

吸附强化焦炉荒煤气重整制氢的热力学分析

谢华清, 赵向南, 于庆波, 秦 勤

(东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 采用 Aspen Plus 软件对焦炉荒煤气重整制氢反应进行热力学分析. 研究发现, 普通重整(不添加 CO_2 吸附剂)和吸附强化重整(添加 CO_2 吸附剂 CaO)最佳反应压强都为常压, 温度和 n_s/n_c (蒸汽与 C 物质的量比)的增加能促使 H_2 的产量和体积分数(干产气体积分数)增加, 但 n_s/n_c 大于 3 以后增幅不大. CaO 的添加会促进重整反应进程, 降低最佳重整温度, 提升 H_2 产量和浓度. 当 $n_s/n_c = 3$ 时, 吸附强化重整(n_{CaO}/n_c (CaO 与 C 物质的量比) = 1)的最佳反应温度由普通重整的 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 降为 $450\text{ }^\circ\text{C}$, 而每 100 mol 焦炉荒煤气产氢量由 186 mol 提升为 212 mol, 氢气体积分数由 74% 提升为 97%, 而制氢能耗则由 $2.26\text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ 降为 $2.00\text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$.

关 键 词: 焦炉荒煤气; 蒸汽重整; 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(2019)08-1110-05

Thermodynamic Analysis of Producing Hydrogen by Sorption Enhanced Steam Reforming Process of Raw Coke Oven Gas

XIE Hua-qing, ZHAO Xiang-nan, 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: Thermodynamic analysis of producing hydrogen by the steam reforming process of raw coke oven gas (RCOG) was carried out using Aspen Plus software. It was found that the normal pressure was the best pressure for hydrogen-producing reaction by the steam reforming of RCOG without CO_2 sorbent (i. e., ordinary reforming) and with CO_2 sorbent of CaO (i. e., sorption-enhanced reforming). With increasing temperature and the ratio of steam to carbon (n_s/n_c), the amount and concentration of H_2 increased, while they changed slightly after n_s/n_c was over 3. The addition of CaO enhanced the reforming reaction process, resulting in the decrease of the best reaction temperature and the increase of the amount and concentration of H_2 . Compared with those by ordinary reforming, the best temperature for the reaction by sorption-enhanced reforming with $n_{\text{CaO}}/n_c = 1$ dropped from $650\text{ }^\circ\text{C}$ to $450\text{ }^\circ\text{C}$, the amount of H_2 increased from 186 mol to 212 mol per 100 mol RCOG, the volume fraction of H_2 increased from 74% to 97%, and the energy consumption of producing hydrogen decreased from $2.26\text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ to $2.00\text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$, when $n_s/n_c = 3$.

Key words: raw coke oven gas; steam reforming; sorption enhancement; hydrogen production

氢气作为一种发热量高、无污染、来源丰富的高效清洁能源,近年来的需求量在不断增长. 目前规模化制氢的主要方法是化石燃料制氢和电解水制氢,但是化石燃料面临枯竭,电解水制氢能耗较高. 焦炉煤气是炼焦工序的主要副产物,一吨煤在炼焦过程中可产约 330 m^3 焦炉煤气. 中国作为世

界上最大的焦炉煤气生产国,每年的产量可达 $1\,900\text{ 亿 m}^3$,因其中 H_2 和 C_1, C_2 轻烃含量分别占总量的 45%, 28% (质量分数),是理想的制氢原料^[1].

