

文章编号:1000-582X(2009)12-1408-06

甲醇水蒸气重整制氢过程的优化分析

王 锋¹, 郑世伟¹, 张鼎纹¹, 漆 波¹, 张翔宇²

(1. 重庆大学 动力工程学院, 重庆 400030;

2. 浙江大学 机械与能源工程学院, 浙江 杭州 310027)

摘 要:为强化甲醇水蒸气重整制氢反应过程,以出口甲醇转化率和氢气含量为目标考察了反应器中催化活性梯级分布和均匀分布对制氢效果的影响。利用计算流体力学软件 FLUENT 中的通用有限速率模型对反应器进行了二维数值研究。计算表明,可通过催化活性由低到高的梯级分布提高反应器出口甲醇转化率和氢气含量。与活性均匀分布相比,反应器中的冷点温差降低了 10K,实验表明反应器出口 H₂ 含量提高约 8.5%,CO 含量降低约 0.19%。

关键词:甲醇水蒸气重整;制氢;传热;优化分析

中图分类号:TK91

文献标志码:A

Optimization analysis of methanol steam reforming for hydrogen production

WANG Feng¹, ZHENG Shi-wei¹, ZHANG Ding-wen¹, QI Bo¹, ZHANG Xiang-yu²

(1. College of Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, Zhejiang, P. R. China;

2. College of Mechanical and Energy Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, P. R. China)

Abstract:In order to intensify the process of methanol steam reforming, this paper studies the effect of equally and gradiently distributed catalytic bed on methanol conversion and H₂ content at reactor outlet. With the application of general finite reaction rate model in CFD software of FLUENT, 2-D simulation of this process is carried out. The results show that methanol conversion and outlet H₂ content can be increased through gradiently distributed catalytic bed with higher catalytic activity at inlets and lower at outlets. Compared with the equally distributed catalytic bed, the cold spot temperature difference in the microreactor reduces by 10 K, experiment results prove that H₂ content at outlets increases about 8.5% and CO decreases by about 0.19%.

Key words: methanol steam reforming; hydrogen production; heat transfer; optimization analysis

甲醇水蒸气重整(MSR)制氢过程有反应温度低、产物中 H₂ 含量高、CO 含量低等优势;但该反应为强吸热过程,往往受传热速率的限制,催化剂床层存在“冷点”问题,致使催化剂的活性不能完全发挥,甲醇转化率下降。目前文献中对这一问题的解决方

法是采用近年来才开展的微化工和涂层催化技术通过减小反应通道尺寸来达到强化传输的目的^[1-5],但冷点效应仍然存在,只是较小而已^[6-9]。实际上,对有强吸热效应的 MSR 其冷点往往出现在反应器的进口段,因为此处反应物的浓度最大,反应速率最大

收稿日期:2009-07-19

基金项目:重庆市自然科学基金资助项目(CSTC2008BB3161);国家自然科学基金资助项目(50906104);国家大学生创新性实验计划资助项目(081061120);重庆大学高层次人才科研启动基金项目(2009)

作者简介:王锋(1977-),男,重庆大学博士,主要研究方向是新能源化工及材料中的热物理问题,(E-mail) wangfeng@cqu.edu.cn。

而导致局部温度降低形成冷点^[10-15]。然而反应速率不仅与反应物浓度相关,还受催化剂活性的影响。因此可以通过控制反应器进口局部区域的催化剂活性来改善冷点问题,目前采用这一方法改善 MSR 冷点效应的研究还未见文献报道,笔者对微型反应器中的催化剂活性进行了梯级分布设计,用数值方法考察其对 MSR 过程的改善,并进行了实验验证,以期对催化剂的设计开发提供指导。

