

文章编号:1000-8055(2012)03-0551-09

微环形腔内有氧条件下 $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 催化重整 反应特性数值研究

闫云飞^{1,2}, 张 力^{1,2}, 牛立祥², 冉景煜^{1,2}, 涂维峰²

(1. 重庆大学 低品位能源利用技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400030;

2. 重庆大学 动力工程学院, 重庆 400030)

摘 要: 基于表面反应详细机理, 数值研究了微环形腔内有氧条件下, 组分、温度、质量流量对甲烷/水/二氧化碳催化重整反应特性的影响。结果表明: 低温下, 增大水的含量可提高产氢量, 而增大二氧化碳含量对产氢量无明显影响。增大二氧化碳或水的含量, 可提高甲烷转化率。低温下二氧化碳、水等组分的改变对甲烷重整反应的影响较小, 高温下组分的影响增强。质量流量增大, 出口氢气、一氧化碳质量分数和甲烷转化率明显降低。高流量下加入水或二氧化碳对甲烷转化率的影响已不再明显。当水(二氧化碳)作为产物时, 质量流量的增大对其影响并不大; 而做为反应物时, 质量流量增大, 使出口处水(二氧化碳)的质量分数升高。

关 键 词: 微环形腔; 表面反应; 甲烷; 二氧化碳; 水; 重整特性

中图分类号: TK91

文献标志码: A

Numerical investigation on characteristics of $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ reforming reaction in presence of O_2 in micro-annular chamber

YAN Yun-fei^{1,2}, ZHANG Li^{1,2}, NIU Li-xiang²,RAN Jing-yu^{1,2}, TU Wei-feng²(1. Key Laboratory of Low-grade Energy Utilization Technologies and
Systems (Chongqing University), Ministry of Education,

Chongqing 400030, China;

2. College of Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: The effect of component, temperature and flow on characteristic of methane/steam/carbon dioxide reforming reaction in the presence of oxygen in micro-annular chamber was numerically simulated using the surface elementary reaction mechanism. The results indicate that the effect of steam on the yields of H_2 is obvious but the effect of carbon dioxide is inconspicuous at low temperature. Increasing the content of steam (carbon dioxide) can improve the conversion efficiency of methane. As the temperature rises, the effect of steam (carbon dioxide) component on the characteristic of reforming reaction becomes more obvious. The content of hydrogen (carbon monoxide) and the conversion efficiency of methane at outlets obviously decrease with increasing flow rate. The effect of steam (carbon dioxide) on the conversion efficiency of methane becomes is no longer obvious at high flow rate. As a

收稿日期:2011-04-30; 修订日期:2011-08-29

基金项目:国家自然科学基金(50906103;50876118)

作者简介:闫云飞(1978—),男,河南平顶山人,副教授,博士,主要从事燃烧、能源转换及利用研究。

product of the reaction, the content of steam (carbon dioxide) at outlets maintains unchanged with increasing flow rate. On the contrary, as a reactant of the reaction, the content of steam (carbon dioxide) at outlets increases with increasing flow rate.

Key words: micro-annular chamber; surface elementary reaction; methane; carbon dioxide; steam; reforming reaction characteristics

微型能源装置具有质量轻、能量密度高、寿命长等优点,已成为能源动力学科的研究热点,但其燃烧装置结构特征尺寸小于甲烷空间反应火焰传播的熄火尺寸,散热损失大,火焰易熄灭,使常规空间反应无法稳定进行^[1-2]. 氢气以其良好的燃烧特性成为解决微燃烧中稳定燃烧的首选燃料^[3],但直接向燃烧室加氢没有工业应用价值. 燃气预混可以提高燃烧速度;碳氢燃料在预混腔内催化重整产生部分 H_2 可以强化稳定燃烧、提高燃烧效率. 因此提出了甲烷和湿空气中水蒸气预混催化重整制氢燃烧技术^[4].

