

# 双流化床反应器化学环制氢工艺建模与优化

李 兵, 王晓霖, 李红莹, 陈 博\*

(中国石油化工股份有限公司大连石油化工研究院, 辽宁 大连 116045)

**摘要:** 化学环制氢工艺现有流程模拟平台无法对其进行有效仿真, 限制了反应器尺寸设计及工艺优化过程。基于轴向扩散模型建立了双流化床反应器化学环制氢工艺, 优化了反应器的结构及操作参数, 为化学环制氢工艺提供了理论指导; 所建立的流化床反应器轴向扩散模型可充分模拟工业尺度反应器中天然气与金属氧化物的重整反应过程; 优化结果表明, 利用商业化模拟平台建立的化学环制氢工艺流程可高效产出氢气, 氢气/甲烷比例达到 232%, 平均制氢成本为 1.1 万元/t。

**关键词:** 化学环; 制氢; 工艺建模; 流化床; 重整反应

中图分类号: TQ018

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)06-0209-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.06.043

## Modeling and optimization of chemical looping hydrogen production process in a dual fluidized bed reactor

LI Bing, WANG Xiao-lin, LI Hong-ying, CHEN Bo\*

(Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Sinopec Corp., Dalian 116045, China)

**Abstract:** Current process simulation platform is not able to simulate effectively the chemical looping process for hydrogen production, which restricts seriously the optimization to the design of reactor size and process. Based on axial diffusion model, a dual fluidized bed reactor chemical looping hydrogen production process is established, and the reactor structure and operating parameters are optimized, which provides theoretical guidance for the chemical looping hydrogen production process. The established axial diffusion model for a fluidized bed reactor can simulate the reforming process between natural gas and metal oxides in an industrial scale reactor. The optimization results show that the chemical looping hydrogen production process can produce hydrogen at a high efficiency, with a hydrogen/methane production ratio reaching 232% and an average production cost of around RMB 11 000 per ton of hydrogen.

**Key words:** chemical looping; hydrogen production; process modeling; fluidized bed; reforming reaction

氢气是炼油厂、化工厂的重要原料。常规工艺中, 氢气主要通过天然气蒸汽重整、天然气的热裂解、煤气化等工艺进行生产<sup>[1-2]</sup>。目前化工厂中普遍采用的天然气蒸汽重整制氢方法占有 85% 以上的市场份额。然而该工艺能量利用效率较低, 且天然气重整反应需要大量燃料燃烧提供热量, 这部分燃料往往由部分原料天然气提供, 降低了原料利用率和氢气产率<sup>[3-5]</sup>。

化学环重整制氢技术具有能量效率高、氢气产率高等优势, 因而得到广泛关注和研究<sup>[6]</sup>。化学环制氢工艺通过将天然气重整制氢反应的氧化和还原反应分区、分步进行, 并以金属氧化物作为载体在之间传递氧以及热量, 降低了反应苛刻度, 提高了吸热和放热反应之间热交换的能量效率, 同时也使甲烷中的氢原子充分转化为氢气, 可以提升氢气产率<sup>[7-9]</sup>。

虽然化学环制氢技术被广泛研究, 但受限于工艺设计与优化水平, 目前该技术仅能实现中试运行<sup>[10-12]</sup>。一方面, 化学环制氢技术的反应器设计和工艺参数优化等问题需要基于机理模型的理论工具进行指导; 另一方面, 化学环制氢技术需要与现有制氢工艺其他流程进行匹配与优化, 需要有效的流程模拟与优化方法提升工艺设计效率<sup>[13-15]</sup>。然而目前商业化模拟软件平台并未提供化学环制氢工艺的模拟优化工具, 影响了该技术的研发与应用。

针对上述问题, 本研究建立了双流化床反应器化学环制氢反应器及工艺模型, 通过该模型实现了化学环制氢工艺的模拟与优化; 采用轴向分散模型算法对反应器进行建模, 充分考察流化床反应器传质因素对反应效率的影响; 通过将所建立的模型嵌入商业化模拟平台中, 实现了制氢全流程工艺的模

