

太阳能驱动甲烷化学链重整制氢与甲醇合成的储能系统模拟

王艳娟¹, 龙云飞¹, 辛宇², 蒋琼琼¹, 徐超¹, 曲万军³, 洪慧²

(1. 华北电力大学能源动力与机械工程学院, 北京 102206; 2. 中国科学院工程热物理研究所, 北京 100190;

3. 东莞理工学院化学工程与能源技术学院广东省分布式能源系统重点实验室, 广东 东莞 523808)

摘要: 为了实现氢能的安全储存与运输, 将氢气转化为液态甲醇成为氢气存储的重要方式。氢气与一氧化碳 (CO) 通过费托合成制取甲醇由于其优异性能而被广泛应用。传统制取氢气与 CO 的方法主要是甲烷湿重整和甲烷干重整, 然而该方法需在高温 ($\geq 850\text{ }^\circ\text{C}$) 下进行, 且能量消耗较大, 通常依赖甲烷燃烧放热以满足反应条件。提出了一种太阳能驱动甲烷化学链重整制氢与甲醇合成的储能系统, 选用氧化镍作为载氧体, 反应温度可降至 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 系统以太阳能为驱动力, 避免了燃烧甲烷, 降低了能耗并减少了环境负担。同时, 依据“温度对口、梯级利用”原则将甲烷化学链重整产生的高温烟气与燃气蒸汽联合循环耦合进行发电。能量、焓和灵敏度分析结果表明: 燃料反应器与空气反应器温度分别为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$ 、氧化镍与甲烷物质的量比为 0.8、水与甲烷物质的量比为 1.9 时, 系统的能量利用效率为 62.82%, 焓效率为 64.75%, 甲醇产率可达 69.73%。在此条件下, 甲烷转化率为 80.58%, 相比传统甲烷重整法降低了 $250\text{ }^\circ\text{C}$, 且甲烷转化率显著提高。

关键词: 化学链重整制氢; 甲醇合成; 太阳能热存储; 灵敏度分析; 能量和焓分析

中图分类号: TK019 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2024)12-0095-10

Simulation analysis of an energy storage system for solar-driven chemical looping reforming of methane to produce hydrogen and methanol

WANG Yanjuan¹, LONG Yunfei¹, XIN Yu², JIANG Qiongqiong¹, XU Chao¹, QU Wanjun³, HONG Hui²

(1. School of Energy, Power and Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China; 2. Institute of Engineering

Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Distributed Energy Systems,

School of Chemical Engineering and Energy Technology, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China)

Abstract: To achieve safe storage and transportation of hydrogen energy, converting hydrogen gas into liquid methanol has become an important method for hydrogen storage. Hydrogen and carbon monoxide (CO) are used to produce methanol via the Fischer-Tropsch synthesis, which is widely applied due to its excellent performance. Traditional methods of producing hydrogen and CO mainly involve methane steam reforming and dry reforming of methane. However, these methods require high temperatures ($\geq 850\text{ }^\circ\text{C}$) and have high energy consumption, often relying on the combustion of methane to provide heat for the reaction. This paper proposes a solar-driven chemical looping reforming system for hydrogen production and methanol synthesis, using nickel oxide as the oxygen carrier. The reaction temperature can be reduced to $600\text{ }^\circ\text{C}$, and the system is powered by solar thermal energy, avoiding methane combustion, reducing energy consumption, and lowering environmental impact. Additionally, following the principle of “temperature matching and cascading utilization”, the high-temperature flue gas and gas steam generated by methane chemical looping reforming are coupled in a combined cycle for power generation. Energy, efficiency, and sensitivity analysis results show that when the fuel reactor and air reactor temperatures are $600\text{ }^\circ\text{C}$ and $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$, respectively, the molar ratio of nickel oxide to methane is 0.8, and the molar ratio of water to

收稿日期: 2024-11-12; 策划编辑: 白娅娜; 责任编辑: 宫在芹 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.HH24111202

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(52306242); 国家自然科学基金面上基金资助项目(52076075)

作者简介: 王艳娟(1987—), 女, 河北任丘人, 教授, 博士生导师, 博士。E-mail: 90102184@ncepu.edu.cn

通讯作者: 蒋琼琼(1993—), 女, 山东曲阜人, 讲师, 博士。E-mail: qiongqiongjiang@ncepu.edu.cn

引用格式: 王艳娟, 龙云飞, 辛宇, 等. 太阳能驱动甲烷化学链重整制氢与甲醇合成的储能系统模拟 [J]. 洁净煤技术, 2024, 30(12): 95-104.

WANG Yanjuan, LONG Yunfei, XIN Yu, et al. Simulation analysis of an energy storage system for solar-driven chemical looping reforming of methane to produce hydrogen and methanol [J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(12): 95-104.



methane is 1.9, the system achieves an energy utilization efficiency of 62.82%, an efficiency of 64.75%, and a methanol yield of 69.73%. Under these conditions, the methane conversion rate is 80.58%, which is 250 °C lower than traditional methane reforming methods, while significantly improving the methane conversion rate.

Key words: chemical looping reforming; methanol production; solar thermal energy storage; sensitivity analysis; energy and exergy analysis

0 引言

氢能是一种清洁的可再生能源,因其具备高热值以及清洁燃烧等特性被认为是一种极具发展前景的能源^[1-3]。目前制氢主要依靠电解水制氢技术,该方法的能耗较高,且氢气不易存储运输。甲醇是一种在制氢储氢方面具有优良性能的液体能源载体,可通过把甲烷和太阳能等可再生能源转化成绿色甲醇液体储存下来,在需要氢气时通过甲醇裂解制取氢气,是解决能源危机及实现“双碳”目标的方法之一。甲醇不仅可作为液态载体进行能量储存,还是高附加值化工品合成的重要原料,也是汽油的潜在替代品。目前,甲醇常见的制备方法分为直接氧化法、二氧化碳加氢法和合成气法^[4]。直接氧化法需要在高温条件下进行反应,该方法因其效率较低且副产物较多而很难应用于工业领域。二氧化碳加氢法是一种实用策略,可实现二氧化碳温室气体的高效利用^[5],但由于二氧化碳捕集能耗高和热力学稳定性强,使此过程在反应时需要克服更大的阻力^[6]。如今,制备甲醇的最常用方法是合成气法^[6]通过加热由氢气和一氧化碳组成的合成气在催化剂的存在下使其发生费托反应生成甲醇^[7-8]。以低温合成法为例,其反应温度通常为 200 ~ 300 °C,反应压力为 5 ~ 10 MPa^[9-10]。

