

基于 Aspen Plus 的化学链制氧系统模拟分析

于庆波, 任慧来, 彭家燕, 王 坤

(东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 在热量分析和压力分析基础上设计了化学链制氧流程, 采用流程模拟软件 Aspen Plus 进行模拟, 分析了反应温度、压强对系统能耗的影响并对制氧流程进行优化. 结果表明: 常压运行时, 随着制氧反应温度升高, 能耗降低; 随着氧化反应温度升高, 能耗升高; 两个反应器温差越小, 能耗越低. 负压运行时, 随着制氧反应器压强的降低, 能耗降低; 正压运行时, 随着氧化反应器压强的增加, 系统能耗呈先降低后升高的趋势. 依据上述研究结果, 得到了制氧反应器负压运行、氧化反应器正压运行系统的优化操作参数.

关 键 词: 化学链制氧; 流程模拟; Aspen Plus; 热量分析; 压力分析; 系统能耗

中图分类号: TK 11

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2016)11-1569-04

Simulation and Analysis of Chemical Looping Oxygen Production System Based on Aspen Plus

YU Qing-bo, REN Hui-lai, PENG Jia-yan, WANG Kun

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: YU Qing-bo, professor, E-mail: yuqb@smm.neu.edu.cn)

Abstract: The chemical looping oxygen production system was designed based on thermal analysis and pressure analysis. Then Aspen Plus chemical process simulation software is used to simulate and analyze the influence of reactor temperature and pressure on system energy consumption in order to optimize the oxygen production system. The results show that under ordinary pressure with the increasing of oxygen reactor temperature the system energy consumption decreases; whereas with the increasing of oxidation reactor temperature the energy consumption increases; and also the smaller the difference of temperature between two reactors is, the lower the system energy consumption is. Under negative pressure with the decreasing of the pressure of oxygen reactor, the system energy consumption decreases. However, under positive pressure with the increasing of the pressure of oxidation reactor, the energy consumption first decreases and then increases. Therefore, the optimization of operating parameters can be obtained in the oxygen production system where oxygen reactor runs under negative pressure and oxidation reactor under positive pressure.

Key words: chemical looping oxygen production; process simulation; Aspen Plus; thermal analysis; pressure analysis; system energy consumption

氧气作为一种重要的化工原料, 广泛应用于冶金、国防、医疗保健、化工等行业^[1], 目前最主要的制氧技术(空气分离技术)主要包括深冷法、变压吸附法、膜分离法^[2], 这3种方法在能耗、投资、运行以及规模等方面都存在着一定的不足. 因此, 开发一种节能、制氧纯度高、安全性能好的制氧技术是人们一直以来关注和研究的重点.

化学链制氧(chemical looping air separation, CLAS)是基于化学链燃烧的思想, 于2010年由澳大利亚纽卡斯尔大学教授 Moghtaderi 提出的一种新型制氧技术, 该技术具有能耗低、成本低、响应快、操作简单等优点, 并可适用于不同规模的制氧场合^[3].

化学链制氧常用的载氧体有 $\text{Cu}_2\text{O} - \text{CuO}$,

$\text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{Mn}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CoO} - \text{Co}_3\text{O}_4$ ^[4]. 目前人们关于化学链制氧的研究主要集中在载氧体的优选和制备以及载氧体反应性能和反应动力学等方面,对制氧流程优化设计的研究较少. 张腾^[5]采用 Aspen 软件计算了以 CO_2 为载气钴基载氧体化学链制氧的能耗,得到其能耗仅为传统深冷法的 15% ~ 40%. Moghtaderi^[3]研究了常压运行下铜基载氧体的制氧流程,结果表明随着氧化反应温度的升高,净输入功率降低,产生氧气体积降低. 赵亚仙^[6]对高温空分制氧流程进行模拟,研究表明:在 2 种载氧体 $\text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{Mn}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CoO} - \text{Co}_3\text{O}_4$ 中,载氧体 $\text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{Mn}_2\text{O}_3$ 制氧性能较好;化学链高温空分以 CO_2 为载气制取 O_2 与传统制氧技术相比具有节能潜力. 相比其他载氧体, CuO 具有最大的氧传递能力^[7],同时具有高的转化率和转化速率^[8-9],本文选用 $\text{Cu}_2\text{O} - \text{CuO}$ 作为载氧体,通过热力学分析,建立化学链制氧流程,采用 Aspen Plus 软件模拟铜基载氧体化学链制氧的实际过程,研究不同因素对系统能耗的影响,以期获得铜基载氧体制氧流程的最优操作参数,降低系统能耗.

