

高温堆甲烷蒸汽重整制氢系统性能热力学分析

银华强, 姜胜耀, 张佑杰

(清华大学 核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

摘要:从热力学的角度分析高温堆甲烷蒸汽重整制氢系统的性能,为进一步研究实际的制氢系统提供框架。建立了完全反应模型和平衡反应模型,研究系统效率、产氢量随过程参数的变化关系,得到各性能指标的极限值以及过程参数的最优值。通过与实验数据的比较,采用平衡反应模型对系统进行初步分析是合适的。

关键词:高温气冷堆;制氢;热力学;效率

中图分类号:TL417

文献标识码:A

文章编号:1000-6931(2006)06-0688-05

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

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

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

Abstract: Thermodynamic analysis of performance of steam methane reforming hydrogen production system connected with High-Temperature Gas-Cooled Reactor is presented, which provides a framework for further detailed research. Complete reaction model and equilibrium reaction model were developed. System efficiency and hydrogen output variation related to process parameters were researched. Limit value of performance index and optimum process parameter were determined. The comparison of equilibrium reaction model prediction to experimental data shows that the equilibrium reaction model is appropriate for preliminary analysis for the system.

Key words: High-Temperature Gas-Cooled Reactor; hydrogen production; thermodynamics; efficiency

目前,世界生产氢气的主要工艺是甲烷蒸汽重整。在高温堆制氢研究中,甲烷蒸汽重整制氢被作为匹配高温堆的首选工艺,世界上

一些发达国家很早就开展了高温堆甲烷蒸汽重整制氢的研究^[1,2]。本文从热力学的角度分析高温堆甲烷蒸汽重整制氢系统的性能,为进一步研

究实际的制氢系统提供框架。

1 制氢系统概述

高温堆甲烷蒸汽重整制氢系统示于图 1,它由高温堆和甲烷蒸汽重整制氢系统组成,连接两个部分的 IHX 是氢-氦中间热交换器。一回路高温堆向 IHX 提供 950 °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 °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低到 890 °C。重整器中发生甲烷蒸汽重整反应产生氢气。

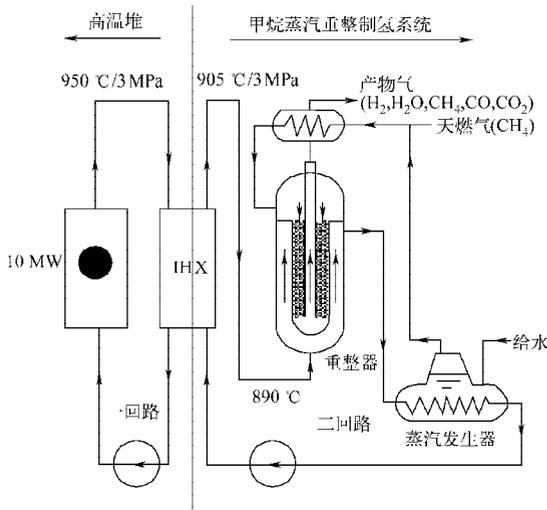


图 1 高温堆甲烷蒸汽重整制氢系统流程图

Fig. 1 Diagram of steam reforming hydrogen production system connected with High-Temperature Gas-Cooled Reactor

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,高温低压对反应平衡转化有利。

2 系统性能热力学分析

2.1 系统效率、产氢量和转化率的定义

制氢系统的效率取决于系统的操作条件、

过程转化率以及整个系统的复杂程度。首先建立制氢系统的简化模型。忽略图 1 中的细节环节,制氢系统可简化为图 2 所示的控制容积。图中的箭头表示流入和流出系统的能量和物质流。由于反应是吸热的, Q_{in} 表示外界提供给制氢系统的热量,这里由二回路氦气提供。

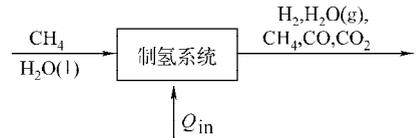


图 2 制氢系统模型示意图

Fig. 2 Schematic diagram of model of hydrogen production system

产物中的 H_2 是最终要获取的物质。因此,系统效率定义为氢气的低热值与投入系统的甲烷热值和氦气提供给系统的热量之和的比值。定义如下^[3]:

$$\eta = \frac{n_{\text{H}_2} Q_{\text{H}_2}}{Q_{\text{CH}_4} + Q_{in}} \quad (3)$$

