

# Shell 煤气化制合成气与甲烷重整 二氧化碳耦合研究

李建伟,姚卫国,王丹,陈冲,张三莉  
(西安科技大学 化学与化工学院,陕西 西安 710054)

**摘要:**为了优化化工合成过程,节约资源,减排温室气体 CO<sub>2</sub>,采用 Aspen Plus 软件,基于 Gibbs 自由能最小原理,对 Shell 煤气化制合成气与 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 耦合过程进行模拟。分析了 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 三者之间的比例对于重整合成气的影响。结果表明:当 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 体积比为 1.02 时,O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 体积比为 0.1 时,得到氢碳比为 0.829。通过灵敏度分析了 O<sub>2</sub> 量和压力对反应的影响,O<sub>2</sub> 量的增加,反应温度升高,有利于耦合反应的进行;压力的增加,不利于耦合反应,但是加压可以提高生产强度,因此一般都选用加压条件下进行。

**关键词:** Aspen Plus; 模拟; 优化; 煤气化; 重整

中图分类号: O643; TQ54

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2015)03-0114-04

## Shell coal gasification to synthesis gas coupling with CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>

LI Jianwei, YAO Weigu, WANG Dan, CHEN Chong, ZHANG Sanli

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** In order to optimize chemical synthesis process, save resources and reduce CO<sub>2</sub> emission, the process of Shell coal gasification to synthesis gas coupling with carbon dioxide reforming of methane was simulated by Aspen Plus software based on the minimum of Gibbs free energy. The influence of CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> content on reforming synthesis was investigated. The results showed that, when the volume ratio of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> was 1.02, O<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> was 0.1, the mass ratio of H<sub>2</sub> to CO could reach 0.829. The effects of oxygen content and pressure on reaction was also investigated through the sensitivity analysis. The increase of oxygen content and temperature was benefit to coupling reaction which was hindered by high pressure. While under high pressure, the production intensity was improved, so the high pressure condition was often be selected.

**Key words:** Aspen Plus; simulation; optimization; coal gasification; coupling reaction

## 0 引 言

煤气化技术是实现煤清洁利用最有效的途径之一,其工艺是生产煤基化学品、煤基液体燃料、IGCC(联合循环发电)等技术的龙头系统,已成为煤炭高效、清洁、经济利用热点技术<sup>[1-4]</sup>。Shell 煤气化工艺是由荷兰 Shell 国际石油公司开发的一种加压气流

床粉煤气化技术。该技术具有煤种适应性广、能源利用率高、设备生产能力大等优点。过程模拟软件 Aspen Plus 被广泛应用于煤气化的模拟中。徐越等<sup>[5]</sup>利用干煤粉加压气流床气化过程模拟模型,对干煤粉加压气流床气化工艺的性能进行了数学模拟和性能研究,分析了煤气化过程中 O<sub>2</sub> 和蒸汽对气化炉性能的影响。吴学成等<sup>[6]</sup>从化学动力学的角度,

收稿日期:2014-11-05;责任编辑:孙淑君 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2015.03.029

基金项目:国土资源部煤炭资源勘查与综合利用重点实验室科研课题(KF2013-1)

作者简介:李建伟(1971—),男,河南灵宝人,副教授,博士,从事化工过程模拟与优化,计算机控制。E-mail:isweigu@163.com

引用格式:李建伟,姚卫国,王丹,等. Shell 煤气化制合成气与甲烷重整二氧化碳耦合研究[J]. 洁净煤技术,2015,21(3):114-117.

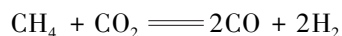
LI Jianwei, YAO Weigu, WANG Dan, et al. Shell coal gasification to synthesis gas coupling with CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> [J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(3): 114-117.

