

研究论文

双气头多联产系统的 Aspen Plus 实现及 工艺过程优化 (I)

模拟流程的建立及验证

郑安庆, 冯 杰, 葛玲娟, 易 群, 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: 通过流程模拟对煤基多联产系统进行过程优化是一种低成本、高效率的研究方法。通过稳态流程模拟软件 Aspen Plus 建立了二甲醚和电力为主要目标产品并副产甲醇的煤基多联产系统流程。采用气化煤气与焦炉煤气混合气作为气头, 以达到利用焦炉煤气中高浓度甲烷、下一步工艺调整氢碳比并实现温室气体减排的目的。模拟流程中包括了空分、煤气化及净化、 CH_4/CO_2 重整、产品合成、燃气轮机联合循环发电等多联产系统中的 5 个主要工艺单元, 涉及化学反应的 CH_4/CO_2 重整单元和二甲醚合成单元通过嵌入包含特定反应动力学参数的动力学子程序进行模拟。多联产系统综合考虑了化学反应的动力学和热力学, 系统总体及各工艺单元物料、能量衡算一致, 各个单元模拟数据与文献实验数据吻合。在建立流程的基础上, 计算比较了热值加和效率与当量发电效率, 发现考虑能量品质的当量发电效率更适合联产液体燃料和电能的多联产系统的评价。

关键词: 多联产系统; 焦炉煤气; 气化煤气; 二甲醚; 流程模拟

中图分类号: TQ 536

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2010) 04-0969-10

Modeling and optimization of polygeneration system with coke-oven gas and coal gasified gas by Aspen Plus (I)

Establishment and verification of simulation process

ZHENG Anqing, FENG Jie, GE Lingjuan, YI Qun, LI Wenyong

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

Abstract: With the shortage of petroleum, liquid fuel techniques are needed to reconstruct a reliable energy framework. To solve the problem with the greenhouse gases in utilization of fossil fuel, coal based polygeneration is now becoming one of the choices. The application of coal-based polygeneration depends on the conversion of raw material to liquid fuel and decrease in the waste gas to the environment. In this study, process simulation software Aspen Plus was used to setup the module of the polygeneration system based on its mass and energy balances. Coke-oven gas and coal gasified gas were input into the system as the feeding materials, in which methane mainly from the coke-oven gas and CO_2 from the coal gasified gas reacted to adjust the ratio H/C in the syngas. The main components of the greenhouse gases (CO_2 and CH_4) were reduced due to the CH_4/CO_2 reforming. The simulation includes five units, which are the unit of air separation, gas clean-up unit, reforming, production of chemical products, and combined turbine

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).

cycle. The processing units with the chemical reactions were included in the program through the dynamic and thermodynamic subroutines. Dimethyl ether (DME) and electric power are the main products from the simulated polygeneration system. The equivalent electric power efficiency (η_1) and total heating efficiency (η_2) were calculated. The results showed that η_1 , which refers to the energy quality, is more appropriate for evaluating the coal-based polygeneration system.

Key words: polygeneration system; coke-oven gas; coal gasified gas; dimethyl ether; process simulation

引 言

以煤气化为核心多联产系统具有较高的能量利用效率和较低的污染排放,是解决我国面临的能源需求增长、环境污染、液体燃料短缺等严重问题,实现我国能源领域可持续发展的重要途径^[1]。但从气头到终端产品的工艺过程中涉及操作单元较多,将整个工艺包完整进行优化和评估困难较大,多联产系统无法满足符合区域能源特性,产品调整灵活,有机整合热、化、电为一体的水平,对多联产系统的研究目前仍处在探索、评估和改进的阶段。以低成本解决这一问题的方法之一就是利用流程模拟软件,在所要求的范围内,通过合理的流程设计,模拟并评估多联产系统,实现过程产品结构的最优、能量效率的最高,在建厂前避免盲目投资造成的浪费。

本文工作依托国家重点基础研究发展计划项目“气化煤气与热解煤气共制合成气的多联产应用的基础研究”,综合考虑我国能源组成格局和节能减排的严峻现实,以气化煤气和炼焦过程中生成的焦炉煤气组成下游产品合成气的双气头,将焦炉煤气中约 25% (体积) 的 CH_4 和气化煤气中约 23% (体积) 的 CO_2 催化重整为 CO 和 H_2 来实现调整合成气 H/C 比和元素的最大利用率,调变 H/C 比

后的合成气进入下一步合成单元生产甲醇或二甲醚等液体燃料,未反应气进入燃气轮机联合循环发电。这一工艺单元不仅有效利用了焦炉煤气的 CH_4 和气化煤气中的 CO_2 ,提高了原料气中的有效成分,而且可以实现温室气体主要组分 CH_4 和 CO_2 的源头减排。但目前对此工艺的合理性仅局限在过程的概念验证阶段,化电联产后整个双气头多联产系统的元素利用和能量利用细节仍未有结论性结果,特别是各个工艺单元的过程研发,仅局限在工艺本身的优化,未考虑包括从上游合成气气头到下游化电联产的整体配置,这样的结果就是局部工艺最优,整体工艺过程组合松散,难以实现从原料到产品的工艺集成优化。建立从气头到产品的多联产系统的集成模拟流程,为多联产系统整体进行集成优化研究提供平台,为实现此系统的能量配置最优,元素利用最大和 CO_2 减排提供基础是本文的主要目的。双气头多联产的流程如图 1 所示。

目前,对整个多联产系统模拟研究报道主要以甲醇/电、二甲醚/电等为主^[2-4],对以气化煤气/焦炉煤气为气头生产化工产品和电力的多联产模型尚未涉及,特别是目前的研究中工艺单元多采用热力学模拟^[5-9],而实际工业反应体系由于受反应器内传递现象的影响,远离热力学平衡,模拟数据与实际数据有一定差距,削弱了对实际生产过程的指导

