

# 水煤浆气化制氢配套变换流程对比分析

王照成\*, 乔昱焱, 赵保林, 李繁荣  
(中国五环工程有限公司, 湖北 武汉 430223)

**摘要:**介绍了水煤浆气化制氢配套的 3 种变换流程:三段绝热变换、绝热+等温变换和两段等温变换。采用 Aspen Plus 软件对 3 种变换流程进行了模拟计算,同时从工艺流程、催化剂和公用工程消耗、设备投资及技术经济等方面对 3 种变换流程进行了对比分析,为水煤浆气化制氢变换流程设计提供参考。

**关键词:**水煤浆气化;制氢;绝热变换;等温变换;流程

中图分类号:TQ54

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)10-0231-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.10.052

## Comparison and analysis of water gas shift processes matching for hydrogen production based on coal water slurry gasification

WANG Zhao-cheng\*, QIAO Yu-yan, ZHAO Bao-lin, LI Fan-rong  
(Wuhuan Engineering Co., Ltd., Wuhan 430223, China)

**Abstract:** This paper introduces three kinds of water gas shift processes matching for hydrogen production based on coal water slurry gasification, including three-stage adiabatic water gas shift process, adiabatic plus isothermal water gas shift process and two-stage isothermal water gas shift process. Simulation is performed to these three shift processes by means of Aspen Plus software. Comparisons and analysis among these three shift processes are carried out from the aspects of process flow, catalyst, utility consumption, equipment investment and technical economy. These comparisons can provide valuable references for design of water gas shift process in hydrogen production based on coal water slurry gasification.

**Key words:** coal water slurry gasification; hydrogen production; adiabatic gas shift; isothermal water gas shift; process

煤制氢广泛应用于煤基化学品及石油炼制加氢等领域,在我国氢气生产中占据主导地位。煤制氢装置一般由煤气化、CO 变换(简称变换)、酸性气体脱除和氢气提纯等单元组成<sup>[1]</sup>。

变换单元的作用是在催化剂的作用下,通过变换反应将粗煤气中的 CO 转化为 H<sub>2</sub>,是煤制氢的关键技术之一<sup>[2]</sup>。变换单元的关键设备为变换炉,从变换反应热的移除方式来区分,变换炉可以分为绝热变换炉和等温变换炉 2 种类型。其中绝热变换炉通过在 2 个变换炉之间设置换热器,在反应器外移出反应热。等温变换炉则是在变换炉中内置换热管束,通过副产蒸汽的方式来移出反应热<sup>[3]</sup>。采用不同型式变换炉进行组合,可将变换流程分为绝热变换、绝热+等温变换和等温变换。

作为主要的煤气化技术之一,水煤浆气化在我国煤化工领域中占有较高的市场份额<sup>[4-5]</sup>。对于水煤浆气化制氢,可以采用三段绝热变换、绝热+等温变换及两段等温变换流程。本文中依托 10 万 m<sup>3</sup>/h 水煤浆气化制氢项目,采用 Aspen Plus 软件对 3 种

变换流程进行了模拟计算,并对 3 种变换流程进行了对比分析,为水煤浆气化制氢变换流程的设计提供参考。

## 1 工艺流程

### 1.1 三段绝热变换

三段绝热变换流程如图 1 所示,粗煤气首先经过煤气预热器预热后进入第一变换炉,在催化剂的作用下发生变换反应将粗煤气中的 CO 转化为 H<sub>2</sub>。出第一变换炉的变换气进入中压蒸汽过热器过热变换自产的中压蒸汽,然后依次进入煤气预热器和中压废热锅炉,通过加热粗煤气和副产中压蒸汽的方式进一步回收反应热。降温后的变换气进入第二变换炉中继续进行变换反应。离开第二变换炉的变换气经过次中压废热锅炉降温后进入第三变换炉完成最终的变换反应。出第三变换炉的变换气依次经过中压锅炉给水预热器、低压废热锅炉、低压锅炉给水预热器及除盐水预热器分级回收热量并在第一、第二和第三分离器中分离出冷凝液。来自第三分离器

