

碱土金属对石油焦直接制氢的模拟分析

田伟¹, 阎富生^{1*}, 黄永红², 李亚晴¹, 杜圣飞¹, 梁丕荣¹

(1. 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 佛山市钜潮能源有限公司, 广东 佛山 528000)

摘要: 运用 Aspen Plus 软件建立石油焦气化制氢反应模型, 探讨不同反应条件, 包括气化温度、气化压力、蒸汽与石油焦质量比以及 CaO、MgO 质量流量对有效气体体积分数的影响。结果表明, 未加入添加剂条件下, 高温低压和增加水蒸汽的质量流量有利于氢气的产生; 添加 CaO 可大幅度提高氢气产率, 温度和压力对石油焦-CaO 气化制氢也有影响, 石油焦-CaO 制氢较适宜反应条件为: 600~650℃, H₂O/PC=10, CaO/PC=3, 0.1 MPa。而 MgO 对石油焦气化制氢几乎没有影响。

关键词: 石油焦; 气化; 制氢; 碱土金属; Aspen Plus

中图分类号: TQ051.13

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)07-0208-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.07.048

Simulation analysis on alkaline earth metal on hydrogen production from petroleum coke

TIAN Wei¹, YAN Fu-sheng^{1*}, HUANG Yong-hong², LI Ya-qing¹, DU Sheng-fei¹, LIANG Pi-rong¹

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. Foshan Juchao Energy Co., Ltd., Foshan 528000, China)

Abstract: The model for hydrogen production from gasification of petroleum coke (PC) is established by means of Aspen Plus software. The impacts of various reaction conditions including gasification temperature, gasification pressure, mass ratio of steam to petroleum coke and mass flow rate of CaO and MgO additives on effective gas volume fraction are explored. The results show that the high temperature, low pressure and the increase of mass flow rate of steam are favorable for the generation of hydrogen. The addition of CaO can improve greatly the yield of hydrogen. The temperature and pressure have the influences on the catalytic hydrogen production of petroleum coke-CaO gasification. The more suitable reaction conditions for hydrogen production via petroleum coke-CaO gasification are as follows: 600–650℃, steam/PC = 10, CaO/PC = 3 and 0.1 MPa. MgO has hardly impact on hydrogen production from petroleum coke gasification.

Key words: petroleum coke; gasification; hydrogen production; alkaline earth metal; Aspen Plus

石油焦是石油焦化裂解之后提炼的副产品, 具有含碳量高、热值高、灰分少和挥发分低等特点^[1-3]。近年来石油焦产量逐年增加, 我国利用石油焦的方式大部分为直接燃烧, 但随着环保对大气污染排放物要求的提高, 加之燃烧后产生的大量废渣难以回收, 所以寻找新的石油焦利用途径是近几年的热点。在我国节能减排的大形势下, 进行石油焦气化制取氢气具有广阔的前景。氢气以无污染、热值高、不产生温室气体等优点, 引起越来越多的关注^[4]。而氢能是二次能源, 需要从一次能源转化获得, 目前常见的转化方式是水电解制氢与煤气化制氢, 在技术上较为成熟, 但是需要消耗大量能量, 并对环境造成一定影响。利用石油焦进行气化制氢是一种有效途径, 一方面, 进行石油焦气化可以消除其对空气的污染; 另一方面, 降低能源损耗, 解决了石油焦的利用问题。

Aspen Plus 是一种通用的化工工艺流程模拟、技术改造和优化软件^[5-8]。近年来, 已在生物质与焦炭的气化等领域得到了广泛的应用, 且得到许多精确的模拟结果, 即使计算值和实验值有所差异, 也能够反映气化过程的趋势。但是目前在石油焦气化领域运用 Aspen Plus 化工软件进行气化研究较少。

