

高温气冷堆甲烷蒸汽重整制氢 蒸汽重整器的初步研究

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:基于一维拟均相模型, 针对高温气冷堆具有单根转化管的甲烷蒸汽重整器建立了动态数学模型, 开发了相应的计算程序, 并对日本原子能研究所设计的甲烷重整器进行了稳态计算与分析。研究结果表明: 重整器氦气入口的散热损失对重整器性能有明显影响, 而化学反应速度则不是影响其性能的主要因素。稳态计算结果与实验结果较好吻合。

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(2006)04-0406-05

Initial Study on Steam Reformer of High-Temperature Gas-Cooled Reactor Powered Steam Methane Reforming Hydrogen Production System

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

(Advanced Reactor Engineering and Safety Key Laboratory of Ministry of Education,

Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Based on one-dimension quasi-homogeneous phase model, a dynamic model for single-tube steam reformer of high-temperature gas-cooled reactor was presented, and computer program was developed. Steady state calculation and analysis were performed for the steam reformer design by Japan Atomic Energy Research Institute. The results show that heat loss at the entrance of helium influences the steam reformer performance remarkably, and reaction velocity is not main factor influencing the performance. The steady state calculation results fit well with experiment results.

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

目前, 世界上氢的年耗量约为 5 000 万吨^[1], 年增长率为 4%~10%^[2]。氢主要用于合成氨和石化工业。氢加热蒸汽重整器是高温气冷堆甲烷蒸汽重整制氢系统中的核心部件之

一。在传热方式、几何结构及运行工况等方面, 它与常规蒸汽重整器有所不同。本文基于一维拟均相模型, 对氢加热蒸汽重整器建立动态数学模型, 编制程序并对日本原子能研究所

(JAERI)设计的蒸汽重整器进行稳态计算与分析。

1 蒸汽重整器的基本结构

蒸汽重整器的基本结构示于图 1。重整器主要由转化管束组成。转化管为回转型“三套管”形式,由内向外,依次为中心管、催化管和导管。工艺气从重整器上部入口进入,沿催化管与中心管所形成的环形通道向下流动,流道中填充催化剂颗粒。工艺气在向下流动过程中,边吸热边发生重整反应。在流道最下端,工艺气折返向上进入中心管,在上升过程中,向催化管内工艺气放热,最后从工艺气出口流出。氮气从重整器下部氮气入口进入,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,最后从上部的氮气出口流出。为提高传热效果,在催化管外侧设计有环肋。

2 蒸汽重整器模型建立

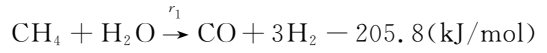
图 2 是一典型单根转化管重整器结构示意图。导管外包覆绝热材料,以减少散热损失。将重整器分为 A、B、C、D、E 5 段。从氮气入口到催化管最下端为 A 段,该段需考虑氮气通过重整器外壳向环境的散热损失。B 段为催化层。B 段上端到氮气出口为 C 段。从氮气出口到上方的隔板为 D 段。在 C、D 区域中,在催化管与中心管所形成的环形通道中填充氧化铝颗

粒,颗粒大小与催化剂的颗粒相同。E 段同样需考虑工艺气通过重整器外壳向环境的散热损失。图 2 中的 $z_A \sim z_E$ 分别为对应的坐标值。这里,忽略轴向传热及催化管下端半球形的不规则部分。根据对称性,建立的蒸汽重整器模型示意图示于图 3。

2.1 化学反应

设天然气中全部为甲烷,且不考虑逆反应和其他副反应,催化剂层中的化学反应如下。

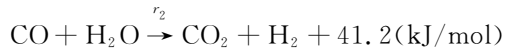
重整反应为:



反应速度为:

$$r_1 = k_1 \exp(-E_1/RT)(p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^3 / K_{p_1})$$

转换反应为:



反应速度为:

$$r_2 = k_2 \exp(-E_2/RT)(p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2} / K_{p_2})$$