目前焦炉煤气制氢主要是通过物理法分离焦炉炭化室排出的焦炉煤气中自身原有的 H_2 . 因焦

炉炭化室排出的焦炉煤气(700 ~ 900 ℃)中含占煤气总量 30% 的焦油,因而被称为焦炉荒煤气(raw coke oven gas,RCOG).焦油黏度较大,容易堵塞管道等设备^[2],需通过喷淋氨水去除,但喷淋氨水使焦炉煤气温度降低至 90 ℃ 以下,造成了大量的显热浪费,而且物理法仅能分离获得焦炉煤气中自身原有的 H₂,而无法对其中约 35% 的 CO 和碳氢化合物进行有效利用^[2-4].对此,课题组提出吸附强化焦炉荒煤气重整制氢的工艺概念^[5],利用焦炉荒煤气自身的高温促使其中含有的 CO、碳氢化合物发生蒸汽重整反应制氢,既提升了焦炉荒煤气资源化利用率又去除了焦油.考虑到蒸汽重整反应过程产生大量 CO₂,通过 CaO 吸附煤气中的 CO₂ 可以强化重整制氢反应进程,大幅提升氢气的产量和浓度^[6-9].本文采用 Aspen Plus 软件,建模分析了焦炉荒煤气重整制氢反应的温度、压力、 n_s/n_c 和 n_{CaO}/n_c 对产氢量、氢气浓度以及制氢能耗的影响,为吸附强化焦炉荒煤气重整制氢工艺可行性提供理论依据^[10].

1 热力学分析原理和方法

1.1 反应方程式

焦炉荒煤气组分如表 1 所示,其中焦油成分极其复杂,不利于计算.1-甲基萘(C₁₁H₁₀)在高温环境下会裂解为苯、萘等物质,与焦油的转化过程相近,因此选其作为焦炉荒煤气中焦油成分的模型化合物^[6].表 2 为吸附强化焦炉荒煤气重整制氢过程发生的主要反应.

表 1 模拟焦炉荒煤气组分
Table 1 Composition of RCOG

组分	摩尔分数/%	组分	摩尔分数/%
H ₂	43.3	CH ₄	25.3
CO ₂	1.6	C ₂ H ₄	1.8
N ₂	2.1	SO ₂	0.1
H ₂ O	18.6	H ₂ S	0.1
CO	5.4	C ₁₁ H ₁₀	2.6

表 2 吸附强化焦炉荒煤气重整制氢过程反应方程式
Table 2 Main chemical reactions of producing hydrogen by the sorption-enhanced steam reforming of RCOG

制氢过程反应	反应方程	$\Delta H_{800}^{\ominus}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	编号
热裂解反应	$n\text{C}_{11}\text{H}_{10} + k\text{H}_2\text{O} \rightarrow m\text{C}_x\text{H}_y + o\text{H}_2 + p\text{CO} + q\text{CH}_4 + r\text{CO}_2 + s\text{C}$	—	(1)
加氢脱烷基反应	$\text{C}_{11}\text{H}_{10} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_8 + \text{CH}_4$	-53.89	(2)
加氢裂解反应	$\text{C}_{11}\text{H}_{10} + 17\text{H}_2 \rightarrow 11\text{CH}_4$	-1 075.82	(3)
	$\text{C}_{10}\text{H}_8 + 16\text{H}_2 \rightarrow 10\text{CH}_4$	-1 021.93	(4)
	$\text{C}_6\text{H}_6 + 9\text{H}_2 \rightarrow 6\text{CH}_4$	-599.71	(5)
蒸汽重整反应	$\text{C}_{11}\text{H}_{10} + 11\text{H}_2\text{O} \rightarrow 11\text{CO} + 16\text{H}_2$	1 401.54	(6)
	$\text{C}_{11}\text{H}_{10} + 22\text{H}_2\text{O} \rightarrow 11\text{CO}_2 + 27\text{H}_2$	1 026.27	(7)
	$\text{C}_{10}\text{H}_8 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 4\text{CO} + 5\text{H}_2$	478.64	(8)
	$\text{C}_6\text{H}_6 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{CO} + 9\text{H}_2$	751.58	(9)
	$\text{C}_x\text{H}_y + x\text{H}_2\text{O} \rightarrow x\text{CO} + (x + y/2)\text{H}_2$	—	(10)
	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	225.22	(11)
干重整反应	$\text{C}_{11}\text{H}_{10} + 11\text{CO}_2 \rightarrow 22\text{CO} + 5\text{H}_2$	1 776.82	(12)
	$\text{C}_{10}\text{H}_8 + 4\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 8\text{CO} + \text{H}_2$	615.10	(13)
	$\text{C}_6\text{H}_6 + 6\text{CO}_2 \rightarrow 12\text{CO} + 3\text{H}_2$	956.28	(14)
积碳形成反应	$\text{C}_{11}\text{H}_{10} \rightarrow 11\text{C} + 5\text{H}_2$	-91.88	(15)
	$\text{C}_x\text{H}_y \rightarrow x\text{C} + y/2\text{H}_2$	—	(16)
甲烷化反应	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-225.22	(17)
	$\text{C} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4$	-89.45	(18)
水煤气反应	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	135.77	(19)
水煤气变换反应	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$	-34.12	(20)
贝尔反应	$2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$	-169.88	(21)
碳酸化反应	$\text{CaO} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CaCO}_3$	-167.62	(22)
水化反应	$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$	-61.88	(23)

