

文章编号:1000-8055(2011)03-0563-07

甲烷水蒸气重整强化管内换热的数值模拟

毛志方, 姜培学, 刘 峰

(清华大学 机械工程学院 热能工程系

热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 以圆管内壁催化剂薄层内发生甲烷水蒸气重整反应为研究对象, 对层流条件下反应及换热进行了数值模拟, 分析了催化剂活性、薄层厚度、入口气体流量、入口压力、入口温度以及反应物组分比对反应和换热的影响。结果表明: 催化剂薄层内的吸热反应可以有效地增强换热, 降低壁面温度; 提高催化剂活性和增加薄层厚度, 可以增加化学反应吸热量, 降低壁面温度, 但是当薄层厚度达到一定值时, 再增加薄层厚度效果很小; 入口流量越大, 反应转化率越小, 化学反应吸热量占总吸热量的比例越小; 入口压力越大, 反应吸热量越小, 壁面温度越高; 提高入口温度使得近入口处壁面温度升高, 但是对下游壁面温度的影响很小; 存在最佳的反应物组分比, 从而获得较低的壁面温度和较高的出口氢气含量。

关 键 词: 热防护; 强化换热; 甲烷; 水蒸气重整; 吸热

中图分类号: TK124; V231.1

文献标识码: A

Numerical simulation of enhanced heat transfer in tubes using methane steam reforming

MAO Zhi-fang, JIANG Pei-xue, LIU Feng

(Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education,
Department of Thermal Engineering, School of Mechanical Engineering,
Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Convictional heat transfer with methane steam reforming was investigated in catalyst films on the walls of a tube. The study analyzed the effect of catalytic activity, film thickness, inlet gas flowrate, pressure, temperature and concentration on reaction and heat transfer. The results show that the heat transfer is efficiently enhanced by the endothermic reaction in the catalyst films, and the wall temperature is reduced. Increased catalytic activity and film thickness increase the reaction heat and reduce the wall temperature. However, the effect of the film thickness becomes less significant as the thickness reaches a certain value. As the inlet flowrate increases, the conversion rate and the ratio of reaction heat decrease. As the inlet pressure increases, the reaction heat decreases and the wall temperature increases. As the inlet temperature increases, the wall temperature near the inlet increases, but this effect is very small on the wall temperatures downstream. There is an optimal inlet concentration, which corresponds to the lowest wall temperature and the highest hydrogen fraction at the outlet.

Key words: thermal protection; enhanced heat transfer; methane; steam reforming; endothermic

收稿日期:2010-01-19; 修订日期:2010-04-01

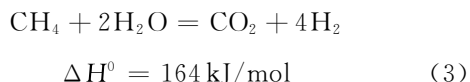
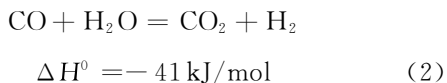
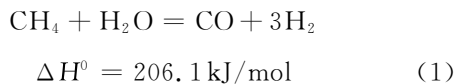
基金项目:国家自然科学基金(50676047)

作者简介:毛志方(1985-),男,江西鄱阳人,博士生,主要从事吸热反应强化换热的研究。

高温壁面的热防护是高超声速飞行器研究中的重大课题^[1]. 碳氢燃料的水蒸气重整因其巨大的吸热量, 成为有效降低壁面温度, 保护高温表面的重要途径^[2-3]. 甲烷是碳氢燃料裂解的中间产物, 因此甲烷水蒸气重整反应降低壁面温度的研究正受到日益关注^[4-6]. Korabelnikov 和 Kuranov^[7-8]实验研究了环形通道、矩形通道内甲烷重整反应对壁面换热的影响. 结果表明, 甲烷重整反应可以有效降低壁面温度. 刘峰等^[9-10]数值模拟研究了湍流条件下细管内壁上催化剂薄层内发生甲烷重整反应时的换热效果. 计算结果表明, 吸热化学反应可以有效地强化换热, 对壁面起到保护作用. 现有研究存在的问题是: 数值计算设定的工况条件下, 甲烷的转化率很低. 而实际过程中, 催化重整的产物还将作为发动机中的燃料, 因此需要较高的出口氢气含量, 实际工况可能在层流条件下运行. 而已有研究对此时的物理现象的数值研究和分析不够. 此外, 现有研究对反应及换热过程影响参数的分析也很缺乏. 本文采用 Kuranov 等^[8]实验中接近的数据, 在低流量、高转化率条件下, 对催化剂薄层内甲烷水蒸气重整反应强化管内换热进行了数值模拟, 分析了催化剂活性、薄层厚度、入口气体流量、入口压力、入口温度以及反应物组分比对反应和换热的影响. 计算结果可用于指导甲烷水蒸气重整强化管内换热的参数设计.