1 理论分析

1.1 化学链制氧原理及制氧流程构建

在氧化反应器中发生反应:

$$2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{CuO} - Q. \tag{1}$$

载氧体吸收空气中的氧气,并放出热量.

在制氧反应器中发生反应:

$$4\text{CuO} \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 + Q. \tag{2}$$

反应吸热,生成的氧气通过载气带出,经过换热、分离制得纯氧. 用于制氧反应器中的载气,一方面起到降低反应器中氧气浓度的作用;另一方面可以将载氧体释放出来的氧气带出反应器. 载气可以是水蒸气、纯氧、氮气及富含二氧化碳工业烟气等,本文选用水蒸气作为载气制取纯氧.

在化学链制氧过程中,制氧反应器发生还原反应,常压下,运行温度在 850 ~ 1 050 ℃ 之间;氧化反应器在常压下空气气氛中合适的氧化温度为 650 ~ 1 010 ℃. 为了使氧化反应器产生的热量供给制氧过程,制氧反应器要在比氧化反应器更低的温度下运行.

根据热力学平衡分析,降低制氧反应器的压强或增加氧化反应器的压强更有利于将氧化反应

器的热量传递给制氧反应器^[5]. 当制氧反应器在负压下运行时,氧气 - 水蒸气混合气体中氧气的分压会变小,这样会更有利于制氧反应进行,生成更多的氧气. 氧化反应器正压运行时,氧气压强提高,氧化反应可以在更高的温度下发生,有利于两个反应器之间的热量传递.

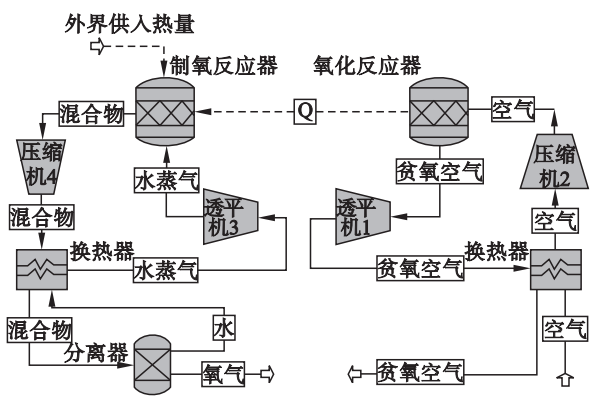


图 1 化学链制氧流程图
Fig. 1 Flow diagram of chemical looping oxygen production

图 1 是根据制氧原理和热力学分析建立的化学链制氧的工艺流程. 在制氧过程中,制氧反应器需要的热量一部分由氧化反应器提供,另一部分由外界提供. 常压运行下,不需要压缩机和透平机,系统功耗为 0;制氧反应器负压运行、氧化反应器正压运行时,压缩机与透平机同轴连接,压缩机所消耗的能量一部分可以通过回收透平机的能量补偿,另一部分靠外界提供.

1.2 化学链制氧能耗计算及运行条件

系统能耗计算公式为

$$E = \frac{Q - W_1 + W_2 - W_3 + W_4}{nV_m}. \tag{3}$$

式中: E 为系统能耗, $\text{kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$; Q 为外界供给制氧反应器的热量, kW ; n 为制取氧气的流量, kmol/h ; V_m 为标况下气体的摩尔体积, $22.4 \text{ m}^3/\text{kmol}$; W_1, W_3 分别为透平机 1 和透平机 3 回收的能量, kW ; W_2, W_4 分别为压缩机 2 和压缩机 4 消耗的能量, kW . 计算过程中压缩机和透平机均为等熵压缩,压缩效率为 100%.

