

Non-catalytic Partial Oxidation of Simulating Coke Oven Gas to Syngas

Shuguang Shen, Jiao Zhang, Cui Zhang

College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, China, 030024
shenshuguang@tyut.edu.cn

Abstract: According to the characteristic of coke oven gas containing a mass of hydrogen, the effect of hydrogen in coke oven gas on non-catalytic partial oxidation of methane was studied. Subsequently, the influence of technological conditions (volume of reactant, proportion of oxygen, volume of vapor) on conversion of methane, yield of effective gas, wastage of oxygen and other factors in the process of syngas production by non-catalytic partial oxidation of simulating coke oven gas (SCOG) were analyzed in normal pressure. The results demonstrate that a mass of hydrogen in the COG goes against the syngas preparation. Within a certain range, the conversion of methane and the yield of CO and H₂ can be improved by increasing volume of reactant and the proportion of O₂ in reactant; Vapor is added to inhibit carbon deposition to some extent. The optimum technological conditions are that $t^{-1}=4.2s^{-1}$, $V_{CH_4}=380\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $O_2:\text{SCOG}=0.23(O_2:\text{CH}_4=0.88)$.

Keywords: coke oven gas; non-catalytic partial oxidation; syngas

焦炉气非催化部分氧化制合成气

申曙光, 张 娇, 张 翠

化学化工学院, 太原理工大学, 太原, 中国, 030024
shenshuguang@tyut.edu.cn

摘 要: 根据焦炉气含有大量氢气的特性, 实验首先考察了焦炉气中氢气对甲烷非催化部分氧化制合成气的影响, 然后在常压下研究了模拟焦炉气非催化部分氧化制合成气的过程中, 工艺条件(原料气流量、进气配比和水蒸气流量)对甲烷转化率、有效气产率和比氧耗等指标的影响。结果表明: 焦炉气中含有大量的氢气, 不利于合成气的制备; 在一定范围内增大原料气流量和进气配比有利于甲烷的转化和产物的生成; 水蒸气的加入在一定程度上能抑制积炭的产生。确定的最佳工艺条件为: $t^{-1}=4.2s^{-1}$, 甲烷流量为 $380\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $O_2:\text{SCOG}=0.23(O_2:\text{CH}_4=0.88)$ 。

关键词: 焦炉气; 非催化部分氧化; 合成气

1 引言

目前, 中国是世界上第一焦炭生产大国且焦炭出口量居全球之首。基于全国焦炭的生产能力, 每年焦炉煤气的产量约600亿立方米, 但是目前的利用率还不到20%。绝大多数点燃后排入大气, 这不仅浪费了资源, 而且还造成严重的环境污染^[1]。焦炉煤气富含氢气和甲烷, 是宝贵的优质碳氢资源。采用合理的转化方法, 将其中25%左右的CH₄转化为化工生产所需的合成气, 是有效利用焦炉煤气的途径之一。传统的焦炉煤气转化为合成气的方法有催化部分氧化法和非催化部分氧化法。催化转化法技术对硫的要求严格, 否

则会引起催化剂中毒, 而采用非催化法, 转化炉内不需要装填催化剂, 不需要脱除焦炉煤气中的无机硫和有机硫就可进行高温转化, 该法流程简单, 转化操作管理方便, 成为近年来的研究热点。

2 实验部分

实验所用原料、仪器、实验方法及装置流程图见文献[2]。模拟焦炉气(SCOG)是按照典型焦炉气组分含量^[3]配制的, 其中甲烷和氢气分别按体积分数为26%和58%配制, 其余成分均由惰性气体氩气替代。停留时间的计算使用如下公式(1)。为了分析简便, 采用原料气在反应器恒温区停留时间的倒数 t^{-1} 来表示流

量对反应的一切变化曲线的横坐标。

$$t = \frac{L/cm \times S/cm^2}{\frac{\sum(V_i)/mL \cdot \min^{-1}}{273.15 + T_0/^\circ C} \times (273.15 + T_1/^\circ C)} \times 60$$

(i=O₂, CH₄, H₂, Ar) (1)

