

研究论文

双气头多联产系统的 Aspen Plus 实现及 工艺过程优化 (II) 工艺操作参数分析

郑安庆, 冯 杰, 薛 冰, 宋云彩, 李文英

(太原理工大学煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要: 在所建立的以二甲醚和电力为主要目标产品并副产甲醇的多联产系统流程基础上, 以化工产品产率优化及二氧化碳减排为目的, 以甲醇当量产率、二甲醚产量和 CH_4/CO_2 转化率作为全流程优化的目标函数, 对包括 CH_4/CO_2 催化重整单元和二甲醚 (甲醇) 合成单元在内的两个关键单元流程进行整体优化处理, 同时分析了一步法二甲醚合成反应体系间的协同作用, 得到了重整反应器和合成反应器的优化操作参数和最佳焦炉煤气与气化煤气进料流量比。

关键词: 多联产; 气化煤气; 焦炉煤气; CH_4/CO_2 重整; 二甲醚; 甲醇; 流程模拟

中图分类号: TQ 536

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2010) 04-0979-09

Modeling and optimization of polygeneration system with coke-oven gas and coal gasified gas by Aspen Plus (II) Determination of optimal operating parameters

ZHENG Anqing, FENG Jie, XUE Bing, SONG Yuncai, LI Wenyong

(Key Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education and
Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China)

Abstract: Oxy-fuel (alcohol, DME, etc.) is the main chemical product of the coal-based polygeneration system. In this system, 25% (vol) methane in the coke-oven gas is reformed with 23% (vol) CO_2 in the gasified gas, and the syngas at a proper H/C ratio is further changed to oxy-fuel. It is a system with energy-saving and friendly environment. The synthesis of oxy-fuel is the key unit for determining the efficiency and economics for the polygeneration system. In this study, Aspen Plus software was employed to establish an integrated coal-based polygeneration flowsheet. In the simulation, the equivalent yield of methanol and conversion of CH_4 and CO_2 were used as the objective functions for optimizing the operation parameters in the whole polygeneration system. Furthermore, the synergetic effect in the one-step DME synthesis process was investigated.

Key words: polygeneration system; coal gasified gas; coke-oven gas; CH_4/CO_2 reforming; DME; methanol; process simulation

2009-11-05 收到初稿, 2009-12-30 收到修改稿。

联系人: 李文英。第一作者: 郑安庆 (1984-), 男, 硕士。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (U0970134); 国家重点基础研究发展计划项目 (2005CB221201, 2005CB221207); 教育部创新团队发展计划项目 (IRT0517)。

Received date: 2009-11-05.

Corresponding author: LI Wenyong, ying@tyut.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (U0970134) and the National Basic Research Program of China (2005CB221201, 2005CB221207) and the Program for Innovative Research Team in University of China (IRT0517).

引 言

以气化煤气和焦炉煤气为双气头生产甲醇、二甲醚和电的煤基多联产系统,不仅可以充分利用气化煤气和焦炉煤气中的碳氢资源合成化学品,而且可以通过流程中的甲烷/二氧化碳重整反应单元,实现 CO_2 的源头减排,改变传统工艺中调氢所需的水煤气变换反应,在实现能量梯级利用的基础上,同时节约水资源,因此,该工艺的实现将会成为我国应对液体燃料短缺和温室气体减排的重要技术之一^[1-3]。但由于多联产系统综合了化工生产流程和能源动力系统,因此,合理配置这些工艺单元,并在此基础上对系统进行优化处理,可以实现系统最大程度的耦合,提高整个系统的效率^[4]。

目前,对多联产系统效率的优化大都是从动力工程出发,以能量利用率等作为目标函数,通过改变系统单元配置进行优化。麻林巍等^[5-6]建立了 9 种不同单元配置的联产甲醇和电力的多联产系统,并对各种系统的能量消耗、污染排放、总投资方面进行分析比较,得出免变换、串联、一次通过合成的多联产系统的效率是最高的。王云波等^[7]利用层次分析法对 9 种不同单元配置的联产甲醇和电力的多联产系统进行分析,也得出了上述结论。高林^[8]提出了串联的联产甲醇和电力多联产系统的集成思路,认为应以较低的能耗充分利用合成反应气中的有效成分。从热、电集成考虑,以能量利用率作为基准点对系统配置进行优化,可以减少系统的能耗和对环境的污染,这固然能提高系统的综合效率。但联产系统仅以热、电为产品,而忽略从化工工艺角度优化提高系统产率,必然会造成化工生产流程的产能不足,增加化工产品的生产成本,使得整个系统的效益大幅降低。而多联产整体效益的提高主要体现在耦合集成后化工合成产品成本的降低上^[5],通过追求高的化工产品产率实现经济效益最大化。因此,以产品的产率、元素利用率为基准,对系统进行优化,在此基础上考虑节能减排,从而获得最佳的生产工艺参数,实现系统的最大效率和效益,这样才能更为全面地体现系统的综合潜力和优越性。

基于以上考虑,本文在建立双气头多联产系统模拟流程的基础上,从化工角度出发,以甲醇当量产率、二甲醚产量和 CH_4/CO_2 转化率作为全流程优化的目标函数,对整个流程的工艺操作参数进行