合成气(由氢气与一氧化碳组成)的制备是一氧化碳加氢制取甲醇的关键步骤,应用较广的方法有甲烷水蒸气重整,被称为甲烷湿重整。其反应温度需达到 850 °C 甚至 1 000 °C 以上,反应压力需要达到 1.41 ~ 2.02 MPa,同时需要合适的催化剂进行催化^[11]。甲烷湿重整反应需要吸收较多热量,在实际生产中通过燃烧一定的天然气来提供,同时也提高了对设备的要求^[12]。除了甲烷湿重整,还可以通过天然气与二氧化碳重整制备合成气,被称为甲烷干重整^[13],此方法将大气中的二氧化碳进行捕集提纯后与甲烷发生反应,进一步转化为一氧化碳再进行利用,能缓解温室效应的加剧。甲烷干重整与甲烷湿重整同样需要较高的反应温度,且需要吸收大量热能驱动反应的进行,这对反应设备的要求同样较高^[14]。

化学链燃烧是一种无火焰燃烧的 2 步法反应过

程,通过将传统的燃料直接与空气接触进行燃烧拆分为 2 个氧化还原反应,即燃料与载氧体的还原反应以及空气与载氧体的氧化反应^[15]。化学链燃烧过程相比燃料的直接燃烧,燃料的化学能向物理能转化的品位差降低,意味着其不可逆损失的减小,进而实现转化过程中化学能的梯级利用^[16]。ISHIDA 等^[17]首次在国际上提出热力循环有机结合的化学链燃烧方法,率先进行了可控二氧化碳排放的化学链燃烧透平系统的研究,突破了传统的燃烧方式的局限。同时研究表明,将化学链燃烧与燃气轮机相结合的方式可以将系统整体效率提高至 50.2%^[18]。在此基础上,学者又提出了化学链重整技术是化学链技术,该技术是化学链循环的拓展的应用之一,其原理是基于化学链燃烧使燃料发生部分氧化进而制取合成气^[19]。由于化学链重整发生部分氧化反应,因此比起传统化学链燃烧,反应所需的活化氧原子更少。EVDUO 等^[20]试验证明了对 CH₄ 和 H₂O 进行化学链重整制得氢气和一氧化碳,验证了化学链重整制合成气的可行性。

笔者提出了太阳能驱动甲烷化学链重整制氢与甲醇合成的储能系统,采用氧化镍作为载氧体,利用太阳热能驱动甲烷化学链重整过程。将甲烷化学链重整产生的高温烟气与燃气蒸汽联合循环耦合进行发电,将不同温度的尾气对应高效匹配的能量利用方式。基于 Aspen Plus 软件,搭建了该系统流程,对该系统进行了能量分析、焓分析以及灵敏度分析。此外,通过对该系统进行灵敏度分析,确定了系统的最适参数,如燃料反应器的最佳反应温度、氧化镍与甲烷的物质的量比、水与甲烷的物质的量比。

1 储能系统

图 1 为太阳能驱动甲烷化学链重整制氢与甲醇合成的简易流程,在甲烷化学链重整制备合成气的过程中,主要分为 2 部分。首先,甲烷和金属氧化物载氧体发生吸热的还原反应,将甲烷转化为合成气;还原后的金属氧化物载氧体重新与空气发生氧化反应回到完全氧化态,该放热过程可与热力循环进行结合。因此,化学链重整使得甲烷制备合成气与利用热能进行热力循环发电分别进行,实现物质

流和能量流的分别利用^[21]。相比传统的甲烷重整制备甲醇工艺, 采用 NiO 作为载氧体可使反应温度降低至 600 °C^[22-23]。此过程所需的热量可由太阳能聚光集热过程提供, 很好地避免了天然气等化石燃料的消耗来提供热量, 同时将分散的、低能量密度的太阳能转化到甲醇中, 形成高能量密度的化学能储存。该系统最终可实现低品位太阳能向高品位化学能的高效转化, 以及能量的存储^[24]。

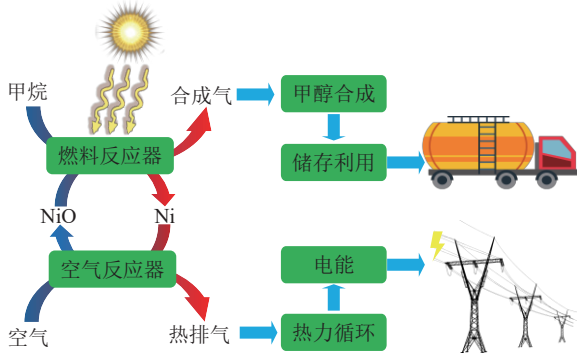
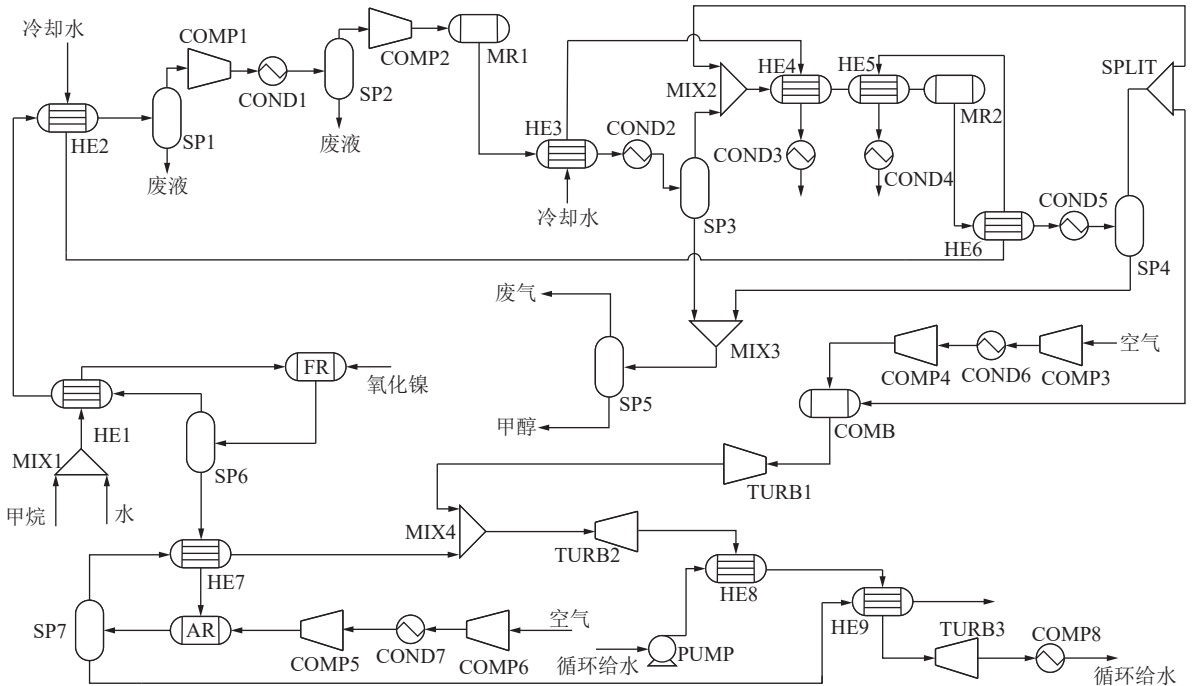


