

研究论文

# 余热蒸汽循环载热的煤气甲烷化工艺

沈 倩, 陈建利, 夏素兰, 朱家骅

(四川大学化工学院多相流传质与反应工程四川省重点实验室, 四川 成都 610065)

**摘要:** 对余热推动蒸汽循环载热煤气甲烷化节能工艺理论分析和计算表明, 工艺气体载热能力正比于汽/气比  $H$ , 通过蒸发/冷凝耦合的两相流传热传质可使  $H$  达 3.0~4.0, 使甲烷化反应绝热温升控制在 300~400℃ 范围。该工艺节省了循环压缩机及其功耗, 甲烷化工艺的能量效率提高 6% 以上。现场单管试验初步证明, 高汽/气比不影响甲烷化催化剂反应活性。

**关键词:** 煤气甲烷化; 节能工艺; 蒸汽循环; 蒸发/冷凝耦合

中图分类号: TQ 54

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2009) 09-2271-05

## Syngas methanation with reaction heat carried by steam recycling generated from waste heat

SHEN Qian, CHEN Jianli, XIA Sulan, ZHU Jiahua

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China)

**Abstract:** A theoretical analysis was made for the energy saving process of syngas methanation with reaction heat carried by steam recycling generated from waste heat. Calculations of the main parameters demonstrated that the heat carrying capacity was proportional to the parameter  $H$ , the molar ratio of steam to other components in the syngas mixture. From heat and mass transfer taking place in the coupled evaporation and condensation two-phase flow,  $H$  could reach the value of 3.0—4.0. Consequently the adiabatic temperature run-up in the catalytic methanation reactor could be controlled within 300—400℃. The energy efficiency of the process could be improved by over 6% because of omitting the mechanical compressor for recycling of process fluid. The experimental results obtained in a tubular reactor indicated that the performance of methanation catalyst remained the same owing to the high value of steam content.

**Key words:** syngas methanation; energy saving process; steam recycling; coupling of evaporation and condensation

### 引 言

煤炭资源是支撑我国社会与经济长期发展的能源主体, 煤炭清洁转化是我国能源科技发展战略的

重中之重。煤制甲烷气(或称代用天然气, substitute natural gas, SNG)可使煤炭坑口转化为清洁燃料远距离输送、CO<sub>2</sub>就地捕集减排, 因此成为煤炭清洁转化的可选途径之一。尤其可利用

2009-04-20 收到初稿, 2009-06-22 收到修改稿。

联系人: 朱家骅。第一作者: 沈倩 (1984-), 女, 硕士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (29876022)。

Received date: 2009-04-20.

Corresponding author: Prof. ZHU Jiahua, jhzh@scu.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (29876022).

我国天然气“西气东输”基础设施,降低 SNG 输送成本,提高我国能源需求密集地区的供应保障。受上述因素推动,煤制甲烷气目前正在成为我国投资热点<sup>[1]</sup>。

国际上,美国能源部资助的煤炭加氢催化气化制甲烷同时燃气发电等一批前沿课题,近年已进入技术开发阶段<sup>[2]</sup>。工业化的煤基合成气甲烷化技术,自 20 世纪 80 年代美国大平原合成燃料公司首套工业化装置问世后不断改进,目前具有代表性的是 Topsøe 公司 TREMP<sup>TM</sup> (Topsøe recycle methanation process) 循环甲烷化工艺<sup>[3]</sup> (图 1),其特点是大量产品气循环稀释  $H_2/CO=3$  的高浓度煤基合成气,从而控制强放热的甲烷化催化反应床层绝热温升,并移出反应热,副产 520℃、12 MPa 的高压过热蒸汽 3.5 吨/千立方米产品气 (SNG),其热值约为 SNG 产品气的 1/4。但是,该工艺系统需要自耗蒸汽提供循环动力。国内引进循环甲烷化工艺 (图 2) 的工程设计指标为<sup>[1]</sup>: 循环比 (循环气量/产品气量) 3.0~3.5、循环压差 0.3 MPa 的条件下,扣除透平循环机消耗的蒸汽后实际副产蒸汽为 2.42 吨/千立方米,即循环动力自耗蒸汽的比例为  $(3.5-2.42)/3.5 \approx 31\%$ ,相当于 SNG 产品气热值的 7.5%。内蒙古霍林河煤矿 SNG 项目技术经济分析显示<sup>[4]</sup>,年产 (SNG) 6.68 亿立方米的大型装置,副产电力仅 8 MW,折算为热值 (功/热效率 40%) 不足理论值的 3.1%,可见现有甲烷化工艺能量综合利用率亟待提高。我国煤制 SNG 工业正值起步阶段<sup>[5]</sup>,在消化吸收引进的同时,自主创新研发节能工艺具有重要意义。本文作者提出了余热蒸汽循环代替机械压缩循环的煤气甲烷化节能新工艺<sup>[6]</sup>,与上述霍林河煤矿同规模的 SNG 装置,所节省的循环功可使副产电力从 8 MW 提高到 20 MW,能量综合利用率 and 产值同步提高 6% 以上。