优化。

1 研究步骤

1.1 $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 催化重整反应单元操作参数的优化

前提条件:保持整个系统的其他初始条件不变,对重整反应单个参数进行改变。

(1) 保持压力和空速不变,改变重整反应的温度,考察温度的变化对甲醇当量产率、二甲醚产量和 CH_4/CO_2 转化率影响,得到最佳温度 T_1 。

(2) 重整反应温度取优化后的温度 T_1 ,保持空速不变,改变重整反应的压力,考察压力的变化对甲醇当量产率、二甲醚产量和 CH_4/CO_2 转化率影响,得到最佳压力 P_1 。

(3) 重整反应的温度和压力分别取优化值 T_1 和 P_1 ,改变重整反应的空速,考察空速的变化对甲醇当量产率、二甲醚产量和 CH_4/CO_2 转化率影响,得到最佳空速 V_1 。

1.2 液相一步二甲醚(甲醇)合成反应单元操作参数的优化

前提条件:重整反应单元参数取已优化的结果,保持整个系统的其他初始条件不变,对合成反应单元的参数进行调整。

(1) 保持压力、空速、催化剂质量比、焦炉煤气与气化煤气流量比不变,改变合成反应的温度,考察温度变化对甲醇当量产率、二甲醚产量和 CH_4/CO_2 转化率影响,得到最佳温度 T_2 。

(2) 合成反应温度取优化值 T_2 ,保持空速、催化剂质量比、焦炉煤气和焦化煤气流量比不变,改变合成反应的压力,考察压力变化对甲醇当量产率、二甲醚产量和 CH_4/CO_2 转化率影响,得到最佳压力 P_2 。

(3) 合成反应温度和压力分别取优化值 T_2 和 P_2 ,保持催化剂质量比、焦炉煤气与焦化煤气流量比不变,改变合成反应的空速,考察空速的变化对甲醇当量产率、二甲醚产量和 CH_4/CO_2 转化率影响,得到最佳空速 V_2 。

(4) 合成反应温度、压力和空速分别取已优化值 T_2 、 P_2 和 V_2 ,保持焦炉煤气与焦化煤气流量比不变,改变合成反应中催化剂的质量比,考察催化剂的质量比对甲醇当量产率、二甲醚产量和 CH_4/CO_2 转化率影响,得到最佳质量比 K 。

(5) 合成反应的温度、压力、空速和催化剂的质量比分别取已优化值 T_2 、 P_2 、 V_2 和 K ,改变焦

炉煤气与气化煤气流量比，考察焦炉煤气与气化煤气流量比对甲醇当量产率、二甲醚产量和 CH_4/CO_2 转化率影响，得到最佳质量比 N 。

对以上操作条件优化处理的同时，考虑一步法二甲醚合成反应体系间的协同作用（即一步法和两步法合成二甲醚的当量甲醇产率的差值。差值越大，则合成气直接一步合成二甲醚程度越大；差值越小，则反之），可以在减少系统能耗和 CO_2 排放的同时，得到较高化工产品产率的操作条件，满足系统实际运行的工业要求。

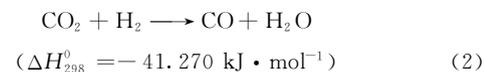
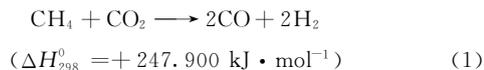
2 关键单元分析及目标函数建立

双气头多联产系统模拟流程主要包括空分、气化、 CH_4/CO_2 催化重整、液相一步法二甲醚合成、产品分离单元以及发电系统。两步法二甲醚合成流程与一步法类似，增加了液相甲醇合成单元、甲醇脱水反应单元。为了更好地体现反应体系间的协同作用，需要将两个系统进行比较，且假定系统的初始条件都相同。系统流程如图 1 所示，虚线框内的单元为需要整体优化的单元。

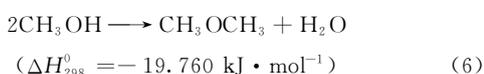
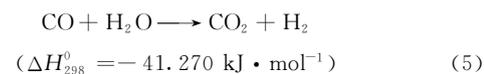
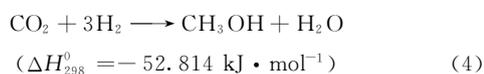
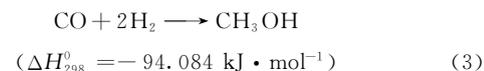
考虑到整个多联产过程中气头和发电部分工艺单元操作参数变化弹性较小，本文仅对催化重整单

元、二甲醚（甲醇）合成单元的目标产品及其工艺进行优化，以确定化学品生产最佳的工艺参数。

催化重整单元和化学品合成单元的反应主要包括 CH_4/CO_2 催化重整反应和二甲醚合成反应。 CH_4/CO_2 催化重整主要涉及以下两个反应^[9]



二甲醚合成主要考虑以下 4 个反应^[10-11]