3 结果与讨论

3.1 氢气对焦炉煤气中甲烷非催化部分氧化制备合成气的影响

根据焦炉煤气含有大量氢气的特性，分别在甲烷中加入不同量的氢气，来考察氢气对焦炉煤气中甲烷转化的影响。实验条件为：甲烷流量 186.57ml·min⁻¹，O₂/CH₄=0.75。

图 1 为氢气流量的增加对甲烷转化率的影响情况。由反应过程的动力学分析知，氢气燃烧产生的 H·、O·和·OH 等基团，正是甲烷链式反应所必需的自由基团，因此会提高反应的整体速度^[4]。但是如果加入氢气的流量较大，会由于氢气和氧的反应速率要比甲烷和氧的反应速率快，故竞争了与甲烷发生反应的氧气，从而使甲烷的转化率降低；此外氢气的导热系数和扩散系数也远远大于甲烷的，因此氢气的加入还会促进气体和热量的扩散，从而缩短了甲烷的火焰长度，缩小了火焰反应区，不利于甲烷的转化。

氢气的加入还影响到各气体产物的产率。从图 2 中看到，随着加入氢气流量的增加，H₂、CO₂ 的产率都降低了，CO 是先增后降低的。由于上述原因使甲烷的转化率降低，导致各气体产物的产率也有所下降。

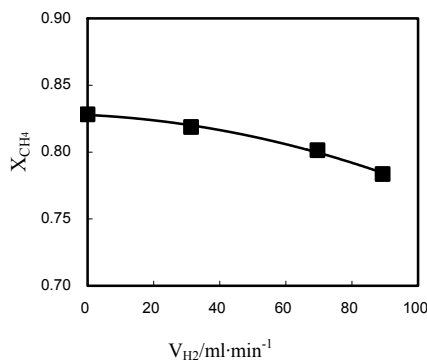


Figure 1. Relation between conversion of methane and volume of hydrogen

图 1. 甲烷转化率随加入氢气流量的变化

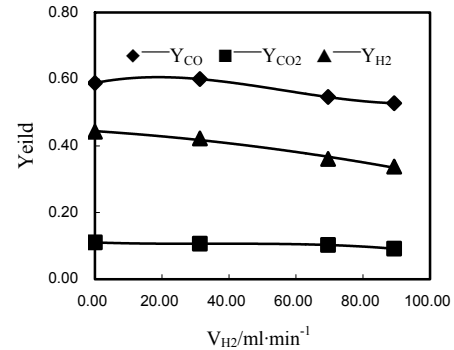


Figure 2. Relation between yield of products and volume of hydrogen

图 2. 产物中各组分产率随加入氢气流量的变化

可见，焦炉煤气中含有大量的氢气对甲烷的转化有较大的影响，是因为氢气竞争了与甲烷反应的氧气，对甲烷转化不利，但最主要的是氢气的加入减短了火焰长度，使反应区缩小，不利于反应的进行。

3.2 工艺条件对焦炉气制备合成气的影响

焦炉气非催化转化与天然气的非催化部分氧化不同，因此考察了原料气流量、进气配比和水蒸气流量等因素对焦炉气制备合成气的影响。

3.2.1 流量的影响

在实验条件为 O₂:SCOG≈0.22 (O₂:CH₄≈0.85) 时，考察原料气的流量对焦炉煤气制备合成气反应的影响。

图 3 是随着 t⁻¹ 的增加甲烷转化率的变化情况。随着流量的增加，管内火焰的薄层逐渐增厚，形成一个较大的火焰反应区，火焰温度升高了，促进了甲烷的转化，而当原料气流量继续增大时，反应气体在反应区的停留时间就会减短，使部分甲烷以及反应的中间产物还来不及反应就被排出反应器，不利于甲烷的转化，同时也不利于 CO 和 H₂ 的生成。

在利用焦炉气制备合成气的实际生产过程中，还有两个较为重要的指标就是有效气产率和比氧耗(f)。从制备合成气来说，有效气产率越高越好，而为了减少能耗，比氧耗越少越好。