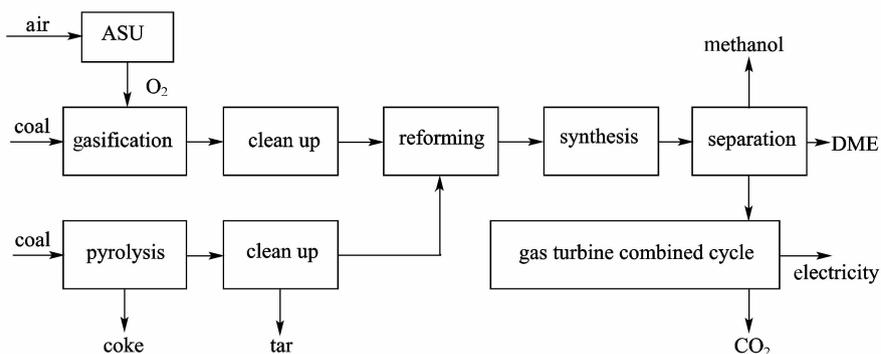


图 1 双气头多联产系统流程

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

性作用。此外,当前文献大多从单个单元操作进行模拟研究^[9-11],没有将各单元操作结合起来进行整体集成,很难从宏观角度上判断系统的特点和优劣。本文以过程模拟软件 Aspen Plus (Aspen Plus11.1) 为平台,通过 Fortran 编写重整、合成单元的动力学子程序,嵌入 Aspen Plus 对整个流程进行模拟,建立了目标产物为二甲醚和电力的双气头多联产系统流程,并对两种不同的系统效率计算方式进行了对比与分析,为以后的集成优化研究提供科学依据。

1 模拟流程的建立

建立二甲醚和电力为主要目标产品并副产甲醇的双气头多联产系统模拟流程。双气头多联产系统流程包括空分单元、煤气化和净化单元、CH₄/CO₂ 催化重整单元、二甲醚 (DME) 合成和分离单元、燃气轮机联合循环发电单元。合成气一次通过合成二甲醚,部分未反应气经燃烧给 CH₄/CO₂ 催化重整反应器供热,其余进入燃气轮机联合循环发电。运用商业稳态流程模拟软件 Aspen Plus 对上述流程进行模拟。

1.1 空分单元模型的建立

目前空气分离技术主要包括吸附法、化学吸收法、膜分离法、深冷法等,其中深冷法是目前最有效率、成本最低的可大规模生产氧气、氮气等产品的成熟技术,并且它可以与燃气轮机联合循环进行集成^[12],比较适合多联产系统。深冷法包括全低压空分流程和提升压力空分流程,文献^[13]研究了上述两种空分流程的选择条件,综合考虑本文选择

全低压空分流程。

通过 Aspen Plus 建立的全低压空分单元流程如图 2 所示,空气经压缩冷却后经分子筛脱除二氧化碳和水等,然后分成两路,经过主换热器与返流的产品气进行换热,一路空气(约 10%)经膨胀透平后进入上塔,另一路空气进入下塔,下塔的出口物流经过子冷却器与上塔出口物流换热后进入上塔,上塔出来的物流经换热、压缩后得到可直接利用的产品。

煤气化所需氧气纯度为 90%~95%,氮气纯度为 99.9%,Aspen Plus 模拟所得的产品产量、纯度及与文献实验值^[14]的对比见表 1。由表 1 可知,模拟值和实验值基本一致,可满足实际煤气化要求。

1.2 煤气化及净化单元模型的建立

适用于多联产系统的煤气化技术主要包括固定床气化、灰熔聚流化床气化、Texaco 的水煤浆气流床气化以及壳牌的干煤粉气流床气化,双气头多

表 1 空气分离实验数据与模拟数据比较

Table 1 Comparison between experimental and calculated data

Component	Output/kg · s ⁻¹		Purity/% (vol)	
	Exp. ①	Cal. ②	Exp.	Cal.
air	16.39	16.39	100	100
gaseous oxygen	2.82	2.87	99.5	97.5
liquid oxygen	0.70	0.74	99.6	98.1
gaseous nitrogen	6.18	6.27	99.95	99.95

① Experimental data from Ref. [11].

② Calculation results from Aspen Plus program.

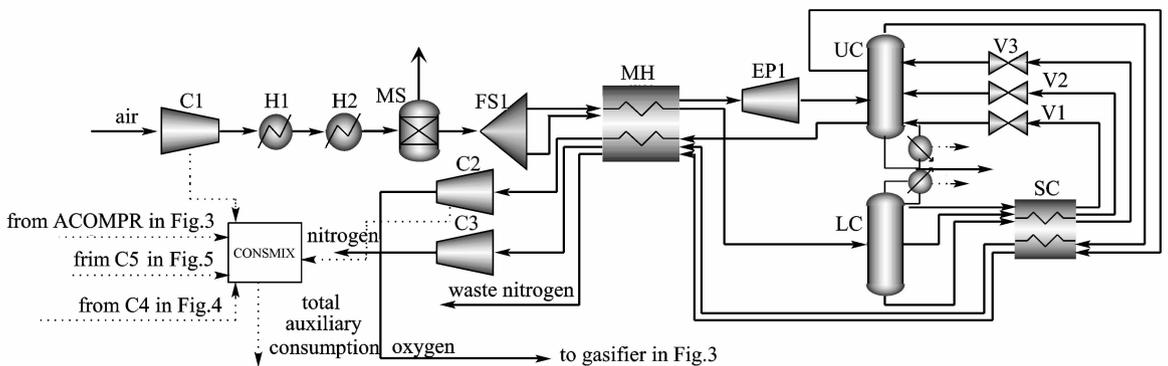


图 2 空气分离单元流程

Fig. 2 Flowsheet of air separation unit

C1, C2, C3, EP1—compressor; H1, H2, MH, SC—heat exchanger; MS—component separator;