图 1 太阳能驱动甲烷化学链重整制氢与甲醇合成的储能系统示意

Fig. 1 Simplified diagram of solar-powered methane chemical looping reforming energy storage system for hydrogen and methanol production

为研究系统的热力性能和反应温度等因素对系统的影响, 本文建立了储能系统的详细流程(图 2)。



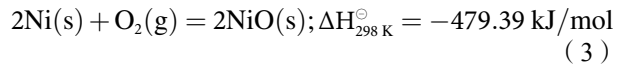
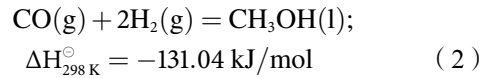
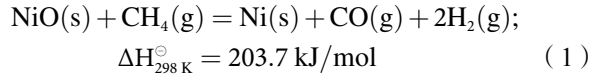
HE—换热器; COMP—压气机; COND—冷凝器; MIX—混合器; SPLIT—分流器; SP—分离器; FR—燃料反应器;

AR—空气反应器; TURB—透平; PUMP—泵

图 2 储能系统流程

Fig. 2 Flow diagram of energy storage system

此系统主要由化学链过程、热力循环过程和甲醇合成过程构成。在化学链循环过程中, 太阳能驱动甲烷与氧化镍在燃料反应器中进行反应, 生成由氢气和一氧化碳组成的合成气(式(1))。产生的合成气将作为原料气进入甲醇合成过程, 用于生产“甲醇”太阳能燃料(式(2))。由于甲醇的能量密度高并且便于运输, 生产的甲醇可以运输至其他地方进行利用和存储。经甲烷还原后的载氧体通过与空气反应, 可以实现载氧体的再生(式(3))。载氧体的再生反应过程为强放热反应, 释放的大量热量被反应后的气体带走, 可利用这部分气体进行热力循环发电。

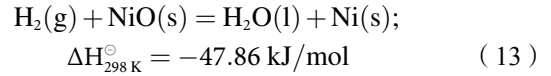
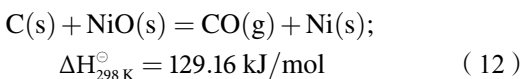
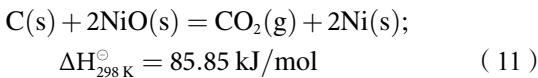
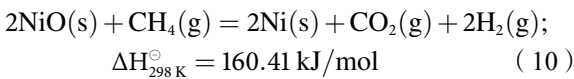
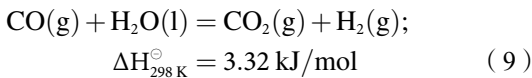
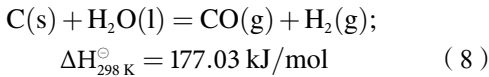
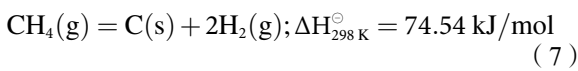
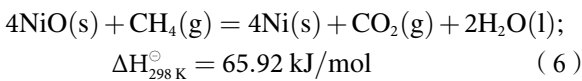
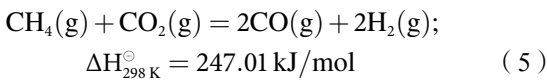
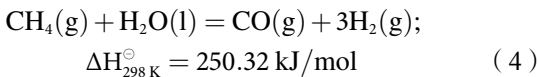


1.1 化学链反应过程

化学链反应是一个 2 步反应过程, 与传统的甲烷直接氧化燃烧不同, 化学链过程是采用载氧体作为氧的传递介质, 而非直接采用氧气作为氧的传递介质。化学链反应过程利用载氧体, 将反应过程分为吸热的还原反应与放热的氧化反应, 分别发生在燃料反应器与空气反应器中。

在还原反应中,载氧体释氧将甲烷氧化,在此过程,可供选择的载氧体有多种,主要包括镍基、铁基、铜基和锰基金属氧化物。研究者们针对这些载氧体已经进行了大量的试验研究,结果表明金属氧化物载氧体与甲烷之间的中低温反应性顺序通常为 $\text{NiO} > \text{CuO} > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3$ [25]。其中,锰基和铜基载氧体的反应温度较高,接近 $850\text{ }^\circ\text{C}$,此时所生产的合成气物质的量分数分别达到 50% 和 60% 左右 [23]; 铁基载氧体需要在超过 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 的反应温度条件下才能达到 70% 的合成气物质的量分数 [26]。而镍基载氧体在低温条件下表现出良好的反应性,并且还可通过与氧化铝作为载体材料进行复合以提高氧化镍载氧体的机械强度 [27]。

经预热的甲烷通入燃料反应器与氧化镍在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下发生反应,通过控制甲烷的入口流量和氧的迁移速率可以在燃料反应器中实现甲烷的部分氧化,生成甲醇制备所需的合成气。在燃料反应器中不仅只有一种反应,过快的氧迁移速率或者不足量的甲烷会导致一小部分的甲烷被完全氧化形成 CO_2 和 H_2O (式 (6))。此外,一部分在载氧体表面的甲烷会发生不可避免的裂解反应而形成碳的堆积(积碳)(式 (7)) [28-29]。基于以上现象,已有试验证明在反应器中输入水蒸气可以有效地减轻积碳的形成(式 (8)) [30]。由于输入了水蒸气,还将发生一些副反应将燃料反应器中进行(式 (4)一式 (5), 式 (9)一式 (13))。从燃料反应器出来的排气经处理后被送入甲醇合成器以生产甲醇。