图 4 和 5 显示了随着原料气流量的增加有效气产率和比氧耗的变化情况，从图中可见，当 t⁻¹ 增加到约为 4.2 时，即甲烷入口流量为 380 ml·min⁻¹ 时，二者都趋于平缓，此时有效气产率达到 0.8750，比氧耗约为 250m³·m⁻³。这是由于随着原料气流量的继续增大，减少了反应物质在火焰反应区的停留时间，从而减少了

合成气产率所致。

图 6 表明,随着原料气流量的增加,CO 选择性的变化趋势是先增加,后趋于平缓。但是当流量继续增加时,就会因反应气体在反应器中的停留时间太短,影响了氧化反应的进行,从而使得 CO 选择性降低。

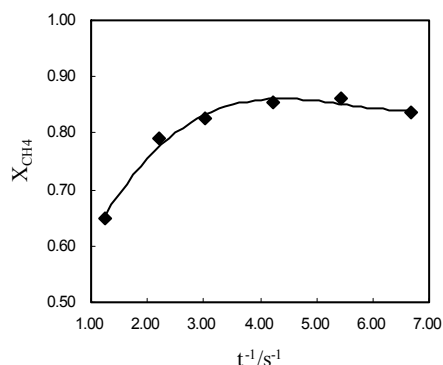


Figure 3. Relation between conversion of methane and volume of reactant

图 3. 甲烷转化率随原料气流量的变化

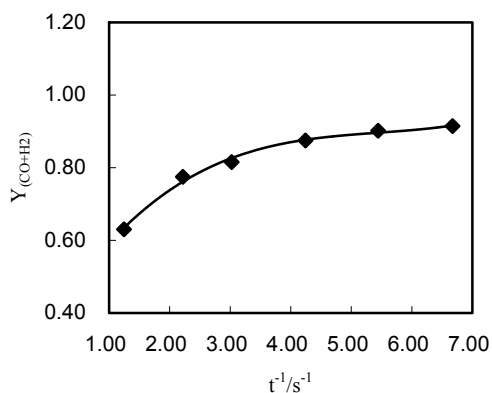


Figure 4. Relation between yield of effective gas and volume of reactant

图 4. 有效气产率随原料气流量的变化

3.2.2 O₂:SCOG 的影响

通过改变氧气的流量来改变 O₂:SCOG 的大小。图 7 是随 O₂:SCOG 的增加甲烷转化率的变化趋势图。可见随着 O₂ 在原料气中比例的增加,促进了甲烷转化反应的进行,直到甲烷全部转化。

由图 8 可见,当氧气的流量在增加到 O₂:SCOG 为 0.34 之前,即 O₂:CH₄=1.31 之前,CO 产率不断增加,CO₂ 产率缓慢增加,而当氧气流量继续增加时,会使 CO 在二次反应区被继续氧化成 CO₂,表现为 CO 的产率迅速下降,而 CO₂ 的产率迅速增加。