本研究基于 Aspen Plus 软件在煤气化研究基础上, 建立石油焦流化床气化模型。采用单元模块与 PR-BM 物性方法对石油焦气化进行模拟计算, 并对计算结果使用 RGibbs 中的温度限制平衡法模块进行修正。根据文献中关于石油焦的流化床气化炉的实验数据与模拟结果进行对比, 通过比较发现模型能较准确地模拟实际情况。并探讨了不同条件下(温度、压力、碱土金属氧化物质量、水蒸汽流量)对石油焦气化制氢的影响, 为工业应用提供理论参考。

收稿日期: 2017-12-18; 修回日期: 2018-04-29

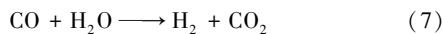
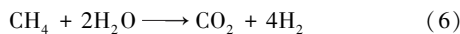
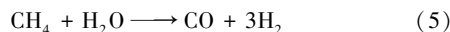
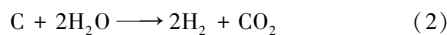
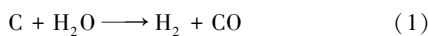
基金项目: 国家自然科学基金项目(51210007); 辽宁省自然科学基金项目(2014020029)

作者简介: 田伟(1993-), 男, 硕士生; 阎富生(1965-), 男, 博士, 教授, 研究方向为石油焦气化, 通讯联系人, yanfs@smm.neu.edu.cn。

1 建立模型

1.1 石油焦气化制氢机理

石油焦由底部加入分别经历干燥区、裂解区、还原区^[9]。在干燥区中,石油焦中含有的水分与热源进行热交换,使石油焦中的水分蒸发出去;在裂解区,由于温度较高,石油焦将发生热裂解而析出挥发分,挥发分主要由碳、氢气、甲烷、一氧化碳、二氧化碳、焦油组成;在还原区,水蒸汽与剩余的碳、一氧化碳、二氧化碳发生还原反应,生成一氧化碳、氢气和甲烷等气体。石油焦气化制氢主要考虑的化学反应为:



1.2 气化模型

利用 Aspen Plus 软件进行石油焦模拟时,不再考虑气化炉的尺寸大小,热力学平衡为零维,需做如下假设^[10]:①模拟在稳定状态下进行,所有参数不会随时间发生改变;②石油焦进入气化炉之前进行粉碎处理,粒径极小,不需要考虑内外扩散的影响,且颗粒内温度分布运行,无温度梯度;③在模型内,石油焦除 C 外,其他气化产物全部以气态形式存在,C 元素以固态形式存在;④气化炉内无压力梯度;⑤石油焦中灰分为惰性物体不参加反应;⑥假设气相物质在瞬间和固相物质混合均匀,也就是说所有的气相反应速度都很快,气相和固相的混合是均匀的,瞬间完成并且达到平衡;⑦气化介质与石油焦在气化炉内瞬间混合完毕。

由于石油焦热裂解过程非常复杂,无法获得真

正的化学方程式,所以对于石油焦裂解过程使用产率反应器(RYield),根据石油焦的元素分析与工业分析,依靠 Fortran 语言建立热裂解反应方程式。由于目前对于石油焦气化过程化学反应和动力学都没有一个公认的理论,因此运用吉布斯自由能最小化原则来模拟实际的石油焦气化反应是常用的方法^[11]。由于吉布斯反应器(RGibbs)根据吉布斯自由能趋于最小值原则,计算同时达到化学平衡和相平衡的系统组成和分布,并可以限制平衡温度来修正模型,所以使用 RGibbs 来模拟石油焦气化反应。建立如图 1 气化模型。