其中: n_{H_2} 为每摩尔甲烷产生氢气的量; Q_{H_2} 为每摩尔氢气的低热值; Q_{CH_4} 为每摩尔甲烷的低热值; Q_{in} 为二回路氦气传递给制氢系统的热量。

产氢量定义如下:

$$G_{\text{H}_2} = c_{\text{H}_2, \text{out}} G_{\text{out}} \quad (4)$$

过程转化率包括 CH_4 转化率和 CO 转化率。

CH_4 转化率定义如下:

$$x_1 (\%) = \frac{n_{\text{CH}_4, \text{in}} - n_{\text{CH}_4, \text{out}}}{n_{\text{CH}_4, \text{in}}} = \frac{c_{\text{CO}, \text{out}} + c_{\text{CO}_2, \text{out}}}{c_{\text{CO}, \text{out}} + c_{\text{CO}_2, \text{out}} + c_{\text{CH}_4, \text{out}}} \times 100\% \quad (5)$$

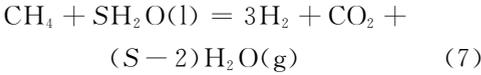
CO 转化率定义如下:

$$x_2 (\%) = \frac{c_{\text{CO}_2, \text{out}}}{c_{\text{CO}, \text{out}} + c_{\text{CO}_2, \text{out}}} \times 100\% \quad (6)$$

其中: G_{out} 为工艺气出口总的流量; $n_{\text{CH}_4, \text{in}}$ 、 $n_{\text{CH}_4, \text{out}}$ 为进入制氢系统和流出制氢系统甲烷物质的量; $c_{\text{H}_2, \text{out}}$ 、 $c_{\text{CO}, \text{out}}$ 、 $c_{\text{CO}_2, \text{out}}$ 、 $c_{\text{CH}_4, \text{out}}$ 分别为反应产物中 H_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4 的浓度。

2.2 完全反应模型

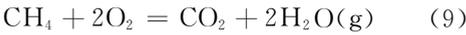
对于水碳比 $S \geq 2$ 、考虑完全反应的情况,过程化学平衡方程式表示如下:



式(7)的反应焓 ΔH_{R} 可由每个组分的生成焓求得:

$$\Delta H_{\text{R}} = H_{\text{CO}_2}^{\text{f}} + (S-2)H_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^{\text{f}} - (H_{\text{CH}_4}^{\text{f}} + SH_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^{\text{f}}) \quad (8)$$

其中: H_k^{f} 为 k 组分的摩尔生成焓, 生成物氢为单质, 所以标态 $H_{\text{H}_2}^{\text{f}} = 0$, 已将它从反应焓的计算式中消去。假设制氢系统不与外界环境发生散热损失, 则 $Q_{\text{in}} = -\Delta H_{\text{R}}$ 。又:



那么, 标态下甲烷的低热值为:

$$Q_{\text{CH}_4} = H_{\text{CO}_2}^{\text{f}} + 2H_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^{\text{f}} - H_{\text{CH}_4}^{\text{f}} \quad (10)$$

其中: 标态 $H_{\text{O}_2}^{\text{f}} = 0$, 已将它从式(10)中消去, 将式(8)、(10)代入式(3), 简化后可得到标态下完全反应的系统效率:

$$\eta = \frac{4}{4 + S(H_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^{\text{f}}/H_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^{\text{f}} - 1)} \quad (11)$$

由式(11)可看出, 系统效率是 S 的函数, 各组分的生成焓可由文献[4]的附表查得。图3示出了不同水碳比的系统效率。由图3可看出, 在 $S=2$ 时, 系统效率最大, 为 91.7%, 随着水碳比的增大, 系统效率降低。这是因为进入系统的原料为室温下的液态水, 进行蒸汽重整反应前, 必须把它加热到蒸汽状态, 这需要消耗大量的相变热。而回收产物气中水蒸气的潜热又是很困难的。所以, 水碳比越大, 产物气带走的汽化潜热越多, 系统效率越低。在 $S=2.0 \sim 5.0$ 范围内, 系统效率近似与水碳比成线性关系, 但实际上, 式(11)是非线性的, 当 $S \rightarrow \infty$ 时, $\eta \rightarrow 0$ 。