1 物理模型和数学模型

甲烷水蒸气重整是一个强吸热反应, 涉及的物质有: CH_4 , H_2O , CO , CO_2 , H_2 . 其过程比较复杂, 其中主要有如下三个反应:



数值计算的物理模型和坐标系统如图 1 所示. 整个计算区域为圆柱形. 多孔催化剂薄层为附着在金属管壁上的一层微米尺度厚度的多孔催化剂薄膜, 主流道为圆管. 根据计算区域的不同, 数值模拟分为两个部分: 第一, 多孔催化剂内热质传递和化学反应的数值计算; 第二, 主流道内混合气

体的流动、传质和换热. 两部分耦合计算得到整场的计算结果.

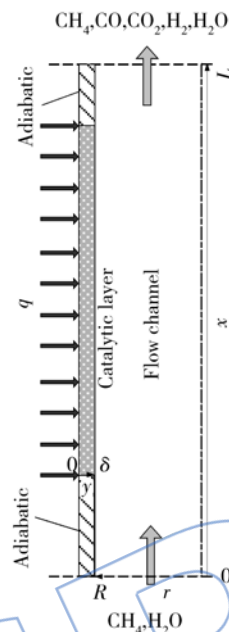


图1 物理模型与坐标系统

Fig. 1 Physical model coordinated system

薄层内的数值模拟基于以下假设: 简化为在催化剂厚度上的一维问题; 忽略催化剂薄层中的流动, 质量传递都是由于扩散引起的; 忽略雷诺数对化学反应速率的影响; 催化剂薄层的孔隙率和有效导热系数为常数; 混和气体为理想气体. 在以上假设基础上, 催化剂薄层内的热质传递可以简化为混合物各组分的质量守恒方程和薄层内的导热方程, 如式(4), (5)所示.

$$\frac{d}{dy} \left(\rho D_{\text{eff},i} \frac{d\omega_i}{dy} \right) + \sum_k (v_{i,k} r'_k M_i) = 0 \quad (4)$$

$$\frac{d}{dy} \left(\lambda_{\text{eff}} \frac{dT}{dy} \right) - \sum_k (r'_k \Delta H_k) = 0 \quad (5)$$

式中 ω_i 为各组分的质量分数, M_i 为组分 i 的摩尔质量, r'_k 为反应 k 的反应速率, k 为化学反应的编号. $r'_k = c r_k$, r_k 采用文献[11]的结果进行计算, 如式(6)所示. 通过调节 c 的大小来改变反应速率的大小. 在计算温度范围内各反应的化学反应热变化较小, 为简化计算, 程序中没有考虑温度对反应热的影响.

$$r_1 = \frac{k_1 / p_{\text{H}_2}^{2.5} (p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{CO}} / K_1)}{D_{\text{en}}^2},$$

$$r_2 = \frac{k_2 / p_{\text{H}_2} (p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2} / K_2)}{D_{\text{en}}^2},$$

$$r_3 = \frac{k_3 / p_{\text{H}_2}^{3.5} (p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}^2 - p_{\text{H}_2}^4 p_{\text{CO}_2} / K_3)}{D_{\text{en}}^2} \quad (6)$$

