

化学链重整制合成气过程模拟

诸林, 蒋鹏

(西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500)

摘要: 基于化学链重整原理, 以甲烷为原料, 运用 Aspen Plus 对化学链重整制合成气系统进行了模拟, 并研究了燃料反应器温度 T_F 、水甲烷比 W/M 及 NiO 甲烷比 Ni/M 对重整气组成、合成气产率 Y 、系统焓效率 η 影响。结果表明, 化学链重整气组成模拟值与实验值吻合较好。提高 T_F , 重整气中 CO 、 H_2O 含量有升高趋势, H_2 、 CO_2 含量略微降低; 随着 W/M 增加, 重整气中 H_2 、 CO_2 含量升高, CO 含量降低, 合成气产率 Y 几乎不变, 系统焓效率 η 呈现降低趋势; Ni/M 增加, 重整气中 H_2 、 CO 含量以及合成气产率 Y 呈现先升高后降低趋势, 焓效率 η 下降, 且 $Ni/M = 0.8$ 时, 合成气产率 Y 取得最大值。

关键词: 化学链重整; 甲烷; 合成气; 过程模拟; 热力学分析

中图分类号: TQ546

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)05-0161-04

Simulation of chemical-looping reforming to syngas process

ZHU Lin, JIANG Peng

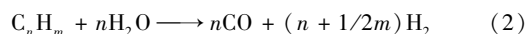
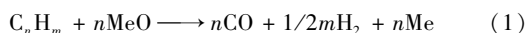
(College of Chemistry & Chemical Eng., Southwest Petroleum Univ., Chengdu 610500, China)

Abstract: Aspen Plus software is employed to investigate chemical looping reforming to syngas process according to the chemical looping reforming principle with methane as the raw material. The effects of fuel reactor temperature (T_F), water to methane ratio (W/M), NiO to methane ration (Ni/M) on the system performances including reformer gas composition, synthesis gas yield (Y) and exergy efficiency (η), are studied. The results show that the simulated values are in good agreement with the experimental ones for the composition of chemical looping reforming gas. Increasing T_F , the concentrations of CO and H_2O in the reformer gas tend to increase, but the concentration of H_2 and CO_2 are slightly decreased. The increase of W/M ratio leads to the increase in H_2 and CO_2 , but decrease in CO . However, the syngas yield Y is almost unchanged. The system η shows a decreasing trend. With increase of Ni/M ratioid, H_2 , CO and syngas yield Y firstly raise and then decrease, while the η decreases. When $Ni/M = 0.8$, the synthesis gas yield Y reaches the maximum value.

Key words: chemical looping reforming; methane; syngas production; process simulation; thermodynamic analysis

随着能源危机和环境污染等问题日益突出, 作为优质清洁能源的天然气在现代社会中扮演着愈加重要的角色^[1-2]。合成气(主要成分为 CO 和 H_2) 是天然气化工重要的中间产物。目前工业上制备合成气主要通过甲烷水蒸汽重整实现, 但该工艺复杂、能耗高、投资大^[3]。

化学链重整(chemical looping reforming, CLR) 是近年来提出的一种新型制取合成气技术, 即利用金属氧载体提供氧来对甲烷进行部分氧化生成合成气^[4-5]。CLR 由燃料反应器(fuel reactor, FR) 和氧化反应器(air reactor, AR) 串联组成。在 FR 中, 燃料气与金属氧载体 MeO 接触发生部分氧化反应(1) 制取合成气, 在这过程中, 可向燃料气中加入 H_2O , 促进蒸汽重整反应(2), 提高合成气产率^[6]。还原态氧载体 Me 在 AR 中重新被氧化为 MeO , 实现氧载体再生, 反应如式(3)所示。



化学链重整过程因反应选择性高、过程易控制、易于实现工业化等优势逐渐成为国内外的研究热点。Diego 等^[7] 在循环流化床内对基于 $NiO-Al_2O_3$ 氧载体的 CLR 过程进行了实验研究。阳绍军等^[8] 模拟了一种基于化学链燃烧的吸收剂引导的焦炉煤气水蒸汽重整制氢系统。赵海波等^[9] 基于热力学平衡模拟了自热和蒸汽重整化学链重整制氢系统, 并评价了系统性能。为从理论上研究化学链重整制合成气过程, 本文中基于 Aspen Plus 对 CLR 制合成气系统进行模拟及热力学分析, 研究了主要操作参数改变对系统性能影响。

