

高含量煤在超临界水中气化制氢的实验研究

李永亮, 郭烈锦, 张明颢, 薛晓欧, 曹长青, 陈敬伟

(西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 针对当前煤在超临界水气化制氢研究中存在的物料质量分数低于5%、实验装置以高压釜居多且不能连续稳定产氢等问题,以高含量煤的气化制氢为研究目的,在反应器壁温650~800℃、反应压力23~27 MPa、物料流量3~7 kg/h的条件下,利用连续管流式反应系统对高含量煤进行了超临界水气化制氢实验研究,考察了温度、压力、物料流量、催化剂及氧化剂和物料含量对气化效果的影响规律,成功地将质量分数为16%的煤输送进反应器并稳定产气,煤的气化率和氢气产率分别为0.317和0.022。

关键词: 煤;超临界水;气化;制氢

中图分类号: TK91 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2008)07-0919-06

Hydrogen Production by Gasification of High Concentration Coal in Supercritical Water

LI Yongliang, GUO Liejin, ZHANG Mingzhan, XUE Xiao'ou, CAO Changqing, CHEN Jingwei

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

Abstract: The problems in hydrogen production from coal gasification in supercritical water include low concentration of coal feedstock, discontinuous hydrogen production due to utilizing autoclave, and so on. Our work focuses on hydrogen production by gasification of high concentration coal in supercritical water. An experiment was carried out in a continuous-flow reactor system, where coal is gasified under the conditions of temperature at 650-800 °C, pressure at 23-27 MPa and flow rate from 3 to 7 kg/h. The effects of main parameters (temperature, pressure, flow rate, catalyst, oxidant, concentration of coal) were investigated. Mass fraction 16% of coal was successfully transported into the reactor and steadily gasified, hence its gasification efficiency and hydrogen yield rate reached to 0.317 and 0.022, respectively.

Keywords: coal; supercritical water; gasification; hydrogen production

煤在超临界水中气化的技术是近些年发展起来的新型制氢工艺。1978年,美国麻省理工学院的Modell等人^[1-2]首次提出了使用煤、木材等固体或液体有机材料在超临界水中反应生成高热值气体的问题。此后,国外的科研人员^[3-6]主要研究利用374~500℃的超临界水来提炼劣质煤,他们发现超临界水不仅是反应介质,而且还参与了反应。一直到21世纪初,人们才将超临界水技术应用于煤气化制取富氢气体。Wang等人^[7]在高压釜中使煤在超临

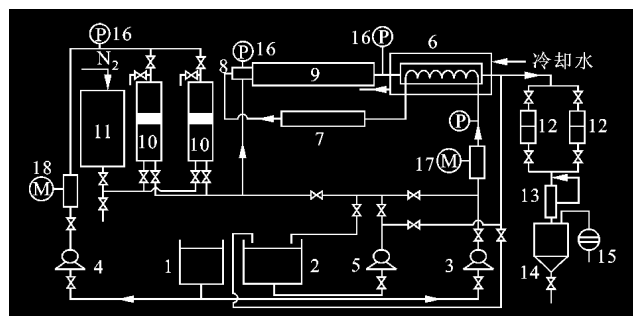
界水中气化,研究了Ca(OH)₂对劣质煤的催化影响;Lin等人^[8-10]分别在釜式反应器、填充床反应系统和连续管流式反应系统中将煤粉和Ca(OH)₂进行气化。国内的肖云汉等人^[11]、毕继城等人^[12]分别在高压釜反应器中进行了煤的超临界水气化实验研究;闫秋会等人^[13]利用连续式系统装置将质量分数为1%的煤在超临界水中气化制氢。本文针对当前煤在超临界水中气化制氢研究工作中存在物料含量(本文均以质量分数计,不再专门说明)低