其中 $D_{\text{en}} = 1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2}$, $k_1, k_2, k_3, K_1, K_2, K_3, K_m$ ($m = \text{CO}, \text{H}_2, \text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}$) 为常数。

多孔薄膜中的有效扩散系数计算公式为^[12]

$$D_{\text{eff},i} = \frac{\epsilon}{\tau} \left(\frac{1}{D_{k,i}} + \frac{1}{D_{g,i}} \right)^{-1}, \quad D_{k,i} = 97 R_p \sqrt{\frac{T}{M_i}}$$

式中 $D_{g,i}$ 为组分 i 的分子扩散系数; $D_{k,i}$ 为组分 i 的微孔流动扩散系数; R_p 为平均孔半径; τ 为多孔薄膜的曲折因子, 计算中取值为 4.0; ϵ 为催化剂薄膜的孔隙率, 计算中取值为 0.4。另外, 计算中使用了催化剂的密度, 取值为 2355 kg/m^3 。

主流道内混合气体的流动、换热与传质, 由改写自英国曼彻斯特大学何水生博士编写的 SWIRL 程序进行数值模拟计算。源程序采用有限容积法离散求解连续性方程和温度方程。控制方程使用椭圆形方程。本文在源程序的基础上添加了四种组分(甲烷、氢气、一氧化碳和二氧化碳)在混合气体中的扩散方程。在与催化剂薄膜的界面 $r = R$ 处, 边界条件有所区别

$$u = 0, \quad v = 0$$

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \bigg|_{r=R} = H + q$$

$$\rho D_i \frac{\partial \omega_i}{\partial r} \bigg|_{r=R} = -\rho D_{\text{eff},i} \frac{\partial \omega_i}{\partial y} \bigg|_{y=\delta}$$

其中

$$H = \sum_k \left(-\Delta H_k \int_0^\delta r_k dy \right).$$

计算程序采用 SIMPLE(semi-implicit method for pressure-linked equations)算法^[13], 交错网格, 对流项的差分格式选用 SMART(sharp and monotonic algorithm for realistic transport)格式。采用矩形网格, 经网格无关性检验, 主流道内网格数量为 97×42 。催化剂层内网格数量为 50。为验证本文所采用的计算软件的可靠性, 首先对无壁面化学反应的管道内层流对流换热进行数值模拟, 并与已有分析解进行对比。结果表明, 所采用计算程序有较高的计算精度。

计算参数的取值: 管内径 3 mm, 管总长度 330 mm, 入口绝热段长度 60 mm, 出口绝热段长度 30 mm, 催化剂薄层厚度为 $10 \mu\text{m}$ 。基准状态下, 入口雷诺数 $Re_{\text{in}} = 750$, 入口压力 $p = 2.0 \text{ MPa}$ 。入口温度为 500°C 。入口气体质量分数 $\omega_{\text{CH}_4} = 0.310$, $\omega_{\text{H}_2\text{O}} = 0.680$, $\omega_{\text{H}_2} = 0.01$ 。壁面热流密度为 $4 \times 10^4 \text{ W/m}^2$ 。当分析某一参数的影响时, 改变该参数的取值, 其他参数取值为基准状态下的值。

2 计算结果及分析

为验证计算程序的可靠性, 本文计算了无化学反应条件下($c = 0$ 时)的层流对流换热, 如图 2 所示。所得的结果与分析解相当一致, 可见, 所采用的计算程序能够很好地模拟层流条件下的管内对流换热。

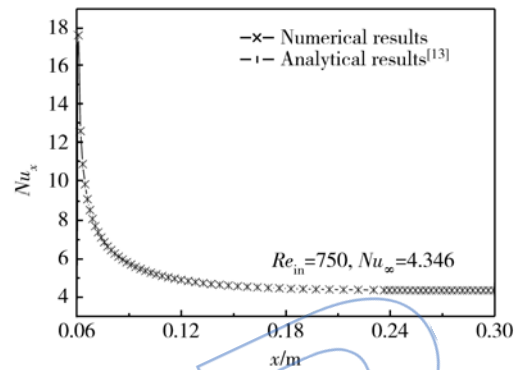


图2 无化学反应条件下的层流努塞尔数
Fig. 2 Nusselt number under laminar flow without chemical reaction

