

整合化学链空分制氧及 CCS 技术的 煤气化制氢工艺模拟研究

诸林, 张政

(西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500)

摘要:整合化学链空分制氧及钙基循环 CO₂ 捕集技术, 提出了一种新的煤气化制氢工艺。根据 Gibbs 自由能最小化原理, 利用 Aspen Plus 对所建工艺进行了模拟。模拟结果显示, 在文中所给操作、进料条件下, 该工艺所得粗煤气的冷煤气效率为 80.35%, 产品气中 H₂ 体积分数大于 99.97%。同时对工艺中气化反应温度、水气转换反应温度和 CaO 进料量等主要影响因素进行了分析讨论, 得出氢效率和碳捕集率随 CaO 进料量增大均呈先增加后减小的趋势。

关键词:制氢; 煤气化; 双化学链过程; Aspen Plus

中图分类号: TQ546

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)07-0159-05

Hydrogen production by coal gasification system integrated with chemical looping air separation and carbon capture and storage (CCS) technologies

ZHU Lin, ZHANG Zheng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: Hydrogen production by coal gasification system integrated with chemical looping air separation and carbon capture and storage (CCS) technologies, has been proposed as a novel hydrogen generation technology in this study. Based on the Gibbs free energy minimization principle, Aspen Plus has been employed to simulate this system. The simulation results show that the cold gas efficiency of the raw syngas is 80.35%, and H₂ in the product gas is more than 99.97% according to the operation and feed flow conditions given by this article. The three main factors, such as gasification temperature, water-gas shift reaction temperature and the feed flow of CaO have been analyzed. It indicates that both mole fraction of H₂ and carbon capture rate are firstly increased and then decreased with the increase in feed flow of CaO.

Key words: hydrogen production; coal gasification; dual chemical looping process; Aspen Plus

氢气因其可再生、无污染、高效等特点成为近年来能源领域的研究热点^[1]。传统制氢方法主要包括水电解法、重油部分氧化法、煤气化法、生物质基化合物水蒸气重整法等^[2-4]。结合我国贫油、少气、富煤的能源结构特点, 煤气化法更符合我国国情。煤气化制氢工艺流程包括煤气化和水气转换反应 2 个部分。目前煤气化过程中氧气主要来源于空气深冷分离 (cryogenic air separation unit, CASU), 随着化学链技术研究的深入, Moghtaderi 等^[5-9]提出了化学链制氧 (chemical looping air separation, CLAS), 并得出其较传统 CASU 平均能耗降低约 90%。同时, 在 CLAS 工艺还原部分加入惰性组分 (如水蒸气) 不仅可降低氧气分压, 促进脱氧, 还可在煤气化反应中起到气化剂的作用。

煤炭捕集及封存技术 (carbon capture and sequestration, CCS) 被认为是处理 CO₂ 排放问题的有效手段之一^[10]。其中钙基循环 CO₂ 捕集技术是近年来研究者们较关注的新方法。其过程主要利用

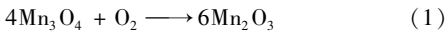
CaO 吸收水气转换反应 (Water-gas shift reaction, WGS) 中产生的 CO₂, 再将生成的 CaCO₃ 输送至煅烧室, 在合适的温度、压力下, 使其脱出 CO₂。CO₂ 的移除会促进 WGS 反应向产氢方向进行, 同时从 CaCO₃ 所脱出的 CO₂ 中不含杂质。Cormos 等^[11-13]结合钙基循环 CO₂ 捕集技术, 研究了煤气化制氢工艺, 证实了其可行性。

笔者依据 Gibbs 自由能最小化原理, 利用 Aspen Plus 对整合 CLAS 和钙基循环 CO₂ 捕集技术的煤气化制氢工艺进行模拟研究, 并对其主要影响参数进行分析讨论, 以期对制氢技术提供新路径。