于5%、实验装置以高压釜居多而不能连续稳定产气等问题,在连续管流式制氢装置上对高含量煤进行了超临界水气化制氢的实验研究。

1 实验

1.1 实验装置

图1所示为本文的连续管流式煤及生物质超临界水气化制氢实验装置示意图,系统设计压力为30 MPa,设计温度为850 ℃。管流式反应器由Hastelloy C-276合金制成,管长1.24 m,规格为 $\varnothing 17.15 \text{ mm} \times 3.15 \text{ mm}$,系统最大流量为25 kg/h。实验时先去离子水为介质将系统升压至预定值,然后调节水泵至所需的流量,待系统稳定后启动预热器和反应器的加热装置,将反应器升温至预定的温度。将物料加入加料器中,用辅流水泵使加料器升压至系统压力,打开相关阀门,使物料进入反应器进行反应。将从反应器出来的流体冷却、降压、分离后,收集气体样品并在HP6890气相色谱仪上进行分析。该气相色谱仪采用TCD热导检测器,以高纯氮气为载气。



1:水箱;2:冲洗水箱;3:主流水泵;4:辅流水泵;5:冲洗泵;
6:冷却器;7:预热器;8:混合器;9:反应器;10:加料器;
11:料槽;12:过滤器;13:背压阀;14:气液分离器;
15:气体流量计;16:压力表;17:主流质量
流量计;18:辅流质量流量计

图1 连续管流式超临界水气化制氢实验装置示意图

1.2 实验原料

选用山东泰安良达水煤浆公司生产的、干煤质量分数为67.4%的烟煤水煤浆,其工业分析和元素分析结果见表1。水煤浆稀释后容易出现沉淀现象,本文使用羧甲基纤维素钠(CMC)作为添加剂,以实

现煤在高压下的连续输送。选用天津市百世化工公司生产的分析纯无水 K_2CO_3 和大连通用化工公司生产的RTH-5110型Raney镍作为催化剂,采用天津市津北精细化工公司生产的质量分数为30%的分析纯 H_2O_2 作为氧化剂,其中杂质的最高质量分数为0.012%。

2 实验结果与讨论

本文使用气化率 $e(\text{G})$ (气化产生的混合气体的总质量与参加反应的物料的质量之比)和碳气化率 $e(\text{C})$ (气化产物中的碳元素质量与反应物料中的碳元素质量之比)表示煤气化的程度,用氢气产率 $y(\text{H}_2)$ (气化生成氢气的质量与反应物料的质量之比)和氢气化率 $e(\text{H})$ (气化产物中氢元素的质量与反应物料中氢元素的质量之比)表示煤制取氢气的能力,气态产物中各组分气体 (H_2 、 CO 、 CH_4 、 CO_2 和 C_2H_x) 的含量均指体积分数。

2.1 温度对煤气化的影响

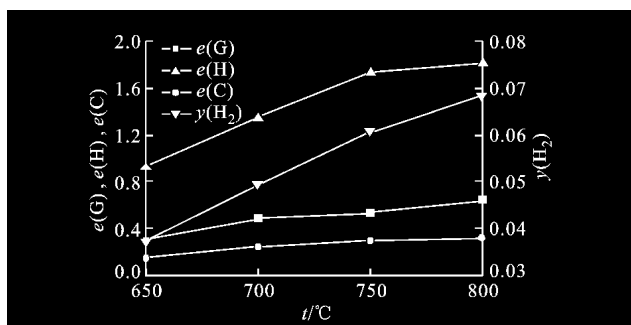
图2和图3所示分别为2%和5%煤加1% K_2CO_3 在超临界水中气化制氢的实验结果与温度的关系图,系统压力为25 MPa,物料流量为5.0 kg/h。由图可见,提高温度有利于煤在超临界水中的气化,使气化率、氢气化率、碳气化率和氢气产率都大幅增加。在800 ℃时,煤质量分数分别为2%、5%的体系(简称2%煤、5%煤)的氢气化率为1.810和1.302,氢气产率为0.068和0.045,气化率为0.642和0.525,碳气化率为0.325和0.254;气态产物中CO的体积分数很低,小于1%,但 H_2 含量很高,体积分数高达70% (对应2%煤)和60%左右 (对应5%煤),原因是较高的温度加快了气化反应速率,从而使气态产物中的 H_2 含量随温度升高而增加。