在工业领域中甲烷重整制氢已得到广泛应用,但微尺度重整制氢研究主要集中在反应器结构、材料和催化剂的改良对重整性能的影响^[5-6]. 甲烷水蒸气重整反应需在较高水碳比下才能顺利进行,而重整混合气(甲烷、氧气和氢气)中含有水蒸气会使甲烷/氧气层流预混火焰传播速度降低, CO_2 含量也会对甲烷重整反应性能产生一定影响^[7]. 在 CH_4/O_2 自热重整反应中甲烷与氧气发生氧化反应产生水蒸气和 CO_2 ,产生的水蒸气和 CO_2 在催化剂作用下又可以继续和甲烷进行重整反应. Connor 等^[8]认为在一个反应器内的能量利用率要比热传导方式高,同时氧化反应生成的 CO_2 参与反应可有效抑制 CH_4/O_2 燃烧反应所产生的局部热点. Tomishige 等^[9]对固定床内 $CH_4/CO_2/O_2$ 在 Pt/Al_2O_3 和 Ni/Al_2O_3 催化剂上重整燃烧反应的产物和温度特性进行了研究,表明催化剂种类(如 Pt/Al_2O_3 和 Ni/Al_2O_3)对 CH_4/CO_2 反应特性影响不明显,但对于 CH_4/O_2 反应, Pt/Al_2O_3 贵金属催化剂的活性要高些. Hoang 等^[10]研究了硫化物铝基镍催化剂作用下甲烷湿空气自热催化重整耦合反应的产氢特性,认为水蒸气/甲烷摩尔比对整个反应有重要影响. Li 等^[11]研究了不同催化剂量(Ni)、不同 $CH_4/H_2O/O_2/Ar$ 组分比例和不同环境温度对 $CH_4/H_2O/O_2$ 催化反应特性的影响,表明不适当的 $CH_4/H_2O/O_2$ 供气比例会使 $Ni/\gamma-Al_2O_3$ 氧化成为 $NiAl_2O_4$ 而失去反应活性. 目前对甲烷水蒸气

的重整特性、甲烷与氧气的催化燃烧特性有较多研究,对微细尺度下甲烷自热重整的研究较少,深入研究氧气、 CO_2 、水蒸气对甲烷的重整反应特性及其影响程度的报道更少. 因此,本文针对微环形腔内有氧条件下 $CH_4/H_2O/CO_2$ 催化重整的反应特性进行研究,探讨组分($CH_4/CO_2/H_2O/O_2$ 比例)、催化壁面温度、质量流量对甲烷催化重整反应的影响规律.

1 物理模型与数学模型

1.1 物理模型

微环形腔由 6 个旋流槽道和环形腔组成,见图 1. 环形腔外圆直径为 21 mm,内圆直径为 14 mm,高为 0.5 mm;旋流槽对称布置,为边长 1 mm 的正方形圆弧腔; $CO_2/H_2O/O_2$ 入口位于圆心处,直径为 1 mm;燃料入口直径为 0.3 mm,位于半径为 2 mm 的圆上;12 个出口孔直径为 1 mm,均匀布置在预混腔底面. 微环形腔的旋流数为 0.51,旋流槽可提高燃料/空气的预混效果, $CO_2/H_2O/O_2$ 和燃料分别从径向和轴向经旋流槽进入预混腔旋转再充分混合,同时发生催化反应. 镍基催化剂涂覆在重整腔内壁面.

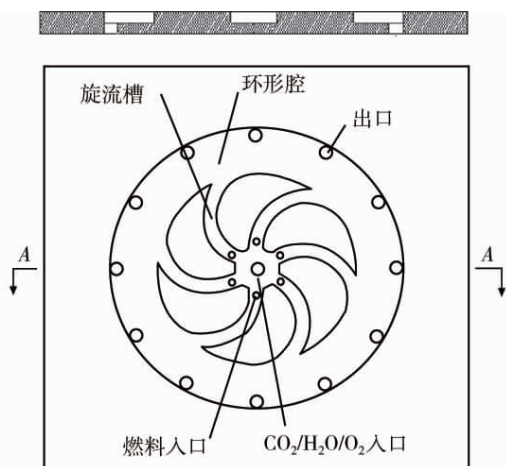


图 1 微环形腔结构

Fig. 1 Structure of micro circular chamber

1.2 数学模型

微环形腔空间尺寸小,混合物流速低,计算中忽略体积力、流动耗散作用、气体辐射及内壁面涂覆催化剂对体积的影响等.控制方程主要包括连续性方程、组分方程、动量方程、能量方程和理想气体状态方程等^[12].

连续方程

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j) = 0 \quad (1)$$

组分方程

$$\rho \frac{\partial Y_s}{\partial t} + \rho u_j \frac{\partial Y_s}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(D \rho \frac{\partial Y_s}{\partial x_j} \right) + R_s \quad (2)$$

动量方程

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho u_i) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j u_i) = \\ - \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right] \end{aligned} \quad (3)$$

能量方程

$$\begin{aligned} \rho \frac{Dh}{Dt} - \frac{\partial p}{\partial t} = \\ \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\sum_s D \rho \frac{\partial Y_s}{\partial x_j} h_s \right) + q \end{aligned} \quad (4)$$

理想气体状态方程

$$p = \rho R T \sum \frac{Y_s}{M_s} \quad (5)$$

式中 p 是压强, ρ 是密度, t 是时间, u 是速度, μ 是动力黏度, R 是通用气体常数, T 是绝对温度, h 为混合物焓, q 为反应热效应, D 为扩散系数, λ 为导热系数, Y_s , M_s 和 R_s 分别为组分 s 的质量分数、摩尔质量和生成或消耗速率.