1.2 热力学可行性计算方法

本文的热力学可行性分析计算采用 Aspen Plus 软件进行,工艺流程见图 1,焦炉荒煤气、水(额外添加)、吸附剂 CaO 通入重整器进行重整反应,反应产物经气固分离器后,固体产物通入再生器裂解生成 CaO 循环使用,气体流股为富氢物流,操作参数见表 3。

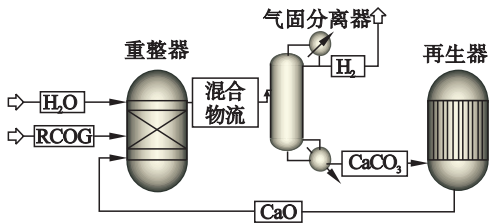


图 1 焦炉荒煤气重整制氢流程
Fig. 1 Steam reforming process of RCOG

表 3 焦炉荒煤气重整制氢工艺系统单元操作参数
Table 3 Operation parameters of producing hydrogen by steam reforming process of RCOG

单元名称	描述	操作参数
重整器	选用 Gibbs 反应器,使用 Gibbs 自由能最小法模拟化学平衡,可估算热负荷	①焦炉荒煤气通入量 100 mol ②压强 = 0 ~ 1.5 MPa;温度 = 300 ~ 900 ℃ ③ $n_s/n_c = 0.288 \sim 6$; $n_{CaO}/n_c = 0 \sim 3$
再生器	选用 Equil 反应器,使吸附剂裂解再生,可估算热负荷	①吸附剂再生压强 0.1 MPa ②吸附剂再生温度 900 ℃
气固分离器	选用组分分离器,用于气固分离	①气固分离率设置为 1

2 结果和讨论

2.1 压强对重整制氢反应的影响

图 2 为焦炉荒煤气重整制氢产物随压强变化的曲线。随着反应压强的增加,普通重整和吸附强化重整的 H₂ 产量呈现下降趋势。H₂ 产量在压强为 0.1 MPa 时与低于 0.1 MPa 时相差不大。考虑到反应压强为 0.1 MPa 时易于实现,所以在保证 H₂ 产量的同时,确定最佳的焦炉荒煤气重整制氢反应压强为 0.1 MPa(常压)。

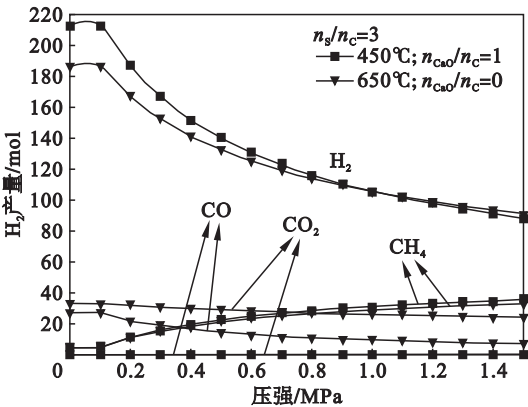


图 2 压强对焦炉荒煤气重整制氢影响
Fig. 2 Effect of pressure on producing hydrogen by steam reforming process of RCOG