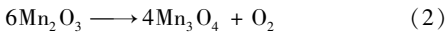
1 整合 CLAS 及钙基循环 CO₂ 捕集技术的煤气化制氢工艺

整合 CLAS 及钙基循环 CO₂ 捕集技术的煤气化制氢工艺简图如图 1 所示。其中, CLAS 技术通过氧载体循环地吸放氧气, 达到制氧目的, 根据文献^[9], 选择所需还原温度低, 反应速率快的 Mn₂O₃/

Mn₃O₄ 作为氧载体。Mn₃O₄ 在氧化反应器中与新鲜空气中氧气进行反应生成 Mn₂O₃：

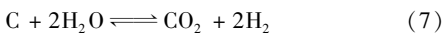
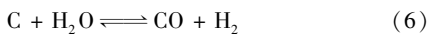
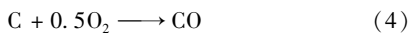


氧化后的氧载体 Mn₂O₃ 被输送至还原反应器，在水蒸气气氛中，脱出 O₂：



反应(1)、(2)为一对互逆反应，理论上，反应(1)放出能量与反应(2)所需能量相当。通过氧载体循环，可将氧化反应所放出能量传递给还原反应，不足部分可通过外界提供。

还原反应器中产生的 O₂ 和水蒸气进入到气化炉中参与煤粉气化反应，如反应(3)至反应(9)^[13-14]。



目前气化炉主要包括 3 类：固定床气化炉、流化床气化炉和气流床气化炉。其中，气流床气化炉在吨煤煤气产率、碳转化率、蒸气消耗量方面较其他 2 种气化炉更具优势^[15]。因此，选用气流床气化炉作为模拟对象。

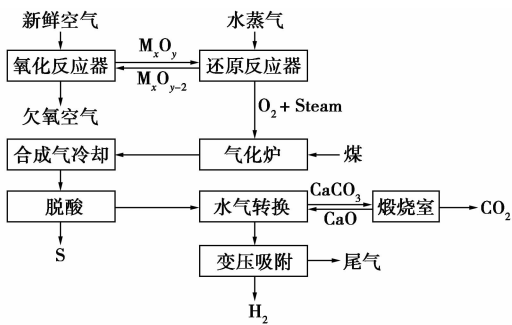
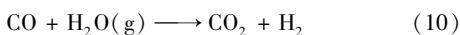


图 1 基于双化学链过程的煤气化制氢工艺

气化生成的粗煤气经冷却去渣后，去除其中的酸性气体，送入水气转换反应器中。通过外加水，在水气转换反应器中主要发生以下反应：

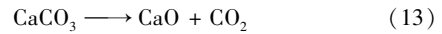


水气转换反应器中 CaO 对生成的 CO₂ 进行吸收：



所产生的 CaCO₃ 被送入煅烧器中，通过高温使其分离出 CO₂，如反应(13)。脱除 CO₂ 后所得 CaO

循环回水气转换反应器。



反应(12)和反应(13)为一对互逆反应，通过 Ca 基载体循环，可使水气转换反应中放出的热量进入到煅烧室内，不足的部分由外界提供。

采用煤样为我国典型的动力煤种——神府煤，其工业分析和元素分析结果如表 1 所示。

表 1 神府煤的工业分析和元素分析(湿基)^[16]

工业分析				
w(M)/%	w(V)/%	w(FC)/%	w(ASH)/%	
10.19	31.62	52.35	5.84	
元素分析				
w(C)/%	w(H)/%	w(O)/%	w(N)/%	w(S)/%
68.84	5.06	8.88	0.91	0.28

2 模拟流程与参数设置

2.1 模拟流程

整合 CLAS 及钙基循环 CO₂ 捕集技术的煤气化制氢工艺模拟流程主要包括氧载体(Mn₃O₄) 在氧化反应器中与新鲜空气中 O₂ 反应生成 Mn₂O₃，氧化产物进入分离器与欠氧空气分离，随后进入还原反应器脱出 O₂，所得 Mn₃O₄ 再次循环回氧化反应器吸氧。煤粉通过热裂解后，与来自还原反应器的气体产物混合进入气化炉内进行气化反应。气化产生的粗煤气经换热脱酸气后进入水气转换反应器与外加 H₂O 进行反应。同时 CaO 加入到转换反应器中对 CO₂ 进行吸收，产生的 CaCO₃ 被输送至煅烧室中，脱出 CO₂，所得 CaO 循环回转换反应器。经分离所得气体即为富氢气，该气再经变压吸附，换热冷凝后即得产品气。

