

# 合成气甲烷化过程模拟与分析

耿莉莉<sup>1</sup>, 蔡运安<sup>2</sup>, 许桂婷<sup>2</sup>, 陈秉辉<sup>\*1,2</sup>

(1. 昌吉学院 化学与应用化学系, 新疆 昌吉 831100;

2. 厦门大学 化学化工学院, 福建 厦门 361005)

**摘要:**针对合成气甲烷化反应, 基于吉布斯自由能最小法的热力学模型对反应过程进行了热力学分析, 考察了温度、压力、水分对反应过程的影响。基于 Ni-ZrO<sub>2</sub> 催化剂和固定床进行了合成气甲烷化实验, 根据实验结果拟合出了宏观动力学方程, 并建立了一维拟均相绝热固定床反应器模型, 考察了进口温度、操作压力、气体体积流量对反应器出口温度及出口组成的影响。基于上述热力学分析和对单反应器工况的模拟, 构建了甲烷化反应流程, 提出了中间换热、带循环的两段反应器流程以及带循环的三段反应器流程, 并对三种反应器流程进行了经济性分析。

**关键词:**合成气; 甲烷化; 热力学分析; 动力学分析; 流程模拟

中图分类号: TQ 221.11; TQ 546.4

文献标志码: A

文章编号: 1001-9219(2019)02-72-08

煤炭是我国能源消费中的主体, 然而煤炭的直接使用存在利用率低、环境污染大等问题, 随着可持续发展和环保力度的不断加大, 推动煤炭清洁高效利用是未来发展的方向, 同时这也符合我国调整能源消费结构的政策<sup>[1,2]</sup>。煤炭的清洁高效利用技术主要包括煤发电、煤制油、煤制甲醇和二甲醚以及煤制天然气等。其中, 煤制天然气无论从能源转化效率方面还是耗水量方面来看, 都优于其它转化方式<sup>[3,4]</sup>。

合成气甲烷化工艺是煤制天然气的核心工艺, 该工艺过程具有反应速率快、床层温度高、反应热量大等特点, 其研究难点在于耐高温催化剂的开发、反应器设计和工艺流程的优化<sup>[5]</sup>。目前, 甲烷化催化剂的研究较多<sup>[6,11]</sup>, 反应器多采用固定床绝热反应器<sup>[12,13]</sup>, 如托普索、戴维和鲁奇三大甲烷化工业技术都采用的是该类型的反应器。在工艺流程设计和反应器设计方面多采用热力学计算和建立反应器模型的方法优化工艺参数和设计工艺流程。高振等<sup>[14]</sup>利用 Aspen Plus 对煤基合成气甲烷化工艺流程进行了模拟, 主要分析了工艺参数的变化对甲烷化反应的综合影响。Chein 等<sup>[15]</sup>利用数值模拟的方法, 采用固定床管式反应器, 研究了操作条件如入口压力、入口温度、进料速率、传热以及反应气体组成对合成气甲烷化反应的影响。Song 等<sup>[16]</sup>选用流化床

反应器作为合成气甲烷化反应器, 模拟研究了甲烷化温度和压力对合成天然气组成和产率的影响, 结果表明甲烷化温度在 300~350℃, 压力在 0.25~1.5MPa 之间较为合理。陈宏刚等<sup>[17]</sup>建立了合成气甲烷化过程的热力学计算模型, 研究了反应温度、操作压力、原料气组分浓度和产品气循环比等对催化剂床层积炭的影响, 得到了有利于缓解积炭的操作工艺条件。

厦门大学的张鸿斌教授课题组针对合成气甲烷化过程开发出了高效新型 Ni-ZrO<sub>2</sub> 催化剂, 该催化剂有较好的活性、操作稳定性和耐热性能<sup>[18]</sup>。本课题组在该成果的基础上进行了甲烷化催化剂的千克级放大制备, 效果良好<sup>[19,20]</sup>。本文在上述研究工作的基础上, 对合成气甲烷化工艺过程进行热力学分析, 建立绝热固定床反应器模型, 构建合成气甲烷化工艺流程并进行了经济性分析, 为合成气甲烷化技术的工业应用提供技术基础。

## 1 合成气甲烷化的热力学分析

采用吉布斯自由能最小的热力学原理进行模拟计算, 所用软件为 Chemcad。

### 1.1 平衡常数的计算

合成气甲烷化反应过程中主要发生如下反应:



收稿日期: 2018-07-01; 基金项目: 新疆维吾尔自治区高校科研计划 (XJEDU2016S083); 作者简介: 耿莉莉(1986-), 女, 博士研究生, 电话: 18959209037, Email: genglili2005xju@163.com; \* 通讯作者: 陈秉辉(1961-), 男, 教授, 博士生导师, 电话: 0592-2185253, Email: chenbh@xmu.edu.cn。