2.2 温度对重整制氢反应的影响

图 3 为不同 n_s/n_c 下温度对普通重整制氢的影响。额外加入水后,有利于反应(6) ~ (11)、反应(19)和反应(20)正向进行,相对自身重整制氢(自裂解,无额外添加水),H₂ 产量明显增加;在

低温时,因为反应(2) ~ (5)消耗 H₂,导致 H₂ 产量较低。随着温度升高,吸热反应(6) ~ (14)加速,从而导致 CH₄ 和 CO₂ 的减少以及 H₂ 和 CO 的增加,但是在较高温度下,反应产物均趋于稳定,主要因为温度过高不利于放热反应(20)的进行。

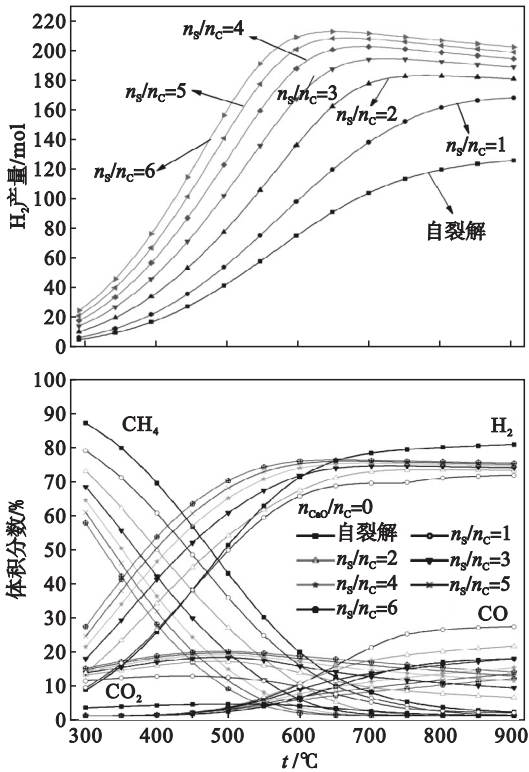


图 3 温度和 n_s/n_c 对普通重整制氢的影响
Fig. 3 Effects of temperature and n_s/n_c on producing hydrogen by ordinary reforming

图 4、图 5 为吸附强化重整制氢产物变化。

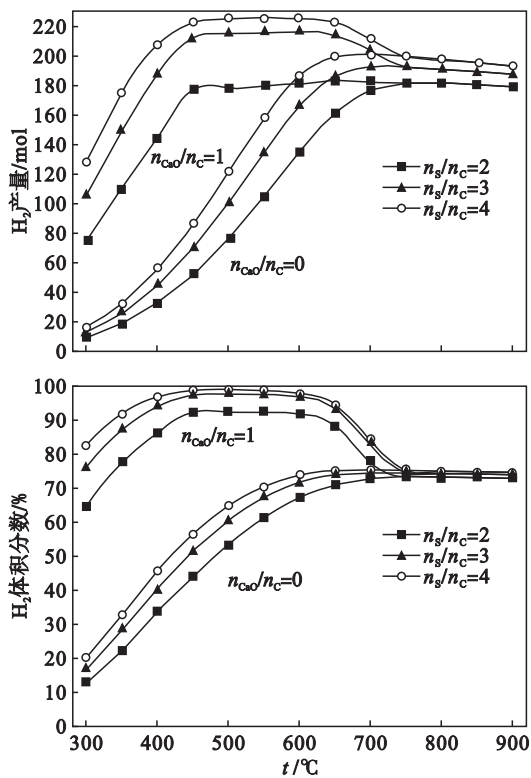


图 4 温度和 n_s/n_c 对吸附强化重整制氢的影响
Fig. 4 Effects of temperature and n_s/n_c on producing hydrogen by sorption-enhanced steam reforming