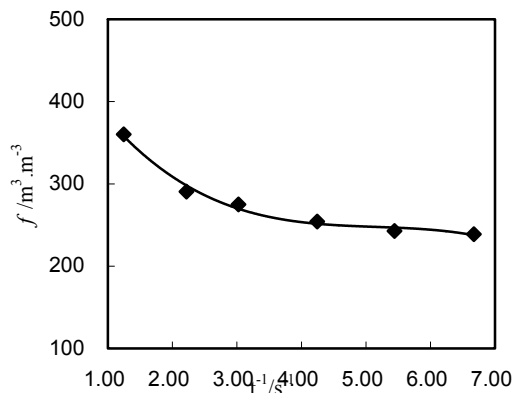


Figure 5. Relation between wastage of oxygen and volume of reactant

图 5. 比氧耗随原料气流量的变化

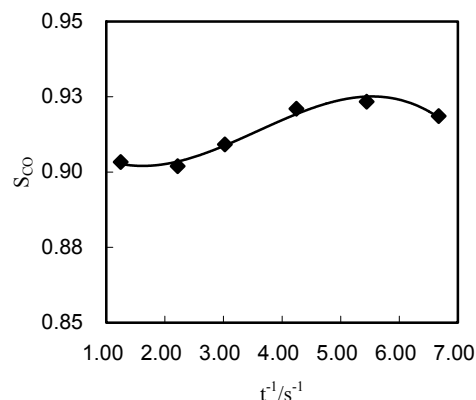


Figure 6. Relation between selectivity of CO and volume of reactant

图 6. CO 选择性随原料气流量的变化

图 9 为制备合成气的过程中,有效气的产率随 O₂:SCOG 变化的趋势图。当 O₂:SCOG=0.26(此时 O₂:CH₄=1.00)时,有效气产率达到最大值 0.88;随后便开始下降。随着氧气量的不断增加,也促使了 CO 和 H₂ 与氧气发生完全燃烧反应,从而减少了合成气的生成。因此随着氧气流量的增加,比氧耗增加,见图 10。

图 11 为 CO 选择性随 O₂:SCOG 的变化趋势图。可见,在 O₂:SCOG 为 0.20 之前,即 O₂:CH₄=0.76 之前,CO 的选择性是增加的;如果继续增加氧气的比例,就会因更多的 CO 在二次反应区被氧化生成 CO₂,从而使 CO 的选择性开始一直降低。从总体上来说,氧气的增加不利于合成气的生成,只有在 O₂:CH₄=0.76 之前,对制备合成气有利。

考虑到尽量降低比氧耗,并提高有效气产率,在已将甲烷流量设定为 380 ml·min⁻¹ 的情况下,选择原

料气配比为 $O_2:SCOG=0.23$ ($O_2:CH_4=0.88$)作为模拟焦炉气非催化部分氧化法制备合成气时的最佳配比,此时比氧耗约为 $263.78m^3 \cdot m^{-3}$,有效气产率为 0.88,CO 的选择性可达到 91.62%。

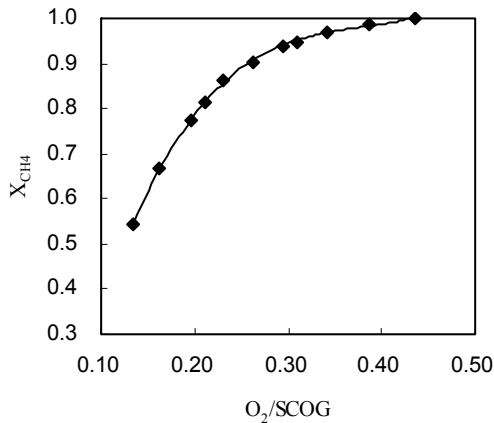


Figure 7. Relation between conversion of CH_4 and $O_2/SCOG$
图 7. 甲烷转化率随 $O_2:SCOG$ 的变化

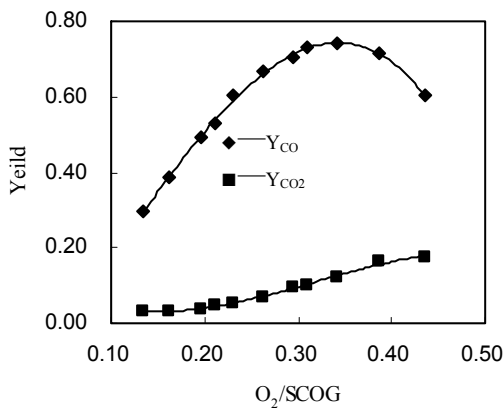


Figure 8. Relation between $O_2/SCOG$ and yield of CO and CO_2
图 8. CO 和 CO_2 产率随 $O_2:SCOG$ 的变化

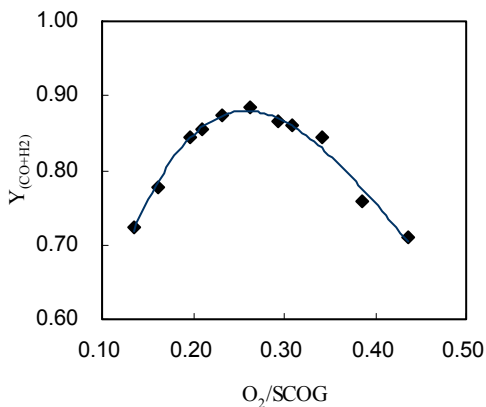


Figure 9. Relation between yield of effective gas and $O_2:SCOG$
图 9. 有效气产率随 $O_2:SCOG$ 的变化