其中式（3）、式（4）是甲醇合成催化剂催化反应，式（5）是甲醇合成过程中主要副反应，式（6）是甲醇脱水催化剂催化反应。

在上述流程中，气化煤气来自灰熔聚气化炉，

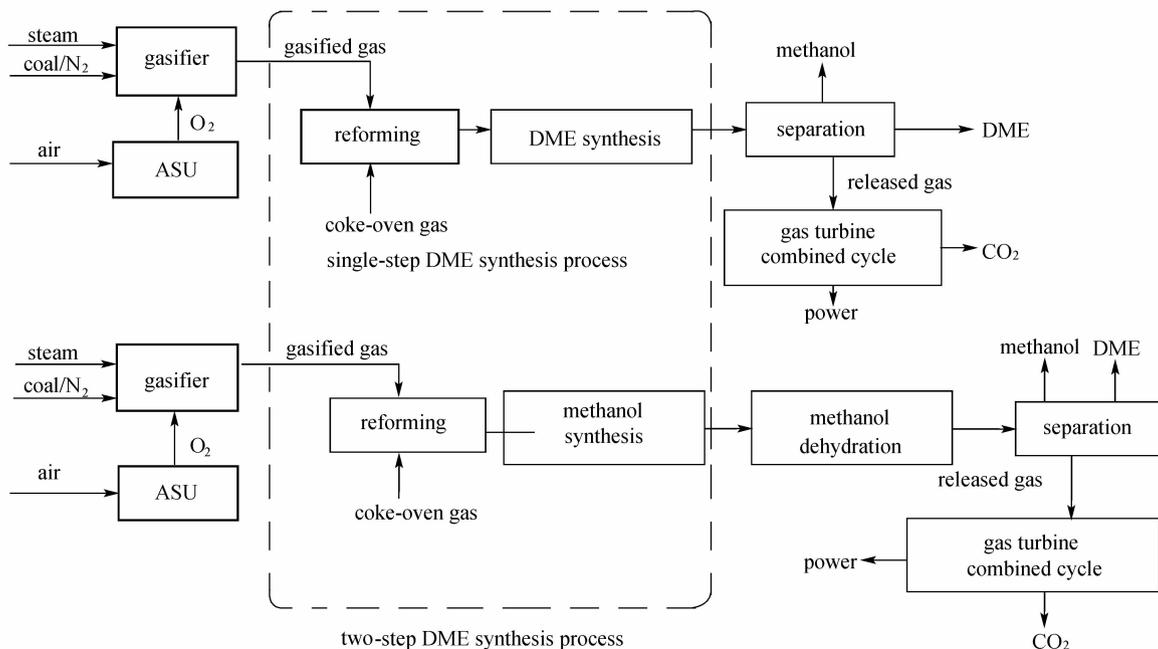


图 1 双气头多联产系统流程

Fig. 1 Schematic diagram of dual-gas sourced polygeneration system

净化后的焦炉煤气和气化煤气的组成见表 1, 考虑到中试示范液相反应器的设计合成气处理流量为 $600 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, 故在流程模拟中, 焦炉煤气和焦化煤气的流量取 $600 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, 根据式 (1) 及焦炉煤气和焦化煤气的组成, 为了满足重整反应的最佳化学计量比, 焦炉煤气和焦化煤气初始流量分别为 326.7、273.3 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, 反应器操作参数的初值见表 2。原料气通过 CH_4/CO_2 催化重整单元, 其中的 CH_4 、 CO_2 转化为 CO 和 H_2 , 再经过合成反应转化为甲醇和二甲醚。

表 1 焦炉煤气和焦化煤气组成

Table 1 Composition of coke-oven gas and coal gasified gas

Component	Coke-oven gas/% (mol)	Gasified gas/% (mol)
CO	6.0	20.32
H ₂	59.0	30.25
CH ₄	26.0	1.4
CO ₂	3.0	22.12
N ₂	6.0	25.91

表 2 关键单元的初始操作条件

Table 2 Initial operation condition of key units

Operation unit	Operation condition
CH ₄ /CO ₂ reforming reactor	850 °C
	0.1 MPa
	$5000 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{kg cat})^{-1}$
DME synthesis reactor	250 °C
	7.0 MPa
	$5000 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{kg cat})^{-1}$

为了体现原料气中 CO 、 CO_2 、 CH_4 转化为目的产物甲醇、二甲醚的程度和温室气体 $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ 的减排量, 本文以甲醇当量产率、二甲醚的产量 ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$) 和整个流程 $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ 转化率作为目标函数来评价与优化系统。

$$Y_{\text{MEP}} = \left[\frac{(F_{\text{CH}_3\text{OH}} + 2F_{\text{DME}})_{\text{out}}}{(F_{\text{CO}} + F_{\text{CO}_2} + F_{\text{CH}_4})_{\text{in}}} \right] \times 100\% \quad (7)$$

$$Y_{\text{C}} = \left[\frac{(F_{\text{CH}_4} + F_{\text{CO}_2})_{\text{in}} - (F_{\text{CH}_4} + F_{\text{CO}_2})_{\text{out}}}{(F_{\text{CH}_4} + F_{\text{CO}_2})_{\text{in}}} \right] \times 100\% \quad (8)$$

式中 F_i 表示 i 组分的摩尔流量, in 表示入口, out 表示出口。一步法反应体系间的协同作用可以通过一步法和两步法二甲醚合成的甲醇当量产率的差值体现。

