

焦炉荒煤气中焦油组分重整制氢的热力学分析

谢华清, 张健榕, 于庆波, 秦 勤

(东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 选择1-甲基萘作为焦炉荒煤气中焦油组分的模型化合物,采用HSC Chemical软件对其蒸汽重整反应进行了热力学分析.研究发现,温度和S/C比(Steam/Carbon摩尔比)的增加能够促使 H_2 产量和浓度的增加,但是当温度或S/C比分别达到 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$,8:1以上, H_2 产量、浓度均变化不大;反应压力的增加不利于重整反应的进行,致使 H_2 产量降低,确定最佳的蒸汽重整反应压力为常压;当加入CaO作为 CO_2 吸附剂时,发现重整反应进程被强化, H_2 产量、浓度均得到显著提升,当CaO/C比(CaO/Carbon摩尔比)为2:1,S/C比为8:1,温度在 $400\sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, H_2 产率和体积分数均能达到95%以上.

关 键 词: 焦炉荒煤气;焦油模型化合物;蒸汽重整; CO_2 吸附强化;制氢

中图分类号: TF 09 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2016)12-1735-05

Thermodynamic Analysis of Steam Reforming of Tar Component in Raw COG for Hydrogen Production

XIE Hua-qing, ZHANG Jian-rong, YU Qing-bo, QIN Qin

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: YU Qing-bo, E-mail: yuqb@smm.neu.edu.cn)

Abstract: The thermodynamic analysis of the steam reforming of 1-methylnaphthalene as the tar model compound of the raw coke oven gas was carried out using the HSC Chemical software. With the increases of temperature and the steam/carbon (S/C) ratio, the amount and concentration of H_2 gradually increased, however their changes became gentle when the temperature passed $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ or the S/C ratio was over 8:1. With the pressure increasing, the H_2 amount gradually decreased, therefore the optimal pressure for 1-methylnaphthalene steam reforming was the normal pressure. After CaO was added as CO_2 sorbent, the steam reforming reaction process was enhanced, resulting in the significant improvement of the H_2 amount and concentration. With the CaO/C ratio of 2:1 and S/C ratio of 8:1, the H_2 amount and concentration could reach over 95% at the temperature of $400\sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Key words: raw coke oven gas; tar model compound; steam reforming; CO_2 sorption enhancement; hydrogen production

焦化作为冶金行业重要的工序,每年除生产上亿吨的焦炭外,还将产生巨量的副产物——焦炉煤气,据统计,2014年中国焦炉煤气产量可达到2003亿 m^3 .从焦炉炭化室排出的焦炉荒煤气温度为 $700\sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$,其显热占焦炉输入热量的30%以上,但荒煤气中含有30%(质量分数)左右的焦油,焦油的存在将会造成设备的堵塞^[1],目前多采用氨水喷淋的方法去除煤气中的焦油,导

致煤气温度降至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下,显热白白浪费掉.尽管除掉的焦油可以深加工获得工业萘、苯等化工产品,但是这些收益不足以补偿煤气净化所消耗的费用.焦炉煤气主要成分为 H_2 (54%~59%),利用其制氢被认为是近中期最有可能实现规模化经济制氢的途径之一^[2-4],但目前主要是通过物理分离从净化后的焦炉煤气中提取氢气,导致煤气中含有的 CH_4 、CO以及焦油等组分

收稿日期: 2015-07-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51274066);中国博士后科学基金资助项目(2015M571322).

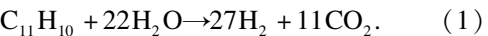
作者简介: 谢华清(1987-),男,山东菏泽人,东北大学博士后研究人员;于庆波(1966-),男,山东莱阳人,东北大学教授,博士生导师.

没有得到资源化利用. Onozaki 等^[5]开发了一种高温焦炉煤气重整制氢的工艺,采用部分氧化重整法将含有焦油组分的高温焦炉荒煤气转化成 H₂ 和 CO,但需要将焦炉煤气加热到 1 300 ℃,另外为获得高浓度的氢气,后续仍需加设 CO 改质、变压吸附等装置;Cheng 等^[6-7]利用焦炉荒煤气自身物理热,在高效催化剂、透氧膜等技术的作用下实现焦油催化转化、CH₄ 重整、水煤气变换等一系列反应,虽然回收利用了荒煤气显热且能够实现煤气中多组分向氢的转化,但是后续仍需进行变压吸附等工艺才能获取高纯的氢气.