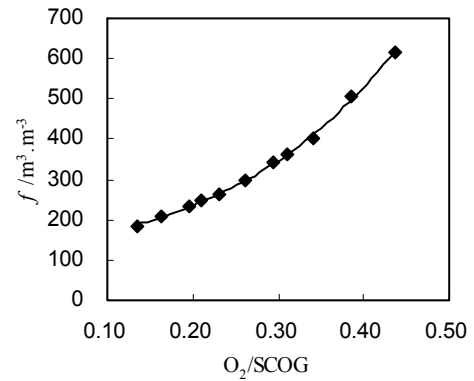


Figure 10. Relation between wastage of oxygen and $O_2:SCOG$
图 10. 比氧耗随 $O_2:SCOG$ 的变化

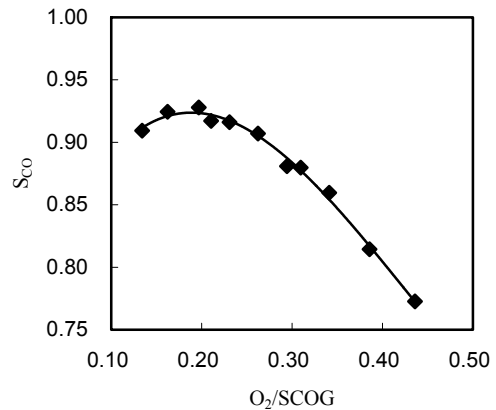


Figure 11. Relation between selectivity of CO and $O_2/SCOG$
图 11. CO 选择性随 $O_2:SCOG$ 的变化

3.2.3 水蒸气的影响

在上述实验基础上,考察了在原料中添加一定量的水蒸气对焦炉煤气制备合成气反应的影响。

水蒸气的加入可以使反应 $CH_4+H_2O=CO+3H_2$ 向右移动而增加甲烷的转化率。而由图 12 显示:随着水蒸气流量的增加,甲烷的转化率没有增加反而降低了,而造成这种结果的唯一原因就是水蒸气的加入,吸收了热量,从而降低反应系统的温度,影响了反应的进行。

图 13 和图 14 为反应中 CO、 CO_2 产率和积炭随加入水蒸气流量增加的变化趋势。结合两图进行分析,可知积炭率下降一方面是由于随着原料气中加入水蒸气流量的增加,即增加水碳比,促进了反应 $C+H_2O=CO+H_2$ 向右移动,使得积炭减少;另一方面则是因为水蒸气流量的增加,促进反应

$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 向右移动, 使 CO 的含量降低, 二氧化碳的含量升高, 从而抑制析炭反应的进行。

