

## 煤一步制氢的影响因素分析

乔春珍<sup>1,2</sup> 肖云汉<sup>1</sup> 原 鲲<sup>1</sup> 王 峰<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup>中国科学院工程热物理研究所, 北京 100080; <sup>2</sup>中国科学院研究生院, 北京 100081)

**摘 要** 将煤简化为纯碳, 采用 Aspen 软件, 对煤一步制氢工艺中不同温度、压力及不同进料比等工况进行了计算, 分析了温度、压力及不同进料比对最终产物的影响。结果表明, 直接制氢适宜的气化温度为 923~973 K; 在水蒸气分压力不变的条件下增加气化压力将导致气体产物量减少, 但增加水蒸气分压力 (气化压力随之增加), 气体产物量将增加; 吸收剂有一个最佳的量; 温度对直接制氢的影响大于压力, 而压力对甲烷的含量有重要影响。

**关键词** 氢 煤制氢

**中图分类号** TK 16

**文献标识码** A

## IMPACT OF OPERATION PARAMETERS ON PERFORMANCE OF “DIRECT-COAL-TO-HYDROGEN” PROCESS

QIAO Chunzhen<sup>1,2</sup>, XIAO Yunhan<sup>1</sup>, YUAN Kun<sup>1</sup> and WANG Feng<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> Institute of Engineering Thermophysics of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;

<sup>2</sup> Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100081, China)

**Abstract** The “Aspen” software was used to predict the performance of “Direct-Coal-to-Hydrogen” process in terms of effects of different operating parameters on the final product. In the study coal was reduced to pure carbon and factors like temperature, pressure and reactants ratio were taken into account for analysis. The results showed that: the appropriate temperature range for “Direct-Coal-to-Hydrogen” process was 923~973 K. When the partial pressure of steam was kept constant, the total quantity of product gas would decrease with the increase of gasification pressure. However, with the increase of steam partial pressure (the gasification pressure increased correspondingly), the total quantity of product gas will increase. There exists an optimum value of absorbent (CaO) proportion in feedstocks for the highest output of the process. Influence of temperature is more than that of gasification pressure on the quantity of product, but the later accounts more for methane proportion in the product gas mixture.

**Keywords** hydrogen, direct coal to hydrogen

### 引 言

化石能源的使用促进了人类社会高速发展, 也带来了巨大的安全和环境挑战。氢可作为清洁的、

无碳的运输替代燃料使用, 它进行能量转换时的产物是水, 可实现真正的污染物零排放, 被认为是未来与电能并重而互补的主要终端载体<sup>[1]</sup>。针对中国以煤为主的能源结构在未来长期存在的趋势, 以

联系人及第一作者: 乔春珍, 女, 27 岁, 博士。

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目 (No. G2003CB214502) 和国家高技术研究发展计划项目 (No. 2003AA529260) 共同资助。

Corresponding author: Dr. QIAO Chunzhen. E-mail: joccz1221@sina.com.cn

Foundation item: supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (No. G2003CB214502) and the National High Technology Development Program of China (No. 2003AA529260).

煤为主要氢源制氢将是实现氢能规模应用的主要途径, 开发高效廉价的制氢方法具有极其重要的意义。

近年来, 国内外各研究机构都提出了不同的制氢工艺, 目前均处于技术的初级研发阶段<sup>[2,3]</sup>, 其中以在气化过程中吸收  $\text{CO}_2$  的无氧煤气化煤制氢技术得到了广泛的重视。中国科学院工程热物理研究所于 1998 年提出“一步制氢, 矿石固化  $\text{CO}_2$ ”的思路, 目前已从热力学角度进行了化学反应发生的可行性分析, 构建了定容实验台, 并在不同参数下进行了实验研究<sup>[4]</sup>, 在煤炭及各种生物质的直接制氢实验中, 获得了 80% 以上的氢, 一氧化碳和二氧化碳的含量低于千分之一。为了与实验结果进行对比分析, 确定“一步制氢”过程中的各种影响因素, 获得最佳的实验工况, 本文将煤简化为纯碳, 对“一步制氢”的温度、压力及不同进料比等因素对最终产物的影响进行了系统的分析, 为进一步进行煤制氢研究奠定理论基础, 并为实验研究做方向性指导。