微环形腔内甲烷的转化率计算公式为

$$X = \frac{m_{\text{in}}^{\text{CH}_4} - m_{\text{out}}^{\text{CH}_4}}{m_{\text{in}}^{\text{CH}_4}} \times 100\% \quad (6)$$

其中 $m_{\text{in}}^{\text{CH}_4}$ 为微环形腔进口的甲烷质量流量, $m_{\text{out}}^{\text{CH}_4}$ 为微环形腔出口的甲烷质量流量.

2 网格化分、边界条件、计算方法及反应机理

网格采用 Tet/Hybrid 形式,经网格数量无关性检验,总网格数约为 22 万时,计算结果与网格数量基本无关,图 2 为网格划分图.采用质量入口边界条件,流动出口边界条件,无滑移等壁温边界条件,入口气温为 400 K;耦合计算流体力学软件 FLUENT 和化学反应动力学软件 CHEMKIN 进行运算,采用 P1 辐射模型,流动为层流,流体密度变化遵循理想气体方程,混合气的传热系数,

黏滞系数和导热系数分别按各组分的质量加权平均计算.采用有限容积法来离散方程,对流项的离散采用 2 阶迎风格式,采用双精度非耦合求解器,压力和速度的耦合采用 SIMPLE (semi-implicit method for pressure linked equations) 格式进行求解.

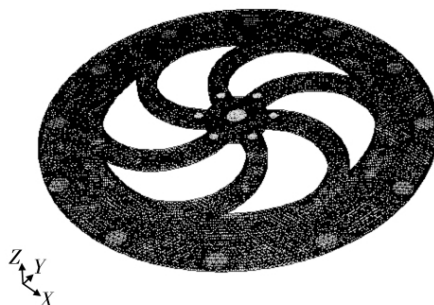


图 2 微环形腔的网格划分

Fig. 2 Grid of micro circular chamber

因预混重整腔空间尺寸较小,可忽略空间反应,只考虑表面催化反应.文中采用甲烷水蒸气在 Ni 表面上的 42 步详细动力学反应机理,见表 1^[13],包括 6 个吸附基元反应、30 个表面化学基元反应和 6 个解吸附基元反应,其中涉及 13 种表面相组分: Ni(s) , $\text{H}_2\text{O(s)}$, H(s) , OH(s) , CO(s) , C(s) , $\text{CH}_3\text{(s)}$, $\text{CH}_2\text{(s)}$, CH(s) , $\text{CH}_4\text{(s)}$, O(s) , $\text{CO}_2\text{(s)}$, HCO(s) 和 7 种气相组分: CH_4 , O_2 , N_2 , H_2O , CO_2 , CO , H_2 .

为验证反应机理的合理性,采用文献[14]中管状反应器模型及 $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ 摩尔比为 1 : 0.5 : 2.5, CH_4 空速为 4800 h^{-1} 等反应条件,利用本文反应机理得到了甲烷转化率随反应温度的变化,与文献[14]中的 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂温度变化特性进行比较,结果见图 3.可以看出,因实

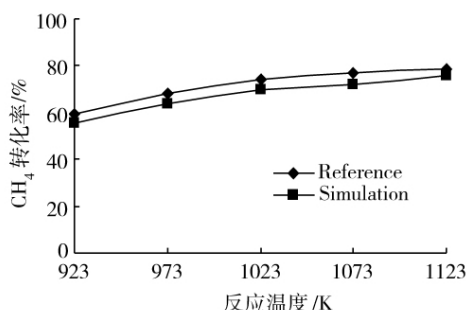


图 3 反应温度对甲烷转换效率的影响

Fig. 3 Effect of reaction temperature on conversion rate of CH_4

表 1 甲烷-水蒸气在 Ni 基催化剂表面催化反应机理
Table 1 Surface reaction mechanism for steam-methane reforming on Ni-based catalysts

