

高温气冷堆甲烷蒸汽重整制氢系统 重整器性能数值分析

银华强, 姜胜耀, 张佑杰

(清华大学核能与新能源技术研究院 先进反应堆工程与安全教育部重点实验室, 北京 100084)

摘要: 甲烷转化率和产氢量是反映重整器性能的重要指标。本文对匹配高温气冷堆 HTR-10 的蒸汽重整器性能进行数值分析。设定重整器氦气入口流量不变, 研究不同氦气入口温度、压力, 不同工艺气入口温度、压力、流量, 以及不同水碳比对重整器性能的影响。在所研究的范围内, 结果表明: 氦气的入口温度对重整器性能有明显的影响; 氦气的入口压力、工艺气的入口温度和压力对重整器性能影响较小; 提高工艺气流量, 甲烷转化率降低, 但产氢量增加, 而提高水碳比则有相反的变化关系。

关键词: 高温气冷堆; 制氢; 蒸汽重整器

中图分类号: TL417

文献标识码: A

文章编号: 1000-6931(2007)01-0069-05

Numerical Analysis of Performance of Steam Reformer of Methane Reforming Hydrogen Production System Connected With High-Temperature Gas-Cooled Reactor

YIN Hua-qiang, JIANG Sheng-yao, ZHANG You-jie

(Advanced Reactor Engineering and Safety Key Laboratory of Ministry of Education of China,
Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Methane conversion rate and hydrogen output are important performance indexes of the steam reformer. The paper presents numerical analysis of performance of the reformer connected with high-temperature gas-cooled reactor HTR-10. Setting helium inlet flow rate fixed, performance of the reformer was examined with different helium inlet temperature, pressure, different process gas temperature, pressure, flow rate, and different steam to carbon ratio. As the range concerned, helium inlet temperature has remarkable influence on the performance, and helium inlet temperature, process gas temperature and pressure have little influence on the performance, and improving process gas flow rate, methane conversion rate decreases and hydrogen output increases, however improving steam to carbon ratio has reverse influence on the performance.

Key words: high-temperature gas-cooled reactor; hydrogen production; steam reformer

目前,世界每年氢的消耗总量约为 5×10^7 t, 年增长率约为 $4\% \sim 10\%$ ^[1]。这些氢主要用于合成氨工业和石化工业。目前,世界生产氢气的主要工艺是甲烷蒸汽重整。在高温气冷堆甲烷蒸汽重整制氢系统中,其核心部件之一是氦加热蒸汽重整器。在传热方式、几何结构及运行工况等方面,它与常规的蒸汽重整器不同。本文基于文献[2]建立的模型和计算机程序,对匹配高温气冷堆 HTR-10 的蒸汽重整器的性能进行分析。

1 制氢系统概述

高温堆甲烷蒸汽重整制氢系统示于图 1, 它由高温气冷堆和甲烷蒸汽重整制氢系统组成, 连接两个部分的 IHX 是氦-氢中间热交换器。一回路高温气冷堆向 IHX 提供 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温核热。核热通过 IHX 由一回路传递到二回路, 为二回路制氢反应提供热量。IHX 出口氦气温度为 $905\text{ }^\circ\text{C}$ 。由于 IHX 到重整器入口沿程管道的散热损失, 到达重整器入口, 氦气温度降至 $890\text{ }^\circ\text{C}$ 。在重整器中发生甲烷蒸汽重整反应, 产生氢气。甲烷蒸汽重整是高温、需要催化剂的强吸热反应, 反应器为固定床反应器。化学反应过程如下:



反应(1)是强吸热的蒸汽重整反应, 反应(2)是放热的转换反应。系统参数^[3]如下: IHX 功率为 5.0 MW ; IHX 二次氦气出/入口温度为 $905/300\text{ }^\circ\text{C}$; 二次氦气流量为 5.272 t/h ; 重整器出/入口温度为 $600/890\text{ }^\circ\text{C}$; 重整器氦气加