收稿日期: 2020-07-08; 修回日期: 2021-04-12

基金项目: 国家重大科研仪器研制项目(61627803); 国家重点研发计划项目(2018YFA0209404); 国家自然科学基金青年基金项目(21706023)

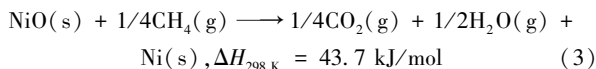
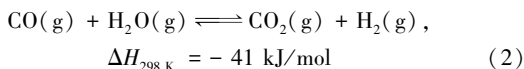
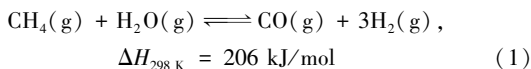
作者简介: 李兵(1994-), 男, 硕士, 助理工程师, 研究方向为全厂流程优化, libing.fshy@sinopec.com; 陈博(1986-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为石油炼制, 通讯联系人, chenbo.dshy@sinopen.com。

拟。本研究为化学环制氢工艺的设计、优化过程提供了高效、准确的理论工具,可为化学环制氢工艺的工业放大设计提供指导。

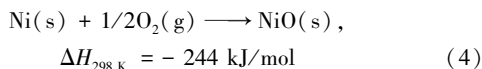
## 1 反应器建模

### 1.1 反应机理

本研究针对双流化床化学环天然气重整制氢工艺进行建模与考察,催化剂为 NiO 氧载体催化剂,反应体系由重整反应器和空气反应器构成。在重整反应器中  $\text{CH}_4$  与 NiO 发生重整反应, NiO 被还原成金属 Ni; 当有水蒸汽存在时,  $\text{CH}_4$  同时会发生蒸汽重整反应, 生成  $\text{H}_2$  以及部分 CO, CO 继续与水蒸汽进行水汽变换反应生成  $\text{CO}_2$  以及  $\text{H}_2$ 。重整反应器中反应如下:



在空气反应器中, 金属 Ni 被氧化为 NiO。空气反应器中反应如下:



在重整反应器中,  $\text{CH}_4$  与 NiO 发生的重整反应和  $\text{CH}_4$  与水蒸汽发生的蒸汽重整反应需要吸收大量热量; 在空气反应器中, 金属 Ni 被氧化成 NiO 放出大量热量, 通过金属氧载体 NiO 将热量传递至重整反应器, 为重整反应提供热量补充, 实现能量自给。

### 1.2 流化床反应器建模

本研究采用双流化床反应器化学环制氢工艺。流化床中的流动状态非常复杂, 固相颗粒的轴向流动伴随有剧烈的返混, 因而现有商业化模拟软件中的平推流反应器或全混流反应器无法对传质过程进行有效模拟<sup>[16-17]</sup>。为提高对工业级流化床反应器的模拟效率, 本研究采用轴向分散模型对流化床反应器进行建模。轴向分散模型是一种非理想流动模型, 通过引入轴向分散系数近似模拟耗散流动过程, 使一维反应器模型也可以准确模拟实际流化床的传质-反应过程。重整反应器和空气反应器的连续性方程如下:

$$\partial C/\partial t = D_e(\partial^2 C/\partial z^2) - u(\partial C/\partial z) + R \quad (5)$$

式中,  $D_e$  为轴向分散系数;  $C$  为组分浓度;  $Z$  为轴向位置;  $u$  为流体速度;  $R$  为源项。

轴向分散模型为非稳态传质模型, 通过轴向分散系数来对单位时间内进出微元的两相气体流的浓度误差进行修正, 将二维返混状态降维, 减少计算

量, 从而使模拟结果更精确。轴向分散系数  $D_e$  可由下式求得:

$$D_e = 0.73D_m + (0.5u_s d_p)/(1 + 9.49D_m/u_s d_p) \quad (6)$$

式中,  $d_p$  为粒子的直径;  $u_s$  为间隙气体速度;  $D_m$  为平均分子扩散率。

式(5)中的源项  $R$  为一级动力学反应, 反应速率常数采用阿伦尼乌斯(Arrhenius)方程计算:

