

文章编号:1671-6833(2010)06-0100-04

在 Shell 炉粉煤输送中模拟 CO₂ 取代 N₂ 的工艺研究

陈飞雄, 周彩荣, 任保增

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘 要: 根据目前减排的理念, 以某煤化公司的甲醇生产项目为依托, 对在 Shell 炉粉煤输送中模拟 CO₂ 取代 N₂ 的工艺进行研究. 采用平衡常数法研究体系中的复杂反应, 通过部分简化建立模型, 建立起 CO₂ 返回工艺体系, 并考察了耗碳量, 单位耗碳内的甲醇产量, 出口有效气含量 (CO + H₂) 的影响. 通过模拟得到的结果表明, CO₂ 返回工艺对各操作条件是有影响的, 致使单位耗碳内的甲醇产量下降, 但对于 CO₂ 减排却是有利的, 而且合成气品质优于纯氮气的生产工况. 以降低一定甲醇的产量为代价来减少 CO₂ 排放, 获得较好的社会效益是可取的.

关键词: CO₂; 减排; 平衡常数法模型

中图分类号: TQ546.2 **文献标识码:** A

0 引言

依托国内某公司煤化工一期 50 万 t/a 甲醇项目, 以大型壳牌煤气化装置制备的高浓度 CO 合成气为原料, 选择合适的 CO 变换率, 用 CO₂ 取代 N₂ 作为粉煤输送气和反吹气, 同时利用 CO₂ 的还原反应将其作为制备甲醇合成气的原料之一, 返回到大型煤制甲醇和醋酸联合装置, 从而达到节能减排优化的目的. 此技术首次在国内应用于某煤化工公司, 并得到了大型装置的工程验证^[1]. 笔者将对这个优化的工艺流程进行模拟分析.

该技术的关键在于解决了 CO₂ 与 N₂ 作载气时, 由于密度的变换导致了煤粉计量系统发生的变化^[2], 采用热力学的分析方法, 依据 CO₂ 参与气化反应后打破了原来的平衡的新情况, 计算获得在新的平衡条件下对反应的影响, 为工程设计和设备改造提供理论依据.

1 新工艺与传统工艺的对比

1.1 传统工艺流程图

传统工艺流程以 N₂ 为输送气, 最终产生的 CO₂ 全部排空, 造成了资源的浪费, 增加了温室效应. 流程图见图 1.

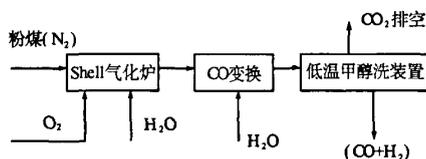


图 1 传统工艺流程图

Fig. 1 The traditional process flow chart

1.2 优化的工艺流程图

针对传统工艺存在的弊端, 优化后的工艺在运行稳定后用 CO₂ 取代 N₂ 作为输送介质进入气化炉与 O₂ 和水蒸气一起在炉内燃烧, 并发生 C 的转化反应^[1]. 反应后的合成气以 H₂ 和 CO 为主, 经变换、低温甲醇净化后进入合成塔制取甲醇^[3]. 另一部分作为激冷气与湿洗涤后的一股气混合作为激冷气返回到 Shell 炉. Shell 炉内粉煤与 O₂ 燃烧释放热量, 为转化反应提供热量, 发生氧化还原反应制得粗合成气^[3], 改进后的工艺流程图, 如图 2 所示.

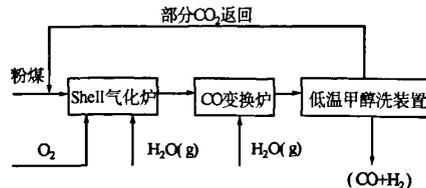


图 2 改进后的工艺流程图

Fig. 2 The improved process flow chart

收稿日期: 2010-07-03; 修订日期: 2010-08-12

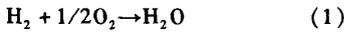
基金项目: 河南省重点攻关计划项目(92101210200)

通信作者简介: 任保增(1962-), 男, 河南省新野人, 郑州大学教授, 博士生导师, 主要从事化工热力学与绿色化工方面的教学与科研工作, E-mail: renbz@zzu.edu.cn.