根据热力学计算方法可以计算出每个反应不同温度下的平衡常数,计算结果如图 1 和图 2 所示。

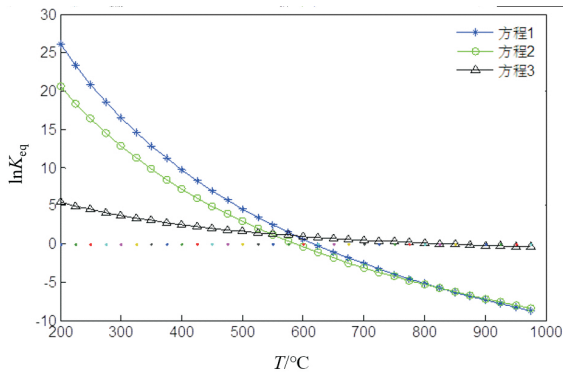


图 1 反应(1)~(3)的平衡常数随温度的变化

从图 1 中可以看出,CO 甲烷化反应(1)和 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应(2)以及水煤气变换反应(3)都是放热反应。随着温度的升高,平衡常数减小,且反应(1)和(2)的平衡常数随温度变化较大,这表明低温有利于甲烷化反应的进行。

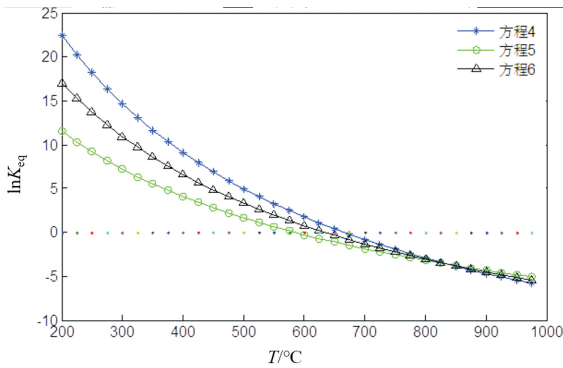


图 2 反应(4)~(6)的平衡常数随温度的变化

图 2 中反应(4)~(6)是三个涉及积炭的反应,且反应的平衡常数随着温度的升高而降低,这是因为三个反应也都是放热反应,温度升高不利于反应向右进行。与图 1 进行比较发现,在两个甲烷化反应(1)和(2)的平衡常数变负数时,反应(4)~(6)的平衡常数也接近于零,但是仍然为正值。这意味着在有利于甲烷化反应发生的温度范围内,都有可能产生积炭,因此需要考虑通过控制其它操作条件来降低积炭量。

### 1.2 温度和压力对各组分分布的影响

根据吉布斯自由能最小计算物料的平衡组成,使用的物性方法为 Peng-Robinson 方程,温度范围为 200~1000°C,压力为 0~5 MPa, n(H<sub>2</sub>)/n(CO)=3。其中各组分的转化率和选择性计算公式如下:

各组分转化率的计算:

$$X_i/\% = \frac{N_{i,in} - N_{i,out}}{N_{i,in}} \quad (i = \text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2) \quad (7)$$

CO 甲烷化体系的选择性:

$$S_{i1}/\% = \frac{N_i}{\sum_{i=1}^3 N_i} \quad (i = \text{CO}, \text{CO}_2, \text{CH}_4) \quad (8)$$

CO、CO<sub>2</sub> 共同甲烷化体系的选择性:

$$S_{i2}/\% = \frac{N_i}{N_{in,CO} + N_{in,CO_2} - N_{out,CO} - N_{out,CO_2}} \quad (i = \text{C}, \text{CH}_4) \quad (9)$$

式中 N<sub>i</sub> 表示各组分的摩尔数。

#### 1.2.1 温度和压力对 CO 和 H<sub>2</sub> 转化率的影响

反应温度和压力对 CO 和 H<sub>2</sub> 转化率的影响如图 3 所示。

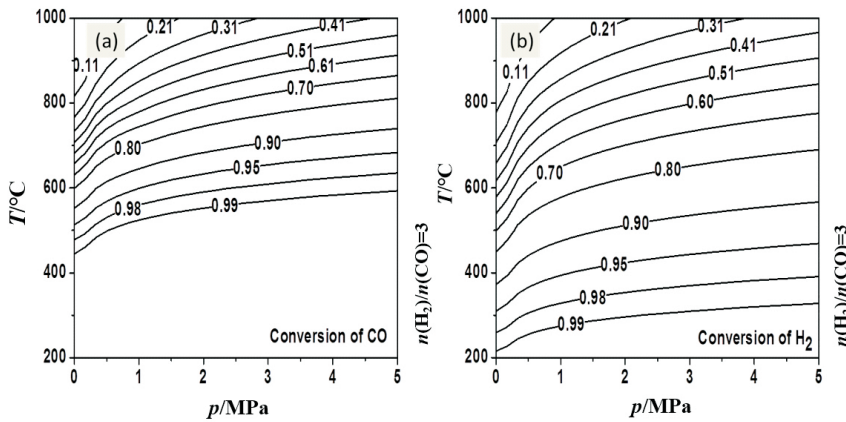


图 3 温度和压力对 CO 转化率(a)和 H<sub>2</sub> 转化率(b)的影响

从图 3 中可以看出,随着反应温度的增加,CO 的转化率下降。当反应温度低于 400°C 时,CO 的转化率接近 100%。H<sub>2</sub> 的转化率也是随温度的升高而

降低,在 200~400°C 之间能够达到 90% 以上。CO 和 H<sub>2</sub> 的转化率都随着压力升高而增加,这是因为甲烷化反应是一个体积缩小的反应,压力增加有利于平

