

煤炭超临界水气化-氧化解耦式制氢 系统能效分析

王浩¹ 孙维东^{1,2} 王闯^{1,3} 吕友军¹

(1. 西安交通大学绿色氢电全国重点实验室, 710049, 西安; 2. 合肥零熵科技有限公司, 230000, 合肥; 3. 河南中科清能科技有限公司, 450040, 郑州)

摘要: 针对煤炭超临界水气化制氢系统整体能量集成优化不足的问题, 提出了一种以 $1\ 000\ \text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 氢气产量(在 0°C 、1个大气压的标准条件下)为目标的煤炭超临界水气化-氧化解耦式超临界水制氢示范系统, 并基于热力学方法对该系统进行了能效分析。基于不同煤种的气化特性确定了解耦式系统的设计参数, 考察了不同煤质、温度和压力对系统能量效率的影响规律; 根据图像焓分析方法揭示了气化器、氧化器、换热器组和系统整体不可逆损失的产生机理。结果表明: 在水煤质量比为1:4, 质量流量为 $1\ 280\ \text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ 的条件下, 红柳林煤的制氢效率高达66.92%; 系统制氢效率随着预热水温度的增加呈现出先增加后下降的趋势, 随着反应压力的增加, 总产气量和氢气产量均下降; 系统中气化反应器和氧化反应器的不可逆损失最大, 高品位产气与低品位吸热混合工质之间存在较大品位差距是不可逆损失产生的主要原因; 减少换热器不可逆损失的途径是减少冷热流体的品位差, 即减少换热全过程的温度差。该论文的研究结果可为煤炭超临界水气化制氢系统设计提供技术参考。

关键词: 超临界水气化; 解耦式系统; 图像■分析; 热力学

中图分类号: TB37 **文献标志码:** AA

DOI: 10.7652/xjtubXXXXXX **文章编号:** 0253-987X(XXXX)XX-0001-18

Energy Efficiency Analysis of Hydrogen Production System by Decoupled Supercritical Water Gasification and Oxidation of Coal

WANG Hao¹, SUN Weidong^{1,2}, WANG Chuang^{1,3}, LÜ Youjun¹

(1. State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Hefei Heatbase Technology Co., Ltd., Hefei, 230000, China;

3. Henan Sinoscience Clean Energy Technology Co., Ltd., Zhengzhou, 450040, China)

Abstract: Aiming at the problem of insufficient overall energy integration and optimization in the coal supercritical water gasification hydrogen production system, a coal supercritical water gasification-oxidative decoupling type supercritical water hydrogen production demonstration system targeting a hydrogen production capacity of $1000\ \text{Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ was proposed, and the energy efficiency of this system

收稿日期: 2025-08-07。

was analyzed based on thermodynamic methods. The design parameters of the decoupled system were determined according to the gasification characteristics of different coal types, and the influence laws of different coal qualities, temperatures, and pressures on the system energy efficiency were investigated. The mechanism of irreversible loss generation in the gasifier, oxidizer, heat exchanger group, and the entire system was revealed using the Exergy Utility Diagram (EUD) method. The results show that under conditions of a water-coal mass ratio of 1:4 and a mass flow rate of $1280 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$, the hydrogen production efficiency of Hongliulin coal reaches 66.92 %. The system's hydrogen production efficiency initially increases and then decreases with the rise in preheated water temperature, while both total gas yield and hydrogen production decrease with increasing reaction pressure. The largest irreversible losses occur in the gasification and oxidation reactors, mainly due to the significant exergy level difference between the high-grade product gas and the low-grade heat-absorbing mixed working fluid. Reducing the exergy level difference between the hot and cold fluids—i.e., minimizing the temperature difference throughout the heat exchange process—is key to decreasing irreversible losses in heat exchangers. The findings of this study provide valuable technical references for the design of coal supercritical water gasification systems for hydrogen production.

Keywords: Supercritical Water Gasification; Decoupled System; EUD Analysis; Thermodynamics

与常规气化制氢技术相比^[1], 煤炭超临界水气化技术具有显著优势。该技术可在相对较低的温度下实现更高的气化效率。在超临界水环境中, 煤中氮、硫元素主要以无机盐形式沉积分离^[2], 同时二氧化碳更易被捕获, 从而显著降低环境污染^[3-5], 展现出良好的推广应用前景。此外, 超临界水气化技术在处理高含水量有机废弃物(如生活污水、生物质和生活垃圾)方面具有独特优势^[6-9], 为实现节能减排目标提供了有效途径^[10-15]。

超临界水气化技术在处理生物质、煤等含碳物料方面展现出巨大潜力。该技术的发展紧密依赖于反应器技术的进步。早期研究多采用间歇式反应器^[16-17], 虽然验证了技术可行性, 但存在无法连续运行、取料困难、规模极小

等问题。为实现连续化运行, 研究者开发了连续管流式反应器。例如, Yamaguchi 等^[18]采用了石英管反应器, 但其尺寸微小, 仍属间歇操作; Goodwin 等^[19]利用微加工技术构建了并行微管反应器, 研究了模型化合物的气化动力学, 然而此类系统极易因积碳而堵塞。Li 等^[20]建立了可用于煤浆的连续管流式系统, 并广泛探索了操作参数的影响, 但固体物料在管式反应器中的堵塞问题依然是制约其长期稳定运行的致命弱点。

为了从根本上解决堵塞难题并实现反应器的放大, 开发能够高效处理固体颗粒的反应器构型成为关键。超临界水流化床反应器通过流体动力学的设计, 使固体颗粒(催化剂或物料)处于流化状态, 从而有效避免了壁面结焦和床层

堵塞。本团队^[21]成功设计了超临界水流化床反应装置,实现了生物质的连续稳定气化,且未观察到反应器堵塞现象,从而印证了该技术路线的优越性。尽管如此,国内外大多数关于超临界水气化的研究(包括流化床)仍处于实验室规模^[22-23],距离工业化应用尚有距离。此外,超临界水气化技术迈向工业化应用仍面临诸多挑战。当前研究大多采用外部供能方式为气化反应提供热量,尤其在反应器尺寸放大至工业规模时,该方式会导致显著的换热损失与系统效率下降^[21]。长期运行在高温高压条件下,反应器设备的材料腐蚀与氢脆风险^[5],以及系统整体能量集成优化不足,均是制约其发展的关键瓶颈。

