然气甲烷化换热网络设计中的优缺点对比

	优点	缺点
软件模拟法	换热网络形象直观;方案调整和优化方便	对设计者的设计经验和专业素质要求较高;主观成分大,不易形成标准化设计
夹点技术法	方法严谨、可靠,对设计者经验依赖相对较少;已于软件集成,调用方便,可与软件模拟相互验证和校对	夹点温差的取值可能使夹点位置与最优解位置偏离;调优过程以增大公用工程量为代价减少单元数和投资,而单元数的调整和换热面积及公用工程量密切相关,可能造成换热网络设计偏离最优解;对存在相变的换热过程可能有误差

实际应用中,软件模拟法、夹点技术2种方法常结合使用,一般常用夹点技术法作为软件模拟设计结果的验证和校对。以上设计仅从甲烷化工序的热量需求与输出的角度考虑,实际工程中换热网络的设计需从全厂的角度综合考虑热量平衡,充分利用甲烷化工段的热量。

3 总结

煤制天然气甲烷化工序的工程设计中最关键的任务之一即为换热网络的设计,设计的优劣关系到该工序甚至全厂的热量利用效率。软件模拟法采用 Aspen Plus 或 PRO-II 软件,把设计者的换热构思形象化搭建,通过模型运行后的模拟结果实现对换热负荷和热量利用的平衡优化,需要设计者有一定的设计经验。应用中需要注意以下几个问题:①明确项目热量利用的主要需求,即是尽量多地副产某一等级品质的饱和水蒸汽,还是需要把水蒸汽过热到特定温度;②注意换热中可能的相变,工艺气热量外输过程的冷凝液会对催化剂造成损害并可能导致粉化,应避免进入甲烷化反应器;③从全厂的热量平衡角度综合考虑;④考虑热量利用最大化的同时应关注换热面积和换热器制造可行性、经济性因素;⑤设计者的经验对设计结果影响很大,建议对设计结果采用夹点技术进行校核。夹点技术法用严格的热力学和数学计算把换热网络分块设计,简化了设计的复杂度,是实际工程设计中常用于校核换热设计的科学工具。应用中需要注意:①结合换热器厂商的能力选择适当的夹点温差;②对可能有相变的物流进行模拟或调整其热量利用的温度红线;③夹点技术把换热网络整体性打破为一个个孤立子系统,应

关注各子网络的协调,使组合起来的整体网络最优化。

参考文献

- [1] 国家发展改革委. 国家发展改革委关于规范煤制天然气产业发展有关事项的通知(发改能源[2010]1205号)[Z].
- [2] 邢承治,胡兆吉,韩启元,等. 基于催化剂防护及 SNG 品质的甲烷化工艺设计[J]. 化学工程,2014,42(9):74-78.
- [3] 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.
- [4] 宋鹏飞,侯建国,王秀林,等. 绝热多段固定床甲烷化反应器设计中几个问题的研究[J]. 现代化工,2014,34(10):143-147.
- [5] 卢彦,朱玉营,石剑,等. 煤制合成天然气甲烷化工序换热网络设计与优化[J]. 煤化工,2014,(5):11-14.
- [6] 朱廷钰. 烧结烟气净化技术[M]. 北京:化学工业出版社,2009:2-9.
- [7] 张明. 煤制天然气甲烷化废热锅炉系统的技术探讨[J]. 化工机械,2012,39(2):121-123.
- [8] 沈倩,陈建利,夏素兰,等. 余热蒸汽循环载热的煤气甲烷化工艺[J]. 化工学报,2009,60(9):2271-2275.
- [9] 中国海洋石油总公司山西大同低变质烟煤清洁利用示范项目环境影响评价报告[R]. 北京:中海石油服务(天津)有限公司,2015.
- [10] 何一夫. 基于 ASPEN PLUS 软件的甲烷化工艺模型[J]. 现代化工,2012,32(4):107-109.
- [11] 李国忠,王季秋,刘永健. 基于 ASPEN PLUS 加压甲烷化工艺流程模拟与研究[J]. 节能,2012,(5):35-38.
- [12] 张晓. 煤制天然气甲烷合成工艺对比和流程模拟[J]. 天津化工,2014,28(3):24-26.
- [13] 王瑞,付峰,高晓明,等. 利用夹点技术优化设计换热网络[J]. 节能技术,2009,27(2):149-153.
- [14] 朱玉琴,周丹黎. 利用夹点技术分析优化换热网络[J]. 西安石油大学学报:自然科学版,2008,23(6):67-69.
- [15] 叶鑫,丁千红. 夹点技术在煤气化至甲醇工艺中的应用[J]. 煤化工,2010,(3):1-6. ■

赢创推出用于高效氮气分离的中空纤维分离膜

赢创工业集团开发了一款全新的 SEPURAN® N₂ 中空纤维分离膜,可用于高效分离氮气,这一新技术已于 2016 年初全面上市。

相较于传统的低温气体分离以及目前的膜工艺,这一新技术的优势在于较高的灵活性与较低的成本。它可与现有系统相结合,满足最大需求,亦可直接与压缩空气系统连接,以制备氮气。此外,赢创 SEPURAN® N₂ 分离膜的产能较高而空气需求量较低,因而能够提供成本低于其他分离膜的解决方案。

这一技术的核心——SEPURAN® N₂ 中空纤维分离膜的主要成分为聚酰亚胺,是一种化学性质与热力学性质极为稳定的高性能聚合物,由赢创位于奥地利的兰精基地生产。多束又细又长、外形近似意大利通心粉的中

空纤维结为一捆,两端采用专门开发的树脂材料密封,然后装入不锈钢膜壳。这种分离膜组件长约 1.3 m,拥有数万束中空纤维,每束的直径为 0.5 mm。

中空纤维内的氮气便可达到理想纯度,通过改变注入空气的流量可控制氮气纯度,流量越低,则氮气纯度越高。与其他传统分离膜系统相较,这一新技术所需的膜组件数量与空气量均较少。较小的压缩机可降低投资成本与能源消耗量,而更为简易的模块结构则提升了系统的灵活性。较低的投资成本、极低的运营成本与较低的维护支出是赢创这一分离膜组件的显著特色。目前,赢创正在扩建奥地利的兰精/舒尔夫林基地,计划将 SEPURAN® 中空纤维分离膜组件的现有产能提升翻一番,扩建部分预计于 2017 年末正式投产。(方圆)