1 物理模型、数学模型

反应器二维物理模型见图 1。反应段总长 $L=60$ mm,高 $H=0.5$ mm,沿反应器长度方向分为不等的 6 段,每一段长度和催化活性设计见表 1。

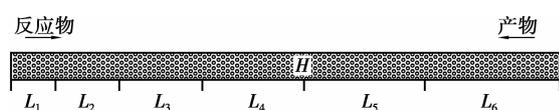


图 1 反应器物理模型

其中催化活性大小以反应动力学方程中代表单位催化剂活性的频率因子 k_0 大小来表示,以此代表催化剂稀释程度;动力学方程采用通过实验验证的甲醇分解(DE)和蒸气重整(SR)双速率模型^[9],所不同的是每段反应的频率因子不同,规律是沿反应通道方向两反应的频率因子逐渐增加以此代表催化活性由小到大,视此种催化剂分布为 D1 分布;与之对比,催化活性均匀分布设为 D2,其 k_0 采用处于中间的 L_4 段的活性 k_{04} 。

表 1 反应通道中催化活性的分段设计

L_i /mm	SR	$k_{0i}/(\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$
$L_1=5$	$k_{01}=4.97 \times 10^6$	$k_{01}=2.08 \times 10^5$
$L_2=7$	$k_{02}=9.94 \times 10^6$	$k_{02}=4.15 \times 10^5$
$L_3=9$	$k_{03}=1.49 \times 10^7$	$k_{03}=6.23 \times 10^5$
$L_4=11$	$k_{04}=1.99 \times 10^7$	$k_{04}=8.30 \times 10^5$
$L_5=13$	$k_{05}=2.49 \times 10^7$	$k_{05}=1.04 \times 10^6$
$L_6=15$	$k_{06}=2.98 \times 10^7$	$k_{06}=1.25 \times 10^6$

考虑稳态情况,视流动为层流,忽略辐射换热、体积力并视反应混合物为理想气体,忽略催化剂颗粒和反应气体之间的传热阻力和浓度差即考虑均相催化模型,采用 FLUENT 软件中通用有限速率模型,控制方程和动力学方程如下:

连续性方程

$$\frac{\partial(\rho V_j)}{\partial x_j} = 0, \quad (1)$$

组分方程

$$\rho V_j \frac{\partial Y_s}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho D \frac{\partial Y_s}{\partial x_j} \right) + R_s, \quad (2)$$

动量方程

$$\frac{\partial(\rho V_j V_i)}{\partial x_j} = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \left(\frac{\partial V_i}{\partial x_j} + \frac{\partial V_j}{\partial x_i} \right) \right], \quad (3)$$

能量方程

$$-\frac{\partial}{\partial x_j} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\sum \rho D \frac{\partial Y_s}{\partial x_j} h_s \right) + q, \quad (4)$$

$$h_s = h_{0s} + \int C_{ps} dT, \quad (5)$$

理想气体状态方程

$$p = pRT \sum \frac{Y_s}{M_s}, \quad (6)$$

实验验证采用 CB-7 型催化剂,借鉴文献[9]中以 DE 和 SR 为独立反应的动力学方程

$$r_{\text{SR}} = 4\,971\,000 T^{3.0257} \exp\left(-\frac{99.937}{RT}\right) C_1^{1.6261} C_2^{1.3396} \left(1 - \frac{C_5 C_3^3}{K_{\text{SR},c} C_1 C_2}\right), \quad (7)$$

$$r_{\text{DE}} = 207\,600 T^{1.1274} \exp\left(-\frac{121.571}{RT}\right) C_1^{1.1274} \left(1 - \frac{C_4 C_3^2}{K_{\text{DE},c} C_1}\right), \quad (8)$$

其中: ρ 、 p 、 T 分别为混合气体的密度、压力和温度; V_j 为混合气体速度; x_j 代表方向; Y_s 为组分 s 的质量分数, $s=1\sim 5$,分别代表 CH_3OH 、 H_2O 、 H_2 、 CO_2 、 CO ; D 、 μ 、 λ 分别为混合气体的扩散系数、粘性系数和导热系数,采用理想气体混合定律计算; M_s 组分 s 的摩尔质量; h_s 为组分 s 的焓, C_{ps} 为定压比热; q 为反应热效应,反应器内表面上为 0,在反应区满足:

$$q = \sum H_s^0 R_s M_s, \quad (9)$$

H_s^0 为组分 s 的标准生成焓; R_s 为组分 s 生成或消耗的速率,在催化反应区有:

$$R_1 = (r_{\text{ST}} + r_{\text{DE}}) M_1; R_2 = -r_{\text{SR}} M_2;$$

$$R_3 = (3r_{\text{ST}} + 2r_{\text{DE}}) M_3; R_4 = r_{\text{SSR}} M_4; R_5 = r_{\text{DE}} M_4$$