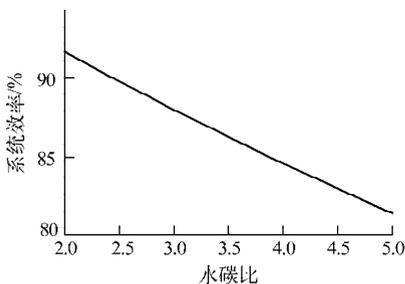


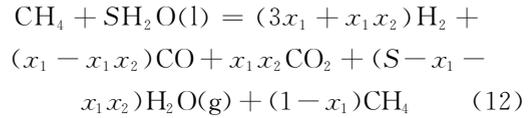
图3 完全反应时的系统效率

Fig. 3 System efficiency at complete reaction

2.3 平衡反应模型

实际的化学反应过程是受到热力平衡限制

的。反应平衡转化率 x_1 和 x_2 是温度、压力和水碳比 S 的函数, 一定条件下可根据反应的平衡常数计算。过程的化学平衡方程式表示如下:



则:

$$\Delta H_{\text{R}} = (x_1 - x_1x_2)H_{\text{CO}}^{\text{f}} + x_1x_2H_{\text{CO}_2}^{\text{f}} + (S - x_1 - x_1x_2)H_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^{\text{f}} - x_1H_{\text{CH}_4}^{\text{f}} - SH_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^{\text{f}} \quad (13)$$

又 $Q_{\text{in}} = -\Delta H_{\text{R}}$, 将式(10)、(13)代入式(3), 简化后可得到标态下平衡反应的系统效率:

$$\eta = \frac{(3x_1 + x_1x_2)H_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^{\text{f}}}{[(x_1x_2 - x_1)H_{\text{CO}}^{\text{f}} + (1 - x_1x_2)H_{\text{CO}_2}^{\text{f}} + (2 + x_1 + x_1x_2 - S)H_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^{\text{f}} - (1 - x_1)H_{\text{CH}_4}^{\text{f}} + SH_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^{\text{f}}]} \quad (14)$$

由式(14)可看出, 在考虑平衡反应时, 系统效率是水碳比、 CH_4 转化率和 CO 转化率的函数。在一定的温度、压力、水碳比下, 可求得 x_1 和 x_2 , 从而可求得系统效率。图4a示出了压力为 4.2 MPa 时, 系统效率与温度、水碳比的关系。由图可看出, 系统的效率随着温度的升高而增加。当重整温度大于 1 000 °C 时, 系统效率的增加变缓, 最后系统效率趋向于极限值 68%。所以, 考虑平衡反应时, 系统效率的极限值要比完全反应的极限值 91.7% 低 26%。其原因是水蒸气的潜热和副产物 CO 没有被回收利用, 使得效率比完全反应的低很多。图4b示出了 $S=2$ 时反应产物各组分摩尔百分比随温度变化的曲线。由图可看出, 在温度比较低时, 产物中含有大量未反应的水蒸气和 CH_4 , 系统效率比较低。随着温度升高, H_2 的摩尔百分比增加, 最后趋向于 60%, 对应完全反应时, H_2 的摩尔百分比为 80%。因此, 根据平衡反应的分析, 制氢系统的重整温度应该尽量高, 但大于 1 000 °C 时, 提高重整温度, 系统效率的增加不明显。

图5a是以水碳比为横坐标的系统效率对于不同温度的变化曲线。以重整温度 $t = 1\ 000\ \text{°C}$ 为例, 当水碳比 $S < 4$ 时, 系统效率随着 S 的增大而增大; 当 $S = 4$ 时, 系统取得最大的效率 68%; 当 $S > 4$ 时, 系统效率随着 S 的增大而减小; 当 $S \rightarrow \infty$ 时, $\eta \rightarrow 0$ 。与完全反应不同, 在平衡反应时, 对于重整温度一定, 系统效