2.2 参数设置

利用 Aspen Plus 对整合 CLAS 及钙基循环 CO₂ 捕集技术的煤气化制氢工艺进行模拟研究，依据 Gibbs 自由能最小化原理，假设所有反应均达到化学平衡和相平衡。模拟过程中设定 Mn₂O₃、Mn₃O₄、CaO、CaCO₃、Ca(OH)₂、S 和 C 等为固体，H₂O、O₂、N₂、CO、H₂、CH₄、H₂S 和 COS 等为常规组分(假设 S 在气化过程中全部转化为 H₂S 和 COS)。用 RK-Soave 方程计算常规组分的热力学性质^[17]。对非常规组分，利用 DCOALIGT 和 HCOALGEN 模块分别计算其密度和焓。模拟过程中主要参数设定如表 2 所示。

表2 主要参数设定

单元	参数	参数值
化学链制氧过程(CLAS)	水蒸气/新鲜空气/ ($\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0.02
	氧化/还原反应器/ $^{\circ}\text{C}$	727/867 ^[8]
	操作压力/kPa	100 ^[8]
气化反应器(Shell)	水蒸气/进料碳/ ($\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0.11 ^[15]
	气化温度/ $^{\circ}\text{C}$	>1400 $^{\circ}\text{C}$ ^[15]
	煤炭转化率/%	99.9 ^[15]
	气化压力/kPa	4000 ^[15]
	压降/kPa	150 ^[15]
合成气冷却	冷凝后合成气温度/ $^{\circ}\text{C}$	~350
	冷凝方式	水冷
	压降/kPa	350
酸气脱除(AGR)	脱硫率	99.5%~99.9% ^[6]
	压降/kPa	450
吸附强化水气转换反应	水气转换反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	650
	水气转换反应压力/kPa	3050
	每级反应器压降/kPa	100
变压吸附(PSA)	氢气体积分数/%	>99.95 ^[5]

3 结果与讨论

3.1 模拟结果

整合 CLAS 及钙基循环 CO_2 捕集技术的煤气化制氢工艺主要物流模拟结果如表 3 所示。由表 3 可得,在煤进料量为 800 kg/h 时,所得产品气流量为 55.09 kmol/h ,其中 H_2 体积分数为 99.976%,另含有微量 N_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4 。

表3 主要物流模拟结果

物流	煤炭 进料	进气化炉 氧气 + 水蒸气	粗煤气 (wet)	水气转 换反应 出口气	产品气
温度/ $^{\circ}\text{C}$	35	867	1420	650	122.9
压力/kPa	100	100	4000	3000	6000
摩尔流率/ ($\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$)		26.22	71.24	160.63	55.09
质量流率/ ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	800	770.64	1532.56	2009.75	111.29
体积分数/%					
H_2O		0.186	0.090	0.64	
O_2		0.814			
N_2			0.004	0.002	2.14e-5
CO			0.588	3.10e-04	4.52e-6
CO_2			0.062	0.001	1.70e-5
H_2			0.254	0.346	0.99976
CH_4			9.54e-05	0.007	1.97e-4
$\text{H}_2\text{S} + \text{COS}$			2.17e-03		

为表征工艺性能,计算了冷煤气效率(Cold gas efficiency, CGE)、氢效率(Hydrogen efficiency, η_{H_2})和碳捕集率(Carbon capture rate, CCR)。三者计算公式分别如下:

$$\text{CGE} = (\text{合成气热力学能} / \text{进料煤热力学能}) \times 100 \quad (14)$$

$$\eta_{\text{H}_2} = (\text{氢气产品热力学能} / \text{进料煤热力学能}) \times 100 \quad (15)$$

$$\text{CCR} = (\text{CO}_2 \text{ 捕集流率} / \text{进料煤中碳流率}) \times 100 \quad (16)$$

