

新型甲醇重整—化学链氢电联产系统热力学分析

鲁 誉 刘牧天 肖英杰 张筱松

(海南大学机电工程学院, 海口 570228)

摘 要 本文提出了一种新颖的甲醇重整—化学链发电制氢联产系统。该系统利用化学链燃烧氧化反应的显热给甲醇重整制氢部分提供反应热, 充分利用了甲醇重整制氢的弛放气, 同时实现了 Fe_2O_3 高温热的合理利用, 使新系统内部能量品位的匹配变得更加合理。重整反应部分温度为 250°C 左右时, 该新型联产系统的效率达到了 61.8%, 展现出了良好的热力学性能。本文对该系统进行了分析, 并以常规制氢和化学链燃烧耦合发电系统为参照进行了对比, 研究了其性能。新系统的效率较高, 同时实现了 CO_2 的无能耗分离。

关键词 甲醇; 化学链燃烧; 制氢; 发电; 联产系统

中图分类号: TK123 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-231X(2021)10-2481-10

Thermodynamic Analysis of a New Methanol Reforming—Chemical Looping Cogeneration System of Hydrogen and Power

LU Yu LIU Mu-Tian XIAO Ying-Jie ZHANG Xiao-Song

(Mechanical and Electrical Engineering College, Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract In this paper, a new methanol reforming-Chemical Looping cogeneration system of hydrogen and power is proposed. The sensible heat of oxidation reaction in Chemical Looping Combustion is used to provide heat for methanol reforming, while the purge gas in the methanol reforming process and the heat of high temperature Fe_2O_3 are comprehensively utilized, which make the matching of energy grade in the new system more reasonable. This system shows great thermodynamic properties as the thermal efficiency of it is expected to be 61.8% when the temperature of the methanol reforming process is about 250°C . The performance of the new system is analysed compared to the conventional system of hydrogen and power with Chemical Looping Combustion. The thermal efficiency of the new system is much higher than the reference system, while the CO_2 can be captured without energy consumption.

Key words methanol; chemical looping combustion; hydrogen production; electric power generation; cogeneration system

0 引 言

近年来, 全球气候变暖的趋势已经愈发明显, 造成该现象主要的排放气体是 CO_2 , 据研究表明, 按照目前 CO_2 的排放增长趋势, 到 2100 年全球温度预计增加 $1.4\sim 5.8^\circ\text{C}$ [1]。控制 CO_2 的排放、降低 CO_2 的分离能耗已经成为 21 世纪以来一个重要的世界性议题。

化学链燃烧 CLC (Chemical Looping Combustion) 概念由学者 Ishida 与金红光 [2] 共同提出, 此概念将燃烧分为还原反应与氧化反应两部分, 通过相应的氧载体吸放氧实现氧化还原循环过程, 解决了燃料与氧气直接接触燃烧过程中高品位燃料化学

能损失较为严重的问题, 提高了能源的利用率, 同时还能实现 CO_2 的无能耗分离, 两人首先将化学链燃烧、热力循环结合, 提出了一种控制 CO_2 排放的新型系统, 实现了较为高效的能量转换, 新系统的净电效率比带有 CO_2 分离装置的燃气蒸汽联合循环系统高出 8%。很多学者对采用化学链燃烧的系统功能也进行了相关的研究。其中, 吴鹏斌等 [3] 提出了一种化学链燃烧耦合甲烷重整来制取液体燃料的新型燃料制备工艺, 在设定条件下, 新工艺的总能量效率可达 57.0%, 燃料生产效率可达 50.0%。王江江等 [4] 提出了一种太阳能与化学链燃烧耦合

收稿日期: 2020-10-15; 修订日期: 2021-09-23

基金项目: 海南省自然科学基金资助项目 (No.518MS022); 海南大学启动资金资助项目 (No.KYQD(ZR)1841)

作者简介: 鲁 誉 (1998—), 男, 硕士生, 主要从事能源系统模拟、化学链燃烧、燃料电池等方面的研究。

通信作者: 张筱松, 研究员, E-mail: zhangxiaosong@hainanu.edu.cn。

的分布式冷热电联产系统, 能量利用率可达 67%, 成功实现了 CO_2 低能耗分离与能源动力系统的一体化。Adnan M A 等^[5]设计了一种以化学链燃烧为基础并结合了液体燃料气化的新型发电系统, 研究了空气比、惰性比及压力等参数对其的影响, 其发电效率可达 55%。此外, 化学链技术在化石资源转化和低碳高效利用等方面体现出了较大优势, 常应用在煤气化制合成气、空分制氧、脱碳、制氢等工艺中, 在燃煤清洁发电及煤化工等领域有较大发展潜力^[6]。

氢气是一种十分清洁的燃料, 被许多学者认为是未来重要的新能源物质之一, 其用途十分广泛。如今, 大约 95% 的氢 (H_2) 是由化石燃料生产的^[7]。现有的制氢方法主要有传统的煤制氢、天然气制氢, 以及生物质制氢、水分解制氢以及热化学循环制氢等。通过对化石燃料进行重整或部分氧化制氢的方法能耗较高, 同时会生成温室气体, 给能源和环境带来了一定的压力^[8], 而其中大规模的天然气重整是目前 H_2 生产成本相对较低的方法之一^[9,10]。生物质制氢法具有清洁环保、低能耗等多重优势, 但是它暂时还无法应用于大规模的工业化生产, 节约生产成本、实现制氢过程的可控性以及提高生产速率仍是其亟需解决的问题^[11]。水分解制氢一般采用的是电解法、光催化法等, 但由于电解法中热电转化效率不高、光催化法的催化剂成本较高, 水分解制氢面临着消耗大量能源的问题^[8]。而热化学循环制氢法目前仍处于研究阶段, 其零温室气体排放、操作工艺简单等特点得到很多学者的青睐, 但是其成本尚无法与天然气重整等制氢方法竞争^[12]。

随着燃料电池汽车的发展, 国内外的学者对于相关的其他制氢方法也进行了大量的研究。其中, 甲醇重整制氢由于其易行、高效、环保、经济、适合中小型加氢用户需要等优点而受到广泛重视^[13,14]。传统的甲醇重整制氢研究主要集中在甲醇裂解制氢、甲醇部分氧化制氢、甲醇自热重整制氢以及甲醇水蒸气重整制氢等。甲醇裂解制氢在高温下反应迅速, 其虽然能够避免烃类的产生, 但反应生成的 CO 易使催化剂中毒, 周性东等^[15]采用共沉淀法制备了 MgO 改性 CuZnAl 催化剂, 在新催化剂 CuZnAlMg_2 的作用以及 280°C 、1 MPa 和空速 0.6 h^{-1} 条件下, 甲醇转化率达 99.1%, 且连续反应 200 小时催化活性无明显下降。甲醇部分氧化制氢无需加热装置, 其反应所需要的热量可由部分氧化提供, 有利于设备的小型化, 但放热过程不易控制, 且甲醇转化率、产物选择性均有待提高^[16]。甲醇自热重整反应迅速、 H_2 产量高, 但对反应条件的要求