率相对水碳比的变化会出现 1 个最大值。对于 800~850 °C 范围的重整温度,最佳的水碳比 S 为 4~5,水碳比大于 5 时,系统效率增加缓慢。图 5b 示出了 $t=1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 时反应产物各组份摩尔百分比随水碳比的变化曲线。由图可看出,在水碳比较低时,产物中含有一定量未反应的

甲烷,此时系统效率比较低。随着水碳比的增加,过剩水蒸气的摩尔百分比也随之增加,但 CH_4 反应趋于完全,系统效率将达到最大值。在水碳比较高时,产物中含有大量过剩水蒸气,系统效率也比较低。

图 6 示出了以重整温度为横坐标的产氢量

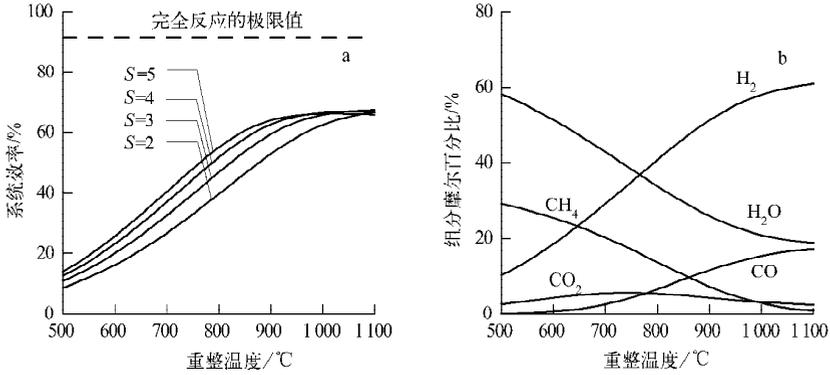


图 4 平衡反应时的系统效率(a)和重整温度 $t=1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 时产物组分摩尔百分比(b)

Fig. 4 System efficiency at chemical equilibrium(a) and composition mole fraction with reforming temperature $t=1\ 000\ ^\circ\text{C}$ (b)

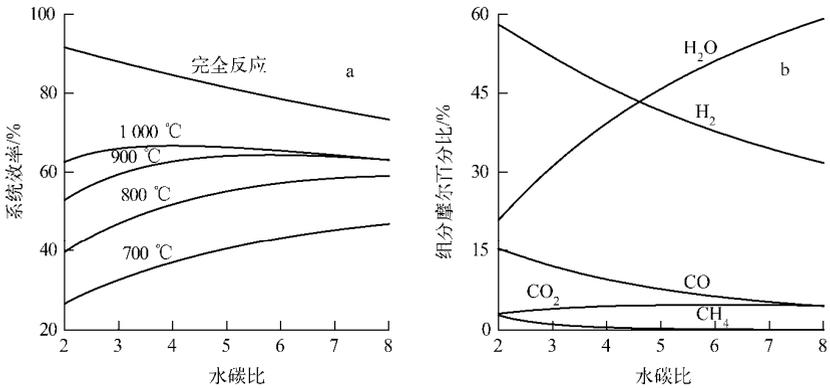


图 5 平衡反应时的系统效率(a)和 $S=2$ 时产物组分摩尔百分比(b)

Fig. 5 System efficiency at chemical equilibrium(a) and composition mole fraction with $S=2$ (b)

在不同水碳比下的变化曲线。由图可看出,随着温度的升高,产氢量很快增加。在重整温度 $t > 1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 时,产氢量的增加变缓,最后趋向于极限值 $3.3\ \text{mol/mol}\ \text{CH}_4$,即 1 mol 甲烷最多产生 $3.3\ \text{mol}$ 氢气。而在完全反应的情况下,1 mol CH_4 可产生 $4\ \text{mol}$ 氢气。其原因在于平衡反应产物中还存在一定量的副产物 CO,如果将 CO 与水蒸气进一步转换,产氢量会进一步提高。

