

天然气自热重整器模拟及性能分析*

张 斌 李 政 倪维斗
(清华大学热能工程系)

张斌等. 天然气自热重整器模拟及性能分析. 天然气工业, 2003; 23(5): 95~99

摘 要 天然气蒸气重整是传统的合成气制造技术, 可以用来制造氢气、甲醇、二甲醚等化工产品, 也是天然气制甲醇燃料电池的核心技术部分。自热重整系部分氧化反应与绝热重整反应的组合, 不需要外界提供热量而实现绝热操作。该技术采用固定床反应器, 具有结构简单、设备投资费用低、操作费用低、操作灵活(可以实现快速启动和变负荷)、较大规模经济优势等优点。作者用 Aspen Plus 建立了天然气自热重整器的模型, 与已有工业数据的对比表明, 该模型能够较准确地预测重整器出口状态; 进而基于该模型, 分析了操作参数对自热重整器性能的影响。对基于自热重整技术的合成气化工系统的设计、参数选择及优化具有指导意义。

主题词 天然气 自热重整器 合成 气体 模拟 操作 参数 性能 分析

自热重整器是一个由耐火材料衬垫的容器, 上部是燃烧室, 下部是固定催化剂床。

自热重整系部分氧化反应和绝热蒸气重整过程的结合。首先烃类、氧化剂(可以是纯氧或空气)和水蒸气在反应器顶部混合, 发生部分氧化反应, 然后高温混合气再与催化剂接触发生重整反应生成合成气^[1]。该过程使用非催化部分氧化过程释放的反应热来供给强吸热重整反应所需的大量热量, 不需要像蒸气重整那样需要从外界提供热源, 因此可以实

现绝热操作。混合原料气的组成选用比较灵活, 烃类可以是天然气、炼厂尾气、液化石油气或轻质石脑油。笔者在建模时, 采用了天然气(甲烷)原料(模型使用时, 也可以根据进料中的碳原子数折合为等量的甲烷输入)。有时为了调节重整器出口的 H_2/CO , 还会在入口处输入 CO_2 。

基于上述原理, 笔者对部分氧化区和绝热蒸气重整区分别进行模拟, 然后再将它们组合在一起构成绝热的自热重整器模型, 如图1所示。模型有4

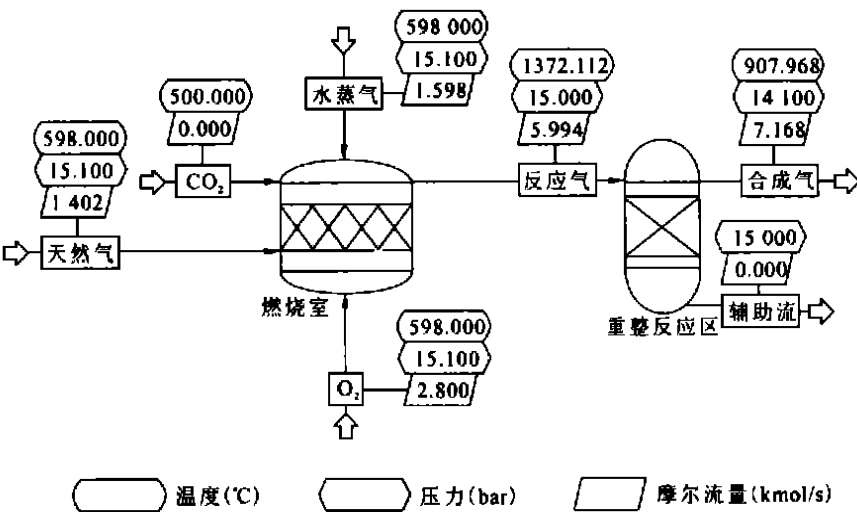


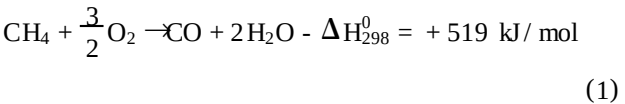
图 1 自热重整器 Aspen 模型示意图

注: 压力单位 bar 为非法定计量单位, 1 bar = 0.1 Pa, 下同

* 本成果属于国家重点基础研究发展规划资助项目 (No. G1999022301)。

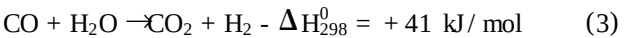
作者简介: 张斌, 1979 年生, 博士研究生。地址: (100084) 北京市清华大学热能工程系。电话: (010) 62795738。E-mail: zb00@mails.tsinghua.edu.cn

