

焦炉煤气制氢的二氧化碳排放分析

姬存民*, 惠武卫, 赵合楠, 周强, 于媛

(西南化工研究设计院有限公司, 工业排放气综合利用国家重点实验室,
国家碳一化学工程技术研究中心, 四川成都 610025)

摘要:介绍了 2 种典型的焦炉煤气制氢工艺, 并对焦炉煤气直接制氢过程进行了碳排放分析, 计算了该制氢过程的二氧化碳排放, 指出焦炉煤气制氢相较于传统天然气制氢可减排二氧化碳 88% 以上, 是当下重要的低碳氢来源路径之一, 同时指出发展工业副产气制氢对推动我国氢能供应体系的建设有着积极的意义。

关键词: 氢; 二氧化碳排放; 焦炉煤气; 碳减排

中图分类号: TQ116.2; TQ015

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)05-0224-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.05.039

Analysis on carbon dioxide emission in hydrogen production from coke oven gas

Ji Cun-min*, Hui Wu-wei, Zhao He-nan, Zhou Qiang, Yu Yuan

(State Key Laboratory for Comprehensive Utilization of Industrial Vent Gas, National Engineering

Research Center for C1 Chemistry, Southwest Institute of Chemical Co., Ltd., Chengdu 610025, China)

Abstract: Two kinds of typical coke oven gas to hydrogen processes are introduced, and a detailed analysis is performed on the carbon dioxide emission reduction of these processes. It is pointed out that compared with traditional natural gas to hydrogen process, coke oven gas to hydrogen process can reduce carbon dioxide emission by more than 88%, making it one of the important sources of hydrogen with low carbon dioxide emission at present. It is also suggested that the development of hydrogen production from industrial by-product gas has positive significance in promoting the construction of China's hydrogen energy supply system.

Key words: hydrogen; carbon dioxide emission; coke oven gas; carbon dioxide emission reduction

氢是无碳、清洁能源,也是重要的化学品及工业原料。预计 2050 年全世界 20% 的二氧化碳减排可以通过氢能替代的方式完成,氢能消费将占世界能源市场的 18%^[1]。目前氢的主要利用是作为化学原料,世界上四大氢气应用场景主要包括钢铁、合成氨、甲醇和炼化^[2],中国应用以合成氨、甲醇、炼化等石油化工行业为主,这些行业的二氧化碳排放量较大,低碳的氢气来源是减少合成氨、甲醇、炼化行业二氧化碳排放的关键。全球约 48% 的氢气来源于天然气蒸汽转化(重整)制氢^[3],而我国采用天然气制氢的比例相对较低^[4],2021 年,我国氢气产量约 3.470×10^4 t^[5],其中工业副产气制氢占比 22%。

煤制氢、天然气制氢因原料中含有碳元素,故其制氢过程产生了大量的二氧化碳排放,制氢过程的碳排放一般以制取单位质量氢的二氧化碳排放量 (kg/kg) 计量,相关研究^[3,6-8]指出,煤制氢工艺的碳

排放为 24.9~30.4 kg/kg,天然气制氢的碳排放为 3.9~15 kg/kg,而工业副产气制氢的碳排放研究较少,一般认为工业副产气制氢的二氧化碳排放强度介于化石燃料制氢和可再生能源电解水制氢之间^[9],碳排放约为 0.1~0.2 kg/kg,未给出详细的分析计算过程。基于此,本文中选取目前最具代表性的焦炉煤气制氢为研究对象,详述了 2 种典型的焦炉煤气制氢工艺技术,对其中焦炉煤气直接分离制氢工艺进行碳排放分析,给出了二氧化碳排放的计算边界及过程,研究了影响碳排放的因素,探讨了降低制氢 CO₂ 排放的途径。

1 工业副产气制氢与碳排放

工业副产气(也称工业排放气)是工业生产过程中的各种气体的总称,炼油、焦化等工业过程中的副产气中大多含有 H₂,如焦炉煤气、重整气等。

收稿日期:2023-08-24;修回日期:2024-03-05

基金项目:四川省科技服务业项目(2021GFW007)