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (7)$$

式中,  $k$  为反应速率常数;  $A$  为指前因子;  $E_a$  为活化能;  $R$  为摩尔气体常数;  $T$  为温度。

连续性方程的边界条件为:

$$\begin{aligned} -D_e(dC/dz) &= u(C - C_0), z = 0 \\ dC/dz &= 0, z = L \end{aligned} \quad (8)$$

式(5)为一组偏微分方程, 本研究采用有限体积法对偏微分方程进行求解。

## 2 化学环制氢工艺流程模拟

### 2.1 模型与模拟软件间的数据通信

目前, 大多数研究者在 Aspen Plus 中对化学环制氢工艺系统进行建模<sup>[18-20]</sup>。但这类商用模拟软件缺乏适用于化学环重整制氢反应器的针对性模块, 且其内置的通用反应器模块在复杂的反应网络中收敛性能较差, 通常需要几分钟才能达到收敛, 并且对初始值也有很高的依赖性, 这在仿真过程中造成了严重的收敛问题。

为了提高化学环重整制氢工艺过程的计算效率和精度, 本研究基于轴向扩散模型开发了 2 个自定义的 Aspen Hysys 扩展来模拟重整反应器与空气反应器中的传质过程。通过 Windows 的 COM 端口实现 Aspen Hysys 与 Python 间的数据通信。反应器模型各类物性数据在 Python 中进行偏微分计算, 计算过程被编码成 python 脚本, 通过执行编程自动求解, 直至收敛。建模过程原理如图 1 所示。

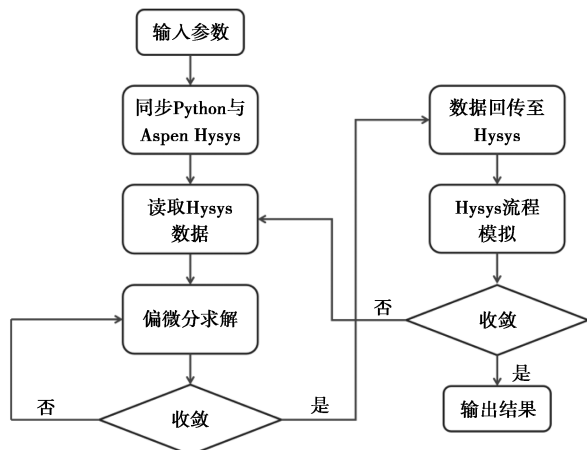


图 1 仿真流程

## 2.2 工艺设计与建模

本研究建立了一种双流化床反应器化学环制氢工艺模型,由双流化床反应器单元、水汽变换单元和气体分离单元组成。输入原料为天然气、水蒸汽, NiO 为金属氧载体, 产品为氢气。天然气输入重整反应器经过重整变换后得到含  $H_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$  的合成气及金属 Ni, 金属 Ni 输入至空气反应器氧化为

$NiO$ ,  $NiO$  重新输入重整反应器构成化学循环; 合成气经水汽变换去除  $CO$ , 产生富氢气体; 最后经气体分离单元变压吸附将氢气提纯至体积分数 99%。工艺设计如图 2 所示, 天然气的进料流量设置为  $3.549 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{h}$  的常数, 在此配置下, 可以对系统运行条件、能量平衡和经济性进行适当的分析和优化。