2.2 压力对煤气化的影响

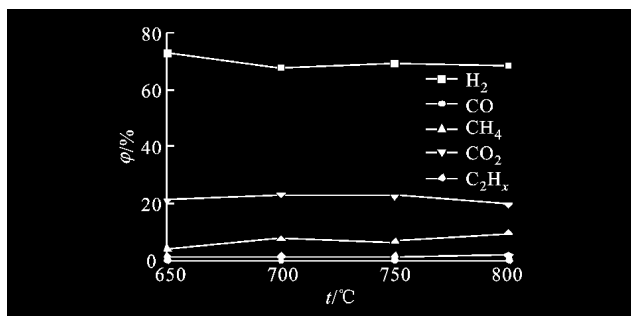
图4和图5所示分别为2%和5%煤加1% K_2CO_3 在超临界水中气化制氢的实验结果与系统压力的关系图,系统温度为750 ℃,物料流量为5.0 kg/h。在超临界条件下,压力对煤的气化效果影响不明显。随着压力的升高,不同煤含量时的气化率和碳气化率变化都不大,2%煤的氢气化率和氢气产

表1 实验用煤的工业分析和元素分析结果(分析基)

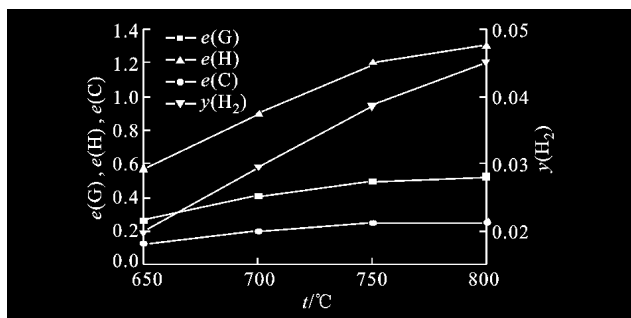
质量分数/%									发热量/ $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
水分	灰分	挥发分	固定碳	碳	氢	氮	氧	全硫	
1.31	9.56	34.85	54.28	74.66	4.83	1.07	7.46	1.11	29.92



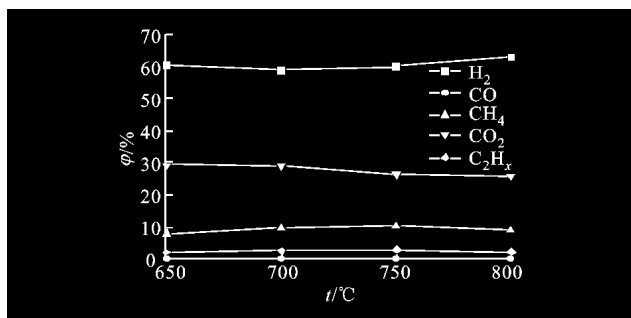
(a) 气化率、氢气化率、碳气化率和氢气产率



(b) 气体体积分数

图2 2%煤+1.5%CMC+1%K₂CO₃ 的气化结果与温度的关系

(a) 气化率、氢气化率、碳气化率和氢气产率



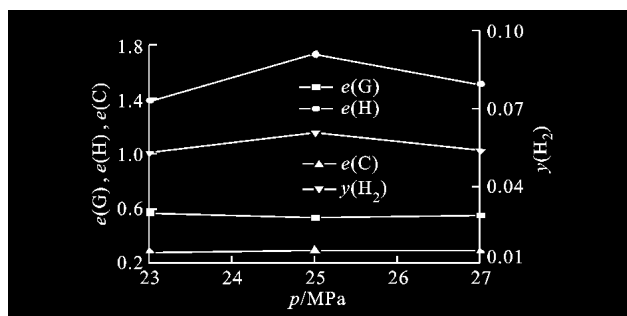
(b) 气体体积分数

图3 5%煤+1.5%CMC+1%K₂CO₃ 的气化结果与温度的关系

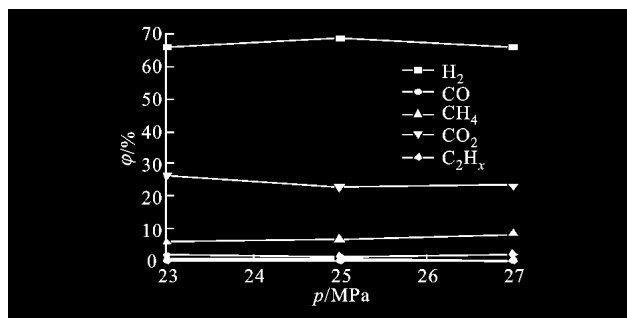
率略有增加,而5%煤的氢气化率和氢气产率则略有降低。气态产物中CO、C₂H_x含量很低,H₂含量很高,H₂、CO₂和CH₄的含量随着压力升高变化不大。