被还原的镍被送入空气反应器被氧化成氧化镍并释放大量热能,生成具有高温热能的排气和氧化镍,生成的氧化镍被送再次送入燃料反应器进行下一个化学链循环过程,具有高温热能的排气被送入联合循环发电过程进行利用。化学链过程的主要设计参数见表 1。

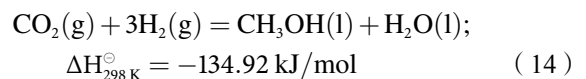
表 1 化学链过程主要设计参数

Table 1 Main design parameters of chemical looping process

部件	参数
燃料反应器	反应温度: $600\text{ }^\circ\text{C}$ 反应压力: $0.101\ 325\text{ MPa}$
空气反应器	反应温度: $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$ 反应压力: 1.62 MPa
换热器1	热流体出口温度: $130\text{ }^\circ\text{C}$
换热器7	冷流体出口温度: $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$
压气机5	等熵效率: 88% 机械效率: 99% 空气压缩比: 4
压气机6	等熵效率: 88% 机械效率: 99% 空气压缩比: 4

1.2 甲醇合成过程

选取低温合成法作为甲醇合成的生产工艺,合成气在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 的反应温度和 5 MPa 的压力下发生费托合成反应生产甲醇 [9-10]。在甲醇合成过程中,还会发生二氧化碳加氢反应生产甲醇(式 (14))。由于甲醇合成的过程难以一步反应实现高转化率,因此对未反应的反应物进行多次转换和循环反应是非常有必要的,采用串联合成技术来实现对未反应的反应物进行多次转换和循环反应。串联形式不会改变化学循环反应过程中的成分比,而若采用并联形式,在分流过程中所造成的分布不均将影响每个流股的原料气成分比,这将破坏本适合甲醇合成的碳氢比。由多个公司提供的数据可知单程一氧化碳的转化率应设定为 20% [6]。GALLUCCI 在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 和 5 MPa 下进行的试验研究得出单程二氧化碳的转化率应设定为 27% [31]。



化学链过程的还原过程所得到的气态产物主要包括二氧化碳、一氧化碳和氢气,经冷却加压后的原料气通入甲醇反应器 1 进行甲醇的合成反应,由

于单程甲醇转化率有限, 因此甲醇反应器 1 的出口流股中不仅包括粗甲醇, 还包括了一部分未反应的原料气。甲醇反应器 1 的出口流股首先经换热器冷却至室温, 然后通过将出口流股通入分离器 3 进行气液分离, 将未反应的原料气分离出来, 经换热器加热至 250 °C 送入甲醇反应器 2。甲醇反应器 2 中的反应过程与甲醇反应器 1 一样, 出口流股主要由粗甲醇和少量未反应的原料气, 出口流股也将被冷却至室温并通入分离器 4 进行气液分离, 分离出的原料气将与分离器 3 所分离出原料气进行混合, 共同被送入甲醇反应器 2 再次进行反应生产甲醇。

在甲醇合成过程中, 需要对流股进行多次的加热或冷却, 将采用水作为传热介质实现换热, 可以减少额外的加热需求。第 1 股水流首先将换热器 2 用于冷却燃料反应器出口流股使之温度降至室温, 从换热器 2 出来后将被引入换热器 6 用于冷却甲醇反应器 2 的产物, 之后将被引入换热器 5 对即将进入甲醇反应器 2 的混合原料气进行预热。由于甲醇的沸点温度为 64.7 °C, 因此第 2 股水流将在换热器 3 冷却甲醇反应器 1 的出口流股, 使甲醇温度低于沸点温度, 进而在分离器 3 实现气液分离得到甲醇。在换热器 3 吸热后的冷流股将被引入换热器 4 用于对从混合器出来的混合原料气的第 1 次预热。甲醇合成过程的主要设计说明见表 2。

1.3 热力发电过程

在热力发电过程中, 空气反应器引出的高温出口气流首先经分离器 7 分离成固体氧化镍与主要由氮气组成的气体混合物。气体流股首先会通过换热器 7 加热燃料反应器所产生的镍, 使其温度从 600 °C 升至 1 000 °C, 再通入混合器 4。从甲醇合成过程的分流器中所排出的燃料混合物先在燃烧室与高压空气进行燃烧产生高温高压的排气并通入燃气轮机 1 产电, 当燃气轮机 1 的排气压力与空气反应器的排气压力相同时进入混合器 4。从混合器 4 出来的高温气体流经燃气轮机 2 再次产电, 并将排气在换热器 8 用于第 1 次加热锅炉循环给水。从分离器 7 出来的氧化镍在对从换热器 8 出来的蒸汽进行过热重新输入进燃料反应器中进行下一个循环, 过热蒸汽进入蒸汽轮机产电后冷凝并再次进行锅炉给水循环。联合循环主要设计参数见表 3。

2 模拟方法与评价指标

2.1 模拟方法

利用商业软件 Aspen Plus 对储能系统进行模拟, 选择 PR-BM 方法作为全局函数。RGibbs 模块根据分相后吉布斯自由能最小化的原则计算平衡,

表 2 甲醇合成过程主要部件设计参数

Table 2 Design specifications for main components of methanol synthesis process

部件	参数
压气机1	等熵效率: 88%
	机械效率: 99%
	空气压缩比: 7
压气机2	等熵效率: 88%
	机械效率: 99%
	排放压力: 5 MPa
甲醇合成器1	反应温度: 250 °C
	反应压力: 5 MPa
甲醇合成器2	反应温度: 250 °C
	反应压力: 5 MPa
分流器	分流比率: 0.06
换热器2	热流体出口温度: 30 °C
换热器3	热流体出口温度: 30 °C
换热器4	冷流体出口温度: 100 °C
换热器5	冷流体出口温度: 230 °C
换热器6	冷流体出口温度: 240 °C

表 3 燃气蒸汽联合循环过程主要设计参数

Table 3 Main design parameters of gas-steam combined cycle process

部件	参数
压气机3	等熵效率: 88%
	机械效率: 99%
	空气压缩比: 7.02
压气机4	等熵效率: 88%
	机械效率: 99%
	排放压力: 5 MPa
燃气轮机1	等熵效率: 88%
	机械效率: 99%
	排放压力: 1.62 MPa
燃气轮机2	等熵效率: 88%
	机械效率: 99%
	排放压力: 0.1 MPa
蒸汽轮机	等熵效率: 88%
	机械效率: 99%
	排放压力: 8 kPa
泵	泵效率: 98%
	排放压力: 16.5 MPa
换热器8	热流体出口温度: 30 °C
换热器9	热流体出口温度: 600 °C