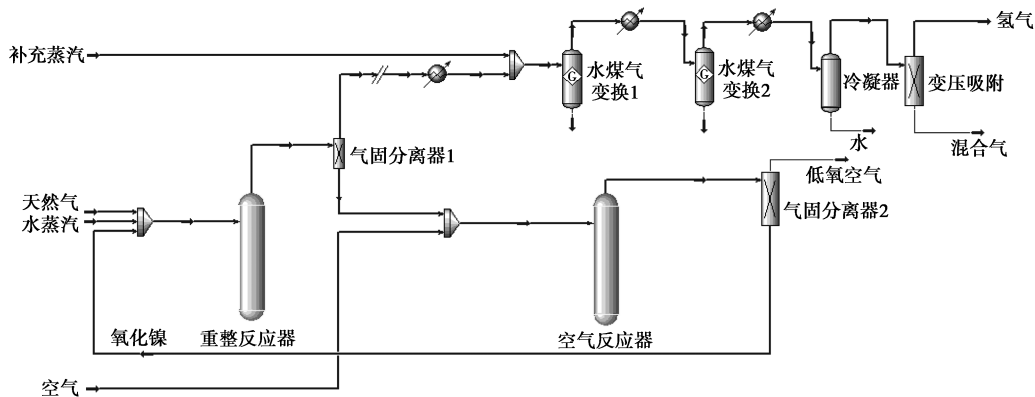
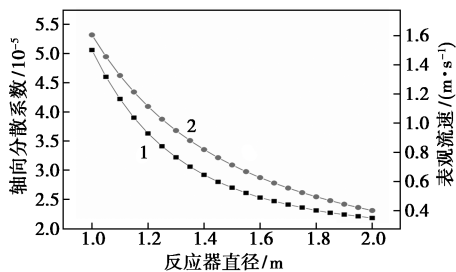


图2 化学环制氢工艺流程

## 3 结果与分析

### 3.1 反应器优化

双反应器化学环制氢工艺的核心设备是重整反应器。流化床重整反应器内部传质过程受表观流速与轴向分散系数  $D_a$  的影响, 相互关系如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 随着重整反应器直径的增大, 反应器内部表观流速与  $D_a$  逐渐减小, 反应器内气体沿轴向分散程度降低, 返混状态减弱。轴向分散系数  $D_a$  与表观流速呈正相关, 反应器直径的变化引起了表观流速的改变, 因此反应器直径是影响轴向分散系数  $D_a$  的主要因素。

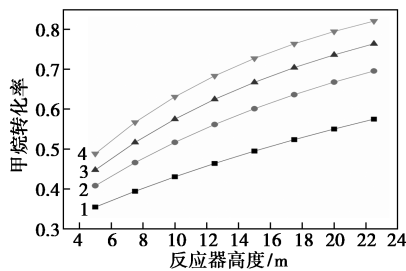


1—轴向分散系数; 2—表观流速

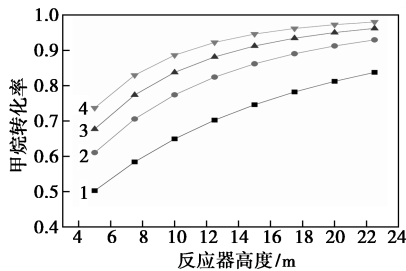
图3 反应器直径与表观流速、轴向分散系数间的关系

为进一步优化设计反应器, 分析了反应器尺寸在不同温度下对甲烷转化率的影响, 通过比较甲烷的转化率可以反映反应器的性能, 结果如图 4 所示。

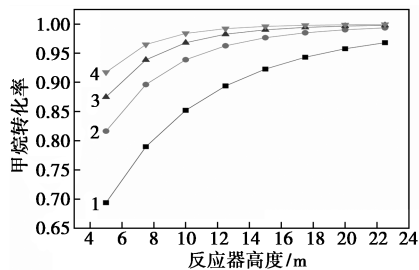
反应器尺寸越大, 甲烷转化率越高, 在反应温度为  $700^\circ\text{C}$  时, 当重整反应器直径达到  $1.5 \text{ m}$ , 高度达到



