

甲醇重整制氢反应器的模拟研究

魏 昆 纪培军*

(北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029)

摘 要: 在 Peppley 等人提出的甲醇水蒸汽重整反应机理的基础上建立了甲醇重整制氢反应器的模型。并依据所建立的模型对不同压力及空速下甲醇的转化率进行了模拟并与实验数据进行了对比, 结果显示甲醇转化率的模拟值与实验数据有较好的吻合(相对误差 1.13%)。在所建立模型的基础上, 进一步地讨论了反应器入口甲醇比率和入口温度对甲醇转化率以及单位甲醇制氢量的影响。并得出了在所给出的操作条件下, 当入口温度为 570 K, $F_{M,R}/F_{M,B}=8.5$ 时, 单位甲醇的制氢量最高, 可达到 2.64 (mol/mol)。

关键词: 反应机理; 重整模型; 甲醇转化率

中图分类号: TQ116

引 言

与天然气、轻烃蒸汽转化制氢或水煤气制氢相比, 甲醇蒸汽重整制氢具有投资省、能耗低等特点。前者需要 800 ℃ 以上的高温, 转化炉等设备需要特殊材料, 同时需要综合考虑能量的平衡及利用, 不适合小规模制氢, 而后的反应温度低 (200 ~ 300 ℃), 工艺条件缓和、能耗约为前者的 50%^[1-2]。甲醇重整制氢已经成为现今的研究热点, 各种操作条件以及操作参数的设定对甲醇制氢反应是有很大影响的。Kim^[3]等人自己提出的反应机理上研究了不同入口物料比以及温度对反应转化率的影响, 可是其提出的反应机理并没有考虑水汽变换反应, 过于简单。相比之下 Peppley^[4]等人提出的反应机理模型考虑因素全面, 得到了很多研究者的赞同, Pant^[5]等人就是在 Peppley 的模型基础上研究了温度和空速等对反应转化率的影响。此外, Agrell^[6]等人也对入口物料比以及空速对反应的影响做了研究。但是这些研究都只考虑了甲醇转化率的高低, 并没有考虑甲醇的利用率。

为了有效的利用甲醇, 本文在给定反应器尺寸的基础上对一些操作条件对甲醇制氢反应转化率以及单位甲醇制氢量的影响进行了模拟研究。

1 反应器模型的建立

1.1 反应器的构型

本文模拟的是管套式加热反应器, 如图 1 所示。甲醇和空气在负载有铂——氧化铝催化剂层的燃烧室发生燃烧, 为甲醇和水发生反应提供所需的热量, 甲醇和水则在甲醇重整反应器内发生反应, 产生的氢气则透过氢膜被吹扫气带走。

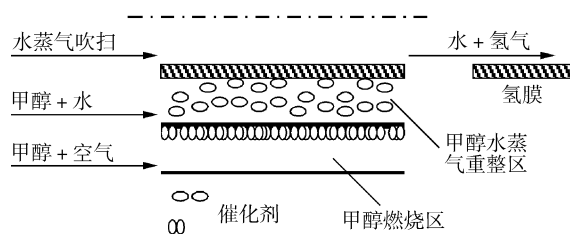


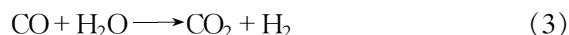
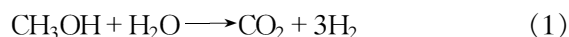
图 1 甲醇水蒸气重整反应器示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the reactor for methanol steam reforming

1.2 反应动力学模型

1.2.1 甲醇制氢反应机理模型

Peppley^[4]等人提出的基于 BASF K3-100 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂的反应机理模型中认为甲醇制氢过程存在着 3 个反应, 反应方程式如下



反应方程式(1)为甲醇水蒸气重整反应; 反应方程式(2)为甲醇分解反应; 反应方程式(3)为水气变换反应(WGS)。由于以上 3 个反应不是相互独立的, 因

收稿日期: 2008-11-10

第一作者: 男, 1984 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: jipj@mail.buct.edu.cn