较高, 控制较为困难, 洪学伦等^[17]研制了一种新型的车载甲醇自热重整制氢反应器, 将众多反应集成于一体, 实现了吸放热过程的耦合, 无需外界供热, 且能量转化效率可达 85%。甲醇水蒸气重整制氢所需反应温度较低, 能源利用率高, 过程控制简单, 但是需外界供热, 刘启斌等^[18]提出了一种利用 $150\sim 300^\circ\text{C}$ 中低温太阳能驱动的甲醇-水重整反应制氢方法, 甲醇转化率可达 90% 以上, 产物氢气浓度为 66%~74%, 为低成本制氢提供了一种新途径。

利用化学链燃烧的发电系统和制氢环节大多情况下是分开进行的, 而这种传统的分产系统使得各个系统内部的各种能量无法得到充分的利用, 例如化学链燃烧所释放的热量往往被浪费, 制氢环节仍需要外界热源且废气难以得到利用。而联产系统作为目前能源动力系统发展的主流方向之一, 实现了多过程、多能源、多输出的耦合, 具有高度的灵活性, 通过能量的梯级利用极大地提高了系统效率, 使得系统内部能量的利用更加科学合理, 为解决我国能源问题和氢气生产提供了一种新的途径和思路, 具有一定的经济、环保效益^[19]。

本文基于化学链燃烧、能量梯级利用及低能耗温室气体分离、联产系统等概念, 提出了一种将甲醇重整与化学链燃烧耦合的制氢发电联产系统: 将化学链燃烧氧化反应的显热作为甲醇重整制氢反应的热源, 改善了分产系统内部的品位匹配不合理现象; 同时, 系统实现了对 CO_2 的无能耗分离, 并对系统部分余热、废气进行了利用, 提高了系统的整体效率。此外, 本文用 Aspen Plus 软件对新系统进行了模拟分析, 并与常规的制氢发电系统进行了比较。

1 系统设计与构思

图 1 为新型的甲醇重整-化学链发电制氢联产系统流程图。该新系统主要由四大部分构成: 甲醇重整制氢子系统、PSA 分离子系统、化学链燃烧发电子系统以及余热锅炉子系统。

1.1 甲醇重整制氢子系统

甲醇重整制氢子系统内发生的主要是甲醇重整反应。常温常压下的甲醇与水经过泵加压后进入重整反应器进行反应, 该反应吸热。新系统将化学链燃烧氧化反应放出大量的热提供给甲醇重整制氢子系统内的重整反应, 重整反应后的气体 (H_2O 、 H_2 、 CO 、 CO_2) 进入 PSA 氢气分离子系统。

1.2 PSA 分离子系统

PSA 分离子系统采用的是变压吸附技术 (PSA), 对氢气进行分离和提纯。而变压吸附技术

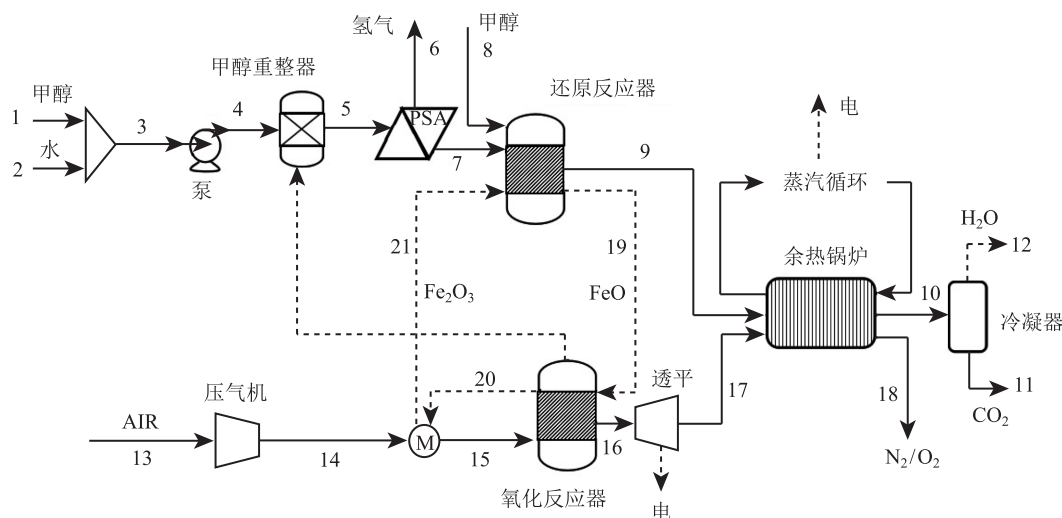


图 1 新型联产系统流程图

Fig. 1 The flow diagram of the new cogeneration system

是目前较为成熟的一种分离技术。其中,装置内的吸附剂材料,对于吸附质在压力不同的情况下有着不同的吸附容量、吸附速度和吸附能力,通过加压、减压可以吸附、脱附这些不需要的杂质组分,从而使吸附剂重新获得吸附力便于重新利用,在一定的压力下,吸附剂对混合物中存在的各组分有吸附选择性,跟 CO_2 、 CO 、 N_2 及其他碳氢化合物比起来,分子筛几乎不吸收 H_2 这样分子量小、极性低的气体,因此含氢气的混合气中很多杂质能被有选择的吸收,从而得到高纯度的产品氢气(一般可达 99.9% 以上)^[20]。其分离高纯度的氢气后,剩余的气体即驰放气进入化学链燃烧的还原反应器中进行反应。

1.3 化学链燃烧发电子系统

化学链燃烧发电子系统以 $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$ 作为循环氧载体。空气经 1.5 MPa 压气机和换热器后进入氧化反应器与 FeO 发生反应,生成 1200°C 高温气体进入透平做功。氧化反应生成的 1200°C 高温 Fe_2O_3 经回热后温度大大降低,进入还原反应器与驰放气、甲醇发生还原反应,同时换热器吸收 Fe_2O_3 的高温预热空气。甲醇、驰放气与 Fe_2O_3 在 400°C 左右发生还原反应,生成 CO_2 和 H_2O 混合气。

1.4 余热锅炉子系统

还原反应生成的气体 (H_2O 、 CO_2) 与氧化反应后通过透平做功的高温气体 (O_2 、 N_2) 一并进入余热锅炉子系统进行余热的再利用。这两部分较高温度的气体通过余热锅炉的余热回收装置,温度降低经烟囱排出后再进行 CO_2 的分离等操作,系统回收的余热为子系统内的蒸汽循环供热,进而生成蒸汽用于产电。

1.5 新系统主要特点

新系统设计的特点主要有以下三个: 1) 氧化反应放出的大量热量通过导热油传递给甲醇重整制氢子系统,重整反应器无需外部能量输入且原本氧化反应散失的热量得到充分利用。2) 甲醇重整制氢过程中的副产气即驰放气导入还原反应器中进行反应,实现了“组分的梯级利用”的目的。3) 合理利用 Fe_2O_3 的高温热,氧化反应产生的高温 Fe_2O_3 给换热器提供热量加热空气, Fe_2O_3 经过换热器回热之后的温度大大降低,改善了还原反应。