## 1 一步制氢工艺的影响因素

在分析温度和压力对产物的影响时, 进料组成均为  $\text{C} 10 \text{ mol}$ , 反应的进料比为  $\text{H}_2\text{O} : \text{C} : \text{CaO} = 3 : 1 : 1$ 。

### 1.1 温度对产物的影响

反应压力为 5 MPa, 对 873~1073 K 范围内的工况进行了计算, 结果如图 1、图 2 所示。

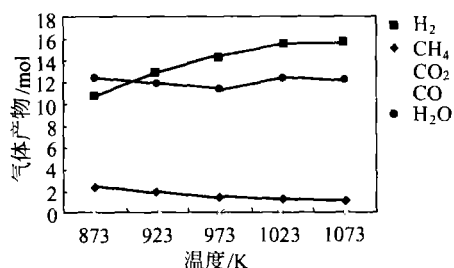


图 1 温度对气体产物的影响

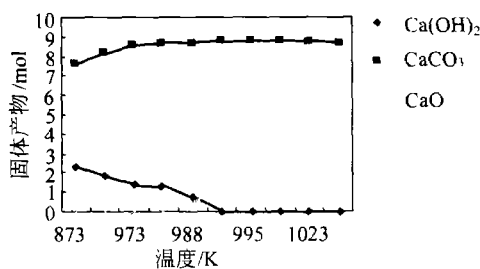


图 2 温度对固体产物的影响

分析图 1 可以看出, 在 5 MPa 下, 随着温度的上升, 气体产物中  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$  及  $\text{CO}_2$  的量增加, 甲烷的量逐渐减少。干气体产物中,  $\text{H}_2$  的含量达 82%~92%,  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  仅有 0.02%~0.83%, 其余为甲烷。

由图 2 可以看出, 5 MPa 下, 温度低于 985 K 时,  $\text{CaO}$  全部与水反应生成  $\text{Ca(OH)}_2$ , 随后大部分的  $\text{Ca(OH)}_2$  与气化产物  $\text{CO}_2$  反应生成碳酸钙。当温度高于 985 K 后, 产物中的  $\text{Ca(OH)}_2$  逐渐减少, 说明此时的  $\text{Ca(OH)}_2$  是不稳定的, 部分脱水形成  $\text{CaO}$ , 但碳酸钙的量仍有增加。当温度升高到 990 K 后, 产物中不再有  $\text{Ca(OH)}_2$ , 只有碳酸钙和氧化钙, 说明 5 MPa、温度高于 990 K 时, 氧化钙与水是不反应的。继续升高温度, 碳酸钙开始分解, 产物中碳酸钙的含量略微降低。

从图 1 中还可以看出,  $\text{H}_2$  的量在 973 K 以前增加的幅度远大于温度高于 973 K 后。鉴于继续升温  $\text{CaO}$  与  $\text{H}_2\text{O}$  难以反应, 并要保证反应有一定的速率, 可以确定该制氢工艺合适的温度范围为 923~973 K。

### 1.2 压力对产物的影响 (包括水过量的影响)

反应温度为 973 K, 对反应压力 1~100 atm (0.1~10 MPa) 范围内的工况进行了计算, 结果如图 3、图 4 所示。

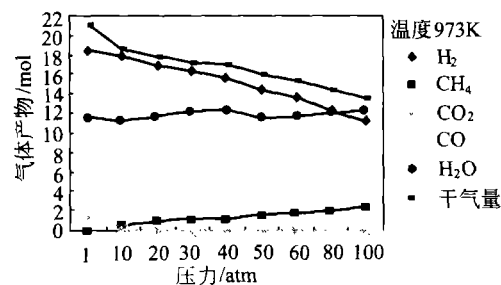


图 3 压力对气体产物的影响  
(1 atm=101325 Pa)

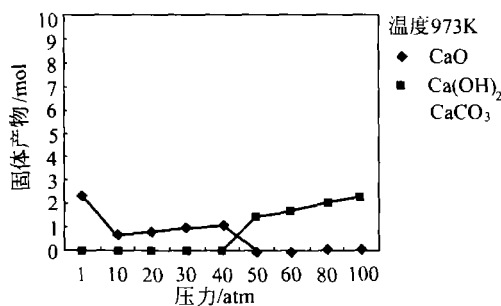


图 4 压力对固体产物的影响  
(1 atm=101325 Pa)

图 3、图 4 可以看出, 随着压力的增加 (此情况下, 由别的办法增加反应压力, 如鼓入  $N_2$ , 水蒸气的分压力不变),  $H_2$ 、 $CO$  和  $CO_2$  量减少, 总的产气量也在减少. 而甲烷的量是不断增加的.