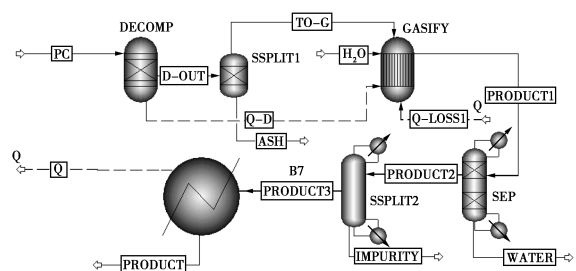


图 1 石油焦气化模型

该模型中具有 6 个模块,11 个物流,3 个热流。具体流程为:石油焦(PC)导入到产率反应器(DECOMP)进行裂解,裂解为 C、S、H₂O、O₂、N₂、H₂、灰分(ASH);然后将裂解产物(D-OUT)送入气固分离器(SSPLIT1),去除灰分(ASH),将固体碳与挥发分气体导入到 GASIFY 模块并通入气化剂(H₂O)进行气化;气化产物(PRODUCT1)通入 SEP 模块将水分分离出来;之后产物(PRODUCT2)通入 SSPLIT2 模块将杂质(IMPURITY)分离出来;最后导入到换热器模块(HEATER)进行冷却得到最终气体(PRODUCT)。热流方面:裂解热(Q-D)传导气化炉中,并伴随有热量损失,损失热量 Q-loss1 按石油焦低位热值的 2%来计算^[9]。

(上接第 207 页)

- [10] Rajappan R, Shingade P D, Natarajan R, et al. Quantitative structure-property relationship (QSPR) prediction of liquid viscosities of pure organic compounds employing random forest regression [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(21): 9708-9712.
- [11] Kauffman G W, Jurs P C. ChemInform Abstract: Prediction of surface tension, viscosity, and thermal conductivity for common organic solvents using quantitative structure-property relationships [J]. *Cheminform*, 2001, 32(22): 348-354.
- [12] American Petroleum Institute (API). Technical data book,

petroleum refining[M]. Washington: API, 1976.

- [13] 安谧,曹青,马晨菲,等.全二维气相色谱在重馏分油分析中的应用[J].*现代化工*, 2015, 35(2): 172-175.
- [14] 刘美,赵锁奇,杨影影.重质油分子组成和结构的质谱分析方法进展[J].*现代化工*, 2013, 33(6): 140-142.
- [15] Akimitsu Murata, Katsumi Tochigi, Hiroshi Yamamoto. Prediction of the liquid viscosities of pure components and mixtures using neural network and ASOG group contribution methods[J]. *Molecular Simulation*, 2004, 30(7): 451-457.
- [16] 王志奎.人工神经网络在化学工程中的应用[J].*现代化工*, 1996, (9): 17-21. ■

从化学反应动力学观点考虑,石油焦气化过程主要是碳和气化剂之间的非均相反应。两相之间的总反应速度同时受 3 种速度控制,分别为分子内扩散速度、外扩散速度与化学反应速度。随着石油焦粒径的增加与温度的降低,内外扩散反应的影响逐渐加大。所以在石油焦气化反应中,气固两相扩散影响使得实际的反应达不到理想的化学平衡。因此本文中在文献实验数据精准的条件下,将化学反应(1)、(2)平衡温度设置低于气化炉 50℃ 进行模型修正。

2 气化模型验证

采用文献[12]的实验数据对模型进行验证,工业分析和元素分析如表 1 所示。文献中使用的流化床气化炉稀相区内径为 30 mm,高为 400 mm,密相区内径为 50 mm,高为 200 mm。反应器温度设置为 800℃,气化剂为水蒸汽 1 g/min,温度为 450℃,同时通入 N₂,流量为 150 mL/min;石油焦为 0.25 g/min。本研究基于 Aspen Plus 所建立的石油焦流化床气化炉不考虑气化炉的空间尺寸,只考虑化学平衡与相平衡,模型模拟了该工况下的产气结果。模拟结果与文献实验结果如表 2 所示。

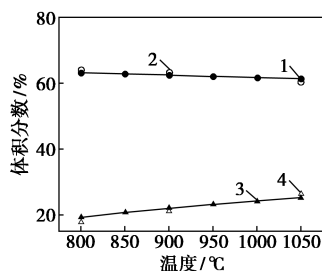
表 1 石油焦工业与元素分析

工业分析 (质量分数)/%				元素分析 (质量分数)/%					热值/ (MJ· kg ⁻¹)
M _{ad}	V _d	A _d	FC _d	C	H	O	N	S	
5.76	9.97	0.17	84.10	92.66	4.09	0.95	1.65	0.48	35.22