衡向右移动。

### 1.2.2 温度和压力对产物选择性的影响

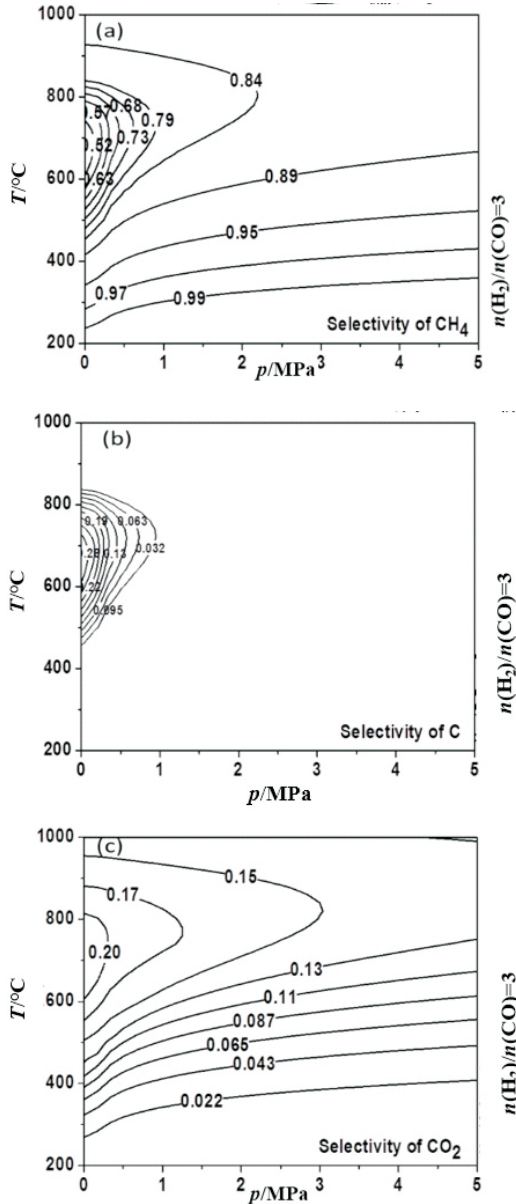


图 4 温度和压力对  $\text{CH}_4$  选择性(a)、C 选择性(b)和  $\text{CO}_2$  选择性(c)的影响

温度和压力对  $\text{CH}_4$ 、C 和  $\text{CO}_2$  的选择性如图 4 所示。从图 4 中可以看出,在  $400^\circ\text{C}$  以下  $\text{CH}_4$  的选择性在 95% 以上,热力学上对生成  $\text{CH}_4$  有利,此时随压力增加, $\text{CH}_4$  的选择性略有增加。C 的选择性随温度增加而增加,当压力大于  $1\text{MPa}$  时,积炭量较少。 $\text{CO}_2$  的选择性随温度升高而增加,随压力的增加而降低。

### 1.2.3 原料中的含水量对反应的影响

工业经验表明,原料气中含有一部分的水,能够有效地抑制催化剂表面积炭的形成<sup>[21]</sup>。本文从热

力学角度来考虑原料气中水分的影响。当  $p=0.1\text{MPa}$  时, $\text{CO}$  转化率和 C 的选择性随温度和水的变化如图 5 所示。其中  $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})/n(\text{H}_2\text{O})=3/1/X$ ,代表进口原料气中  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  三者的摩尔分率比, $X$  为一变量,即水的摩尔比在  $0\sim 0.5$  之间变化。

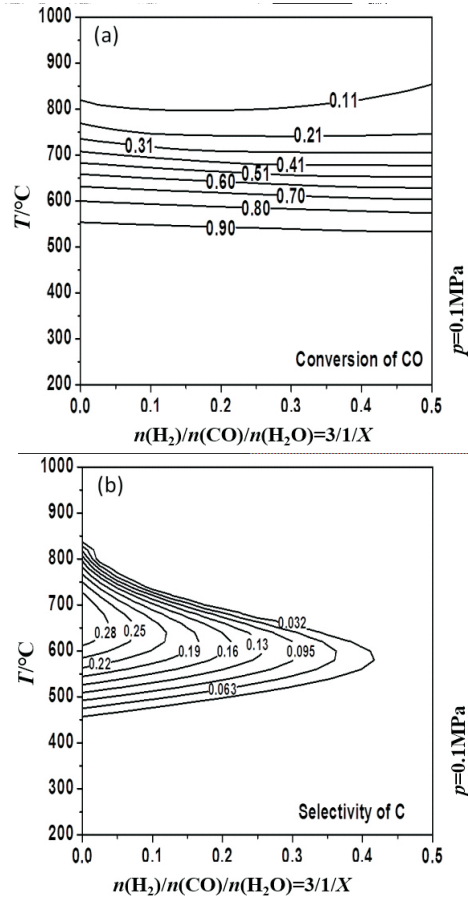


图 5 原料中的含水量对  $\text{CO}$  转化率(a)和 C 的选择性(b)的影响

由图 5(a)可知,原料气中增加水对  $\text{CO}$  的转化率影响不大,随着原料中水分的增多, $\text{CO}$  转化率略有降低,这是因为  $\text{CO}$  甲烷化反应式(1)中  $\text{H}_2\text{O}$  为生成产物,增加水的量会促使平衡向逆反应方向移动。从图 5(b)中可以看出,随着原料气中水分含量增加,平衡组成中 C 的量越来越来少,这是由于  $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$  为 3 时,水的存在限制了反应(5)反应(6)向正反应方向进行。

通过热力学分析可知当  $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})=3$  时,合成气甲烷化在温度不高于  $400^\circ\text{C}$  的条件下进行有利, $\text{CO}$  转化率超过 99%,氢气的转化率在 90% 以上, $\text{CH}_4$  的选择性在 95% 以上。原料气中水分的存在能够有效降低积炭量。