2.1 吸热反应降低壁面温度的效果

图 3 给出了不同热流密度下壁面温度的沿程分布($x = 0.06 \sim 0.30 \text{ m}$ 为加热段, 以下各图同图 3), 对比了 $q = 4 \times 10^4 \text{ W/m}^2$ 时有吸热反应和无吸热反应的情况。可以看出, 吸热化学反应能够有效降低壁面温度, 出口处的温度分布可以降低 450°C 左右。随着热流密度的增大, 壁面温度将升高, 但即使热流密度增加到 $7 \times 10^4 \text{ W/m}^2$, 壁面温度仍然比无化学反应、 $q = 4 \times 10^4 \text{ W/m}^2$ 时低很多。其主要原因是, 反应的化学吸热有效地减小了热流密度增加带来的热量, 从而降低了壁面温度。

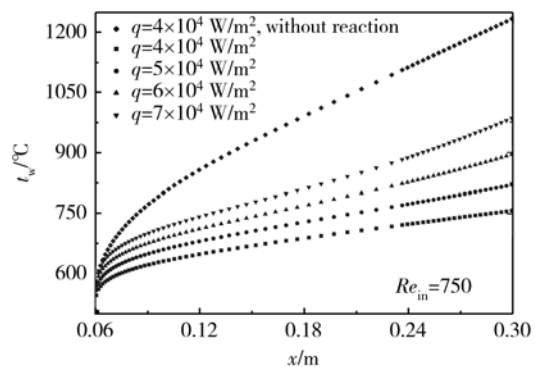


图3 不同热流密度下壁面温度分布
Fig. 3 Wall temperature distributions at different heat fluxes

2.2 催化剂活性的影响

图4给出了不同催化剂活性时的壁面温度分布. 随着催化剂活性的提高, 壁面温度将减小. 其主要原因是, 催化剂活性的提高, 增大了化学反应速率, 从而增大了催化剂薄层内的反应吸热量, 降低了壁面温度. 因此, 为了提高反应速率, 可以采用新开发的高活性的催化剂, 从而有效降低壁面温度.

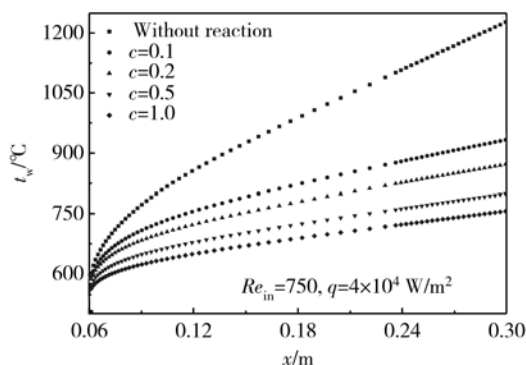


图4 不同催化剂活性时的壁面温度分布

Fig. 4 Wall temperature distributions at different catalytic activities

2.3 催化剂薄层厚度的影响

图5给出了不同催化剂薄层厚度时的壁面温度分布. 当催化剂薄层厚度很薄时, 催化剂量较少, 反应活性点较少, 总体的反应速率较低, 化学反应吸热量较低, 壁面温度偏高. 增加催化剂层的厚度, 有利于降低壁面温度. 但是当催化剂厚度增加到一定程度时, 对降低壁面温度的作用不再明显. 其主要原因是, 虽然薄层厚度增加时, 反应活性点增加, 但是厚度的增加导致能够扩散到薄层内部反应物浓度降低, 实际总体反应速率增加不明显. 因此, 制备的催化剂厚度不能太厚, 在设