其中: r_1 、 r_2 为化学反应速度; k_1 、 k_2 为频率因子; E_1 、 E_2 为活化能; K_{p_1} 、 K_{p_2} 为化学反应平衡常数; p 为组分分压。

2.2 物料平衡方程

系统运行前,在中心管和催化层中充氮气。在催化层的物料平衡方程中,需考虑反应所生成物质的质量。

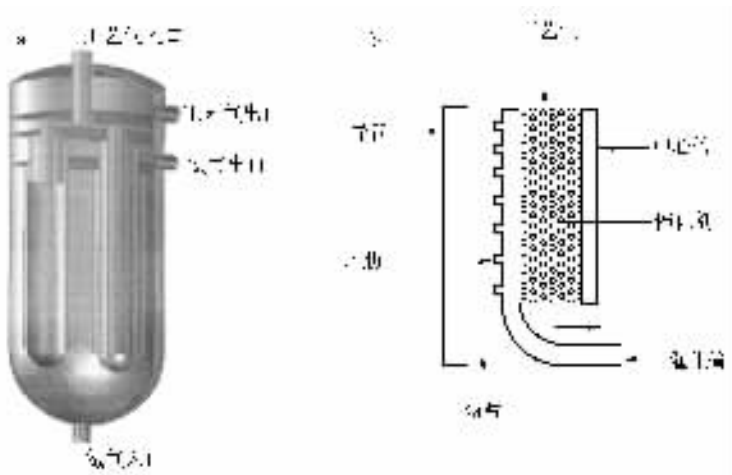


图 1 蒸汽重整器结构示意图

Fig. 1 Scheme of steam reformer

a——重整器立体结构图;b——转化管的剖面图

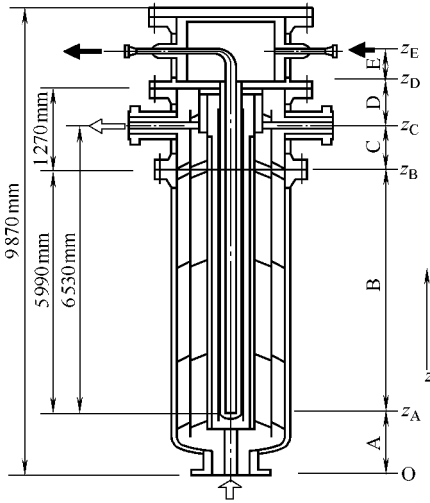


图2 单根转化管重整器结构示意图

Fig.2 Scheme of single reformer tube

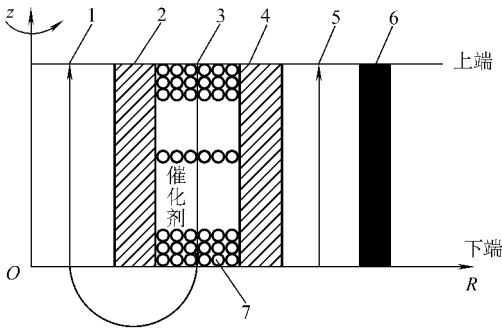


图3 蒸汽重整器模型示意图

Fig.3 Scheme of steam reformer model

- 1——中心管;2——中心管管壁;3——催化剂层;
4——催化管管壁;5——氢气通道;
6——导管;7——催化剂颗粒

边界条件为: $z = z_E, G_{3,i}$ 为入口工艺气 i 组分的质量流速; $z = z_A, G_{1,i} = G_{3,i}; z = 0, G_5$ 为氢气入口质量流速。

初始条件为: $t = 0, \rho_{3,i} = 0, \rho_{1,i} = 0 (i = 1 \sim 5), \rho_{3,6} = RT_3/p_3, \rho_{1,6} = RT_1/p_1, \rho_5 = RT_5/p_5$ 。