1 化学链重整制合成气系统

1.1 氧载体选择

氧载体选取是整个 CLR 系统的关键。一般来说, 氧载体需具有良好的反应性能、耐磨性、高选择性、良好的流动性及生产的低成本性等特点^[10]。Rydén 等^[11] 和 Sedor 等^[12] 研究表明, Ni 基氧载体具有高反应活性且在反应温度(1 200 ~ 1 400 K) 范围

内比其他氧载体(如 Cu)熔点更高。Al₂O₃ 作为一种良好的负载体,具有较好的流动性和热稳定性^[13-15]。故本文中选取 NiO-Al₂O₃ 型氧载体。

1.2 化学链重整制合成气工艺流程建立

基于化学链重整原理的分析,利用 Aspen Plus 建立 CLR 制合成气的模型,如图 1 所示。燃料 CH₄ 和水进入燃料反应器(FR)中与 NiO 发生部分氧化反应,生成的还原态氧载体 Ni 和重整气体经旋风分离器(S1)分离后,气相物流 R-gas 即为含少量 CH₄ 的重整气,固体氧载体 Ni 被送入空气反应器(AR)中,重新氧化生成 NiO,空气反应器出口物流经旋风分离器(S2)分离,气相部分即为欠氧空气,固体 NiO 重新进入燃料反应器发生重整反应,如此循环。基于 NiO-Al₂O₃ 氧载体的 CLR 过程发生的主要反应见表 1^[16-17]。

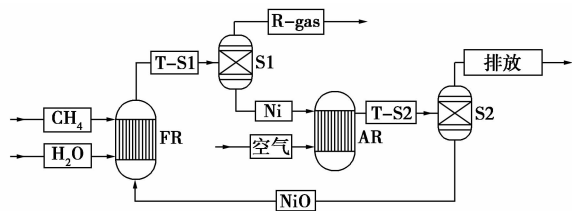


图 1 基于 Aspen Plus 的 CLR 制合成气工艺流程图

表 1 基于 NiO-Al₂O₃ 氧载体的 CLR 发生的主要反应

反应方程式	反应热/(kJ·mol ⁻¹)	编号
FR 中主要反应		
CH ₄ + NiO → CO + 2H ₂ + Ni	+203.75	(4)
CH ₄ + 4NiO → CO ₂ + 2H ₂ O + 4Ni	+156.9	(5)
H ₂ + NiO → H ₂ O + Ni	-2.1	(6)
CO + NiO → CO ₂ + Ni	-43.3	(7)
CH ₄ + H ₂ O → 3H ₂ + CO	+206.3	(8)
CO + H ₂ O → H ₂ + CO ₂	-41.1	(9)
CH ₄ + 2H ₂ O → 4H ₂ + CO ₂	+164.9	(10)
AR 中主要反应		
2Ni + O ₂ → 2NiO	-479.8	(11)

1.3 物性方法及模块选择

选用 PR-BM 方程计算物流热力学性质。在模拟过程中,依据 Gibbs 最小能原理,并假设所有反应达到化学平衡和相平衡。反应器选择 RGibbs 模块,旋风分离器选用 Sep 模块。

2 系统性能指标

对于化学链重整制合成气系统,评价性能主要

指标有重整气组成、合成气产率 Y、系统焓效率 η。合成气产率 Y 定义为:

$$Y = F_{\text{SYN}}/F_{\text{CH}_4} \quad (12)$$

式中, F_{SYN} 表示重整气中合成气(CO + H₂)流率, mol/h; F_{CH₄} 表示 CH₄ 进料流率, mol/h。

系统焓效率 η 定义为系统输出焓与输入焓之比^[18]:

$$\eta(\%) = (E_{\text{XR-Gas}} + E_{\text{XSH}})/(\sum E_{\text{XIN}} + H_w) \times 100 \quad (13)$$