在反应器内表面上反应速率均为 0, $R=8.314$ J/mol/K 为通用气体常数。

2 结果与讨论

数值研究了反应温度 T_r 为 453~553 K、进口速度 V_{in} 为 0.1~1.1 m/s、水醇比 W/M 为 1.0~2.0

间甲醇转化率 X 和出口氢气含量 $F(H_2)$ 的变化,并定义 2 种分布 $D1$ 、 $D2$ 下的甲醇转化率和出口氢气含量之差分别为

$$D(X) = X(D1) - X(D2), \quad (10)$$

$$D(F) = F(D1) - F(D2), \quad (11)$$

比较 2 种分布的优劣,计算结果见图 2~4。温度一定时,甲醇转化率随 V_{in} 增加而降低,随水醇比增加而增加,而 $D(X)$ 和 $D(F)$ 随 V_{in} 和水醇比的变化呈现低温、中温和高温 3 个不同的变化阶段。在温度较低时(453 K, 473 K),甲醇转化率增量 $D(X)$ 随着进口速度的降低而增加,随着水醇比的增加而增加,见图 2。而 V_{in} 降低和水醇比增加会使甲醇转化率增加,相应需要供给更多热量;可见催化活性梯级分布的效果在低温阶段当甲醇转化率高时更有效;因为此时反应器中的“冷点”效应更大些,活性梯级分布对其改善更明显。

实验表明出口氢气含量随着水醇比的增加而增加,随 V_{in} 增加而降低,而其增量 $D(F)$ 却随水醇比和液体空速的增加而降低,见图 2。说明出口 H_2 含量增加不仅与转化率相关,更受反应物中水的含量的影响,这也是文献中 H_2 含量随水醇比增加在后期变得缓慢的原因。在 473 K 时 $D(F)$ 的变化率发生转折,在 V_{in} 为 0.3 m/s 时出现了由缓到陡的变化。最大 $D(X)$ 出现在温度 473 K,水醇比最大、 V_{in} 最小时,最大 $D(F)$ 出现在 453 K,水醇比最小、 V_{in} 最小时。这一阶段的特点是 $D(X)$ 和 $D(F)$ 随进口速度的增加总趋势逐渐降低,随水醇比的变化两者也没有出现转折,只是随水醇比变化两者变化趋势正好相反。

随着温度升高到中温(493 K, 513 K), $D(X)$ 随 V_{in} 的变化在 0.3 m/s 时(493 K)也出现转折,在水醇比为 2.0 时还出现先增后降的变化;在 513 K 时,所有水醇比下的 $D(X)$ 随 V_{in} 增加都呈现先增后降的规律,且在 V_{in} 较低时(0.1 m/s)水醇比有最佳值为 1.2,此时 $D(X)$ 最大;进口速度 ≥ 0.3 m/s 后 $D(X)$ 随水醇比增加而增加,并随着 V_{in} 的进一步增加而先增后降,最大 $D(X)$ 出现在水醇比为 2.0、 V_{in} 为 0.5 m/s 的条件下,见图 3。

温度为 493 K、513 K 时, $D(F)$ 也是随水醇比的增加而降低,在 493 K 时还随 V_{in} 的增加出现转折,此时各水醇比下最大 $D(F)$ 在 V_{in} 为 0.5 m/s 时出现;513 K 时 $D(F)$ 随 V_{in} 增加最大值转折点向 V_{in} 增加的方向推移,在 0.9 m/s 时达到最大。这一阶段