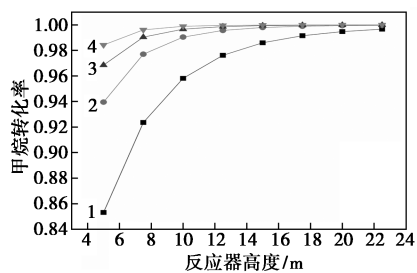
(a)  $500^\circ\text{C}$



(b)  $600^\circ\text{C}$



(c)  $700^\circ\text{C}$



(d) 800℃

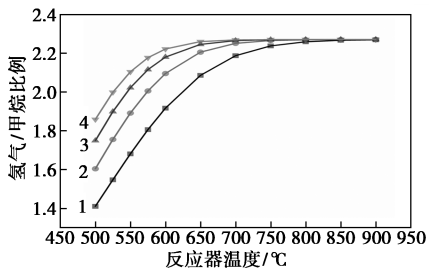
反应器直径:1—1.0 m;2—1.3 m;3—1.5 m;4—1.7 m

图 4 不同温度下反应器尺寸对甲烷转化率的影响图

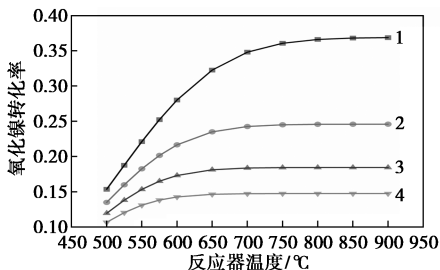
15 m 后,甲烷转化率增长趋势趋于平缓。仅通过增大反应器尺寸(降低空速)来提高甲烷转化效果已较为微弱,考虑到增加反应器尺寸所需的成本,直径为 1.5 m、高度为 15 m 的重整反应器经济性更高。

### 3.2 反应温度及 NiO 通量的影响

化学环制氢工艺的反应温度是影响氢气/甲烷比例、NiO 转化率的重要参数。图 5 分别反映了反应温度对氢气/甲烷比例、NiO 转化率的影响。结果表明,氢气/甲烷比例、NiO 转化率随反应温度的升高而增大,当反应温度大于 700℃ 时,增长趋势趋于平缓。考虑到原料预热成本,在反应温度为 700℃ 条件下,系统能够良好运行并可实现较高经济性。



(a) 反应温度对氢气/甲烷比例的影响



(b) 反应温度对 NiO 转化率的影响

NiO: 1—4 000 kmol/h; 2—6 000 kmol/h; 3—8 000 kmol/h; 4—10 000 kmol/h

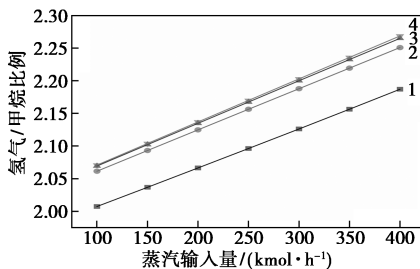
图 5 反应温度对制氢工艺的影响

从图 5 中可以观察到,随着 NiO 通量增大,氢气/甲烷比例逐渐升高,NiO 的转化率逐渐降低。当

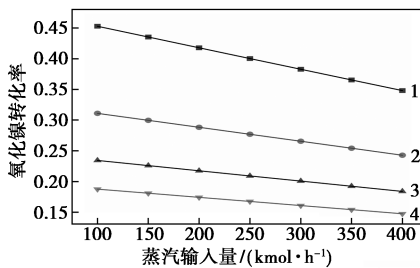
反应温度达到 700℃,NiO 通量达到 6 000 kmol/h (即 NiO/CH<sub>4</sub> 比例为 3.98) 后,氢气/甲烷比例逐渐趋近于极限值。此时系统内循环的 NiO 已足够与甲烷反应,通过增加 NiO 通量以提高氢气/甲烷比例效果不再明显,过剩的 NiO 不参与反应,且会降低反应物浓度,限制反应效率。

### 3.3 重整反应器入口蒸汽流量的影响

氢气主要来源于重整反应器中发生的蒸汽甲烷重整反应,图 6(a) 反映了输入重整反应器的蒸汽流量对氢气/甲烷比例的影响,图 6(b) 反映了输入蒸汽流量对 NiO 转化率的影响。从图中可以看出,输入蒸汽流量与氢气/甲烷比例呈正相关。但随着输入蒸汽流量的增多,NiO 转化率线性降低,这意味着甲烷与蒸汽发生的重整反应增强,甲烷与 NiO 发生的还原反应减弱,蒸汽甲烷重整反应在竞争中占据了主导。NiO 转化率的降低使得输入空气反应器的金属 Ni 含量减少,在空气反应器中金属 Ni 与空气的还原反应降低,反应放出的热量减少,影响双反应器间热量传送。因此,输入燃料反应器中的蒸汽流量不宜过多。