的变换气经过变换气水冷器冷却降温后经第四分离器分离冷凝液后进入下游单元。

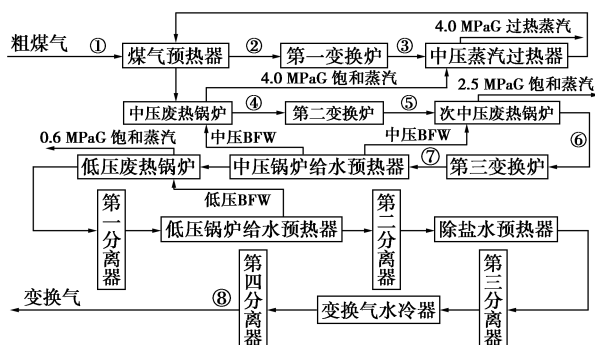


图 1 三段绝热变换流程示意图

### 1.2 绝热+等温变换

绝热+等温变换流程如图 2 所示,在此流程中,绝热变换炉即图 1 中的第一变换炉。2 个流程的区别在于绝热+等温变换流程采用 1 台等温变换炉取代了三段绝热变换流程中的第二、第三变换炉及次中压废热锅炉。来自中压废热锅炉的变换气进入到等温变换炉中进行变换反应,在等温变换炉中设置有换热管束,通过副产次中压蒸汽来移走反应热。等温变换炉前后的绝热反应部分及热量回收部分与三段绝热变换流程完全相同,在此不再赘述。

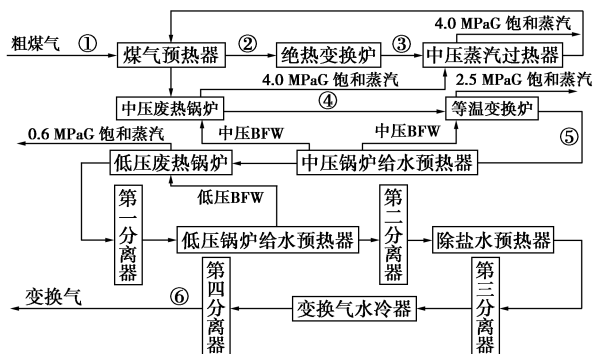


图 2 绝热+等温变换流程示意图

### 1.3 两段等温变换

两段等温变换流程如图 3 所示,粗煤气首先经过煤气预热器预热后进入第一等温变换炉进行变换反应,同时通过变换炉内的换热管束副产中压蒸汽以移走反应热。离开第一等温变换炉的变换气进入煤气预热器降温后进入第二等温变换炉中继续进行变换反应,同时通过变换炉内的换热管束副产次中压蒸汽以移走反应热。第二等温变换炉之后的热量回收部分与三段绝热变换流程完全相同,在此不再赘述。

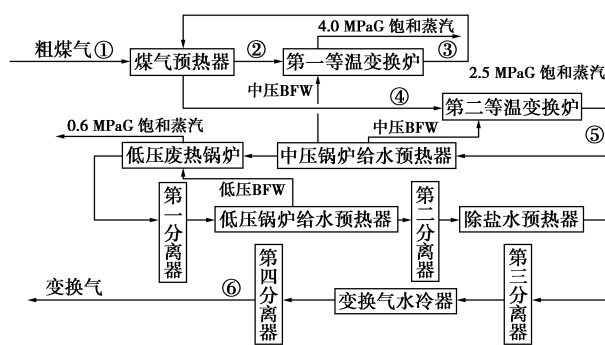


图 3 两段等温变换流程示意图

## 2 模拟计算

### 2.1 计算基准

依托 10 万 m<sup>3</sup>/h 水煤浆气化制氢装置,采用 Aspen Plus 7.2 软件对变换流程进行模拟计算。年操作时间为 8 000 h。粗煤气温度 236℃,压力 6.25 MPa,总湿基流量 262 075.5 m<sup>3</sup>/h,有效气(CO+H<sub>2</sub>)流量 101 397.0 m<sup>3</sup>/h。粗煤气摩尔组成(湿基)如表 1 所示,CO 干基摩尔分数为 47.84%,水气比为 1.14。

表 1 粗煤气组成 %

组分	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S+COS	其他
摩尔分数	16.37	22.32	7.67	53.34	0.08	0.22