针对上述问题,课题组提出 CO₂ 吸附强化焦炉荒煤气重整制氢的工艺概念,利用焦炉荒煤气自身高温显热,在催化剂的作用下使焦油等组分在线发生蒸汽重整反应,通过添加 CO₂ 吸附剂吸附煤气中的 CO₂,促使焦油、CH₄、CO 等组分重整反应向利于氢气生成的方向进行,以获得更高产量和浓度的氢气^[8]. 该工艺可减少或省略原工艺中的净化装置和后续物理法制氢装置,缩短了工艺流程,同时可实现焦炉煤气的余热利用以及焦油、CH₄、CO 等组分的资源化制氢. 由于焦油重整过程相对困难,且其重整过程涉及到 CH₄、CO 等组分的重整反应,本文利用 HSC Chemical 热力学软件对焦炉煤气中焦油组分重整过程以及 CO₂ 吸附强化重整过程进行分析,考察反应温度、S/C 比、反应压力及 CaO/C 比等对反应体系平衡组成的影响,为焦炉荒煤气重整制氢提供可靠的理论依据.

1 焦油蒸汽重整反应体系

焦炉煤气中的焦油是芳香族化合物的集合体,成分极为复杂,为简化计算,选取 1-甲基萘(C₁₁H₁₀)作为焦油组分的模型化合物,主要因为其在高温下能裂解为萘、苯等物质,反应过程接近于真实焦炉荒煤气中焦油的转化过程^[9]. 式(1)为 1-甲基萘蒸汽重整的反应式,从式中可以看出 1 mol 的 1-甲基萘完全重整反应所产生的 H₂ 为 27 mol(理论产量),但是在蒸汽重整过程中往往会伴随着热裂解及其他副反应的发生,影响其蒸汽重整反应的进程.



本文依据吉布斯自由能最小原理应用 HSC Chemical 软件对焦油重整体系进行分析,体系中所涉及到的物质包括 1-甲基萘、萘、甲苯、苯、乙烯、乙烷、甲烷、一氧化碳、二氧化碳、积碳、氢气、

水等物质. 在吸附强化焦油重整制氢体系中,除上述物质外,还有氧化钙、氢氧化钙、碳酸钙存在. 本文选用氧化钙作为 CO₂ 吸附剂,目前氧化钙作为 CO₂ 吸附剂已在甲烷重整、生物油重整过程中被研究,并获得了良好的吸附强化效果^[10-12].

2 热力学分析与讨论

2.1 温度的影响

对 1-甲基萘在不同温度(300 ~ 900 ℃)下的蒸汽重整过程进行了分析. 图 1 和图 2 分别为 1-甲基萘在不同 S/C 比下的重整产物产量和产气浓度随温度的变化曲线. 在整个温度范围内,1-甲基萘均能完全转化,主要产物为 H₂、CO、CH₄、CO₂ 等(在低温低 S/C 比时还会有积碳的生成,见图 3),且在不同 S/C 比下主要产物随温度的变化规律基本相似. 随着温度的增加,CH₄ 产量、浓度逐渐降低直至消失,主要因为 CH₄ 蒸汽重整反应(式(2))为吸热反应,温度越高越利于该反应的进行. CH₄ 蒸汽重整反应的进行在一定程度上也使得 H₂ 和 CO₂ 的产量、浓度在低温时随温度的升高而增加. 而在 500 ℃以上时,随着温度的升高,H₂ 产量、浓度均变化不大甚至有下降的趋势,这主要是因为水汽变换反应(式(3))是放热反应,高温条件将抑制该反应的进行,另外该反应还可以解释高温下 CO₂ 产量、浓度的降低和 CO 产量、浓度的升高.

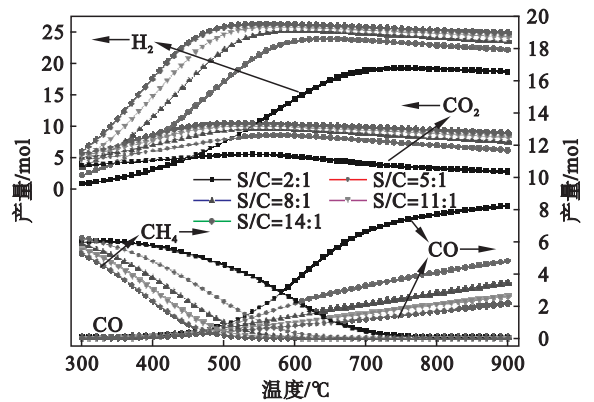
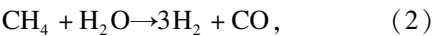


图 1 1-甲基萘蒸汽重整产物的产量变化
Fig. 1 Product distribution of 1-methylnaphthalene via steam reforming