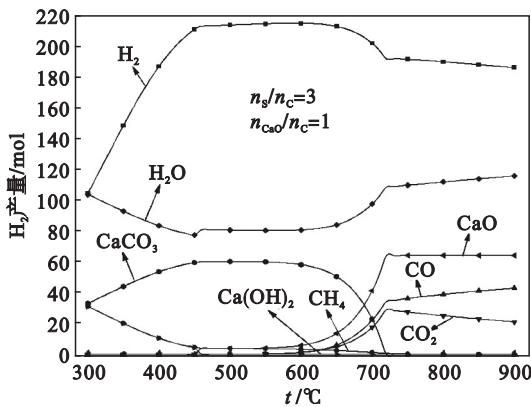


图 5 吸附强化重整制氢产物的产量变化
Fig. 5 Product distribution of RCOG via sorption-enhanced steam reforming

在 450 ~ 600 °C 之间,添加吸附剂能够显著提升 H_2 产量、体积分数,并使 H_2 产量和体积分数维持在较高水平. 450 °C 以下,由于重整反应的自身反应程度有限,以及部分 CaO 参与水化反应 (23),使得加入吸附剂后重整反应进程提升有限. 当温度在 450 ~ 600 °C 之间时,随着温度的升高,水化反应被逐渐抑制,更多的 CaO 参与碳酸

化反应 (22) 吸附 CO_2 , 进一步促进重整反应进程. 当温度高于 600 °C 时,放热的碳酸化反应受限, H_2 产量与体积分数逐渐下降, 700 °C 以上重整产气的组成基本与未加吸附剂时一致.

2.3 n_s/n_c 值对重整制氢反应的影响

由图 3 可知,普通重整反应的 H_2 产量和体积分数随温度的升高先增加然后趋于平缓. 而随着 n_s/n_c 的增加, H_2 产量增加,但 n_s/n_c 大于 3 后增幅不大;另外,随着 n_s/n_c 的增加,最佳 H_2 产量所对应的温度向低温移动. 尽管如此,在相同温度下, n_s/n_c 对 H_2 体积分数的影响不大. 在 $n_s/n_c = 3$ 、温度为 650 °C 时, H_2 产量较高,达到 186 mol,但 H_2 体积分数为 74% .

对吸附强化重整制氢 ($n_{CaO}/n_C = 1$) 而言, n_s/n_c 的增加依然有利于重整反应的进行,但与普通重整规律相似;当 n_s/n_c 大于 3 后 H_2 产量和体积分数增幅不大 (见图 4). 对比图 4 相同 n_s/n_c 条件下普通重整和吸附强化重整的 H_2 产量和体积分数曲线可知,在 450 ~ 600 °C 之间, CaO 的添加可极大促进重整反应进程,提升 H_2 产量和体积分数. 在 450 °C, $n_s/n_c = 3$ 时, H_2 产量能够达到 212 mol,接近理论最大 H_2 产量 (重整制氢体系所有反应完全进行时可产氢 229 mol), H_2 体积分数则能达到 97% .

2.4 制氢能耗分析

焦炉荒煤气重整制氢总能耗计算公式为

$$E = \frac{Q_1 + Q_2}{nV_m} \quad (24)$$

式中: E 为制氢总能耗, $kW \cdot h/m^3$; Q_1, Q_2 分别为重整器和再生器反应耗能, kW ; n 为制取的 H_2 产量, mol/h ; V_m 为标况下气体的摩尔体积, m^3/mol .

表 4 是焦炉荒煤气普通重整和吸附强化重整制氢的最佳反应条件及对应的反应指标. 由上文可知,普通重整的最佳反应条件为 650 °C, 0.1 MPa, $n_s/n_c = 3$, 对应的 H_2 产量为 186 mol, H_2 体积分数为 74%; 吸附强化重整 ($n_{CaO}/n_C = 1$) 的最佳压强和 n_s/n_c 虽然与普通重整一样,但最佳温度降低为 450 °C, 对应的 H_2 产量和体积分数能够分别提升到 212 mol 和 97%. 在各自最佳反应条件下,普通重整的系统能耗为 $2.26 kW \cdot h/m^3$; 而吸附强化重整,虽然多了再生器且其能耗达到 $1.75 kW \cdot h/m^3$,但是重整器的能耗仅为 $0.25 kW \cdot h/m^3$, 所以整个系统的能耗仅为 $2.00 kW \cdot h/m^3$, 低于普通重整的系统能耗.