Reaction	Pre-exponential factor	Activation energy/(J · (Kg · mol) ⁻¹)
H ₂ + 2Ni(s)→2H(s)	3.62×10 ⁸	0
2H(s)→H ₂ + 2Ni(s)	2.55×10 ¹⁸	8.12×10 ⁷
O ₂ + 2Ni(s)→2O(s)	9.09×10 ⁷	0
2O(s)→O ₂ + 2Ni(s)	4.28×10 ²²	4.75×10 ⁸
CH ₄ + Ni(s)→CH ₄ (s)	2.73×10 ³	0
CH ₄ (s)→CH ₄ + Ni(s)	8.71×10 ¹⁵	3.75×10 ⁷
H ₂ O + Ni(s)→H ₂ O(s)	3.22×10 ⁴	0
H ₂ O(s)→H ₂ O + Ni(s)	3.73×10 ¹²	6.08×10 ⁷
CO ₂ + Ni(s)→CO ₂ (s)	2.06	0
CO ₂ (s)→CO ₂ + Ni(s)	6.45×10 ⁷	2.60×10 ⁷
CO + Ni(s)→CO(s)	1.29×10 ⁵	0
CO(s)→CO + Ni(s)	3.56×10 ¹¹	1.11×10 ⁸
H(s) + O(s)→Ni(s) + OH	5.00×10 ²¹	9.79×10 ⁷
Ni(s) + OH→H(s) + O(s)	1.78×10 ²⁰	3.61×10 ⁷
H(s) + OH(s)→Ni(s) + H ₂ O(s)	3.00×10 ¹⁹	4.27×10 ⁷
Ni(s) + H ₂ O(s)→H(s) + OH(s)	2.27×10 ²⁰	9.18×10 ⁷
2OH(s)→H ₂ O(s) + O(s)	3.00×10 ²⁰	1.00×10 ⁸
H ₂ O(s) + O(s)→2OH(s)	6.37×10 ²²	2.11×10 ⁸
C(s) + O(s)→Ni(s) + CO(s)	5.20×10 ²²	1.48×10 ⁸
Ni(s) + CO(s)→C(s) + O(s)	1.35×10 ²¹	1.16×10 ⁸
CO(s) + O(s)→Ni(s) + CO ₂ (s)	2.00×10 ¹⁸	1.24×10 ⁸
Ni(s) + CO ₂ (s)→CO(s) + O(s)	4.65×10 ²²	8.93×10 ⁷
Ni(s) + HCO(s)→H(s) + CO(s)	3.70×10 ²⁰	0
H(s) + CO(s)→Ni(s) + HCO(s)	4.02×10 ¹⁹	1.32×10 ⁸
Ni(s) + HCO(s)→CH(s) + O(S)	3.70×10 ²³	9.58×10 ⁷
CH(s) + O(S)→Ni(s) + HCO(s)	4.60×10 ¹⁹	1.10×10 ⁸
Ni(s) + CH ₄ (s)→H(s) + CH ₃ (s)	3.70×10 ²⁰	5.77×10 ⁷
H(s) + CH ₃ (s)→Ni(s) + CH ₄ (s)	6.03×10 ²⁰	6.16×10 ⁷
Ni(s) + CH ₃ (s)→H(s) + CH ₂ (s)	3.70×10 ²³	1.00×10 ⁸
H(s) + CH ₂ (s)→Ni(s) + CH ₃ (s)	1.29×10 ²²	5.53×10 ⁷
Ni(s) + CH ₂ (s)→H(s) + CH(s)	3.70×10 ²³	9.71×10 ⁷
H(s) + CH(s)→Ni(s) + CH ₂ (s)	4.09×10 ²³	7.92×10 ⁷
Ni(s) + CH(s)→H(s) + C(s)	3.70×10 ²⁰	1.88×10 ⁷
H(s) + C(s)→Ni(s) + CH(s)	4.56×10 ²¹	1.61×10 ⁸
CH ₄ (s) + O(s)→OH(s) + CH ₃ (s)	1.70×10 ²³	8.83×10 ⁷
OH(s) + CH ₃ (s)→CH ₄ (s) + O(s)	9.88×10 ²¹	3.04×10 ⁷
CH ₃ (s) + O(s)→OH(s) + CH ₂ (s)	3.70×10 ²³	1.30×10 ⁸
OH(s) + CH ₂ (s)→CH ₃ (s) + O(s)	4.61×10 ²⁰	2.36×10 ⁷
CH ₂ (s) + O(s)→OH(s) + CH(s)	3.70×10 ²³	1.27×10 ⁸
OH(s) + CH(s)→CH ₂ (s) + O(s)	1.46×10 ²²	4.71×10 ⁷
CH(s) + O(s)→OH(s) + C(s)	3.70×10 ²⁰	4.81×10 ⁷
OH(s) + C(s)→CH(s) + O(s)	1.63×10 ²⁰	1.29×10 ⁸

验过程是在恒温环境中进行,实验结果比数值研究结果变高,甲烷转化率最大偏差为 6.8%,但两者变化趋势一致,表明本文反应机理能够反映出甲烷催化重整反应的基本变化规律。