为解决上述问题,本文构建了一种煤炭超临界水气化-氧化解耦式制氢系统。该系统通过将气化产物部分氧化释放的反应热直接用于气化过程,实现了能量在系统内的闭合循环与梯级利用,不仅避免了外部供能带来的效率损失,也通过对反应条件的独立控制提升了操作灵活性与系统稳定性,为超临界水气化技术的工业化应用提供了新思路。围绕该解耦式制氢系统,本研究将开展以下工作:□ 基于热力学原理构建系统流程模型,以 $1000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 氢气产量(在 0°C 、1个大气压的标准条件下)为设计目标,完成全系统的热工设计;□ 选取不同煤种作为原料,详细分析关键操作参数(如反应温度、压力、水煤比)对系统制氢效率与气体产物分布的影响

规律;□ 采用图像■分析(EUD)方法研究各单元(特别是气化器、氧化器及换热器)的■损分布与能量品位变化,阐述能量传递与转化过程不可逆损失的产生机理。本研究旨在从热力学角度揭示解耦式系统能质转换过程的热力学特性,其研究成果不仅可为高温高压反应系统的能量集成设计提供新方法,也为煤炭清洁高效转化制氢技术的工业化应用提供了理论依据。

1 系统构建

当前超临界水气化的研究中,煤气化过程的能量来源大多来自外部供能,当反应器尺寸较小时,这种方法是可行的,可是当反应器尺寸放大到工业规模时,这种做法势必会导致系统效率的降低。为了解决这一问题,提出一种解耦式的系统构建方法,将产物部分氧化过程释放的热能作为煤气化的能量来源,这样做可以较好的去控制反应器温度和产物,从而实现对反应条件的独立、精准控制,同时也实现了能量的内循环,具有操作灵活、能量品位的梯级利用与■损减少的优点。

1.1 整体系统

在煤炭超临界水气化制氢系统中,煤首先经粉碎机磨制成煤粉,随后在制浆机中与水混合形成水煤浆。水煤浆储存于加料罐后,由柱塞泵输送至超临界水气化反应器中进行气化反应。反应生成的灰渣通过排渣器排出系统,而气化

后的混合工质经净化单元处理后，进入超临界水氧化反应器与氧气发生反应，实现工质升温。升温后的工质进入多级换热器与冷却水进行换热，被加热后的冷却水达到预定温度后返回气化反应器为其提供能量。出自多级换热器的超临界水混合工质经冷却器降温后，进入高压气液分离器进行气液分离。所得气相

组分进入变压吸附装置（PSA）提取氢气作为最终产品，PSA尾气主要包括一氧化碳、二氧化碳和甲烷等组分。液相水经降压及脱除二氧化碳等处理后，可作为循环水回用。该系统中，气化反应器与氧化反应器均为绝热操作，无需外界能量输入。整体系统流程示意图如图1所示。

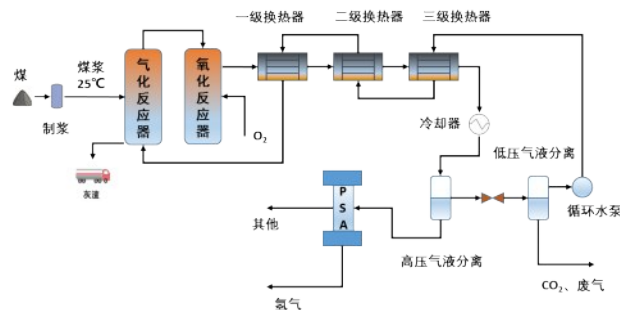


图1 煤炭超临界水气化-氧化解耦式制氢系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of decoupled coal supercritical-water gasification system for hydrogen production

因其储量大、品质优的特点，本研究选用红柳林煤作为代表性煤种，进行系统关键节点的热工设计与计算。红柳林煤的元素分析及工业分析结果如表1所示。由表可知，该煤种碳含量较高，

达74.29%，灰分较低，仅为6.84%，同时具有较高的发热量，为29.61 MJ·kg⁻¹，显示出良好的气化与能量转化潜力。

表1 红柳林煤的元素分析与工业分析(单位: Hongliulin Coal)

Table 1 Elemental Analysis and Proximate Analysis of

元素的质量分数/ %					工业分析组分的质量分数/%				发热量/ (MJ·kg ⁻¹)
C	H	N	S	O	水分	灰分	挥发分	固定碳	
74.29	4.69	1	1.12	9.26	2.79	6.84	33.19	57.18	29.61

1.2 反应系统

西安交通大学 Jin 等^[24]对红柳林煤在超临界水流化床中的气化特性开展了

研究，相关结果如表2所示。由表可知，当煤浆质量分数处于10%和20%时，氢气及其他气体组分的体积分数受

煤浆质量分数变化影响较小, 氢气产量稳定在 $77.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 同时碳气化率有所提高。基于上述结果, 为兼顾气化产量与流化状态稳定性, 本研究将系统红

柳林煤煤浆浓度设定为 50%, 气化反应器中水煤浆质量流量与进口超临界水流量之比控制为 1:4。

表 2 红柳林煤在超临界水流化床中的气化特性^[3]

Table 2 Gasification characteristics of hongliulin coal in supercritical-water fluidized bed^[3]

煤浆质量分数	气体体积分数/%						H_2 产量/ $(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	碳转化率/%
	H_2	CO	CH_4	CO_2	C_2H_4	C_2H_6		
10 %	56.20	1.68	9.30	31.69	0.05	1.07	77.5	100.2
20 %	56.200	1.88	9.31	31.39	0.04	1.20	77.5	100.5

基于上述系统基准参数, 本研究的设计计算具体设置如下:

(1) 系统运行压力为 25 MPa, 气化温度为 700°C ;

(2) 水煤浆质量分数为 50%;

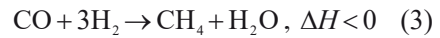
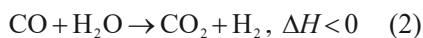
(3) 水煤浆与气化反应器进口超临界水质量流量比为 1:4;

(4) 气化反应器与氧化反应器均按绝热条件设计, 气化所需能量完全由入口超临界水提供, 反应过程中系统与外界无热量交换;

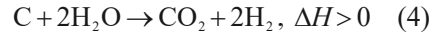
(5) PSA 的氢气分离效率设为 90%;

(6) 系统整体目标氢气产量为 $1000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (在 0°C 、1 个大气压的标准条件下)。