结合化学平衡,建立了气流床的气化动力学模型,模型考虑了煤热解和气化所经历各反应过程,该模型计算结果与实验预测数据吻合较好,但适用范围较窄。姚月华等<sup>[7]</sup>以 Aspen Plus 为模拟工具,选择反应平衡模型,应用 Gibbs 自由能最小化方法建立了 Shell 粉煤气化模型及 Texaco 水煤浆气化模型,并对两者进行了对比分析。张宗飞等<sup>[8]</sup>选择反应平衡模型,并应用 Gibbs 自由能最小化方法建立了 Shell 粉煤气化模型;通过对神华、沾化和天碱煤种的气化模拟,对建立的模型进行了检验。陈世豪等<sup>[9]</sup>基于 Aspen Plus 模拟固定床煤气化,采用带 FORTRAN 气化动力学子程序的串联全混流反应器来代替 Gibbs 反应器,该模型与实际固定床煤气化的反应结果吻合较好。目前的模拟主要是煤气化过程的模拟,笔者提出将煤气化的激冷气改为 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub>,利用 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 与合成气进行反应,这样既利用合成气的热量,也可以实现 CO<sub>2</sub> 的减排,并且提高了氢碳比。

## 1 合成气与 CH<sub>4</sub> 重整 CO<sub>2</sub> 过程分析

Shell 气化出炉粗合成气温度 1400 ~ 1700 °C,产生的高温煤气需要与一部分冷却后的循环煤气混合,将其激冷到 900 °C 左右,在此过程中放出大量的热;煤气化过程的模拟与技术已经比较成熟<sup>[5-9]</sup>,煤气化耦合 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的反应属于吸热反应,主要化学反应方程式如下

主反应:



$$\Delta H = 247.1 \text{ kJ/mol}$$

考虑以下副反应<sup>[10-11]</sup>:



$$\Delta H = 205 \text{ kJ/mol}$$



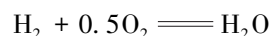
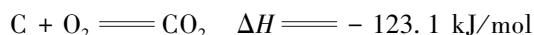
$$\Delta H = -41.1 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H = 118.7 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H = -89.8 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H = -241.2 \text{ kJ/mol}$$

以上反应式中,ΔH 为在温度 298 K、压力 101.325 kPa 条件下的反应热,ΔH>0 表示反应吸热,ΔH<0 表示反应放热。

## 2 流程模拟

### 2.1 组分规定

煤气化过程是一个在高温、高压下发生的复杂反应,组分很多,Aspen Plus 对煤和灰分等物质提供了较好的处理方法。煤气化过程的常规组分 H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、C 等组分,非常规组分包括煤和灰。煤的工业分析和元素分析见表 1。

表 1 煤的工业分析和元素分析

%

工业分析				元素分析				
$M_{ar}$	$A_d$	$V_d$	$FC_d$	$w(C_d)$	$w(H_d)$	$w(N_d)$	$w(O_d)$	$w(S_d)$
13	12.3	42.53	45.17	68.76	4.74	1.23	8.67	4.3

物性方法是指模拟计算中所需的物性方法和模型的集合。物性方法的选择是决定模拟结果准确性的关键步骤。Aspen Plus 提供了多种可选择的物性方法和模型。物性方法和模型选取的不同,模拟结果大相径庭。因此,进行过程模拟必须选择合适的物性方法<sup>[12]</sup>。

对于常规组分,包括常规固体组分(即组成均匀,有确定分子量的固体),用 PR-BM 方程计算物质的相关热力学性质。PR-BM 方程多半用于气体加工、炼油等工艺过程的计算。适用的体系为非极

性或弱极性的组分混合物,如烃类及 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、H<sub>2</sub> 等轻气体。该方程尤其适用于高温、高压条件,如烃类加工、超临界萃取等。本文计算的气流粉床煤气化工艺是在高温、高压条件下进行的,气化产生的组分多为轻气体,因此 PR-BM 方程是比较适合本工艺过程的。

非常规固体不参加相平衡和化学平衡的计算,只计算其密度和焓<sup>[13-14]</sup>。在 Aspen Plus 中通用煤的焓模型是 HCOALGEN,该模型包括了燃烧热,标准生成焓和热容的不同关联式。

## 2.2 流程模拟图的建立

煤的气化过程已经有许多学者进行了分析<sup>[5-9,15-16]</sup>,本文讨论CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>的反应温度在650~900℃,在850℃左右达到最佳<sup>[17]</sup>。利用CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>来激冷煤气化制得合成气,然后进入RGibbs反应器模块,当Gibbs自由能达到最小时反应达到平衡。