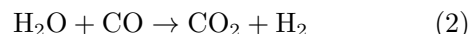
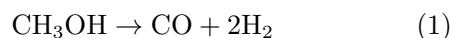
2 系统模拟概述

本文利用 Aspen Plus 软件对新型甲醇重整-化学链氢电联产系统进行了模拟。在模拟计算时,取压气机内效率为 0.88,透平内效率为 0.9。大气取 ISO 状态。甲醇入口温度为 25°C 。反应器压损率取 2%,回热器取 3%,燃气轮机入口温度 1200°C ,压气机压比取 15。物性计算采用 PR 方程。通过调整甲醇重整反应部分、化学链燃烧还原反应输入侧等位置的反应参数,对新型系统进行效率分析与优化,最终得出相应参数条件下的优化系统效率。

3 系统优化与性能分析

3.1 甲醇重整反应特性

甲醇重整反应部分,甲醇与水的混合物经过泵加压到一定的压力后进入重整器进行反应。其中发生的主要化学反应方程式有:





重整反应为吸热反应, 所需要的热量通常需要提供。目前工业上该反应的温度多控制在 230~280°C 左右, 压力多控制在 0.9~2.0 MPa 左右, 而反应的最佳水醇比约为 1.3~1.5 左右^[21]。本文设定水、甲醇混合物的摩尔比为 1.4, 利用 Aspen Plus 软件, 对不同温度和压力情况下的系统反应进行了相关的模拟, 得到了不同反应压力下, 甲醇的转化率、氢气产量随温度变化的关系曲线图如图 2~3 所示。

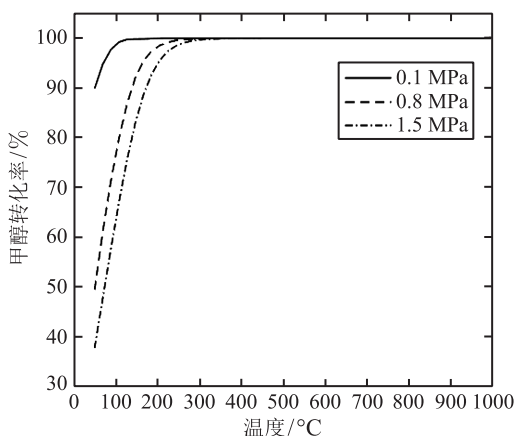


图 2 甲醇转化率随温度的变化关系

Fig. 2 Variation of methanol conversion with temperature

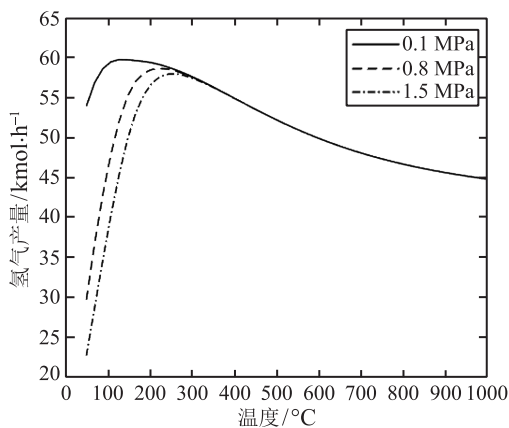


图 3 氢气产量随温度的变化关系

Fig. 3 Variation of hydrogen production with temperature

随着重整反应温度的升高, 反应的能耗也随之成正比地增加。由图 2、3 可以得出, 随着反应温度从 50°C 升高到 1000°C, 甲醇的转化率逐渐升高, 高温的情况下甲醇几乎完全反应; 氢气的产量随着温度的升高先增加后逐渐减少, 0.8 MPa、1.5 MPa 压力时在 210~260°C 左右的某一温度下达到最大值, 而 0.1 MPa 压力时在 120°C 左右达到最大值。

这些关系与该反应的特点相符合: 由于反应 1) 是一个吸热反应, 温度升高会使反应向正方向移动, 因此甲醇的剩余量会随着温度的升高逐渐减少, 即转化率逐渐升高; 氢气的产量会随着温度的升高而逐渐增加。但是由于温度持续升高, 对放热反应 2) 的正向反应是不利的, 所以出现了一氧化碳生成量持续升高的现象及氢气产量在高温部分又持续下降的现象。而经过对比 0.1 MPa、0.8 MPa、1.5 MPa 条件下的数据发现, 在该反应条件下, 随着压力的增加, 甲醇的转化率、氢气产量、一氧化碳生成量均会有所降低, 但反应压力对反应的耗热量、反应后甲醇的剩余量、氢气产量以及一氧化碳生成量的影响均非常小, 由此可见在该条件下反应主要的影响因素为重整反应的温度, 故在后文也主要分析温度对新系统的影响。为了简化系统, 同时与化学链燃烧反应器的压力保持一致, 后文主要研究 1.5 MPa 压力条件下系统的性能。

3.2 PSA 分离特性

PSA 部分, 提纯氢气过程所消耗的功是其主要的能耗, 如何降低该部分的能耗对于新系统效率的提升也是极为重要的一个方面。窦维敏等^[22]基于最小分离功的概念, 已经对 PSA 装置的能耗进行了相关的研究, 探讨了装置的能耗随着进料以及提纯产品浓度的变化关系: 理论情况下, PSA 装置氢气提纯过程所需要的最小分离功随着提纯产品中氢气浓度的增大、弛放气中氢气浓度的降低而增大; 随着进料中氢气浓度的增大先增大后减小, 分离能耗受氢气浓度的变化的影响较大。目前, 工业上许多变压吸附氢提纯装置的氢气回收率已经可以达到 96% 以上甚至更高^[23]。本文预先设定新系统的 PSA 装置氢气回收率为 90% 左右。假设提纯产品中氢气的浓度均达到 99.9% 以上, 则 PSA 部分进料氢气浓度、弛放气氢气浓度随重整反应温度变化的关系如图 4 所示。提纯产品中氢气的浓度设定不变, 当甲醇重整制氢反应温度从 50°C 升高到 250°C 左右的过程中, 进料氢气的摩尔分数从 36.0% 左右先逐渐增加到 66.3% 左右, 弛放气氢气摩尔分数先逐渐从 5.3% 左右增加到 16.4% 左右; 当重整温度从 250°C 继续升高到 1000°C 的过程中, 进料氢气摩尔分数逐渐降低至 50.9% 左右, 而弛放气氢气摩尔分数逐渐降低至 9.4% 左右。因此, 在保证提纯产品氢气浓度满足要求的情况下, 可以适当降低重整反应温度以增加弛放气氢气摩尔分数, 同时又应该控制尽可能避开最小分离功的最大值所对应的进料氢气摩尔分数, 从而降低该部分的提纯能耗。