不需要规定化学反应式计量系数,因此选取RGibbs模块作为化学链过程中的燃料反应器。RStoic模块用于模拟反应动力学数据未知或不重要,每个反应的化学反应式计量关系和反应程度或转化率已知的反应器。在化学链过程的空气反应中,Ni与O₂的反应过程将被视为已知化学反应式计量关系,因此将采用RStoic模块作为该反应的反应器。在甲醇合成过程中,存在着2个相串联的甲醇合成反应,2个反应的反应转化率均为已知,RStoic模块也将作为合适的反应器被用于甲醇合成反应。对于压力变送设备的选取,采用等熵压缩机和透平模块模拟压缩机与涡轮机;液体加压设备则使用Aspen Plus提供的泵模块加压水。系统需要大量换热设备进行热量转移,MHeatX模块用于模拟热回收、蒸汽产生、热流体冷却及冷流体加热过程。在载氧体再生和甲醇合成过程中,分别采用SSplit模块进行气固分离、Flash2模块进行气液分离。为便于系统搭建,选用Sep模块作为甲醇提纯设备。考虑到非固体单一相流股组分和摩尔流量可能存在差异,部分流程需要混合或分流,采用Mixer和FSplit模块满足这一需求。

在对系统的模拟中,将满足以下5个假设作为前提:①系统运行的过程中被认为处在稳态。②环境空气被视为由79%的氮气和21%的氧气组成。③在化学链过程中燃料反应器中,太阳能热能作为入口能量。④在模拟过程中的不考虑太阳光在太阳能集热器中转化为热量的过程。⑤动能和势能的变化可以忽略不计。

2.2 评价指标

如式(15)所示,能量效率(η_{en})为系统输出可利用的能量(E_{out})与输入能量(E_{in})的比值,表示系统输出可利用的能量的能力:

$$\eta_{en} = \frac{E_{out}}{E_{in}} \quad (15)$$

$$E_{in} = E_{LHV,methane} + E_{solar} + \sum E_{H,i} \quad (16)$$

$$E_{out} = E_{power} + E_{LHV,methanol} \quad (17)$$

$$E_{in} - E_{out} = E_{cons} \quad (18)$$

$$E_{cons} = E_{comp} + E_{turb} + E_{cond} + E_{oth} \quad (19)$$

式中: $E_{LHV,methane}$ 为甲烷化学能,kJ/mol; E_{solar} 为太阳输入的热能,kJ/mol; $E_{H,i}$ 为第*i*股物质流的焓,kJ/mol; E_{power} 为电能,kJ/mol; $E_{LHV,methanol}$ 为甲醇的化学能,kJ/mol; E_{cons} 为系统的能量消耗,kJ/mol; E_{comp} 为增压设备能量消耗,kJ/mol; E_{turb} 为透平能量消耗,kJ/mol; E_{cond} 为冷凝器能量消耗,kJ/mol; E_{oth} 为其他设备能量消耗,kJ/mol。

为对系统中碳元素跟踪进行定量分析,引入二氧化碳排放率与甲醇产率。如式(20)所示,二氧化碳排放率 α 为以二氧化碳形式排放的碳 n_{CO_2} 与输入系统的碳 n_C 的物质的量比。如式(21)所示,甲醇产率 β 为系统所生产的甲醇 $n_{methanol}$ 与输入系统的碳 n_C 的物质的量比。

$$\alpha = \frac{n_{CO_2}}{n_C} \quad (20)$$

$$\beta = \frac{n_{methanol}}{n_C} \quad (21)$$

如式(22)所示,焓效率 η_{ex} 为系统输出的收益焓 Ex_{out} 与输入系统的代价焓 Ex_{in} 之比。

$$\eta_{ex} = \frac{Ex_{out}}{Ex_{in}} \quad (22)$$

$$Ex_{in} = Ex_{che,methane} + Ex_{phy,in} \quad (23)$$

$$Ex_{out} = Ex_{che,methanol} + Ex_{power} \quad (24)$$

$$Ex_{in} - Ex_{out} = Ex_{cons} \quad (25)$$

$$Ex_{cons} = Ex_{cr} + Ex_{ex} + Ex_{turb} + Ex_{comp} + Ex_{oth} \quad (26)$$

式中: Ex_{in} 为输入系统的代价焓,kJ/mol; $Ex_{che,methane}$ 为甲烷化学焓,kJ/mol; $Ex_{phy,in}$ 为流股物理焓,kJ/mol; Ex_{out} 为系统输出的收益焓,kJ/mol; $Ex_{che,methanol}$ 为甲醇化学焓,kJ/mol; Ex_{power} 为电能,kJ/mol; Ex_{cons} 为系统运行过程中的总焓损,kJ/mol; Ex_{cr} 为化学链反应器产生的焓损,kJ/mol; Ex_{ex} 为热交换器产生的焓损,kJ/mol; Ex_{turb} 为透平产生的焓损,kJ/mol; Ex_{comp} 为增压设备产生的焓损,kJ/mol; Ex_{oth} 为其他设备产生的焓损,kJ/mol。

3 结果与分析

3.1 灵敏度分析

本文所提出的系统将燃料反应器的主要产物即一氧化碳、氢气、二氧化碳作为甲醇合成的原料气,对燃料反应器的出口气体成分进行分析,对系统优化有着重要意义。

图3为不同温度下化学链过程出口气体中一氧化碳、二氧化碳和氢气的实际物质的量分数,并且给出了在同条件下理论所需的氢气的物质的量分数。随着温度的升高,一氧化碳的物质的量分数也逐渐提升,甲烷生成一氧化碳是比生成二氧化碳更加吸热的反应,依据化学平衡移动原理,随着反应温度的升高,反应向生成一氧化碳的方向移动,由于式为放热反应,温度的提高也将抑制一氧化碳向二氧化碳的转变。根据式(2)和式(14)所提供的甲醇合成反应的化学计量数之比,燃料反应器出口气体中最合适的比例为 $n(CO):n(H_2)=1:2$ 和 $n(CO_2):n(H_2)=1:3$,基于一氧化碳和二氧化