本文对余热蒸汽循环载热的煤气甲烷化节能工艺进行热力学分析,建立主要工艺参数的计算方法,介绍单管试验结果,并分析节能效果。

## 1 工艺原理及流程概述

### 1.1 煤气甲烷化反应热效应与热能回收利用

煤制 SNG 的全过程均伴随强烈的热效应,制取 1 mol 甲烷消耗 4 mol 碳、产生二氧化碳 3 mol,碳的化学能理论上只有 56.6% 转化成甲烷的化学

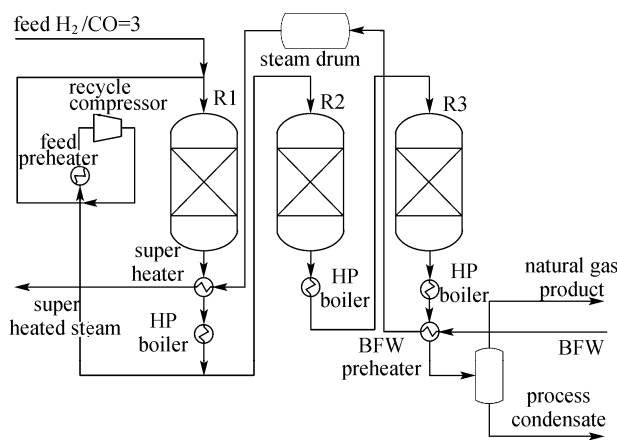
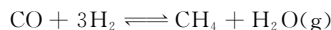


图 1 TREMP<sup>TM</sup> 循环甲烷化工艺流程图

Fig. 1 Process flow diagram for Topsøe recycle methanation technology

能,其余的在化学反应过程中转变成热能,因此煤制 SNG 的经济性很大程度上取决于回收反应热并转化为电力输出。煤气甲烷化是强放热反应



$$\Delta H^\circ = -206.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{CH}_4) \quad (1)$$

$H_2/CO=3$  的煤基合成气中 CO 每转化 1%, 气体绝热温升 70~100℃ (随反应深度增加而增加)。工业上采取列管式外冷等温催化反应器和段间冷却的多段绝热催化反应器两种工艺移走反应热<sup>[7]</sup>。等温反应器通过管壁使反应热被管外循环的融盐带走,使反应温度保持在 450~550℃,反应速率较快,气体不循环、自耗动力也较少。但融盐循环回收反应热的设备结构复杂、大型化难度较大。因此国际上主要采用多段绝热催化反应流程,通过大量产品气体循环稀释反应介质并移走反应热,高温循环气体在段间释放热量产生高压蒸汽,反应热利用率高,但气体循环消耗的动力较多。TREMP<sup>TM</sup> 工艺使用 MCR-2X 高温甲烷化催化剂 (活性温度 250~700℃),通过扩大允许温升范围来降低循环量。但所消耗的动力蒸汽仍占副产蒸汽总量 30%,并且大量循环气 (循环比 3.0~3.5) 进循环机之前需水冷 (图 2),压缩后又需重新加热升温,耗散于冷却水的热量不少于反应热的 10%,可见 Topsøe TREMP<sup>TM</sup> 循环甲烷化工艺循环能耗尚有很大节约空间。