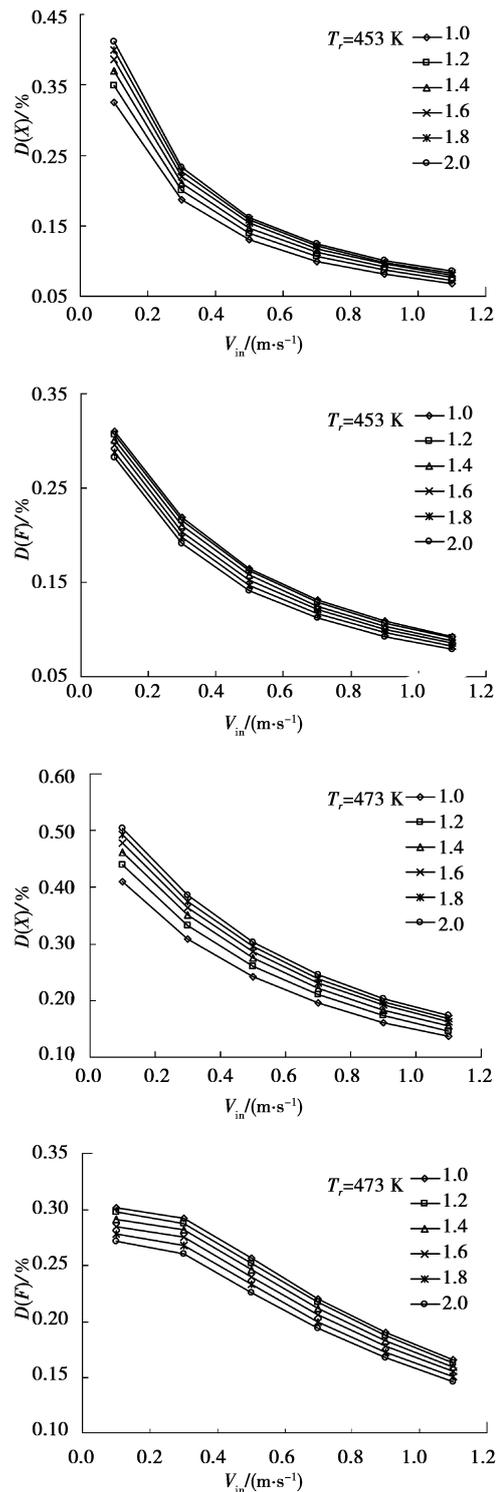


图 2 T_r 为 453 K、473 K 时 $D(X)$ 、 $D(F)$ 随 V_{in} 和 W/M 变化

的特点是最大 $D(X)$ 不在最小速度和最大水醇比处,而是有转折点;最大 $D(F)$ 也存在着转折点。因此在这一阶段采用催化活性梯级分布时应综合考虑,合理选择水醇比和 V_{in} 等参数,以使甲醇转化率增量和出口氢气含量最大。文中最佳 V_{in} 为