3 结果与分析

3.1 组分对催化重整反应的影响

3.1.1 CO_2 含量变化

设定甲烷质量流量为 3 g/h, $\text{CH}_4/(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2)$ 的质量流量比为 0.2, ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ 以下简称混合气),催化壁面温度恒定为 950 K,忽略了混合气密度由水蒸气和 CO_2 含量不同而引起的变化,保持 CH_4/O_2 摩尔比为 4/1 不变,改变 CO_2 含量来研究其对于反应的影响。图 4~图 6 为不同 CO_2 含量时出口处各物质质量分数、转化率的变化规律。

图 4 为 H_2 , H_2O , CO 质量分数随着 CO_2 含量增加的变化规律。随着 CO_2 含量的增大, H_2 质量分数并没有明显变化,而 CO 和 H_2O 的质量分数有较大提高。出口处 H_2 质量分数从 $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0$ 时的 1.023% 降低到 $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$ 时的 0.935%, 没有明显变化; 出口处 H_2O 质量分数从 $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0$ 时的 2.630% 增加到 $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$ 时的 6.395%; 出口处 CO 质量分数从 $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0$ 时的 5.442% 增加到 $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$ 时的 14.694%。这是由于在催化剂作用下, CO_2 吸附生成 $\text{CO}_2(\text{s})$, $\text{CO}(\text{s})$ 和 $\text{O}(\text{s})$, O_2 吸附生成 $\text{O}(\text{s})$, CH_4 吸附生成 $\text{CH}_4(\text{s})$, $\text{CH}_3(\text{s})$, $\text{CH}_2(\text{s})$, $\text{CH}(\text{s})$, $\text{C}(\text{s})$ 和 $\text{H}(\text{s})$ 。 CO_2 含量的增大,使得 $\text{CO}(\text{s})$ 和 $\text{O}(\text{s})$ 等占据的活性位增多。 $\text{C}(\text{s})$ 和较多的 $\text{O}(\text{s})$ 也生成 $\text{CO}(\text{s})$, 除部分 $\text{CO}(\text{s})$ 又与 $\text{O}(\text{s})$ 生成 $\text{CO}_2(\text{s})$ 外, 大部分 $\text{CO}(\text{s})$ 脱附后生成 CO ; 由于 $\text{O}(\text{s})$ 量的增加, $\text{H}(\text{s})$ 与 $\text{O}(\text{s})$ 生成 $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 的基元反应的反应速度比 $\text{H}(\text{s})$ 脱附后生成 H_2 的基元反应快。因此, 除一部分 $\text{H}(\text{s})$ 脱附后生成 H_2 外, $\text{H}(\text{s})$ 和较多的 $\text{O}(\text{s})$ 最终生成 H_2O 。使得 CO 和 H_2O 质量分数的增加, H_2 质量分数没有发生明显变化。表明一定温度下, $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2$ 反应时提高 CO_2 含量可增大 CO 产量, 但对 H_2 产量没有明显影响。图 5 为 CH_4 和 CO_2 出口质量分数随着 CO_2 含量增加的变化规律。图 6 为 CH_4 转化率随 CO_2 含量增加的变化规律。图 5、图 6 表明随着 CO_2 含量的增大, 出口 CH_4 质量分数有降低趋势, CO_2 质量分数则大幅提高。出口处 CH_4

质量分数从 $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0$ 时的 12.185% 降低到 $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$ 时的 10.821%; 出口处 CO_2 质量分数从 $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0$ 时的 2.887% 增加到 $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$ 时的 35.777%。由于反应条件本身就是提高 CO_2 含量, 因此出口 CO_2 质量分数的提高是显而易见的; 而 CO_2 含量提高, 增大了 CH_4 与 CO_2 相关基元反应的反应速率, 使更多的 CH_4 发生反应, 进而降低了 CH_4 出口处的质量分数, 使 CH_4 的转化率提高, CH_4 转化率从 $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0$ 时的 26.889% 提高到 $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$ 时的 35.071%。