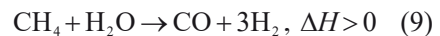
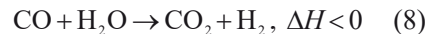
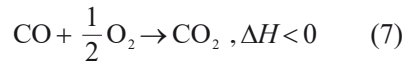
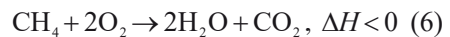
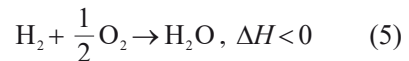
为简化分析, 将表 2 中红柳林煤气化产生的烃类化合物按质量比统一归并为甲烷进行核算。气化反应器中的主要气化反应简化为^[25]



对于整体解耦式制氢系统设计采用先估后算再校核的方式。在实际系统运行中, 甲烷化反应基本不发生, 于是此时气化反应器中发生的反应可以表达为



氧化反应器中的进行的反应简化式为



式中: ΔH 为焓变, 代表了过程中吸收或释放的能量规模。

经过系统热力学计算得到最终设计各节点参数如表 3 所示。其中, 氢气产量是在 0°C 、1 个大气压的标准条件下计算得到。

在完成煤炭超临界水气化制氢系统

的模拟后,本研究采用热力学分析软件对系统能量效率进行了计算与评估。系统中气化过程所需能量均由工质氧化反应所释放的能量提供,因此整个系统的能量消耗主要来源于煤的氧化转化以及各类设备运行所消耗的电能。

1.3 分析方法

系统制氢效率 η_c 的表达式为

$$\eta_c = \frac{Q_{H_2}}{Q_{\text{net, ad}} + (E_p + E_{\text{comp}})\eta_m} \quad (10)$$

$$Q_{H_2} = m_{H_2} Q_{\text{LHV}-H_2} \quad (11)$$

式中: Q_{H_2} 为单位时间内氢气产热量; $Q_{\text{LHV}-H_2}$ 为氢气低位发热量; m_{H_2} 为氢气质量流量; $Q_{\text{net, ad}}$ 为单位时间内的煤的发热量; E_p 为泵耗电; E_{comp} 为压缩机耗电; η_m 为机械效率。

■效率 η_E 为系统运行过程中,实际利用或获取的■值与投入或消耗的■值之

间的比率,表达式为 $\eta_E = \frac{E_{\text{efc}}}{E_{\text{sup}}} 100\% =$

$$(1 - \frac{\sum E_1}{E_{\text{sup}}}) 100\% \quad (12)$$

式中: E_{efc} 为有效■; E_{sup} 为供给■; E_1 为■损失。

过程能量品位的表达式为

$$A = \frac{\Delta E}{\Delta H} = \frac{E_2 - E_1}{H_2 - H_1} = 1 - \frac{T_0 \Delta S}{\Delta H} \quad (13)$$

式中: A 为过程能量品位; ΔE 和 ΔS 为体系从状态1变化到状态2的过程■值和熵值变化; H_1 和 H_2 分别为状态1和状态2的焓值; E_1 和 E_2 为状态1和状态2的■值; T_0 为环境温度。

表3 系统各节点参数汇总表

Table 3 Summary table of system parameters

参数名称	数值
系统压力/MPa	25
煤流量/kg·h ⁻¹	640
水煤浆质量分数/%	50
水煤浆流量/kg·h ⁻¹	1 280
平均气化温度/K	973
气化反应器进口超临界水流量/kg·h ⁻¹	5 120
气化反应器进口超临界水温度/K	1 173
气化反应器出口工质温度/K	980
氧化反应器进口工质流量/kg·h ⁻¹	6 400
氧气流量/kg·h ⁻¹	400
氧气进口温度/K	300
氧化反应器进口工质温度/K	980
氧化反应器出口工质流量/kg·h ⁻¹	6 800
氧化反应器出口工质温度/K	1 380
一级热端进口温度/K	1 380
一级热端出口温度/K	860
一级冷端进口温度/K	660
一级冷端出口温度/K	1 123
二级热端进口温度/K	860
二级热端出口温度/K	660
二级冷端进口温度/K	620
二级冷端出口温度/K	660
三级热端进口温度/K	660
三级热端出口温度/K	400
三级冷端进口温度/K	620
三级冷端出口温度/K	293
最终出口氢气产量/m ³ ·h ⁻¹	1 000

图象■分析是一种依据能量品位理念而构建的分析手段,其中能量品位是衡量能量品质的关键参数。在任何能量传输过程中,必然涉及能量的供体与受

体。供体品位 A_{cd} 和受体品位 A_{ca} 可以表示为

$$A_{cd} = \frac{\Delta E_{cd}}{\Delta H_{cd}} \quad (14)$$

$$A_{ca} = \frac{\Delta E_{ca}}{\Delta H_{ca}} \quad (15)$$

式中: ΔE_{cd} 和 ΔE_{ca} 为供体和受体的 ■ 值变化; ΔH_{cd} 和 ΔH_{ca} 为供体和受体的焓值变化。

1.4 标准工况系统设置

本研究构建了煤炭超临界水气化-氧化耦合式制氢系统的流程模型。模拟过程中,除水以外的其他物性采用 SRK 状态方程进行计算,而水的热力学性质则通过 STEAMNBS 方程获取。系统各流股的物料平衡、能量分布及功交换等参数均由软件模拟得出。鉴于热力学模拟软件的实际限制,对本研究的模拟过程作出如下假设:

- (1) 原料煤进入气化反应器后即完全气化,且忽略该过程的热损失;
- (2) 不考虑反应过程中因压力变化所引起的能量损失;
- (3) 反应器出口温度取出口流股的平均温度;
- (4) 原料煤中的灰分不参与化学反应;
- (5) 各流股的动能与位能在模拟中设为 0;
- (6) 氧化反应器中所有组分达到热力学平衡。

原料煤在高温超临界水中将发生一系列物理化学变化。从反应类型来看,

煤在超临界水中的气化是热解、水解、萃取、液化及蒸汽重整等多种化学反应共同作用的结果,属于涉及多物质的复杂反应体系。由于热力学计算软件中缺乏煤中某些组分的物性参数,本研究对气化过程进行了合理简化:原料煤首先在一级反应器中经预反应分解为氢气、碳、氧气、氮气、硫、灰分及水等中间产物,随后这些中间产物进入气化反应器,在超临界水环境下以吉布斯自由能最小化为准则进行进一步反应。该处理方式将煤的气化过程拆分为分解与反应两个阶段,从而实现在设定温度与压力下对产物进行热力学与热化学平衡计算。气化反应器设定的出口产物包括氢气、一氧化碳、甲烷、二氧化碳、水、氯气、一氧化氮、二氧化氮、硫、二氧化硫、硫化氢、氨气、氮气及灰分等。