根据 PSA 的吸附原理, 进料中氢气的含量不

同, 其提取氢气的难易程度也不同, 在 PSA 的吸附工艺中, 氢气产量会受到每个吸附塔吸附时间的影响, 即单个吸附塔吸附的时间越长, 原料气中被提取出来的氢气就越多^[24]。因此, 在控制氢气纯度一定的情况下, 氢气产量随着单塔吸附时间的增加而增加。图 5 所示的是其分离能耗随 PSA 进料氢气浓度以及重整反应部分温度的变化关系。当甲醇重整制氢反应温度从 50°C 升高到 250°C 左右的过程中, PSA 部分的进料氢气浓度快速增加, 氢气产量逐渐升高, 吸附时间相应增加, 而分离能耗也随之增加; 当重整温度从 250°C 继续升高到 1000°C 的过程中, 氢气浓度逐渐降低, 而分离能耗也稍有降低。

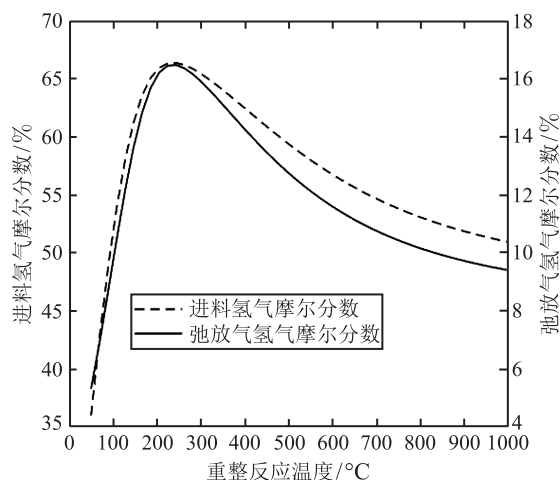


图 4 进料氢气摩尔分数、弛放气氢气摩尔分数随重整温度的变化关系

Fig. 4 Variation of the hydrogen concentration in feed and purge gas with temperature of the methanol reforming process

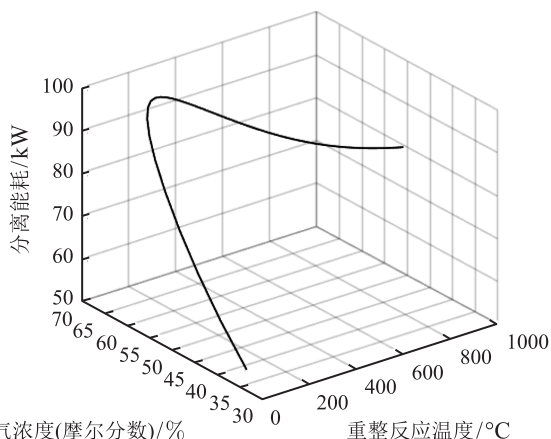


图 5 分离能耗随氢气浓度、重整温度的变化关系

Fig. 5 Variation of the separation energy consumption with the hydrogen concentration and temperature of the methanol reforming process

3.3 系统性能优化

本文所提出的新型甲醇重整-化学链发电制氢联产系统和一般的能源系统有一定的区别, 新系统是一个多输入 (燃料、功)、多产品输出 (氢气、电) 的系统, 故作如下定义:

联产系统热效率:

$$\eta = \frac{W_{\text{电}} + G_{\text{H}_2} H_{\text{uH}_2}}{G_{\text{M}} H_{\text{uM}} + W} \quad (4)$$

式中, $W_{\text{电}}$ 为联产系统的发电量; G_{H_2} 为氢气的流量; H_{uH_2} 为氢气的低位热值; G_{M} 为甲醇燃料的流量; H_{uM} 为甲醇燃料的低位热值; W 为系统各部件的额外输入功之和。

甲醇重整制氢反应特性和 PSA 分离特性最主要的影响因素为重整反应的温度。重整温度的变化对其反应器所需外界供热、PSA 部分进料气体的组成均产生了影响, 进而对化学链还原反应器输入、余热锅炉发电量等因素产生一系列的影响, 最终影响系统的整体热效率。综合考虑这些因素, 计算了从 50~1000°C 重整反应温度下新系统的热效率, 得到系统热效率随重整反应温度变化的关系如图 6 所示。

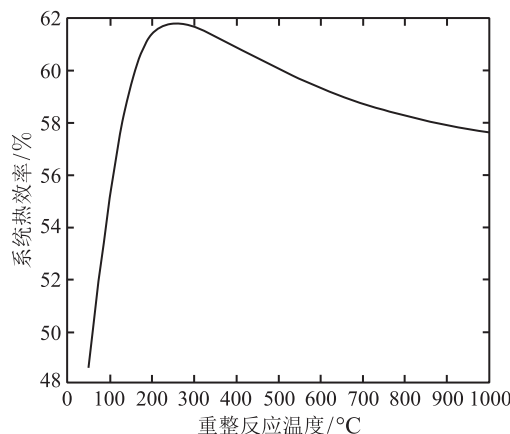


图 6 系统热效率随重整温度的变化关系

Fig. 6 Variation of the thermal efficiency with temperature of the methanol reforming process

在重整反应温度从 50°C 逐渐升高到 1000°C 的过程中, 新系统的热效率先增加后逐渐降低, 在重整温度为 250°C 左右达到最大值 61.8% 左右。虽然该温度下, 需要在化学链燃烧发电系统的还原反应侧输入更多的甲醇原料, 且 PSA 部分的分离能耗也相对较高, 但是甲醇重整反应得到的氢气更多, 导致 PSA 分离得到的氢气产品、导入还原反应侧弛放气中的氢气量均增多, 因此综合分析, 系统具有较高的效率。故后文的系统分析取重整反应

温度为 250℃。

4 系统能量平衡与过程分析

4.1 新系统能量平衡

本文采用热力学第一定律对新型联产系统进行了相应的热力分析,其中,表 1 给出了系统热效率最高情况下整个过程的流股参数,表 2 给出了新系统关键部件的能量平衡参数。

模拟得新系统的总输入为 8929.70 kW,其中包括以总流速 44.06 kmol·h⁻¹ 输入的两部分甲醇燃料 7814.70 kW 以及各部件的额外功输入 1115.00 kW。总输出包括透平与余热锅炉的发电量共 2013.08 kW、甲醇重整经 PSA 分离后所制取流速为 52.19 kmol·h⁻¹ 的氢气 3508.10 kW 以及各部件所产生的损耗等。下面为系统主要部件的能量平衡分析。

进入甲醇重整器的能量即 25.53℃、1.5 MPa 条件下的甲醇、水混合物 3547.87 kW 及化学链燃烧氧化反应提供的热量 1011.46 kW;从甲醇重整器输出的能量即为 250℃、1.5 MPa 条件下的 H₂O、H₂、CO 及 CO₂ 混合气所带有的能量 4468.14 kW,损耗 91.19 kW。其中甲醇重整反应所需的全部能量均由可以氧化反应热所提供,无需额外供能。