表 2 模拟结果与实验结果对比

	H ₂	CO	CO ₂
模拟值/%	61.51	25.23	13.26
实验值/%	60.3	26.5	12.5
相对误差/%	2.00	4.79	6.09

从表 2 看出,模拟中的一氧化碳小于实验值,而



1—H₂ 模拟值;2—H₂ 实验值 3—CO 模拟值;4—CO 实验值

图 2 模拟值和实验值变化趋势对比

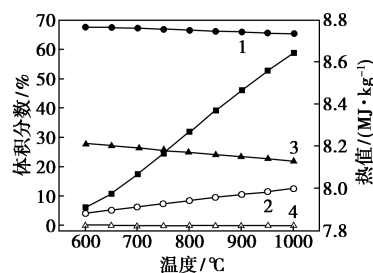
氢气与二氧化碳大于实验值,但误差较小,说明实验值与模拟值有一定的吻合度。为了进一步验证模型的可行性,利用 Aspen Plus 中灵敏度分析模块与实验值变化趋势进行对比,对比结果见图 2。通过观察氢气与一氧化碳随温度的变化趋势,发现模拟值与实验值吻合效果良好,认为模拟建立成功。

3 因素分析

3.1 石油焦气化制氢因素分析

3.1.1 温度对石油焦制氢影响

在压力为 0.1 MPa,石油焦(PC)质量流量为 1 kg/h,水蒸汽质量流量为 10 kg/h,研究气化温度对有效气体体积分数与热值的影响,结果如图 3 所示。气化反应温度区间为 600~1 000℃,从图 3 可以看出,随着温度升高,氢气和二氧化碳的体积分数逐渐下降,但氢气下降趋势较为平坦,只减少 2%;一氧化碳的体积分数逐渐升高,从 600℃ 的 4.15% 上升到 1 000℃ 的 12.5%;甲烷的体积分数逐渐降低,但由于其含量本身很少,故变化趋势不是很明显;产气热值随着温度升高逐渐上升。这是因为随着温度升高,碳的非均相反应(1)吸热反应程度加剧,导致一氧化碳的体积分数升高;由于反应(1)消耗大量水蒸汽导致反应(2)逆向移动使氢气和二氧化碳的体积分数逐渐下降;热值方面,由于一氧化碳的体积分数剧烈升高,导致煤气热值上升。



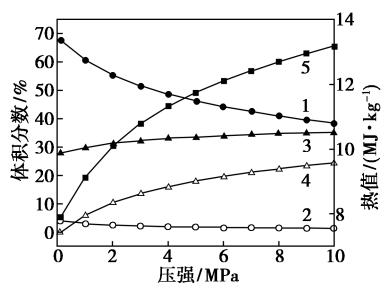
1—H₂;2—CO;3—CO₂;4—CH₄;5—热值

图 3 气化温度对石油焦制氢影响

3.1.2 压力对石油焦制氢影响

在温度为 600℃,石油焦(PC)质量流量为 1 kg/h,水蒸汽质量流量为 10 kg/h,研究压力对有效气体体积分数与热值的影响,结果如图 4 所示。气化反应压力区间为 0.1~10 MPa,从图 4 可以看出,随着压力的增强,氢气和一氧化碳的体积分数逐渐下降,但氢气下降趋势更为剧烈,从 0.1 MPa 时的 67.8% 下降到 10 MPa 时的 38.5%,由于一氧化碳含量本身很少,故下降趋势不是很明显;随着压力的增强,二

氧化碳与甲烷的体积分数逐渐升高,压力对甲烷的影响更为剧烈,从0.1 MPa时的几乎为零增加到10 MPa时的24.6%;热值方面,随着压力的增加,气体热值逐渐上升。这是因为随着压力的增加,化学平衡向体积缩小方向移动。因此碳的非均相反应(1)向逆向移动,氢气体积分数减少;同时碳的还原反应(3)向逆向移动,二氧化碳体积分数增多,一氧化碳体积分数减少;对于甲烷,关于甲烷的反应(4)、(5)、(6)全部向生成甲烷的方向移动,导致甲烷的体积分数剧烈升高;随着压力的增加,有效气体中的热值最高的甲烷占比增多,导致气体热值逐渐增长。