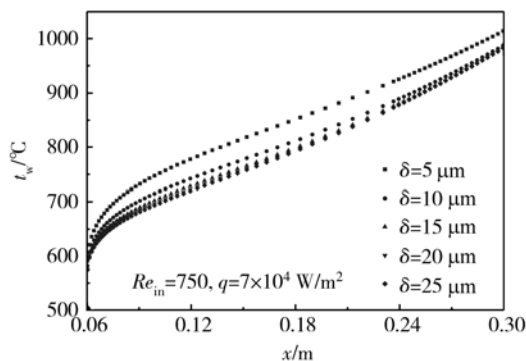


图5 不同催化剂薄层厚度时的壁面温度分布

Fig. 5 Wall temperature distributions at different film thicknesses

定的实验条件下, 催化剂厚度为 $10\sim 15 \mu\text{m}$ 比较合适.

2.4 入口雷诺数的影响

图6给出了不同入口雷诺数和不同热流密度时的甲烷转化率. 随着入口雷诺数的增加, 流体的流速增加, 反应停留时间减小, 转化率降低. 计算结果还说明 $Re_{in}=400$ 时, 甲烷的转化率可以达到 $65\%\sim 85\%$, 而当 $Re_{in}=2250$ 时, 甲烷的转化率只有 $10\%\sim 20\%$. 因此, 为了保证足够高的转化率使得通入发动机燃烧室的燃料有较高的氢气含量, 较少的水蒸气, 要求入口雷诺数不能太高, 否则必须通过其他方法提高催化反应的转化率.

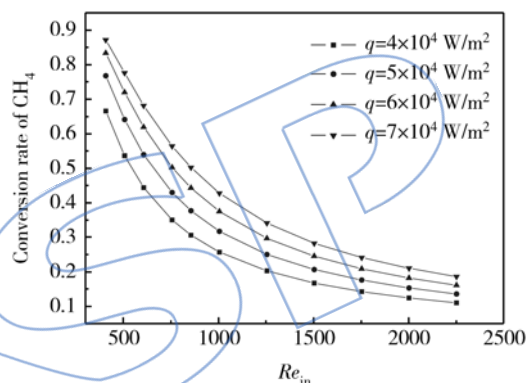


图6 不同入口雷诺数和热流密度时甲烷的转化率比较

Fig. 6 Conversion rate of methane at different inlet Reynolds numbers and heat fluxes

图7给出了不同入口雷诺数下沿流向化学反应吸热量占总吸热量的比例. 计算值沿流向不断升高, 因为壁面温度升高导致的催化反应速率的

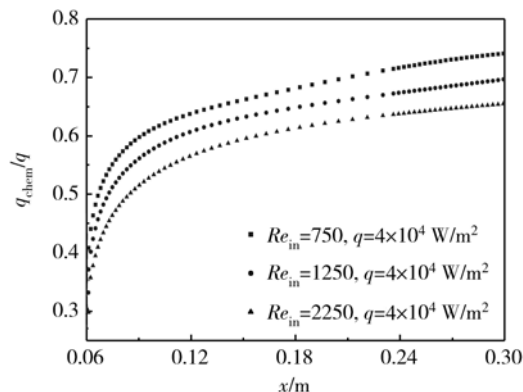


图7 不同入口雷诺数下化学反应吸热量占总吸热量的比例

Fig. 7 Ratio of reaction heat at different inlet Reynolds numbers

提高,以及对流换热部分吸热量的减小.随着入口雷诺数的提高,比例值减小,原因既包括化学反应部分吸热量的减少,也包括对流换热部分吸热量的增加.图7中计算结果还表明,相应计算工况下,化学反应吸热量的比例达到了50%~75%.因此在保证足够转化率的条件下,为了提高壁面能够承受的热流密度值,必须提高吸热反应的反应速率.