气化反应器出口的产物经排渣装置和净化单元处理后进入氧化反应器,与氧气发生反应并升温。反应后的高温工质通过多级换热器与冷却水进行换热,被加热的冷却水达到设定温度后返回气化反应器为煤浆气化提供能量,从而实现系统能量上的自耦合。多级换热器出口的工质经冷却器降温后进入高压分离器,分离出的富氢气体进入 PSA 进行氢气提纯。PSA 尾气主要包括一氧化碳、二氧化碳和甲烷等组分。高压分离器下部的液相产物经降压后进入低压分离器再次进行气液分离,所得水相经净化处理后可作为循环冷却水回用,以此实现系统物料上的自耦合。煤炭超临界

水气化制氢系统模拟过程关键节点参数 设置如表 4 所示。

表 4 各个操作单元的参数设置
Table 4 Parameter settings of key operating units

部件名称	操作参数设置
原料煤	质量流量为 640 kg·h ⁻¹ ；温度为 25 ℃；压力为 0.1 MPa
原料水	质量流量为 640 kg·h ⁻¹ ；温度为 25 ℃；压力为 25 MPa
气化反应器	绝热；压力为 25 MPa；指定产物：H ₂ O、N ₂ 、O ₂ 、NO ₂ 、NO、S、SO ₂ 、SO ₃ 、H ₂ 、Cl ₂ 、HCl、C、CO、CO ₂ 、CH ₄ 、H ₂ S、NH ₃
排渣装置	分离率：MIXED：1；CIPSD：0；NCPSD：0
净化装置	分离率：H ₂ S：0；NH ₃ ：0
氧化反应器	绝热；压力为 25 MPa；指定产物：H ₂ O、H ₂ 、CO、CO ₂
高温换热器	冷端出口温度为 900 ℃
低温换热器	冷端出口温度为 400 ℃
冷却器	冷却器出口温度为 25 ℃；出口压力为 25 MPa
高压分离罐	温度为 25 ℃；压力为 25 MPa
低压分离罐	温度为 25 ℃；压力为 0.1 MPa
阀门 1	绝热；出口压力为 4 MPa
阀门 2	绝热；出口压力为 1 MPa
变压吸附装置	出口氢气分离率：90 %
压缩机	等熵压缩；出口压力为 25 MPa；等熵效率为 0.85
氧气进口	质量流量为 400 kg·h ⁻¹ ；温度为 25 ℃；压力为 25 MPa
预热水进口	质量流量为 5 070 kg·h ⁻¹ ；温度为 25 ℃；压力为 0.1 MPa
预热水泵	水泵压力为 25 MPa；水泵效率为 0.9
原料水泵	水泵压力为 25 MPa；水泵效率为 0.9

2 结果与讨论 炭超临界水气化制氢系统进行了模拟。
不同煤种的工业分析和元素分析如表 5
2.1 系统效率分析 所示。

本研究利用热力学计算软件对于煤

表 5 不同煤种的元素分析与工业分析
Table 5 Elemental and proximate analyses of various coal

煤种	元素分析的质量分数/%					工业分析组分的质量分数/%				发热量/(MJ·kg ⁻¹)
	C	H	N	S	O	水分	灰分	挥发分	固定碳	
准东煤	49.03	3.40	0.47	0.46	12.62	17.10	9.96	23.91	49.03	20.46
伊敏褐煤	40.50	3.25	0.57	0.19	21.43	18.42	15.64	32.21	33.73	13.23
神木煤	71.20	4.12	0.99	0.64	9.54	10.97	2.48	31.38	55.17	27.21

在模拟过程中,各煤种的操作参数设置保持一致,具体见表4。通过调节进入氧化反应器的氧气流量及多级换热器的进出口温度,可对气化反应器预热水进口温度进行调控。本模拟中,4种煤的气化反应器预热水进口温度均统一设定为 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$,煤浆浓度均为 50% ,水煤浆质量流量均为 $1\,280\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$,预热水流量均为 $5\,070\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$,气化过程所需能量全部由预热水提供。

在模拟中,煤的气化过程碳转化率计算结果为 100% 。然而在实际运行中,受传热条件、流场分布、颗粒特性、停留时间及催化剂等因素影响,煤在超临界水中的气化率通常难以达到完全转化,残液和残渣中会存在少量未反应碳。图2展示了不同煤种在气化反应器出口处的气体产量。结果表明,4种煤的氢气产量较为接近,其中红柳林煤和神木煤的甲烷产量显著高于其他煤种。

在模拟中,进入氧化反应器的氧气质量流量均设置为 $400\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$,氧化反应器出口处的气体产量分布如图3所示。由图可知,氧气进入氧化反应器,首先会消耗混合气体中的甲烷,使得在温度增加的同时,氧化反应器内的一氧化碳浓度和氢气浓度上升。这是由于在温度升高时,甲烷会和超临界水发生蒸汽重整,同时温度升高会促进一氧化碳的生成。氧气作为强氧化剂,快速消耗 H_2 、 CO 和 CH_4 以释放大量热量,使工质温度骤升。这也解释了图3中 CH_4 浓

度的显著下降。氧气的消耗创造了高温环境并改变了气体组成(如降低 CH_4 分压),间接促进了甲烷蒸汽的重整,使反应向生成 H_2 和 CO 的方向进行。这也解释了为何在氧化器出口,某些工况下 H_2 和 CO 的产气量不降反升(如图3所示)。氧量的多少直接决定了氧化和重整的占比,从而精细调控了出口温度与气体组成。

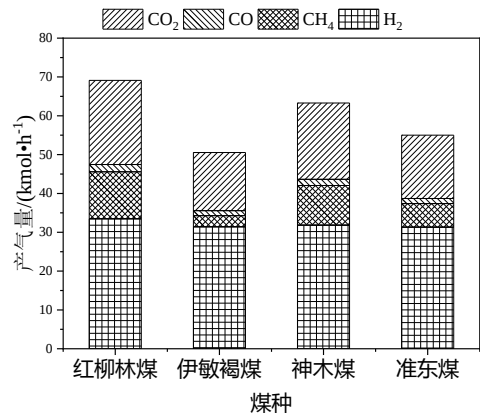


图2 不同煤种气化反应器出口气体产量

Fig.2 Gas yields at outlet of gasification reactor for various coal

不同煤种在该系统中的气化反应器反应参数和PSA出口处氢气产量如表6所示。在煤浆浓度相同,进入气化反应器的预热水的温度相同的情况下,气化反应器温度是不同的。其中,红柳林煤氢气产量最高,反应器的温度最低,气化反应器出口处的甲烷产量最高;神木煤的氢气产量和气化炉出口的气体产量其次,反应器的温度也较伊敏褐煤和准东煤的低。这说明在相同的入口超临界