作者简介:姬存民(1989-),男,硕士,高级工程师,研究方向为氢能与制氢、工业副产气综合利用、CO₂ 减排与利用,通讯联系人,scujcm@

163.com。

表 1^[10-11]列出了典型焦炉煤气和重整气的组成。

表 1 焦炉煤气和炼厂重整气组成(体积分数) %

排放气类别	典型组成
焦炉煤气	H ₂ 57.2, CH ₄ 25.8, CO 7.4, C _n H _m 3.1, CO ₂ 3.2, N ₂ 2.9
炼厂重整气	H ₂ 86.5, CH ₄ 4.5, C ₂ +9.0

由表 1 可知,焦炉煤气和炼厂重整气都含有大量氢气和烃类物质,是良好的制氢原料气源。焦炉煤气是煤炭炼焦产物之一,一般 1 t 煤焦化可副产焦炉煤气 350~420 m³ 焦炉煤气^[12],2022 年全国焦炭产量 4.73 亿 t^[13],副产焦炉煤气约 2 100 亿 m³,其中含有约 1 100 亿 m³ 氢,因此焦炉煤气制氢是工业副产气制氢主要的方式,与煤和天然气制氢相比,焦炉煤气制氢流程短、能耗低,焦化企业一般公辅设施齐全,装置建设便利,具有较大的投资和成本优势。

焦炉煤气、炼厂重整气等工业副产气是炼焦和炼油过程中的产物之一,用作燃料时会直接产生二氧化碳排放,如果将其化工利用,将延缓碳排放,且可以替代相关化石能源,相当于源头替代减碳,故焦炉煤气等含氢工业副产气用于制氢将会产生较大的碳减排效益。

2 焦炉煤气制氢工艺

焦炉煤气制氢通常采用变压吸附技术从焦炉煤气中分离氢气,该工艺生产的氢气纯度可达 99.9% 及以上,从 20 世纪 80 年代开始,我国宝钢、武钢等企业先后建设了多套 100~5 000 m³/h、纯度为 99.99% 及更高的焦炉煤气变压吸附制氢装置^[14]。

变压吸附分离提纯氢气技术由西南化工研究设计院从 20 世纪 70 年代初在我国率先开始进行工业应用的研究,具有自动化程度高、灵活性好、氢气纯度高、适用气源广等特点,目前焦炉煤气提氢几乎全部采用变压吸附技术^[9]。

2.1 焦炉煤气直接制氢的工艺

焦炉煤气压缩净化直接制氢的工艺流程如图 1 所示。

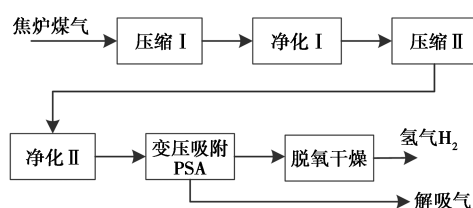


图 1 焦炉煤气直接制氢流程简图

焦炉煤气从气柜引出后,先经压缩机加压后进行净化,净化后的焦炉煤气进入变压吸附分离装置,在变压吸附装置中,焦炉煤气中的除氢以外的组分被吸附在复合吸附剂床层中,氢气从吸附器顶部产出,再经脱氧干燥后得到产品氢气。多台吸附器可以连续不断地产出氢气,吸附在吸附剂床层中的气体组成也连续被解吸出来,形成的解吸气返回燃料气管网作燃料,也可以用作制液化天然气或其他富甲烷气转化原料进一步利用。

焦炉煤气制氢的 2 大关键技术是焦炉煤气净化和变压吸附氢气分离技术。焦炉煤气中含有粉尘、焦油、萘、苯、氨、氰化物、硫化物等多种杂质组分,目前应用较多的干法净化工艺流程如图 2 所示,焦炉煤气先经过除尘和脱焦油,然后在脱萘剂作用下脱除杂质萘,再经脱硫单元脱除有机硫和无机硫,最后脱除大分子高沸点的烃和氮化物^[15]。经过上述过程的净化气作为制氢原料气。