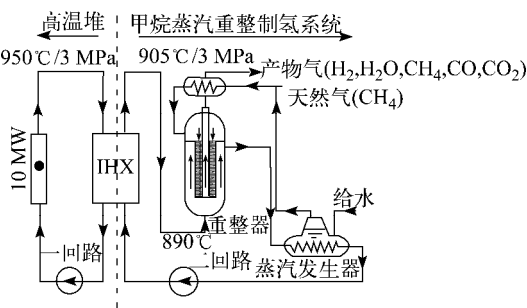


图 1 高温气冷堆甲烷蒸汽重整制氢系统流程

Fig. 1 Steam reforming hydrogen production system connected with high-temperature gas-cooled reactor

热功率为 2.5 MW 。

2 重整器

重整器的基本结构示于图 2。重整器内部主要由催化管束组成。催化管采用回转型的“三套管”形式, 由内向外, 依次为内管、催化管和导管。工艺气从重整器的上部入口进入, 沿着催化管与中心管所形成的环形通道向下流动, 通道中填充了催化剂颗粒。工艺气在向下的流动过程中一边吸热一边发生重整反应。在通道的最下端, 工艺气折头向上进入中心管, 在上升的过程中不断向催化管内的工艺气放热, 最后从工艺气出口流出。氦气从重整器下部的氦气入口进入, 在催化管与导管所形成的环形通道中向上流动, 同时向工艺气放热, 最后从上部的氦气出口流出。为提高传热效果, 通常在催化管外侧采取强化传热措施, 如增加环肋等。

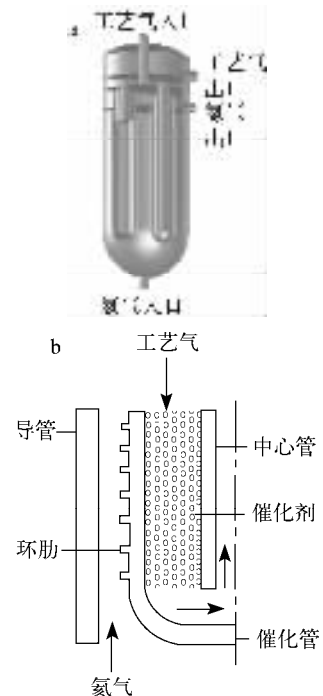


图 2 蒸汽重整器结构示意图

Fig. 2 Schematic illustration of steam reformer
a——重整器立体结构图; b——催化管的剖面图

匹配高温气冷堆 HTR-10 的蒸汽重整器结构参数^[3]如下: 催化管根数为 37; 管束直径为 $1\ 400\text{ mm}$; 催化管为 $\phi 116\text{ mm} \times 8\text{ mm}$; 催化管活性区长度为 $10\ 140\text{ mm}$; 氦气套管为

$\phi 140 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$;中心管为 $\phi 18 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$ 。

甲烷转化率 x_1 和产氢量 G_{H_2} 是反映重整器性能的两个重要指标:

$$x_1 (\%) = \frac{n_{\text{CH}_4, \text{in}} - n_{\text{CH}_4, \text{out}}}{n_{\text{CH}_4, \text{in}}} = \frac{c_{\text{CO}, \text{out}} + c_{\text{CO}_2, \text{out}}}{c_{\text{CO}, \text{out}} + c_{\text{CO}_2, \text{out}} + c_{\text{CH}_4, \text{out}}} \times 100\% \quad (3)$$

$$G_{\text{H}_2} = x_{\text{H}_2} G_{\text{out}}$$

其中: $n_{\text{CH}_4, \text{in}}$ 、 $n_{\text{CH}_4, \text{out}}$ 分别为进入和流出重整器甲烷物质的量; $c_{\text{CO}, \text{out}}$ 、 $c_{\text{CO}_2, \text{out}}$ 、 $c_{\text{CH}_4, \text{out}}$ 分别为反应产物中 CO 、 CO_2 和 CH_4 的浓度; x_{H_2} 为产物气中氢气的百分比; G_{out} 为工艺气出口流量。