种输入物流,分别输入天然气、水蒸气、氧化剂(可以是空气或纯氧)和二氧化碳。甲烷燃烧反应涉及到一系列的自由基反应,为对其进行简化,笔者采用 Christensen^[2]推荐的反应式(1)来模拟部分氧化区,在 Aspen 中用内置模块 RStoic 实现。



这是一个快速的亚化学计量燃烧反应,氧气完全转化,过量的甲烷和生成物一起进入催化剂床层进行绝热重整反应。其他高级烃的燃烧反应可以用类似的反应式模拟。

绝热重整区的反应主要有强吸热的蒸气重整[反应式(2)]和弱放热的水煤气变换[反应式(3)],在 Aspen 中用内置模块 REquil 实现。



自热重整器出口的合成气处于出口温度下的平衡状态,出口温度是由入口物流温度及绝热温升决定的。

模 型 验 证

笔者收集并整理了已发表的自热重整器工业运行数据^[2~4],对建立的模型进行了验证,结果如表 1~3 所示。

表 1 ATR 运行数据文献值与模型计算结果对比表

物流成分 (摩尔分数)	输入物流		出口物流	
	天然气 + 水蒸气	空气	文献值 ^[4]	模型计算结果
H ₂	7.9		31.37	31.34
CO	0.09		10.29	10.23
CO ₂	4.9	0.03	5.53	5.49
N ₂	0.9	77.3	30.47	30.57
O ₂		20.8		
CH ₄	33		0.20	0.17
H ₂ O	53.3	0.9	21.78	21.83
Ar		0.94	0.36	0.37
温度(°C)	598	598	900	907
压力(bar)	15.1	15.1	14.2	14.1
流量(kmol/s)	3	2.8	7.1	7.17

表 2 ATR 运行数据文献值与模型计算结果对比表

输入参数	O ₂ / CH ₄	0.598
	H ₂ O/ CH ₄	1.4
	CO ₂ / CH ₄	0
	压力 (bar)	25

出口物流成分(摩尔分数)	文献值 ^[5]	模型计算结果
H ₂	45.6	45.9
H ₂ O	30.6	30.9
CO	16.0	15.0
CO ₂	7.0	7.2
CH ⁴	0.8	1.0
出口温度 (°C)	950	933

注:模型中输入物流的温度均设为 300 °C。

表 3 ATR 运行数据文献值^[2](用 L 表示)、模型计算结果(用 M 表示)和插值计算结果(用 I 表示)一览表

运行案例 最终产品		1 氨		2 氨		3 甲醇		4 H ₂ + CO		5 H ₂ + CO		6 H ₂ / CO = 2		7 H ₂ / CO = 1	
输入 比例 ¹⁾	H ₂ O/ C	2.5		3		2		1.9		1.4		0.6		0.6	
	CO ₂ / C	0		0		0.41 ²⁾		0		0		0.12 ²⁾		1 ²⁾	
	O ₂ / C	0.55		0.6		0.59		0.58		0.54		0.59		0.69	
输入物流 预热温度(°C)		Aspen 模型中蒸气物流的温度设为天然气 和氧化剂物流温度的平均值						Aspen 模型中蒸气物流的温度设为 500 °C							
天然气 + 水蒸气 O ₂ + 水蒸气		660 560		605 505		650 575		525 230		525 230		550 230		550 220	
ATR 出口气体 温度(°C) 压力(bar)		L 950	M 953	L 960	M 968	L 950	M 974	L 950	M 944	L 950	M 924	L 1050	M 1057	L 1025	M 1085
		34		35		22		25		25		21		25	
气体成分 ³⁾ (摩尔分数)		L	M	I	L	M	I	L	M	I	L	M	I	L	M
H ₂		39.68	40.61	39.44	36.39	36.86	36.72	35.81	36.09	35.18	41.06	43.58	43.07	46.32	47.30
H ₂ O		41.60	41.02	41.89	46.79	46.39	46.45	37.92	37.76	38.38	38.26	35.78	36.25	29.67	29.30
CO		10.92	10.61	9.44	9.07	9.09	8.55	15.54	15.55	14.53	12.47	12.79	12.91	16.32	15.07
CO ₂		7.24	7.24	7.91	7.50	7.43	7.82	10.36	10.43	11.20	7.84	7.29	7.08	6.91	6.84
CH ₄		0.56	0.51	1.32	0.25	0.23	0.46	0.37	0.17	0.71	0.38	0.56	0.69	0.78	1.49