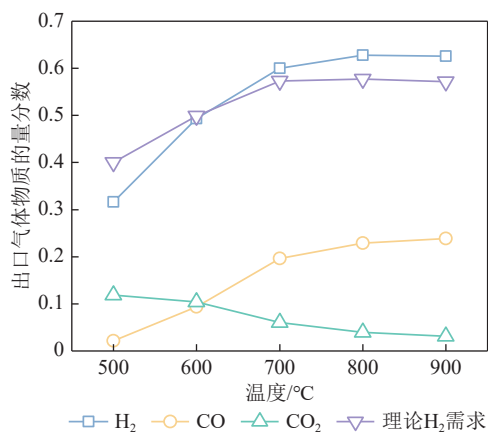


图3 温度对出口气体物质的量分数的影响

Fig. 3 Effect of temperature on mole fraction of exhaust gas

碳的物质的量分数,按照此比例可计算出将一氧化碳和二氧化碳转化为甲醇所需的理论氢气量物质的量分数,一氧化碳和二氧化碳的含量改变将直接影响理论氢气量物质的量分数。在温度低于700 °C时,一氧化碳的物质的量分数随温度的提升有着较为显著的提升,虽然二氧化碳的物质的量分数有所减小,但是变化幅度不及一氧化碳,这也就使得在这一温度范围下理论氢气量物质的量分数将随温度的提升而提升。当温度高于700 °C后,一氧化碳的物质的量分数缓慢提升,二氧化碳的物质的量分数减小幅度更小,由于2个产物所涉及的反应都将随温度的提升而逐渐达到反应极限,二者物质的量分数随温度的提升均趋于平稳,因此理论氢气量物质的量分数也将呈现逐渐平稳的趋势。值得注意的是,当温度在600 °C时,实际氢气物质的量分数与理论氢气物质的量分数几乎一致,这也就说明在此温度下所出口气体中的 $n(\text{H}_2) : n(\text{CO}_2 + \text{CO})$ 将更加接近甲醇合成反应所需的最合适的比例。

除温度对出口气体各组分物质的量分数具有影响外,甲烷与氧化镍的物质的量比也将对其产生相应的影响。图4表示在温度为600 °C下,输入燃料反应器的氧化镍和甲烷的物质的量比在0.4~1.4时对出口气体中各组分物质的量分数的影响。随着氧化镍流量的增加,氧化镍和甲烷的物质的量比逐渐增大,二氧化碳的物质的量分数逐渐增加,一氧化碳的物质的量分数缓慢上升。当氧化镍流量较小时,使得载氧体的氧转移速率不足以将甲烷完全氧化,反应程度接近极限,一氧化碳和二氧化碳的物质的量分数将受限于载氧体所提供的氧而不再随物质的量比的增加发生较大的变化。当氧化镍流量逐渐增加,甲烷从氧化镍所获得的氧会相对增多,使更多的甲烷被完全氧化生成二氧化碳,此时二氧化

碳的物质的量分数会逐渐升高。当氧化镍流量继续增加至过量时,将会进一步把一氧化碳氧化成二氧化碳,故一氧化碳物质的量分数会逐渐降低,而二氧化碳的物质的量分数会继续逐渐上升。值得注意的是,在物质的量比为0.8时,实际氢气量物质的量分数与理论氢气量物质的量分数几乎一致,这意味着在此条件下,生成的合成气可能最适合作为原料气直接输入甲醇合成过程生产甲醇。

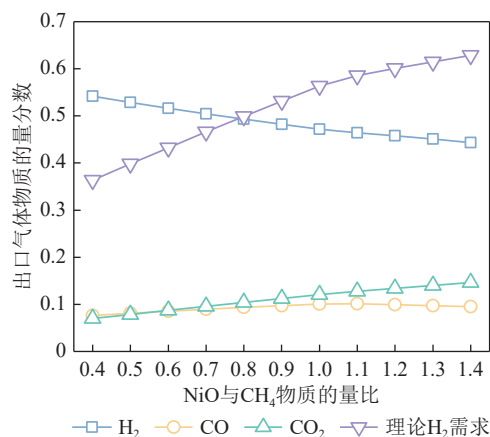
图4 NiO与CH₄物质的量比对出口气体物质的量分数的影响

Fig. 4 Effect of molar ratio of nickel oxide to methane on mole fraction of exhaust gas

如式(7)所示,甲烷在燃料反应器中会在固体表面生成积碳,氧化镍固体表面的积碳将减小氧化镍与甲烷的接触面积,导致一氧化碳和二氧化碳产生量的减少。如式(11)、式(12)所示,虽然氧化镍对积碳的消除具有一定的作用,但是固固两相之间的反应往往会受限与反应接触面积,因此仍会有一部分积碳会影响主反应的进行。如式(8)所示,通过往燃料反应器内输入一定量的水,可以有效地抑制积碳的产生。根据式(4)、式(9),水与甲烷物质的量比的改变还将导致燃料反应器的出口气体组分物质的量分数发生改变。图5展示了水的输入量对积碳的消除和出口气体组分物质的量分数的影响,从水的输入流量为0时开始,逐渐增加水的输入流量提升至水与甲烷的物质的量比为2,二氧化碳和实际氢气量物质的量分数缓慢提升并逐渐趋于稳定,一氧化碳物质的量分数先缓慢增大后缓慢减小,理论氢气需求物质的量分数与出口氢气物质的量分数出现了2个交点,这说明原料气的最佳比例对应着两个不同的水与甲烷的物质的量比。值得注意的是,随着水的流量逐渐增加,积碳显著减少,在这个过程中,二氧化碳和一氧化碳物质的量分数都呈现上升趋势,根据式(8)、式(9),

这是由水与积碳和一氧化碳共同作用所产生的结果,当积碳反应完时,水将和一氧化碳反应生成二氧化碳,故此时继续增加水流量,一氧化碳物质的量分数会下降,而二氧化碳物质的量分数会上升,但是二者所呈现的相反变化的幅度并不大。综合积碳的消除效果以及理论氢气需求物质的量分数所对应的出口氢气物质的量分数,水与甲烷物质的量比为1.9被视为最适合的输入值,在此条件所生成的气体可以以最合适的气体组分比例送入甲醇合成过程。

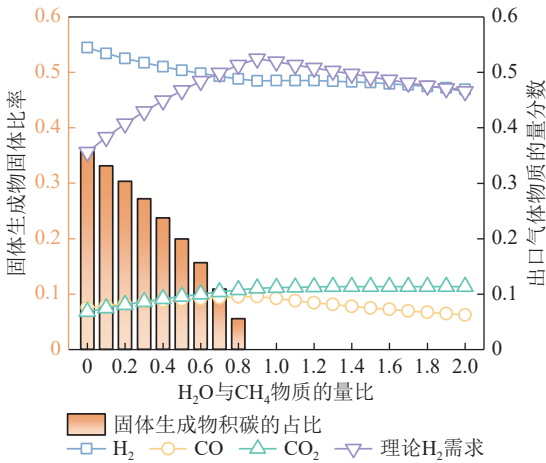


图5 H₂O与CH₄物质的量比对产物的影响

Fig. 5 Effect of molar ratio of water to methane on product

综上所述,将选取600℃作为燃料反应器的反应温度,氧化镍与甲烷物质的量比为0.8、水与甲烷物质的量比为1.9为化学链过程的输入参数,在此条件下能使得燃料反应器所制得的氢气恰好满足甲醇合成的理论所需氢气量。