### 2.2 计算结果

#### 2.2.1 三段绝热变换

三段绝热变换工艺操作参数见表 2。由表 2 可知,通过三段绝热变换将粗煤气中的 CO 干基摩尔分数由 47.87% 降低至 0.69%,总变换率为 97.89%,最终变换气中 H<sub>2</sub> 流量为 100 092.6 m<sup>3</sup>/h。其中经过第一变换炉 CO 干基摩尔分数由 47.87% 降低至 7.06%,变换率为 79.61%。经过第二变换炉 CO 干基摩尔分数由 7.06% 降低至 1.62%,变换率为 15.46%。经过第三变换炉 CO 干基摩尔分数由 1.62% 降低至 0.69%,变换率为 2.82%。

由以上分析可知,主要变换反应在第一变换炉和第二变换炉中完成,因此是否设置第三变换炉要结合全厂流程配置来考虑。例如,如果全厂有燃料气需求,则可考虑仅设置两段变换,变换气中残余的 CO 可以在后续单元中分离出来作为燃料气,降低投资。如果全厂无燃料气需求,则考虑设置三段变换,最大限度地将 CO 转化为 H<sub>2</sub>,降低有效气损失。

表2 三段绝热变换工艺操作参数

物料点	1	2	3	4	5	6	7	8
介质名称	粗煤气	变换气	变换气	变换气	变换气	变换气	变换气	变换气
温度/℃	236.0	280.0	447.5	264.9	298.1	240.4	246.2	40.0
压力/MPa	6.25	6.20	6.12	6.05	5.96	5.94	5.89	5.75
摩尔流量/(kmol·h <sup>-1</sup> )	11699.8	11699.8	11699.8	11699.8	11699.8	11699.8	11699.8	8015.1
摩尔组成/%								
H <sub>2</sub>	16.37	16.37	34.13	34.13	37.59	37.59	38.21	55.75
CO	22.32	22.32	4.55	4.55	1.10	1.10	0.47	0.69
CO <sub>2</sub>	7.67	7.67	25.43	25.43	28.89	28.89	29.51	42.91
H <sub>2</sub> O	53.34	53.34	35.58	35.58	32.12	32.12	31.50	0.21
H <sub>2</sub> S+COS	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.11
其他	0.22	0.22	0.23	0.23	0.22	0.22	0.23	0.33

### 2.2.2 绝热+等温变换计算结果

绝热+等温变换工艺操作参数见表3。由表3可知,通过绝热+等温变换将粗煤气中的CO干基摩尔分数由47.87%降低至0.63%,总变换率为98.07%,最终变换气中H<sub>2</sub>流量为100 203.9 m<sup>3</sup>/h。其中经过绝热变换炉CO干基摩尔分数由47.87%降低至7.06%,变换率为79.61%。经过等温变换炉CO干基摩尔分数由7.06%降低至0.63%,变换率为18.46%。

表3 绝热+等温变换工艺操作参数

物料点	1	2	3	4	5	6
介质名称	粗煤气	变换气	变换气	变换气	变换气	变换气
温度/℃	236.0	280.0	447.5	265.1	240.2	40.0
压力/MPa	6.25	6.20	6.12	6.05	6.02	5.85
摩尔流量/(kmol·h <sup>-1</sup> )	11699.8	11699.8	11699.8	11699.8	11699.8	8019.7
摩尔组成/%						
H <sub>2</sub>	16.37	16.37	34.13	34.13	38.25	55.78
CO	22.32	22.32	4.55	4.55	0.43	0.63
CO <sub>2</sub>	7.67	7.67	25.43	25.43	29.55	42.95
H <sub>2</sub> O	53.34	53.34	35.58	35.58	31.46	0.21
H <sub>2</sub> S+COS	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.11
其他	0.22	0.22	0.23	0.23	0.23	0.32

对比可知,绝热+等温变换虽然比三段绝热变换少了1个变换炉,但是总变换率提高了0.18%。等温变换炉内置换热管束,可以及时移走变换反应热,保证变换反应在较低温度下进行,提高了转化率。三段绝热变换中第二、第三变换炉的变换反应量由绝热+等温变换中等温变换炉完成。