3 计算分析条件

在计算过程中,设定氮气流量 5.272 t/h 不变。改变某个参数进行分析时,其它参数均取基准值。各参数变化范围如下:氮气入口温度, $700 \sim 1\,000 \text{ }^\circ\text{C}$, 基准值, $890 \text{ }^\circ\text{C}$; 氮气入口压力, $3.0 \sim 5.0 \text{ MPa}$, 基准值, 3.0 MPa ; 工艺气入口温度, $300 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$, 基准值, $500 \text{ }^\circ\text{C}$; 工艺气入口压力, $2.5 \sim 4.5 \text{ MPa}$, 基准值, 3.7 MPa ; 工艺气入口流量, $100 \sim 400 \text{ kmol/h}$, 基准值, 207 kmol/h ; 水碳比, $3.0 \sim 5.0$, 基准值, 4.0 。

4 计算结果与分析

4.1 基准值的计算结果与分析

图3示出了催化管内的温度和组分流量分布。氮气从催化管的下部流入,在向上的流动过程中,向催化管放热,温度逐渐降低。工艺气

从催化管的上部流入,由于在催化管上部甲烷的浓度高,反应速度快,发生强吸热的甲烷蒸汽重整反应,使得工艺气入口附近的温度稍有下降;对应氢气的流量很快增加,甲烷流量减少。在继续向上的流动过程中,由于受到氮气通道中的氮气与中心管的工艺气双方的对流传热,使得温度上升较快。在催化管下端附近,工艺气温度升高变缓,对应氢气的流量增加速度相应变缓。在最下端,工艺气的温度达到了最高,此时,甲烷转化率达到最大,此处的温度即为工艺气的最终裂解温度。该温度的高低可反映甲烷重整反应进行的程度。

由图3a可看出,最终裂解温度与对应氮气的温度相差 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 。因此,催化管的长度再增加,最终裂解温度的升高空间不大,重整器性能提高不明显。所以,催化管活性区长度是足够的,这与文献[4]给出的结论一致。

4.2 氮气入口参数的影响

甲烷转化率和产氢量随氮气入口温度和压力的变化曲线示于图4。

由图4a可看出,氮气温度升高,甲烷转化率和产氢量同时增加,且增加速度较快。这表明,氮气入口温度对重整器性能有很大影响。氮气入口温度升高,使得工艺气最终裂解温度升高,甲烷转化率增加,从而产氢量也增加。重整器氮气入口温度严格地受到高温气冷堆氮气出口温度的限制。在堆芯材料允许的范围内,可通过提高堆芯温度来提高重整器氮气入口温度。另外,减少 IHX 出口到重整器入口沿程氮

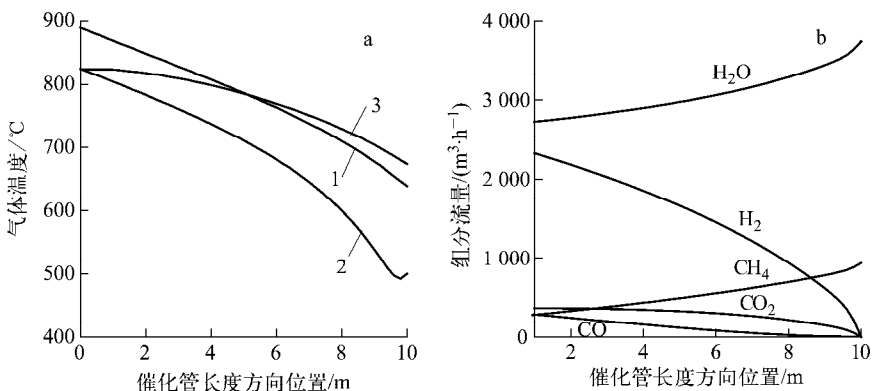


图3 催化管内温度(a)和组分流量(b)分布

Fig. 3 Temperature(a) and component flow rate(b) along tube

1——氮气通道;2——催化床;3——中心管

气散热损失也很重要。

由图 4b 可看出,氦气压力升高,甲烷转化率和产氢量几乎不随氦气压力而变化。这是因为在所研究的压力范围内,氦气的热容、导热率和粘度几乎不变。由于氦气流量保持不变,虽压力升高、密度增大,但氦气流速降低,最终效果是氦气侧对催化管的传热系数几乎不变。