此本文所使用的模型未考虑甲醇分解反应(反应(2))。反应速率表达式如下

$$r_R = (k_R \cdot K^* (\text{CH}_3\text{O}^{(1)}) \cdot p(\text{M}) / p(\text{H}_2)^{1/2} \cdot (1 - p(\text{H}_2)^3 \cdot p(\text{CO}_2) / (k_R \cdot p(\text{M}) \cdot p(\text{H}_2\text{O}))) \cdot C_{\text{Si}}^T \cdot C_{\text{Si}a}^T) / ((1 + K^* (\text{CH}_3\text{O}^{(1)}) \cdot p(\text{M}) / p(\text{H}_2)^{1/2} + K^* (\text{HCOO}^{(1)}) \cdot p(\text{CO}_2) \cdot p(\text{H}_2)^{1/2} + K^* (\text{OH}^{(1)}) \cdot p(\text{H}_2\text{O}) / p(\text{H}_2)^{1/2}) \cdot (1 + K(\text{H}^{(1a)})^{1/2} \cdot p(\text{H}_2)^{1/2})) \quad (4)$$

$$r_W = (k_W \cdot K^* (\text{OH}^{(1)}) \cdot p(\text{CO}) \cdot p(\text{H}_2\text{O}) / p(\text{H}_2)^{1/2} \cdot (1 - p(\text{H}_2) \cdot p(\text{CO}_2) / (k_W \cdot p(\text{CO}) \cdot p(\text{H}_2\text{O}))) \cdot C_{\text{Si}}^T) / ((1 + K^* (\text{CH}_3\text{O}^{(1)}) \cdot p(\text{M}) / p(\text{H}_2)^{1/2} + K^* (\text{HCOO}^{(1)}) \cdot p(\text{CO}_2) \cdot p(\text{H}_2)^{1/2} + K^* (\text{OH}^{(1)}) \cdot p(\text{H}_2\text{O}) / p(\text{H}_2)^{1/2})^2 \quad (5)$$

其中各参数的计算式为

$$k_i = k_i^\infty \cdot \exp(-E_i / (RT_R)) \quad (6)$$

$$K_i = \exp(\Delta S_i / R - \Delta H_i / (RT_R)) \quad (7)$$

上述各式中所需要用到各个参数可在文献[5]中查到。

甲醇制氢反应器中各组分的速率表达式为

$$-r_M = -r_R \cdot S_A \quad (8)$$

$$-r_{\text{H}_2\text{O}} = -(r_R + r_W) \cdot S_A \quad (9)$$

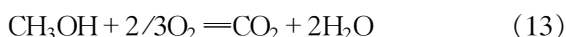
$$-r_{\text{H}_2} = (3r_R + r_W) \cdot S_A \quad (10)$$

$$-r_{\text{CO}_2} = (r_R + r_W) \cdot S_A \quad (11)$$

$$-r_{\text{CO}} = -r_W \cdot S_A \quad (12)$$

1.2.2 燃烧室内甲醇燃烧机理模型

燃烧室内甲醇与氧气发生燃烧反应



甲醇的燃烧速率方程^[7]为

$$r(\text{CH}_3\text{OH})_g = k_1 \cdot c(\text{CH}_3\text{OH})_g \cdot V_{\text{void}} \quad (14)$$

$$r(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{cat}} = k_2 \cdot c(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{cat}} \cdot A \quad (15)$$

此速率方程是建立在铂-氧化铝催化剂之上的。所需参数可在文献[7]中查到,甲醇燃烧的总速率为

$$-r_{\text{BM}} = -(r_{\text{CH}_3\text{OH}_g} + r_{\text{CH}_3\text{OH}_{\text{cat}}}) \quad (16)$$

1.2.3 氢膜模型

$$J_{\text{H}_2} = P_{\text{e}_0} \cdot \exp(-E_a / (RT_R)) \cdot (\sqrt{p_{\text{H},\text{R}}} - \sqrt{p_{\text{H},\text{K}}}) / \delta \quad (17)$$