注:1)各输入物质摩尔数与输入碳氢化合物中碳原子摩尔数之比;2)在输入 CO₂ 的各案例中,将 Aspen 模型中 CO₂ 物流的预热温度设为 500 °C;
3)这里对文献[2]中 ATR 出口气体成分进行了相应的转换,剔除了其中的 N₂ 和 Ar。因为这些 N₂ 和 Ar 是输入的杂质,且不参与任何反应。

表 1~3 中的输入条件很大程度上涵盖了自热重整器可能的操作范围,在这么多不同的条件下,模型都能得到和文献值非常接近的结果,表明该模型可以准确地预测自热重整器的出口状态。

自热重整器性能分析

为全面了解自热重整器的性能,以便对基于自热重整技术的合成气制造等系统进行设计(参数选择及优化),笔者用建立的自热重整器模型考察了不同的操作参数对重整器性能的影响。操作参数有:气碳比($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$)、氧碳比(O_2/CH_4)、二氧化碳/甲烷输入比(CO_2/CH_4)、反应器压力以及不同的输入物流预热温度。自热重整器的性能参数有:出口成分、 H_2/CO 、甲烷转化率和出口温度。

反应器压力取 35 bar,反应器入口物流参数均取 500 °C,35 bar。输入的基本比例是 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 3$, $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 0.6$, $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0$ 。

1. 气碳比

其他参数不变,考察气碳比对性能参数的影响(不考虑积碳反应),结果如图 2 所示。

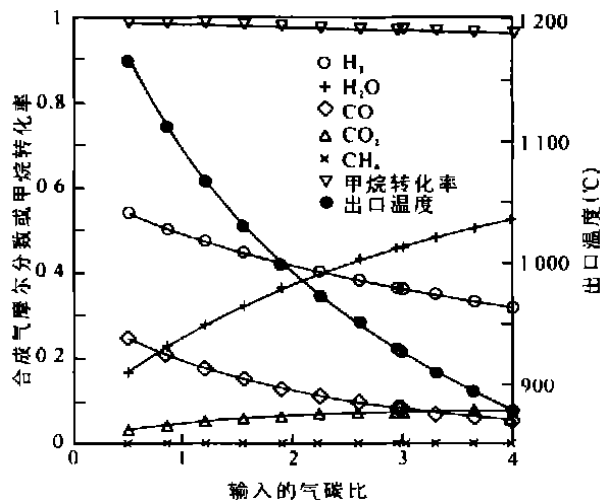


图 2 输入气碳比($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$)对 ATR 性能的影响

从图 2 中可以看出,随着气碳比的增加,出口合成气中的 H_2 、 CO 含量,出口温度、甲烷转化率都有所下降,而 H_2O 、 CO_2 、 CH_4 的含量则有所增加。这是因为,蒸气量的增加同时推动水气变换反应向正反应方向移动,导致 CO 量的减少、 CO_2 和 H_2 量的增加,而同时, H_2 量的增加又会使甲烷重整反应向逆反应方向移动,进而导致 CH_4 量的增加。由于正反两方面的作用,最终蒸气含量将会增加,而合成气中氢气含量会由于其他成分含量的增加而减少。另外由于 H_2O 的增加,反应式(1)也会向逆反应方向进