通过上述模型的分析,建立了Shell气化过程与CH<sub>4</sub>重整CO<sub>2</sub>耦合过程的Aspen Plus流程。流程模拟如图1所示。

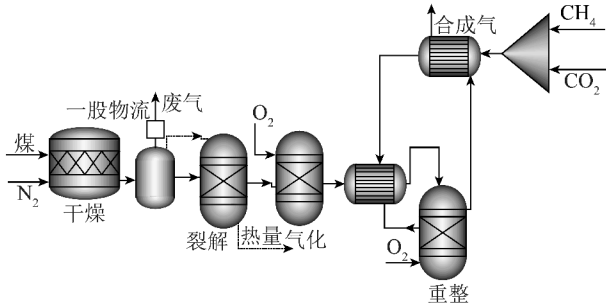


图1 Aspen Plus 流程模拟

## 3 模拟结果分析与优化

### 3.1 CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>进料比对合成气重整反应影响

原始的Shell煤气化用CO<sub>2</sub>来激冷合成气。本文利用CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>来激冷合成气,同时加入O<sub>2</sub>,使得反应可以自热进行。在900℃左右时,保持CH<sub>4</sub>的进料流量3000 kmol/h,加入部分O<sub>2</sub>,使得CH<sub>4</sub>部分氧化,提供热量,剩余的CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>进行重整耦合反应。通过调节CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>三者的比例,得到了自热反应下,反应出口物流的组成、H<sub>2</sub>生成率和CO<sub>2</sub>转化率,其结果如图2和图3所示。

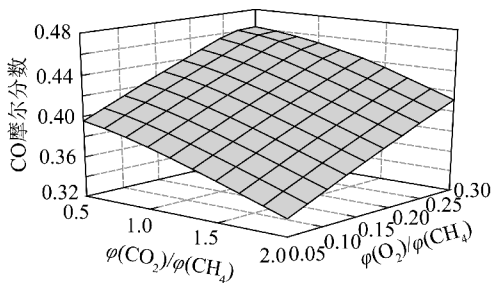
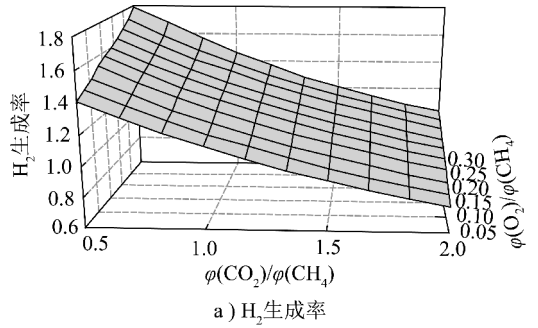


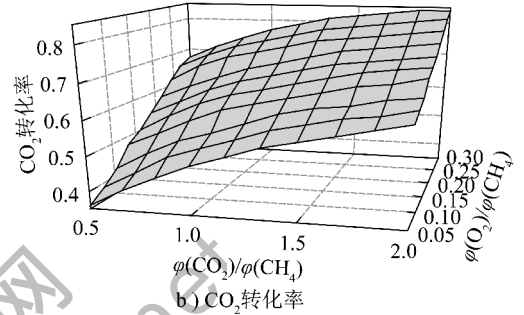
图2  $\varphi(\text{CO}_2)/\varphi(\text{CH}_4)$ 、 $\varphi(\text{O}_2)/\varphi(\text{CH}_4)$ 对CO摩尔分数的影响

从图2可知,在 $\varphi(\text{CO}_2)/\varphi(\text{CH}_4)$ 一定的条件下,随着 $\varphi(\text{O}_2)/\varphi(\text{CH}_4)$ 的增加,反应器出口的CO增加;这是因为随着 $\varphi(\text{O}_2)/\varphi(\text{CH}_4)$ 比的增加,放出的热量越多,而CO<sub>2</sub>与CH<sub>4</sub>反应是吸热反应,所

以在自热的条件下,CO摩尔分数是增加的。



a) H<sub>2</sub>生成率



b) CO<sub>2</sub>转化率

图3  $\varphi(\text{CO}_2)/\varphi(\text{CH}_4)$ 、 $\varphi(\text{O}_2)/\varphi(\text{CH}_4)$