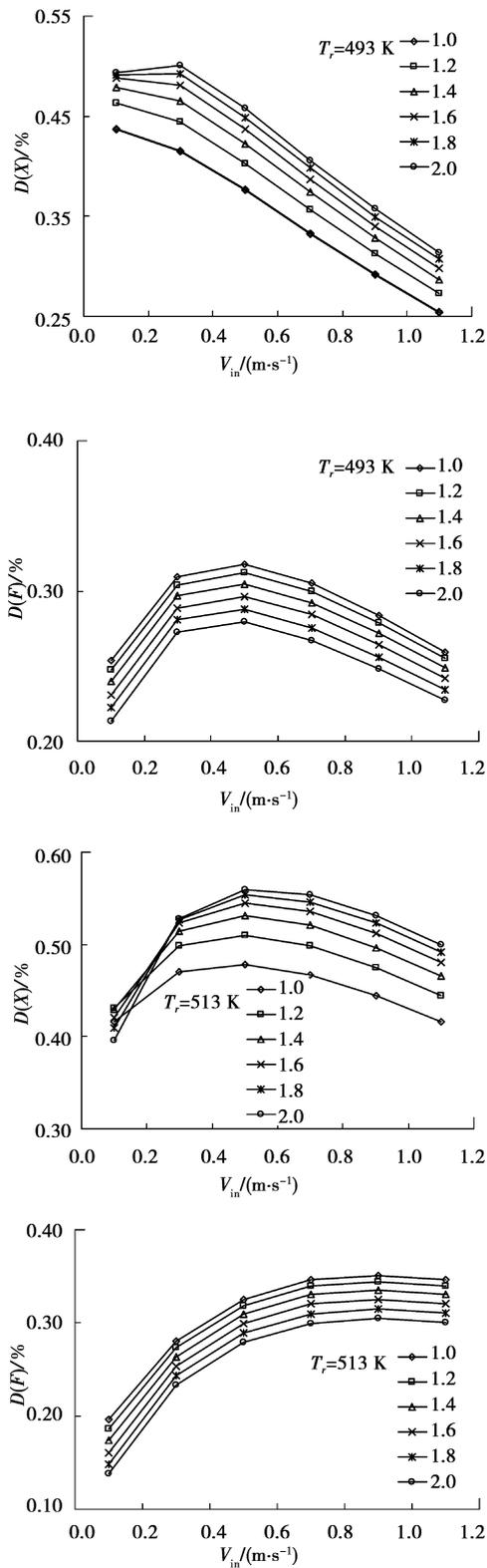


图 3 T_r 493K、513K 时 $D(X)$ 、 $D(F)$ 随 V_{in} 和 W/M 的变化

0.5 m/s,最佳水醇比范围为 1.4~1.6。

在高温阶段(533 K,553 K), $D(X)$ 随 V_{in} 增加总体呈上升趋势,随水醇比的变化规律不同。速度较

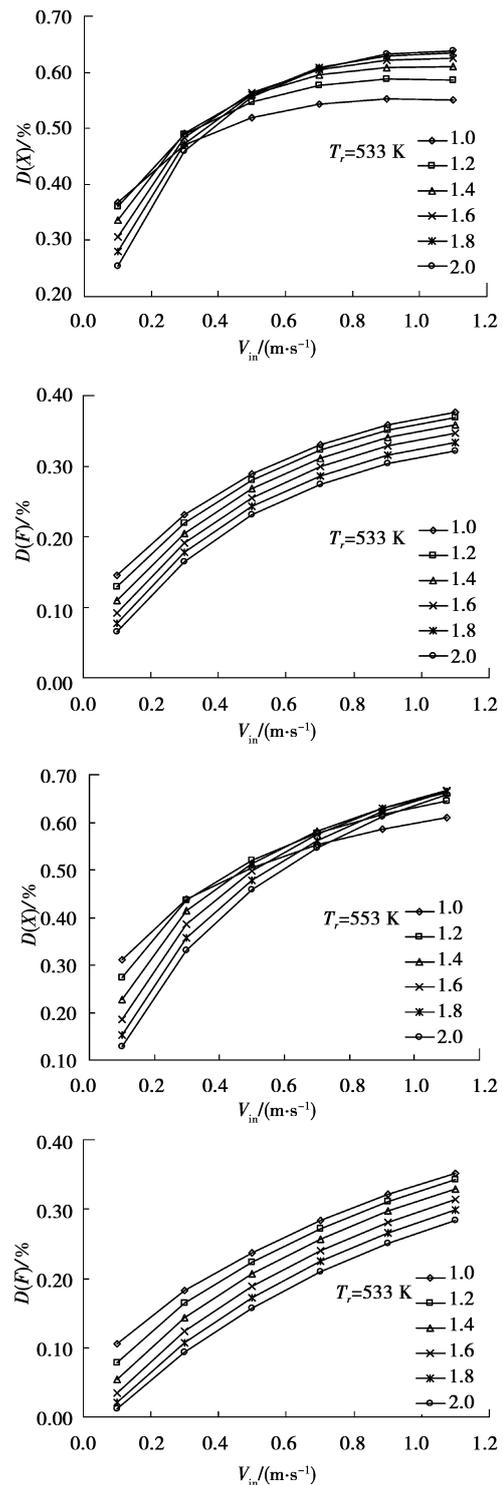


图 4 T_r 533 K、553 K 时 $D(X)$ 、 $D(F)$ 随 V_{in} 和 W/M 的变化

低(0.1 m/s)时随水醇比增加 $D(X)$ 反降低,随着 V_{in} 增加, $D(X)$ 随水醇比出现相反的变化,即随水醇比增加而增加;533 K 时 $D(X)$ 最大值出现在最大水醇比和最大 V_{in} 下,而在 553 K 时 $D(X)$ 最大值出现在最大 V_{in} 和水醇比为 1.6 处。此时 $D(F)$ 随 V_{in} 增