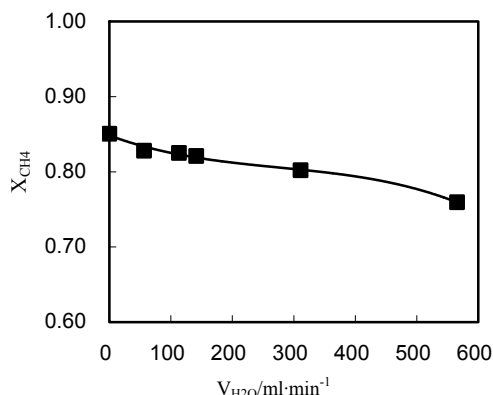


Figure 12. Relation between conversion of methane and volume of vapor

图 12. 甲烷转化率随水蒸气流量的变化

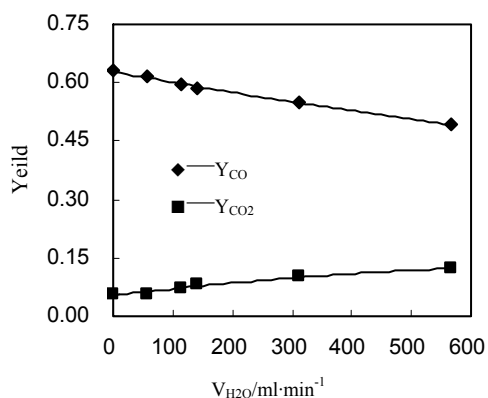


Figure 13. Relation between volume of vapor and yield of CO and CO_2

图 13. CO 、 CO_2 产率随水蒸气流量的变化

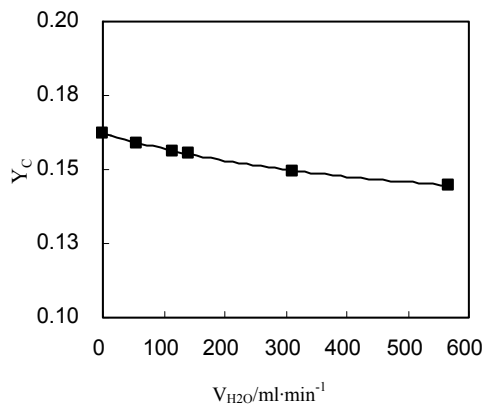


Figure 14. Relation between yield of carbon and volume of vapor

图 14. 积炭随水蒸气流量的变化

可见该实验条件下随着水蒸气流量的增加, 积炭是减少了, 但是甲烷的转化率降低了, CO 和 H_2 的产率降低了, CO_2 的产率增加了, 从而也导致 CO 的选择性以及有效气产率也降低了, 比氧耗增加了。而且从图 14 中可以看到, 水蒸气的加入降低了反应区温度, 对积炭的抑制程度有限。

4 结论

焦炉煤气中含有大量的氢气会缩小反应区, 降低火焰温度, 不利于合成气的制备。

增加原料气流量对制备合成气反应有利, 但是当原料气的流量太大时, 在反应区的停留时间太短而不利于反应的进行。

随着 $\text{O}_2:\text{SCOG}$ 增加, CH_4 转化率增加, 直至完全转化; CO 和 H_2 的产率呈先增加后减少趋势; CO 的选择性在 $\text{O}_2:\text{CH}_4=0.76$ 时达到最大。最佳的实验条件: $t^{-1}=4.2\text{s}^{-1}$, 甲烷流量为 $380\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{O}_2:\text{SCOG}=0.23(\text{O}_2:\text{CH}_4=0.88)$ 。

水蒸气的加入降低了反应体系的温度, 对反应不利, 从而使 CH_4 转化率降低, CO 和 H_2 的产率降低, 而 CO_2 的产率以及比氧耗(f)增加, 在不额外提供能量的前提下, 水蒸气的加入对积炭的抑制程度有限。

References (参考文献)

- [1] Wang Fuchen, Zhou Xinwen, Guo Wenyuan, et al. Process Analysis of Syngas Production by Non-catalytic POX of Oven Gas [J]. Frontiers of Energy and Power Engineering in China, 2009, 3(1):117-122
- [2] Shen Shuguang, Wang Yuebo, Cao Qing, Study on no catalytic partial oxidation of methane to syngas in normal pressure[J], Shan Chemical Industry, 2009, 29(5):9-13
申曙光, 王月波, 曹青. 甲烷常压非催化部分氧化制合成气研究[J]. 山西化工, 2009, 29(5): 9-13
- [3] Wang Fuchen, Dai Zhenghua, Liu Haifeng, et al. COG Based Syngas Production Process with Catalytic and Non-catalytic Partial Oxidation[J], Coal Chemical Industry, 2006, 34(2): 4-9.
王辅臣, 代正华, 刘海峰, 等. 焦炉气非催化部分氧化与催化部分氧化制合成气工艺比较[J]. 煤化工, 2006, 34(2): 4-9.
- [4] G.A. Karim, G. Zhou. The Uncatalyzed Partial Oxidation of Methane for the Production of Hydrogen With Recirculation [J]. Journal of Energy Resources Technology, 1993, 115: 307-313