(a) 蒸汽输入流量对氢气/甲烷比例的影响



(b) 蒸汽输入流量对 NiO 转化率的影响

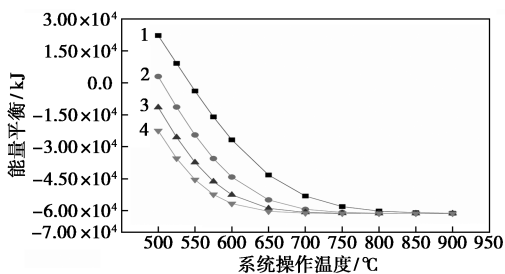
NiO: 1—4 000 kmol/h; 2—6 000 kmol/h; 3—8 000 kmol/h; 4—10 000 kmol/h

图 6 输入重整反应器的蒸汽流量对制氢工艺的影响图

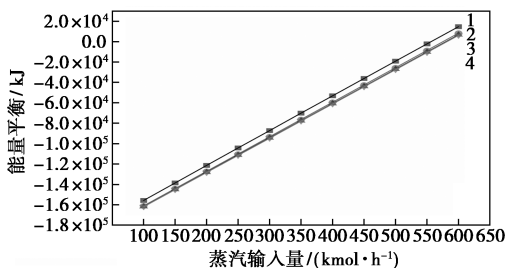
### 3.4 系统能量分析

化学环制氢工艺优势在于系统能够实现能量平衡,无需燃烧燃料气来补充能量,然而系统的一些操作条件会对系统的能量平衡产生影响。图 7 分别分

析了系统操作温度、输入蒸汽流量对系统能量平衡的影响。通过将空气反应器中反应所放出的热量与重整反应器中反应所需吸收的热量求和来确定系统的能量平衡,系统能量为负代表系统可以输出热量,即能够实现能量平衡。



(a) 温度对能量平衡的影响



(b) 蒸汽输入流量对能量平衡的影响

NiO: 1—4 000 kmol/h; 2—6 000 kmol/h;  
3—8 000 kmol/h; 4—10 000 kmol/h

图7 不同操作条件对系统能量平衡的影响图

从图7(a)中可以看出,当NiO通量为6 000 kmol/h时,系统操作温度要高于500℃才能够实现能量平衡。从图7(b)中可得到,当输入重整反应器的蒸汽流量超过550 kmol/h(即H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>比例为0.36)时,系统无法达到能量平衡。这一结果验证了3.3节中输入蒸汽流量不能过高的分析结果。

### 3.5 技术经济评估

从上述分析中可见,系统操作温度和重整反应器的蒸汽输入量是影响化学环制氢工艺的主要因素,为研究双流化床反应器化学环制氢工艺的经济性,分析了系统操作温度和重整反应器的蒸汽输入量对制氢成本的影响,结果如图8所示。

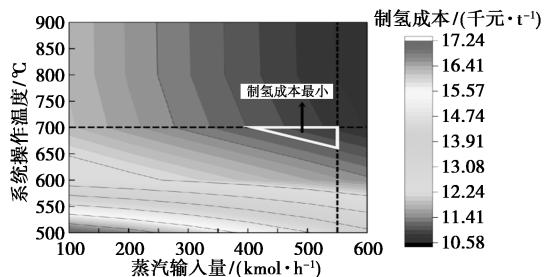


图8 系统操作温度和蒸汽输入量对制氢成本的影响

随着蒸汽输入量的增加和温度的升高,每吨氢气所需生产成本逐渐降低。由前节分析可知,系统最优操作温度约为700℃,蒸汽输入最大流量约为550 kmol/h,在此操作条件下可确定图8中成本最小区域,在此区域内选择了一组较优的运行条件进行模拟。系统运行条件及模拟运行结果如表1所示。可以看到,在此运行条件下,氢气/甲烷比例、甲烷转化率和氢气纯度均达到了较高的比例,且全系统能够实现能量平衡。