加而增加,随水醇比增加而降低。这一阶段 $D(X)$ 和 $D(F)$ 总的变化趋势与低温阶段相反。随着温度从低温、中温到高温的变化 $D(X)$ 总体增加,相比之下 $D(F)$ 增加不明显。对这一问题的分析有利于催化活性梯级分布下选取合适的操作参数。

随后分析了 $D(X)$ 最大即 553 K、水醇比 1.6、 V_{in} 为 1.1 m/s 时两种催化活性分布下反应通道中的温度分布(见图 5)。虽然 $D1$ 分布下反应通道中出现了多个冷点,但其冷点温差较小,都小于 $D2$ 分布下冷点温差。由于上述模型是基于流体和催化剂颗粒间没有传热温差的假设,因此所得的甲醇转化率的提高 $D(X)$ 和出口氢气浓度的提高 $D(F)$ 并不大,可以想象如果考虑流体和颗粒的传热温度,催化活性梯级分布效果将会更有优势。活性非均匀分布的催化剂床层相当于把均匀的催化剂床层中较大的冷点分散到了整个床层中,且每一个冷点温差都相对减小,因此其温度分布更均匀。

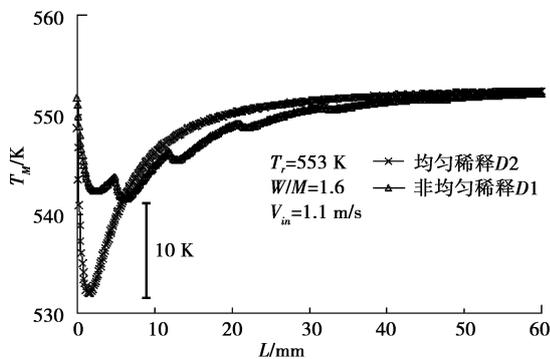


图 5 2种分布下反应器中心线上的温度分布

实验验证在微型反应器内进行^[9],控制催化剂含量从 L_1 到 L_6 逐渐增加,水醇比为 1.3,反应物流量为 0.5 mL/min,温度范围 495~533 K,结果见图 6。虽然 $D1$ 分布的甲醇空速远高于 $D2$ 分布 (7.89 h^{-1}),但其所得出口氢气含量比 $D2$ 分布要高,平均高约 8.5%,在实验温度范围内基本达到理论含量 75%,而出口 CO 含量较低,最高在 0.13%,验证了催化活性梯级分布的优势。

通过 $D(X)$ 、 $D(F)$ 随水醇比、 V_{in} 和温度的变化可以看出,对于有强烈热效应的 MSR 制氢而言,采用催化活性从低到高的梯级分布可以改善反应器中冷点效应,且这种改善在温度较高、空速较大的情况下更有效;李聪等^[11]研究管径对甲醇重整反应的影响表明,反应器管径越大,反应器内温差也越大,因此可以推断催化活性梯级分布这一措施将在大尺寸

反应器中更有利。

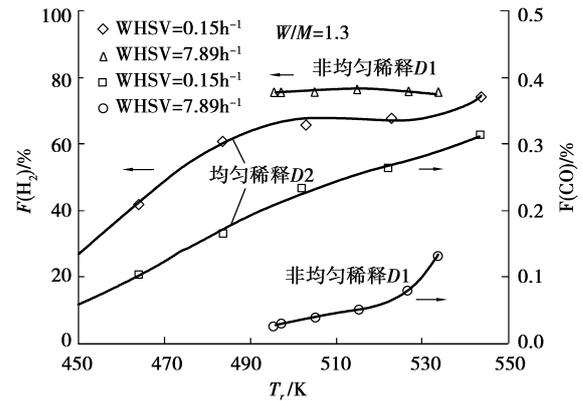


图 6 非均匀和均匀分布下反应器出口 H_2 和 CO 含量对比

3 结 论

甲醇水蒸气重整反应器中催化剂活性从低到高的梯级分布可以提高甲醇的转化率和出口氢气含量,两者的增量随温度升高呈三个不同的变化阶段;同时梯级活性分布的催化剂床将反应器中较大的冷点温差展平,冷点温差减小 10 K;在实验温度范围内反应器出口氢气含量接近理论含量 75%,提高了 8.5%;出口 CO 最高在 0.13%,降低了 0.19%。