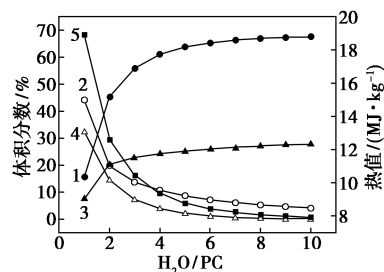
1—H₂;2—CO;3—CO₂;4—CH₄;5—热值

图4 压力对石油焦制氢影响

3.1.3 H₂O/PC 比对石油焦制氢影响

在温度为600℃,压力为0.1 MPa,石油焦(PC)质量流量为1 kg/h,水蒸汽质量流量变化范围为1~10 kg/h,研究H₂O/PC质量比对有效气体体积分数与热值的影响,结果如图5所示。从图5可以看出,随着H₂O/PC的增加,氢气和二氧化碳的体积分数逐渐上升,且当水蒸汽质量流量为1~2 kg/h时两者上升速度非常快,当水蒸汽质量流量超过2 kg/h时,二氧化碳的体积分数增长变缓,当水蒸汽质量流量超过6 kg/h时,氢气的体积分数增长变缓,从水蒸汽质量流量为6 kg/h时的65.5%增长到水蒸汽质量流量为10 kg/h时67.8%,仅增长2.3%;随着H₂O/PC的增加,一氧化碳与甲烷的体积分数逐渐降低,且变化趋势几乎同步,当水蒸汽质量流量为1~2 kg/h时两者下降速度非常快,当水蒸汽质量流量超过2 kg/h时,两者的体积分数降低趋势变缓。这是因为随着H₂O/PC的增加,意味着反应物的浓度增大,碳的非均相反应(1)、(2),一氧化碳与水的变换反应(7)和甲烷反应(5)、(6)向反应的正向移动,导致氢气和二氧化碳的含量上升,甲烷和一氧化碳的含量减少;当水蒸汽含量增加到一定程度时,其他反应物已经反应得很彻底,再增加水蒸汽的含量

对生成物的含量影响不大;随着H₂O/PC的增加,虽然氢气含量提高,但是有效气体中的热值最高的甲烷减少近35%,导致气体热值逐渐降低。这与文献报道相一致^[13]。

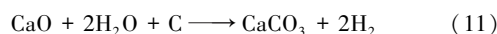
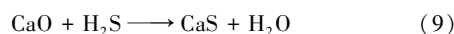
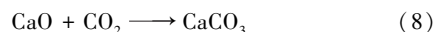


1—H₂;2—CO;3—CO₂;4—CH₄;5—热值

图5 H₂O/PC 比对制氢影响图

3.2 石油焦在添加碱土金属氧化物条件下气化制氢

对于添加碱土金属氧化物气化过程,主要研究解方石(CaCO₃)、菱镁矿(MgCO₃)对石油焦气化的影响,而CaCO₃、MgCO₃进入高温气化炉被分解为CaO、MgO,因此直接在物流中输入CaO或MgO。CaO、MgO在催化过程中不仅能缩短气化反应时间,而且可以吸收CO₂,此外CaO可以脱去有效气体中的H₂S。因此在添加碱土金属氧化物条件下,考虑以下反应:



3.2.1 温度对石油焦-CaO制氢影响

在压力为0.1 MPa,石油焦(PC)质量流量为1 kg/h,水蒸汽质量流量10 kg/h,CaO/PC=3时,研究温度对石油焦-CaO制氢的影响,温度变化范围为600~1 000℃,结果如图6所示。从图6可以看出,600~650℃各气体的体积分数几乎不发生变化,此时氢气的体积分数达到最高,87.3%;在650~750℃,氢气的体积分数逐渐下降,二氧化碳与一氧化碳的体积分数逐渐上升,同时甲烷的体积分数一直处于下降趋势,由于其含量本身很少,故下降趋势不是很明显。且对于各气体成分,温度越高,体积分数上升或下降的速度越快;在750~1 000℃,各气体成分呈线性变化,氢气与二氧化碳体积分数逐渐下降,一氧化碳体积分数逐渐上升。通过比较图4与图8,发现在750~1 000℃,各气体体积分数变化趋势一致,最后的体积分数的数值也完全一样。这是因为在600~650℃,CaO吸收大量CO₂生成CaCO₃,