物料平衡方程如下。

对中心管,有:

$$\frac{\partial \rho_{1,i}}{\partial t} = \frac{\partial G_{1,i}}{\partial z}, G_{1,i} = x_{1,i} G_1,$$

$$x_{1,i} = \frac{\rho_{1,i}}{\sum_{i=1}^6 \rho_{1,i}}, \frac{\partial G_1}{\partial z} = 0 \quad (1)$$

对催化剂层,有:

$$\frac{\partial \rho_{3,i}}{\partial t} = RC_i - \frac{\partial G_{3,i}}{\partial z}, G_{3,i} = x_{3,i} G_3,$$

$$\frac{\partial G_3}{\partial z} = \sum_{i=1}^6 RC_i, x_{3,i} = \frac{\rho_{3,i}}{\sum_{i=1}^6 \rho_{3,i}} \quad (2)$$

对氢气通道,有:

$$\frac{\partial \rho_5}{\partial t} = 0, \frac{\partial G_5}{\partial z} = 0 \quad (3)$$

其中: z 为坐标; t 为时间; G 为质量流速; RC 为组分的反应速度; x 为组分质量百分比; ρ 为密度; 下标 i 为组分编号, $i = 1 \sim 6$, 分别表示 $H_2, H_2O, CH_4, CO, CO_2, N_2$; 下标 $1 \sim 7$ 分别与图3中的 $1 \sim 7$ 对应。

2.3 能量平衡方程

边界条件为:

$z = z_E, T_3$ 为入口工艺气温度; $z = z_A, T_1 = T_3; z = 0, T_5$ 为入口氢气温度。

初始条件为:

$t = 0, T_1 = T_2 = T_3 = T_4 = T_5 = T_6 = T_7 = 500 \text{ K}$ 。

能量平衡方程如下。

对中心管,有:

$$\frac{\partial (\rho_1 H_1)}{\partial t} =$$

$$h_2^1 \cdot \frac{4}{d_2^1} \cdot (T_2 - T_1) + \frac{\partial (G_1 H_1)}{\partial z} \quad (4)$$

对中心管管壁,有:

$$\frac{\partial (\rho_2 H_2)}{\partial t} = h_2^1 \cdot \frac{4d_2^1}{(d_2^0)^2 - (d_2^1)^2} \cdot (T_1 - T_2) +$$

$$h_2^0 \cdot \frac{4d_2^0}{(d_2^0)^2 - (d_2^1)^2} \cdot (T_3 - T_1) \quad (5)$$

对催化剂层,有:

$$\frac{\partial (\rho_3 H_3)}{\partial t} = h_4^1 \cdot \frac{4d_4^1}{(d_4^1)^2 - (d_2^0)^2} \cdot (T_4 - T_3) +$$

$$h_2^0 \cdot \frac{4d_2^0}{(d_4^1)^2 - (d_2^0)^2} \cdot (T_2 - T_3) +$$

$$h_7 \cdot \frac{6(1-\epsilon)}{d_7} \cdot (T_7 - T_3) +$$

$$\sum_{j=1}^2 r_j \Delta H_{R,j} - \frac{\partial (G_3 H_3)}{\partial z} - Q_{\text{loss}} \quad (6)$$

对催化剂颗粒,有:

$$\frac{\partial (\rho_7 H_7)}{\partial t} = h_7 \cdot \frac{6(1-\epsilon)}{d_7} \cdot (T_7 - T_3) \quad (7)$$

对催化管管壁,有:

$$\frac{\partial (\rho_4 H_4)}{\partial t} = h_4^0 \cdot \frac{4d_4^1}{(d_4^0)^2 - (d_4^1)^2} \cdot (T_5 - T_4) +$$

$$h_2^1 \cdot \frac{4d_4^1}{(d_4^0)^2 - (d_4^1)^2} \cdot (T_2 - T_3) \quad (8)$$

对氦气通道,有:

$$\frac{\partial(\rho_5 H_5)}{\partial t} = h_4^0 \cdot \frac{4d_4^0}{(d_6^1)^2 - (d_4^0)^2} \cdot (T_4 - T_5) + h_6^1 \cdot \frac{4d_6^1}{(d_6^1)^2 - (d_4^0)^2} \cdot (T_6 - T_5) + \frac{\partial(G_5 H_5)}{\partial z} - Q_{\text{loss}} \quad (9)$$