参考文献:

- [1] 王锋,辛明道,崔文智,等. 微型燃料重整制氢技术[J]. 太阳能学报, 2007, 28(7): 783-792.
WANG FENG, XIN MING-DAO, CUI WEN-ZHI, et al. Microscale fuel reforming technology for hydrogen production [J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2007, 28(7): 783-792.
- [2] JUNG YEON WON, HEE KWON JUN, MIN KU JEON. Performance of microchannel reactor combined with combustor for methanol steam reforming [J]. Catalysis Today, 2005(1): 2-6.
- [3] STEFANESCU A, VAN VEEN AC, MIRODATOS C, et al. Wall coating optimization for microchannel reactors [J]. Catalysis Today, 2007, 25(1-2): 16-23.
- [4] HYUNG CHUL YOON, JONATHAN OTERO, PAUL A ERICKSON. Reactor design limitations for the steam reforming of methanol [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 75(3-4): 264-271.
- [5] ASHISH V, PATTEKAR, MAYURESH V. A microreactor for hydrogen production in micro fuel cell applications [J]. Journal of Microelectromechanical

- Systems, 2004, 13(1): 7-18.
- [6] CHUNSHE CAO, GORDON XIA, JAMIE HOLLADAY, et al. Kinetic studies of methanol steam reforming over Pd/ZnO catalyst using a microchannel reactor [J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 262 (1): 19-29.
- [7] AYMAN KARIM, JAIME BRAVO, DAVID GORM. Comparison of wall-coated and packed-bed reactors for steam reforming of methanol [J]. Catalysis Today, 2005, 110(1-2): 86-91.
- [8] AYMAN KARIM, JAIME BRAVO, ABHAYA DATYE. Nonisothermality in packed bed reactors for steam reforming of methanol [J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 282(1-2): 101-109.
- [9] 王锋, 李隆键, 漆波, 等. 微型反应器中甲醇水蒸气重整制氢研究 [J]. 西安交通大学学报: 自然科学版, 2008, 42(4): 509-514.
WANG FENG , LI LONG-JIAN , QI BO, et al. Methanol steam reforming for hydrogen production in a minireactor [J]. Journal of Xi' An Jiao Tong University, 2008, 42(4): 509-514.
- [10] ARZAMENDI G, DIÉGUEZ PM, MONTES M, et al. Integration of methanol steam reforming and combustion in a microchannel reactor for H₂ production; a CFD simulation study [J]. Catalysis Today, 2008, 143(1-2): 25-31.
- [11] 李聪, 李兴虎, 姜磊, 等. 数值研究车载甲醇重整制氢反应器 [J]. 石油化工高等学校学报, 2007, 20(1): 70-73.
LI CONG , LI XING-HU , JIANG LEI, et al. Numerical simulation of reactor for methanol steam reforming in automobile [J]. Journal of Petrochemical Universities, 2007, 20(1): 70-73.
- [12] TAEGYU KIM, SEJIN KWON. Catalyst preparation for fabrication of a MEMS fuel reformer [J]. Chemical Engineering Journal, 2006, 123(3): 93-102.
- [13] SHUJI FUKAHORI, HIROTAKA KOGA, TAKUYA KITAOKA, et al. Steam reforming behavior of methanol using paper-structured catalysts: Experimental and computational fluid dynamic analysis [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(6): 1661-1670.
- [14] HYUNG GYU PARK, JONATHAN A, MALEN, et al. Methanol steam reformer on a silicon wafer [J]. Journal of Microelectromechanical Systems, 2006, 15 (4): 976-985.
- [15] YOSHIHIRO KAWAMURA, NAOTSUGU OGURA, TADAO YAMAMOTO, et al. A miniaturized methanol reformer with Si-based microreactor for a small PEMFC [J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61(4): 1092-1101.

(编辑 陈移峰)