3.2 能量分析

系统中包含多个物料循环,如水循环、空气循环等,可近似视为进入系统的能量仅由太阳热能、甲烷化学能和用以除积碳的水的化学能,而对于系统来说,除积碳的反应过程相比甲烷的反应过程是一个少量的副反应,因此其所消耗的能量可忽略。依据对系统灵敏度分析所得结论确定输入系统的最佳参数,为便于计算系统热效率与焓效率,将输入0.8 mol/s的氧化镍、1 mol/s的甲烷和1.9 mol/s的水进入系统,依据模拟流程中模块流股计算结果对系统进行能量分析和焓分析。

表4为系统中每输入1 mol的碳的能量分布情况,其结果与刘等所得出的数据吻合度良好,认为具有一定的可靠性^[22]。输入能量由甲烷的低位热值和太阳热能输入进燃料反应器的热量组成,这些能量中,62.82%的能量以电能和甲醇低位热值的形式输出,也表明系统的能量效率为62.82%,其余的能

量都将成为损耗。在损耗的能量中,大部分是在冷凝器中的冷凝过程产生,占总能量的36.13%。在输出的能量中,大部分是以化学能的形式储存在甲醇,其余部分是以电能的形式进行输出。

表4 系统的能量分布情况

Table 4 Energy distribution of proposed system

项目	能量/(kJ·mol ⁻¹)	占比/%
能量输入		
甲烷低位热值	802.82	77.22
燃料反应器太阳能输入热能	236.79	22.78
能量消耗		
增压设备	1.79	0.17
燃气蒸汽轮机	3.65	0.35
冷凝器	375.62	36.13
其他	5.52	0.53
能量输出		
电能	181.35	17.44
甲醇低位热值	471.68	45.37
总计	2 079.22	100.00

同时,我们还对系统的碳元素进行了跟踪,结果表明二氧化碳的排放率为30%,甲醇的产率为69.73%,积碳的产率为0,其他碳的化合物的产率为0.27%,每排放1 mol CO₂可产生604.5 kJ的电能和2.32 mol的甲醇。

3.3 焓分析

表5为系统每输入1 mol碳的焓分布情况,其结果与刘等所得出的数据吻合度良好,认为具有一定的可靠性^[22]。输入焓由甲烷的化学焓和燃料反应

表5 系统的焓分布情况

Table 5 Exergy distribution of the proposed system

项目	焓/(kJ·mol ⁻¹)	占比/%
焓输入		
甲烷	830.43	78.98
燃料反应器太阳能输入	221.02	21.02
焓损		
化学链反应器	127.10	12.08
压缩过程	14.47	1.38
燃气蒸汽轮机	27.24	2.59
热交换器	29.58	2.81
冷凝器	53.63	5.10
其他	118.63	11.28
焓输出		
电能	181.35	17.25
甲醇	499.45	47.50
总计	1 051.45	100.00

器的太阳能输入焓构成,二者比例约为4:1,输入进系统的大部分焓依靠甲烷的输入。输出焓由甲醇化学焓和电能构成,共占总焓的64.75%,其余的焓均为系统的焓损,因此,系统的焓效率为64.75%。在能量分析中,大部分的能量是在冷凝器的冷凝过程中产生的,而在焓分析中,冷凝器的冷凝过程所产生的焓损仅占总焓的5.1%,这是因为在冷凝过程中会在低温释放大量的相变潜热,这部分热量的品位约为0.2甚至更低,这也就导致所产生的焓损较少。

4 结语与展望

针对太阳能高效利用与氢能的安全储存问题,本文建立了一个由太阳能驱动的甲烷化学链重整制氢与生产甲醇的储能系统,依据“温度对口、梯级利用”的原则输出化学能与电能。该系统通过吸收太阳能实现甲烷与氧化镍的反应生产氢气与一氧化碳,进而合成甲醇。本文对该系统进行了灵敏度分析,系统地考察了化学链过程中反应温度、氧化镍与甲烷物质的量比、水与甲烷物质的量比对出口气体组分的影响。灵敏度分析结果表明,该系统的最佳反应温度为600℃,比传统甲烷湿重整系统降低了250℃,最佳反应条件为:氧化镍与甲烷的物质的量比为0.8,水与甲烷的物质的量比为1.9。该条件下,获得的甲醇产率可达69.73%,同时二氧化碳排放率为30%。此外,本文对系统进行了能量分析、碳元素跟踪和焓分析,从量、物、质3个角度阐述了系统的性能。结果表明,该系统的能量效率为62.82%,焓效率为64.75%,与甲烷湿重整(850~1000℃)相比相差不大,但所需反应条件大大降低,且600℃下甲烷可实现接近完全转化,转化率为99.69%^[32]。以上结果表明,太阳能驱动甲烷化学链重整制氢与甲醇的储能系统不仅能够实现燃料化学能与太阳热能品位耦合,而且实现了中低温太阳能制氢以及甲醇的燃料化学蓄能。有望促进我国能源危机的缓解和“双碳”目标的实现,同时实现液态甲醇作为储氢材料的高效存储再利用。

本文所研究的太阳能制氢与甲醇燃料生产工艺可以在天然气和太阳能资源丰富的我国新疆地区进行,它不仅将太阳能转化为氢气、甲醇等燃料,还减少了部分天然气化学过程造成的污染,大大降低储能与低碳捕集的能耗与成本。成熟后可广泛应用于储能、化工、发电、供热等领域,例如太阳能甲醇燃料可以方便地输送到我国能源需求较高的东部和南部地区,并可以方便地用于汽车或发电。进一步地,未来将继续对本文模拟的系统进行试验台的搭建和性能测试,寻找出经济友好、性能优异的反

应器适配该系统,并探寻更加低廉安全的载氧体以提高系统的经济性和性能。

参考文献 (References):