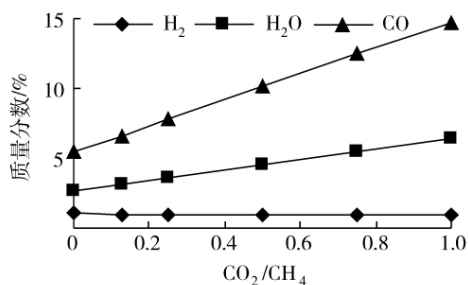


图 4 950 K 下 CO_2 含量对生成物的影响

Fig. 4 Effect of CO_2 content on products at 950 K

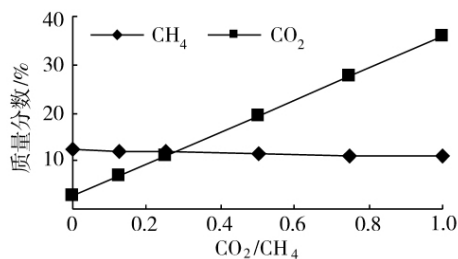


图 5 950 K 下 CO_2 含量对反应物的影响

Fig. 5 Effect of CO_2 content on reactants at 950 K

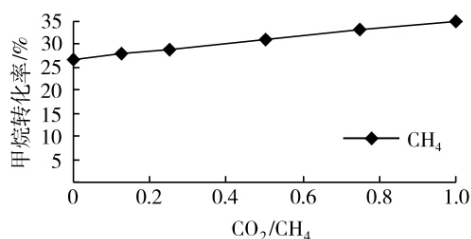


图 6 950 K 下 CO_2 含量对 CH_4 转化率的影响

Fig. 6 Effect of CO_2 content on CH_4 conversion efficiency at 950 K

3.1.2 H_2O 含量变化

设定甲烷质量流量为 3 g/h, $\text{CH}_4/(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2)$ 的质量流量比为 0.2, 催化壁面温度恒

定为 950 K, 忽略了混合气密度由水蒸气和 CO_2 含量不同而引起的变化, 保持 CH_4/O_2 摩尔比为 4/1 不变, 改变 H_2O 含量来研究其对于反应的影响. 图 7~图 9 分别给出了不同 H_2O 含量时出口处各物质质量分数、转化率的变化规律.

图 7 为 H_2 , CO , CO_2 质量分数随着 H_2O 含量增加的变化规律, 随着 H_2O 含量的增大, H_2 质量分数出现增加趋势, CO_2 质量分数有较大增加, 而 CO 质量分数减小. 出口处 H_2 质量分数从 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=0$ 时的 1.023% 增加到 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=1$ 时的 1.423%; 出口处 CO_2 质量分数从 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=0$ 时的 2.887% 增加到 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=1$ 时的 5.804%; 出口处 CO 质量分数从 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=0$ 时的 5.442% 降低到 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=1$ 时的 4.538%. 这是由于在催化剂作用下, H_2O 吸附生成 $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, $\text{OH}(\text{s})$, $\text{H}(\text{s})$ 和 $\text{O}(\text{s})$; O_2 吸附生成 $\text{O}(\text{s})$, CH_4 吸附生成 $\text{CH}_4(\text{s})$, $\text{CH}_3(\text{s})$, $\text{CH}_2(\text{s})$, $\text{CH}(\text{s})$, $\text{C}(\text{s})$ 和 $\text{H}(\text{s})$. H_2O 含量的增大, 使得 $\text{OH}(\text{s})$, $\text{H}(\text{s})$ 和 $\text{O}(\text{s})$ 等占据的活性位增多. 由于初始 H_2O 含量的增加, 抑制了 $\text{H}(\text{s})$ 和 $\text{O}(\text{s})$ 生成 H_2O 的基元反应, 使得较多的 $\text{H}(\text{s})$ 脱附后生成 H_2 . $\text{CH}(\text{s})$, $\text{C}(\text{s})$ 与 $\text{O}(\text{s})$ 生成 $\text{CO}(\text{s})$, 除部分 $\text{CO}(\text{s})$ 脱附后生成 CO 外, $\text{CO}(\text{s})$ 又与过剩的 $\text{O}(\text{s})$ 生成 $\text{CO}_2(\text{s})$. 因此, H_2O 含量增加时, H_2 , CO_2 的产量增加, 而 CO 质量分数下降.

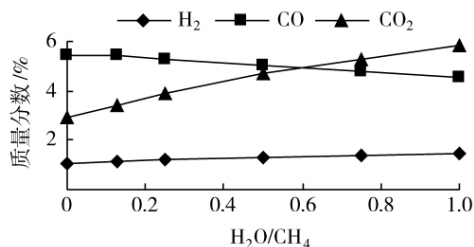


图 7 950 K 下 H_2O 含量对生成物的影响

Fig. 7 Effect of H_2O content on products at 950 K

图 8 为 CH_4 和 H_2O 出口质量分数随着 H_2O 含量增加的变化规律. 图 9 为 CH_4 转化率随 H_2O 含量增加的变化规律. 图 8、图 9 表明随着 H_2O 含量的增大, 出口 CH_4 质量分数有降低趋势, H_2O 质量分数则大幅提高. 出口处 CH_4 质量分数从 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=0$ 时的 12.185% 降低到 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=1$ 时的 11.713%; 出口处 H_2O 质量分数从 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=0$ 时的 2.630% 增加到 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=1$ 时的 19.778%. 由于进口 H_2O 含量的不断提高, 最终会导致出口处 H_2O 质量分数的增大; 而

H_2O 含量提高, 增大了反应物的浓度从而提高了 CH_4 与 H_2O 相关基元反应的反应速率, 使 CH_4 的消耗量增大, 进而降低了 CH_4 出口处的质量分数, 使 CH_4 的转化率提高, CH_4 转化率从 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=0$ 时的 26.889% 提高到 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=1$ 时的 29.965%.