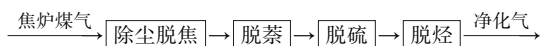


图 2 焦炉煤气干法净化工艺流程

2.2 焦炉煤气蒸汽转化制氢工艺

焦炉煤气转化制氢工艺是焦炉煤气经压缩净化后,增加蒸汽转化炉,采用蒸汽催化转化,将焦炉煤气中的甲烷及低碳烃类转化为 CO 和 H₂,再经变换和变压吸附装置分离得到氢气,该工艺可最大化地将焦炉煤气中的甲烷、烃类及 CO 等物质转化为氢气。该工艺流程简图如图 3。

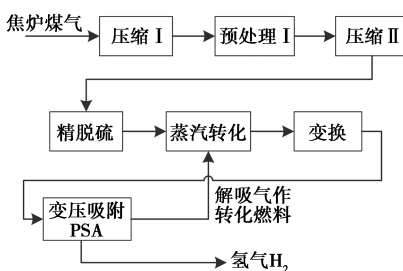


图 3 焦炉煤气蒸汽转化制氢工艺流程

随着净化、转化、分离等技术的发展,焦炉煤气制氢的工艺有了新的发展方向,如焦炉煤气化学链重整制氢技术受到关注,目前处于实验室阶段;催化重整焦炉煤气制氢技术已实现小范围的工业化应用^[16]。

3 焦炉煤气制氢碳排放分析与计算

3.1 碳排放边界分析与基础数据

基于图 1 流程的焦炉煤气制氢工艺,采用西南

化工研究设计院设计的某 1 000 m³/h 焦炉煤气制氢装置的设计数据,该装置的原料焦炉煤气和制氢后的解吸气组成如表 2,该装置每 1 m³ 氢气的消耗如表 3 所示。

表 2 焦炉煤气及解吸气组成(体积分数) %

组分	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ +	N ₂	O ₂
焦炉煤气	57.20	7.4	3.20	25.80	3.10	2.90	0.40
解吸气	13.82	14.9	6.44	51.95	6.24	5.84	0.81

表 3 焦炉煤气制氢每 1 m³ 氢气消耗

项目	消耗额	项目	消耗额
焦炉煤气/m ³	1.976	0.1 MPa 蒸汽/t	0.03
电/kWh	0.16	仪表空气/m ³	0.01
循环冷却水/t	0.04	解吸气/m ³	-0.98

上述装置物料平衡表如表 4 所示。

表 4 焦炉煤气制氢装置物料平衡表

项目	焦炉煤气	解吸气	氢气
气量/m ³	1986.6	986.6	1000
热值/(kJ·m ⁻³)	18472.99	18472.99	18472.99
热量/MJ	36698.45	18225.46	18472.99

对上述体系衡算,计算边界如图 4。

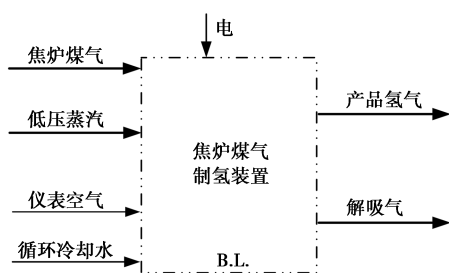


图 4 碳排放计算边界

整个制氢装置输入有焦炉煤气和公用工程(电、空气、水等),碳排放分为直接排放和间接排放,直接排放即为焦炉煤气消耗引起的排放,间接排放为公用工程消耗引起的二氧化碳排放。

3.2 直接排放计算

制氢装置的直接消耗为焦炉煤气,应根据不同场景进行多层次分析。场景一为焦炉煤气本身没有利用,此种场景下,焦炉煤气制氢装置的直接排放为零。场景二是焦炉煤气用作燃料,采用热量平衡的方式进行分析,在上述计算边界内进行对比发现,焦炉煤气经过制氢装置后发生的改变是气量减少,组分变化。因此可用热值作为参数对制氢装置进行