水温度的情况下，氢气产量越高，气化过程中吸收的热量也就越多，因此反应器温度也就越低。由此可以说明，红柳林煤是同条件下4种煤中进行超临界水气化制氢最好的煤种，而伊敏褐煤的产量最低。对于不同煤种的气化表现，红柳林煤和神木煤因其高固定碳含量和高发热量，气化后产生的合成气中CH₄含量较高（表6）。这些CH₄进入氧化器后，在高温下成为甲烷蒸汽重整反应的反应物，被大量转化为H₂和CO，导致最终PSA出口的氢气产量最高。准东煤水分高、伊敏褐煤发热量低，其气化产物中CH₄产量本就较低（表6）。因此，在氧化器中可供甲烷蒸汽重整的反应物不足，氧化释放的热量更多用于加热工质，表现为反应器出口温度更高

（表6中伊敏褐煤 746 °C），但能用于后续转化为H₂的化学能较少，导致其最终氢气产量最低。

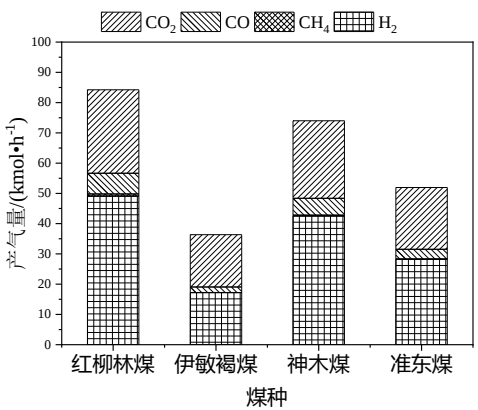


图3 不同煤种氧化反应器出口气体产量

Fig.3 Gas yields at outlet of oxidation reactor for various coal

表6 不同煤种的气化反应器反应参数和PSA出口处(单位：氢气产量)

Table 6 Reaction parameters of gasification reactor and hydrogen yield at PSA outlet for various coal

煤种	气化炉出口气体产量/(kmol·h ⁻¹)				反应器温度/°C	氢气产量/(kmol·h ⁻¹)
	氢气	甲烷	一氧化碳	二氧化碳		
红柳林煤	31.31	12.70	1.64	20.79	700.00	44.80
准东煤	31.73	5.96	1.33	16.39	717.00	25.70
伊敏褐煤	32.00	2.69	1.35	15.08	746.00	15.48
神木煤	32.30	10.07	1.64	19.73	709.00	38.26

这一分析表明，煤种本身的性质（尤其是挥发分和固定碳含量）通过影响气化产物组成，进而决定了其在后续氧化单元中的反应物供给量，最终导致了系统氢气产量的显著差异。

采用热力学分析软件，研究了气化反应器进口超临界水温度对系统效率的

影响。分别选取 700 °C、800 °C、900 °C和 1 000 °C这 4 种进口温度工况进行模拟分析。各工况中，为了满足换热需要和减少■损。通过调节进入氧化反应器的氧气流量，将氧化反应器出口温度控制在比气化反应器进口超临界水温度高 60 °C的水平，以考察不同温度

条件下系统的能效特性。

采用红柳林煤为工质时,系统制氢效率如表7所示。随着气化反应器进口超临界水温度升高,氢气产量先增加后降低。这是由于模拟基于吉布斯自由能

最小化原理,随着气化温度升高,需向氧化反应器通入更多氧气,才能将其出口温度维持在比气化反应器进口高60℃的水平。

表7 不同温度下红柳林煤的系统效率分析

Table 7 System efficiency analysis of hongliulin coal at different temperatures

气化反应器进口超临界水温度/℃	氢气产量/(kg·h ⁻¹)	水泵耗电/kW	压缩机耗电/kW	煤输入量/(kg·h ⁻¹)	系统输入能量/(MJ·h ⁻¹)	系统输出能量/(MJ·h ⁻¹)	系统制氢效率/%
700	65.88	45.66	5.47	640	18 950.45	9 418.86	49.70
800	87.21	45.66	6.45	640	18 950.45	12 468.41	65.79
900	85.57	45.66	9.14	640	18 950.45	12 233.94	65.56
1 000	79.78	45.66	11.32	640	18 950.45	11 406.15	60.19

由表7可知,当进口温度为700℃时,系统制氢效率最低,仅为49.70%。该现象可能源于红柳林煤的吉布斯自由能平衡温度高于700℃,此时氢气未达到理论最大平衡产率。同时,将氧化反应器出口温度提升至760℃需消耗更多氧气,导致效率降低。当气化反应器进口温度为800℃时,系统制氢效率最高,达65.79%;进口温度为900℃时,效率略降至65.56%;而当温度进一步升至1 000℃时,系统效率反而下降。因此,在系统设计时需综合考虑气化效率、换热需求与材料耐温极限,通过优化温度配置实现最佳反应器效率。

此外,利用热力学分析软件研究了气化压力对系统效率的影响。以红柳林煤为例,在25 MPa、30 MPa、35 MPa和40 MPa这4种压力下进行模拟,其余参数与标准工况保持一致。不同压力

下的系统效率如表8所示。可以看出,系统效率随压力变化不明显,在30 MPa时达到最高值66.92%。氢气产量随气化压力的变化并非单调递增,同样在30 MPa时取得最大值。

2.2 EUD分析

图4展示了煤炭超临界水气化-氧化解耦系统中气化器单元的EUD分析结果。EUD图中,曲线之间的水平距离(ΔH 差值)代表该子过程的热负荷,而曲线之间的垂直距离(A 的差值)代表该处的传热或反应推动力,两者共同决定了面积所代表的■损大小。其中, A_{cd1} 表示预热水的能量品位, A_{ca1} 表示进料煤浆的能量品位, A_{ca2} 表示气化反应的能量品位。在该过程中,经过三级换热器的高温高压预热水用于提高进料煤浆的温度以达到气化器的操作温度,同