2 模拟工艺流程计算模型

2.1 独立反应数的确定

粉煤、氧气和水蒸气以很高的速度通过多个同心管组成的燃烧器喷入气化炉,在喷管出口处彼此混合反应,煤粉迅速挥发析出挥发份,由于炉内温度很高,挥发份发生热裂解反应,氧气被挥发份和部分焦炭的氧化所消耗殆尽.所产生的反应热维持后来的焦炭与蒸气及 CO₂ 的气化反应并使气化反应维持在某一特定的温度下进行.为了简化计算,考虑甲烷化的反应很微弱,可以忽略,同时忽略煤中杂质反应,如硫.通过矩阵法可判断出独立反应数为 3,炉内发生的基本化学反应定为:



2.2 模型建立

一般来讲,模拟气化有两种方法:反应平衡模型^[4-6]和化学动力学模型.平衡模型以反应热力学为基础,相对比较简单,并且具有一定的通用性(不考虑气化炉的流动传热传质特性以及气化反应的过程),对碳转化率高、反应接近平衡的工况预测比较好,而对没有达到化学平衡的工况则预测比较差.作者认为近似平衡并且碳转化率高,

满足反应平衡模型应用条件,所以模拟气化过程采用反应平衡模型.

2.2.1 理论模型

除了碳以固体形式存在外,其他组分都是气相,纯碳的活度为

$$\hat{a}_c = a_c \frac{f_c}{f_c^0} \quad (4)$$

$$\frac{f_c}{f_c^0} \approx \exp\left(\frac{V_c(p-1)}{RT}\right) \quad (5)$$

Shell 炉内压力为 2.026 MPa, a_c 的近似值为 1.因此可以从平衡表达式中忽略固体碳的活度项.在 $T=1500\text{ K}$, $p=2.026\text{ MPa}$ 条件下,真实气体的活度系数 $\varphi \approx 1$,气相组分服从理想气体定律.反应体系达到平衡时各个反应式的平衡常数和平衡组成的关系式可按式(6)~(8)计算^[7].

$$dn_i = \sum_j v_{ij} d\varepsilon_j \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (6)$$

$$\ln K_{f,j} = -\frac{\Delta G_i^0}{RT} \quad (j=1,2,3) \quad (7)$$

$$K_{f,j} = (y_i p)^{v_i} \quad (j=1,2,3) \quad (8)$$

2.2.2 平衡计算结果

本体系为等温复杂反应,采用平衡常数法建模.假定通入 O₂ 的物质的量为 a ,通入 H₂O 的物质的量为 b ,返回的 CO₂ 的物质的量为 d ,N₂ 的物质的量 m .分别用 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ 表示 3 个反应的反应进度,其结果见表 1 和式(9)~(11).

表 1 等温复杂反应体系反应组成的计算结果

Tab.1 The result of calculations in composition of exporting gas in isothermal complex reaction systems

	H ₂	CO	O ₂	CO ₂	H ₂ O	N ₂	n
n_i	$-\varepsilon_1$	ε_2	$a - \frac{1}{2}\varepsilon_1 - \frac{1}{2}\varepsilon_2 - \varepsilon_3$	$\varepsilon_3 + d$	$b + \varepsilon_1$	$m - d$	$a + b + m + d + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2}$
y_i	$\frac{-\varepsilon_1}{n}$	$\frac{\varepsilon_2}{n}$	$\frac{a - \frac{1}{2}\varepsilon_1 - \frac{1}{2}\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{n}$	$\frac{\varepsilon_3 + d}{n}$	$\frac{b + \varepsilon_1}{n}$	$\frac{m - d}{n}$	—

$$K_1 = \frac{y_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{H}_2} y_{\text{O}_2}^{1/2} p^{-1/2}} = \frac{(b + \varepsilon_1)(2n)^{1/2} p^{-1/2}}{(2a - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 - 2\varepsilon_3)^{1/2} (-\varepsilon_1)} \quad (9)$$

$$K_2 = \frac{y_{\text{CO}}}{y_{\text{O}_2}^{1/2} p^{1/2}} = \frac{\sqrt{2} \varepsilon_2 p^{1/2}}{(2a - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 - 2\varepsilon_3)^{1/2} n^{1/2}} \quad (10)$$

$$K_3 = \frac{y_{\text{CO}_2}}{y_{\text{O}_2}} = \frac{2(\varepsilon_3 + d)}{3a - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 - 2\varepsilon_3} \quad (11)$$

经计算机编程,在给定的 T, p 及 a, b, d, m 数值,采用迭代法求得上述 3 个参数 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$.