2.5 入口压力的影响

图8给出了不同入口压力时化学反应吸热量占总吸热量的比例.随着入口压力的升高,化学反应占总吸热量比例降低,说明了吸热反应速率的降低.根据式(4)可知,吸热反应(1),(3)的反应速率会随着入口压力的升高而降低,与计算结果吻合.吸热量降低,壁面温度升高,如图9所示.

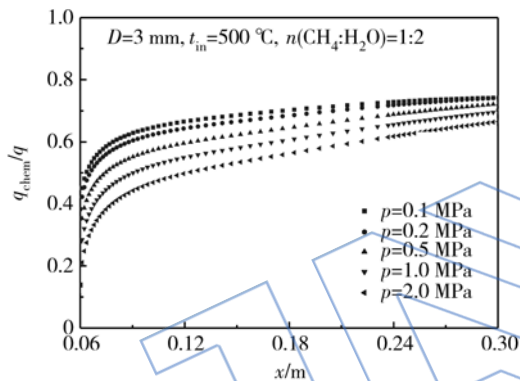


图8 不同入口压力时反应吸热量占总吸热量的比例
Fig. 8 Ratio of reaction heat at different inlet pressures

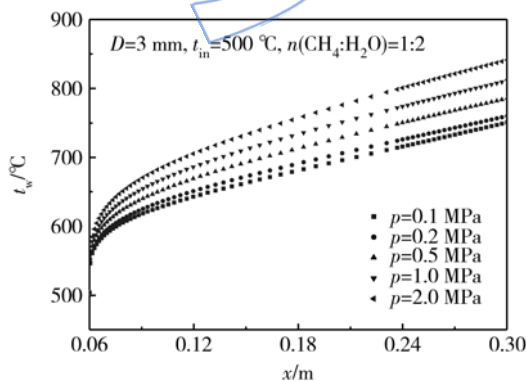


图9 不同入口压力时的壁面温度
Fig. 9 Wall temperature distributions at different inlet pressures

2.6 入口温度的影响

图10为不同入口温度时的壁面温度分布.随着入口温度的升高,壁面温度升高.入口处附近壁

面温度差值较大,但随着轴向距离的增大,温度差值减小.其主要原因是,入口温度较高时,同一位置处化学反应吸热量较大,因此壁面温度升高程度小于温度较低时的情况.图11为不同入口温度时产物氢气摩尔分数沿管长方向的变化.氢气的摩尔分数随着入口温度的增大而增大,但是变化很小,而且在出口处氢气的摩尔分数趋于一致.说明随着入口温度的升高和壁面温度升高,反应速率升高,但是影响程度相对较轻.

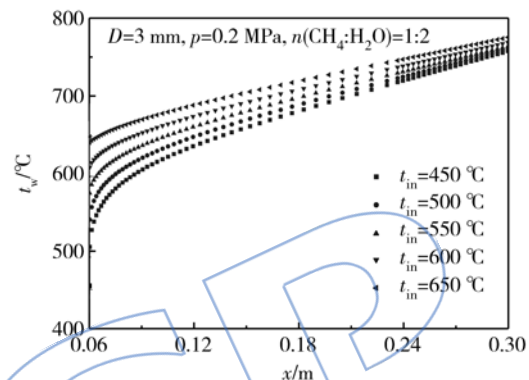


图10 不同入口温度时的壁面温度分布
Fig. 10 Wall temperature distributions at different inlet temperatures

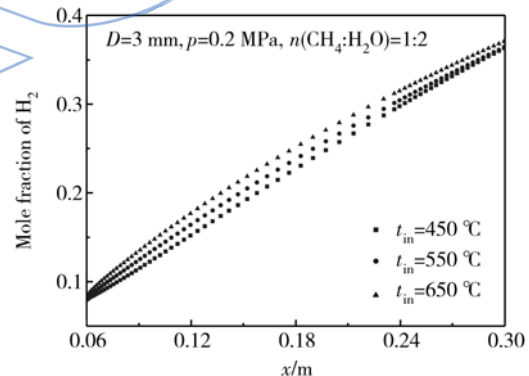


图11 不同入口温度时氢气摩尔分数沿管长的变化
Fig. 11 Lengthwise variation of mole fraction of H₂ at different inlet temperatures