时也为气化反应过程提供能量。

表8 不同压力下红柳林煤系统效率分析

Table 8 System efficiency analysis of hongliulin coal at different pressures

气化炉 气化压 力/MPa	氢气产量/ (kg·h ⁻¹)	水泵1耗 电/kW	水泵2耗 电/kW	压缩机耗 电/kW	煤输入 量/(kg· h ⁻¹)	输入能量/ (MJ·h ⁻¹)	输出能量/ (MJ·h ⁻¹)	系统制氢 效率/%
25	85.57	40.54	5.12	9.14	640	18 950.45	12 233.94	64.56
30	88.70	54.09	6.15	11.68	640	18 950.47	12 681.44	66.92
35	87.24	63.14	7.17	13.95	640	18 950.48	12 472.70	65.82
40	86.49	72.18	8.20	16.01	640	18 950.50	12 365.48	65.25

在气化过程中，预热水为煤浆和气化反应的进行提供能量，由图4可知，■损失最大之处是气化反应过程，达到825.71 kW，约占气化炉总■损的85.92 %。水煤浆的加热过程的■损为135.34 kW。

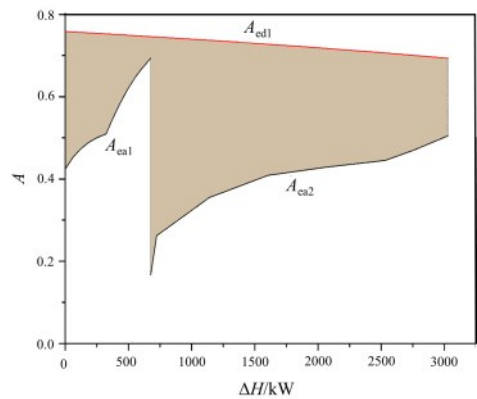


图4 解耦式煤炭超临界水气化系统气化器单元EUD

Fig.4 EUD analysis of gasifier unit in decoupled coal supercritical-water gasification system

从气化过程的EUD图（图4）可知，在解耦式煤炭超临界水气化系统

中，气化器内■损的根本原因在于能量供体与受体之间存在显著的能量品位差异。具体而言，高温预热水具有较高的能量品位，而进料煤浆初始温度较低，其能量品位相应较低。两者之间较大的品位差导致传热过程产生显著的■损失。尽管进料煤浆在进入气化器前经过预热，减少了达到气化温度所需吸收的热量，但气化反应本身作为强吸热过程，其能量品位更低且热负荷更大，因而成为气化器中■损最主要的来源。这一现象符合热力学第二定律，即有限温差传热和化学反应不可逆性共同导致了能量的品质贬值。对于气化器，高温预热水（约为900℃）与低温煤浆及反应体系之间存在巨大温差，此有限温差传热是熵产的主要来源。气化反应本身是远离平衡态的剧烈化学反应，反应物与生成物之间存在显著的化学势差，反应进程的推动力巨大，导致显著的化学■损。吉布斯自由能最小化原理本身就意味着一个寻求最小■损的终态。

图5的EUD描述了解耦式煤炭超临界水气化系统氧化器中的能量转换过

程。图中, A_{cd2} 表示氧化反应释放能量的品位, A_{cd3} 表示氧气作为能量受体的初始品位, A_{cd4} 表示气化后工质吸收热量前的品位。在该过程中, 合成气(以氢气为主)氧化作为能量供体释放能量, 所放出的热量用于加热气化后的工质及注入的氧气。氧化反应温度为 1101 °C, 使氧气的能量品位从环境状态下的 0 升至反应温度下的 0.78, 同时气化后工质的能量品位从 700 °C 对应的 0.69 提高至 0.78。从图 5 可以看出, 气化后工质吸热过程与氧化反应之间的平均品位差 ($A_{cd2}-A_{ca4}$) 约为 0.17, 而氧气吸热过程与氧化反应之间的平均品位差 ($A_{cd2}-A_{ca3}$) 约为 0.32。尽管后者品位差更大, 但由于氧气吸热过程的热负荷

远小于气化后工质吸热过程的热负荷, 因此气化后工质吸热过程所产生的 $\dot{E}$ 损显著高于氧气吸热过程。这一差异反映出, 在高温反应器中, 热负荷大小与品位差共同决定了不可逆损失的程度, 进一步体现了能量传递中量与质的共同作用机制。对于氧化器, 高温工质与常温氧气(约为 25°C)的混合存在极大的温差和浓度差, 这是一个高熵产过程。反应不可逆性: 剧烈的氧化反应(燃烧)是典型的极高不可逆性过程, 反应物(燃料、 O_2)与产物(CO_2 、 H_2O)之间的化学势差极大, 是该单元 $\dot{E}$ 损的核心来源。尽管反应释放热量, 但能量的品位从高化学 $\dot{E}$ 急剧降为低品位的热 $\dot{E}$ 。

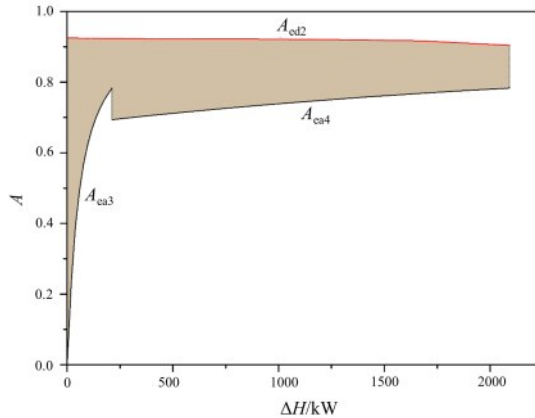


图5 解耦式煤炭超临界水气化系统氧化器单元EUD

Fig.5 EUD analysis of oxidizer unit in decoupled coal supercritical-water gasification system

与气化过程相比, 氧化器过程中能量接收侧与释放侧的品位差以及热负荷 ΔH 较小。整个氧化过程产生的 $\dot{E}$ 损为 373.92 kW, 其中氧气吸热过程造成的