行,导致 CH_4 增加、 CO 减少,反应吸热,温度降低。因此,从图 2 中可以看出,一般采用的 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ 在 1.5~2 附近,是为了保证出口的 H_2 含量和出口温度在 $1000\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内^[2]。

2. 氧碳比

根据上述分析,气碳比取为 1.6,考察氧碳比对性能参数的影响,结果如图 3 所示。

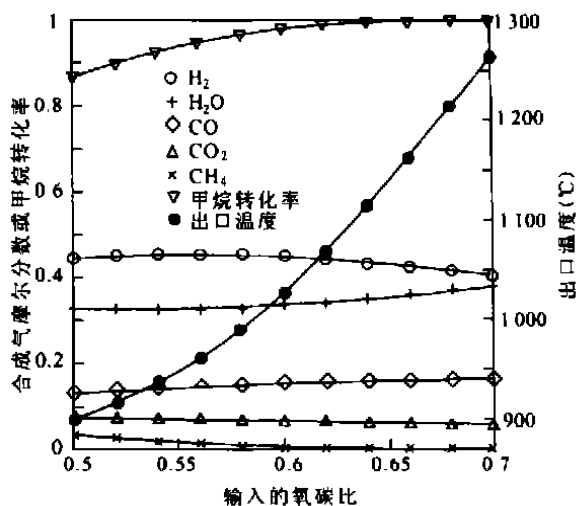


图 3 输入氧碳比(O_2/CH_4)对 ATR 性能的影响

图 3 表明,随着氧碳比的增加,ATR 出口成分中, H_2 含量先增加后减小, H_2O 含量先略微减小后增加; CO 含量、甲烷转化率以及出口温度增加,而 CO_2 、 CH_4 含量则有所减小。

由反应式(1)可以看出, O_2 量增加,甲烷转化率、 CO 和 H_2O 量会增加,最初 H_2O 量的增加会导致 H_2 量有所增加,但随着 O_2 量的继续增加, CH_4 量会持续减少,从而迫使蒸气重整反应向逆反应方向进行, H_2 的含量因此会减少,而 H_2O 的含量则会先略为减少而后增加。出口温度增加很大程度上是由于反应式(1)是强放热反应造成的。

同样,要保证出口 H_2 含量和出口温度范围,一般选取氧碳比在 0.5~0.6 范围。

3. 二氧化碳/甲烷输入比

气碳比取为 1.6,氧碳比取为 0.6,考察 CO_2/CH_4 对性能参数的影响,结果如图 4 所示。

图 4 表明,随着 CO_2/CH_4 的增加, CO_2 和 CH_4 的含量增加, H_2 含量、甲烷转化率和出口温度均降低, H_2O 和 CO 的含量先增加后减少。 CO_2 量的增加,首先导致水煤气变换反应向逆反应方向进行, CO 量增加, H_2O 量增加,而后 CO 量的增加会使反应式(1)和重整反应向逆反应方向移动,导致 H_2 、 H_2O 、 CO 含量减少, CH_4 含量增加(进而甲烷转化率