导致化学反应(2)、(7)正向进行,使得氢气的体积分数达到极大值。在温度超过 650℃后, CaO 吸收作用减弱,生成的 CaCO₃ 发生分解,不利于氢气的产生,化学反应(2)、(7)与 600~650℃相比向逆向移动,导致氢气体积分数降低,但是化学反应(3)向正向移动,导致一氧化碳体积分数上升,但此时 CaO 仍然有吸附 CO₂ 的作用,因此仍高于同温度下无 CaO 的石油焦气化产氢量。当温度达到 750℃后, CaO 对 CO₂ 完全没有吸附作用,生成 CaCO₃ 将全部被分解,此时加入 CaO 与无 CaO 石油焦气化产氢量相一致。

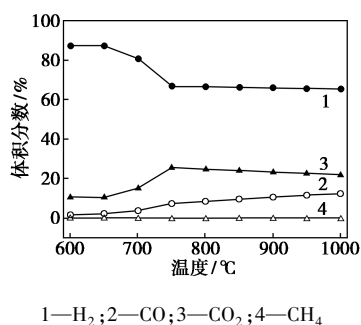


图 6 温度对石油焦-CaO 制氢影响

3.2.2 压力对石油焦-CaO 制氢影响

在温度为 600℃,石油焦(PC)质量流量为 1 kg/h,水蒸汽质量流量 10 kg/h, CaO/PC = 3 时,研究压力对石油焦-CaO 制氢的影响,压力变化范围为 0.1~10 MPa,结果如图 7 所示。从图 7 可以看出,随着压力的增强,氢气、二氧化碳和一氧化碳的体积分数逐渐下降,而甲烷的体积分数逐渐上升;气体热值随着压力的增强而增加。通过比较图 5 与图 9 可以发现,虽然各气体除二氧化碳外的体积分数变化趋势相同,但是添加 CaO 的气化气体随压力变化的幅度较小,添加 CaO 的氢气的体积分数从 0.1 MPa 时的 87.3%下降到 10 MPa 时的 77.8%;而二氧化碳变化趋势两者相反。这是因为随着压力的增加,化学平衡向体积缩小方向移动。因此碳的非均相反应(1)、(2)向逆向移动,氢气和二氧化碳体积分数减少;对于甲烷,关于甲烷的反应(4)、(5)、(6)全部向生成甲烷的方向移动,导致甲烷的体积分数剧烈升高,一氧化碳的体积分数减少;而因为添加的 CaO 过量,在高压条件下, CaO 吸收 CO₂ 作用得到加强,导致二氧化碳的体积分数随压力的增强而减少,最后几乎为零。因为在 0.1 MPa 时,一氧化碳与二氧化碳的体积分数较小,且在压力增强过程中,二氧化碳的体积分数变小,导致碳的非均相反应(1)、(2)