$\dot{E}$ 损失为 39.84 kW, 气化后的工质在氧化器中吸热造成的 $\dot{E}$ 损失为 334.08 kW。

在换热器中, 能量传递仅涉及到传

热过程, EUD图可用于说明当在加热较低温度的物流(能量受体)时使用较高温度的物流(能量供体)而发生的■损失。对于传热过程, 焓变 ΔH 即为换热负荷 Q , 体系的熵变 ΔS 等于 Q/T , 则根据式(13)可以得出:

$$A = 1 - \frac{T_0}{T} \quad (16)$$

式中: T 为换热器中冷/热物流的温度。

由式(16)可知, 在热交换过程中, 能量品位 A 本质上是温度的单值函数。冷、热流体的传热温差越大, 过程的熵产与■损也越大。因此, 可通过冷、热流体的温度直接确定其能量品位 A 。基于热力学计算软件的模拟数据, 可分析换热模块中冷热流体的温度变化及相应热负荷, 并依据式(16)计算得到各状态点的能量品位 A 。各级换热器冷、热流体的进出口温度及相应品位值如表9所示。以能量品位 A 为纵坐标、焓变 ΔH 为横坐标, 即可绘制该传热模块的EUD图。图6为煤炭超临界水气化-氧化解耦式系统中三级换热器过程EUD图。其中, A_{cd3} 、 A_{cd4} 、 A_{cd5} 分别表示高、中、低三级换热器的热侧工质品位, A_{ca5} 、 A_{ca6} 、 A_{ca7} 分别表示高、中、低三级换热器的冷侧工质品位。在中温换热器冷流体侧, 即品位 A_{ca6} , 有一段曲线趋势变化比较平缓, 这是因为此时的冷流体状态处于超临界点附近, 其比热容有较大的增加, 使得对于同等量的热负荷, 温度变化较小, 根据式(16), 此时流体的品位 A 变化亦较小。

由表9可知, 除低温换热器出口处

冷热流体之间存在较大品位差外, 其余节点品位差均小于0.1, 表明高、中温换热器的热集成设计较为有效, 能量匹配程度较高。计算结果表明, 高、中、低三级换热器的■损失分别为102.44 kW、120.14 kW和360.67 kW。尽管当前换热布置已尽量控制传热温差, 但由于系统热负荷总量较大, 仍在换热过程中产生显著不可逆损失。因此, 在维持较小传热温差的前提下, 如何通过流程优化或热集成方法进一步降低总热负荷, 成为减少系统■损、提升能量利用效率的关键方向。

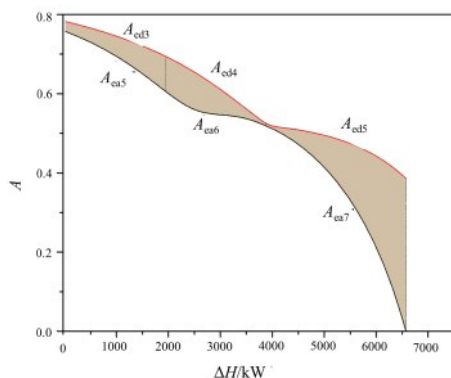


图6 解耦式煤炭超临界水气化系统换热器单元EUD

Fig.6 EUD analysis of heat exchanger unit in decoupled coal supercritical-water gasification system

煤炭超临界水气化-氧化解耦式制氢系统各部件■损及■损率统计如表10所示。从■损率分布来看, 发生化学反应的反应器单元贡献最为显著, 其■损占比约达70%。

表9 不同级换热器物流温度及品位

Table 9 Temperature and exergy level of process streams in heat exchangers

换热器	热流股进		热流股出		冷流股进		冷流股出		品位差	
	温度/°C	品位	温度/°C	品位	温度/°C	品位	温度/°C	品位	进口	出口
高温级	1 101	0.783	702	0.694	483	0.606	960	0.758	0.025	0.088
中温级	702	0.694	356	0.526	347	0.519	483	0.606	0.088	0.007
低温级	356	0.526	213	0.387	25	0	347	0.519	0.007	0.387

10 解耦式煤炭超临界水气化系统 ■ 损分布

Table 10 Exergy destruction distribution in decoupled coal supercritical-water gasification system

系统部件	■ 损/kW	■ 损率/%
气化反应器	961.05	50.10
氧化反应器	373.92	19.49
高温换热器	102.44	5.34
中温换热器	120.14	6.26
低温换热器	360.67	18.8
系统	1918.22	100

为更清晰呈现系统中各单元的 ■ 损结构,将不同部件的吸放热过程整合于同一 EUD 图 7 中,用于揭示解耦式系统的 ■ 损分布与能量利用特性。

从图 7 所示的系统 EUD 分析中可知,气化反应器和氧化反应器是 ■ 损最主要的来源,其 ■ 损占比达到 50.10 % 和 19.49 %。在气化器与氧化器中,气化和氧化反应的强不可逆性导致了显著的 ■ 损失,这在 EUD 图中直观表现为能量供体与受体曲线之间存在较大的品位差。此外,高温预热水与低温水煤浆之间的传热过程因较大温差进一步加剧了 ■ 损。因此,针对气化器和氧化器开展优化是提升系统整体 ■ 效率的关键途

径。结合对系统耦合特性的分析,换热器子系统的 ■ 损主要集中于高、低温段,降低该部分不可逆损失需从换热网络优化入手,通过合理布置换热流程、减小冷热流体温差,从而实现能量品位的良好匹配。

3 结 论

本文构建了以 1 000 Nm³/h 氢气产量为目标的煤炭超临界水气化-氧化解耦式制氢示范系统,并基于图像 ■ 分析对不同煤种开展了系统能量效率与 ■ 效率分析,主要结论如下:

1) 不同煤质对氢气产量与系统制氢效率影响显著。在煤浆浓度 50%、水煤质量比 1:4、质量流量 1 280 kg·h⁻¹ 的条件下,红柳林煤表现最优,氢气产量达 1 000 m³·h⁻¹ (在 0°C、1 个大气压的标准条件下),系统制氢效率为 66.92 %;

2) 气化反应器中,气化反应过程贡献了绝大部分 ■ 损,占系统总 ■ 损的 50.10 %;氧化器因能量受体与供体间品位差及热负荷 ΔH 较小,其 ■ 损占比为 19.49 %;换热器子系统除低温段出口存在较大品位差外,其余节点品位差

均低于0.1, 表明换热网络结构总体 合理;