模拟所得 CGE、 η_{H_2} 和 CCR 结果及文献值所得结果如表 4 所示^[6]。

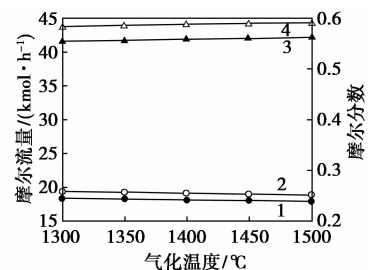
表4 GE、 η_{H_2} 、CCR 计算值与文献值对比

性能表征参数	CGE	η_{H_2}	CCR
模拟值/%	80.35	63.92	96.42
文献值/%	80.14	76.01	92.35

由表 4 可知,模拟所得粗煤气的冷煤气效率与文献值基本相同,证明了对煤气化过程模拟的准确性。利用 CO_2 吸附增强水气转换过程取代文献中醇胺溶液吸收 CO_2 方法,使得氢效率和碳捕集率与文献值有偏差。其中碳捕集率高于文献值,而氢效率低于文献值。

3.2 气化反应温度影响

气化炉内发生的反应既有吸热也有放热,导致气化炉温度对其产物产生影响,从而影响冷煤气及后续工艺参数等。气化炉温度对气化产物的影响如图 2 所示。

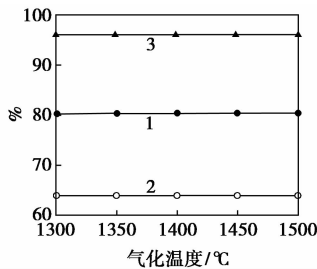


1— H_2 摩尔流量;2— H_2 摩尔分数;3— CO 摩尔流量;
4— CO 摩尔分数

图2 气化反应温度对气化产物的影响

由图 2 可以看出,随着气化温度升高,气化产物中 H_2 摩尔流率和摩尔分数均呈减小趋势,而 CO 摩尔流率和摩尔分数则相反,呈增加趋势。气化温度对冷煤气效率、氢效率以及 CO_2 捕集率的影响如图 3 所示。从图 3 可得,随气化温度变化,冷煤气效率、氢效率以及 CO_2 捕集率变化不明显。当气化温

度从 1300℃ 升高到 1500℃ 时,冷煤气效率由 80.23% 增加至 80.40%,碳捕集率由 96.43% 减少到 96.42%,而氢效率几乎不变。结合图 2 和图 3 分析可得,在 1300 ~ 1500℃ 时,气化温度对气化产物影响较小,气化产物中 CO 增加的同时,H₂ 减少,使得最终冷煤气效率变化不明显。氢气产生和 CO₂ 捕集主要发生在水气转换反应阶段、非气化阶段。而气化产物变化不明显,使得气化温度对氢效率和 CO₂ 捕集率影响甚微。

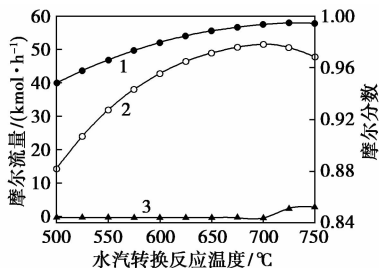


1—冷煤气效率;2—氢效率;3—碳捕集率

图 3 气化反应温度对冷煤气效率、氢效率及碳捕集率的影响

3.3 水气转换反应温度影响

在水气转换反应器中,主要进行反应(10)、反应(11)和反应(12)。其中,反应(10)为放热反应,反应(11)为吸热反应,均与温度有关。而 CaO 吸收 CO₂ 与温度也有关系。水气转换反应温度对其产物中 H₂ 流量与组成以及 CaO 流量的影响如图 4 所示。水气转换反应温度对氢效率和碳捕集率影响如图 5 所示。

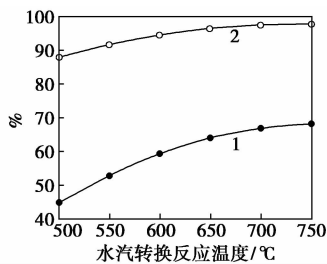


1—H₂ 摩尔流量;2—H₂ 摩尔分数;3—CaO 摩尔流量

图 4 水气转换反应温度对其产物影响(干基)