衡算。

在焦炉煤气用作燃料的场景下,由表 4 可知解吸气的热值高于焦炉煤气,因制氢装置引起的总变化即为燃料放热量的减少,忽略燃烧效率变化,该燃料放热量减少 29.4%。故可将制氢的消耗等效为燃料放热量的减少,而该部分热量的减少需要补充燃料,以补充同状态的天然气(组成如表 5)燃料为准,可计算得到补充天然气的量,补充天然气燃烧排放的二氧化碳即可视为焦炉煤气制氢的直接二氧化碳排放。

表 5 天然气组成表

组分	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	N ₂
体积分数%	1.2	93.30	1.20	2.10	2.20
热值/(kJ·m ⁻³)	36165.24				

对制氢过程进行热量衡算,氢气提取带走的热量为 18 472.99 MJ,即天然气量需补充的热量为 18 472.99 MJ,根据表 5 中天然气热值(36 165.24 kJ/m³)数据,计算得到需补充的天然气量为 298.1 m³,也即焦炉煤气制氢每生产 1 m³ 氢气的原料消耗可折算成消耗 0.298 1 m³ 天然气。

根据元素守恒,表 5 中 1 m³ 天然气完全燃烧排放 CO₂ 为 1.032 m³,也即上述条件下的焦炉煤气制氢每 1 m³ 氢气的直接排放为 0.308 m³ CO₂,折算成质量排放量为 0.604 kg/m³ H₂,也即 6.765 kg/kg。

3.3 间接排放计算

采用相关报道^[8]的公辅工程碳排放数据,也即每 1 kWh 电的 CO₂ 排放量为 0.583 9 kg,每 1 t 循环冷却水的 CO₂ 排放量为 0.064 2 kg,每 1 m³ 仪表空气的 CO₂ 排放量为 0.081 7 kg,每 1 t 低压蒸汽的 CO₂ 排放量为 2.726 8 kg。将上述排放数据代入消耗表计算的得到该制氢装置的间接排放如表 6 所示。

表 6 间接二氧化碳排放表

项目	消耗	排放系数	CO ₂ 排放*	排放占比
电/kWh	0.162	0.5839	0.09459	93.19%
循环冷却水/t	0.010	0.0642	0.00064	0.63%
蒸汽(0.1 MPa)/t	0.002	2.7268	0.00545	5.37%
仪表空气/m ³	0.010	0.0817	0.00082	0.81%
小计			0.10150	100.00%

注:* 该列单位为 kg。

由表 6 可知焦炉煤气制 1 m³ 氢气的间接二氧

碳排放为 0.101 50 kg,折合 1 kg 氢气的间接排放为 1.137 kg。焦炉煤气制氢 93%的间接排放是因压缩等过程的电耗引起的,因此开发新型的常压焦炉煤气分离氢的技术可以降低焦炉煤气制氢的碳排放。因热量替代引起的排放是无法减少的。

4 结论与展望

在焦炉煤气未做利用的情景下,典型焦炉煤气制氢的二氧化碳排放为 1.137 kg/kg,该排放主要是由于公辅工程消耗引起的,该排放值相较于天然气制氢(10.11 kg/kg)减排 88%以上,相较于煤制氢(27.65 kg/kg)减排 95%以上。目前工业化的电解水制氢装置电耗 4~4.5 kWh/m³,按电网电每 1 kWh 电的 CO₂ 排放量为 0.583 9 kg 计,仅电耗引起的排放是 2.623 kg/kg,显然高于焦炉煤气在未做利用的情景下焦炉煤气制氢的碳排放,因此焦炉煤气制氢的碳排放是仅次于可再生能源制氢(近零排放)的低碳制氢路径。

在考虑焦炉煤气、氢气热值的情景下,典型的焦炉煤气制氢的氢气碳排放为 7.902 kg/kg,相较于天然气制氢减少碳排放 21%;相较于煤制氢减少碳排放 72%。大力发展以焦炉煤气制氢为代表的工业副产气制氢是实现碳达峰碳中和目标的重要路径之一。