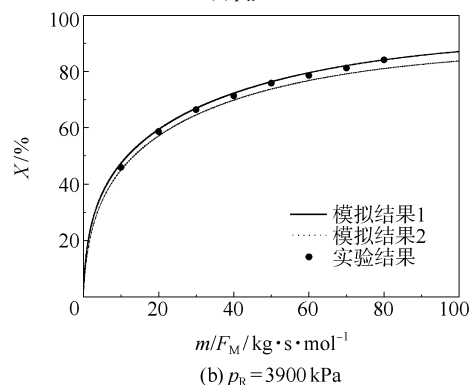
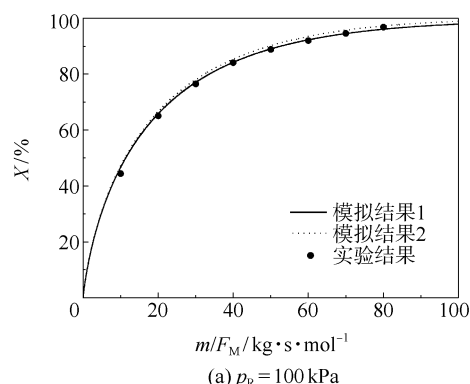
式中 J_{H_2} 为氢气透过量,单位为 $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, P_{e_0} 为指前因子, E_a 表示活化能, $p_{\text{H},\text{R}}$, $p_{\text{H},\text{K}}$ 分别表示反应器中氢气的分压和氢膜管中氢气的分压, δ 表示氢膜的厚度^[8]。

2 结果与讨论

2.1 模型的正确性验证

2.1.1 模型结果与实验数据的对比

为了验证本文模型的正确性,就模拟结果与 Peppley 的实验数据进行了对比,结果如图 2 所示。



$T_R = 513 \text{ K}$, 入料比 $F_{M,R}/F_W = 1$

图 2 甲醇转化率与空速的关系

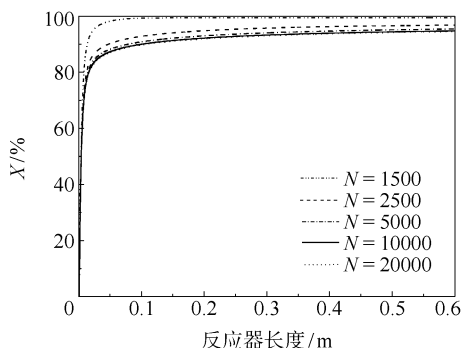
Fig. 2 Plot of methanol conversion versus m/F_M ($\text{kg} \cdot \text{s} / \text{mol}$)

图 2 中的实验数据点是 Peppley 的实验数据,实线表示的是不考虑反应方程(2)的模拟值,虚线表示的是考虑反应方程(2)的模拟值。可以看出在 100 kPa 和 3900 kPa 下不考虑反应方程(2)所模拟出来的结果与实验数据都更为接近,平均相对误差为 1.13%,这也说明本文所选取的机理模型是能够正确反映出实际结果的。

2.1.2 研究方法的选取

模拟过程中为了得到精确的结果就要求划分控制单元数要足够多,但划分过多就会增大运算量,因此合理划分控制单元数是很重要的。如图 3 所示,将控制单元数 N 分别划分为 1500, 2500, 5000, 10000, 20000, 对甲醇转化率和反应器长度作图。随着控制单元数的增加甲醇的转化率逐渐降低,这是因为控制单元增加后转化率的模拟计算会更加精确

更趋近于现实。同时,控制单元数为 10000 和 20000 时的转化率曲线几乎是重合的,这说明当控制单元数增加至 10000 后再增加也不会对计算结果产生影响了,所以本文将其分为 10000 个控制单元。本文的模拟是通过 Fortran 编写完成的。