FS1—splitter; UC, LC—rigorous fractionation; V1, V2, V3—valve; CONSMIX—mixer

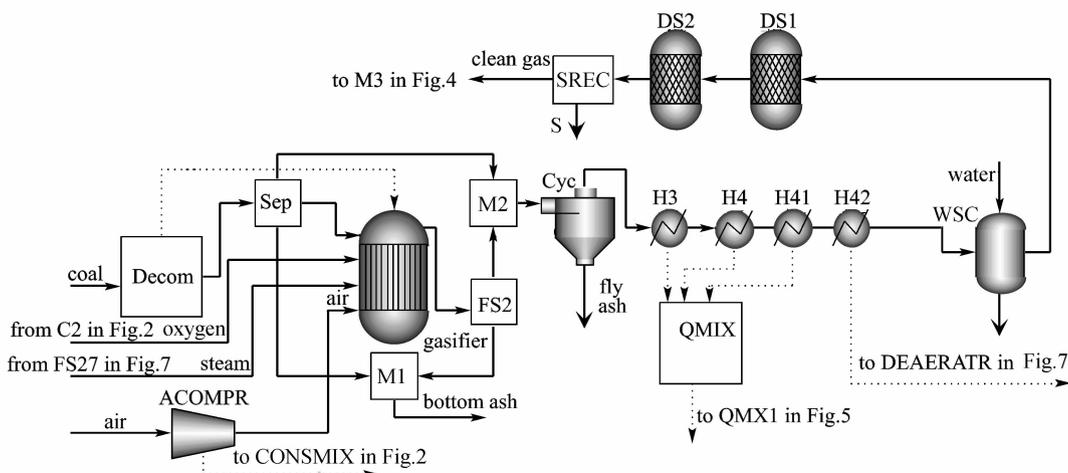


图 3 煤气化及净化单元流程

Fig. 3 Flowsheet of coal gasification unit and gas clean up unit

Decom—yield reactor; SEP, SREC—component separator; M1, M2, QMIX—mixer; gasifier—equilibrium reactor with Gibbs energy minimization; FS2—splitter; Cyc—cyclone; H3, H4, H41, H42—heat exchanger; WSC—flash; DS1, DS2—stoichiometric reactor; ACOMPR—compressor

联产系统设计采用中国科学院山西煤炭化学研究所开发的灰熔聚流化床气化技术。气化气脱硫采用干法脱硫，脱硫过程分为粗脱硫和精脱硫两个阶段，脱硫剂依次分别采用的是太原理工大学开发的 TGH、TGF、TG 系列脱硫剂。文献中对煤气化的模拟大部分采用热力学模拟，且模拟结果与实际运行数据相符^[15]，本文也采用热力学模拟。

参照中国科学院山西煤炭化学研究所的灰熔聚气化炉工艺，通过 Aspen Plus 建立的灰熔聚气化炉及气化气净化模型如图 3 所示。煤气化得到的气化气经除尘、换热、水洗后进入粗脱硫塔和精脱硫塔脱硫得到洁净的煤气化气。高温煤气换热产生的热量用来生产高压蒸汽，过热后进入蒸汽透发电。物性方法采用适用于任何温度、压力、非极性或非极性系统的 PR-BM 方程，模拟过程中考虑碳转化率、热损失、有限制的化学平衡。

流程建立后，为验证模型的准确性，将模拟数据与实验数据对比，结果见表 2。对比发现，模拟数据中除占总体积分数较少的甲烷外，其余占 98% 的主要组分与实验数据误差均小于 5%，模拟结果可靠。实验条件：压力 0.51 MPa，山西晋城无烟煤进料流量为 81.75 kg · h⁻¹，水蒸气进料流量为 120.95 kg · h⁻¹，空气进料流量为 79.14 m³ · h⁻¹，氧气进料流量为 31.54 m³ · h⁻¹，碳转化率

表 2 煤气化实验值与模拟数据比较

Table 2 Comparison between experimental data and calculated results from gasification unit

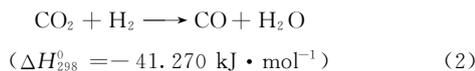
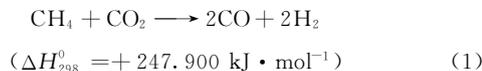
Component	Experiment/%(mol)	Calculation/%(mol)
H ₂	30.86	30.25
CO	20.25	20.31
CO ₂	22.87	22.12
CH ₄	1.20	1.40
N ₂	24.81	25.91

Note: Temperature is 1021 °C.

为 90%，热损失约为煤高位热值的 2%。

1.3 CH₄/CO₂ 催化重整反应单元模型的建立

关于 CH₄/CO₂ 催化重整动力学已有大量报道^[16-19]，考虑数据的完整性和模拟结果的准确性，本文采用 Olsbye 等^[19]提出的动力学模型，催化剂为 Ni/La/Al₂O₃。重整过程的速控反应主要考虑以下两个平行反应



式 (1) 的速率方程为

$$r_1 = \frac{k_1 P_{\text{CH}_4} P_{\text{CO}_2}}{(1 + K_1 P_{\text{CH}_4} + K_2 P_{\text{CO}})(1 + K_3 P_{\text{CO}_2})} \times \left(1 - \frac{P_{\text{CO}}^2 P_{\text{H}_2}^2}{K_{\text{eq1}} P_{\text{CH}_4} P_{\text{CO}_2}}\right)$$

式 (2) 的速率方程为

$$r_2 = k_2 P_{H_2O} P_{CO} - \frac{k_2}{K_{eq2}} P_{CO_2} P_{H_2}$$

反应速率常数、组分吸附常数来源于文献 [17, 19], 热力学平衡常数由文献 [20] 数据计算得到。将上述动力学方程通过 Fortran 编写动力学子程序, 编译后供 Aspen Plus 调用。

通过 Aspen Plus 建立的 CH_4/CO_2 重整反应单元模拟流程如图 4 所示。在 Aspen Plus 中用活塞流反应器 RPlug 模块对 CH_4/CO_2 催化重整反应器进行模拟, 物性方法采用 PR-BM。由于 CH_4/CO_2 催化重整为强吸热反应, 需要外部供热, 本工艺通过燃烧部分未反应合成气供热。