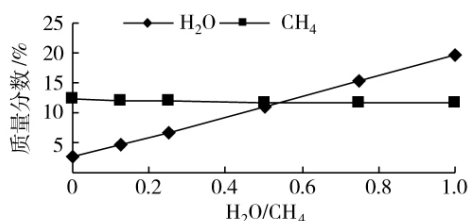


图 8 950 K 下 H_2O 含量对反应物的影响

Fig. 8 Effect of H_2O content on reactants at 950 K

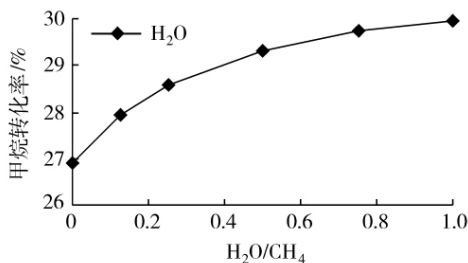


图 9 950 K 下 H_2O 含量对甲烷转化率的影响

Fig. 9 Effect of H_2O content on CH_4 conversion efficiency at 950 K

3.2 温度对催化重整反应的影响

甲烷质量流量为 3 g/h, $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2=4/1/1$, $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2=4/1/1$, $\text{CH}_4/\text{O}_2=4/1$ 时, 研究壁面温度对甲烷重整反应特性的影响.

图 10 可知相同 CH_4/O_2 比值下, 加入 CO_2 和 H_2O 对甲烷重整产氢产生有利影响, 且 CO_2 对产氢的影响要低于 H_2O , 尤其在高温条件下 H_2O 对产氢的影响更大. 在文中 CH_4/O_2 , $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2$, $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ 比例下, 壁温为 750 K 时出口处 H_2 质量分数分别为 0.49%, 0.45%, 0.56%; 壁温增加到 1050 K 时出口处 H_2 质量分数分别为 1.71%, 1.75%, 2.10%; 壁温增加到 1400 K 时出口处 H_2 质量分数分别增加到 2.89%, 3.23%, 4.66%. 图 11 表明温度低于 750 K 时, 各工况下 CO 质量分数差别不大, 几乎为零; 高于 750 K, 温度增加时, CH_4/O_2 , $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$, $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2$ 工况下 CO 质量分数成增大趋势且差异逐步明显. H_2O , CO_2 的加入对提高 CO

质量分数有很大影响,温度为 $750 \sim 1250 \text{ K}$ 时, CO_2 的影响比 H_2O 大;高于 1250 K 后, H_2O 的影响又比 CO_2 大。

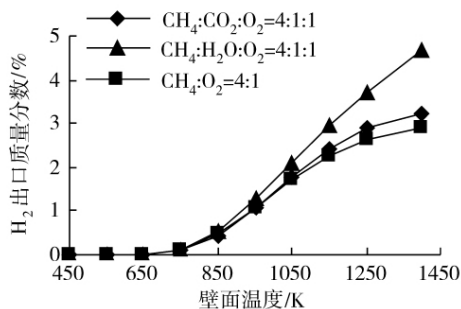


图 10 H_2 质量分数随壁温的变化

Fig. 10 Change of H_2 content with wall temperature

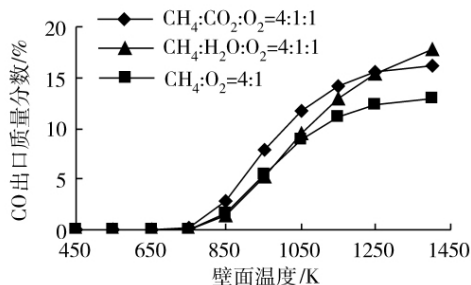


图 11 CO 质量分数随壁温的变化

Fig. 11 Change of CO content with wall temperature

图 12 表明低温下(小于 650 K),反应气组分不同对甲烷转化率的影响并不明显, CO_2 和 H_2O 的加入并没有明显提高甲烷的转化率. 壁温 650 K 时,在文中 CH_4/O_2 , $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2$, $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ 比值下,甲烷的转化率分别为 11.54% , 11.77% 和 11.09% . 随温度进一步提高, H_2O 和 CO_2 对甲烷转化率的影响逐渐显现, $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$, $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2$ 下的甲烷转化率比 CH_4/O_2 有