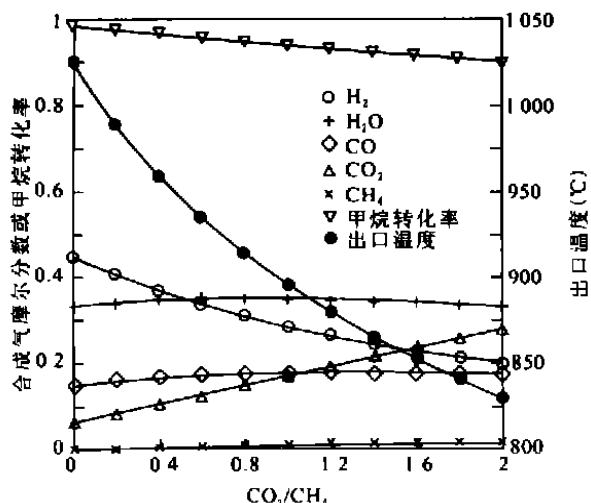


图4 输入 CO_2/CH_4 对 ATR 性能的影响

降低)。总的来说,会导致反应整体效应为吸热,出口温度会降低。

4. 反应器压力

气碳比取为 1.6,氧碳比取为 0.6, CO_2/CH_4 取为 0,考察反应器压力对性能参数的影响,结果发现压力对反应器性能的影响并不大,如图 5 所示。

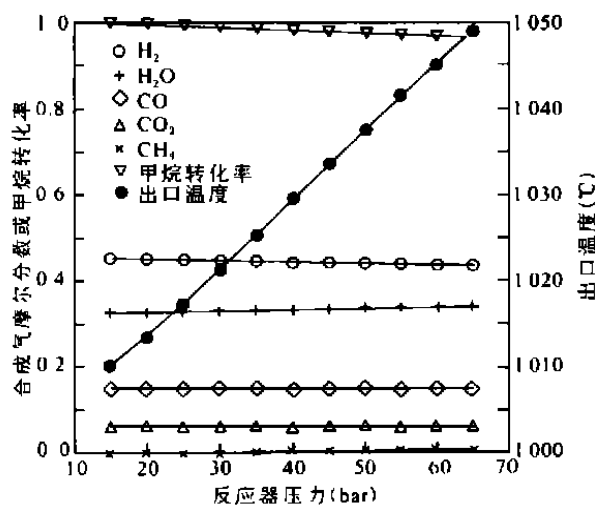


图5 反应器压力对 ATR 性能的影响

而在用合成气制化工产品的系统中,反应器压力的高低,直接影响到下游产品是否需要耗功升压。

5. 气碳比和氧碳比的共同作用

CO_2/CH_4 取为 0,考察气碳比和氧碳比的共同作用对参数的影响,结果如图 6、7 所示。

要得到比较大的 H_2/CO ,例如在用合成气制氢工艺中,可选择较大的气碳比和较小的氧碳比。相反,如果要得到较小的 H_2/CO ,如 CO 制造工艺,从图 6 中可以看出,可以选择较小的气碳比(以不产生积碳为限)和较大的氧碳比。图 7 表明,增加氧碳比