为验证模型, 将模拟数据与文献值 [19] 进行对比, 实验条件为: $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 101325 Pa 、 $m_{cat}/V_{STP} = 31.8\text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{ml}^{-1}$, 结果见表 3。比较后发现误差低于 2%, 模拟结果可靠。

表 3 CH_4/CO_2 重整实验数据与模拟数据比较

Table 3 Comparison between experimental data and calculated results from CH_4/CO_2 reforming unit

$X_{CH_4}/\%$		$X_{CO_2}/\%$	
Exp. [20]	Cal.	Exp. [20]	Cal.
88.2	86.8	93.6	93.2

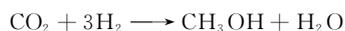
1.4 液相一步法二甲醚合成及产品分离单元模型的建立

1.4.1 液相一步法二甲醚合成模型 液相一步法二甲醚合成采用的是甲醇合成催化剂 ($CuO/ZnO/Al_2O_3$) 和甲醇脱水催化剂 ($\gamma-Al_2O_3$) 机械混合得

到的双功能复合催化剂。目前甲醇合成存在着 CO 加氢和 CO_2 加氢的机理之争 [21]。通过模拟与比较, 甲醇合成动力学模型采用 Graaf 等 [22] 建立的动力学模型, Graaf 认为 CO 和 CO_2 均可加氢生成甲醇, 且可互相转化。甲醇脱水采用的是 Bercic 等 [23] 建立的动力学模型, 它是基于甲醇解离吸附表面反应为控制步骤机理。一步二甲醚合成主要考虑以下 4 个平行反应



$$(\Delta H_{298}^0 = -94.084\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \quad (3)$$



$$(\Delta H_{298}^0 = -52.814\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \quad (4)$$



$$(\Delta H_{298}^0 = -41.270\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \quad (5)$$



$$(\Delta H_{298}^0 = -19.760\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \quad (6)$$

其中式 (3)、式 (4) 是被甲醇合成催化剂催化, 式 (5) 是合成甲醇过程存在的主要副反应, 式 (6) 是被甲醇脱水催化剂催化。

二甲醚合成反应体系中式 (3) 的反应速率方程为

$$r_3 = \frac{k_3 K_{CO} \left(f_{CO} f_{H_2}^{1.5} - \frac{f_{MeOH}}{f_{H_2}^{0.5} K_3^0} \right)}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2}) \left(f_{H_2}^{0.5} + \frac{K_{H_2O}}{K_{H_2}^{0.5}} f_{H_2O} \right)}$$

式 (4) 的反应速率方程为

$$r_4 = \frac{k_4 K_{CO_2} \left(f_{CO_2} f_{H_2}^{1.5} - \frac{f_{H_2O} f_{MeOH}}{f_{H_2}^{1.5} K_4^0} \right)}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2}) \left(f_{H_2}^{0.5} + \frac{K_{H_2O}}{K_{H_2}^{0.5}} f_{H_2O} \right)}$$

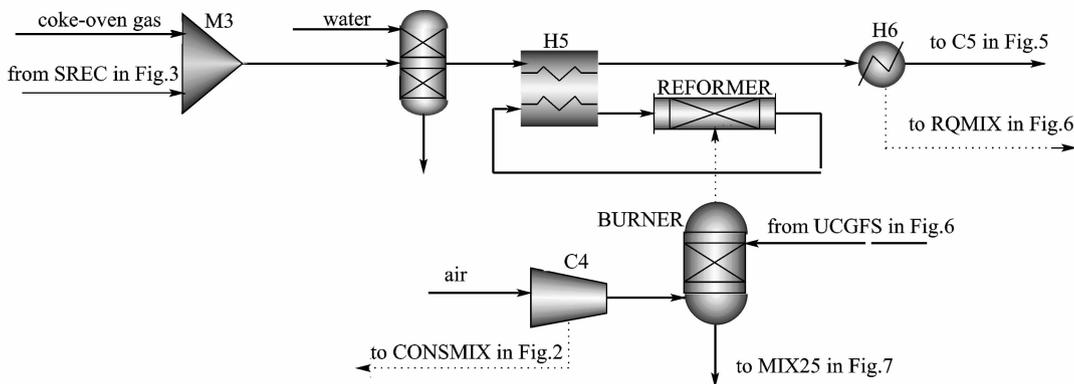


图 4 CH_4-CO_2 重整反应单元流程

Fig. 4 Flowsheet of CH_4/CO_2 reforming unit

M3—mixer; H5, H6—heat exchanger; S1—flash; REFORMER—plug flow reactor;

BURNER—equilibrium reactor with Gibbs energy minimization; C4—compressor

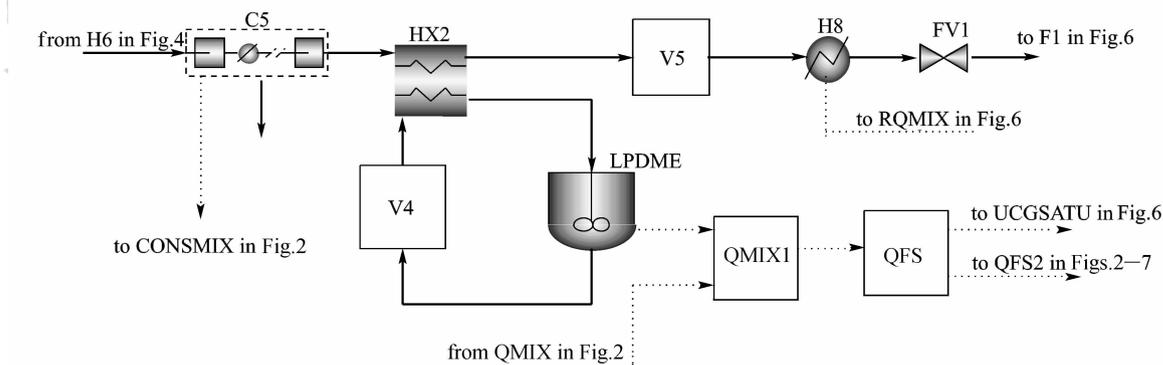


图 5 液相一步法二甲醚合成单元流程

Fig. 5 Flowsheet of liquid phase DME synthesis unit

C5—compressor; HX2, H8—heat exchanger; V4, V5—valve; LPDME—continuous stirred tank reactor; FV1—valve; QMIX1—mixer; QFS—splitter