2.2 S/C 比的影响

考察了在不同 S/C 比下 1-甲基萘蒸汽重整反应主要平衡组分的变化规律. 从图 1 中可以看

出,随着 S/C 比的增加,CH₄ 和 CO 的产量是逐渐降低的,而 H₂和 CO₂ 的产量则是逐渐升高的,且这种趋势随着 S/C 比的增加向低温移动,这些结果主要归因于水蒸气的增加促使了 CH₄ 蒸汽重整反应(式(2))和水汽变换反应(式(3))的进行.但当 S/C 比超过 8 之后,由于水蒸气在整个体系中是充裕的,各组分产量随 S/C 比的变化不是很大,尤其是在 500 ℃ 以上时,此时 H₂ 产率(H₂ 产量与理论 H₂ 产量的比值)能够达到 85% 以上,尽管如此,H₂ 体积分数也仅为 70% 左右,而 CO₂ 体积分数能够达到 20% 以上.

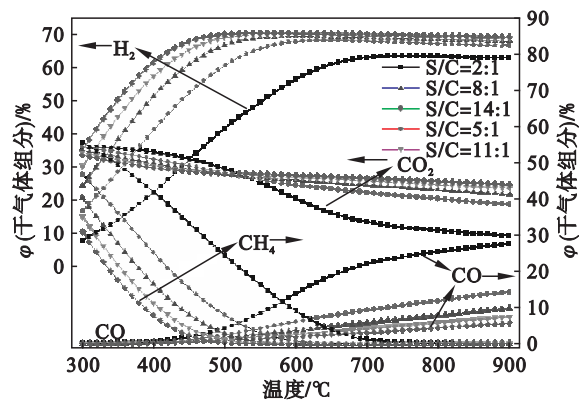


图 2 1-甲基萘蒸汽重整产气浓度变化

Fig. 2 Gas concentrations of 1-methylnaphthalene via steam reforming

图 3 表示了常压下 1-甲基萘蒸汽重整的积碳区和无积碳区.从图中可以看出在低温和低 S/C 比时容易产生积碳,而高温和高 S/C 比则可以明显抑制积碳的产生,主要因为吸热的焦油蒸汽重整反应(式(1))以及水煤气反应(式(4))被促进;随着 S/C 比的增加,临界积碳温度也由 1 050 ℃ 下降到 200 ℃ 以下,其中当温度在 540 ℃ 以上时,S/C 比在 2:1 以上便无积碳的产生.

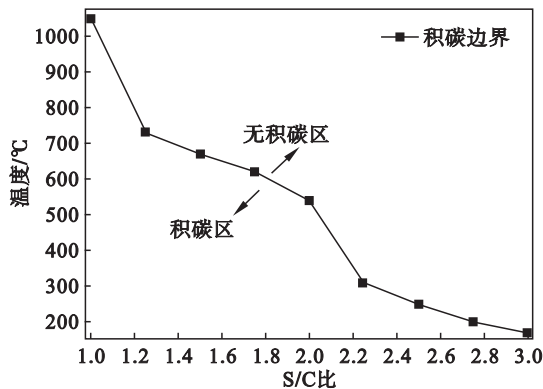
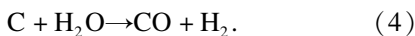


图 3 积碳区和无积碳区

Fig. 3 Carbon-formed and carbon-free regions

2.3 压力的影响

在 600 ℃,S/C 比 8:1 时考察了压力对 1-甲基萘蒸汽重整反应主要平衡组分的变化规律,如图 4 所示.从图中可以看出,随着反应压力的增加,氢气产量是逐渐降低的,意味着高压不利于 1-甲基萘蒸汽重整反应的进行.从图中还可以看出,1 个大气压下的各组分产量与负压时基本相同.所以,考虑到常压更易于实现,确定常压为最佳的 1-甲基萘蒸汽重整反应压力.

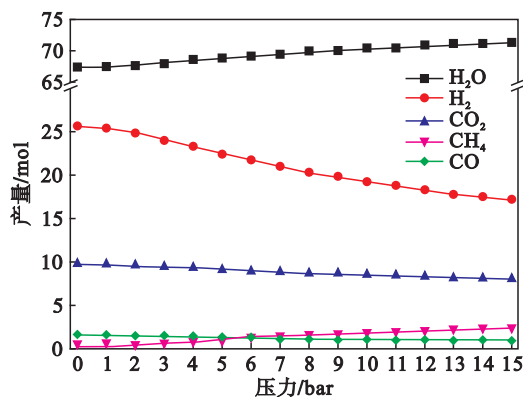


图 4 1-甲基萘蒸汽重整产物的产量随压力的变化
Fig. 4 Product distribution of 1-methylnaphthalene via steam reforming with the pressure increasing

2.4 CO₂ 吸附强化蒸汽重整

由上文可知,1-甲基萘蒸汽重整反应在 500 ℃ 以上和 S/C 比 8:1 以上时可以获得较高的 H₂ 产量,尽管如此,产气中的 H₂ 体积分数也仅为 70% 左右,从而限制了产气的应用.在 1-甲基萘蒸汽重整体系中添加 CO₂ 吸附剂(CaO),以期原位吸附重整过程产生的 CO₂(式(5)),进而强化重整反应进程.