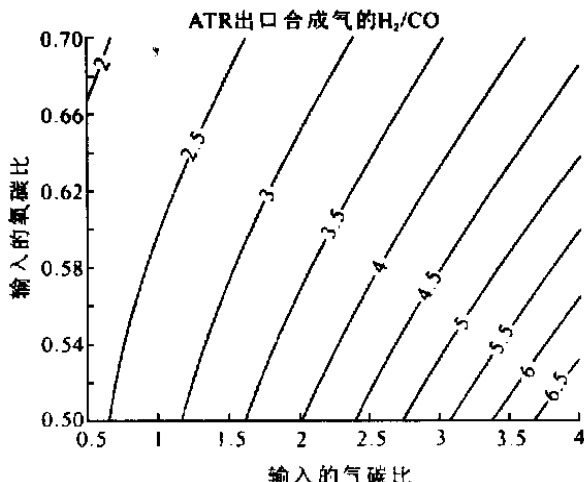


图6 气碳比、氧碳比对 ATR 出口合成气 H_2/CO 的影响

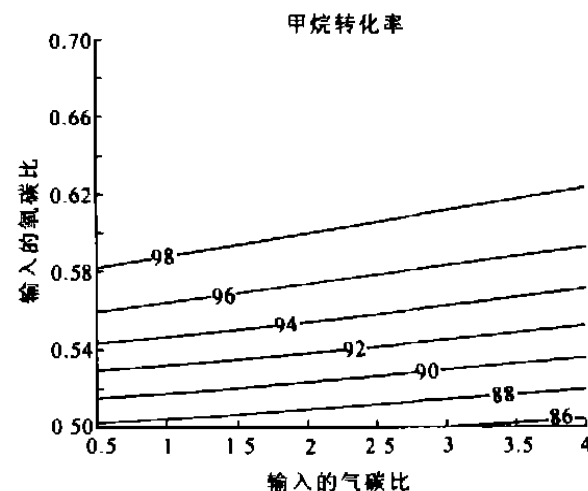


图7 气碳比和氧碳比对甲烷转化率的影响

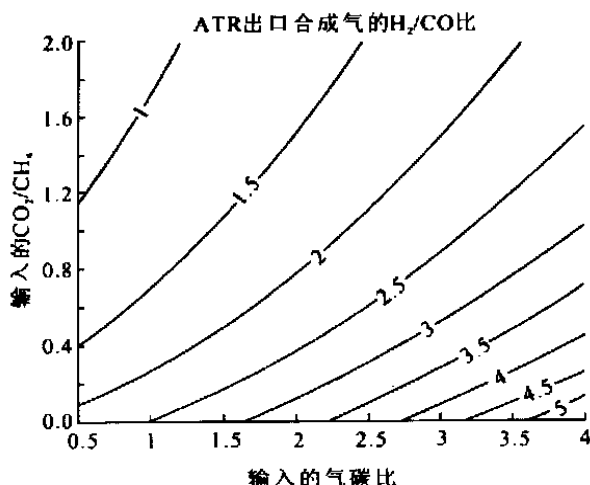
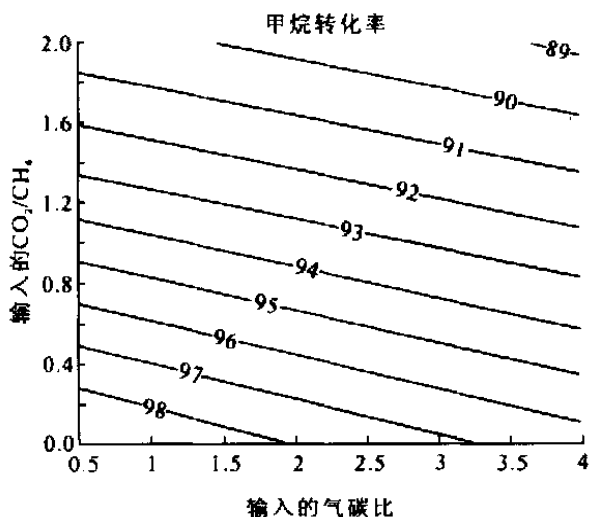
可以增加甲烷转化率,而在氧碳比一定的情况下,气碳比对转化率影响不大。另外,在甲烷转化率一定的情况下,气碳比和氧碳比基本上呈线性关系。

6. 气碳比和 CO_2/CH_4 的共同作用

氧碳比取为 0.6,考察气碳比和 CO_2/CH_4 的共同作用对性能参数的影响,结果如图 8、9 所示。

加入 CO_2 是为了降低重整器出口的 H_2/CO ,可以根据不同的需要选择合适比例的合成气以进行化工生产,比如甲醇制造中需要加入 CO_2 以使出口的 H_2/CO 在 2 附近,而在制氢工艺中就不需要加入 CO_2 。以表 3 中的第三组数据为例,在气碳比和氧碳比分别为 2 和 0.59 的条件下,从图 8 中粗略地可以看出要想让出口合成气的 H_2/CO 等于 2.3 ($35.81/15.54 = 2.30$),输入的 CO_2/CH_4 应在 0.4~0.5 之间,表 3 中的输入数据为 0.41,恰好在这个范围内。