3 流程优化与结果分析

双气头多联产系统流程的操作参数都有一定的

适用操作范围, 在操作参数的适用范围内对设定的目标函数进行优化分析, 就可得到操作参数的最优值。文献 [12-13] 中对工艺参数的优化都是从单个单元操作出发, 没有从集成的整个流程出发。而局部的最优不一定能够达到整体的最优, 例如当 CH_4/CO_2 催化重整单元的转化率最高时, 甲醇当量产率和二甲醚产量不一定最优, 因为甲醇、二甲醚合成时合成气中需要一个最优 H_2/CO 比。为此本文在建立系统模拟流程的基础上以甲醇当量产率、二甲醚产量和 CH_4/CO_2 转化率作为全流程优化的目标函数, 同时考虑一步法二甲醚合成体系间协同作用的影响, 对包括 CH_4/CO_2 催化重整单元和二甲醚合成单元在内的整个流程的工艺操作参数进行优化。

3.1 CH_4/CO_2 催化重整反应单元操作参数优化

在优化时保持二甲醚合成反应器的操作条件不变, 分别考察 CH_4/CO_2 催化重整反应温度、压力、空速的改变对一步法的甲醇当量产率、二甲醚产量和 $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ 转化率的影响和对两步法甲醇当量产率的影响。其中一步法甲醇当量产率与两步法甲醇当量产率的差值表现为一步法反应体系间的协同作用。

3.1.1 催化重整反应温度的优化结果 重整反应的温度对目标函数的影响如图 2 所示。重整反应是强吸热反应, 由图可知, 随着重整反应温度的升高, $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ 转化率增加, 合成气中主要有效成分 $\text{CO} + \text{H}_2$ 增加, 甲醇当量产率以及二甲醚产量都增加 [式 (3)、式 (4)]。一步法甲醇当量产率的增加速率快于两步法, 这主要是因为一步法合成二甲醚过程中 [式 (6)] 消耗了部分甲醇, 使得式 (3) ~ 式 (5) 向右进行, 改变了甲醇脱水合成二甲醚的热力学平衡常数, 提高了整个体系合成气转化率, 因此甲醇当量产率差值即反应间的协同作用是逐渐增加的。当温度升高到 900°C 后, 反应达到平衡, 甲醇当量产率的增加速率很小, 产量几乎不变。因此, 适宜的重整反应温度选择为 900°C 。

3.1.2 催化重整反应压力的优化结果 重整温度选取 900°C , 重整反应压力对流程目标函数的影响如图 3 所示。由图可知, 随重整反应压力的增加, 甲醇当量产率、二甲醚产量以及 $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ 转化率都减小。重整反应是体积增大反应 [式 (1)、式 (2)], 随着压力的增加, 式 (1) 的平衡将会向左移动, 导致 $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ 转化率减小, 合成气中主

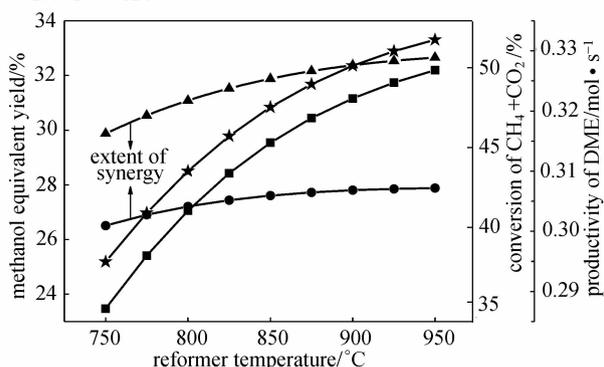


图2 重整反应温度对甲醇当量产率、 $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ 转化率和二甲醚产量的影响

Fig. 2 Effect of reformer temperature on methanol equivalent yield, $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ conversion and DME productivity

- ▲ methanol equivalent yield (single step)
- methanol equivalent yield (two steps)
- ★ conversion of $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ (single step)
- productivity of DME (single step)

要有效成分 $\text{CO} + \text{H}_2$ 减小, 因此甲醇当量产率和二甲醚产量减小。虽然较小的压力会导致单位体积处理流量较小, 也会使反应器体积增大, 但压力的增大会导致催化剂积炭失活更加严重, 使得反应难以进行, 从而影响整个系统的运行。综上, 重整反应器的压力选常压 0.1MPa。一步法甲醇当量产率与两步法甲醇当量产率的差值即协同作用随着压力的增加而减小。

3.1.3 催化重整反应空速的优化结果 同前, 考察重整反应空速对流程目标函数的影响, 在本流程中合成气总流量保持不变, 通过改变载入催化剂的质量改变空速与催化剂的质量比, 实现空速的相对变化。

由图4可知, 随着重整反应空速的增加, 整个流程的甲醇当量产率、二甲醚产量以及 $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ 转化率都减小。这是因为重整反应空速增加的同时, 催化剂质量相对减小, $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ 转化率会降低, 合成气中主要有效成分 $\text{CO} + \text{H}_2$ 减少, 因此甲醇当量产率和二甲醚产量都减小。由式(3)、式(4)、式(6)可知, 在参加反应气体相同的情况下, 协同作用主要体现在合成甲醇以及脱水生成二甲醚的反应体系中, 因此空速的改变对协同作用影响不明显。由图4可知, 当空速为 $3000 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{kg cat})^{-1}$ 时的甲醇当量产率与 $2000 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{kg cat})^{-1}$ 时的甲醇当量产率差值很小。据相关文