### 1.2 余热蒸汽循环载热的煤气甲烷化节能工艺

根据气-液两相体系中水蒸气分压随温度改变的热力学性质<sup>[6,8]</sup>,利用甲烷化工艺系统低温余热通过蒸发-冷凝相变推动载热气体循环,代替机械

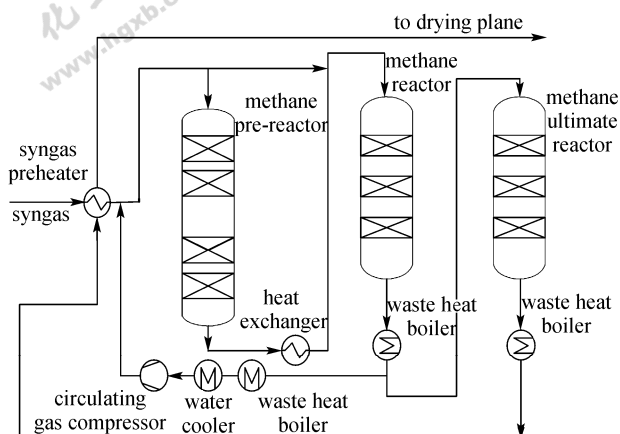


图 2 煤制代用天然气流程图示意图  
Fig. 2 Schematic diagram of syngas methanation (SNG) technology

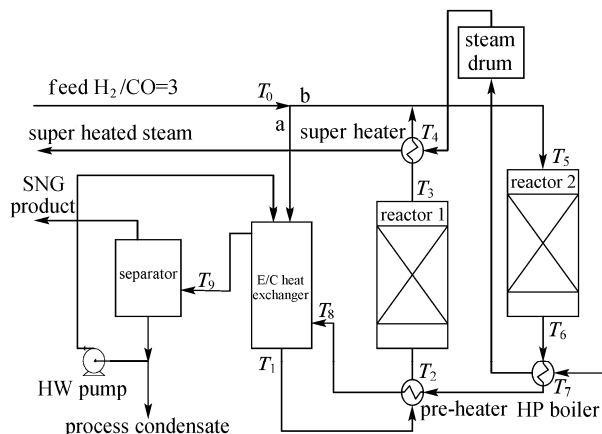


图 3 余热蒸汽循环载热的煤气甲烷化工艺流程图  
Fig. 3 Process flow diagram of syngas methanation with steam recycling for heat carrying

压缩循环，构成图 3 所示的煤气甲烷化节能工艺。流程简述如下。

经 CO 变换、脱硫、脱碳等预处理后 H<sub>2</sub>/CO=3 的原料气，分 a、b 两路分别进入一段和二段甲烷化绝热反应器。a 路原料气首先在间壁式两相流换热器膜状蒸发侧升温增湿，其热量来自间壁另一侧的产品气冷却、冷凝放热。原料气温度从常温 T<sub>0</sub> 上升至 T<sub>1</sub>、湿含量同步上升到汽/气（摩尔）比为 3.0~4.0；产品气温度则从 T<sub>8</sub> 下降到 T<sub>9</sub>、湿含量下降至汽/气比低于 0.02，所含的水蒸气 95% 以上冷凝析出，冷凝水由热水泵送回换热器蒸发侧重新与原料气混合蒸发，构成伴随反应介质加热/冷却的蒸发-冷凝-蒸发载气循环。混合气体热容随汽/气比提高而增大、确保一段甲烷化反应绝热温升（T<sub>3</sub>-T<sub>2</sub>）不超限，通过高压蒸汽过热器吸收其携带的反应热，降温到 T<sub>4</sub> 后与 b 路原料气混合再次进入二段甲烷化反应器，绝热反应温升至出口产品气温度 T<sub>6</sub>，将二段反应热带入高压废热锅炉副产蒸汽后通过一段甲烷化原料气预热器进一步回收高温余热，最后通过蒸发/冷凝耦合的两相流换热器回收低温余热推动载气循环，产品气终端出口温度 T<sub>9</sub> 比常温原料气进口温度高 20~30℃，满足低温端传热推动力之需即可。

该工艺主要特点是：①利用甲烷化反应热的低温余热，伴随工艺气体加热/冷却同步推动蒸发/冷凝载热循环，代替传统的机械压缩循环，节约压缩功；②蒸汽循环贯穿全流程，与机械压缩循环相比无须对循环气反复冷却和加热，缩短了流程，减少了绝热反应器的段数。

## 2 工艺计算方法及关键过程参数分析

### 2.1 主要工艺参数的计算依据

蒸汽循环载热甲烷化工艺，关键过程之一是蒸发/冷凝耦合的两相流传热传质，回收余热提高原料气的汽/气比，增加其载热能力。原料气载热能力可以其摩尔比热容表示

$$c_H = c_g + c_v H \quad (2)$$

式中 c<sub>g</sub>、c<sub>v</sub> 分别为合成气（H<sub>2</sub>/CO=3）与水蒸气的摩尔比热容，H 为混合气体的汽/气比（摩尔比），可见原料气载热能力正比于升温增湿过程所达到的汽/气比。