式 (5) 的反应速率方程为

$$r_5 = \frac{k_5 K_{CO_2} \left(f_{CO_2} f_{H_2} - \frac{f_{H_2O} f_{CO}}{K_5^0} \right)}{\left(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2} \right) \left(f_{H_2}^{0.5} + \frac{K_{H_2O}}{K_{H_2}^{0.5}} f_{H_2O} \right)}$$

式 (6) 的反应速率方程为

$$r_6 = \frac{k_6 K_{MeOH}^2 \left(C_{MeOH}^2 - \frac{C_{H_2O} C_{DME}}{K_6^0} \right)}{\left(1 + 2 \sqrt{K_{MeOH} C_{MeOH}} + K_{H_2O} C_{H_2O} \right)^4}$$

其中, k_i 为反应 i 的速率常数, K_j 为 j 组分吸附常数, K_i^0 为反应 i 的热力学平衡常数, 这些常数与反应温度的关系可通过 Arrhenius 方程关联, 这些参数的具体数据见文献[22, 24]。 f_j 为 j 组分的气相逸度, 根据 BWRS 物性方法计算得到, C_j 为 j 组分浓度。同样将上述二甲醚合成动力学方程通过 Fortran 编写动力学子程序, 编译后供 Aspen Plus 调用。

在 Aspen Plus 中用连续搅拌釜式反应器 CSTR 对一步法二甲醚合成反应器进行模拟, 物性方法采用适用于高压烃类的 BWRS。由于二甲醚合成是强放热反应, 为控制温度, 大量的反应热通过反应器中的换热列管移走, 在 Aspen Plus 中通过将热流导入外部的 QMIX1, 以产生中压蒸汽供未反应气饱和。整个流程的设计参考美国空气化学产品公司的 LPMEOHTM 和 LPDMETM 示范工厂[25-26], 通过 Aspen Plus 建立的液相二甲醚合成单元模拟流程如图 5 所示。

流程建立后, 为了验证模型的准确性, 将文献实验数据[27]与模拟结果进行比较, 实验条件为 250℃、7 MPa、550 ml 惰性油, 甲醇合成和脱水

表 4 二甲醚合成模拟数据与实验数据比较

Table 4 Comparison between calculated results and experimental data from DME synthesis unit

Component	Feed flow	Outlet flow/ % (mol)	
	(2.679 mol · h ⁻¹) / % (mol)	Exp. (2.068 mol · h ⁻¹)	Cal. (2.147 mol · h ⁻¹)
CO	47.3	42.9	42.1
H ₂	36.9	25.0	25.8
CO ₂	7.4	14.8	13.8
CH ₄	8.4	10.9	10.5
H ₂ O	0	0.2	0.6
CH ₃ OH	0	1.2	2.0
DME	0	5.1	5.2

催化剂分别为 15 g 和 5 g。结果见表 4, 模拟结果与实验结果相比主要组分误差均小于 2%, 模型可靠。

1.4.2 产品分离模型 经过脱除夹带的催化剂颗粒和惰性油, 从液相反应器中出来的混合气体主要包括二甲醚、甲醇、未反应合成气和水等。为了得到高纯度的二甲醚和甲醇, 首先将混合气冷却进入闪蒸罐, 气相再冷却进入 2 个闪蒸罐, 闪蒸分离后 80.5% (质量分数) 的未反应合成气被分离出来。从 3 个闪蒸罐出来的液相混合后进入精馏塔。依次从 3 个精馏塔得到的塔顶产品分别是未反应合成气、99.95% 的二甲醚、99.5% 的甲醇。甲醇、二甲醚的回收率分别为 99.0%, 93.7%, 二甲醚的回收率较低是因为它与二氧化碳的沸点相近, 分离较困难。经分离得到的未反应合成气再经过水蒸气饱和、过热后进入燃气轮机和重整燃烧炉燃烧。具体工艺见文献[28], Aspen Plus 模拟流程如图 6 所示。

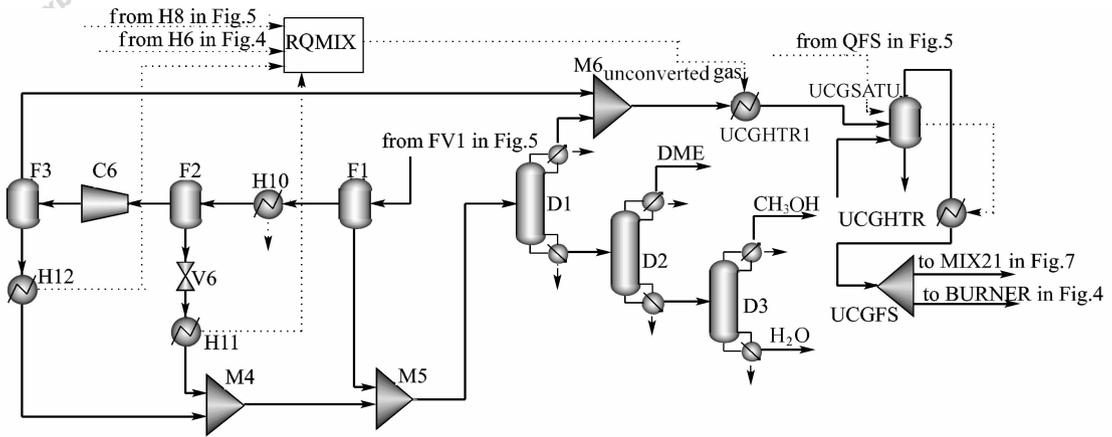


图 6 产品分离单元流程

Fig. 6 Flowsheet of products in separation unit

F1, F2, F3, UCGSATU—flash; H10, H11, H12, UCGHTR1, UCGHTR—heat exchanger; C6—compressor; V6—valve; M4, M5, M6, RQMIX—mixer; UCGFS—splitter; D1, D2, D3—shortcut distillation design using Winn-Underwood-Gilliland method