2.3 物料流量对煤气化的影响

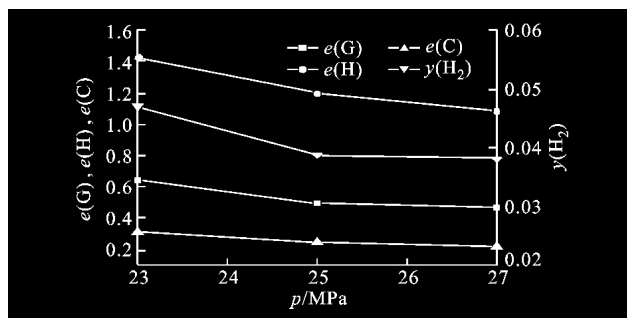
图6所示为2%煤加入1%的K₂CO₃后在超临界水中气化制氢的实验结果与物料流量的关系图,



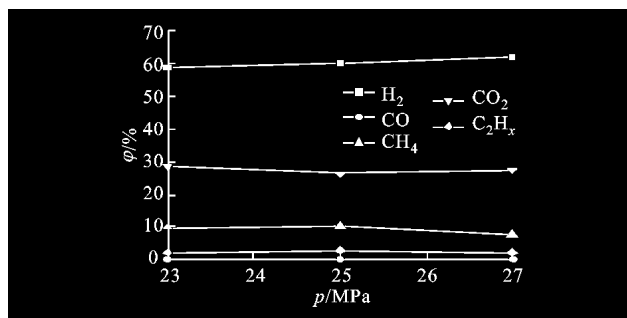
(a) 气化率、氢气化率、碳气化率和氢气产率



(b) 气体体积分数

图4 2%煤+1.5%CMC+1%K₂CO₃ 的气化结果与压力的关系

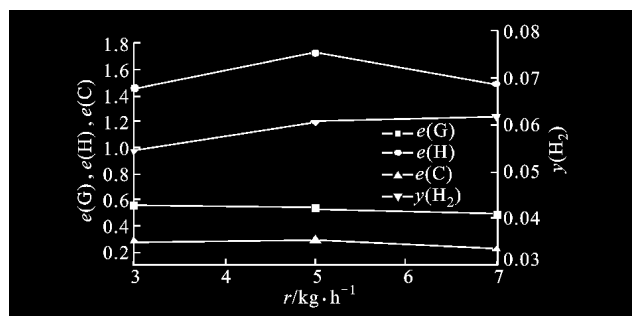
(a) 气化率、氢气化率、碳气化率和氢气产率



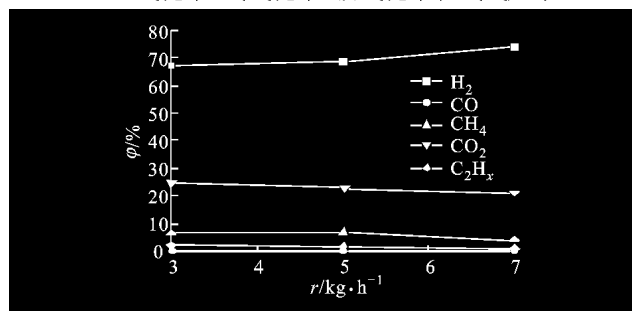
(b) 气体体积分数

图5 5%煤+1.5%CMC+1%K₂CO₃ 的气化结果与压力的关系

系统温度为750 °C,压力为25 MPa。随着物料流量的增大,煤的氢气产率增加,而气化率、碳气化率变化不大,氢气化率在物料流量为5 kg/h时最大。气态产物中H₂含量较高,达到了70%,但CO含量很低,CH₄、CO₂和C₂H_x的含量随压力升高而增加。物料流量对煤的气化有一定影响:当流量过大时,物