表 4 普通重整和吸附强化重整制氢数据对比

重整类型	温度/℃	压强/MPa	$\frac{n_s}{n_c}$	$\frac{n_{CaO}}{n_c}$	H ₂ 产量/mol	体积分数/%	能耗/(kW·h·m ⁻³)		总能耗 kW·h·m ⁻³
							重整器	再生器	
普通重整	650	0.1	3	0	186	74	2.26	0	2.26
强化重整	450	0.1	3	1	212	97	0.25	1.75	2.00

3 结 论

1) 压强的增加会抑制重整反应的进行,常压和低于常压对制氢影响不大,选取常压(0.1 MPa)为最佳焦炉荒煤气蒸汽重整制氢压强。

2) 温度和 n_s/n_c 对普通重整制氢和吸附强化重整制氢($n_{CaO}/n_c=1$)影响一致,H₂ 的产量和体积分数都随温度和 n_s/n_c 的增加而增加,最佳 $n_s/n_c=3$ 。但吸附强化重整制氢最佳反应温度由普通重整制氢最佳反应温度的 650 ℃降为 450 ℃,而 H₂ 产量和体积分数分别由 186 mol 和 74% 提升为 212 mol 和 97%。

3) 在各自最佳反应条件下,普通重整的系统能耗为 2.26 kW·h/m³;吸附强化重整虽然多了再生器且其能耗达到 1.75 kW·h/m³,但是重整器的能耗仅为 0.25 kW·h/m³,最终系统能耗仅为 2.00 kW·h/m³。

参考文献:

[1] 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*,2008,43(2):1-13.)

[2] 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.

[3] Cheng H W, Zhang Y W, Lu X G, et al. Hydrogen production from simulated hot coke oven gas by using oxygen-permeable ceramics [J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(1/2):414-421.

[4] Xie H Q, Zhang J R, Yu Q B, et al. Study on steam reforming of tar in hot coke oven gas for hydrogen production [J]. *Energy & Fuels*,2016,30(3):2336-2344.

[5] Yang Z B,Zhang Y W, Wang X G, et al. Design of two-stage membrane reactor for the conversion of coke-oven gas to H₂ and CO [J]. *Journal of Energy Chemistry*,2014,23(4):411-413.

[6] 谢华清,张健榕,于庆波,等. 焦炉荒煤气焦油组分重整制氢的热力学分析[J]. 东北大学学报(自然科学版),2016,37(12):1735-1739.
(Xie Hua-qing, Zhang Jian-rong, Yu Qing-bo, et al. Thermodynamic analysis of steam reforming of tar component in raw COG for hydrogen production [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2016, 37(12):1735-1739.)

[7] Xie H Q,Yu Q B, Lu H, et al. Thermodynamic study for hydrogen production from bio-oil via sorption-enhanced steam reforming: comparison with conventional steam reforming [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017,126(3):1421-1431.

[8] Xie H Q,Yu Q B, Wang K, et al. Thermodynamic analysis of hydrogen production from model compounds of bio-oil through steam reforming [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*,2014,33(3):1008-1016.

[9] Xie H Q,Yu Q B, Wei M Q, et al. Hydrogen production from steam reforming of simulated bio-oil over Ce-Ni/Co catalyst with in continuous CO₂ capture [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*,2015,40(3):1420-1428.

[10] Adnan M A, Hossain M M. Gasification performance of various microalgae biomass—a thermodynamic study by considering tar formation using Aspen Plus [J]. *Energy Conversion and Management*,2018,165:783-793.