对关键组分转化率的影响

由图3可以看出,在 $\varphi(\text{CO}_2)/\varphi(\text{CH}_4)$ 一定的条件下,随着 $\varphi(\text{O}_2)/\varphi(\text{CH}_4)$ 的增加,CO<sub>2</sub>转化率和H<sub>2</sub>生成率增加,说明CO<sub>2</sub>与CH<sub>4</sub>生成的速率也是增加的。即增加 $\varphi(\text{O}_2)/\varphi(\text{CH}_4)$ 有利于重整反应的进行,但是增加 $\varphi(\text{O}_2)/\varphi(\text{CH}_4)$ ,反应器的温度会升高。

对于本研究来说,既要保证较高的氢碳比,同时也要保证CO<sub>2</sub>的处理量,因此,当 $\varphi(\text{CO}_2)/\varphi(\text{CH}_4)$ 为1.02时, $\varphi(\text{O}_2)/\varphi(\text{CH}_4)$ 比为0.1时,氢碳比为0.829,处理的CO<sub>2</sub>为2941 kmol/h。

### 3.2 O<sub>2</sub>流量对反应器出口的影响

在CH<sub>4</sub>流量为3000 kmol/h,O<sub>2</sub>流量从200 kmol/h增加到600 kmol/h,可以得到O<sub>2</sub>对反应器出口的影响,结果如图4、图5所示。

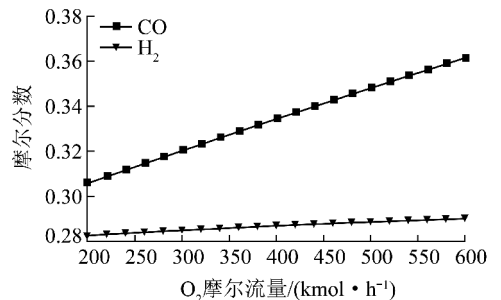


图4 O<sub>2</sub>流量对摩尔分数的影响

由图4、图5可知,随着O<sub>2</sub>量的增加,反应器出口H<sub>2</sub>和CO的摩尔分数都在增加,温度升高,氢碳比下降,但是其增加速率不同。因为随着O<sub>2</sub>的增加,CH<sub>4</sub>燃烧反应增加,温度升高;生成多余的热,提供给CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>耦合反应,耦合反应程度也在增加,H<sub>2</sub>和CO的摩尔分数增加,但是H<sub>2</sub>和CO的增加程度是不同的,而在耦合反应式中,两者生成速率相同,所以会有其他副反应利用生成的H<sub>2</sub>,进一步反应,导致H<sub>2</sub>增加的量少于CO,使氢碳比含量下降。

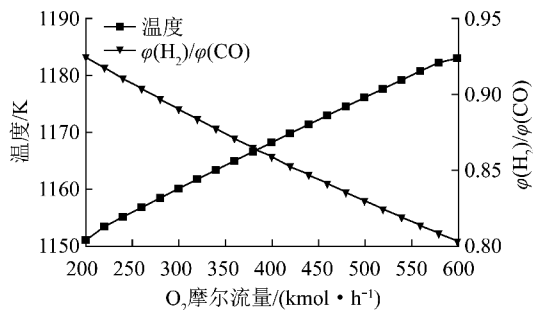


图5 O<sub>2</sub>流量对物流温度和氢碳比的影响

### 3.3 压力对反应器出口的影响

对于反应分子数增加的耦合反应,反应压力的增加,不利于耦合反应。改变反应器的压力,得到了反应器出口物流随压力的变化如图6所示。

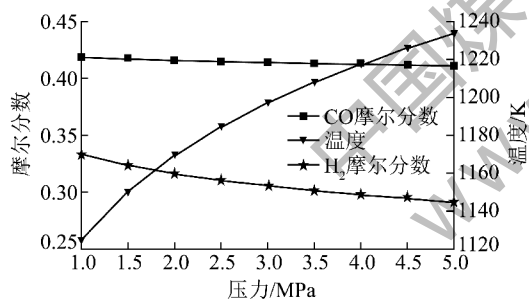


图6 压力变化对摩尔分数和温度的影响

由图6可知,随着压力的增加,反应器出口H<sub>2</sub>和CO的摩尔分数减少,温度下降。因为耦合反应是分子数增加的反应,增加反应的压力不利于反应的进行,CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>耦合反应程度下降,吸热减少,反应温度升高。为了利用合成气的高温,工业上为了增加反应的强度,通常都是选用加压的反应器。