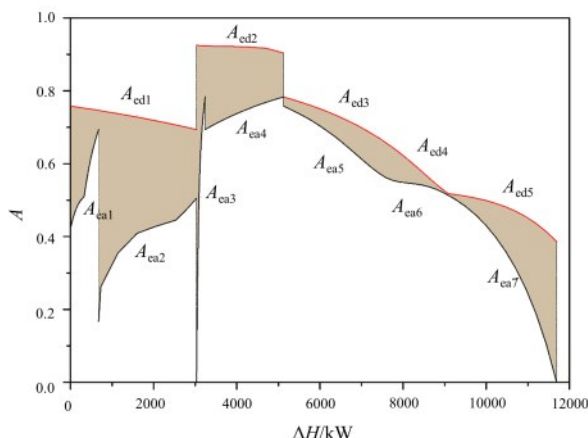


图7 解耦式煤炭超临界水热化学还原制氢系统EUD

Fig.7 EUD analysis of decoupled coal supercritical-water thermochemical reduction system for hydrogen production

3) 系统 ■ 损主要集中于气化反应器, 氧化器次之。表明反应器单元为节能优化的重点环节, 需通过减小过程不可逆性以提升系统整体 ■ 效率。

参考文献

- [1] 孙童飞. 能源安全新范式下煤炭工业高质量发展思考[J]. 现代工业经济和信息化, 2025, 15(02): 15-17.
SUN Tongfei. Reflections on the High Quality Development of Coal Industry under the New Paradigm of Energy Security [J]. Modern Industrial Economy and Informationization, 2025, 15(02): 15-17.
- [2] 董明, 徐进良, 刘广林. 超临界水非均质特性分子动力学研究[J]. 化工学报, 2023, 74(07): 2836-2847.
DONG Ming, XU Jinliang, LIU Guanglin. Molecular dynamics study on heterogeneous characteristics of supercritical water [J]. CIESC Journal, 2023, 74(07): 2836-2847.
- [3] Guo L, Jin H, Lu Y. Supercritical water gasification research and development in China[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2015, 96: 144-150.
- [4] 王浩, 张镭驿, 席柯楠, 等. 耐热钢表面Cr2O3涂层原子掺杂后的抗氢脆性能与阻氢机理[J]. 西安交通大学学报, 2025, 59(10): 195-205.
WANG Hao, ZHANG Rongyi, XI Kenan, et al. Hydrogen Embrittlement Resistance and Hydrogen Barrier Mechanism of Atomically Doped Cr2O3 Coatings on Heat-Resistant Steel[J]. JOURNAL OF XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY, 59 (10): 195-205.
- [5] 王浩, 王丹青, 席柯楠, 等. 临氢超临界水中镍基合金的腐蚀机理研究[J]. 西安交通大学学报, 2025, 59(07): 182-192.
WANG Hao, WANG Danqing, XI Kenan, et al. Study on the Corrosion Mechanisms

- of Nickel-based Alloys in Hydrogen-Containing Supercritical Water[J]. JOURNAL OF XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY, 2025, 59(07): 182-192.
- [6] Yanik J, Ebale S, Kruse A, et al. Biomass gasification in supercritical water: Part 1. Effect of the nature of biomass[J]. Fuel, 2007, 86(15): 2410-2415.
- [7] Weingärtner H, Franck E U. Supercritical Water as a Solvent[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2005, 44(18): 2672-2692.
- [8] Tushar M S H K, Dutta A, Xu C C. Simulation and kinetic modeling of supercritical water gasification of biomass[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(13): 4481-4493.
- [9] 高志远, 祖静茹, 程乐明, 等. 泥煤在超临界水中气化实验研究[J]. 广州化工, 2018, 46(06): 52-55.
- GAO Zhiyuan, ZU Jingru, CHENG Leming, et al. Study on Peat Gasification in Supercritical Water[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2018, 46(06): 52-55.
- [10] Matsumura Y, Minowa T, Potic B, et al. Biomass gasification in near- and supercritical water: Status and prospects[J]. Biomass and Bioenergy, 2005, 29(4): 269-292.
- [11] Lu Y, Zhang T, Dong X. Bed to wall heat transfer in supercritical water fluidized bed: Comparison with the gas - solid fluidized bed[J]. Applied Thermal Engineering, 2015, 88: 297-305.
- [12] Zhao L, Liu Y, Yang J, et al. Numerical simulation of temperature rise within hydrogen vehicle cylinder during refueling [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(15): 8092-8100.
- [13] Guo S, Guo L, Yin J, et al. Supercritical water gasification of glycerol: Intermediates and kinetics[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2013, 78: 95-102.
- [14] Qiu Y, Chen J, Wu Y, et al. Thermodynamic analysis and optimization of supercritical water gasification and oxidation systems for papermaking black liquor[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2025, 109: 486-496.
- [15] Luo C, Xi H, Feng Y, et al. Performance evaluation of a supercritical water oxidation cogeneration system using hydrogen peroxide as oxidant[J]. Energy Conversion and Management, 2022, 267: 115914.
- [16] Yang C, Wang S, Yang J, et al. Hydrothermal liquefaction and gasification of biomass and model compounds: a review[J]. Green Chemistry, 2020, 22(23): 8210-8232.
- [17] Wang Q, Zhang X, Cui D, et al. Advances in supercritical water gasification of lignocellulosic biomass for hydrogen production[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2023, 170: 105934.
- [18] Yamaguchi D, Sanderson P J, Lim S, et al. Supercritical water gasification of Victorian brown coal: Experimental characterisation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(8): 3342-3350.
- [19] Goodwin A K, Rorrer G L. Reaction rates for supercritical water gasification of xylose in a micro-tubular reactor[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 163(1): 10-21.
- [20] Li Y, Guo L, Zhang X, et al. Hydrogen production from coal gasification in supercritical water with a continuous flowing system[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(7): 3036-3045.

- [21] Lu Y J, Jin H, Guo L J, et al. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water with a fluidized bed reactor[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(21): 6066-6075.
- [22] Mi Z, Wang S, Huang X, et al. Review of the supercritical water gasification system: Components, challenges and sustainability [J]. *Energy Conversion and Management*, 2025, 323: 119169.
- [23] Xi K, Li R, Li X, et al. Numerical investigations on cluster characteristics in the supercritical water circulating fluidized bed riser[J]. *Particuology*, 2024, 94: 281-293.
- [24] Jin H, Lu Y, Liao B, et al. Hydrogen production by coal gasification in supercritical water with a fluidized bed reactor[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(13): 7151-7160.
- [25] 王欢, 范飞, 李鹏飞, 等. 现代煤气化技术进步及产业现状分析[J]. *煤化工*, 2021, 49(04): 52-56.
- WANG Huan, FAN Fei, LI Pengfei, et al. Modern coal gasification technology progress and industry status analysis[J]. *Coal Chemical Industry*, 2021, 49(04): 52-56.