逆向移动的程度变小,因此所有气体的变化幅度较小;有效气体中的热值最高的甲烷占比增多,导致气体热值逐渐增长。

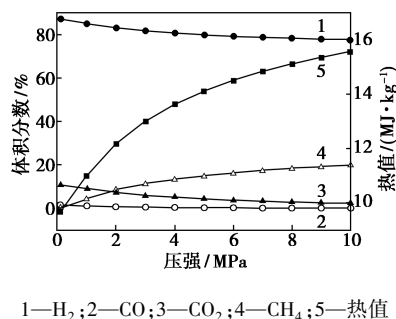


图 7 压力对石油焦-CaO 制氢影响

3.2.3 CaO/PC 对石油焦-CaO 制氢影响

在温度为 600℃,压力为 0.1 MPa,石油焦(PC)质量流量为 1 kg/h,水蒸汽质量流量 10 kg/h,研究 CaO/PC 比对石油焦-CaO 制氢的影响, CaO/PC 比变化范围为 0.5~3.0,结果如图 8 所示。从图 8 可以看出,氢气的体积分数随着 CaO/PC 比的增大而增大,从 CaO/PC 等于 0.5 时的 70.4%增长到 CaO/PC 等于 3.0 时的 87.3%;二氧化碳的体积分数随 CaO/PC 比的增大而剧烈减小,从 CaO/PC 等于 0.5 时的 25.5%减少到 CaO/PC 等于 3.0 时的 10.8%;同时甲烷和一氧化碳的体积分数随 CaO/PC 比的增大而减小,由于其含量本身很少,故下降趋势不是很明显;气体热值随 CaO/PC 比的增大而增大。这是因为 CaO 对 CO₂ 有吸收作用,添加的 CaO 量越多, CO₂ 被吸收的越多,导致体积分数减少;同时推动碳的非均相反应(2)向正向移动,导致氢气的体积分数剧烈增长;一氧化碳的均相反应(7)也向正向移动,导致一氧化碳的体积分数出现下降趋势;对于甲烷,化学反应(5)、(6)全部向正向移动,导致体积分数减小;热值方面,由于一氧化碳含量本身很小,二氧化碳的含量一直在减少,氢气的体积分数剧烈增长,导致气化燃气的热值线性增长。

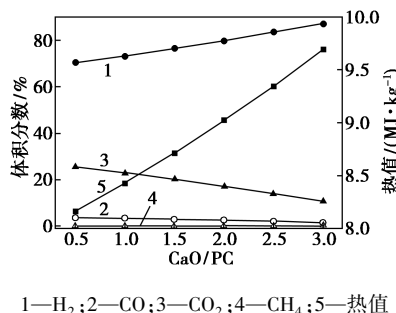
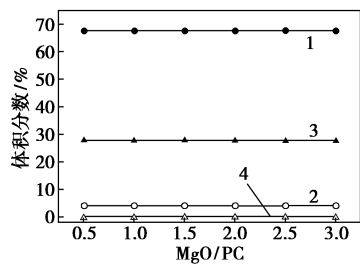


图 8 CaO/PC 比对石油焦-CaO 制氢的影响

此外加入 CaO 可使气化气体的 H_2S 被脱除,使得燃气中几乎不含有 H_2S 。

3.2.4 MgO/PC 对石油焦-MgO 制氢影响

在温度为 $600^\circ C$, 压力为 $0.1 MPa$, 石油焦(PC) 质量流量为 $1 kg/h$, 水蒸汽质量流量 $10 kg/h$, 研究 MgO/PC 比对石油焦-MgO 制氢的影响, MgO/PC 比变化范围为 $0.5 \sim 3.0$, 结果如图 9 所示。



1— H_2 ; 2— CO ; 3— CO_2 ; 4— CH_4

图 9 MgO/PC 比对石油焦-MgO 制氢的影响

从图 9 可以看出, 与石油焦-CaO 制氢结果相比, MgO 对石油焦制氢的影响较小, 事实上氢气和一氧化碳的体积分数相比无 MgO 条件下略有增加, 二氧化碳和甲烷体积分数稍有减少, 几乎没有变化。造成这种差异性的主要原因是由于 $MgCO_3$ 和 $CaCO_3$ 的物化性质不同。CaO 吸收了 CO_2 生成 $CaCO_3$, 并且 $CaCO_3$ 需要 $850^\circ C$ 才能分解, 使得反应中 CO_2 浓度减少, 促使一系列反应向生成 CO_2 的方向进行, 因此提高了氢气的体积分数; MgO 虽然也吸收了 CO_2 形成 $MgCO_3$, 但是 $MgCO_3$ 在 $560^\circ C$ 下就会分解, 而整个气化反应温度至少需要 $600^\circ C$, 因此对于整个过程来说其并未起到吸收 CO_2 的作用, 对于反应的平衡也几乎无影响。由此可见, 单纯使用 MgO 对石油焦气化制氢的效果不明显。