## 2 绝热甲烷化反应器模型建立及工况模拟

### 2.1 动力学方程式的拟合

#### 2.1.1 动力学实验

本研究采用固定床反应器进行动力学测试,反应装置如图 6 所示。

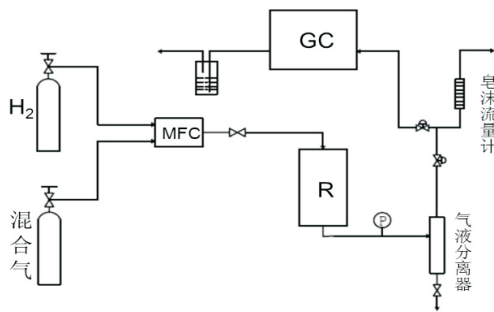
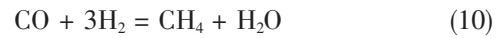


图 6 甲烷化动力学测试装置图

催化剂预先用 H<sub>2</sub> 还原,还原完成后将温度降低到反应温度然后切入混合气进行反应。反应产物经气液分离器分离后经三通阀进入色谱中进行检测。

### 2.1.2 动力学方程的建立

考虑以下两个反应为甲烷化独立反应:



为方便计算,选择指数形式动力学方程进行拟合:

$$\frac{dy_{\text{CO}}}{dt} = k_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) p_{\text{CO}}^a p_{\text{H}_2}^{b_1} \quad (12)$$

$$\frac{dy_{\text{CO}_2}}{dt} = k_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) p_{\text{CO}_2}^{a_2} p_{\text{H}_2}^{b_2} \quad (13)$$

其中  $t = W_{\text{cat}}/W_{\text{mix}}$  为接触时间。通过龙格库塔法求解以上两个方程,将计算结果与实验结果之差的平方和为最小目标进行优化。优化时调用 matlab 自带的优化函数 fmincon 函数(拟牛顿法)得到拟合结果为:

$$r_1 = 3.3 \times 10^{-7} \exp\left(-\frac{37032}{RT}\right) p^{1.55} y_{\text{CO}}^{0.89} y_{\text{H}_2}^{0.66} \quad (14)$$

$$r_2 = 4.05 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{81386}{RT}\right) p^{1.81} y_{\text{CO}_2}^{0.82} y_{\text{H}_2}^{0.99} \quad (15)$$

为了验证上述动力学方程式,分别在压力 0.4MPa 和 0.6MPa 下,选取 370°C 和 470°C 两个温度点对 CO 和 CO<sub>2</sub> 组成的实验值和计算值进行比较,结果如图 7 所示。

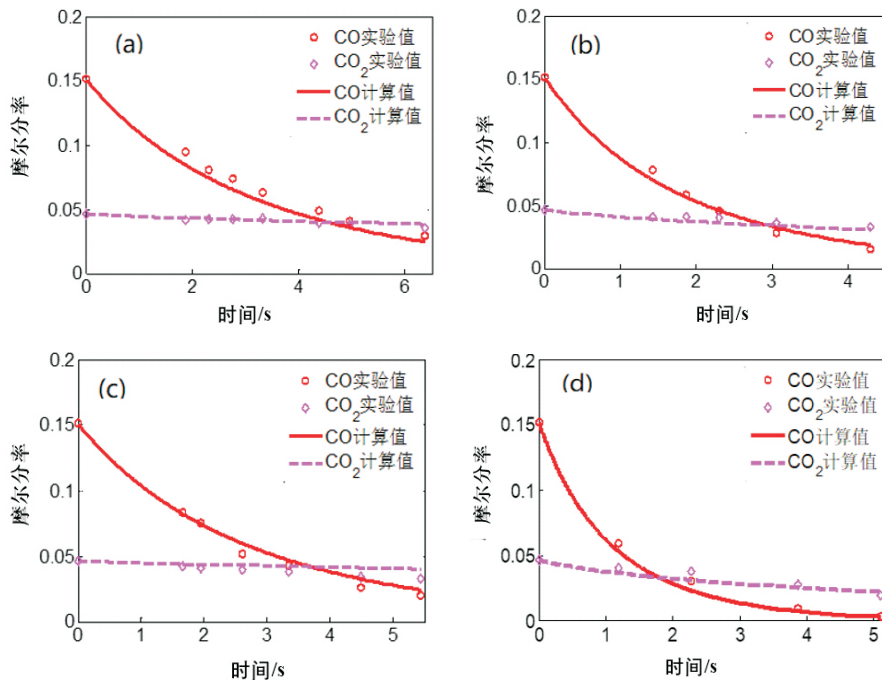


图 7 动力学方程拟合值与实际值的比较

从图 7 中可以看出,上述动力学方程基本能够表达实际情况,方程能够在本研究范围内使用。

### 2.2 绝热反应器工艺参数变化模拟

根据上述得到的动力学方程和各组分的相关

物性参数建立绝热反应器模型,并采用龙格库塔法进行求解计算。首先采用文献[22]所述托普索在 1979 秋季试验数据对单反应器的工况进行模拟,同时以此检验模型的正确性。其进口摩尔组成: $\text{H}_2$  49.72%, $\text{CO}$  7.14%, $\text{H}_2\text{O}$  12.94%, $\text{CH}_4$  18.56%, $\text{N}_2$  4.22%, $\text{CO}_2$  7.41%。空速范围为 $(1.6\sim 2.1)\times 10^5\text{Nm}^3/\text{h}$ ,进口温度范围为 $250\sim 300^\circ\text{C}$ ,操作压力范围为 $2.2\sim 3.2\text{MPa}$ 。