式中, E_{XR-Gas} 和 E_{XSH} 分别表示重整气的焓和回收系统热量所产生的蒸汽的焓, kJ/mol; ∑ E_{XIN} 表示所有进入系统物流焓, kJ/mol; H_w 表示外界提供给燃料反应器的热量, kJ/mol。

一般情况下,对于敞开系统进出口流体的动能和势能变化较小,动能焓和势能焓可忽略不计。则焓计算公式简化为:

$$E_x = E_{\text{XPH}} + E_{\text{XC}} \quad (14)$$

式中, E_x 表示物流焓, kJ/mol; E_{XPH} 和 E_{XC} 分别表示物流物理焓和化学焓, kJ/mol。

物流的物理焓可由式(15)得出:

$$E_{\text{XPH}} = H - H_{\text{su}} - T_{\text{su}}(S - S_{\text{su}}) \quad (15)$$

式中, H 表示物流焓, kJ/mol; S 表示物流熵, kJ/(mol·K); H_{su} 表示环境温度压力下物流焓值, kJ/mol; S_{su} 表示环境温度压力下物流熵值, kJ/(mol·K)。其中,环境温度 T_{su} = 298.15 K; 环境压力 p_{su} = 0.10133 MPa。

重整气的化学焓可由式(16)计算,单质化合物的化学焓可由龟山-吉田在 1979 提出的环境模型得出。

$$E_{\text{XC,m}} = \sum_i y_i E_{\text{XC,i}} + RT_{\text{su}} \sum_i y_i \ln y_i \quad (16)$$

式中, y_i 表示重整气中组分 i 的摩尔分率; E_{XC,i} 表示组分 i 标准摩尔化学焓, kJ/mol。

3 分析与讨论

考察燃料反应器温度 T_F、进料水甲烷摩尔比 W/M、NiO 循环量与进料甲烷比 Ni/M 对系统性能指标的影响。W/M 和 Ni/M 分别定义为:

$$W/M = F_{\text{H}_2\text{O}}/F_{\text{CH}_4} \quad (17)$$

$$Ni/M = F_{\text{NiO}}/F_{\text{CH}_4} \quad (18)$$

式中: F_{H₂O} 和 F_{NiO} 分别表示进料水流率和 NiO 循环量, mol/h。

在热力学分析过程中,根据文献[7]实验条件作为标准值,即 T_F = 900℃, W/M = 0.3, Ni/M = 1.3,

在以下分析中,除操作变量外,其余参数均取标准值。

3.1 模型验证

根据文献[7]设置模拟初始值,在给定燃料反应器反应温度区间内,重整气组成模拟值与实验值^[7]对比情况如图2所示。由图2可知,在研究温度范围内,模拟值与实验值存在一定误差,其中H₂、CO₂浓度低于实验值,但误差较小,在允许范围内,说明模拟值与实验值具有一定吻合度。分析图2可得,随着反应温度升高,重整气中CO、H₂O含量有升高趋势,H₂、CO₂含量略微降低,这主要是由于升温抑制了放热的水汽变换反应(9)进行。

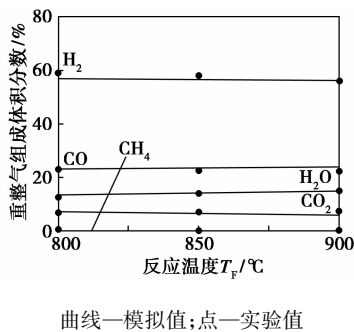


图2 重整气组成模拟值与实验值对比

3.2 W/M 的影响

不同水甲烷比对重整气组成(干基)和合成气产率及焓效率 η 的影响分别如图3、图4所示。由图3可知,随着W/M增加,重整气中H₂、CO₂体积分数升高,CO体积分数降低,CH₄体积分数几乎不变。当W/M=0,即进料未加水时,CO体积分数达到最大值,随着H₂O量增加,根据平衡移动原理,有利于H₂O参与的反应进行,考虑到甲烷几乎反应完全,故主要促进CO水汽变换反应(9)的进行,使得重整气中CO₂和H₂体积分数增加,CO体积分数减少。