### 2.2.3 两段等温变换计算结果

两段等温变换工艺操作参数见表4。由表4可知,通过两段等温变换将粗煤气中的CO干基摩尔分数由47.87%降低至0.58%,总变换率为98.21%,最终变换气中H<sub>2</sub>流量为100 284.8 m<sup>3</sup>/h。其中经过绝热变换炉CO干基摩尔分数由47.87%降低至2.19%,变换率为93.37%。经过等温变换炉CO干基摩尔分数由2.19%降低至0.58%,变换率为4.84%。两段等温变换的变换率比绝热+等温变换高0.14%。

表4 两段等温变换工艺操作参数

物料点	1	2	3	4	5	6
介质名称	粗煤气	变换气	变换气	变换气	变换气	变换气
温度/℃	236.0	280.0	299.7	254.5	240.2	40.0
压力/MPa	6.25	6.20	6.17	6.15	6.12	5.95
摩尔流量/(kmol·h <sup>-1</sup> )	11699.8	11699.8	11699.8	11699.8	11699.8	8023.3
摩尔组成						
H <sub>2</sub>	16.37	16.37	37.21	37.21	38.28	55.80
CO	22.32	22.32	1.48	1.48	0.40	0.58
CO <sub>2</sub>	7.67	7.67	28.51	28.51	29.59	42.98
H <sub>2</sub> O	53.34	53.34	32.50	32.50	31.42	0.20
H <sub>2</sub> S+COS	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.11
其他	0.22	0.22	0.22	0.22	0.23	0.33

## 3 对比分析

### 3.1 工艺流程对比

对比图1~图3可知,绝热+等温变换和两段等温变换均采用两段变换便达到了三段绝热变换的变

换率,缩短了工艺流程,减少了设备数量,缩小了装置占地。考虑绝热变换炉采用轴向炉,则三段绝热变换、绝热+等温变换及两段等温变换的系统阻力降分别约为 0.5、0.4、0.3 MPa。等温变换炉具有较低的阻力降,不仅可以降低下游酸性气体脱除单元溶剂循环量从而节约装置能耗,还可以节省后续合成单元(如果有)的压缩功。不过,如果绝热变换炉同样采用径向结构,则绝热+等温变换及两段等温变换的系统阻力降则不再具有明显优势。

### 3.2 催化剂及公用工程消耗

3 种变换流程的催化剂和公用工程消耗如表 5 所示,由于等温变换炉采用内置换热管束的方式及时移出反应热,使得变换反应能够沿着最佳反应曲线进行,因此催化剂装填量少于绝热变换炉,所以三段绝热变换催化剂装填量最多,绝热+等温变换次之,两段等温变换最少。三段绝热变换和绝热+等温变换可以利用第一个绝热变换炉出口的高温变换气过热中压蒸汽,两者副产的蒸汽总量基本相当,分别为 78.5 t/h 和 79.3 t/h。两段等温变换中第一等温变换炉变换率较高,反应热较多,因此副产的中压饱和蒸汽较多。由于无法过热中压蒸汽,因此两段等温变换副产蒸汽总量高于前 2 个流程,为 84.5 t/h。3 个流程中用于预热除盐水的低位余热及循环冷却水消耗量基本相当。

表 5 不同变换流程催化剂及公用工程消耗表

项目	三段	绝热+	两段	备注
	绝热 变换	等温 变换	等温 变换	
变换催化剂/m <sup>3</sup>	157.6	129.7	116.0	一次装填量
4.0 MPa G 过热蒸汽/(t·h <sup>-1</sup> )	-28.2	-27.6	0	“-”表示副产
4.0 MPa G 饱和蒸汽/(t·h <sup>-1</sup> )	0	0	-43.5	“-”表示副产
2.5 MPa G 饱和蒸汽/(t·h <sup>-1</sup> )	-14.3	-15.7	-6.0	“-”表示副产
0.6 MPa G 饱和蒸汽/(t·h <sup>-1</sup> )	-36.0	-36.0	-35.0	“-”表示副产
6.0 MPa G 锅炉给水/(t·h <sup>-1</sup> )	43.8	44.6	51.0	
2.0 MPa G 锅炉给水/(t·h <sup>-1</sup> )	37.1	37.1	36.1	
低位余热(预热除盐水)/ (GJ·h <sup>-1</sup> )	-102.7	-100.8	-100.4	“-”表示回收 低位热量
循环冷却水(Δt=10℃)/ (t·h <sup>-1</sup> )	270.5	270.7	270.9	