(a) 气化率、氢气气化率、碳气化率和氢气产率



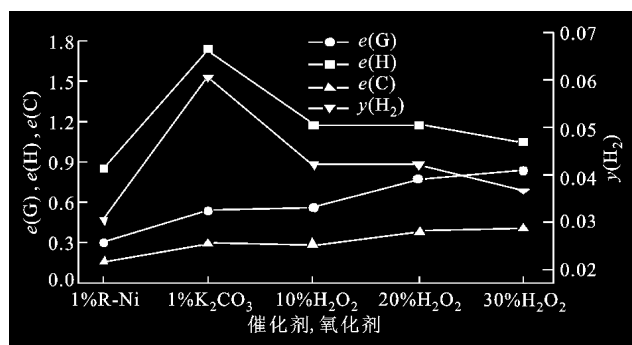
(b) 气体体积分数

图6 2%煤+1.5%CMC+1%K₂CO₃的气化结果与物料流量的关系

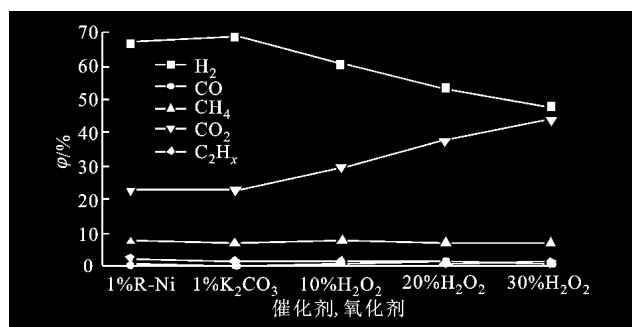
料在反应器中不能充分反应;当流量过小时,物料虽然能充分反应,但由于反应器空间有限,很容易造成堵塞。因此,物料流量需根据实验情况选择最佳值。

2.4 催化剂及氧化剂对煤气化的影响

图7所示为2%煤加入不同量催化剂和氧化剂后在超临界水中气化制氢的实验结果对比,系统温



(a) 气化率、氢气气化率、碳气化率和氢气产率



(b) 气体体积分数

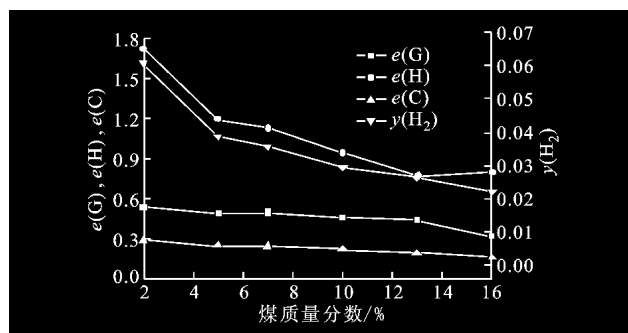
图7 2%煤加入不同量催化剂和氧化剂后的气化结果

度为750℃,压力为25MPa,流量为5.0kg/h。由图可见,K₂CO₃的催化效果比R-Ni的好,前者的氢气气化率是后者的近2倍,气化率、碳气化率和氢气产率也高于后者,可能的原因是K₂CO₃促进水参与了气化反应。文献[14]的研究表明,碱性化合物K₂CO₃通过生成甲酸盐催化水气转化反应。同时,K₂CO₃是可溶于水的盐,能够在物料中均匀分布,而R-Ni是固体粉末,虽然有CMC作稳定剂,但是在物料中的分布不够均匀。

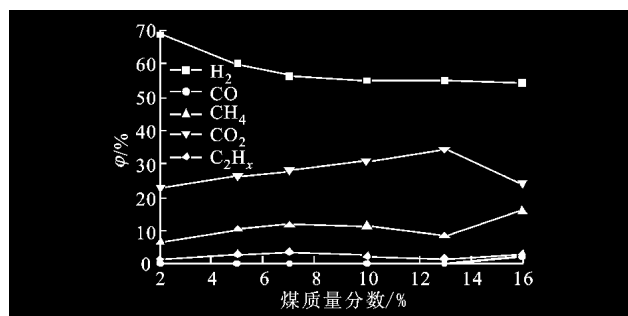
加入氧化剂后,煤的气化率和碳气化率提高,焦油和木炭的生成量减少,但是氢气产率和氢气含量降低。随着氧化程度的提高,煤的气化率和碳气化率不断增加,氧化30%时的气化率达到了0.835,碳气化率也达到了0.408,但由于氧化作用的影响,氢气化率和氢气产率不断降低,氧化30%时的氢气化率和氢气产率分别为1.040和0.037。在气态产物中,随氧化程度的提高,H₂含量大幅下降,CH₄和C₂H_x的含量也呈下降趋势,同时CO₂含量大幅增加,CO含量很低。