1.5 燃气轮机联合循环发电模型的建立

燃气轮机联合循环一般由 3 个部分构成：燃气轮机、余热锅炉、蒸汽轮机。本文选用性能优越，市场占有率较高的 GE-7FA 系列燃气轮机作为模拟参考，GE-7FA 的压气机可达 20% 的过载能力，有足够的喘振裕度，改烧煤气的适应性好^[29]。蒸汽系统采用三压再热式余热锅炉，主蒸汽参数为 10MPa/538℃/538℃。

燃气轮机一般是以天然气为燃料进行设计开发，当燃料换成低热值的未反应气时，为维持同样的透平进口温度，需要增大燃料的流量，即流经燃气透平的燃气质量流量会增加，为了防止压气机发生喘振、机组轴系断裂，需对燃气轮机通流部分的尺寸进行调整改造，甚至重新设计。本文采用 GE 公司在 7FA 系列燃气轮机上已改造成功的经验方法，即适当关小压气机的进口可转导叶，使进入压气机的空气质量降为额定设计值的 90%~92%，把经过燃气透平的燃气质量控制为天然气情况下的 1.120~1.126 倍，即燃气轮机功率增加 20% 左右，然后对透平的第一级导叶流通面积做适当调整，使之加大，适当降低燃气透平初温，无须重大改型设计就可正常运行^[30]。

文献[31]建立的燃烧低热值燃气的燃气轮机联合循环流程如图 7 所示。由二甲醚合成模块出来的未反应气经过水蒸气饱和和后，与压缩空气混合进入燃气轮机燃烧，燃气进入燃气透平发电，压缩空气中分流部分对燃气透平叶片和转子进行冷却。经

燃气透平后的弛放气进入余热锅炉，生成三压蒸汽进入蒸汽透平发电。所需未反应气质量的计算通过 Aspen Plus 中的设计规定 (design specification) 实现。模拟结果与文献数据^[15]对比见表 5，计算结果与文献结果误差小于 3%，模型结果可靠。

表 5 燃气轮机联合循环模拟数据与文献数据比较
Table 5 Comparison between calculated results and literature data from gas turbine combined cycle power

Item	Flow rate of syngas /kg · h ⁻¹	Flow rate of air /kg · h ⁻¹	Exhaust temperature /℃	Power output /MW
Ref. [15]	195121	1320079	601	319.6
Aspen Plus	195121	1320079	604	310.1

2 双气头多联产系统流程模拟结果

将图 2~图 7 中的流程连接构成以二甲醚、电为主要目标产品，副产甲醇的双气头多联产系统流程，以此流程为基础按照二甲醚合成的未反应气 (除去燃烧供重整加热部分) 正好满足燃气轮机 GE-7FA 所需燃料量的规模来设计。气化煤种选择晋城无烟煤，其元素分析、工业分析及低位热值见表 6。

焦炉煤气的组成为 CO 6.0%、H₂ 59.0%、CH₄ 26.0%、CO₂ 3.0%、N₂ 6.0%。将上述组成的晋城无烟煤和焦炉煤气输入流程，设计时假设所需焦炉煤气摩尔流量与气化煤气的摩尔流量相等。输入各个单元的操作参数，其中关键操作单元的参

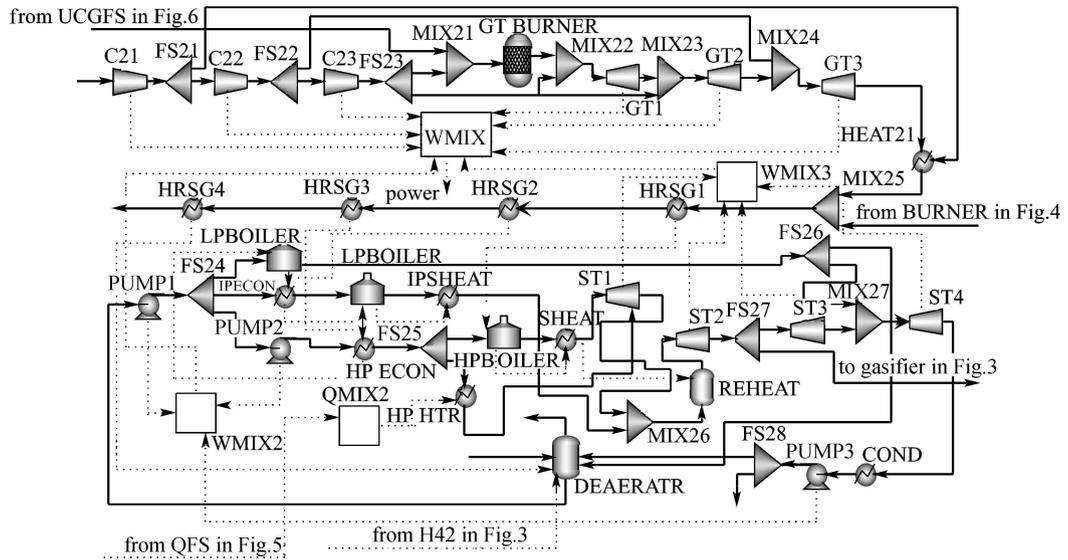


图 7 燃气轮机联合循环发电流程

Fig.7 Flowsheet of gas turbine combined cycle power

C21, C22, C23—compressor; HEAT21, HRSG1, HRSG2, HRSG3, HRSG4, IPECON, HPECON, IPSHEAT, SHEAT, COND, HPHTR, SHTR—heat exchanger; GTBURNER—equilibrium reactor with Gibbs energy minimization; PUMP1, PUMP2, PUMP3—pump; GT1, GT2, GT3, ST1, ST2, ST3, ST4—gas turbine and steam turbine; MIX21, MIX22, MIX23, MIX24, MIX25, MIX26, MIX27, WMIX, WMIX2, WMIX3—mixer; LPBOILER, IPBOILER, HPBOILER, REHEAT, DEAERATR—flash; FS21, FS22, FS23, FS24, FS25, FS26, FS27, FS28, QFS2—splitter