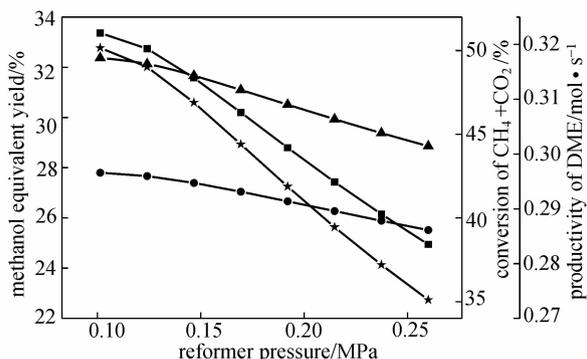


图3 重整反应压力对甲醇当量产率、 $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ 转化率和二甲醚产量的影响

Fig. 3 Effect of reformer pressure on methanol equivalent yield, $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ conversion and DME productivity

- ▲ methanol equivalent yield (single step)
- methanol equivalent yield (two steps)
- ★ conversion of $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ (single step)
- productivity of DME (single step)

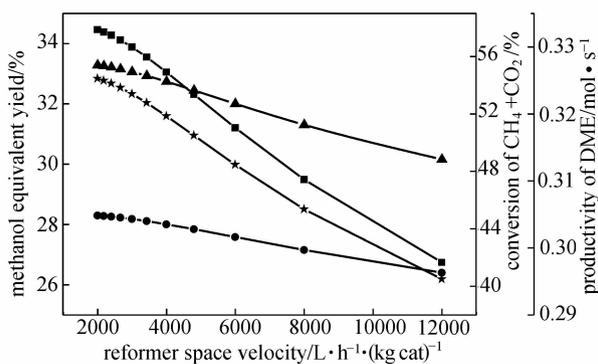


图4 重整反应空速对甲醇当量产率、 $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ 转化率和二甲醚产量的影响

Fig. 4 Effect of reformer space velocity on methanol equivalent yield, $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ conversion and DME productivity

- ▲ methanol equivalent yield (single step)
- methanol equivalent yield (two steps)
- ★ conversion of $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ (single step)
- productivity of DME (single step)

献报道, 为了更接近实际生产要求, 重整反应基于催化剂而设计的空速一般都大于 $2000 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{kg cat})^{-1}$ ^[14-15], 因此重整反应空速值选择 $3000 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{kg cat})^{-1}$ 。

3.2 液相一步二甲醚合成反应单元操作参数优化

3.2.1 液相一步法二甲醚合成反应温度优化结果

在重整反应操作条件取优化值的前提下, 合成反应其他操作条件不变, 仅改变一步法二甲醚合成反

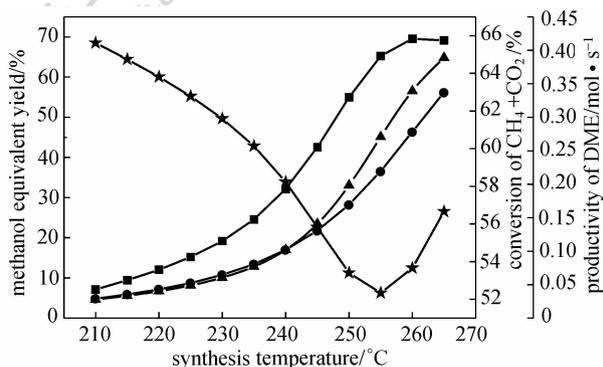


图 5 二甲醚合成反应温度对甲醇当量产率、CH₄ + CO₂ 转化率和二甲醚产量的影响

Fig. 5 Effect of DME synthesis temperature on methanol equivalent yield, CH₄ + CO₂ conversion and DME productivity

- ▲ methanol equivalent yield (single step)
- methanol equivalent yield (two steps)
- ★ conversion of CH₄ + CO₂ (single step)
- productivity of DME (single step)

应的温度（对两步法二甲醚合成反应进行优化时，仅改变液相甲醇合成反应的温度），考察其对流程目标函数的影响，结果如图 5 所示。

由图 5 可知，随着二甲醚合成反应温度的上升，甲醇当量产率增加，二甲醚产量先增后减，整个流程的 CH₄ + CO₂ 转化率先降后增。二甲醚合成反应是强放热反应，从热力学上分析，低温有利于甲醇合成，但在模拟条件下，合成反应未达到热力学平衡，这主要受所选用催化剂活性的限制。当温度超过 260℃ 后，由于过高的温度不利于甲醇脱水反应生成二甲醚，因此二甲醚的产量会有所减少，而甲醇的量也会增加得更快。二甲醚产量增加的同时会产生更多的水，导致式 (5) 平衡向右移动，产生更多的二氧化碳，而重整反应的 CH₄ + CO₂ 转化率不变，从而使得整个流程的 CH₄ + CO₂ 转化率下降，相反，二甲醚产量的减少会使整个流程的 CH₄ + CO₂ 转化率增加。值得注意的是，当温度低于 238℃ 时，甲醇脱水催化剂无活性，式 (6) 几乎不发生反应，一步法甲醇当量产率与两步法甲醇当量产率曲线几乎重合，二者差值约为零，无协同作用。当温度高于 238℃ 时协同作用才显现出来，并随着温度的升高而快速增加，在 260℃ 时达到最高值。液相一步法二甲醚合成的反应温度一般在 250~260℃，二甲醚的产量在 260℃ 达到最高，因此液相一步法二甲醚合成反应温度应选取 260℃ 才可体现一步法合成的优势。