据资料分析, 在 973 K、1 atm 下,  $CaO$  与  $H_2O$  反应极慢<sup>[5]</sup>, 所以常压下, 气化的固体产物中  $CaO$  占大部分, 当压力达到 10 atm 时,  $CaO$  与  $H_2O$  迅速反应生成  $Ca(OH)_2$ , 并吸收  $CO_2$  生成碳酸钙. 但随着压力的增加, 碳酸钙的量是逐渐减少的. 当压力达到 50 atm 时,  $CaO$  全部生成  $Ca(OH)_2$ .

但是如果反应压力的增加是由于鼓入的过量蒸汽造成的, 此时反应产物的变化是完全不同的, 将这种情况归结为水过量的影响.

从图 5、图 6 中可以看出, 50 atm、973 K 下, 随着反应物  $H_2O$  的增加, (反应器内压力也随之增加), 氢的量迅速增加, 甲烷的量迅速减少. 当  $H_2O/C$  大于 3 后, 这种变化变得平缓, 固体产物中, 碳酸钙的量随过量的水的增加而增加,  $Ca(OH)_2$  的量减少.

由分析可知, 过量的水可以抑制甲烷的生成, 计算发现, 当  $H_2O/C > 3.5$  时, 气体产物中甲烷的含量不到 5%. 由此可以设想, 如果在主反应器中排除的水可以进一步加以利用的话, 可以通过加入过

量的水来抑制甲烷的生成, 提高产物中  $H_2$  的含量.

### 1.3 吸收剂的量对产物的影响

在 973 K、5 MPa 下,  $H_2O/C$  保持 3:1 的条件下, 对  $CaO/C$  比从 0.8~1.6 进行了计算.

由图 7、图 8 可知, 随  $CaO/C$  比的增加 (从 0.8 增加到 1.6), 氢的量先增加后减少,  $CH_4$  的量则先减少后增加. 当  $CaO/C$  达到 1.5 时, 气体产物不再随  $CaO$  量的变化而变化. 此计算中,  $H_2O/C=3$ , 当加入  $CaO$  量较少 (如 8 mol), 其与水反应放出的热不足以促使  $C$  与  $H_2O$  反应生成  $H_2$ , 此时  $C$  与  $H_2$  反应生成甲烷, 甲烷含量较高. 继续增加  $CaO$ ,  $C$  与  $H_2O$  反应生成  $H_2$  得以充分进行, 此时  $H_2$  的量不断增加, 而甲烷量减小, 同时碳酸钙的量也在增加. 继续增加  $CaO$ , 由于水的量是一定的, 其与  $CaO$  反应使得与  $C$  反应的量大大减少, 因此, 此时生成的  $H_2$  随之减少, 系统中的  $CaO$  全部生成  $Ca(OH)_2$ .