表 6 晋城无烟煤组成分析及其低位热值

Table 6 Properties and LHV of Jincheng coal

Proximate analysis/%				Ultimate analysis(ad)/%					LHV /kJ·kg ⁻¹
M _{ad}	V _{ad}	FC	A _{ad}	C	H	O	N	S	
2.81	11.31	71.10	14.78	77.73	2.33	1.08	0.99	0.28	27.1

表 7 关键单元的操作条件

Table 7 Operation condition of key operation units

Operation unit	Operation condition
gasifier	1021 °C
	0.51 MPa
CH ₄ /CO ₂ reforming reactor	900 °C
	0.10 MPa
DME synthesis reactor	6000 L·h ⁻¹ ·(kg cat) ⁻¹
	250 °C
	7.00 MPa
gas turbine	6000 L·h ⁻¹ ·(kg cat) ⁻¹
	15.70 (compressor ratio)
	1288 °C (firing temperature)
	604 °C (exhaust temperature)

表 8 多联产系统运行表现

Table 8 Performance of polygeneration system

Description	Value
coal feed rate/kg·s ⁻¹	13.17
coke-oven gas feed rate/kg·s ⁻¹	17.60
methanol production/kg·s ⁻¹	2.50
DME production/kg·s ⁻¹	5.90
total net power/MW	247.77
gas turbine net power/MW	200.56
steam turbine net power/MW	142.93
total auxiliary consumption/MW	95.72
η ₁ /%	47.86
η ₂ /%	36.21

燃气余热，系统消耗的电量较高是因为二甲醚合成前合成气的压缩耗费了较多电能。

为了更好地对系统进行评价，对系统的两种能量效率进行了比较，即热值加和效率 η₁ 和当量发电效率 η₂，计算公式如下

$$\eta_1 = \frac{F_{DME} Q_{DME} + F_{MEOH} Q_{MEOH} + p}{F_{COAL} Q_{COAL}}$$

$$\eta_2 = \frac{\lambda_1 F_{DME} Q_{DME} + \lambda_2 F_{MEOH} Q_{MEOH} + p}{F_{COAL} Q_{COAL}}$$

其中，λ₁ 和 λ₂ 分别为二甲醚和甲醇进入燃气轮机

数见表 7，计算结果见表 8。结果中蒸汽轮机发电量较高，原因是余热锅炉利用了高温气化煤气换热生成的高压蒸汽和为重整供热的未反应气燃烧后的

发电的能量利用效率, 均取 0.50^[32]。

由 η_1 计算公式可知, 电能和液体燃料的能量品位等价, 但实际生产中, 电能的品位要远高于液体燃料的化学能, 二甲醚、甲醇等作为液体燃料时一般都需通过燃烧或燃料电池转化为机械能或电能, 转化效率远小于 1, 而电能一般可全部转化为机械能。考虑到电能和液体燃料化学能的品位差异, 定义当量发电效率 η_2 。由表 8 可知, 双气头多联产系统的热值加和效率为 47.86%, 高于文献中的 IGCC 系统的热值加和效率 43.90%, 与文献中的煤气化单气头多联产系统效率 48.50% 相当^[33], 双气头多联产系统的当量发电效率为 36.21%, 当量发电效率考虑了能量的品位, 与实际较相符, 能较好地评价联产液体燃料和电的多联产系统。

3 结 论

(1) 利用流程模拟软件 Aspen Plus 建立了二甲醚和电力为主要目标产品, 副产甲醇的双气头多联产系统的模拟流程, 单个工艺单元的计算结果同实验结果基本吻合, 系统和各工艺单元质量和能量平衡, 可进一步进行元素利用、能量利用、污染排放集成和优化。

(2) 通过比较两种系统效率的计算方式与结果, 发现当量发电效率更适合用于评估联产液体燃料和电力的多联产系统。

符 号 说 明

$C_{\text{MEOH}}, C_{\text{H}_2\text{O}}, C_{\text{DME}}$ ——分别为二甲醚合成反应中 CH_3OH 、 H_2O 、 DME 组分的浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

$F_{\text{MEOH}}, F_{\text{DME}}$ ——分别为多联产系统甲醇、二甲醚的流量, $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$

$f_{\text{CO}}, f_{\text{CO}_2}, f_{\text{H}_2\text{O}}, f_{\text{H}_2}, f_{\text{MEOH}}$ ——分别为二甲醚合成反应中 CO 、 CO_2 等组分的气相逸度, MPa

$K_{\text{CO}}, K_{\text{CO}_2}, K_{\text{H}_2\text{O}}, K_{\text{H}_2}, K_{\text{MEOH}}$ ——分别为二甲醚合成反应中 CO 、 CO_2 等组分的吸附常数, Pa^{-1}

$K_{\text{eq1}}, K_{\text{eq2}}$ ——式 (1)、式 (2) 的热力学平衡常数

K_1, K_2, K_3 ——分别为 CH_4/CO_2 重整反应中组分 CH_4 、 CO 、 CO_2 的吸附常数, Pa^{-1}

$K_3^0, K_4^0, K_5^0, K_6^0$ ——分别为式 (3) ~ 式 (6)