图 9 表明,添加 CO_2 会降低甲烷转化率,因此为了维持一定的转化率,可以通过增加气碳比(或氧碳比)来实现。类似地,在相同转化率的情况下,输入

图8 气碳比、 CO_2/CH_4 对ATR出口合成气 H_2/CO 的影响图9 气碳比和 CO_2/CH_4 对甲烷转化率的影响

的气碳比和 CO_2/CH_4 基本上呈线性关系。

另外,笔者还考察了气碳比和氧碳比、气碳比和 CO_2/CH_4 对出口成分的影响,限于篇幅,此不赘述,只给出一个例子,如图10所示。由这些数据可以直

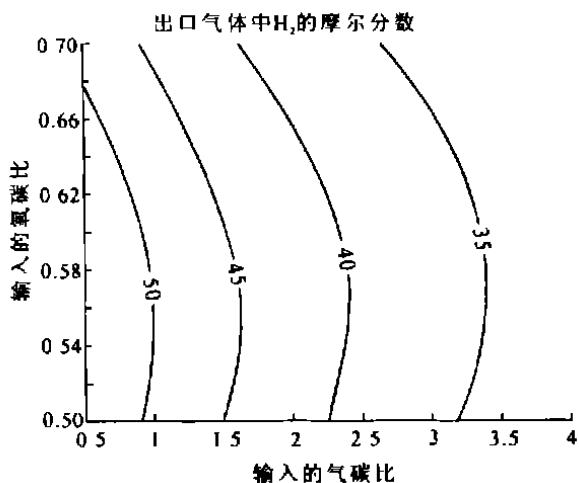


图10 气碳比和氧碳比对出口气体中氢气摩尔分数的影响

接插值得出不同工作条件下的出口成分。以文献[2]提供的前6组输入数据为例,插值出的结果如表3所示(读者可以自行验证)。可以看出,这些结果和文献值是很接近的(当然,比用 Aspen 模型得出的结果精确度低)。

不同输入的预热温度对反应器性能的影响不大,这里不再列出。

结 论

(1) 建立了能够比较准确预测天然气自热重整器出口状态的 Aspen 模型。

(2) 在此模型基础上,考察了气碳比 ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$)、氧碳比 (O_2/CH_4)、 CO_2/CH_4 以及反应器压力、物流预热温度等输入参数对自热重整器性能的影响,分析了造成这些影响的原因。

(3) 在化工生产中,要得到较大 H_2/CO 的合成气,可以选择较大的气碳比、较小的氧碳比,并少加或不加 CO_2 ;相反为了降低合成气中的 H_2/CO ,可以选择较小的气碳比(以不产生积碳为限)、较大的氧碳比,或增大输入的 CO_2/CH_4 。

(4) 就甲烷转化率而言:①增加氧碳比可以增加甲烷转化率,而在氧碳比一定的情况下,气碳比对转化率影响不大;②添加 CO_2 会降低甲烷转化率,因此为了维持一定的转化率,可以通过增加气碳比(或氧碳比)来实现。而在甲烷转化率一定的情况下,气碳比和氧碳比,或气碳比和 CO_2/CH_4 都近似呈线性关系。

(5) 用上述(3)、(4)两个过程中得到的一些成分数据插值出文献[2]输入的出口状态和文献值很接近,这是一种估算自热重整器性能的方法。

参 考 文 献

- 1 路勇,沈师孔. 甲烷催化部分氧化制合成气研究新进展. 石油与天然气化工,1997
- 2 Christensen T S, Primdahl I I. Improve syngas production using autothermal reforming. Hydrocarbon Processing,1994
- 3 De Groote Ann M, Froment Gilbert F. Simulation of the catalytic partial oxidation of methane to syngas. Applied Catalysis A,1996;138:245~264
- 4 Kvamsdal Hanne M, Ertesvag Ivar S. Exergy analysis of gas-turbine combined cycle with CO_2 capture using pre-combustion decarbonization of natural gas. 2002 ASME
- 5 Aspen Technology. Aspen plus unit operation models. USA: Aspen Technology,2002

(收稿日期 2003-03-10 编辑 居维清)

tent matrix and the objective ranking is conducted ,then the project preference is determined. A real case calculation of the development project of a gas field proves the improved method of fuzzy consistent matrix can not only show the multi-objective and multi-project ranking ,but also indicate the level of the multi-objective and multi-projects priority. The method makes the multi-objective and multi-project be not only optimized qualitatively but also compared quantitatively. It is the strong ground for the ultimate decision-making.

SUBJECT HEADINGS: Fuzzy mathematics , Gas field , Development project , Quantitative analysis , Decision.