参考文献

- [1] 俞红梅,邵志刚,侯明,等.电解水制氢技术研究进展与发展建议[J].中国工程科学,2021,(2):146-152.
- [2] 孙晖,孟祥海,魏景海,等.绿电制氢生产氨的新场景与实践[J].化工进展,2023,42(2):1098-1102.
- [3] 谢欣烁,杨卫娟,施伟,等.制氢技术的生命周期评价研究进展[J].化工进展,2018,37(6):2147-2158.
- [4] Li J, Cheng W. CoMParative life cycle energy consumption, carbon emissions and economic costs of hydrogen production from coke oven gas and coal gasification[J]. Int J Hydrogen Energ, 2020, 45(51):27979-27993.
- [5] 杨铮,田桂丽.我国氢气市场分析与发展前景研判[J].化学工业,2022,40(4):51-57.
- [6] 徐冬,孙楠楠,张九天,等.通过耦合碳捕集、利用与封存实现低碳制氢的潜力分析[J].热力发电,2021,50(10):53-61.
- [7] Bhandari R, Trudewind C A, Zapp P. Life cycle assessment of hydrogen production via electrolysis—A review[J]. J Clean Prod, 2014, 85:151-163.
- [8] 姬存民,陈健,周强,等.天然气蒸汽转化制氢工艺二氧化碳排放计算与分析[J].天然气化工:C1 化学与化工,2022,47(2):103-108.
- [9] 陈健,姬存民,卜令兵.碳中和背景下工业副产气制氢技术研究与应用[J].化工进展,2022,41(3):1479-1486.
- [10] 刘家明,王玉翠,蒋荣兴,等.炼油装置工艺与工程[M].北京:中国石化出版社,2017.
- [11] 姬存民,惠武卫,龙雨谦,等.焦炉煤气制甲醇联产燃料电池氢[J].冶金动力,2020,(6):17-19.
- [12] 刘辉,王雯,魏晓明,等.工业副产煤气的资源化利用研究进展[J].现代化工,2016,36(4):46-52.
- [13] 国家统计局.国家数据-能源[OL].<http://data.stats.gov.cn/easyquery.htm?cn=C01>.
- [14] 李子麒,李英楠,贾贺,等.焦炉煤气资源化利用现状及展望[C]//中国金属学会能源与热工分会,东北大学:第十届全国能源与热工学术年会论文集,2019:5.
- [15] 殷文华,李克兵,赵明正,等.焦炉煤气净化提取氢燃料电池用氢气[J].天然气化工:C1 化学与化工,2019,44(1):87-90.
- [16] 李志强,王华,李孔斋.焦炉煤气制氢技术研究进展[J].洁净煤技术,2023,29(4):31-48. ■

赢创使用绿色电力生产特种丙烯酸酯

赢创正使用可再生能源为其位于德国达姆施塔特的 DEGACRYL® 特种丙烯酸酯生产装置供电,从而每年减少约 1 400 t 的碳排放。

在生产过程中使用可再生能源与赢创的可持续发展战略相符。特种聚合物业务线特种丙烯酸酯产品负责人 Claudia Meister 博士表示:“除了通过产品帮助客户打造更可持续的解决方案,我们也在积极减少 DEGACRYL® 产品的碳足迹。”

此举不仅帮助公司实现自身的可持续发展目标,也能进一步满足市场需求。“越来越多的客户要求以可持续的方式生产产品。现在我们可以在这方面更好地支持客

户,同时减少生产过程中的碳排放。” Claudia Meister 博士补充道。

达姆施塔特的特种丙烯酸酯生产装置通过签署可再生能源合作协议(PPA),实现绿电供应。在生产过程中使用绿电是赢创持续提升特种丙烯酸酯可持续效益的重要方式。多年来,在这一产品生产环节,赢创一直积极使用当地废弃物处理产生的废热来加热生产所需的蒸汽。

DEGACRYL® 特种丙烯酸酯应用范围广泛。在包装行业,它们是食品包装用热熔胶不可或缺的原料,可用于创新、环保包装解决方案。在医疗领域,特种丙烯酸酯是制作齿科和骨水泥等产品的原料,还可用于粘合剂应用。(杨惠莹)