对 A、E 段散热损失,有:

$$Q_{\text{loss}} = Q_C + Q_R = h_T A (T_w - T_\infty) \quad (10)$$

其中: h 为传热系数; T 为温度; T_w 为重整器外壳表面温度; T_∞ 为环境温度; Q_{loss} 为散热损失; Q_C 为对流散热损失; Q_R 为辐射散热损失; h_T 为综合传热系数; A 为重整器外壳表面积; H 为比焓; d 为直径; ΔH_R 为反应热; ϵ 为催化剂层空隙率; 上标 I、O 分别表示内壁和外壁; 下标 j 为化学反应编号, $j=1,2$, 分别表示重整反应和转换反应。

以上方程是经过推导简化后得到的结果。

催化管外壁采用了环肋,传热系数的计算可参考文献[3]中的计算式。

2.4 动量方程

边界条件为: $z = z_E, p_3$ 为入口工艺气压力; $z = z_A, p_1 = p_3$; $z = 0, p_5$ 为入口氦气压力。

初始条件为: $t = 0, p_1 = p_3 = 4.26 \text{ MPa}, p_5 = 4.14 \text{ MPa}$ 。

中心管和氦气通道内压力损失用Blasius方程计算,有:

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \frac{f}{2d} \cdot \frac{\rho v^2}{g} \quad (11)$$

催化剂层内的压力损失,采用文献[4]中的方程计算,有:

$$\frac{\partial p_3}{\partial z} = \frac{f}{d_7} \cdot \frac{\rho v^2}{g} \cdot \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon^2} \quad (12)$$

其中: p 为压力; f 为摩擦系数; v 为流体速度; g 为重力加速度。

3 稳态计算结果及其分析

对上述的微分方程进行离散化,即可导出有限差分的数值方程组。以此为基础,编制计算机程序,对重整器进行计算分析。

JAERI 在 1997—2001 年间进行了高温气冷堆甲烷蒸汽重整制氢系统的设计与制造,在 2001—2002 年间完成了对具有单根转化管的重整器的实验研究^[5]。在稳态下,重整器的入口参数列于表 1。

表 1 稳态下重整器入口参数

Table 1 Reformer inlet parameters under steady state

气体	温度/℃	压力/MPa	流量/(g·s ⁻¹)		水炭比
			CH ₄	H ₂ O	
工艺气	464.8	4.26	12.0	46.6	3.45
氦气	870.4	4.14	91.0		

表 2 列出该重整器的计算结果。重整器的甲烷转化率为 54.2%,产氢率为 118.6 m³/h。由表 2 可以看出,重整器主要参数的计算值与实验值间的偏差不超过 6%。稳态计算结果与实验结果吻合良好。

图 4a 示出了从转化管最下端开始 6.37 m 区域内的温度分布。这段区域主要包含催化剂层。由图 4a 可看出,计算结果与实验结果吻合较好。从转化管上端进入的工艺气受到氦气通道内的氦气和中心管内的工艺气双方的对流传热,温度上升较快;在转化管下端附近,工艺气

表 2 计算结果与实验结果的比较

Table 2 Comparison between calculated and experimental results

结果	CH ₄ 转化率/%	CO 转化率/%	产氢率/(m ³ ·h ⁻¹)	氦气出口温度/℃	工艺气出口温度/℃	氦气沿程压力损失/MPa	工艺气沿程压力损失/MPa
实验值	54.8	62.5	120.2	615.8	566.3	0.056	0.121
计算值	54.2	63.1	118.6	617.5	567.5	0.055	0.114
	(-1.1%)	(1.0%)	(-1.3%)	(0.3%)	(0.2%)	(-1.8%)	(-5.8%)