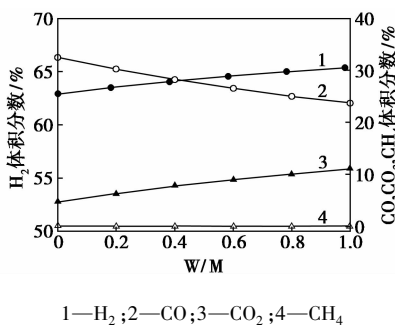


图3 W/M对产品组成影响(干基)

由图4可得,随着W/M增加,合成气产率Y几

乎不变,系统焓效率 η 呈现降低趋势。据图3的分析,H₂O的加入主要促进CO变换反应(9)向正方向移动,由反应关系式可知,CO减少量等于H₂生成量,故合成气流率不变。由于H₂O的加入,一方面使得系统输入焓增加,另一方面,燃料反应器需要输入更多的热量来维持反应进行。基于上述两点,由式(13)可知,系统焓效率降低,但水的焓值较小,故焓效率下降较为缓慢。

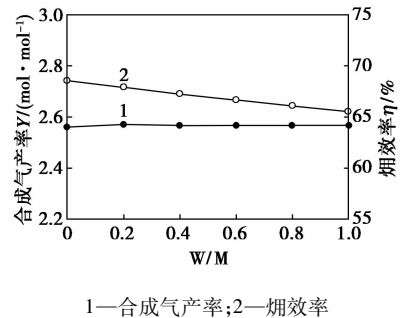


图4 W/M对合成气产率及焓效率影响

3.3 Ni/M 的影响

图5显示了NiO甲烷比对重整气组成影响。由图5可知,当Ni/M<0.8时,随着NiO循环量增加,H₂、CO体积分数增加,CH₄体积分数减少,Ni/M=0.8时,H₂、CO体积分数达到最大值,当Ni/M>0.8时,随着NiO循环量增加,H₂、CO体积分数逐渐降低,且H₂减量大于CO。在研究范围内,随循环比增加,CO₂体积分数始终保持上升趋势。这是因为提高NiO循环量,使得甲烷与NiO发生完全氧化反应(6),故CO₂体积分数增加,H₂体积分数增加,当Ni/M=0.8,生成H₂体积分数达到最大值,此时CH₄几乎反应完全。当Ni/M>0.8,继续增加NiO循环量,促进H₂及CO参与的反应(6)和(7)向右移动,H₂、CO体积分数减少,CO₂体积分数增加。

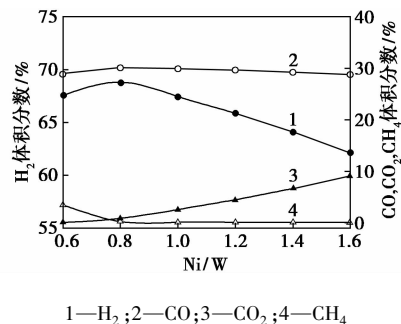
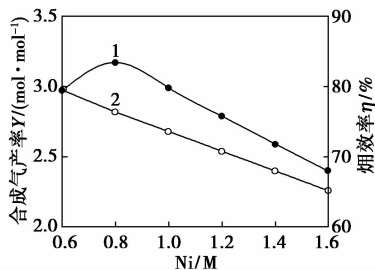


图5 Ni/M对产品组成影响(干基)

图6表示Ni/M对合成气产率和系统焓效率影响。分析图6可得,随着Ni/M增加,合成气产率呈现先升高后降低的趋势,Ni/M=0.8,合成气产率达

到最大值,这与图 5 中重整气 H_2 体积分数变化趋势是一致的。系统焓效率一直降低,这是因为随着 NiO 循环量增加,使得外界需要向燃料反应器提供更多热量,空气反应器回收热量相对较少,故系统焓效率总体下降。



1—合成气产率;2—焓效率

图 6 Ni/M 对合成气产率及焓效率影响

4 结论

化学链重整是一种新型制备合成气技术。本文中基于化学链重整原理,以甲烷为原料,利用 Aspen Plus 构建了化学链重整制合成气系统,并对其进行了模拟,研究了主要工艺条件改变对系统性能的影响。