4.3 工艺气入口参数的影响

图 5 示出了甲烷转化率和产氢量随工艺气入口温度和压力的变化。工艺气入口温度升高,甲烷转化率和产氢量稍有增加。在氦气入口温度一定且催化管活性区长度足够长的情况下,催化管出口最终裂解温度与氦气入口温度间的温差较小,即使提高工艺气入口温度,最终裂解温度也不会有大的提高。这表明,提高工艺气入口温度对重整器性能提高无太大助益。

工艺气入口压力升高,甲烷转化率和产氢量降低。蒸汽重整过程是一体积增大过程,高压对于提高甲烷转化率不利。考虑到系统的安全,工艺气侧压力必须高于或等于二次回路氦气的压力,二次回路氦气的压力必须高于或等于一回路的压力。如果降低工艺气入口压力,必然要相应降低二次回路和一次回路氦气的压力,压力损失将增大。重整器性能虽得到了提高,但整个系统动力负荷增大,经济性可能降低。

甲烷转化率和产氢量随工艺气入口流量和水碳比变化曲线示于图 6。由图 6a 可看出:工艺气入口流量提高,产氢量增加,甲烷转化率降低。由于蒸汽重整反应是一强吸热的反应,提高工艺气流量,必然消耗大量热量,在氦气入口温度及流量一定的情况下,工艺气的最终裂解

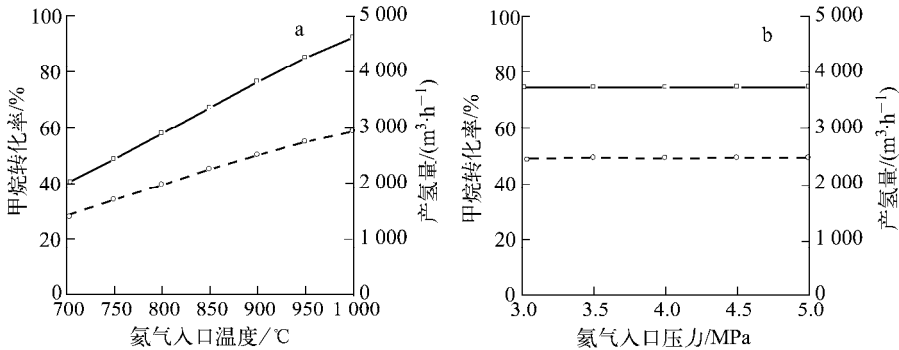


图 4 氦气入口温度(a)和压力(b)对重整器性能的影响

Fig. 4 Performance of reformer with different helium temperature(a) and pressure(b)

实线——甲烷转化率;虚线——产氢量

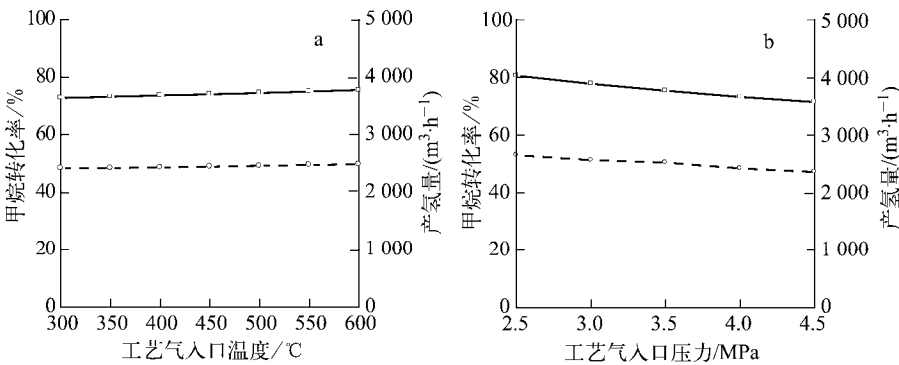


图 5 工艺气入口温度(a)和压力(b)对重整器性能的影响

Fig. 5 Performance of reformer with different process gas temperature(a) and pressure(b)