注:括号内数据为计算值与实验值的相对偏差

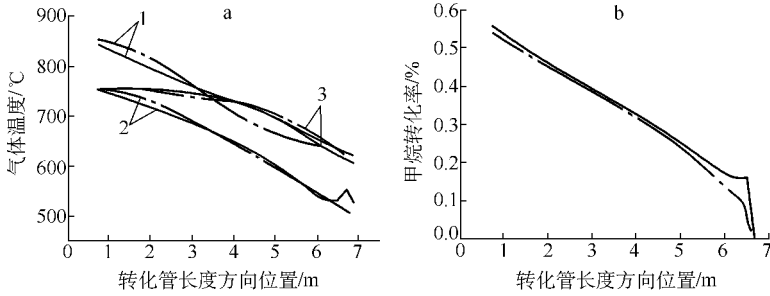


图4 转化管内温度(a)和甲烷转化率(b)的分布

Fig. 4 Temperature distribution(a) and methane conversion rate distribution(b) in tube

a: 实线——计算结果, 点划线——实验结果; 1——氦气通道, 2——催化剂层, 3——中心管
b: 实线——平衡转化率; 点划线——计算的实际转化率

温度上升变缓;在最下端,工艺气温度达到了最高,此时,甲烷转化率为最高,工艺气与对应氦气的温差较大,约为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,重整器性能提高尚有较大空间。图4b示出了转化管内甲烷转化率的分布。从图4b可以看出:在转化管的上端,转化率提高得较快,并快速接近反应的平衡转化率。所以,反应速度并不是影响该重整器性能的主要因素。

重整器A段及E段产生的散热损失对重整器的性能将产生一定影响。A段和E段无热损失情况下的计算结果列于表3。根据比较可看出,如果A段没有热损失,甲烷的转化率相对基准计算值将提高 2.2% ,产氢率将提高约 5% ;若E段无热损失,甲烷的转化率和产氢率则几乎不变。由于A段无热损失,图4a中所示最下端的氦气温度将提高,对应的工艺气温度也将提高,这样,重整器的性能将得以提高。对E段,即使无散热损失,图4a中所示的最下端氦气温度变化也不会很大,因此,对应的工艺气温度几乎不变化。所以,应尽量减少氦气出口处的散热损失,以提高重整器性能。

表3 A、E段散热损失对重整器性能的影响

Table 3 Effects of heat loss on reformer performance for A and E sections

散热	CH ₄ 转化率/%	产氢率/(m ³ ·h ⁻¹)
基准计算值	54.2	118.6
A段无热损失	56.6	124.8
E段无热损失	54.2	119.1

4 结论

1) 基于一维拟均相模型所建立的动态模型可用于分析重整器的稳态性能参数。

2) 转化管内的甲烷转化率快速接近对应的平衡转化率,反应速度不是影响重整器性能的主要因素。重整器氦气入口的散热损失对其性能有明显影响,应尽量减少这段的散热损失;工艺气入口的散热损失对其性能无甚影响。

参考文献:

- [1] STOLL R E, von LINDE F. Hydrogen—What are the cost[J]. Hydrocarbon Process, 2000, 79(12):42-43.
- [2] FORSBERG C W. Hydrogen, electricity and nuclear power[J]. Nuclear News, 2002, 45(10):30-31.
- [3] KNUDSEN K, KATZ D. Heat transfer and pressure drop in annuli, measurements on plain and transverse fin tubes using water[J]. Chem Eng Progress, 1950, 46(10):490-500.
- [4] 陈甘棠. 化学反应工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991: 211-223.
- [5] INAGAKI Y, HAYASHI K, KATO M, et al. Performance test results of mock-up test facility with full-scale reaction tube for HTTR hydrogen production system: JAERI-TECH 2003-034[R]. Japan: Japan Atomic Energy Research Institute, 2003.