系统运行条件为:①空气流量 1 kmol/h ,入口温度为 25 ℃;②贫氧空气出口温度为 50 ℃;③冷凝水温度为 50 ℃;④进入分离器的混合物温度为 60 ℃;⑤该系统选取 ZrO_2 ^[10] 作为惰性载体,其作用是抗烧结,两个反应器中放入的 ZrO_2 与 CuO 的质量比为 4:6.

2 结果与讨论

2.1 反应器温度对系统能耗的影响

图 2 为不同氧化反应温度下,制氧反应器温度对系统能耗的影响.由图 2 可知,氧化反应器温度一定时,随着制氧反应器温度的升高,系统能耗逐渐减小.这是因为氧化反应器温度一定,氧平衡分压不变,制氧量不变;制氧反应器温度升高,氧平衡分压变大,制取同样多的氧气所需水蒸气的量减小,反应器从外界吸收的热量降低.

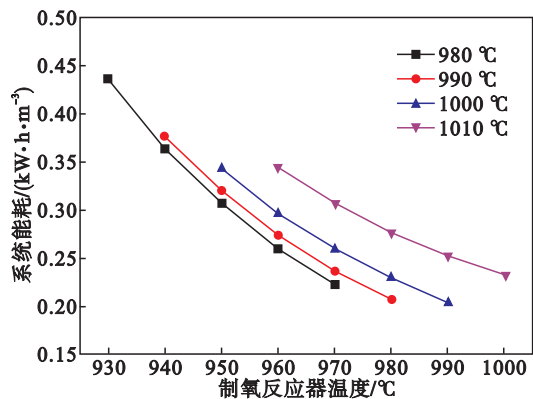


图 2 制氧反应器温度对系统能耗的影响
Fig. 2 Influence of oxygen reactor temperature on system energy consumption

图 3 为不同制氧反应温度下,氧化反应器温度对系统能耗的影响.由图 3 可知,制氧反应器温度一定时,随着氧化反应器温度的升高,系统能耗逐渐增大.这是因为随着氧化反应器温度逐渐增加,氧平衡分压越来越大,这就意味着制氧量越来越小,贫氧空气的量增加,贫氧空气出口带出的热量更多,因此系统能耗升高.

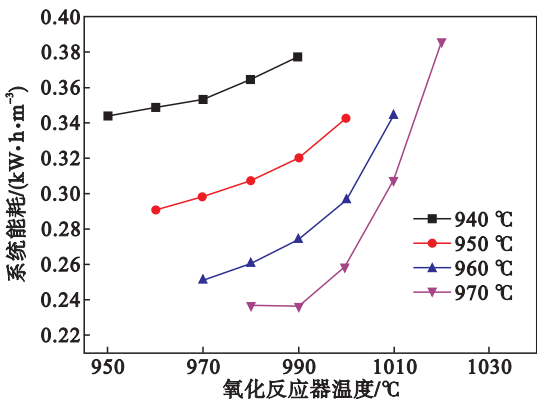


图 3 氧化反应器温度对系统能耗的影响
Fig. 3 Influence of oxidation reactor temperature on system energy consumption

从图 2 和图 3 中可以看出,随着制氧反应器与氧化反应器温差的减小,系统能耗逐渐下降,因

此选取 7 组温差为 10℃ 的反应温度进行计算,结果如图 4 所示.当制氧反应温度和氧化反应温度同幅度提高时,制氧量减少,但氧气和水蒸气混合气体中水蒸气的量减少,水蒸气带走热量减少,系统能耗先减小后增加,在系统常压运行下制氧反应器和氧化反应器温度分别为 990,1 000 ℃ 时,能耗最低为 0.204 5 kW·h/m³.