由图 4 可得,当水气转换反应温度从 500℃ 增加至 700℃ 过程中,水气转换反应产物中,H₂ 流量及其摩尔分数均有所增加;CaO 流率维持为 0。当反应温度高于 700℃ 时,反应产物中 H₂ 的体积分数降低,而 CaO 流量和 H₂ 流量有略微增加。从图 5 可看出,氢效率和碳捕集率均随水气转换反应温度增加而升高,但增长趋势逐渐减小。分析可知,当反

应温度在 700℃ 以下时,温度升高有利于 H₂ 生成,且反应中所产生的 CO₂ 可与全部的 CaO 反应。当反应温度超过 700℃ 时,由于反应(12)在高温下难以发生,所产生的 CO₂ 不能被 CaO 完全吸收,导致反应器中 CO₂ 分压增高,使得反应(10)和反应(11)正向进行受阻,生成的 H₂ 量增速减缓。当反应温度达到 700℃ 时,CaO 对 CO₂ 的吸收达到最大,此时 H₂ 流量为 57.43 kmol/h, H₂ 的体积分数为 97.54%。所以 650℃ ~ 700℃ 为较优的水气转换反应温度。

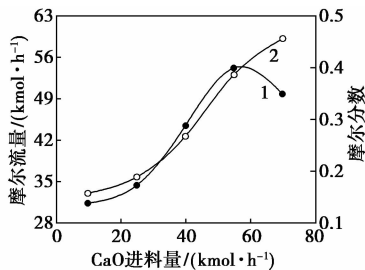


1—氢效率;2—碳捕集率

图 5 水气转换反应温度对氢效率和碳捕集率影响

3.4 CaO 量影响

CaO 在水气转换反应器中吸收转换反应产生的 CO₂,降低反应器内 H₂ 分压,促使水气转换反应(10)和反应(11)正向移动的作用。CaO 进料量对 H₂ 的产生和 CO₂ 量的控制有重要影响。CaO 进料量对水气转换反应产物中 H₂ 摩尔流率和含量的影响如图 6 所示。CaO 进料量对氢效率和碳捕集率的影响如图 7 所示。

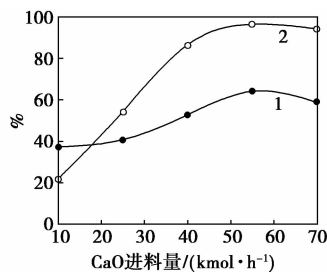


1—H₂ 摩尔流量;2—H₂ 摩尔分数

图 6 CaO 进料量对 H₂ 摩尔流率和含量影响

从图 6 可看出,随 CaO 进料量增加,水气转换反应产物气中 H₂ 的体积分数呈增加趋势,H₂ 流量先增加后减小。当 CaO 进料量为 10 ~ 55 kmol/h 时,H₂ 流量从 31.29 kmol/h 增加到 54.16 kmol/h, H₂ 体积分数由 15.7% 上升至 38.6%。当 CaO 进料量超过 55 kmol/h 时,H₂ 流量减少而体积分数增

加。图7中,氢效率和碳捕集率随CaO进料量增大均呈先增加后减小的趋势。当CaO进料为55 kmol/h时,氢效率和碳捕集率均达到最大值。



1—氢效率;2—碳捕集率

图7 CaO 进料量对氢效率和碳捕集率影响

4 结论

提出了整合化学链空分制氧及钙基循环CO₂捕集技术的煤气化制氢工艺,并根据Gibbs最小化原理,利用Aspen Plus对该工艺进行了模拟研究,证实了该工艺的可行性并得到以下结论。

(1)在所给计算方法、操作参数及条件下,模拟得出该工艺所得粗煤气冷煤气效率为80.35%,与文献值接近。模拟所得产品气中H₂的体积分数大于99.97%,另含有微量N₂、CO、CO₂和CH₄。氢效率为63.92%,碳捕集率为96.42%。