3.2.2 液相一步法二甲醚合成反应压力优化结果

方法同前，在保持合成器其他操作条件保持初值不变的情况下，仅改变一步法二甲醚合成反应的压力（对两步法二甲醚合成反应进行优化时，仅改变液相甲醇合成反应的压力），考察其对目标函数的影响，结果如图 6 所示。

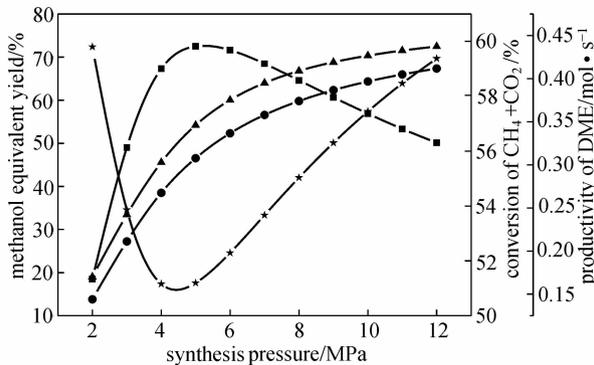


图 6 二甲醚合成反应压力对甲醇当量产率、CH₄ + CO₂ 转化率和二甲醚产量的影响

Fig. 6 Effect of DME synthesis pressure on methanol equivalent yield, CH₄ + CO₂ conversion and DME productivity

- ▲ methanol equivalent yield (single step)
- methanol equivalent yield (two steps)
- ★ conversion of CH₄ + CO₂ (single step)
- productivity of DME (single step)

由图 6 可知，随着反应压力的增加，甲醇当量产率逐渐增加，二甲醚产量先增后减，CH₄ + CO₂ 转化率先减后增。这是由于甲醇合成反应是体积减小的反应，压力增大会使式 (3)、式 (4) 的平衡向右移动，因而甲醇当量产率会增加，二甲醚的产量也会随之增加。但由于式 (3)、式 (4) 平衡向右移动的同时，会产生大量的水，一方面会阻碍甲醇脱水反应 [式 (6)]；另一方面会促进式 (5) 向右进行，使得 CO₂ 的量增加，导致 CH₄ + CO₂ 转化率下降。当压力达到 5 MPa 以后，由于甲醇脱水反应 [式 (6)] 受阻更加明显，二甲醚的产量开始减少，产生的水量也同时减少，反使得式 (5) 平衡向左移动，CO₂ 产量就会减少，因此 CH₄ + CO₂ 转化率先减后增。

协同作用随着压力的增加先增大后减小，在压力为 5~6 MPa 时达到最大值，这是因为二甲醚产量增加的快慢是衡量协同作用大小的一个基点，二甲醚的产量随压力的增大而增加。当超过这个压力范围后，由以上分析可知，式 (6) 受阻更加明显，

二甲醚的产量会减少,故协同作用先大后小。虽然甲醇当量产率随着压力的增大而增大,但考虑到过高的压力会导致设备成本的增加^[13],综合以上分析,一步法二甲醚合成压力选取 6 MPa。

3.2.3 液相一步法二甲醚合成反应空速和催化剂质量比优化结果 在重整反应操作条件取优化值的前提下,一步法二甲醚合成反应和液相甲醇合成反应(两步法二甲醚合成)的温度和压力取优化值,分别为 260℃和 6 MPa,保持其他操作条件初值不变,考察空速的改变对目标函数的影响。将甲醇合成催化剂和脱水催化剂的质量比固定为 1:1,为了保持合成气总流量不变,通过改变载入催化剂的质量改变空速与催化剂的质量比,实现空速的相对变化。

由图 7 可知,随着液相一步法二甲醚合成反应器空速的增加,甲醇当量产率和二甲醚产量逐渐减小,CH₄+CO₂ 转化率先减小后逐渐增加。协同作用变化趋势则相反,先增加后降低。但过低的空速会导致气体表观速率较低,引起催化剂在液相中的分布不均匀^[13],因此本文选取空速 5000 L·h⁻¹·(kg cat)⁻¹。