### 2.2.1 进口温度的影响

在操作压力  $p_0=2.8\text{MPa}$ , 气体进口流量为  $2\times 10^5\text{Nm}^3/\text{h}$  的条件下,考察了反应器进口温度对反应器出口温度及出口组成的影响,结果如图 8 和图 9 所示。

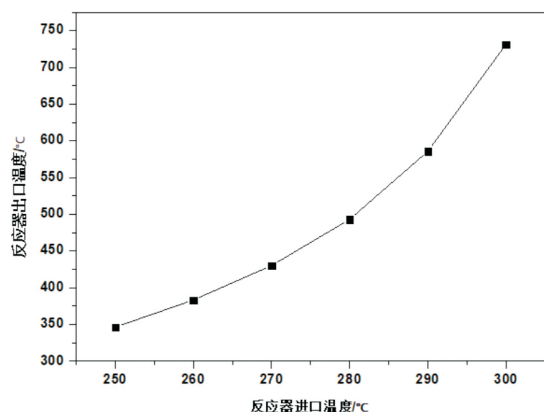


图 8 反应器进口温度对反应器出口温度的影响

从图 8 中可以看出,出口温度随着进口温度的增大而迅速升高。当反应器进口温度为  $250^\circ\text{C}$  时,反应器出口温度为  $350^\circ\text{C}$ ;而当反应器进口温度增加到  $300^\circ\text{C}$  时,反应器出口温度已经增加到了  $750^\circ\text{C}$ 。进口温度只升高了  $50^\circ\text{C}$ ,而反应器出口温度则增加了  $400^\circ\text{C}$ ,这表明对于绝热反应器,在催化剂的耐受温度一定的情况下,一定要注意控制反应器进口温度,防止飞温,以避免催化剂的失活。

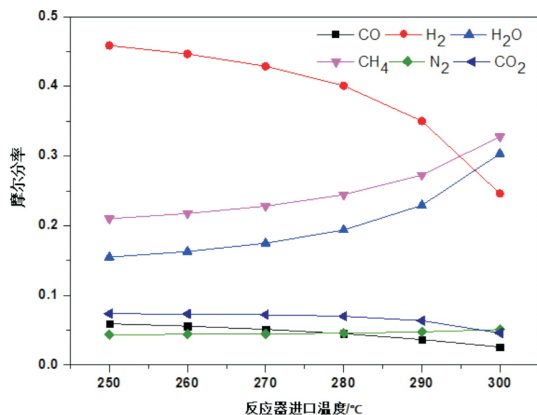


图 9 反应器进口温度对反应器出口组成的影响

从图 9 中可以看出,出口物料组成受进口温度的影响也非常明显。随反应器进口温度的升高, $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}_2$  的摩尔分率随进口温度的增大而降低,即三者的转化率随着进口温度的增加而升高,而反应器出口中甲烷和水的含量则越来越多。

### 2.2.2 操作压力的影响

在进口温度  $t_0=280^\circ\text{C}$ , 气体进口流量为  $2\times 10^5\text{Nm}^3/\text{h}$  的条件下,考察了操作压力对出口温度及出口组成的影响,结果如图 10 和 11 所示。

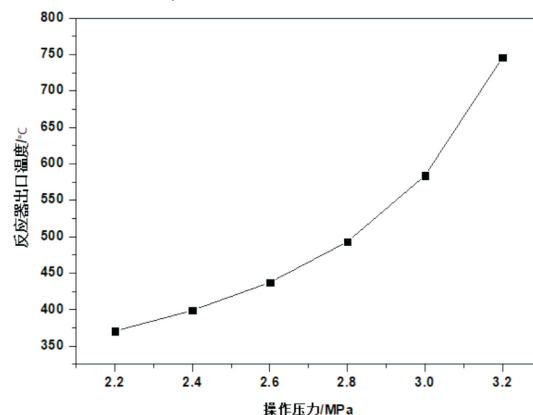


图 10 操作压力对反应器出口温度的影响

从图 10 中可以看出,随着操作压力的增加,出口温度也随之升高,与进口温度对出口温度的影响趋势基本一致。

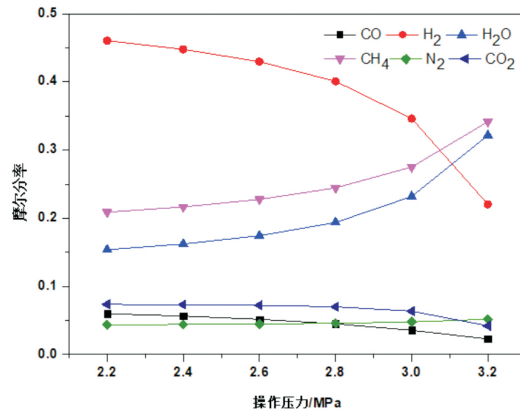


图 11 操作压力对反应器出口组成的影响

从图 11 中可以看出, $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}_2$  在反应器出口组成中所占的摩尔分率越来越低,这是因为不管是从动力学角度还是热力学角度来看,操作压力的升高都有利于反应向着生成甲烷的方向进行,因此反应物的转化率会随着操作压力的升高而增加。