Zhang Ji was born in 1974 ,and is studying for doctoral degree. Add: Xindu District , Chengdu , Sichuan (610500) , China Tel: (0817) 2642052. E-mail: zjted@163.net

MODELING AND PERFORMANCE ANALYSIS OF GAS AUTO-THERMAL REFORMER¹⁾

Zhang Bin , Li Zheng , Ni Weidou (Department of Thermal Engineering , Qinghua University). *NATURAL GAS IND.* v. 23 , no. 5 , pp. 95~99 , 9/ 25/ 2003. (ISSN1000 - 0976 ; **In Chinese**)

ABSTRACT: Gas vapor reforming is the traditional technique of synthesis gas producing , which can make the chemicals such as hydrogen , methanol , dimethyl ether , etc. , also which is the core technology of the battery with gas methanol fuel. Auto-thermal reforming (ATR) is the combination of the partial oxidation reaction and the insulation reforming reaction , which can conduct the insulation operation without outside heating. The technology uses the fixed bed reactor , which has the advantages such as simple configuration , low equipment and operating cost , flexible running (rapidly starting and changing load) , and great economic advantages , etc. Using Aspen Plus , the article establishes a model of gas auto-thermal reformer. Comparing to the existing industrial data , the model can quite precisely predict the status of reformer outlet. Based on the model , the influence of the running parameters on the performance of the auto-thermal reformer is analyzed. The model is the guide for the design and the parameters choosing and optimizing of the syngas chemical system based on ATR technology.

SUBJECT HEADINGS: Natural gas , Auto-thermal reformer , Synthetic , Gas , Simulation , Operation , Parameter , Performance , Analysis.

Zhang Bin (Doctor) was born in 1979. Add: Qinghua University , Beijing (100084) , China Tel: (010) 62795738

E-mail: zb00@mails.tsinghua.edu.cn

FIRST ELECTRIC CONTROL JET AUTOMOBILE WITH LNG—GASOLINE DUAL FUEL IN CHINA¹⁾

Zhao Chunhong (Zhongyuan Luyuan Hi-Tech Ltd. in Henan Province). *NATURAL GAS IND.* v. 23 , no. 5 , pp. 100~101 , 9/ 25/ 2003. (ISSN1000 - 0976 ; **In Chinese**)

ABSTRACT: LNG is a cleaner and more efficient energy than CNG. Comparing to CNG , LNG has two advantages as automobile fuel. One is the storage tank lighter and driving distance longer. The other is the engine performance better and its life longer. The article introduces the first electric control jet automobile with LNG-gasoline dual fuel rehabilitated in China. The automobile remains the original gasoline supplying system , and adds a LNG fuel supplying system. The LNG fuel supplying system consists of the storage tank , the dump valve , the carburetor , the pressure-relief valve , the step motor and ECU control system , the blender and safety system , etc. The commissioning of the rehabilitated automobile demonstrates ; The electric control fuel conversion goes smoothly. Its economy and power performance is good. Using LNG , the power is the same as using gasoline when driving speed is lower than 100 km/ h. Its top velocity can reach 140 km/ h. the automobile runs still smoothly.

SUBJECT HEADINGS: Liquefied natural gas , Gasoline , Dual fuel , Automobile , Storage facility , Power , Economic benefit.

Zhao Chunhong (Female) was born in 1965. Add: 312 Shengli Rd. , Puyang , Henan (457001) , China Tel: (0393) 4828234 E-mail: zhaochunhong1967@yahoo.com.cn

PREDICTING GAS HYDRATE FORMATION BY ARTIFICIAL NEURAL NETWORKS¹⁾

Gu Xinjian , Han Xiaohui , Wang Shengjie , Liu Furong (Environmental and Chemical Engineering Institute of Xi ' an Communication University). *NATURAL GAS IND.* v. 23 , no. 5 , pp. 102~104 , 9/ 25/ 2003. (ISSN1000 - 0976 ; **In Chinese**)

ABSTRACT: The formation of natural gas hydrate is a complicated crystal process in a multi-components and multi-phases system. Study of the dynamics and thermodynamics laws for the system forming is very difficult. So , it is hard to predict