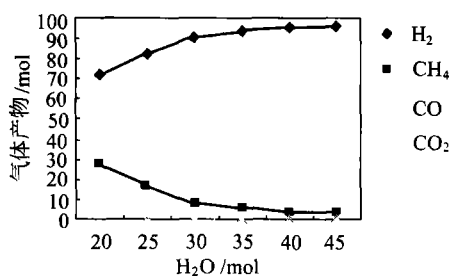


图 5 过量水 (水蒸气分压) 对气体产物的影响

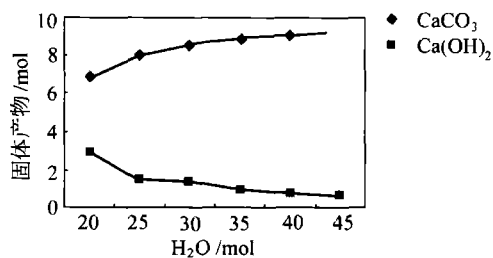


图 6 过量水 (水蒸气分压) 对固体产物的影响

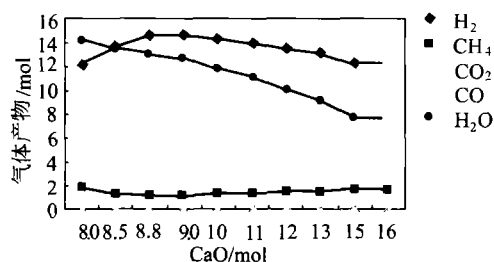


图 7 吸收剂的量对气体产物的影响

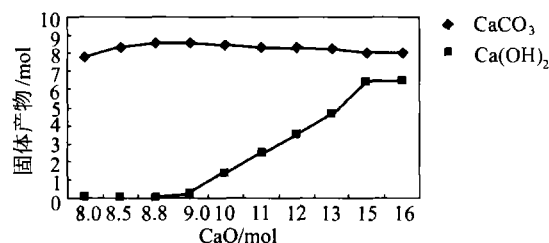


图 8 吸收剂的量对固体产物的影响

煤气化是一个非常复杂的过程, 加上  $CO_2$  的吸收反应就更为复杂, 不过甲烷的生成机理在分析各种影响因素方面有非常重要的作用, 目前在这方面的研究还未见报道, 有待于突破.

## 2 温度和压力对产物的综合影响

在进料组成均为  $C$  10 mol, 反应的进料比为  $H_2O : C : CaO = 3 : 1 : 1$  的条件下, 对温度从 873 ~1073 K, 压力 1~100 atm 范围内的不同工况进

行了计算, 得到图 9~11 所示的产物变化图。

由结果可以看出, 当压力低于 30 atm 时, 随着温度的增加, 气体产物中氢的含量减少, 当压力介于 30~60 atm 时, 随着温度的升高, 氢的含量先增加后减少, 而当压力高于 60 atm 时, 随温度的增加, 氢的含量一直增加。在加压条件下 ( $>1$  atm), 当温度低于 1023 K 时, 随着压力的增加, 产物中氢的含量减少, 当温度大于等于 1023 K 时, 随温度的上升, 氢的含量先增加后减少。