$T_R = 380 \text{ K}$, $p_R = 100 \text{ kPa}$, 进料比 $F_{M,R}/F_W = 1$

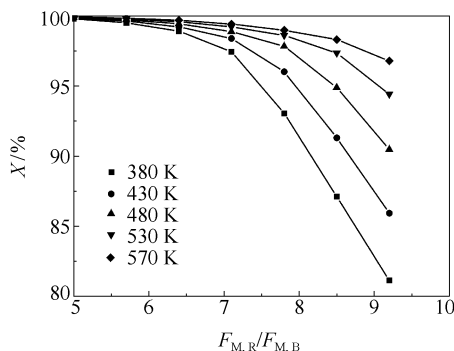
图3 甲醇转化率与反应器长度的关系

Fig. 3 Plot of methanol conversion versus reactor length

2.2 甲醇转化率以及制氢量的模拟计算

2.2.1 入口甲醇比以及温度对甲醇转化率的影响

设定甲醇重整反应器长度为 0.5 m, 半径为 2 cm, 燃烧室环径为 1 cm, 壁厚为 1 mm。 $F_{M,R}/F_W = 1$, $F_{\text{空气}}/F_{M,B} = 1.5$, 压力为 100 kPa, 在入口温度为 380 K 至 570 K (超过 570 K 易使催化剂烧焦结) 的范围内改变参与重整反应与参与燃烧反应的甲醇比例, 如图 4 所示, 可以看出随着 $F_{M,R}/F_{M,B}$ 比例的增加, 甲醇的转化率逐步降低, 这是因为甲醇重整是个吸热的过程, 参与重整的甲醇比参与燃烧的甲醇逐步增多, 会使得甲醇燃烧所释放的热量逐渐不够甲醇重整反应的需求, 从而使甲醇重整反应不能够充



$F_{M,R}/F_W = 1$, $F_{\text{空气}}/F_{M,B} = 1.5$, $p_R = 100 \text{ kPa}$

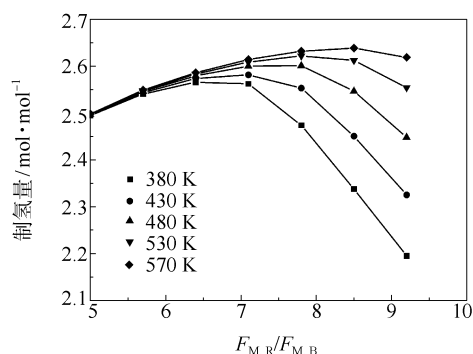
图4 不同入口温度以及 $F_{M,R}/F_{M,B}$ 比例与甲醇转化率 X 的关系图

Fig. 4 Variation in methanol conversion for different inlet temperatures and values of $F_{M,R}/F_{M,B}$

分进行, 所以转化率会逐渐下降。入口温度越高越有利于重整反应的进行, 所以入口温度高的情况甲醇的转化率也会相应的高些。

2.2.2 单位甲醇的制氢量

从图 4 可以看出当 $F_{M,R}/F_{M,B} = 5$ 时, 各种入口温度情况下甲醇的转化率都几乎达到了 99%, 但这不能说明此种操作条件就最好, 为了有效的利用甲醇, 还应当考虑单位甲醇的制氢量。如图 5 所示, 随着 $F_{M,R}/F_{M,B}$ 比例的增加, 单位甲醇的制氢量先增加后降低, 这是因为当参与燃烧的甲醇燃烧所释放的热量能够使甲醇重整反应充分进行时, 参与燃烧的甲醇的量相对越少, 则总体消耗的甲醇的量就越小, 产生的氢气的量与总体消耗甲醇的量之比就会越大, 所以单位甲醇的制氢量会上升, 当 $F_{M,R}/F_{M,B}$ 到达一定比例时, 参与燃烧的甲醇所释放的热量就不再能够使甲醇重整反应充分进行, 所产生的氢气的量就会减少而且减少的幅度比减小的总体消耗甲醇的量, 则产生的氢气的量与总体消耗甲醇的量之比就会减小, 所以单位甲醇的制氢量会降低。从图 5 中可以知道当 $F_{M,R}/F_W = 1$, $F_{\text{空气}}/F_{M,B} = 1.5$, 压力为 100 kPa, 入口温度为 570 K, $F_{M,R}/F_{M,B} = 8.5$ 时, 单位甲醇的制氢量最高, 可以达到 2.64 (mol/mol), 即每 mol 甲醇能产生 2.64 mol 的氢气。