实线——甲烷转化率;虚线——产氢量

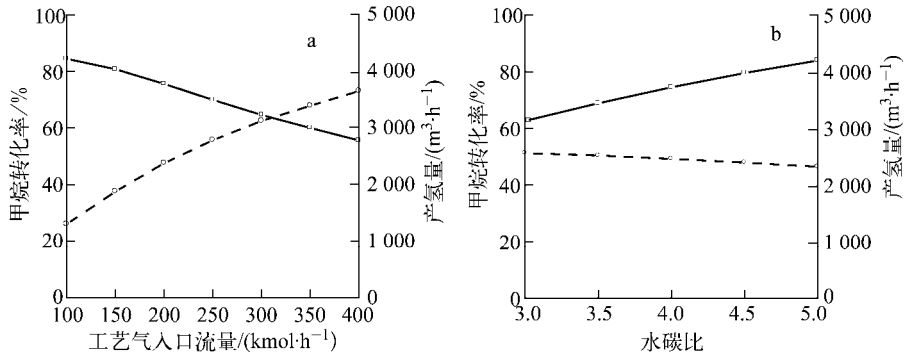


图6 工艺气入口流量(a)和水碳比(b)对重整器性能的影响

Fig. 6 Performance of reformer with different process gas flow rate(a) and steam to carbon ratio(b)

实线——甲烷转化率;虚线——产氢量

温度将降低,甲烷转化率随之降低。产氢量是工艺气流量和转化率的乘积,提高工艺气流量,产氢量不一定降低。在本工作所研究的条件范围内,产氢量随工艺气流量的提高而增加。

4.4 水碳比的影响

由图6b可看出,水碳比升高,甲烷转化率随之升高,但产氢量降低。水碳比升高,工艺气中水蒸气的供给比例增大,反应(1)和(2)的平衡向右移动,甲烷转化率提高。过高的水碳比导致工艺气中甲烷的供给比例减少,最终的产氢量将降低。另外,过高的水碳比使产物气中包含了大量水蒸气,水蒸气潜热回收是困难的。水碳比一般设定为3.0~4.0。

5 结论

1) 氦气入口温度越高,高温气冷堆甲烷蒸汽重整制氢系统的甲烷蒸汽重整器性能越好。提高堆芯温度以及减少氦-氦中间热交换器出口到重整器入口沿程氦气散热损失是提高重整器性能的重要环节。

2) 在氦气入口流量不变情况下,氦气入口压力的改变,对重整器性能几乎没有影响。

3) 在催化管活性区长度足够情况下,提高工艺气的入口温度对改善重整器性能无甚助益。

4) 降低工艺气入口压力可提高重整器性能,但系统的动力负荷将增大,系统的经济性将降低。压力一般选定为3.0~4.0 MPa。

5) 工艺气入口流量提高,甲烷转化率降低,但在所研究的范围内,产氢量随着工艺气流量的提高而增加。

6) 为确保必要的产氢量,且尽可能减少过量水蒸气,水碳比应尽可能的大,水碳比一般设为3.0~4.0。

参考文献:

- [1] FORSBERG C W. Hydrogen, electricity and nuclear power[J]. Nuclear News, 2002, 45(10): 30-31.
- [2] 银华强,姜胜耀,张佑杰. 高温堆甲烷蒸汽重整制氢蒸汽重整器的初步研究[J]. 原子能科学技术, 2006, 40(4):406-410.
YIN Huaqiang, JIANG Shengyao, ZHANG Youjie. Initial study of steam reformer of high-temperature gas-cooled reactor powered steam methane reforming hydrogen production system [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2006, 40(4):406-410(in Chinese).
- [3] 居怀明,徐元辉,钟大辛. 高温气冷堆工艺热应用研究[J]. 高技术通讯,2002,7:107-110.
JU Huaiming, XU Yuanhui, ZHONG Daxin. HTR-10 process heat applications study[J]. High Technology Letters, 2002, 7:107-110 (in Chinese).
- [4] 苏涛. 高温堆工艺热应用系统的研究[D]. 北京:清华大学,1997.