$\text{CaCO}_3$  与  $\text{H}_2$  有相同的变化趋势。随着温度的升高, 甲烷的含量减少, 而随着压力的增加, 甲烷

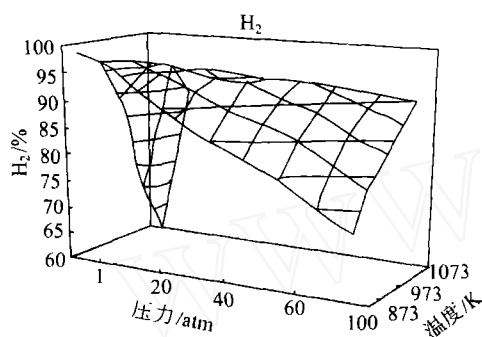


图 9  $\text{H}_2$  随温度压力的变化

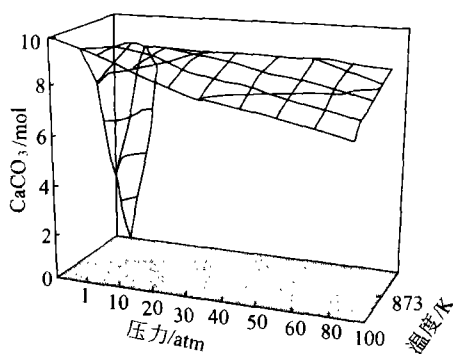


图 10  $\text{CaCO}_3$  随温度压力的变化

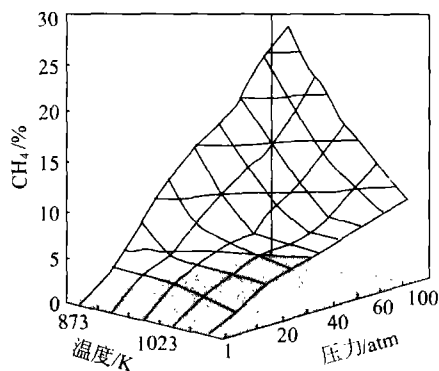


图 11  $\text{CH}_4$  随温度压力的变化

的含量增加, 特别是低温条件下, 压力对甲烷的影响比高温条件下大得多。

$\text{CO}$  与  $\text{CO}_2$  随温度与压力的变化趋势大致相同, 如图 12、图 13 所示。在 1 atm 下, 随着温度的增加, 其含量急剧上升, 1073 K 时分别达到 19.2% 和 20.6%。但在加压条件下, 尽管其含量随温度升高仍是增加的, 但增加的速率大大减小, 1073 K 的最大含量仅 5% 左右。这说明一步制氢在加压条件下可使  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  含量大大减少。同时, 增加压力,  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  的含量减少, 但压力高于 10 atm 后, 压力的这种影响很小, 即温度对这两种气体含量的影响大于压力。

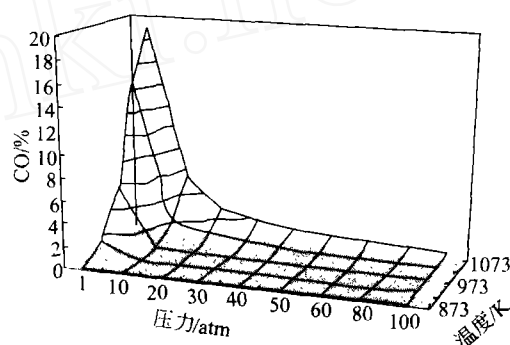


图 12  $\text{CO}$  随温度压力的变化

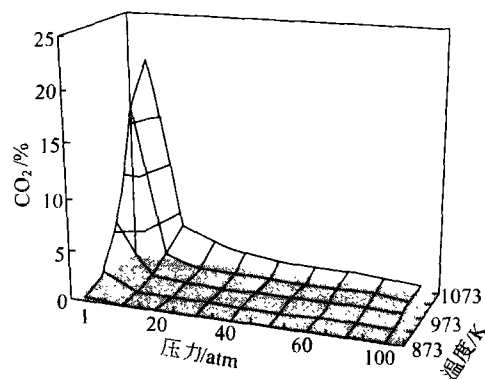


图 13  $\text{CO}_2$  随温度压力的变化

### 3 结 论

(1) 温度升高使气体产物的量增加, 但温度过高会导致碳酸钙的分解, 不利于反应的进行, 所以直接制氢适宜的气化温度为 923~973 K。

(2) 在水蒸气分压力不变的条件下增加气化压力将导致气体产物量减少, 但增加水蒸气分压力 (气化压力随之增加), 气体产物量将增加, 特别是氢的量增加更多。

(3) 随吸收剂 CaO 量增加, 氢的量先增后减, CH<sub>4</sub> 则先减后增. 当 CaO/C 达到 1.5 时, 产物不再随 CaO 量的变化而变化. 说明吸收剂有一个最佳的量, 多亦无益.

(4) 温度对直接制氢的影响大于压力, 而压力对甲烷的含量有重要影响.

### References

- 1 XiaoYunhan (肖云汉). Hydrogen from Coal with Zero Emission. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2001, **22**: 13—15
- 2 Shi Ying Lin, *et al.* Innovative Hydrogen Production by Reaction Integrated Novel Gasification Process (HyPr-RING). In: The Advanced Clean Coal Technology International Symposium '99. Tokyo: 1999
- 3 Qiao Chunzhen (乔春珍), XiaoYunhan (肖云汉), Yuan Kun (原鲲). The Status and Development of Producing Hydrogen on a Large Scale from Carbonaceous Fuel. In: 2003 Youth Hydrogen Energy Forum Volume, 2003. 121—124
- 4 Yan Yuelong (闫跃龙), XiaoYunhan (肖云汉), Tian Wendong (田文栋), *et al.* Thermodynamic Analysis and Experimental Research on Direct Hydrogen Production from Carbonaceous Energy. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2003, **24**: 744—746
- 5 Shi Ying Lin, *et al.* Hydrogen Production from Coal by Separating Carbon Dioxide During Gasification. *Fuel*, 2002, **21**: 2079—2085

www.cnki.net