PSA 分离部分由于吸附过程的放热特性,产生相应的吸附热。经充分吸附后,得到高纯度的 H₂ 产品。吸附剂在脱附过程中再生,为了保持较高的分离效率,在脱附阶段需要提供相与吸附热相同的热量。最后,用再生吸附剂紧接着净化 H₂。取常规氢气净化段的总能耗为 9.71 kJ·mol⁻¹ H₂^[25]。进入 PSA 部分的能量即甲醇重整反应生成混合气的能量 4468.14 kW 和 PSA 分离时额外输入的功 140.76 kW。从 PSA 输出的能量即制取的氢气 3508.10 kW、弛放气 960.03 kW 及产生的吸附热 (损耗) 140.76 kW。

进入还原反应器的能量即常温常压下 24.06 kmol·h⁻¹ 的甲醇燃料、PSA 分离后的弛放气、经换热后 880.24℃ 的 Fe₂O₃ 固体所带有的能量之和 8132.83 kW;从还原反应器输出的能量即 400℃、1.5 MPa 条件下的生成物 H₂O、CO₂、FeO 所带有的能量之和 7893.43 kW,损耗 239.40 kW。

换热器部分 1200℃ 高温条件下的 Fe₂O₃ 固体为空气的换热提供了 1626.00 kW 的能量,其损耗 77.42 kW。

进入氧化反应器的能量即 1000℃、1.5 MPa 条件下空气、还原反应生成的 400℃、1.5 MPa 条件下的 FeO 所带有的能量之和 9109.54 kW;从氧化反应器输出的能量即 1200℃、1.5 MPa 条件下 O₂、N₂、

Fe₂O₃ 固体所带的能量之和 7251.52 kW 以及供给甲醇重整器的热量 1011.46 kW,损耗为 846.56 kW。

表 1 新系统的关键物流参数
Table 1 Parameters of the new system

位置	温度/℃	压强/MPa	成分	流量/kmol·h ⁻¹
1	25	0.1	CH ₄ O(100%)	20
2	25	0.1	H ₂ O(100%)	28
3	25	0.1	CH ₄ O(41.67%), H ₂ O(58.33%)	48
4	25.53	1.5	CH ₄ O(41.67%), H ₂ O(58.33%) H ₂ O(10.86%), H ₂ (66.28%),	48
5	250	1.5	CO(1.42%), CO ₂ (21.15%), CH ₄ O(0.29%)	87.49
6	250	1.5	H ₂ (99.9%), H ₂ O(26.91%), H ₂ (16.43%),	52.19
7	250	1.5	CO(3.52%), CO ₂ (52.41%), CH ₄ O(0.73%)	35.30
8	25	0.1	CH ₄ O(100%)	24.06
9	400	1.5	H ₂ O(59.20%), CO ₂ (40.80%)	107.99
10	97	0.1	H ₂ O(59.20%), CO ₂ (40.80%)	107.99
11	25	0.1	CO ₂ (100%)	44.06
12	25	0.1	H ₂ O(100%)	63.93
13	25	0.1	O ₂ (21%), N ₂ (79%)	300
14	407.48	1.5	O ₂ (21%), N ₂ (79%)	300
15	1000	1.5	O ₂ (21%), N ₂ (79%)	300
16	1200	1.5	O ₂ (8.85%), N ₂ (91.15%)	260
17	552.08	0.1	O ₂ (8.85%), N ₂ (91.15%)	260
18	97	0.1	O ₂ (8.85%), N ₂ (91.15%)	260
19	400	1.5	FeO(100%)	160
20	1200	1.5	Fe ₂ O ₃ (100%)	80
21	880.24	1.5	Fe ₂ O ₃ (100%)	80

进入透平的能量即 1200℃、1.5 MPa 条件下的 O₂、N₂ 所带有的能量 2719.03 kW;从透平输出的能量为 552.08℃、0.1 MPa 条件下的 O₂ 和 N₂ 所带有的能量之和 1148.59 kW,发电量 1539.03 kW,损耗 31.41 kW。

进入余热锅炉的能量 (不含蒸汽循环) 即 552.08℃、0.1 MPa 条件下的 O₂、N₂, 400℃、1.5 MPa 条件下的 H₂O、CO₂ 所带有的能量之和 2435.84 kW;从余热锅炉输出的能量即 97℃、0.1 MPa 条件下的 O₂、N₂、H₂O、CO₂ 所带有的能量之和 1081.42 kW,提供的热 1354.42 kW。余热锅炉

表 2 新系统关键部件能量平衡表
Table 2 Energy balance table for key components of the new system

部件名称	输入/kW			系统额外输入 (甲醇、功)/kW	输出/kW				系统有效输出 (氢气、电)/kW
	物流	功	热		物流	电	热	损耗	
泵	3547.30	0.58	—	3547.88	3547.87	—	—	0.01	—
甲醇重整器	3547.87	—	1011.46	—	4468.14	—	—	91.19	—
PSA	4468.14	140.76	—	140.76	4468.14	—	—	140.76	3508.10
还原反应器	8132.83	—	—	4267.40	7893.43	—	—	239.40	—
压气机	—	973.66	—	973.66	954.19	—	—	19.47	—
换热器	954.19	—	1626.00	—	2503.36	—	—	77.42	—
氧化反应器	9109.54	—	—	—	7251.52	—	1011.46	846.56	—
透平	2719.03	—	—	—	1148.59	1539.03	—	31.41	1539.03
余热锅炉	2435.84	—	—	—	1081.42	474.05	—	880.37	474.05
冷凝器	843.51	—	—	—	—	—	—	843.51	—
合计				8929.70					5521.18

子系统的热电转换效率取电厂普通设备已有的数据约为 35% 左右 [26,27], 则发电量为 474.05 kW, 损耗 880.37 kW。

4.2 化学链燃烧部分性能分析

在还原反应侧, 系统输入的甲醇燃料、驰放气和氧载体 Fe_2O_3 固体在还原反应器中进行反应, 完全反应后产生 CO_2 和 H_2O 气体, 以及低价金属氧化物 FeO 固体。

在氧化反应侧, 空气经压气机增压到 1.5 MPa 后, 经换热器预加热后送入氧化反应器与 FeO 发生氧化反应, 反应生成 1200°C、1.5 MPa 的高温高压气体进入透平做功。氧载体 Fe_2O_3 与 FeO 在氧化、还原两个反应器之间循环使用, 一方面能分离空气中的氧, 同时另一方面起到传递氧的作用。

在新系统中, 化学链燃烧过程中所释放的能量和燃料直接在空气中燃烧所释放的总能量是几乎相同的, 但是化学链燃烧使得输入的燃料不与空气直接接触, 可以有效地避免 NO_x 的生成, 同时燃料一侧还原反应生成的气体为高浓度的 H_2O 和 CO_2 , CO_2 并未被 N_2 等气体所稀释。此后使用物理冷凝的方法就可以轻易地将 CO_2 和 H_2O 分离, 既不需要消耗额外的分离能量, 也不需要使用专门的 CO_2 分离装置。