(1) 将化学链重整气组成模拟值与实验值相比较,两者吻合较好,验证了本文中所建模型的准确性。

(2) 提高 T_F , 重整气中 CO 、 H_2O 体积分数有升高趋势, H_2 、 CO_2 体积分数略微降低。

(3) 随着 W/M 增加,重整气中 H_2 、 CO_2 体积分数升高, CO 体积分数降低,合成气产率 Y 几乎不变,系统焓效率 η 呈现降低趋势。

(4) 随着 NiO 循环量增加,当 $Ni/M < 0.8$ 时,重整气中 H_2 、 CO 体积分数增加; $Ni/M = 0.8$ 时, H_2 、 CO 体积分数达到最大值;当 $Ni/M > 0.8$ 时, H_2 、 CO 体积分数逐渐降低。这过程中 CO_2 体积分数始终保持上升趋势。合成气产率 Y 、重整气 H_2 体积分数变化趋势是一致的,系统焓效率 η 一直降低。

参考文献

[1] 裴一,倪红军,吕帅帅,等.制氢技术的研究现状及发展前景[J].现代化工,2013,33(5):31-35.
 [2] 黄振,何方,赵坤,等.基于晶格氧的甲烷化学链重整制合成气[J].化学进展,2012,24(8):1599-1609.
 [3] Lee D K, Hyun Baek I I, Lai Yoon W. A simulation study for the hybrid reaction of methane steam reforming and in situ CO_2 removal in a moving bed reactor of a catalyst admixed with a CaO-based

CO_2 acceptor for H_2 production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2006, 31(5):649-657.

- [4] Rydén M, Lyngfelt A. Using steam reforming to produce hydrogen with carbon dioxide capture by chemical-looping combustion[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2006, 31(10):1271-1283.
 [5] Pimenidou P, Rickett G, Dupont V, et al. High purity H_2 by sorption-enhanced chemical looping reforming of waste cooking oil in a packed bed reactor[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(23):9279-9286.
 [6] Rydén M, Lyngfelt A, Mattisson T. Chemical-looping combustion and chemical-looping reforming in a circulating fluidized-bed reactor using Ni-based oxygen carriers[J]. Energy & Fuels, 2008, 22(4):2585-2597.
 [7] Diego de L F, Ortiz M, García-Labiano F, et al. Hydrogen production by chemical-looping reforming in a circulating fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers[J]. Journal of Power Sources, 2009, 192(1):27-34.
 [8] 阳绍军,徐祥,田文栋.基于化学链燃烧的吸剂引导的焦炉煤气水蒸气重整制氢气过程模拟[J].化工学报,2007,58(9):2363-2368.
 [9] 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.
 [10] 王保文.化学链燃烧技术中铁基氧载体的制备及其性能研究[D].武汉:华中科技大学,2008.
 [11] Rydén M, Lyngfelt A, Mattisson T. Synthesis gas generation by chemical-looping reforming in a continuously operating laboratory reactor[J]. Fuel, 2006, 85(12):1631-1641.
 [12] Sedor K E, Hossain M M, de Lasa H I. Reactivity and stability of Ni/ Al_2O_3 oxygen carrier for chemical-looping combustion (CLC)[J]. Chemical Engineering Science, 2008, 63(11):2994-3007.
 [13] Gayún P, Diego de L F, García-Labiano F, et al. Effect of support on reactivity and selectivity of Ni-based oxygen carriers for chemical-looping combustion[J]. Fuel, 2008, 87(12):2641-2650.
 [14] Jerndal E, Mattisson T, Lyngfelt A. Investigation of different NiO/ $NiAl_2O_4$ particles as oxygen carriers for chemical-looping combustion[J]. Energy & Fuels, 2009, 23(2):665-676.
 [15] Mattisson T, Johansson M, Lyngfelt A. The use of NiO as an oxygen carrier in chemical-looping combustion[J]. Fuel, 2006, 85(5):736-747.
 [16] Diego de L F, Ortiz M, García-Labiano F, et al. Hydrogen production by chemical-looping reforming in a circulating fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers[J]. Journal of Power Sources, 2009, 192(1):27-34.
 [17] Ortiz M, Diego de L F, Abad A, et al. Catalytic activity of Ni-based oxygen-carriers for steam methane reforming in chemical-looping processes[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(2):791-800.
 [18] 张乃文,陈嘉宾,于志家.化工热力学[M].大连:大连理工大学出版社,2006:129-139. ■