图 5 和图 6 为添加 CO₂ 吸附剂后 1-甲基萘蒸汽重整反应产物的产量、浓度变化情况.当添加 CaO 后,由于反应(5)的发生,重整反应产生的 CO₂ 产量得到了显著降低,进而促使 1-甲基萘蒸汽重整反应(包括反应(1)~(3))的平衡向利于 H₂ 生成的方向移动,从而导致 CH₄,CO 产量的降低以及 H₂ 产量的提升,尤其是在 800 ℃ 以下时.CaO 的添加使得最佳 H₂ 产量所对应的温度向低温移动,且高 H₂ 产量所对应的温度范围变宽.随着 CaO 添加量的增加,三种含碳气体的产量、浓度总体呈下降趋势,而 H₂ 产量、浓度则总体呈上升趋势,当 CaO/C 比为 2:1,S/C 比为 8:1,温度在 400~650 ℃ 时,H₂ 产率和体积分数均能达到 95% 以上.

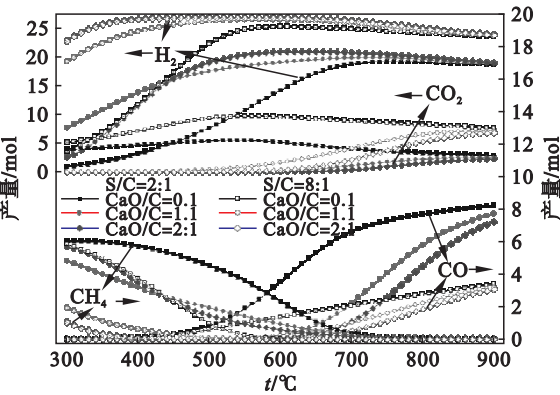


图 5 CO₂ 吸附强化 1 - 甲基萘蒸汽重整产物的产量变化
Fig. 5 Product distribution of 1-methylnaphthalene via sorption-enhanced steam reforming

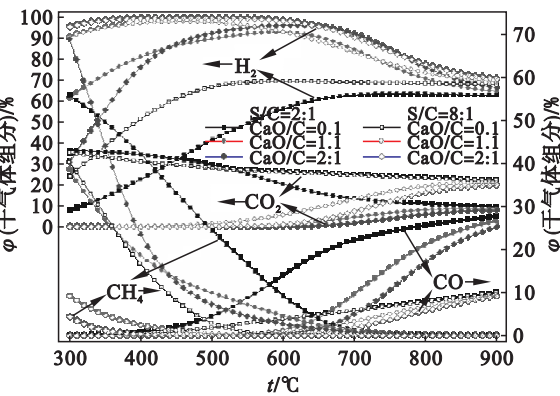


图 6 CO₂ 吸附强化 1 - 甲基萘蒸汽重整产气浓度变化
Fig. 6 Gas concentrations of 1-methylnaphthalene via sorption-enhanced steam reforming

添加 CaO 后,在低温时,产气主要由 H₂ 和 CH₄ 组成,几乎没有 CO 和 CO₂ 的产生,随着温度的增加,甲烷重整反应(式(2))得以促进,致使 CH₄ 产量逐渐减低直至消失,且随着 S/C 比和 CaO/C 比的增加,CH₄ 临界消失温度逐渐降低;当温度升高到 500 °C 左右时,CO,CO₂ 开始出现,且产量、浓度随着温度的增加而逐渐增加,而当温度达到 800 °C 以上时,CO,CO₂ 以及 H₂,CH₄ 的产量和浓度与未添加 CaO 时相差不大,这主要因为反应(5)为放热反应,温度的增加不利于该反应的进行,从图 7 中可以反映出来:随温度的增加 CaO 的量逐渐增加,而 CaCO₃ 的量则逐渐降低.在吸附强化 1 - 甲基萘蒸汽重整体系中,除了与 CO₂ 反应外,CaO 还与 H₂O 反应(式(6))生成 Ca(OH)₂,该反应同样为放热反应,但反应程度不及反应(5),且对温度更为敏感,在 600 °C 左右便不再进行.