同时, 一般热力循环系统中最大的损失并不是由热转功所引起的, 而是由化学能向物理能的能量转化、释放过程所造成的 [28]。新系统中, 化学链燃烧系统的使用改善了化学能转变为热能时粗放的能量释放途径。在分离燃烧过程的基础上, 金属氧化物氧载体作为循环使用的媒介, 通过吸放氧实现氧化还原的循环过程, 在传递氧的同时能够释放能量。这实现了燃料化学能品位的充分利用, 从而大大降低了因化学能的释放而产生的不可逆损失。

4.3 甲醇重整反应部分性能分析

甲醇重整制氢子系统通过驰放气引入化学链燃烧还原反应器、吸收化学链燃烧氧化反应产热两方面与化学链燃烧子系统进行耦合。甲醇重整部分为吸热反应, 所需要的全部热量由化学链燃烧部分氧化反应的强放热所提供, 无需再额外供能, 降低了系统 1011.46 kW 的能量输入, 使新系统的热效率得到了进一步的提升。

重整反应生成的气体包含 H_2 、 H_2O 、 CO 、 CO_2 , 经过变压吸附法 (PSA) 将约 90% 的 H_2 进行分离, 得到高纯度的 H_2 流量为 $52.19 \text{ kmol}\cdot\text{h}^{-1}$ 。其剩余的驰放气全部进入化学链燃烧部分还原反应器中进行反应, 不仅避免了驰放气中 CO 、 CO_2 、 H_2 气体的直接排放, 也实现了其综合利用。新系统相比较于纯化学链燃烧系统, 可以在同时使用 $80 \text{ kmol}\cdot\text{h}^{-1}$ 的 Fe_2O_3 氧载体的情况下, 减少系统约 10% 左右的甲醇燃料输入, 充分实现了能量的梯级利用。

5 讨论与性能对比分析

由式 (4) 计算可得新系统的效率为 61.8%。为了更好地说明新系统的性能, 将新系统与图 7 所示的参比系统进行对比。新系统为甲醇制氢发电联产系统, 参比系统由甲醇制氢和甲醇化学链发电两个分产系统组成。具体区别为: 1) 参比系统制氢的驰放气不进入还原反应器, 还原反应器需输入 $26.67 \text{ kmol}\cdot\text{h}^{-1}$ 的甲醇; 2) 氧化反应不为甲醇重整供能; 3) 不利用 Fe_2O_3 的高温给换热器提供热量加热空气。其余条件和参数均控制相同。

表 3 为新系统与参比系统的性能参数比较。通过模拟得到参比系统输入为 10404.08 kW, 其中包括以流速 $46.67 \text{ kmol}\cdot\text{h}^{-1}$ 输入的两部分甲醇所带有的能量 8277.62 kW 及各个部件需要的额外输

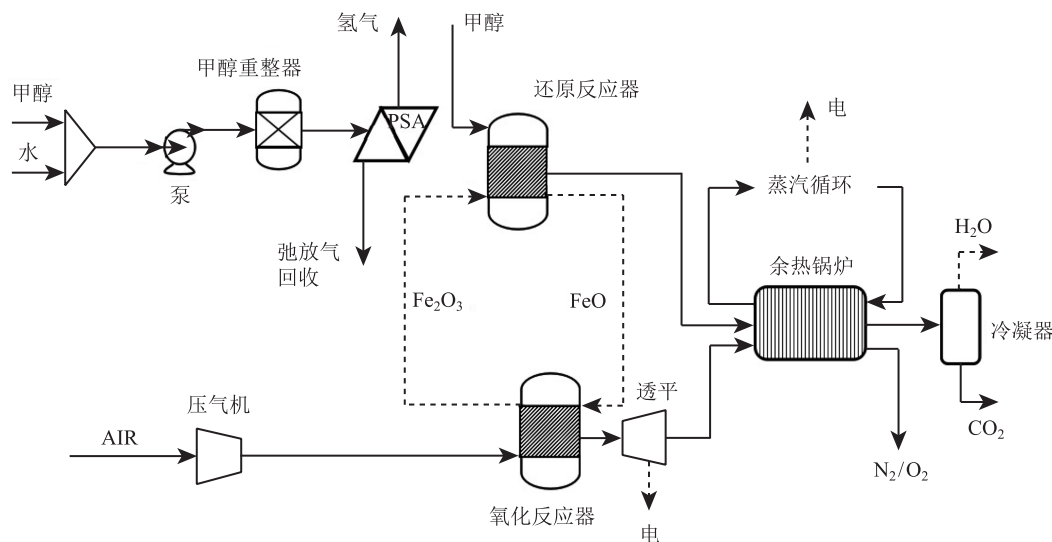


图 7 参比系统流程图

Fig. 7 The flow diagram of the reference system

入 2126.46 kW。总输出包括透平与余热锅炉的发电量共 2013.09 kW、甲醇重整所制取流速为 $52.19 \text{ kmol} \cdot \text{h}^{-1}$ 的氢气所带有的能量 3508.10 kW 以及弛放气所带有的能量和各个部件所产生的损耗等。由式 (4) 得参比系统的效率为 53.1%。

表 3 新系统与参比系统性能参数比较

Table 3 Performance parameters comparison between the new and the reference system

	新系统	参比系统
总输入/kW	8929.70	10404.08
功/kW	1115.00	2126.46
甲醇/kW	7814.70	8277.62
有效输出/kW	5521.18	5521.19
发电/kW	2013.08	2013.09
氢气/kW	3508.10	3508.10
系统热效率/%	61.8	53.1

从软件模拟的结果可以明显看出, 新型甲醇重整-化学链氢电联产系统具有较好的热力性能, 当透平温度为 1200°C 的时候, 新系统的效率达 61.8%, 比参比系统的效率提高近 9 个百分点。

新系统效率提高的关键在于废热的利用、系统集成和燃料化学能的梯级利用:

1) 充分利用氧化反应产生的大量废热。传统的化学链燃烧发电系统氧化反应能够放出大量的热量, 但并没有考虑该热量的回收利用。而新系统氧化反应放出的大量热量供给甲醇重整制氢子系统, 给甲醇重整制氢提供了所需的全部热量, 原本散失的热量得到了充分利用。

2) 实现了能量的梯级利用。甲醇重整制氢反应过程中的副产气即弛放气也得到了充分利用, 新系统将其导入化学链燃烧子系统还原反应器中进行反应。这样不仅避免了弛放气中 CO 、 CO_2 、 H_2 气体的直接排放, 也使得弛放气的能量得到充分的利用, 减少甲醇燃料的输入。

3) Fe_2O_3 高温显热的合理利用。化学链燃烧氧化反应产生 1200°C 高温的 Fe_2O_3 , 品位较高, 而还原反应的温度仅为 400°C 左右, 品位较低, 若 Fe_2O_3 直接参与到还原反应中, 会导致较大的损失。新系统利用 Fe_2O_3 的高温给换热器提供热量加热空气, 在降低还原反应提供侧能量品位的同时提高了氧化反应接收侧的能量品位。