- [1] IDRIS H, SCOTT M, SUBRAMANI V. Introduction to hydrogen and its properties[M]. Amsterdam: Elsevier, 2015: 3–19.
- [2] MOMIRLAN M, VEZIROGLU T N. The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2005, 30(7): 795–802.
- [3] ABDEL-AAL H K, SADIK M, BASSYOUNI M, et al. A new approach to utilize hydrogen as a safe fuel[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2005, 30(13–14): 1511–1514.
- [4] DALENA F, SENATORE A, MARINO A, et al. Methanol production and applications: An overview[M]. Amsterdam: Elsevier, 2018: 3–28.
- [5] SONG C S. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing[J]. *Catalysis Today*, 2006, 115(1–4): 2–32.
- [6] JADHAV S G, VAIDYA P D, BHANAGE B M, et al. Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol: A review of recent studies[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2014, 92(11): 2557–2567.
- [7] 孙志国, 杨瑞芹, 李文泽, 等. 含 CO₂ 合成气低温合成甲醇的研究 [J]. *工业催化*, 2008, 16(11): 48–52.
SUN ZHIGUO, YANG RUIQIN, LI WENZE, et al. Study on low-temperature synthesis of methanol from syngas containing CO₂[J]. *Industrial Catalysis*, 2008, 16(11): 48–52.
- [8] 金玉洲, 杨瑞芹, 肖林久, 等. CO₂/H₂ 低温合成甲醇的研究 [J]. *沈阳化工大学学报*, 2010, 24(2): 104–109.
JIN YUZHOU, YANG RUIQIN, XIAO LINJIU, et al. Study on low-temperature methanol synthesis from CO₂/H₂[J]. *Journal of Shenyang University of Chemical Technology*, 2010, 24(2): 104–109.
- [9] 陈媛媛. 影响甲醇合成的因素 [J]. *广州化工*, 2012, 40(10): 36–38.
CHEN YUANYUAN. The factors of affecting methanol synthesis[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2012, 40(10): 36–38.
- [10] 李奋明. 甲醇燃料的研究、开发现状及发展前景 [J]. *化工技术经济*, 2003, 21(2): 15–20.
LI FENMING. Research and development of methanol fuel[J]. *Chemical Techno Economics*, 2003, 21(2): 15–20.
- [11] BARELLI L, BIDINI G, GALLORINI F, et al. Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: A review[J]. *Energy*, 2008, 33(4): 554–570.
- [12] SEHESTED J. Four challenges for nickel steam-reforming catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2006, 111(1/2): 103–110.
- [13] BRUNGS A J, YORK A P E, CLARIDGE J B, et al. Dry reforming of methane to synthesis gas over supported molybdenum carbide catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 2000, 70: 117–122.

- [14] ABDEL KARIM ARAMOUNI N, TOUMA J G, ABU TARBOUSH B, et al. Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 82: 2570–2585.
- [15] GAGGIOLI R A. Efficiency and costing[M]. WASHINGTON, D. C.: American Chemical Society, 1983.
- [16] 金红光, 王宝群. 化学能梯级利用机理探讨 [J]. 工程热物理论, 2004, 25(2): 181–184.
JIN HONGGUANG, WANG BAOQUN. Principle of cascading utilization of chemical energy[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2004, 25(2): 181–184.
- [17] ISHIDA M, JIN H G. A new advanced power-generation system using chemical-looping combustion[J]. *Energy*, 1994, 19(4): 415–422.
- [18] ISHIDA M, YAMAMOTO M, OHBA T. Experimental results of chemical-looping combustion with NiO/NiAl₂O₄ particle circulation at 1 200 °C[J]. *Energy Conversion and Management*, 2002, 43(9-12): 1469–1478.
- [19] 郑浩, 孙朝, 曾亮. 化学链技术在低碳制氢领域的研究进展 [J]. 中南大学学报(自然科学版), 2021, 52(1): 313–329.
ZHENG HAO, SUN ZHAO, ZENG LIANG. Research progress of chemical looping technology for low-carbon hydrogen generation[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2021, 52(1): 313–329.
- [20] EVDUO A, ZASPALIS V, NALBANDIAN L. La_{1-x} Sr_x FeO_{3-δ} perovskites as redox materials for application in a membrane reactor for simultaneous production of pure hydrogen and synthesis gas[J]. *Fuel*, 2010, 89(6): 1265–1273.
- [21] 金红光, 洪慧, 王宝群, 等. 化学能与物理能综合梯级利用原理 [J]. 中国科学 E 辑: 工程科学 材料科学, 2005, 35(3): 299–313.
JIN HONGGUANG, HONG HUI, WANG BAOQUN, et al. Principle of comprehensive cascade utilization of chemical energy and physical energy[J]. *Science in China, Ser E*, 2005, 35(3): 299–313.
- [22] LIU X Y, HONG H, ZHANG H, et al. Solar methanol by hybridizing natural gas chemical looping reforming with solar heat[J]. *Applied Energy*, 2020, 277: 115521.
- [23] FORUTAN H R, KARIMI E, HAFIZI A, et al. Expert representation chemical looping reforming: A comparative study of Fe, Mn, Co and Cu as oxygen carriers supported on Al₂O₃[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 21: 900–911.
- [24] CHUAYBOON S, ABANADES S, RODAT S. Syngas production via solar-driven chemical looping methane reforming from redox cycling of ceria porous foam in a volumetric solar reactor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356: 756–770.
- [25] JOHANSSON M, MATTISSON T, LYNGFELT A. Investigation of Mn₃O₄ with stabilized ZrO₂ for chemical-looping combustion[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2006, 84(9): 807–818.
- [26] STEINFELD A, KUHN P, KARNI J. High-temperature solar thermochemistry: Production of iron and synthesis gas by Fe₃O₄-reduction with methane[J]. *Energy*, 1993, 18(3): 239–249.
- [27] DE DIEGO 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.
- [28] NIKOO M K, AMIN N A S. Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation[J]. *Fuel Processing Technology*, 2011, 92(3): 678–691.
- [29] LAVOIE J M. Review on dry reforming of methane, a potentially more environmentally-friendly approach to the increasing natural gas exploitation[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2014, 2: 81.
- [30] ZENG D W, XIAO R, HUANG Z C, et al. Continuous hydrogen production from non-aqueous phase bio-oil via chemical looping redox cycles[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(16): 6676–6684.
- [31] GALLUCCI F, PATURZO L, BASILE A. An experimental study of CO₂ hydrogenation into methanol involving a zeolite membrane reactor[J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2004, 43(8): 1029–1036.
- [32] SIMPSON A P, LUTZ A E. Exergy analysis of hydrogen production via steam methane reforming[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(18): 4811–4820.