### 2.2.3 进口气体流量的影响

在进口温度为  $t_0=280^\circ\text{C}$ , 操作压力  $p_0=2.8\text{MPa}$  的条件下,考察了进口气体流量对反应器出口温度

以及出口组成的影响,结果如图 12 和 13 所示。

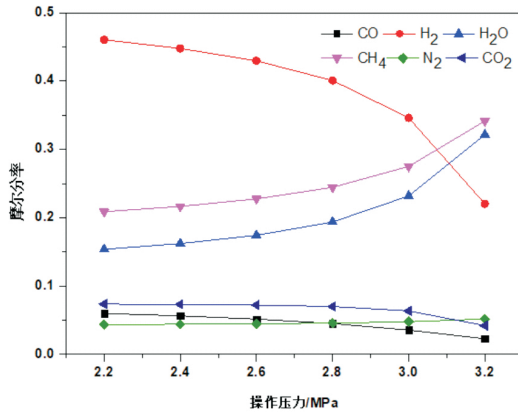


图 12 反应器进口气体流量对反应器出口温度的影响

从图 12 中可以看出,随着气体体积流量的增加,反应器出口温度越来越低,这也是在实际操作中,通常都采用产品气体循环的办法来控制绝热床的出口温度的原因。一方面可以通过增大气体的体积流量,降低出口温度;另一方面也可以稀释进口气体中 CO、H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 的浓度,达到降低出口温度的目的。

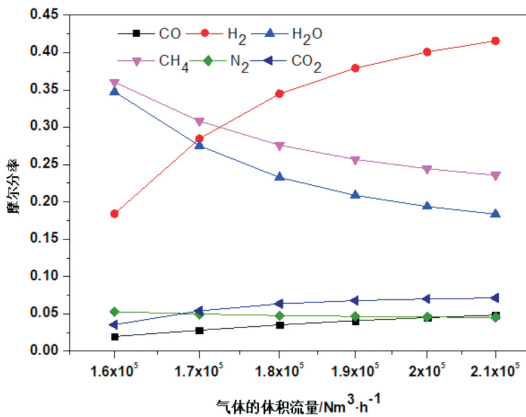


图 13 反应器进口气体流量对反应器出口组成的影响

从图 13 中可以看出,CO、H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 的摩尔分率随进口气体体积流量的增加而增加,这表明随着进口气体流量的增多,三者的转化率越来越低,由于 CO 和 CO<sub>2</sub> 的甲烷化反应都是强放热反应,因此转化率的降低也就意味着反应过程中所放出的热量减少,自然进入反应器的温度也会降低。这有利于反应进口温度的调节。

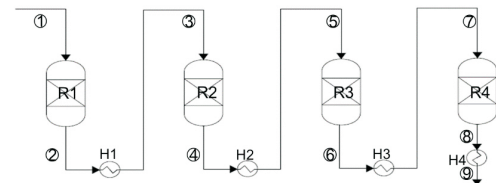
通过以上单个反应器的工况模拟,证明模型可以较好地描述合成气甲烷化绝热反应器的操作过程(篇幅关系不在此细述,可参见文献[22])。同时为单个反应器的实际操作提供依据。

### 3 甲烷化流程模拟与经济性分析

#### 3.1 甲烷化流程模拟

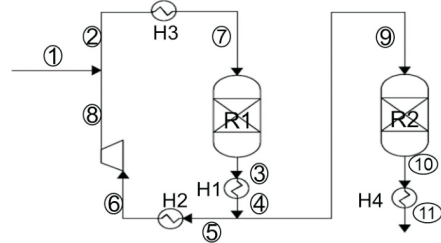
以大唐国际阜新煤制天然气有限公司 1.2×10<sup>7</sup>Nm<sup>3</sup>/d 甲烷化装置为例<sup>[23]</sup>,忽略原料气中微量的乙烯和甲醇,采用的原料气摩尔组成为:CO 0.1824、H<sub>2</sub> 0.6057、H<sub>2</sub>O 0、CH<sub>4</sub> 0.1934、N<sub>2</sub> 0.0034、CO<sub>2</sub> 0.0151。气体的体积流量为 2×10<sup>5</sup>Nm<sup>3</sup>/h。利用上述建立的绝热固定床模型,以 CO 的转化率为 99.99%为目标,以反应器出口组成受到相对应操作条件下化学平衡的限制和绝热床的出口温度不超过 650℃为限制条件进行相关流程的模拟,建立了中间换热、带循环的两段反应器流程以及带循环的三段反应器流程这三个方案,并依次命名为方案(A)、方案(B)、方案(C)。

三个方案的流程如图 14~16 所示。



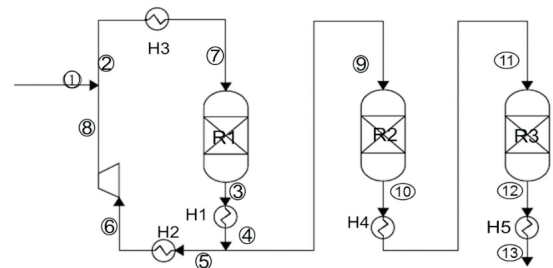
R1, R2, R3, R4-Reactor; H1, H2, H3, H4-Heat exchanger

图 14 甲烷化中间换热流程图(A)