2.5 物料含量对煤气化的影响

图8所示为不同含量的煤加入1%的K₂CO₃后在超临界水中气化制氢的实验结果,CMC质量分数为1.5%,系统温度为750℃,压力为25MPa,物料流量为5.0kg/h。随着煤质量分数由2%上升为16%,氢气化率和氢气产率大幅下降,气化率和碳气化率不断降低,16%煤的氢气化率为0.797,仅为



(a) 气化率、氢气气化率、碳气化率和氢气产率



(b) 气体体积分数

图8 气化结果与煤含量的关系

2%煤时的46%,而氢气产率为0.022,只有2%煤时的36%。气态产物中 H_2 的体积分数较高,都超过了60%,但随煤含量的升高而减小,而 CH_4 和 CO_2 气体含量则随煤含量的升高而增加, C_2H_x 和CO的含量都很少。进一步将煤的质量分数提高到20%进行煤气化实验时发现,只有部分煤浆进入了反应器,

并产生十数升 H_2 体积分数约为60%的气体,但是物料不能连续输入反应器。究其原因,可能是由于混合器的内部空间狭小,当高含量煤浆进入混合器后没有完全气化,形成了炭而堵塞在混合器内。

本文结果与文献[8,10,13]所述利用连续式系统气化煤制氢结果的对比如表2所示。

表2 本文结果与文献结果的对比

参数	本文结果					文[8,10]结果	文[13]结果
煤质量分数/%	2	5	10	13	16	4.2	1
$t/^{\circ}C$	750	750	750	750	750	650	650
p/MPa	25	25	25	25	25	6	25
催化剂	1% K_2CO_3	1% K_2CO_3	1% K_2CO_3	1% K_2CO_3	1% K_2CO_3	8.4%CaO	0.1%NaOH
流量/ $kg \cdot h^{-1}$	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	0.46	1.5
$e(G)$	0.536	0.497	0.466	0.442	0.317 2	0.316 6	0.532
$e(C)$	0.295	0.250	0.223	0.195	0.165 4	0.215 9	0.319
$y(H_2)$	0.061	0.039	0.030	0.027	0.022 0	0.074 1	0.033
$\varphi(H_2)/\%$	68.9	60.0	55.0	55.0	54.6	77.0	56.0
$\varphi(CO)/\%$	0.2	0.2	0.2	0.3	2.1	0.0	1.0
$\varphi(CH_4)/\%$	6.7	10.3	11.4	8.6	16.1	17.0	8.0
$\varphi(CO_2)/\%$	22.8	26.5	30.9	34.5	24.1	2.0	34.0
$\varphi(C_2H_x)/\%$	1.5	3.0	2.5	1.8	3.1	5.0	1.0

与文献[8,10]的结果相比:本文的最高物料含量提高了近3倍,而加入催化剂的量比较少,只有1%;16%煤的气化率略高,不过碳气化率和氢气产率略低;5%煤的气化率和碳气化率均高于文献结果,但氢气产率只有其一半,主要原因是Lin等人使用了CaO来固定气态产物中的 CO_2 ,同时强化了水气转化反应。由于CaO的加入,使气态产物中的 H_2 体积分数达到了77%, CO_2 的体积分数只有2%,但是CaO的加入使系统发生堵塞,而且需要设置CaO再生反应器,致使系统结构复杂,而本文的实验系统较为简单,易操作。

与文献[13]相比,本文的物料含量提高了15倍,同时由于反应器系统的改进,煤的气化效果显著改善。2%煤的氢气产率达到了0.061,气态产物中 H_2 的体积分数达到了68.9%,均远高于文献值,但由于物料含量升高,碳的气化率较文献值低。