### 3.3 设备投资

3 种变换流程的设备投资如表 6 所示,两段等温变换设备投资最高,绝热+等温变换设备投资最低,三段绝热变换设备投资居于二者之间。两段等温变换设备投资分别比三段绝热变换和绝热+等温

变换高 186 万元和 213 万元。

表 6 不同变换流程设备投资对比表 万元

	三段绝热变换	绝热+等温变换	两段等温变换
设备投资	2202	2175	2388

### 3.4 技术经济对比

不同变换流程技术经济对比见表 7。由表 7 可知,当中压饱和蒸汽有合适用户时,三段绝热变换、绝热+等温变换、两段等温变换的运行成本分别为 -7 026.8、-7 139.5、-7 280.8 元/h。两段等温变换比三段绝热变换和绝热+等温变换每小时运行费用分别节省 254.0、141.3 元,每年运行费用分别节省 203.2 万、113.0 万元。两段等温变换分别运行 11.0 个月和 22.6 个月便可以收回比三段绝热变换和绝热+等温变换高出的设备投资。当两段等温变换所产中压饱和蒸汽没有合适用户时,中压饱和蒸汽只能减压至低压蒸汽管网,此时绝热+等温变换运行成本最低。总体而言,3 种变换流程在设备投资和运行成本之间的差别并不明显。

表 7 不同变换流程技术经济对比表

项目	单价	运行成本/(元·h <sup>-1</sup> )		
		三段绝 热变换	绝热+ 等温变换	两段等 温变换
变换催化剂	45000 元/m <sup>3</sup>	337.1	259.6	182.8
4.0 MPa G 过热蒸汽	80 元/t	-2256	-2208	0
4.0 MPa G 饱和蒸汽	70 元/t	0	0	-3045
2.5 MPa G 饱和蒸汽	70 元/t	-1001	-1099	-420
0.6 MPa G 饱和蒸汽	60 元/t	-2160	-2160	-2100
6.0 MPa G 锅炉给水	10 元/t	438	446	510
2.0 MPa G 锅炉给水	9 元/t	333.9	333.9	324.9
低位余热	27 元/GJ	-2772.9	-2721.6	-2710.8
循环冷却水	0.2 元/t	54.1	54.1	54.2
氢气产量差值	0.4 元/m <sup>3</sup>	0	-44.5	-76.9
总计		-7026.8	-7139.5	-7280.8

注:①三段绝热变换催化剂平均寿命为 2.63 a,绝热+等温变换催化剂平均寿命为 2.81 a,两段等温变换催化剂平均寿命为 3.57 a;②“-”表示副产;③低位余热折算为 0.6 MPa 饱和蒸汽来计算;④假设两段等温变换流程副产的 4.0 MPa 饱和蒸汽均能够被合理利用。

## 4 结论及建议

和三段绝热变换相比,绝热+等温变换和两段等温变换具有流程短、占地少、系统阻力降低等优点。三者设备投资及运行成本之间并无明显区别。

(下转第 236 页)

## 1.2 材料

卡培他滨原料药,连云港贵科药业有限公司生产,批号 003160701,质量分数为 99.4%;卡培他滨对照品,中国食品药品检定研究院生产,批号 420018-201501,质量分数为 99.7%。其他试剂及其规格如表 1 所示。

表 1 试剂药品一览表

药品名称	级别及质量分数/%	生产厂家
溴化钾	光谱纯, ≥99.9	天津市科密欧化学试剂有限公司
甲醇	分析纯, ≥99.5	天津市风船化学试剂科技有限公司
甲醇	一级色谱纯, ≥99.9	天津市四友精细化学品有限公司
乙腈	一级色谱纯, ≥99.9	天津市四友精细化学品有限公司
冰乙酸	分析纯, ≥99.5	天津市风船化学试剂科技有限公司
硝酸亚铈	分析纯, ≥99	国药集团化学试剂有限公司
高氯酸	分析纯, 70.0~72.0	国药集团化学试剂有限公司
邻苯二甲酸氢钾	基准试剂, ≥99.5	天津市科密欧化学试剂有限公司
纯水	≥99.9	实验室自制