R1, R2 -Reactor; H1, H2, H3, H4-Heat exchanger

图 15 甲烷化产品气循环流程图(B)



R1, R2, R3 -Reactor; H1, H2, H3, H4, H5-Heat exchanger

图 16 甲烷化产品气循环流程图(C)

从操作工艺上来讲,上述三种工艺都具备较好的工艺可操作性。通过经济性分析,对上述三种方案进行对比。

### 3.2 合成气甲烷化的经济性分析

#### 3.2.1 不同甲烷化流程对蒸汽量的影响

甲烷化系统放出的热量约 80% 可以通过副产过热蒸汽进行回收, 因此本文换热器的换热效率为 80%。进甲烷化装置的锅炉给水为 130℃, 价格取 70 元/t。出口高压蒸汽(9.8MPa, 540℃)的价格为 158 元/t, 中压蒸汽(3.5MPa, 368℃)的价格为 120 元/t, 低压蒸汽(0.63MPa, 161℃)价格为 85 元/t。经济效益为高、中、低三类蒸汽所产出的利润总和<sup>[24]</sup>。不同方案的蒸汽产量如表 1 所示。

表 1 不同方案所产生蒸汽比较(以  $1 \times 10^4 \text{Nm}^3$  甲烷计)

	蒸汽价格/(元/t)	方案(A)	方案(B)	方案(C)
高压蒸汽/t	158	30.33	0.00	34.19
中压蒸汽/t	120	15.45	71.03	14.73
低压蒸汽/t	85	69.57	0.00	23.15
经济效益/元		4485.1	3551.3	4091.9

由表 1 可知, 方案(A)中产蒸汽经济效益最高, 其次为方案(C), 方案(B)的产蒸汽的经济效益最低。方案(A)不需要将气体循环, 也就不需要供热来预热气体。因此其所产出的低压蒸汽远远高于另外两个方案。

#### 3.2.2 经济性分析

天然气价格按照川渝气田直供工业的价格 1.505 元/ $\text{m}^3$  计算, 循环功消耗的电量按 0.6 元/kWh 计算, 催化剂的价格为 500 元/kg, 寿命按照两年计算。人工工资按照 150 元/天计算, 设备年折旧率(按 10 年计, 余值 10%, 直线折旧法)计算方法为: 设备年折旧率=(1-10%)/10。维修费按照设备费用的 3% 计算。在流程进口气体组成、温度、压力以及流量都一致, 比较各流程和操作方案的经济效益。

表 2 不同方案的经济效益分析(以  $1 \times 10^4 \text{Nm}^3$  甲烷计)

项 目	方案(A)	方案(B)	方案(C)
催化剂用量/元	-1.9	-0.9	-0.8
甲烷/元	15050.0	15050.0	15050.0
过热蒸汽/元	4485.1	3551.3	4091.9
循环功耗/元	0.0	-88.1	-6.9
设备折旧维修/元	-60.2	-55.7	-60.6
人工工资及其他/元	-72.7	-65.5	-72.8
总计/元	19400.3	18391.1	19000.8
天然气利润/(元/ $\text{Nm}^3$ 甲烷)	1.94	1.84	1.90

注:“-”表示扣除相应的费用

通过对甲烷流程三个方案的经济分析, 比较三流程最终的经济效益。由表 2 可知, 方案(A)(中间

换热流程)经济效益最好, 得益于其产出的蒸汽效益高于另外两个方案。但是流程中前两个反应器的出口温度接近 650℃, 对催化剂的耐高温性能提出了比较高的要求。而方案(B)的循环量大导致循环功过大, 气体出口温度较低, 所产生的蒸汽压力不够高, 经济效益偏低。

## 4 结论

本文以合成气甲烷化过程为研究对象, 主要从以下三个方面对该过程进行了模拟与分析。

(1) 针对甲烷化体系进行热力学分析可知: 高压低温有利于甲烷化, 当  $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})=3$  时, 合成气甲烷化在温度不高于 400℃ 的条件下进行有利, CO 转化率可达 99% 以上,  $\text{H}_2$  的转化率在 90% 以上,  $\text{CH}_4$  的选择性在 95% 以上。原料气中增加水分能够有效的降低产物中积炭的量。

(2) 结合动力学方程建立了一维拟均相绝热固定床反应器模型, 分析了单个反应器的进口温度、操作压力以及进口气体流量对反应器出口温度以及出口组成的影响。结果表明出口温度随进口温度的增加而迅速升高, 同时 CO 和  $\text{H}_2$  的转化率随进口温度的增加而升高。随操作压力的升高, 反应器出口温度以及反应物的转化率都随之增加。此外, 进口气体流量的增加能够降低反应器出口温度。

(3) 进行甲烷化流程模拟, 建立了中间换热、带循环的两段反应器流程以及带循环的三段反应器流程, 并对所建立的三个流程进行了经济性分析, 结果表明方案(A)的经济效益最好。