图12给出了不同入口温度时化学反应吸热量占总吸热量的比例.入口温度越高,化学反应吸热量占总吸热量的比例越高.对于入口温度为450,500,550 °C工况,反应吸热量沿管长方向升高;对于入口温度为600,650 °C工况,反应吸热量沿管长方向降低.其主要原因是,化学反应速率主要受温度以及反应物生成物浓度的影响.壁面温度的升高有利于提高反应速率;但是沿管长方向,随着轴向距离的增大,反应物浓度降低、生成物浓

度升高,又使得反应速率减小.对于450,500,550℃时工况,温度的升高起主要作用,因此沿管长方向,随着 x 的增大,化学反应升高,反应吸热量增大.而对入口温度为600,650℃工况,入口处温度已经较高,壁面温度升高的程度较弱,影响较小,此时对化学反应速率影响起主要作用的是浓度的降低.因此沿管长方向,随着沿管长方向距离的增大,反应速率降低,反应吸热量降低.当入口温度等于650℃时,吸热量占比例大于1,说明此时反应吸热量大于壁面热流量,入口气体加热壁面.计算结果还说明,不同工况的出口处壁面温度相差不大,产物氢气含量接近.

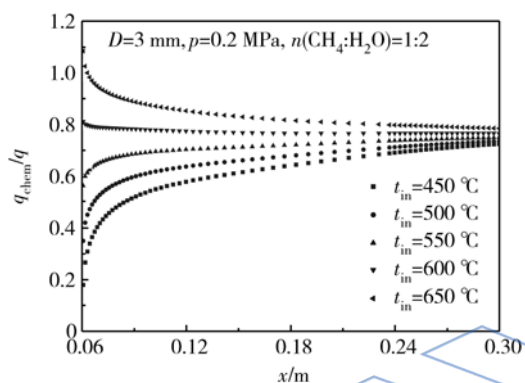


图12 不同入口温度时反应吸热量占总吸热量的比例

Fig. 12 Ratio of reaction heat at different inlet temperatures

2.7 入口组分比的影响

图13给出了入口处甲烷、水蒸气不同组分的摩尔比(简称组分比)时的壁面温度.图中所示,随着甲烷水蒸气组分比的减小,壁面温度先减小后

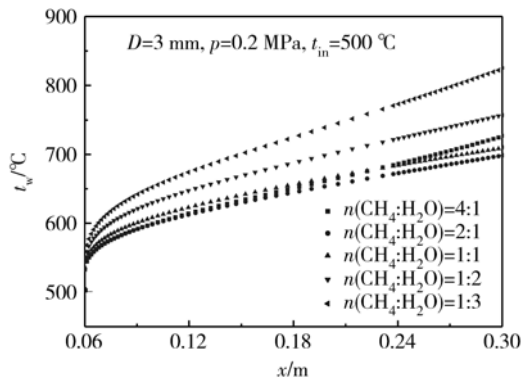


图13 不同入口组分比时的壁面温度分布

Fig. 13 Wall temperature distributions at different inlet concentration

增加.主要原因是,当甲烷或水蒸气的组分比过高时,实际反应量不够,吸热量太少,因此存在最佳的组分比.最低壁面温度对应的组分比在 $n(\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O})=2:1\sim 1:2$ 之间.图14中氢气摩尔分数的变化说明了同样的规律.