3 结 论

(1)提高温度有利于煤在超临界水中的气化,而压力的升高对煤的气化效果影响不明显。物料流量对煤的气化有一定影响,但是需根据实验情况选择

最佳值。

(2) K_2CO_3 比R-Ni的催化效果明显,在其作用下煤在超临界水中部分氧化制氢的气化率和碳气化率高,并且没有产生焦油,但是氢气产率和气体产物中的氢气含量随氧化剂量的增加而下降。反应器内壁的附着物对煤气化影响较大,附着物中的炭起着催化剂的作用,影响研究的准确性,因此应尽量清除附着物。

(3)随物料含量的增加,煤的气化率、氢气化率、碳气化率和氢气产率均减小。本文成功地将16%煤输送进反应器中稳定产气,此时煤的气化率、碳气化率和氢气产率分别为0.317、0.165和0.022。

参考文献:

- [1] MODELL M, REID R C, AMIN S L. Gasification process [P]. United States patent: 4113446, 1978-09-12.
- [2] MODELL M. Gasification and liquefaction of forest products in supercritical water [M]// OVEREND R P, MILNE T A, MUDGE L R. Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion. Amsterdam, Holland: Elsevier Applied Science, 1985: 95-119.

- [3] DESHPANDE G V, HOLDER G D, BISHOP A A, et al. Extraction of coals using supercritical water [J]. *Fuel*, 1984, 63(7): 956-960.
- [4] HU Haoquan, GUO Shucui, HEDDEN K. Extraction of lignite with water in sub- and supercritical states [J]. *Fuel Processing Technology*, 1998, 53(3): 269-277.
- [5] KERSHAW J R. Extraction of Victorian coals with supercritical water [J]. *Fuel Processing Technology*, 1986, 13(2): 111-124.
- [6] KERSHAW J R. Comments on the role of the solvent in supercritical fluid extraction of coal [J]. *Fuel*, 1997, 76(5): 453-454.
- [7] WANG Jie, TAKARADA T. Role of calcium hydroxide in supercritical water gasification of low-rank coal [J]. *Energy & Fuel*, 2001, 15(2): 356-362.
- [8] LIN Shiyin, SUZUKI Y, HATANOH, et al. Hydrogen production from hydrocarbon by integration of water-carbon reaction and carbon dioxide removal (HyPring method) [J]. *Energy & Fuels*, 2001, 15(2): 339-343.
- [9] LIN Shiyin, HARADAA M, SUZUKIB Y, et al. Hydrogen production from coal by separating carbon dioxide during gasification [J]. *Fuel*, 2002, 81(16): 2079-2085.
- [10] LIN Shiyin, HARADAA M, SUZUKIB Y, et al. Continuous experiment regarding hydrogen production by coal/CaO reaction with steam: gas products [J]. *Fuel*, 2004, 83(7/8): 869-874.
- [11] 闫跃龙,肖云汉,田文栋,等. 含碳能源直接制氢的热力学分析与实验研究[J]. *工程热物理学报*, 2003, 24(5): 744-746.
- YAN Yuelong, XIAO Yunhan, TIAN Wendong, et al. Thermodynamic analysis and experimental research on direct hydrogen from carbonaceous energy [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2003, 24(5): 744-746.
- [12] CHENG Leming, ZHANG Rong, BI Jicheng. Pyrolysis of a low-rank coal in sub- and supercritical water [J]. *Fuel Processing Technology*, 2004, 85(8/10): 921-932.
- [13] 闫秋会,郭烈锦,梁兴,等. 连续式超临界水中煤/CMC催化气化制氢实验研究[J]. *太阳能学报*, 2005, 26(6): 874-877.
- YAN Qiuhui, GUO Liejin, LIANG Xing, et al. An experimental study of the hydrogen production from coal/CMC gasified in supercritical water by continuous flow thermal-catalytic reaction system [J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2005, 26(6): 874-877.
- [14] SINAG A, KRUSE A, SCHWARZKOPF V. Formation and degradation pathways of intermediate products formed during the hydrolysis of glucose as a model substance for wet biomass in a tubular reactor [J]. *Engineering in Life Sciences*, 2003, 3(12): 469-473.

(编辑 葛赵青 赵大良)