## 4 结 论

1)综合利用气化合成气和CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>优化了化工合成过程,节约了资源,减排了CO<sub>2</sub>温室气体和CH<sub>4</sub>。

2)通过灵敏度分析了O<sub>2</sub>、压力变化对耦合反应

的影响,O<sub>2</sub>量的增加,反应温度升高,有利于耦合反应的进行;压力的增加,不利于耦合反应,但是加压可以提高生产强度,因此一般都选用加压条件下进行。

3)考察了 $\varphi(\text{CO}_2)/\varphi(\text{CH}_4)$ 、 $\varphi(\text{O}_2)/\varphi(\text{CH}_4)$ 对反应的影响, $\varphi(\text{CH}_4)/\varphi(\text{CO}_2)$ 为1.02时,氢碳比0.829,处理的CO<sub>2</sub>2941 kmol/h。

### 参考文献:

- [1] 那永洁,张荣光,吕清刚,等.循环流化床常压煤气化的初步试验研究[J].煤炭学报,2004,29(5):598-601.
- [2] 郭树才.煤化工工艺学[M].北京:化学工业出版社,2011
- [3] 许世森,张东亮,任永强.大规模煤气化技术[M].北京:化学工业出版社,2006.
- [4] 于遵宏,王辅臣.煤炭气化技术[M].北京:化学工业出版社,2010.
- [5] 徐越,吴一宁,危师让.基于Shell煤气化工艺的干煤粉加压气流床气化炉性能研究[J].西安交通大学学报,2003,37(11):1132-1136.
- [6] 吴学成,王勤辉,骆仲映,等.气化参数影响气流床煤气化的模型研究(I):模型预测及分析[J].浙江大学学报,2004,38(10):1361-1365.
- [7] 姚月华,陈晏杰,江振西,等. Shell粉煤气化及Texaco水煤浆气化模拟对比及分析[J].计算机与应用化学,2012,29(1):75-79.
- [8] 张宗飞,汤连英,吕庆元,等.基于Aspen Plus的粉煤气化模拟[J].化肥设计,2008,46(3):14-18.
- [9] 陈世豪,曹志凯,周华,等.基于ASPEN PLUS的固定床煤气化稳态模拟方法研究[J].煤炭学报,2012,37(S0):167-172.
- [10] 李延兵,肖睿,金保升,等.基于Gibbs自由能最小原理分析CO<sub>2</sub>重整CH<sub>4</sub>[J].东南大学学报,2006,5(36):769-773.
- [11] Richardson J T, Garrait M, Hung J K. Carbon dioxide reforming with Rh and Pt-Re catalysts dispersed on ceramic foam supports[J]. Applied Catalysis A General,2003,255(1):69-82.
- [12] 孙兰义.化工流程模拟实训[M].北京:化学工业出版社,2012.
- [13] 彭伟峰,钟伟民,孔祥东,等.德士古水煤浆气化过程的建模与优化分析[J].计算机与应用化学,2012,29(7):779-783.
- [14] 彭伟峰.水煤浆气化过程的建模与优化[D].上海:华东理工大学,2012.
- [15] Shabbar Syed, Isam Janajreh, Chaouki Ghenai. Thermodynamics equilibrium analysis within the entrained flow gasifier environment[J]. International Journal of Thermal and Environmental Engineering,2012,4(1):47-54.
- [16] Renganathan T, Yadav M V, Pushpavanam S. CO<sub>2</sub> utilization for gasification of carbonaceous feedstocks: a thermodynamic analysis[J]. Chemical Engineering Science,2012,83(3):159-170.
- [17] Luis M. Romeo, Irene Bolea. Integration of power plant and amine scrubbing to reduce CO<sub>2</sub> capture costs[J]. Applied Thermal Engineering,2008,28(8):1039-1046.