的热力学平衡常数

k_i ——反应速率常数, $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$

m_{cat} ——重整催化剂质量, g

$P_{\text{CO}}, P_{\text{CO}_2}, P_{\text{CH}_4}, P_{\text{H}_2\text{O}}$ ——分别为 CH_4/CO_2 重整反应中组分 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 H_2O 的分压, Pa

p ——发电量, MW

$Q_{\text{MEOH}}, Q_{\text{DME}}$ ——分别为甲醇、二甲醚的低热值, $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

r_i ——反应速率, $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

V_{STP} ——标准状况下的气体体积流量, $\text{ml} \cdot \text{s}^{-1}$

$X_{\text{CH}_4}, X_{\text{CO}_2}$ ——分别为重整反应 CH_4 、 CO_2 的转化率, %

References

- [1] 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
- [2] 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
- [3] 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
- [4] Williams R H, Larson E D, Liu G J, Kreutz T G. Fischer-Tropsch fuels from coal and biomass: strategic advantages of once-through ("polygeneration") configurations. *Energy Procedia*, 2009, **1** (1): 4379-4386
- [5] Fu Yan (付严), Lu Hao (鲁皓), Chang Jie (常杰), Wang Junfeng (汪俊峰). Analysis of thermodynamics in synthesis of methanol from biomass-derived syngas. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2006, **57** (5): 1064-1068
- [6] Zhou L, Hu S Y, Li Y R, Zhou Q H. Study on co-feed and co-production system based on coal and natural gas for producing DME and electricity. *Chemical Engineering Journal*, 2008, **136** (1): 31-40
- [7] Benito M, Garcia S, Ferreira-Aparicio P, Serrano L G, Daza L. Development of biogas reforming Ni-La-Al catalysts for fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2007, **169** (1): 177-183
- [8] Amin N A S, Yaw T C. Thermodynamic equilibrium analysis of combined carbon dioxide reforming with partial oxidation of methane to syngas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, **32** (12): 1789-1798

- [9] 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
- [10] 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
- [11] Zhang Haitao (张海涛), Liu Dianhua (刘殿华), Xu Jiang (徐江), Fang Dingye (房鼎业). Mathematical simulation for dimethyl ether directly synthesis from syngas in three-phase slurry reactor. *Journal of East China University of Science and Technology* (华东理工大学学报), 2002, **28** (5): 477-481
- [12] Rodney J A, Anthony T. Integrated air separation plant-integrated gasification combined cycle power generator; US, 5081845. 1992-01-21
- [13] Smith A R, Klosek J, Woodward D W. Next-generation integration concepts for air separation units and gas turbines. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power-Transactions of the Asme*, 1997, **119** (2): 298-304
- [14] Cornelissen R L, Hirs G G. Exergy analysis of cryogenic air separation. *Energy Conversion and Management*, 1998, **39** (16/17/18): 1821-1826
- [15] Zhu Y H. Evaluation of gas turbine and gasifier-based power generation system [D]. Raleigh: North Carolina State University, 2004
- [16] Bradford M C J, Vannice M A. CO₂ reforming of CH₄. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 1999, **41** (1): 1-42
- [17] Wurzel T, Malcus S, Mleczko L. Reaction engineering investigations of CO₂ reforming in a fluidized-bed reactor. *Chemical Engineering Science*, 2000, **55** (18): 3955-3966
- [18] Tspouriri V A, Verykios X E. Kinetic study of the catalytic reforming of methane with carbon dioxide to synthesis gas over Ni/La₂O₃ catalyst. *Catalysis Today*, 2001, **64** (1/2): 83-90
- [19] 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
- [20] Tsang W, Hampson R F. Chemical kinetics database for combustion chemistry (I); Methane and related compounds. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1986, **15** (3): 1087-1279
- [21] van den Bussche K M, Froment G F. A steady-state kinetic model for methanol synthesis and the water gas shift reaction on a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst. *Journal of Catalysis*, 1996, **161** (1): 1-10
- [22] Graaf G H, Winkelman J G M, Stambhuis E J, Beenackers A A C M. Kinetics of the 3-phase methanol synthesis. *Chemical Engineering Science*, 1988, **43** (8): 2161-2168
- [23] 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
- [24] Ng K L, Chadwick D, Toseland B A. Kinetics and modelling of dimethyl ether synthesis from synthesis gas. *Chemical Engineering Science*, 1999, **54** (15/16): 3587-3592
- [25] Heydorn E C, Diamond B W, Lilly R D. Commercial-scale demonstration of the liquid phase methanol (LPMEOHTM) process [R]. Allentown: Air Products Liquid Phase Conversion Company, 2003
- [26] Vaswani S. Development of models for calculating the life cycle inventory of methanol by liquid phase and conventional production processes [D]. Raleigh: North Carolina State University, 2000
- [27] Lee S, Gogate M R, Kulik C J. A single-stage, liquid-phase dimethyl ether synthesis process from syngas (II): Comparison of per-pass syngas conversion, reactor productivity and hydrogenation extent. *Petroleum Science and Technology*, 1991, **9** (7): 889-912
- [28] Larson E D, Consonni S, Napoletano S, Katofsky R E, Iisa K, Frederick J. A cost-benefit assessment of gasification-based biorefining in the kraft pulp and paper industry [R]. Princeton: Princeton Environmental Institute, Princeton University, 2006
- [29] Lu Yong (陆勇). The choice principle analysis and research of gas turbine in IGCC system. *Electrical Equipment* (电力设备), 2002, **3** (4): 70-73
- [30] Jiao Shujian (焦树建). The Theoretical Basis of Gas-steam Combine Cycles (燃气-蒸汽的联合循环理论基础). Beijing: Tsinghua University Press, 2003: 512
- [31] Pickett M M. Modeling the performance and emissions of British Gas/Lurgi-based integrated gasification combined cycle systems [D]. Raleigh: North Carolina State University, 2000
- [32] Gray F J, Keith H K, Guide J, Mittricker F, Roberto F. High efficiency reformed methanol gas turbine power plants; US, 5927063. 1999-07-27
- [33] 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