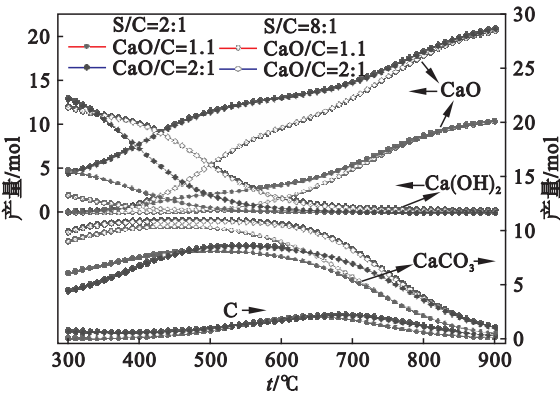
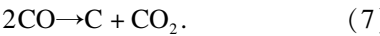
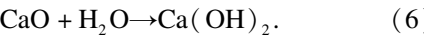


图 7 吸附强化 1 - 甲基萘重整过程 Ca 元素分布及积碳情况
Fig. 7 Ca element distribution and carbon formation via sorption-enhanced 1-methylnaphthalene steam reforming

从图 7 中还可以看出,在低 S/C 比(2:1),540 °C 以上时,与未添加 CaO 所不同的是,CaO 的添加导致了积碳的产生,这可能是由于高温和 CO₂ 的吸附促进了 CO 歧化反应(式(7))的进行.但是,由于水汽变换反应(式(3))更易于进行,当 S/C 比提高(8:1)后,便不再有积碳的生成.

3 结 论

- 1) 随着温度和 S/C 比的增加,H₂ 产量和浓度逐渐升高,但是当温度或 S/C 比分别达到 500 °C,8:1 以上后,H₂ 产量、浓度均变化不大;高温和高 S/C 比可以明显抑制积碳的产生,当温度在 540 °C 以上时,S/C 比在 2:1 以上便无积碳的产生.
- 2) 随着反应压力的增加,1 - 甲基萘重整反应进程受抑制,导致 H₂ 产量降低,确定了最佳的 1 - 甲基萘蒸汽重整反应压力为常压.
- 3) 加入 CaO 作为 CO₂ 吸附剂后,H₂ 产量、浓度均得到显著提升,当 CaO/C 比为 2:1,S/C 比为 8:1,温度在 400 ~ 650 °C 时,H₂ 产率、体积分数均能达到 95% 以上.

参考文献:

[1] Quitete C P B,Bittencourt R C P,Souza M M V M. Steam reforming of tar using toluene as a model compound with nickel catalysts supported on hexaaluminates [J]. *Applied Catalysis A: General*,2004,478:234 - 240.

[2] 徐匡迪. 中国钢铁工业的发展和创新[J]. 钢铁,2008,43 (2):1 - 13.

(Xu Kuang-di. Iron and steel industry development and technological innovation in China [J]. *Iron and Steel*,2008,

- [1] Liu Y G, Luo J, Li M Q. The fuzzy neural network model of flow stress in the isothermal compression of 300M steel [J]. *Materials & Design*, 2012, 41 : 83 – 88.
- [2] Powar A, Date P. Modeling of microstructure and mechanical properties of heat treated components by using artificial neural network [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, 628 : 89 – 97.
- [3] Sidhu G, Bhole S D, Chen D L, et al. Development and experimental validation of a neural network model for prediction and analysis of the strength of bainitic steels [J]. *Materials & Design*, 2012, 41 : 99 – 107.
- [4] Sun Y, Zeng W D, Han Y F, et al. Determination of the influence of processing parameters on the mechanical properties of the Ti-6Al-4V alloy using an artificial neural network [J]. *Computational Materials Science*, 2012, 60 : 239 – 244.
- [7] Mehmed K. Data mining: concepts, models, methods, and algorithms [M]. New York: John Wiley & Sons, 2011.
- [8] Fu Z G, Qi M F, Jing Y. Regression forecast of main steam flow based on mean impact value and support vector regression [C] // Power and Energy Engineering Conference. Shanghai, 2012 : 27 – 29.
- [9] Riva R, Mapelli C, Venturini R. Effect of coiling temperature on formability and mechanical properties of mild low carbon and HSLA steels processed by thin slab casting and direct rolling [J]. *ISIJ International*, 2007, 47 (8) : 1204 – 1213.
- [10] Xu J Q, Jia Y C, Li H L, et al. Effects of coiling temperature on strength, yield ratio and precipitation behaviors of hot rolled high strength microalloyed steel for cold forming [J]. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2011 (sup 1) : 572 – 575.