根据道尔顿分压定律，混合气体的水蒸气分压 p<sub>v</sub> 与气体总压 p 之比等于水蒸气的摩尔分数 y<sub>v</sub>，可将式（2）改写为

$$c_H = c_g + c_v \frac{y_v}{1 - y_v} = c_g + c_v \frac{p_v}{p - p_v} \quad (3)$$

为计算简明，以 100 mol 混合气为计算基准。根据式（1）每摩尔 CO 甲烷化反应热为 206.4 kJ，则水蒸气摩尔分数为 y<sub>v</sub> 的混合气（H<sub>2</sub>/CO=3）完全反应后理论放热量为

$$Q = \frac{206.4 \times 100}{4} (1 - y_v) \quad (4)$$

则反应绝热温升（按混合原料气摩尔比热容计算）为

$$\Delta T = Q / [100 c_H (1 - y_v)] = \frac{206.4}{4} \left/ \left\{ c_g + c_v \left[ \frac{y_v}{1 - y_v} \right] \right\} \right. = \frac{206.4}{4} \left/ \left\{ c_g + c_v \left[ \frac{p_v}{p - p_v} \right] \right\} \right. \quad (5)$$

通过式 (5)，从升温增湿后原料气中水蒸气的摩尔分数，或汽/气比  $H$ ，或气体总压  $p$  与水蒸气分压  $p_v$ ，均可定量计算甲烷化反应的绝热温升，提供设计依据。

### 2.2 水蒸气循环量

水蒸气循环量是重要的工艺参数，是蒸发/冷凝耦合的两相流传热传质负荷与设备设计的依据。从式 (5) 解出

$$H = \frac{206.4}{4} \left/ (c_v \Delta T) - c_g / c_v \right. \quad (6)$$

可见混合原料气的汽/气比  $H$  与绝热反应温升  $\Delta T$  呈反比。以年产 6.68 亿立方米 ( $4000 \text{ kmol} \cdot \text{h}^{-1}$ ) 规模的煤制 SNG 装置<sup>[4]</sup>为例，在一段甲烷化炉绝热温升  $300 \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$  设计范围内，合成气及水蒸气的摩尔比热容值  $c_g = 29.35 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ， $c_v = 35.20 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，设计计算的汽/气比及对应水蒸气循环量见表 1。

表 1 绝热反应温升  $\Delta T$  对应的汽/气比  $H$  及水蒸气循环量  $M$  (产品规模  $4000 \text{ kmol} \cdot \text{h}^{-1}$ )  
Table 1 Values of ratio of steam/syngas ( $H$ ) and flow rate of steam recycling ( $M$ ) corresponding to adiabatic temperature run-up ( $\Delta T$ ) (scale in product  $4000 \text{ kmol} \cdot \text{h}^{-1}$ )

$\Delta T / ^\circ\text{C}$	$H$	$M / \text{t} \cdot \text{h}^{-1}$
400	2.47	88.78
380	2.66	95.73
360	2.87	103.45
340	3.11	112.07
320	3.38	121.77
300	3.69	132.77

该工艺条件下，高压废热锅炉 (2 台) 产汽量为  $300 \sim 320 \text{ t} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

### 2.3 两相流换热器流体温度与汽/气比的关系

蒸发/冷凝两相流换热器内流体温度沿程变化由换热器两侧气体增湿/减湿引起的焓值及汽/气比、系统总压变化所决定，而这些参数是随换热过程逐点改变的，所以传热温差应逐点 (段) 计算，以减少设计误差。为此必须将流体温度与汽/气比和混合气体总压相关联。饱和状态下的气-液两相体系，汽/气比  $H^*$  与饱和水蒸气压  $p_v^*$  及混合气体总压  $p$  的关系为

$$H^* = \frac{p_v^*}{p - p_v^*} \quad (7)$$

而饱和水蒸气分压  $p_v^*$  与温度  $t^*$  服从 Antoine

方程<sup>[9]</sup>

$$p_v^* = \frac{2}{15} \exp \left( 18.5916 - \frac{3991.11}{t^* + 233.84} \right) \quad (8)$$