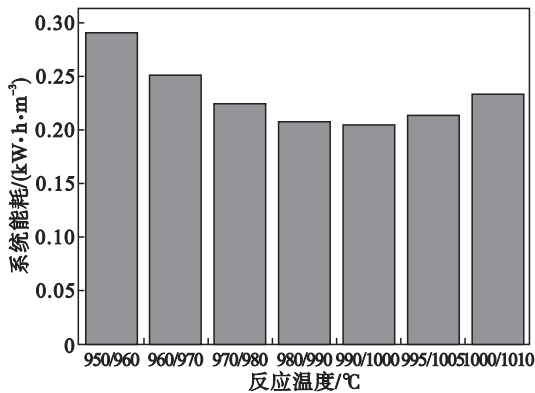


图 4 不同反应温度下能耗的变化情况
Fig. 4 Changes of energy consumption with different reaction temperatures

2.2 反应器压强对系统能耗的影响

图 5 为不同反应温度条件下制氧反应器压强对系统能耗的影响.由图 5 可知,反应温度一定时,随着制氧反应器压强降低,能耗减小.这是因为制氧反应器的压强降低,氧气实际分压减小,制取同样的氧气需要更少的水蒸气,制氧反应器吸收的热量也会随之减少.虽然在该过程中,压缩机的压缩比增大,功耗增加,但是对系统能耗的影响较小.

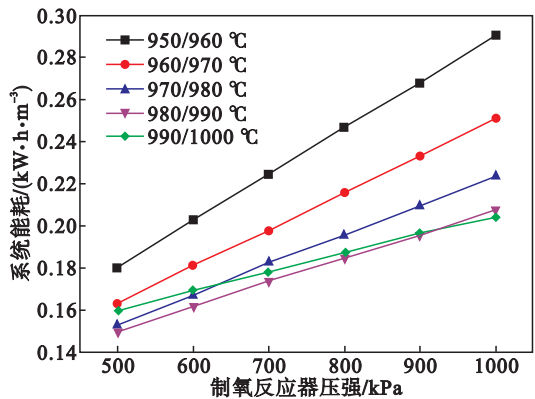


图 5 制氧反应器压强对系统能耗的影响
Fig. 5 Influence of oxygen reactor pressure on system energy consumption

图 6 为不同反应温度条件下氧化反应器压强对系统能耗的影响.由图 6 可知,反应温度一定时,随着氧化反应器压强增加,系统能耗先减少后增加.这是因为在氧化反应器温度不变,压强增加

时,氧气实际分压增大,制氧量增加,贫氧空气随之减小,贫氧空气出口带出的热量减少,但是压缩机的压缩比增大,功耗逐渐增加,功耗对系统的影响逐渐增大,造成系统能耗先减少后增加。

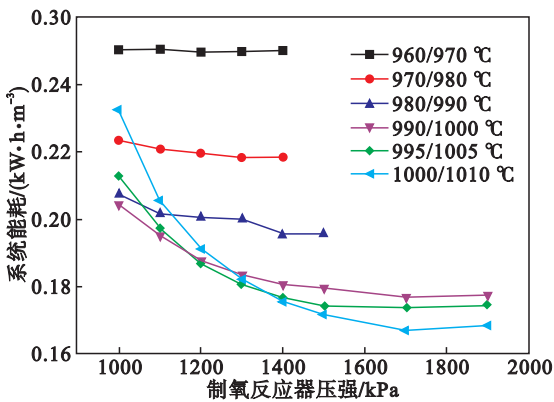


图 6 氧化反应器压强对能耗的影响

Fig. 6 Influence of oxidation reactor pressure on system energy consumption

根据图 5 和图 6,在一定的反应温度下,使制氧反应器和氧化反应器均处在系统能耗最低点对应的压强下,进行流程模拟,结果见图 7。由图可见制氧反应器和氧化反应器温度分别为 990, 1 000 °C,压强分别为 500, 1 700 kPa 时系统能耗最低,为 0. 132 3 kW·h/m³。