4) 实现了 CO_2 的无能耗分离。在常规的热力循环系统中, CO_2 的分离一般都是采用分离装置进行尾气分离, 需要额外耗能。新系统的化学链燃烧部分用 $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$ 作为循环氧载体, 通过氧载体吸放氧实现氧化还原的循环过程, 实现了在燃料燃烧的过程中即分离 CO_2 , 大大降低了其分离功。

6 系统关键过程实验研究

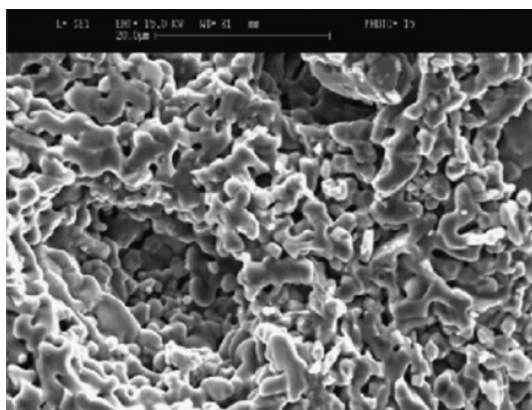
以甲醇为燃料的化学链燃烧技术是新系统的核心技术, 因此在热重分析设备 (TGA) 上进行了甲醇、 CO 和 Fe_2O_3 三者之间的还原反应实验。

进行实验的颗粒呈球形, 由质量百分比为 60% 的 Fe_2O_3 和 40% 的 Al_2O_3 组成。颗粒通过冷冻制粒的方法制备, 并在 1300°C 环境下烧结 6 小时, 然后将其筛分至直径为 $1\sim 2 \text{ mm}$ 。

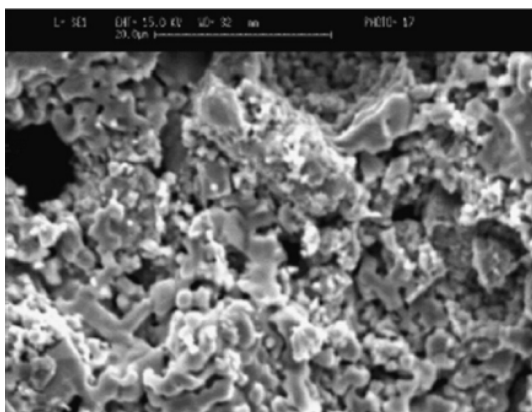
在还原实验中, 首先将一定量的甲醇蒸发, 然后

将其引入到热重分析设备中, 反应温度约为 300°C , 通过该反应将 Fe_2O_3 还原为 FeO 。然后将反应器的温度加热到约 800°C , 并将空气注入反应器中进行氧化反应, FeO 又转化为 Fe_2O_3 后, 反应的一个循环完成。固体材料的样品在经过十次以上还原和氧化反应过程的循环后没有任何损耗。

通过使用扫描电子显微镜 (SEM), 对颗粒的表面进行了研究。图 8(a) 所示为反应前的颗粒图像, 其被扫描电镜放大约 2000 倍, 图中颗粒表面光滑而致密。图 8(b) 所示为反应后的颗粒表面图像, 反应过后颗粒表面变得粗糙, 有许多小颗粒附着在大颗粒上, 形成较多不规则的孔隙。这些孔隙的存在使气体易于扩散, 有助于反应的进行。



(a) 反应前



(b) 反应后

图 8 颗粒横截面图像

Fig. 8 Cross-sectional photos of particles. (a) Photo before reaction, (b) Photo after reaction

实验结果表明, 新系统的还原反应温度可以远低于 300° , 因此新系统的反应是可行的。

7 结 论

针对传统的制氢过程以及化学链燃烧中的能量品位匹配不合理的问题, 基于能量的梯级利用以及

废气废热利用等概念, 本文提出了一种新型甲醇重整-化学链氢电联产系统, 并对其关键部分特性进行了实验分析, 研究了系统效率随重整反应温度的变化情况, 得出了优化后系统合适的重整反应温度为 250°C 左右。新系统合理利用了氧化反应产生的大量废热供给甲醇重整制氢反应, 充分利用了制氢弛放气, 同时通过合理利用化学链燃烧氧载体的高温显热, 阐释了能量梯级利用的概念。研究表明, 在相同条件下新系统具有优良的热力性能, 新系统的效率为 61.8%, 相比于常规的制氢—化学链燃烧发电系统提高近 9 个百分点。关键过程的实验分析也验证了系统的可行性。本文的研究为发展和利用多功能能源联产系统和优化化学链燃烧循环提供了新方案和思路。

参 考 文 献

- [1] IPCC(Intergovernmental Panel on Climate Change). Climate Change 2001: The Scientific Basis. Summary for Policymakers [R]. Cambridge: Cambridge University Press, 2001
- [2] Ishida M, Jin Hongguang. a New Advanced Power-Generation System using Chemical-Looping Combustion [J]. Energy-the International Journal, 1994, 19(4): 415–422
- [3] 吴鹏斌, 诸林, 吕利平, 等. 化学链燃烧耦合甲烷重整制液体燃料工艺 [J]. 应用化工, 2019, 48(6): 1311–1316
WU Pengbin, ZHU Lin, LÜ Liping, et al. Integrated Methane Reforming with Chemical Looping Combustion for Liquid Fuels Production [J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(6): 1311–1316
- [4] 王江江, 付超. 太阳能与甲烷化学链燃烧耦合的冷热电联产系统 [J]. 中国电机工程学报, 2016, 36(12): 3263–3270
WANG Jiangjiang, FU Chao. Solar-Hybrid Combined Cooling Heating and Power System Integrated With Methane Chemical Looping Combustion [J]. Proceedings of the CSEE, 2016, 36(12): 3263–3270
- [5] Adnan M A, Azis M M, Quddus M R, et al. Integrated Liquid Fuel Based Chemical Looping Combustion—parametric Study for Efficient Power Generation and CO_2 Capture [J]. Applied Energy, 2018, 228: 2398–2406
- [6] 史晓斐, 杨思宇, 钱宇. 化学链技术在煤炭清洁高效利用中的研究进展 [J]. 化工学报, 2018, 69(12): 4931–4946
SHI Xiaofei, YANG Siyu, QIAN Yu. Chemical Looping Technology for Clean and Highly Efficient Coal Processes [J]. CIESC Jorunal, 2018, 69(12): 4931–4946
- [7] Taner T, Naqvi S A H, Ozkaymak M. Techno-economic Analysis of a More Efficient Hydrogen Generation System Prototype: A Case Study of PEM Electrolyzer with Cr-C Coated SS304 Bipolar Plates [J]. Fuel Cells, 2019, 19(1): 19–26
- [8] 郭思瑶. 新型光催化材料的形貌调控及其光解水制氢性能研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2014
GUO Siyao. Study on the Morphology Control of Novel Photocatalyst and their Photocatalytic Hydrogen Production [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2014