2.2.3 能量衡算式

按照能量守恒原理,假设忽略热量损失,反应

体系仅考虑反应热,根据反应式(1)~(3),则有

$$E = \varepsilon_1 \Delta H_1 + \varepsilon_2 \Delta H_2 + \varepsilon_3 \Delta H_3 \quad (12)$$

式中: ε_i 为反应(i)式的反应进度, $i=1,2,3$; ΔH_i 为反应(i)式的反应热, $i=1,2,3$; E 为体系总的放热量,本模拟要求 E 近似为零.

2.2.4 模拟过程数据计算

针对建立起的反应体系的能量平衡和物料平衡计算方程,在计算过程中还需进一步假定模拟气化炉反应条件,假设:

(1)能量守恒:气化炉中反应放热量与吸热量近似平衡,不需外界补充.

(2)反应的原料有效气经过水煤气变换反应 $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$, 保证出口组成 $CO:H_2 = 1:2$ 全部转化为甲醇产品.

(3)返回的 CO_2 量按实际条件分成 2 部分: 一部分作为惰性气体其作用相当于原工艺的 N_2 , 另一部分作为参加反应的原料气.

(4) CO_2 反应比 = 参加反应的 CO_2 / 总的 CO_2 返回量.

3 计算结果及分析

3.1 通入的 CO_2 量模拟

模拟条件: 反应体系 CO_2 反应温度为 1 500 K, 气体压力为 2.026 MPa, 1 mol 水蒸气, 参加反应的 CO_2 数为定值. 通过调整氧水比, 以能量平衡为基础, 确定耗碳量. 以通入的 CO_2 量作为反应的变量.

3.1.1 通入 CO_2 量与有效气含量的关系

如图 3 所示, 通入 CO_2 越多, 有效气含量将呈下降趋势, 这一规律符合实际情况. 此外图中表明 CO_2 反应比越低越有利, 并且有效气含量将随 CO_2 反应比的增加而增高, 显然这对整个体系合成气的品质是有利的.

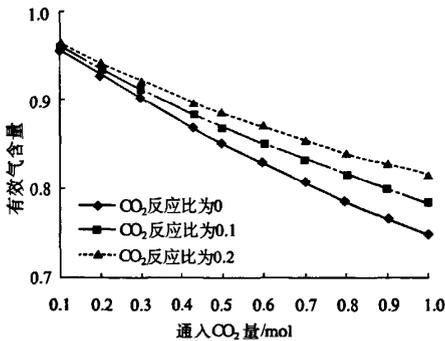


图 3 通入 CO_2 量与有效气含量的关系

Fig. 3 The relationship between effective gas content and quantity of carbon dioxide back to furnace

3.1.2 通入 CO_2 量与出口单位碳上的甲醇产量的关系

如图 4 所示, 在既定条件下, 通入 CO_2 越多将导致单位碳上产量下降, 而且 CO_2 反应百分数越大, 产量下降越快. 这对于工厂来说是不利的. 反应百分数为 0 时, 此时 CO_2 相当于原工艺中的 N_2 , 上图所示单位耗碳的产量, 将不发生变化. 这一情况说明控制 CO_2 参加反应才是 CO_2 取代工艺的技术核心.

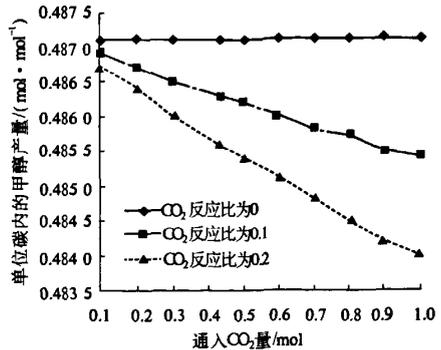


图 4 通入 CO_2 与单位碳内的产品产量的关系

Fig. 4 The relationship between the volume of output in the unit carbon and quantity of carbon dioxide back to furnace

3.1.3 CO_2 反应百分比与消耗碳量的关系

如图 5 所示, 通入 CO_2 增加, 耗碳量也增加. 对于体系而言, 由于作为惰性 CO_2 相当于原工艺的 N_2 , 此时通入的惰性组分的多少影响了平衡, 但是其影响程度较弱. 图 5 中 CO_2 反应比为 0 的拟合线, 其对平衡的影响基本不变. 而对于 CO_2 存在反应比的拟合线, 影响较为明显, 其主要原因在于 CO_2 不仅作为惰性组分而且还是反应原料, 两者同时作用使体系平衡发生显著变化.