式 (7)、式 (8) 表达了两相流换热器内流体温度与汽/气比的函数关系  $t^* = f(H^*, p)$ ，气体总压  $p$  (绝) 为参变量，适用于常压与加压甲烷化反应体系。从图 4 绘制的  $0.15 \sim 3.00 \text{ MPa}$  总压范围内  $t^* - H^*$  曲线簇，可以看出一定总压下，汽/气比超过某个值后流体饱和温度随汽/气比变化很小，低于该值则随汽/气比下降而急剧下降。利用该性质可以优化两相流换热器设计，篇幅所限本文未予展开。

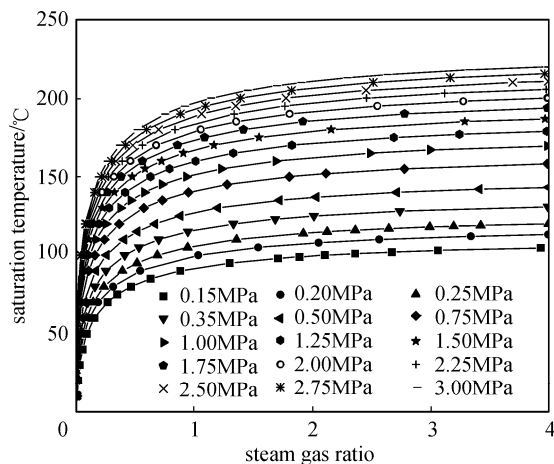


图 4  $t^* - H^*$  曲线图 (压力范围  $0.15 \sim 3.00 \text{ MPa}$ )

Fig. 4 Diagram of  $t^* - H^*$  under pressure of  $0.15 \sim 3.00 \text{ MPa}$

### 2.4 高汽/气比条件下的甲烷化催化反应

高浓度 CO 甲烷化催化剂性质及反应动力学问题一直为国内外所关注。较为一致的本征动力学研究表明<sup>[10-11]</sup>，甲烷化反应速率不受产物含量的影响。国内很关注甲烷化催化剂耐硫的性质<sup>[11-12]</sup>，国际上以 Topsøe 公司为代表长期开展高温下催化剂微观结构改变带来的失活<sup>[13-14]</sup>。水蒸气含量，尤其高汽/气比操作条件对催化活性的影响尚未见诸文献。为此建立了单管试验装置进行考察<sup>[6]</sup>，单管反应器装载  $2.5 \text{ L}$  城市煤气甲烷化催化剂<sup>[15]</sup>，试验压力  $0.15 \sim 0.25 \text{ MPa}$ ，温度  $250 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ，汽/气比  $2.0 \sim 3.0$ 。检测反应器进出口气体成分变化，根据反应器出口 CO 转化率宏观地考察催化剂的反应活性。表 2 是单管试验连续运行  $150 \text{ h}$  初始和终了时刻的数据，初始和终了时刻 CO 转化率分别为  $90.06\%$  (空速  $2000 \text{ h}^{-1}$ ) 和  $96.11\%$  (空速  $1000 \text{ h}^{-1}$ )，可见 CO 转化率没有下

降趋势, 并且随空速减小还有所上升, 说明催化剂对空速仍然敏感, 反映出高汽/气比没有对反应活性产生不利影响。

表2 运行150 h前后CO转化率随空速变化的数据

Table 2 CO conversion corresponding to change of specific volume flow rate before and after 150 h running

Component	Inlet content (constant)/%(mol)	Outlet content/%(mol)	
		Beginning <sup>①</sup>	End <sup>②</sup>
CO	2.68	0.28	0.11
H <sub>2</sub>	8.10	0.85	0.34
H <sub>2</sub> O	68.70	74.70	75.10
CH <sub>4</sub>	7.60	10.60	10.70
CO <sub>2</sub>	11.00	11.60	11.60
N <sub>2</sub>	1.90	1.98	2.00
CO conversion/%		90.06	96.11

① Specific volume flow rate: 2000 h<sup>-1</sup>;

② Specific volume flow rate: 1000 h<sup>-1</sup>.