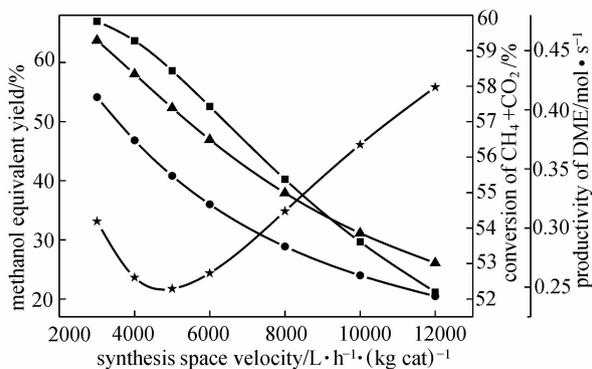


图 7 二甲醚合成反应器空速对甲醇当量产率、CH₄+CO₂ 转化率和二甲醚产量的影响

Fig. 7 Effect of DME synthesis space velocity on methanol equivalent yield, CH₄+CO₂ conversion and DME productivity
▲ methanol equivalent yield (single step)
● methanol equivalent yield (two steps)
★ conversion of CH₄+CO₂ (single step)
■ productivity of DME (single step)

在甲醇合成催化剂质量不变的情况下,通过改变甲醇脱水催化剂质量考察不同的脱水催化剂和甲醇合成催化剂质量比对模拟结果的影响,结果如图

8 所示,发现随着催化剂质量比(脱水催化剂/合成催化剂)的增加,甲醇当量产率略增,二甲醚产量增加,整个流程的 CH₄+CO₂ 转化率减小。这是因为催化剂质量比(脱水催化剂/合成催化剂)增加,即甲醇脱水催化剂质量增加,有利于式(6)向右进行,甲醇被消耗,二甲醚产量增加,但同时,式(3)、式(4)产生的甲醇使甲醇总含量增加,只是增加缓慢。甲醇脱水反应中水的产量在增加,而水量的增加会导致式(5)平衡向右移动,使得二氧化碳量增加,因此整个流程的 CH₄+CO₂ 转化率减小。综合考虑工艺流程实际运行的可行性以及满足最佳运行参数,脱水催化剂和甲醇合成催化剂质量比选取 1:1。

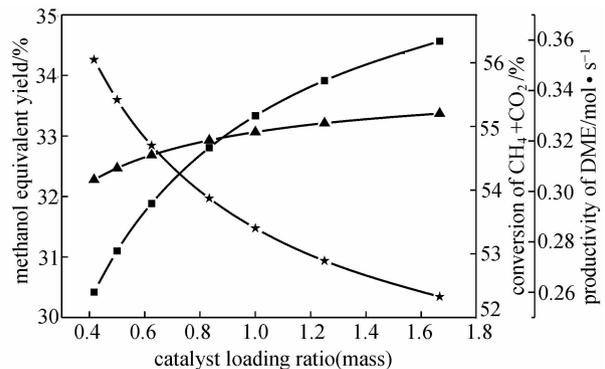


图 8 催化剂载入质量比对甲醇当量产率、CH₄+CO₂ 转化率和二甲醚产量的影响

Fig. 8 Effect of catalyst loading on methanol equivalent yield, CH₄+CO₂ conversion and DME productivity
▲ methanol equivalent yield (single step)
★ conversion of CH₄+CO₂ (single step)
■ productivity of DME (single step)

3.3 焦炉煤气、气化煤气流量比的优化

由表 1 可知,焦炉煤气富氢、气化煤气富一氧化碳,因此合成气中 H₂/CO 的比例可通过调节焦炉煤气和气化煤气的流量比调节,以实现本文化学品收率和减排目标函数的优化。焦炉煤气和气化煤气流量选 600 m³·h⁻¹,各反应单元操作参数选取前面得到的优化值。

由图 9 可知,随着焦炉煤气与气化煤气流量比的增大,甲醇当量产率增大,二甲醚的产量先增后减,整个流程的 CH₄+CO₂ 转化率也是先增后减。主要是因为焦炉煤气中含有大量的 CH₄ 和 H₂,当焦炉煤气的流量增加时,有利于式(1)、式(2)

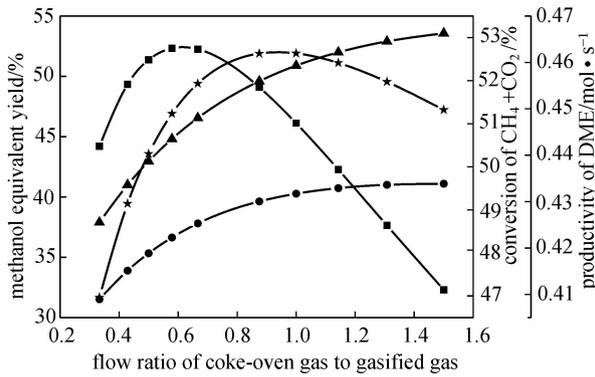


图 9 焦炉煤气与气化煤气流量比对甲醇当量产率、二甲醚产量和 CH₄+CO₂ 转化率的影响

Fig. 9 Effect of flow ratio of coke-oven gas to gasified gas on methanol equivalent yield, DME productivity and conversion of CH₄+CO₂

- ▲ methanol equivalent yield (single step)
- methanol equivalent yield (two steps)
- ★ conversion of CH₄+CO₂ (single step)
- productivity of DME (single step)