(2)气化温度升高,气化产物中H₂摩尔流率和体积分数均呈减小趋势,而CO摩尔流率和体积分数呈增加趋势。气化温度变化对冷煤气效率、氢效率及碳捕集率影响不明显。

(3)当水气转换反应温度从500℃增加至700℃时,水气转换反应产物中,H₂流量及体积分数均有所增加;CaO流率为0。当反应温度高于700℃时,反应产物中H₂的体积分数降低,而CaO流量和H₂流量有所增加。氢效率和碳捕集率均随水气转换反应温度呈增长趋势减缓。

(4)随CaO进料量增加,水气转换反应产物气中H₂体积分数呈增加趋势,H₂流量呈先增加后减小的趋势。氢效率和碳捕集率随CaO进料量增大均呈先增加后减小的趋势。

参考文献

[1] Das D, Veziroglu T N. Hydrogen production by biological processes: A survey of literature [J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2001, 26: 13–28.
 [2] 孙学凯,李清华,马溪平,等.制氢技术的研究进展[C].中国环境保护优秀论文集,2005:2271–2273.

[3] Thormann J, Maier L, Pfeifer P, *et al.* Steam reforming of hexadecane over a Rh/CeO₂ catalyst in microchannels: Experimental and numerical investigation [J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, 34 (12): 5108–5120.
 [4] Ferreira A P, Benito M J, Sanz J L, *et al.* New Trends in Reforming Technologies: From Hydrogen Industrial Plants to Multifuel Microreformers [J]. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 2005, 47 (4): 491–588.
 [5] Shah K, Moghtaderi B, Wall T. Selection of suitable oxygen carriers for chemical looping air separation: A thermodynamic approach [J]. *Energy Fuels*, 2012, 26: 2038–2045.
 [6] Shah K, Moghtaderi B, Zanganeh J, *et al.* Integration options for novel chemical looping air separation (ICLAS) process for oxygen production in oxy-fuel coal fired power plants [J]. *Fuel*, 2013, 107: 356–370.
 [7] Moghtaderi B. Application of chemical looping concept for air separation at high temperatures [J]. *Energy Fuels*, 2010, 24: 190–198.
 [8] Moghtaderi B. Review of the recent chemical looping process developments for novel energy and fuel applications [J]. *Energy Fuels*, 2012, 26: 15–40.
 [9] Shah K, Moghtaderi B, Wall T. Effect of flue gas impurities on the performance of a chemical looping based air separation process for oxy-fuel combustion [J]. *Fuel*, 2013, 103: 932–942.
 [10] Metz B, Davidson O, de Coninck H, *et al.* IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [M]. New York: Cambridge University Press, 2005: 442.
 [11] Cormos C C. Assessment of hydrogen and electricity co-production schemes based on gasification process and storage [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34: 6065–6077.
 [12] Cormos C C. Evaluation of energy integration aspects for IGCC-based hydrogen and electricity co-production with carbon capture and storage [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35: 7485–7497.
 [13] Cormos C C. Evaluation of syngas-based chemical looping applications for hydrogen and power co-generation with CCS [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37: 13371–13386.
 [14] Wen C Y, Chen H, Onozaki M. User's manual for computer simulation and design of the moving bed coal gasifier [M]. 出版地: Department of Chemical Engineering West Virginia University, 1982.
 [15] Sudiro M, Pellizzaro M, Bezzo F, *et al.* Simulated moving bed technology applied to coal gasification [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2010, 88: 465–475.
 [16] 王贤华,鞠付栋,杨海平,等.神府煤加压热解特性及热解动力学分析 [J]. *中国电机工程学报*, 2011, 31 (11): 40–44.
 [17] 朱有健,王定标,周俊杰.固定床煤气化炉的模拟和优化 [J]. *化工学报*, 2011, 62 (6): 1606–1611.
 [18] Starr F, Tzimas E, Petevs S. Critical factors in the design, operation and economics of coal gasification plants: The case of the flexible co-production of hydrogen and electricity [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32 (10/11): 1477–1485. ■