### 参考文献

- [1] 连文威, 张艳, 闫强, 等. 生态文明建设约束下的煤炭清洁利用[J]. 中国矿业, 2018, 27(3): 33-38.
- [2] 李丽英. 能源革命和经济新常态下我国煤炭科技发展趋势探析[J]. 煤炭工程, 2017, 49(3): 143-145.
- [3] 候建国, 高振, 王秀林, 等. 中国煤制天然气的发展现状及建议[J]. 天然气化工-C1 化学与化工, 2015, 40(3): 94-98.
- [4] 韩景宽, 周淑慧, 田瑛, 等. 从市场供需看我国煤制天然气发展前景[J]. 安全与管理, 2014, 34(7): 115-122.
- [5] 张旭, 王子宗. 煤基合成气甲烷化反应过程的热力学计算与分析[J]. 化学工程, 2016, 44(11): 48-53.
- [6] Liu J, Shen W, Cui D, et al. Syngas methanation for substitute natural gas over Ni-Mg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in fixed and fluidized bed reactors [J]. Catal Commun, 2013, 38:

- 35-39.
- [7] Li Y, Zhang Q F, Chai R J, *et al.* Metal-foam-structure Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Wet chemical etching preparation and syngas methanation performance [J]. Appl Catal A 2016, 510: 216-226.
- [8] Chen C, Shen D, Xiao R, *et al.* Methanation of syngas(H<sub>2</sub>/CO) over the different Ni-based catalysts [J]. Fuel, 2017, 189: 419-427.
- [9] Cheng C, Wu C, Shen D. Preparation of different nickel-iron/titania-alumina catalysts for hydrogen/carbon monoxide methanation under atmospheric pressure [J]. Energy Technol, 2017, 5: 1218-1227.
- [10] Cui D, Liu J, Yu J, *et al.* Necessity of moderate metal-support interaction in Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for syngas methanation at high temperatures [J]. RSC Adv, 2015, 5: 10187-10196.
- [11] Zhou J, Ma H, Jin F, *et al.* Mn and Mg dual promoters modified Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for high temperature syngas methanation[J]. Fuel Process Technol, 2018, 172: 225-232.
- [12] 王兆东, 李涛. 合成气甲烷化反应器模拟和工艺条件优化[J]. 天然气化工-C1 化学与化工, 2015, 40(4): 57-53.
- [13] Parlakkad N R, Chambrey S, Fongarland P, *et al.* Modeling of fixed bed methanation reactor for syngas production: Operating window and performance characteristic[J]. Fuel, 2013, 107: 254-260.
- [14] 高振, 候建国, 姚辉超, 等. 煤基合成气甲烷化工艺流程的 Aspen Plus 模拟及分析 [J]. 天然气化工-C1 化学与化工, 2017, 42(2): 115-118.
- [15] Chein R Y, Yu C T, Wang C C. Numerical simulation on the effect of operation conditions and syngas compositions for synthetic natural gas production via methanation reaction [J]. Fuel, 2016, 185: 394-409.
- [16] Song G H, Song Q Y, Shen L H, *et al.* Integrated study on syngas-to-synthetic natural gas(SNG) process[J]. Adv Mater Res, 2013, 608-609: 1419-1423.
- [17] 陈宏刚, 王腾达, 张锴, 等. 合成气甲烷化过程的热力学分析[J]. 燃料化学学报, 2013, 41(8): 978-984.
- [18] 黄艳辉, 廖代伟, 林国栋, 等. 煤制合成天然气用甲烷化催化剂的研发进展 [J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2011, 50(B09): 21-23.
- [19] 李强, 叶松寿, 崔德春, 等. 合成气甲烷化催化剂的公斤级放大制备及催化反应工艺研究 [J]. 高校化学工程学报, 2017, 31(1): 90-96.
- [20] 崔德春, 刘志铭, 李强, 等. 合成气甲烷化催化剂的放大制备及性能表征[J]. 厦门大学学报, 2016, 55(6): 823-829.
- [21] Kopyscinski J, Schildhauer T J, Biollaz S M A. Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass-A technology review from 1950 to 2009[J]. Fuel, 2010, 89: 1763-1783.
- [22] Harms H, Hohlein B, Jorn E, *et al.* High-temp methanation test run[J]. Oil Gas J, 1980, 78: 120-135.
- [23] 李国忠, 王季秋, 刘永健. 基于 Aspen Plus 加压甲烷化工艺流程模拟与研究[J]. 节能, 2012, 31(5): 35-38.
- [24] 王卓峰, 敦剑, 卢红波, 等. 工业汽轮机的经济出力分界点[J]. 化工学报, 2012, 63(11): 3579-3584.

## Simulation and analysis of syngas methanation process

GENG Li-li<sup>1</sup>, CAI Yun-an<sup>2</sup>, XU Gui-ting<sup>2</sup>, CHEN Bing-hui<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry and Applied Chemistry, Changji University Changji 831100, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** A thermodynamic analysis of the syngas methanation reaction process was performed based on the thermodynamic model with the minimum Gibbs free energy method. The effects of temperature, pressure and moisture on the reaction process were investigated. The syngas methanation experiments were carried out in a fixed bed reactor with the catalyst of Ni-ZrO<sub>2</sub> on the purpose of obtaining the reaction kinetics, which were actually attained by fitting the experimental results. Based on these, a one-dimensional pseudo-homogeneous adiabatic fixed bed reactor model was established combining with the kinetics. The effects of inlet temperature, operation pressure and gas volumetric flow rate on the outlet temperature and the products composition were investigated. Based on the thermodynamic analysis and the simulation of single reactor operating conditions, three methanation processes were proposed, namely the inter-heat exchange process, the two-stage reactor process with circulation, and the three-stage reactor process with circulation. The economics of the three processes were analyzed.

**Keywords:** syngas; methanation; thermodynamic analysis; kinetic analysis; process simulation.