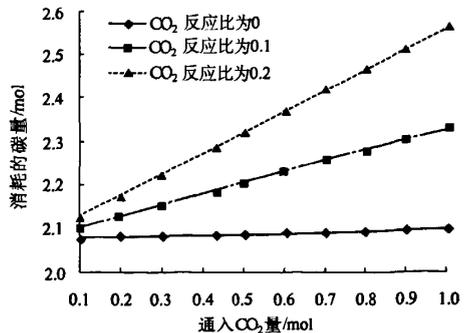


图 5 通入的 CO_2 量与消耗的碳量的关系

Fig. 5 The relationship between consumption of carbon and quantity of CO_2 back to furnace

3.2 模拟结果分析

从上述模拟研究结果可以看出, 虽然通入 CO_2 量的增加有利于减少 CO_2 排放, 但是 CO_2 的返回将会导致产量的下降. 计算结果表明, 工厂所得出增产的结论仅是看到绝对产量, 即随着煤消耗量的增加, 所得到的增产, 并未考虑到单位煤量的增产效果. 笔者研究结果证实: CO_2 返回可以使绝对产量增加, 但是单位碳上的产量将会下降.

对于是否采用此工艺, 或对此工艺的改进还

需要进一步研究,尤其是采用 CO₂ 返回技术必须要解决 CO₂ 实际的参加反应量,这才是技术的关键。

4 结论

(1) 用 CO₂ 的还原反应将其作为制备甲醇合成气的原料,达到合成气品质优于纯 N₂ 时的生产状况。

(2) 增加通入 CO₂ 量只能增加减排量,其余的变化如耗碳量,产量等对体系都是不利的。

(3) 优化的工艺符合了现代社会低碳经济的理念,达到了减排 CO₂ 的目的。

参考文献:

- [1] 项爱娟,鲁军. 二氧化碳在 Shell 粉煤气化工艺中的应用初探[J]. 化肥工业, 2009, 36(5): 51-55.
- [2] 邱晋刚. 粉煤气力输送在壳牌煤气化中的应用[J]. 氮肥技术, 2008, 29(5): 14-17.
- [3] 马军,孙志萍. Shell 煤气化技术及其在国内的应用[J]. 化学工业与工程技术, 2008, 29(3): 54-57.
- [4] GAUDA A M, SALAMA M M A, SULTAN M R. Power quality detection and classification using wavelet multiresolution signal decomposition[J]. IEEE Transactions on Power Delivery, 1999, 14: 1469-1470.
- [5] DUGAN R C. Electrical power system quality [M]. New York: McGraw Hill, 1996.
- [6] 陈培荣,金昆,项友谦. 煤气化过程的理论计算[J]. 北京建筑工程学院学报. 1996, 12(3): 26-35.
- [7] 陈钟秀,顾飞燕,胡望明. 化工热力学[M]. 2版. 北京:化学工业出版社, 2001.

Simulation of CO₂ Replacing N₂ in Coal Transportation of Shell Gasifier

CHEN Fei-xiong, ZHOU Cai-rong, REN Bao-zeng

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, 450001 Zhengzhou, China)

Abstract: Based on the current concept of CO₂ reduced, the simulation of CO₂ replacing N₂ and the process of using CO₂ for coal transportation in the Shell gasifier were studied according to a company's methanol production in a coal chemical project. The impact and variation of the situation in the process of CO₂ back to Shell furnace on the system were established by means of equilibrium model of the complex reaction system and calculation model by part simplifies. The influence of consumption of carbon and methanol production within the unit consumption of carbon, as well as effective concentration of gas (CO + H₂) in exporting the content of the gasifier were investigated. The results of simulation showed that the process of CO₂ back to the gasifier has an adverse impact on the operating conditions owing to methanol production declined in unit consumption of carbon, but it was beneficial for the reduction of CO₂ emissions and the quality of syngas was better than those of N₂ used. So The process of CO₂ instead of N₂ will enjoy a larger advantage in the future because of CO₂ emissions reduction and better social benefits.

Key words: CO₂; emission reduction; equilibrium constant method model