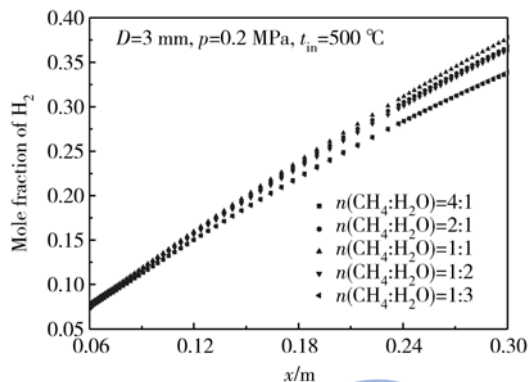


图14 不同组分比时氢气摩尔分数沿管长的变化

Fig. 14 Lengthwise variation of mole fraction of H_2 at different inlet concentration

3 结论

1) 数值模拟了层流条件下甲烷水蒸气重整吸热反应强化管内换热的过程.计算结果表明,甲烷重整吸热反应能够有效降低壁面温度.

2) 提高催化剂活性和增加薄层厚度,可以增加化学反应吸热量,降低壁面温度.但是当薄层厚度达到一定值时,受薄层内反应物扩散的限制,再增加薄层厚度效果很小.

3) 随着入口雷诺数的增加,流体的流速增加,反应停留时间减小,转化率降低.

4) 入口压力越大,反应速率及反应吸热量越小,壁面温度越高.入口温度的提高会使得近入口处壁面温度上升,但是对下游壁面温度的影响很小.

5) 存在最佳的入口反应物组分比,从而获得较低的壁面温度和较高的出口氢气含量.所计算工况下的值在 $n(\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O})=2:1\sim 1:2$ 之间.

参考文献:

- [1] Huang H, Spadaccini L J, Sobel D R. Fuel-cooled thermal management for advanced aeroengines[J]. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2004, 126 (2): 284-293.
- [2] Kurganov V A, Zeigarnik Y A, Korabelnikov A V, et al. Thermochemical principle of cooling based on steam con-

- version of methane[J]. Thermal Engineering, 1996, 143 (3):198-210.
- [3] Glickstein M R, Spadaccini L J. Applications of endothermic reaction technology to the high speed civil transport [R]. NASA Contractor Report 207404, 1998.
- [4] Kuranov A, Korabelnikov A. Hypersonic technologies of atmospheric cruise flight under Ajax concept[R]. AIAA 2008-2524, 2008.
- [5] Kuranov A, Korabelnikov A. Catalytic structures for thermochemical protection and fuel conversion [R]. AIAA 2009-7223, 2009.
- [6] Kuranov A, Korabelnikov A. Hydrocarbon fuel conversion in the thermal protection reactor[R]. AIAA 2009-7376, 2009.
- [7] Korabelnikov A, Kuranov A L. Hypersonic flight vehicle heat protection using chemical heat regeneration [R]. AIAA 2002-0913, 2002.
- [8] Kuranov A, Korabelnikov A. Atmospheric cruise flight challenges for hypersonic vehicles under the Ajax concept [J]. Journal of Propulsion and Power, 2008, 24 (6): 1229-1247.
- [9] 刘峰, 姜培学, He S. 催化剂薄层内甲烷水蒸气重整反应强化管内对流换热的数值模拟[J]. 工程物理学报, 2006, 27 (6): 987-989.
- LIU Feng, JIANG Peixue, He S. Numerical simulation of enhanced convection heat transfer using methane-steam reforming in catalyst films in a vertical tube[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2006, 27 (6): 987-989. (in Chinese)
- [10] 刘峰. 催化剂薄层内甲烷水蒸气重整反应强化管内对流换热研究[D]. 北京: 清华大学, 2005.
- LIU Feng. Enhanced convection heat transfer using methane-steam reforming in catalyst films in vertical tubes[D]. Beijing: Tsinghua University, 2005. (in Chinese)
- [11] Xu J, Gilbert F F. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift I: intrinsic kinetics[J]. AIChE Journal, 1989, 35(1): 88-96.
- [12] 李绍芬. 化学与催化反应工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 1986.
- LI Shaofen. Chemical and catalytic reaction engineering [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1986. (in Chinese)
- [13] 贾力. 高等传热学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2003.
- JIA Li. Advanced heat transfer [M]. Beijing: Higher Education Press, 2003. (in Chinese)