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 红外分光光度法(IR spectrophotometry)

红外分光光度法用于化合物的鉴别、检查或含量测定,具有专属性和准确度<sup>[9]</sup>。

供试品的制备与测定:卡培他滨供试品采用压片法进行测定。将 2 mg 卡培他滨样品混在 300 mg 溴化钾中压片并进行测定。光谱分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>。

供试品制备时,研磨程度的差异或吸水程度不

(上接第 234 页)

在进行变换流程选择时,要兼顾全厂能效及运行可靠性。三段绝热变换可以副产中压过热蒸汽作为动力蒸汽,但是流程长、占地多、系统阻力降大。两段等温变换虽然克服了上述三段绝热变换的缺点,但是由于其只能副产中压饱和蒸汽,适用于有中压饱和蒸汽用户的项目。如果没有合适的用户,只能减压至低压管网,造成能效的降低。相比而言,绝热+等温变换有效地整合了前 2 种流程的优点,具有更强的适用性。

另外,等温变换是近些年新推广的技术,等温变换炉尚缺乏大型化、长周期的运行业绩。粗煤气中腐蚀组分多,如开停车维护不当,等温变换炉内换热管存在腐蚀破裂风险,同时等温变换炉催化剂存在装卸难度大等问题,这些风险因素影响制约装置的

同等均会影响光谱的形状。因此,进行光谱比对时,应考虑各种因素可能造成的影响。鉴别时,卡培他滨对照品与样品实测谱带的波数误差应小于规定值的 ±5 cm<sup>-1</sup> (0.5%)。

### 1.3.2 旋光度测定法(Optical Rotation)

在一定波长与温度下,偏振光透过每 1 mL 含有 1 g 旋光性物质的溶液且光路为长 1 dm 时,测得的旋光度为比旋度。比旋度用于鉴别或检查光学活性药品的纯杂程度,亦可用于测定光学活性药品的质量分数。

待测液制备:精密称量卡培他滨,加甲醇溶解并定量稀释制成每 1 mL 中约含 10 mg 卡培他滨的溶液(1.0%)。

采用钠光谱的 D 线(589.3 nm)测定旋光度,测定管长度为 1 dm,测定温度为 20℃。待测液配制后 30 min 内应完成旋光度测定,测定时将测定管用供试液体冲洗数次,注入供试液体时应避免产生气泡。

### 1.3.3 高效液相色谱法(High-Pressure Liquid Chromatography, HPLC)

高效液相色谱法是采用高压输液泵将规定的流动相泵入装有填充剂的色谱柱,并对供试品进行分离测定。本研究中采用外标法计算供试品中卡培他滨含量。

色谱条件与操作参数:色谱柱为 25 cm×4.6 mm 不锈钢色谱柱,填充剂为粒径 5 μm 的十八烷基硅烷键合硅胶;柱温为 40℃;进样供试品温度为 5℃,进样量为 10 μL;检测器为紫外-可见光检测器,检测波长为 250 nm<sup>[10]</sup>。

稳定运行和等温变换的技术推广。因此,需要继续优化等温变换炉的选材和结构,并建立起严格有效的开停车保护程序,保证变换装置“安、稳、长、满、优”运行,等温变换才能为越来越多的用户接受。

## 参考文献

- [1] 李庆勋,刘晓彤,刘克峰,等.大规模工业制氢工艺技术及其经济性比较[J].天然气化工:CI 化学与化工,2015,40(1):78-82.
- [2] 赵鹏飞,徐春华.煤制油配套变换技术方案的比选探讨[J].现代化工,2017,37(8):186-189.
- [3] 王照成,严义刚,李繁荣.耐硫变换技术及其在煤化工中的应用[J].化肥设计,2017,55(3):22-26.
- [4] 汪寿建.现代煤气化技术发展趋势及应用综述[J].化工进展,2016,35(3):653-664.
- [5] 戴厚良,何祚云.煤气化技术发展的现状和进展[J].石油炼制与化工,2014,45(4):1-7. ■