$F_{M,R}/F_W = 1$, $F_{\text{空气}}/F_{M,B} = 1.5$, $p_R = 100 \text{ kPa}$

图5 不同入口温度以及 $F_{M,R}/F_{M,B}$ 比例与单位甲醇制氢量的变化关系图

Fig. 5 Variation in hydrogen production capacity of 1 mol methanol for different inlet temperatures and values of $F_{M,R}/F_{M,B}$

3 结论

基于 Peppley 提出的甲醇蒸汽重整制氢的机理提出了未考虑甲醇分解反应的机理模型, 并通过模拟数据与实验数据对比验证了此模型的正确性。在

采用新模型后,通过模拟对比得到了在本文给出的操作条件下,入口温度 570 K, $F_{M,R}/F_{M,B} = 8.5$ 时,单位甲醇的制氢量最高,可达到 2.64 (mol/mol),即每 mol 甲醇能产生 2.64 mol 的氢气。

符 号 说 明

A——燃烧室内催化剂的接触面积, m^2
 c ——浓度, mol/m^3
 E_a ——活化能, kJ/mol
 F ——流率, mol/s
 J_{H_2} ——氢气透过量, $mol/(m^2 \cdot s)$
 k_1 ——甲醇在空气中燃烧反应速率常数, s^{-1}
 k_2 ——催化燃烧反应速率常数, m/s
 Pe_0 ——指前因子, $mol \cdot m/(m^2 \cdot s \cdot kPa^{0.5})$
 p ——压力, kPa
 r ——反应速率, $mol/(m^2 \cdot s)$
 $r(CH_3OH)$ ——甲醇燃烧速率, mol/s
 S_A ——甲醇制氢催化剂的单位质量接触表面积, m^2/kg
 T ——温度, K
 V_{void} ——催化剂空隙和不含催化剂的部分所占的体积, m^3
 X ——参与重整反应的甲醇转化率, %
 δ ——氢膜的厚度, m
 下标:
 B——燃烧室
 cat——催化剂
 M——甲醇
 R——重整反应器,重整反应
 W——水蒸气,WGS反应

参考文献:

[1] de Smet C R H, de Croon M H J M, Berger R J, et al.

An experimental reactor to study the intrinsic kinetics of catalytic partial oxidation of methane in the presence of heat-transport limitations[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 187(1): 33–48.

[2] Breen J P, Ross J R H. Methanol reforming for fuel-cell applications: Development of zirconia-containing Cu-Zn-Al catalysts[J]. *Catalysis Today*, 1999, 51(3/4): 521–533.

[3] Lee J K, Ko J B, Kim D H. Methanol steam reforming over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst: Kinetics and effectiveness factor[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 278(1): 25–35.

[4] Peppley B A, Amphlett J C, Kearns L M, et al. Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts. Part 2: A comprehensive kinetic model [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 179(1/2): 31–49.

[5] Agarwal V, Patel S, Pant K K. H₂ production by steam reforming of methanol over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts: Transient deactivation kinetics modeling [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 279(1/2): 155–164.

[6] Agrell G, Birgersson H, Boutonnet M. Steam reforming of methanol over a Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst: A kinetic analysis and strategies for suppression of CO formation [J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 106(1/2): 249–257.

[7] Sundaresan M, Ramaswamy S, Moore R M, et al. Catalytic burner for an indirect methanol fuel cell vehicle fuel processor[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 113(1): 19–36.

[8] Basile A, Tosti S, Capannelli G, et al. Co-current and counter-current modes for methanol steam reforming membrane reactor: Experimental study[J]. *Catalysis Today*, 2006, 118(1/2): 237–245.

Simulation of a methanol reforming reactor

WEI Kun JI PeiJun

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A model for a methanol reforming reactor has been established based on the mechanism of the production of hydrogen by methanol steam reforming proposed by Peppley et al. Simulation of the steam reforming of methanol has been carried out, and the results compared with experimental data obtained under different operating conditions. The relative error between the simulated and experimental results was found to be 1.13%. Under the optimal conditions, with an inlet temperature of 570 K and ratio of flow rate of methanol in the reforming reactor to that in the combustion chamber ($F_{M,R}/F_{M,B}$) of 8.5, the simulation results showed that the maximum hydrogen production can reach 2.64 (mol/mol).

Key words: reaction mechanism; reforming model; methanol conversion