表1 系统运行条件及模拟运行结果

名称	值	名称	值
重整反应器直径/m	1.5	天然气流量/(kmol·h <sup>-1</sup> )	1523
重整反应器高度/m	15	甲烷转化率	98.8
温度/℃	700	氢气/甲烷	2.32
压力/kPa	3500	氢气纯度	99.9
NiO通量/(kmol·h <sup>-1</sup> )	6000	能量平衡/MJ	-25.5
蒸汽流量/(kmol·h <sup>-1</sup> )	500		

为了进一步研究双流化床反应器化学环制氢工艺的经济性,在相同的天然气输入量条件下,比较了该工艺与传统的蒸汽甲烷重整制氢工艺的制氢成本。双流化床反应器化学环制氢工艺的主要装置包括重整反应器、空气反应器、WGS反应器和分离装置(PSA)等,在计算设备折旧成本时,选择装置最低使用年限15年来进行单位小时成本归算,目的是补偿外壳、管道、压缩机等未归算设备的成本,平衡低估的可能性,以提供比较合理的结果。除此之外,成本还包括输入原料天然气、蒸汽的费用以及NiO损失的费用。根据表2原料市场价格,分别对双流化床反应器化学环制氢工艺制氢成本和传统的蒸汽甲烷重整制氢(SMR)工艺制氢成本进行价格归算,归算结果如表3所示。计算结果显示,相比于SMR工

表2 原料价格

名称	天然气	水蒸汽	氧化镍	氢气
价格	3600	430	450000	17800

表3 制氢成本

名称	描述	化学环制氢	蒸汽甲烷重整制氢
设备	SMR反应器/万元	—	2633
	重整反应器/万元	3772	—
	空气反应器/万元	6618	—
	WGS反应器/万元	3786	3985
	变压吸附PSA/万元	10390	8612
	设备折旧总计/(万元·h <sup>-1</sup> )	0.157	0.099

续表

名称	描述	化学	
		环制氢	蒸汽甲烷重整制氢
进料	天然气/(万元·h <sup>-1</sup> )	8.604	8.604
	水蒸汽/(万元·h <sup>-1</sup> )	0.306	5.117
	氧化镍/(万元·h <sup>-1</sup> )	0.804	—
	原料成本总计/(万元·h <sup>-1</sup> )	9.714	13.720
制氢成本/(万元·h <sup>-1</sup> )		1.110	1.793

艺,本研究所建立的双流化床反应器化学环制氢工艺可大幅减少水蒸汽的成本,且总制氢成本降低了 6 830 元/t。

## 4 结论

建立了一种双流化床反应器化学环制氢工艺模型,通过双流化床反应器单元、水汽变换(WGS)单元和气体分离单元实现氢气的制备和提纯。通过采用基于轴向分散模型的算法,获得了能够充分模拟工业尺度反应器的流化床反应器传质-反应模型。通过在商业化模拟平台中嵌入传质-反应模型,实现了化学环制氢工艺全流程的模拟。

在天然气的进料流量为  $3.549 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{h}$  的条件下,对该工艺模型进行了反应器尺寸设计分析、反应温度分析、NiO 通量和重整反应器输入蒸汽流量分析以及系统能量平衡分析。结果表明,反应温度在 700℃ 时氢气/甲烷比例较高, NiO 通量与天然气输入流量比例为 3.98 条件下 NiO 转化率更高,重整反应器输入蒸汽流量越大氢气/甲烷比例越高,由能量分析可以得到重整反应器输入蒸汽流量与天然气输入流量比例最高为 0.36,否则系统无法实现能量自给。