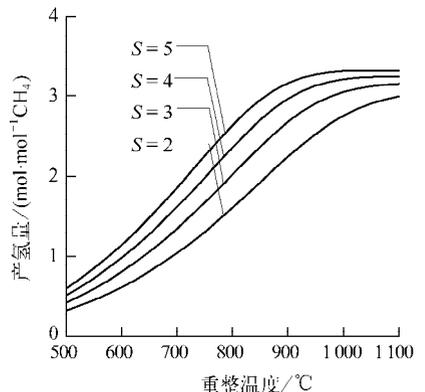


图 6 平衡反应时的产氢量

Fig. 6 Hydrogen output at chemical equilibrium

图7示出了 $S=3$ 时回收水蒸气潜热的系统效率随重整温度的变化曲线。由图可看出,回收潜热后,系统效率有大幅度提高,最后趋向于极限值76%。这仍然比完全反应的极限值低17%,其原因是产物气中还有一定的CO没有被进一步利用。

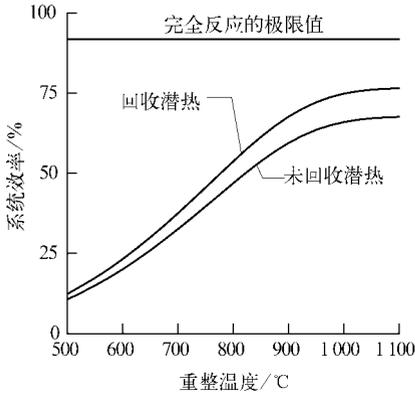


图7 回收潜热时的系统效率

Fig. 7 System efficiency with latent heat recovered

3 与实验结果的比较

日本原子能研究所在1997到2001年间进行了高温堆甲烷蒸汽重整制氢系统的设计与制造,在2001年到2002年完成了对具有单根催化管的重整器的实验研究^[5]。重整过程温度为755.7℃,压力4.26 MPa,流量12 020 mol/h,水碳比3.45。表1比较了完全反应模型和平衡反应模型的计算结果与实验结果。

表1 计算结果与实验结果的比较

Table 1 Comparison between calculation and experiment results

结果名称	$x_1/\%$	$x_2/\%$	$\eta/\%$	$G_{H_2}/$ (Nm ³ ·h ⁻¹)
完全反应	100	100	86.4	241.9
平衡反应	55.0	62.1	42.9	120.5
实验值	54.8	62.5	38.0	120.2

由表1可看出,除系统效率外,实验的各项结果与平衡反应模型计算结果很接近,说明重整过程中的反应速度很快,过程能够很快地接近平衡。实验的系统效率比平衡模型的计算结

果低11%,可能因为在实际的系统中发生了散热损失,从而使得系统效率降低。平衡反应模型的系统效率比完全反应模型的低约50%,原因是CH₄和CO的转化率都比较低,产物中含有大量未反应的CH₄和水蒸气,这需要进一步提高重整温度来提高系统效率。

4 结论

1) 通过与实验数据比较,采用平衡反应模型对系统的性能进行初步的分析是合适的;

2) 重整过程温度应当尽量高,但当重整温度 $t > 1000$ ℃时,提高温度,系统性能变化不明显;

3) 对于高温堆甲烷蒸汽重整制氢的工况,最优的水碳比为4~5;

4) 为提高系统效率,应尽可能地回收过剩水蒸气的潜热和副产物CO,同时减少系统对环境的散热损失。

参考文献:

- [1] SINGH J, NIESSEN H F, HARTH R, et al. The nuclear heated steam reformer-design and semi-technical operating experiences[J]. Nuclear Engineering and Design, 1984, 78:179-194.
- [2] SHIOZAWA S, OGAWA M, INAGAKI Y, et al. Present status of JAERI's R&D on hydrogen production system in HTGR[C]//Nuclear Production of Hydrogen First Information Exchange Meeting. Paris: Nuclear Energy Agency, Organization for Economic Co-operation and Development, 2000:57-71.
- [3] LUTZ A E, BRADSHAW R W, KELLER J O, et al. Thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2003,28:159-167.
- [4] 浙江大学普通化学教研组. 普通化学[M]. 4版. 北京: 高等教育出版社, 1999:462-465.
- [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.