### 3 结 论

(1) 基于对煤气甲烷化系统能量转化过程分析, 提出了回收低温余热, 构成伴随反应介质加热/冷却的蒸发-冷凝-蒸发载气循环代替机械压缩循环的节能工艺, 节约压缩功, 缩短流程、减少设备。

(2) 工艺计算表明, 4000 kmol·h<sup>-1</sup>的蒸汽循环载热两段绝热反应煤气甲烷化系统, 蒸汽循环量88.8~132.8 t·h<sup>-1</sup>条件下, 反应绝热温升300~400℃, 副产高压蒸汽300~320 t·h<sup>-1</sup>。与机械压缩循环甲烷化工艺相比, 节约循环动力12 MW, 能量综合利用率和产值同步提高6%。

(3) 通过蒸发/冷凝耦合的两相流换热器实现蒸汽循环, 从常压至3.00 MPa的加压甲烷化系统, 均可回收220℃以下低位余热达到4.0的汽/气比, 载热能力满足两段绝热甲烷化催化反应工艺要求。

(4) 高汽/气比条件下甲烷化催化反应单管试验初步证明, 催化剂具有稳定的反应活性, 高汽/气比没有产生不利影响。

### References

- [1] Li Dashang (李大尚). Competition analysis for coal based synthetic natural gas. *Coal Chemical Industry* (煤化工), 2007 (6): 1-7
- [2] Ruby J, Kramer S, Hobbs R, et al. Substitute natural gas from coal co-production project—a status report//23rd Annual International Pittsburgh Coal Conference, PCC—

- Coal-Energy, Environment and Sustainable Development. Pittsburgh, 2006
- [3] Haldor Topsøe. From coal to substitute natural gas using TREMP™ HALDOR TOPSØE recycle methanation process [EB/OL]. [2009-03-28]. <http://www.topsoe.com>
- [4] Wang Minghua (王明华), Li Zheng (李政), Ma Linwei (麻林巍). Technical and economic analysis on pithead coal to substitute natural gas system and its developing route in China. *Modern Chemical Industry* (现代化工), 2008, 28 (3): 13-16
- [5] Bi Jiali (毕家立). China will begin its first natural gas-made-of-coal project. *Coal Engineering* (煤炭工程), 2008 (11): 106
- [6] Xia Sulan (夏素兰), Wang Jiangping (王江平), Zhu Jiahua (朱家骅), Zhou Yong (周勇), Xia Daikuan (夏代宽). Study on the steam-jetting circulation process of methanation of city gas. *Natural Gas Chemical Industry* (天然气化工), 2000, 25 (3): 29-32
- [7] Wu Liandi (吴连弟), Chen Xingda (陈幸达), Wang Wenming (王文明), Wang Lufang (王绿芳). Simulation and comparison of tube-apply reactor and external-recycle reactor for town-gas methanation. *Coal Conversion* (煤炭转化), 2006, 29 (2): 70-75
- [8] The Chemical Designing Institute of Ministry of Petrochemistry Industry (石油化学工业部化工设计院). The Process Design Manual for Small Nitrogenous Fertilizer Factory (小氮肥厂工艺设计手册). Beijing: Petrochemistry Industry Press, 1979: 85-94
- [9] Ye Shichao (叶世超), Xia Sulan (夏素兰), Yi Meigui (易美桂). Principles of Chemical Engineering II (化工原理 II). Beijing: Science Press, 2006: 176
- [10] Zhang Jiyan (张继炎), Hofmann H. A kinetic study of carbon monoxide methanation in a gradientless reactor with internal recycle. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 1986 (2): 252-257
- [11] Yu Jianguo (于建国), Yu Zunhong (于遵宏), Shen Caida (沈才大), et al. Sulfur-Tolerant semi-water gas methanation catalyst and its intrinsic kinetics. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 1991 (1): 96-102
- [12] Huo Xichen (霍锡臣). Industrialization production of low pressure and sulfur-tolerant methanation for water gas. *GAS & Heat* (煤气与热力), 2005, 25 (6): 21-25
- [13] Rostrup-Nielsen J R, Pedersen K, Sehested J. High temperature methanation: sintering and structure sensitivity. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 330: 134-138
- [14] Andersson M P, Abild-Pedersen F, Remediakis I N. Structure sensitivity of the methanation reaction; H<sub>2</sub>-induced CO dissociation on nickel surfaces. *Journal of Catalysis*, 2008, 255: 6-19
- [15] Xia Sulan (夏素兰), Zhu Jiahua (朱家骅), Zhou Yong (周勇), Xia Daikuan (夏代宽). Loss of chemical energy in process of methanation of city gas. *Natural Gas Chemical Industry* (天然气化工), 1999, 24 (5): 16-20