向右进行，由于 H₂ 和 CO 的积累速度明显大于消耗速度，随着 H₂ 和 CO 量的增加，式 (1) 向右进行受到抑制，因此，CH₄+CO₂ 转化率也是先增后减，而 H₂ 和 CO 含量的增加有利于式 (3)、式 (4) 生成甲醇，进而使得协同作用也随之而增大。当流量比为 0.67 时，二甲醚产量最大为 0.463 mol·s⁻¹，流量比为 0.875 时二甲醚产量为 0.455 mol·s⁻¹，而甲醇当量产率在流量比达到 0.875 后增加的趋势变小，综合考虑甲醇当量产率和二甲醚产量，焦炉煤气与气化煤气流量比取 0.875，此时一步法甲醇当量年产量为 1467.07 t，两步法甲醇当量年产量为 907.20 t。

优化前后系统表现对比见表 3。由表 3 可知，优化后系统的甲醇当量产率和二甲醚产量都有较大提高，而且 CH₄+CO₂ 转化率也有所增加，温室气体排放也有明显下降。

表 3 优化前后系统表现对比

Table 3 Comparison of system performance before and after optimization

Item	DME productivity /t·a ⁻¹	Methanol equivalent yield/%	Conversion of CH ₄ +CO ₂ /%
before optimization	344.74	32.35	47.49
after optimization	541.73	49.60	52.63

4 结 论

(1) 通过对系统的模拟优化，得到了重整反应单元的最佳操作参数：温度 900℃、压力 0.1 MPa、空速 3000 L·h⁻¹·(kg cat)⁻¹。一步法二甲醚合成反应单元的最佳操作参数：温度 260℃、压力 6 MPa、空速 5000 L·h⁻¹·(kg cat)⁻¹。最佳焦炉煤气与气化煤气流量比为 0.875。在优化条件下，得到一步法甲醇当量年产量为 1467.07 t，两步法甲醇当量年产量为 907.20 t。

(2) 优化后的系统甲醇当量产率为 49.60%，二甲醚产量为 541.73 t·a⁻¹，CH₄+CO₂ 转化率为 52.63%。较之优化前分别提高 17.25%、196.99 t·a⁻¹、5.14%。

References

- [1] Gao L, Jin H G, Liu Z L, Zheng D X. Exergy analysis of coal-based polygeneration system for power and chemical production. *Energy*, 2004, **29** (12/13/14/15): 2359-2371
- [2] Sun S E, Jin H G, Gao L, Han W. Study on a multifunctional energy system producing coking heat, methanol and electricity. *Fuel*, doi: 10.1016/j.fuel. 2009.05.012
- [3] Cai R X, Jin H G, Gao L, Hong H. Development of multifunctional energy systems (MESs). *Energy*, doi: 10.1016/j.energy.2008.12.016
- [4] Liu P, Pistikopoulos E N, Li Z. A mixed-integer optimization approach for polygeneration energy systems design. *Computers & Chemical Engineering*, 2009, **33** (3): 759-768
- [5] Ma Linwei (麻林巍), Ni Weidou (倪维斗), Li Zheng (李政), Ren Tingjin (任挺进). Analysis of the polygeneration system of methanol and electricity based on coal gasification (I). *Power Engineering (动力工程)*, 2004, **24** (3): 451-456
- [6] Ma Linwei (麻林巍), Ni Weidou (倪维斗), Li Zheng (李政), Ren Tingjin (任挺进). Analysis of the polygeneration system of methanol and electricity based on coal gasification (II). *Power Engineering (动力工程)*, 2004, **24** (4): 603-608
- [7] Wang Yunbo (王云波), Li Zheng (李政), Ni Weidou (倪维斗). Comprehensive performance assessing of polygeneration system by AHP hierarchy analysis method. *Power Engineering (动力工程)*, 2006, **26** (4): 580-586
- [8] Gao Lin (高林). Investigation of coal-based polygeneration systems for production of power and liquid fuel [D]. Beijing: Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, 2005
- [9] Olsbye U, Wurzel T, Mleczko L. Kinetic and reaction

- engineering studies of dry reforming of methane over a Ni/La/Al₂O₃ catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997, **36** (12): 5180-5188
- [10] Graaf G H, Winkelman J G M, Stamhuis E J, Beenackers A A C M. Kinetics of the 3-phase methanol synthesis. *Chemical Engineering Science*, 1988, **43** (8): 2161-2168
- [11] Bercic G, Levec J. Intrinsic and global reaction-rate of methanol dehydration over gamma-Al₂O₃ pellets. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1992, **31** (4): 1035-1040
- [12] Li Y B, Xiao R, Jin B S. Thermodynamic equilibrium calculations for the reforming of coke oven gas with gasification gas. *Chemical Engineering & Technology*, 2007, **30** (1): 91-98
- [13] Ma Linwei (麻林巍), Ni Weidou (倪维斗), Li Zheng (李政). A simulating research on liquid-phase methanol synthesis technology applying to polygeneration system. *Coal Conversion* (煤炭转化), 2004, **27** (2): 7-12
- [14] Nakagawa K, Kikuchi M, Nishitani-Gamo M, Oda H, Ganto H, Ogawa K, Ando T. CO₂ reforming of CH₄ over Co/oxidized diamond catalyst. *Energy & Fuels*, 2008, **22** (6): 3566-3570
- [15] Zhang H G, Wang H, Dalai A K. Effects of metal content on activity and stability of Ni-Co bimetallic catalysts for CO₂ reforming of CH₄. *Applied Catalysis A-General*, 2008, **339** (2): 121-129