4 小结

基于 Aspen Plus 软件建立石油焦-水蒸汽气化模型, 并对气化过程进行模拟, 主要研究气化温度、压力、添加剂质量、 H_2O/PC 对氢气体积分数的影响, 得出以下结论。

(1) 在石油焦气化工序中引入 CaO, 建立的一步法石油焦制取氢气方法可行。

(2) 随温度升高, 气化产物中 CO 的体积分数显著上升, H_2 的体积分数变化不大, 石油焦无 CaO 制氢的最适宜温度为 $600 \sim 700^\circ C$ 。

(3) 增大 H_2O/PC 比可以使 H_2 体积分数增大, 而 CO 和 CH_4 体积分数降低。

(4) 增大压力可以使气化产物中 H_2 体积分数降低, 石油焦制氢的最适宜压力为 $0.1 MPa$ 。

(5) 在相同条件下, 加入适当的 CaO 后, 可以使气化产物中氢气体积分数大幅度提高, 提高 20%; CaO 最佳添加量为石油焦质量流量的 3 倍, 同时 MgO 对石油焦气化制氢效果不显著。

(6) 温度对石油焦-CaO 制氢过程影响显著, 随温度升高, 氢气的体积分数有所降低, 但仍高于未加 CaO 时 H_2 的体积分数, 石油焦-CaO 气化制氢的最适宜温度为 $600 \sim 650^\circ C$ 。

(7) 加入 CaO 可使气化气体的 H_2S 被脱除, 使得燃气中几乎不含有 H_2S 。

参考文献

- [1] 盖希坤, 田原宇, 赵春利, 等. 石油焦水蒸气气化反应的实验研究[J]. 石油炼制与化工, 2014, (9): 24-29.
- [2] 欧阳振宇. 石油焦气化影响因素研究进展[J]. 石化技术, 2016, (11): 194-195.
- [3] 卢磊, 徐浩, 赵东风. 阴、阳离子对石油焦气化反应的影响[J]. 化工进展, 2017, 36, (6): 2298-2303.
- [4] 刘文, 尹晓晖, 李克海. 水煤浆气化制氢的气化压力选择[J]. 洁净煤技术, 2016, 22(5): 89-94.
- [5] Xiao J, Huang J, Zhong Q, et al. Modeling and simulation of petroleum coke calcination in pot calciner using two-fluid model[J]. JOM, 2016, 68(2): 643-655.
- [6] Yi Q, Feng J, Li W Y. Optimization and efficiency analysis of poly-generation system with coke-oven gas and coal gasified gas by Aspen Plus[J]. Fuel, 2012, 96(7): 131-140.
- [7] Therefore. Thermochemical equilibrium model of synthetic natural gas production from coal gasification using Aspen Plus[J]. International Journal of Chemical Engineering, 2014, 2014(2): 1-18.
- [8] Stanley I Sandler. Using Aspen Plus in thermodynamics instruction [M]. New York: Wiley Aiche, 2015: 10-15.
- [9] 张志刚, 段明哲, 宋一鸣, 等. 基于 Aspen Plus 的热解粉焦气流床气化过程模拟与分析[J]. 煤化学, 2015, 43(6): 10-13.
- [10] 邓昌俊. 基于 Aspen Plus 的低阶煤液态 CO_2 煤浆气化系统模拟研究[D]. 杭州: 杭州电子科技大学, 2016: 15-56.
- [11] Lin L S, Zhao C S. Study of the simulation of natural coke- H_2O gasification reaction by using the software Aspen Plus[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy & Power, 2012, 27(3): 355-360.
- [12] 于德平. 石油焦气化反应特性与动力学研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2013: 37-38.
- [13] 高杨, 肖军, 沈来宏. 生物质气化制氢的模拟[J]. 燃烧科学与技术, 2006, 12(6): 540-544. ■