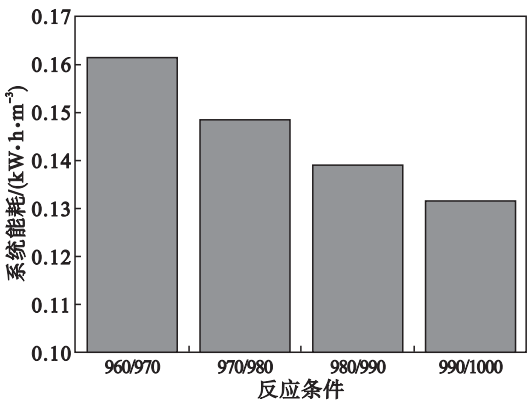


图 7 改变制氧反应器和氧化反应器压强对能耗的影响

Fig. 7 Influence of changing oxygen reactor and oxidation reactor pressures on energy consumption

3 结 论

1)氧化反应器温度一定时,制氧反应器的温度越高,系统能耗越低;制氧反应器的温度一定,氧化反应器温度越低,对系统越有利。两个反应器温度相差越小,系统能耗越低,当两个反应器温差为 10 °C 时,随着反应温度的升高,能耗先减少后增加,从而确定最佳的制氧反应器和氧化反应器

温度分别为 990, 1 000 °C,此时系统能耗为 0. 204 5 kW·h/m³。

2)制氧反应器负压运行时,随着压强的减小,能耗越来越低;氧化反应器正压运行时,随着压强增加,能耗先减小后增加。在不同温度下,两个反应器压强同时处于能耗最低点运行条件时,系统能耗随温度的升高逐渐降低,制氧反应器和氧化反应器温度分别为 990, 1 000 °C,压强分别为 500, 1 700 kPa 时系统能耗最低,为 0. 132 3 kW·h/m³。

参考文献:

[1] Hashim S S, Mohamed A R, Bhatia S. Oxygen separation from air using ceramic-based membrane technology for sustainable fuel production and power generation [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15 (2) : 1284 – 1293.

[2] Smith A R, Klosek J. A review of air separation technologies and their integration with energy conversion processes [J]. *Fuel Processing Technology*, 2001, 70 (2) : 115 – 134.

[3] Moghtaderi B. Application of chemical looping concept for air separation at high temperatures [J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24 (1) : 190 – 198.

[4] Adánez-Rubio I, Gayán P, Abad A, et al. Evaluation of a spray-dried CuO/MgAl₂O₄ oxygen carrier for the chemical looping with oxygen uncoupling process [J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26 (5) : 3069 – 3081.

[5] 张腾. 基于化学链方式制取 O₂-CO₂ 混合气的实验研究及分析 [D]. 北京:清华大学, 2010.

(Zhang Teng. Experimental study and analyses of O₂-CO₂ production based on chemical looping method [D]. Beijing: Tsinghua University, 2010.)

[6] 赵亚仙, 向文国, 陈时熠. 化学链高温空分制氧性能评价 [J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2013, 43 (4) : 809 – 813.

(Zhao Ya-xian, Xiang Wen-guo, Chen Shi-yi. Performance evaluation of chemical looping air separation/oxygen production at high temperatures [J]. *Journal of Southeast University (Natural Science Edition)*, 2013, 43 (4) : 809 – 813.)

[7] Adanez J, Alberto A, Francisco G L, et al. Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2012, 38 (2) : 215 – 282.

[8] Shulman A, Cleverstam E, Mattisson T, et al. Manganese/iron, manganese/nickel, and manganese/silicon oxides used in chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) for combustion of methane [J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23 (10) : 5269 – 5275.

[9] Fossdal A, Bakken E, Oye B A, et al. Study of inexpensive oxygen carriers for chemical looping combustion [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2011, 5 (3) : 483 – 488.

[10] Gayán P, Adánez-Rubio I, Abad A, et al. Development of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) process [J]. *Fuel*, 2012, 96 (1) : 226 – 238.