- [9] Ogden J M. Hydrogen as an Energy Carrier: Outlook for 2010, 2030, and 2050 [R]. California: Institute of Transportation Studies, UC Davis, 2004
- [10] Bermúdez J M, Arenillas A, Luque R, et al. An Overview of Novel Technologies to Valorise Coke Oven Gas Surplus [J]. Fuel Process Technol, 2013, 110: 150–159
- [11] 杨琦, 苏伟, 姚兰, 等. 生物质制氢技术研究进展 [J]. 化工新型材料, 2018, 46(10): 247–250, 258
YANG Qi, SU Wei, YAO Lan, et al. Progress of Biomass Hydrogen Production Technology [J]. New Chemical Materials, 2018, 46(10): 247–250, 258
- [12] 张平, 于波, 陈靖, 等. 热化学循环分解水制氢研究进展 [J]. 化学进展, 2005, 17(4): 643–650
ZHANG Ping, YU Bo, CHEN Jing, et al. Study on the Hydrogen Production by Thermochemical Water Splitting [J]. Progress in Chemistry, 2005, 17(4): 643–650
- [13] 王小美, 李志扬, 朱昱, 等. 甲醇重整制氢方法的研究 [J]. 化工新型材料, 2014, 42(3): 42–44, 47
WANG Xiaomei, LI Zhiyang, ZHU Yu, et al. Study on Methanol Reforming Methods of Hydrogen Production [J]. New Chemical Materials, 2014, 42(3): 42–44, 47
- [14] 闫月君, 刘启斌, 隋军, 等. 甲醇水蒸气催化重整制氢技术研究进展 [J]. 化工进展, 2012, 31(7): 1468–1476
YAN Yuejun, LIU Qibin, SUI Jun, et al. Research Progress of Hydrogen Production with Methanol Steam Reforming [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012, 31(7): 1468–1476
- [15] 周性东, 陈晓蓉, 梅华. MgO 改性 CuZnAl 催化剂上甲醇裂解制氢 [J]. 精细化工, 2016, 33(5): 541–545
ZHOU Xingdong, CHEN Xiaorong, MEI Hua. Methanol Decomposition on CuZnAl Catalysts with MgO Modified [J]. Fine Chemicals, 2016, 33(5): 541–545
- [16] 孙冰, 信延彬, 朱小梅, 等. 液体燃料醇类重整制氢技术的研究现状分析 [J]. 高电压技术, 2019, 45(12): 4096–4107
SUN Bing, XIN Yanbin, ZHU Xiaomei, et al. Analysis of Technical Research Status of Hydrogen Production from Reforming Liquid Fuel Alcohols [J]. High Voltage Engineering, 2019, 45(12): 4096–4107
- [17] 洪学伦, 任素贞. 甲醇自热重整制氢集成式反应器的研究 [J]. 天然气化工 (C1 化学与化工), 2007, 32(5): 23–27
HONG Xuelun, REN Suzhen. Hydrogen Production by Methanol Autothermal Reforming in An Integrated Reactor [J]. Natural Gas Chemical Industry, 2007, 32(5): 23–27
- [18] 刘启斌, 洪慧, 袁建丽, 等. 中低温太阳能与甲醇重整互补制氢实验研究 [J]. 工程热物理学报, 2008, 29(3): 361–365
LIU Qibin, HONG Hui, YUAN Jianli, et al. Experimental Study of Hydrogen Production with Methanol Steam Reforming by Mid-and-low Temperature Solar Thermal Energy [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2008, 29(3): 361–365
- [19] 臧桂研. 捕获 CO₂ 的部分煤气化氢电联产系统 [D]. 北京: 中国科学院研究生院 (工程热物理研究所), 2013
ZANG Guiyan. Co-production System of Hydrogen and Electricity Based on Coal Partial Gasification with CO₂ Capture [D]. Beijing: Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, 2013
- [20] 吴林辉. PSA 变压吸附制氢技术在本钢的应用 [J]. 金属世界, 2009, (5): 20–22
WU Linhui. The Application of PSA Transformer Adsorption Making Hydrogen Technology in Benxi Steel [J]. Metal World, 2009, (5): 20–22
- [21] 黄永. 800 Nm³/h 甲醇水蒸汽重整制取氢气工程设计 [D]. 广州: 华南理工大学, 2013
HUANG Yong. Engineering Design of a 800 Nm³/h Hydrogen Production System from Methanol Steam Reform [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013
- [22] 窦维敏, 刘桂莲, 冯霄, 等. 变压吸附提纯氢装置最小分离功的研究 [J]. 石油化工, 2012, 41(7): 815–819
DOU Weimin, LIU Guilian, FENG Xiao, et al. Minimum Separating Work for Hydrogen Purification by Pressure Swing Adsorption [J]. Petrochemical Technology, 2012, 41(7): 815–819
- [23] 秦建峰. 变压吸附氢提纯装置的运行问题分析及对策 [J]. 石化技术与应用, 2009, 27(4): 345–347
QIN Jianfeng. Analysis and Counter Measures for Running Problems of Vacuum Pressure Swing Adsorption Hydrogen Purification Unit [J]. Petrochemical Technology & Application, 2009, 27(4): 345–347
- [24] 石照江. 影响变压吸附制氢系统氢气产量的分析与探讨 [J]. 冶金能源, 2018, 37(4): 14–17, 41
SHI Zhaojiang. Analysis and Discussion of Hydrogen Production in Hydrogen System by PSA [J]. Energy for Metallurgical Industry, 2018, 37(4): 14–17, 41
- [25] SONG Chunfeng, LIU Qingling, JI Na, et al. Optimization of Steam Methane Reforming Coupled with Pressure Swing Adsorption Hydrogen Production Process by Heat Integration [J]. Applied Energy, 2015, 154: 392–401
- [26] 富莉. 我国冶金企业废气余热利用的现状 [J]. 冶金能源, 2000, 19(3): 23–30
FU Li. Current Status of Utilization of Exhaust Gas Residual Heat in China's Metallurgical Enterprises [J]. Energy for Metallurgical Industry, 2000, 19(3): 23–30
- [27] 赵钦新, 王宇峰, 王学斌, 等. 我国余热利用现状与技术进展 [J]. 工业锅炉, 2009(5): 8–15
ZHAO Qinxin, WANG Yufeng, WANG Xuebin, et al. Technical Advances & Status of China's Waste Heat Utilization [J]. Industrial Boiler, 2009(5): 8–15
- [28] 金红光, 洪慧, 韩涛. 化学链燃烧的能源环境系统研究进展 [J]. 科学通报, 2008, 53(24): 2994–3005
JIN Hongguang, HONG Hui, HAN Tao. Research Progress of Energy and Environment System for Chemical Looping Combustion [J]. Chinese Science Bulletin, 2008, 53(24): 2994–3005