在以上分析的基础上选取了一组优化的运行条件进行经济性分析。分析结果表明,在此运行条件下氢气体积分数可达 99.9%,氢气/甲烷比例达到了 232%,平均制氢成本为 1.1 万元/t,与传统的蒸汽甲烷重整制氢工艺相比,制氢成本减少了 6 830 元/t,并且系统能够实现热量自给。本研究可为化学环制氢工艺的工业放大设计提供指导。

## 参考文献

[1] 王昊.制氢技术现状分析及发展[J].化工设计通讯,2018,44(11):187-188.  
 [2] 陈思晗,张珂,常丽萍,等.传统和新型制氢方法概述[J].天然气化工:C1 化学与化工,2019,44(2):122-127.  
 [3] 厉勇,张英,王元华.甲烷水蒸气重整技术研究现状及进展[J].

炼油技术与工程,2019,49(7):1-7.

[4] 王斯哈,张瑞健.天然气蒸汽重整制氢技术研究现状[J].工业催化,2016,24(4):26-30.  
 [5] Kartick C Mondal, Ramesh S Chandran. Evaluation of the economic impact of hydrogen production by methane decomposition with steam reforming of methane process[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(18):9670-9674.  
 [6] 曾亮,巩金龙.化学链重整直接制氢技术进展[J].化工学报,2015,66(8):2854-2862.  
 [7] 孙兆松,梁皓,尹泽群.化学链制氢技术研究进展[J].化学工业与工程,2015,32(5):71-78.  
 [8] 王金星,孙宇航.化学链燃烧技术的研究进展综述[J].华北电力大学学报:自然科学版,2019,46(5):100-110.  
 [9] 刘涛,余钟亮,李光,等.化学链制氢技术的研究进展与展望[J].应用化工,2017,46(11):2215-2222.  
 [10] Kim Sang Go, Kangseok Jeon, Young Park Chu. Chemical-looping steam methane reforming for hydrogen production in a circulating fluidized bed reactor [C]. Engineering Conferences International, 2011.  
 [11] Chen Zhongxiang, John R Grace, Jim C Lim, et al. Experimental studies of pure hydrogen production in a commercialized fluidized-bed membrane reactor with SMR and ATR catalysts [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(13):2359-2366.  
 [12] 黄振,邓征兵,陈德珍,等.基于 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 载氧体的化学链蒸汽重整制氢实验研究[J].现代化工,2018,38(9):90-95.  
 [13] 赵海波,陈猛,熊杰,等.化学链重整制氢系统的过程模拟[J].中国电机工程学报,2012,32(11):87-94.  
 [14] Cho Won Chul, Lee Do Yeon, Seo Myung Won, et al. Continuous operation characteristics of chemical looping hydrogen production system [J]. Applied Energy, 2014, 113(C):1667-1674.  
 [15] Solunke R D, Veser G. Hydrogen production via chemical looping steam reforming in a periodically operated fixed-bed reactor[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(18):11037-11044.  
 [16] Liang Z, He F, Li F, et al. Coal-direct chemical looping gasification for hydrogen production: Reactor modeling and process simulation[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(10):3680-3690.  
 [17] Rosario Porrazo, Graeme White, Raffaella Ocone. Fuel reactor modelling for chemical looping combustion: From micro-scale to macro-scale[J]. Fuel, 2016, 175:87-98.  
 [18] Fernández J R, Abanades J C, Murillo R. Modeling of Cu oxidation in adiabatic fixed-bed reactor with N<sub>2</sub> recycling in a Ca/Cu chemical looping [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 232:442-452.  
 [19] Zhou Ling, Deshpande Kartik, Zhang Xiao, et al. Process simulation of chemical looping combustion using ASPEN plus for a mixture of biomass and coal with various oxygen carriers [J]. Energy, 2020, 195(C):1301-1308.  
 [20] Shadab Alam, Pradeep J Kumar, Yamuna K Rani, et al. Comparative assessment of performances of different oxygen carriers in a chemical looping combustion coupled intensified reforming process through simulation study [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 262:84-93. ■