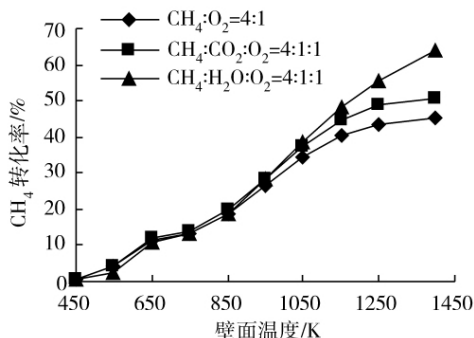


图 12 CH_4 转化率随壁温的变化

Fig. 12 Change of CH_4 conversion efficiency with wall temperature

明显提高,且 H_2O 的加入对甲烷转化率的影响大于 CO_2 . 壁温 1150 K 时甲烷转化率分别为 48.15% , 44.57% 和 40.59% ,壁温 1400 K 时分别为 63.80% , 50.71% 和 45.28% .

3.3 质量流量对催化重整反应的影响

催化壁面温度恒定为 950 K , $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 4/1/1$, $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2 = 4/1/1$ 时,研究甲烷湿空气混合气的质量流量对催化重整反应的影响. 图 13 中为反应气成份固定、壁面温度为 950 K 时,出口 H_2 质量分数随甲烷质量流量的变化规律. 质量流量增大,流速增大,反应时间变短,出口 H_2 质量分数明显降低. 反应气中加入 H_2O 对出口 H_2 的质量分数的影响大于 CO_2 的影响. 在 $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2 = 4/1/1$ 与 $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 4/1/1$ 的工况下,甲烷质量流量为 1 g/h 时,出口 H_2 质量分数为 1.43% , 1.76% ; 甲烷质量流量为 6 g/h 时,出口 H_2 质量分数减少为 0.69% , 0.81% . 反应气组份为 $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 4/1/1$ 时的出口 H_2 质量分数明显高于 $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2 = 4/1/1$ 的工况. 说明水蒸气的加入对甲烷产氢反应的影响更为明显. 图 14 为不同气体组份下, CO 质量分数随质量分数变化的变化规律. 与 H_2 质量分数变化规律不同的是, $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2 = 4/1/1$ 时 CO 质量分数高于 $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 4/1/1$ 的 CO 质量分数,原因在于,与加入 H_2O 时不同,加入 CO_2 时,除由 CH_4 吸附生成的 $\text{CH}(\text{s})$, $\text{C}(\text{s})$ 可以与 $\text{O}(\text{s})$ 生成 $\text{CO}(\text{s})$ 外, CO_2 自身吸附也可生成较多的 $\text{CO}(\text{s})$,进而使 CO 出口质量分数高于加入 H_2O 时的 CO 质量分数。

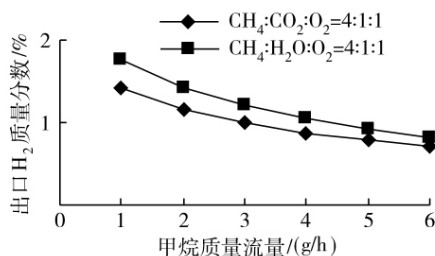


图 13 H_2 质量分数随质量流量的变化

Fig. 13 Change of H_2 content with flow rate

图 15、图 16 分别为质量流量对出口 H_2O , CO_2 质量分数的影响. 水蒸气含量的变化表明: 反应气组份为 $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2 = 4/1/1$ 时,质量流量的变化对出口水蒸气质量分数的影响并不明显,仅有略微波动;而反应气组份为 $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/$

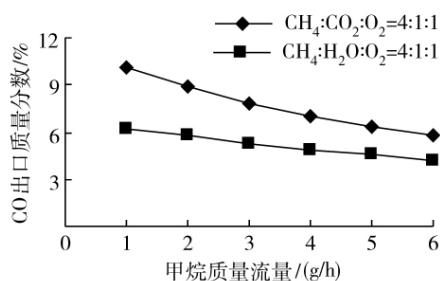
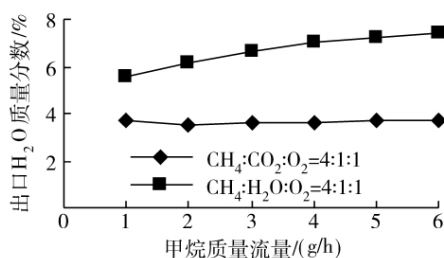
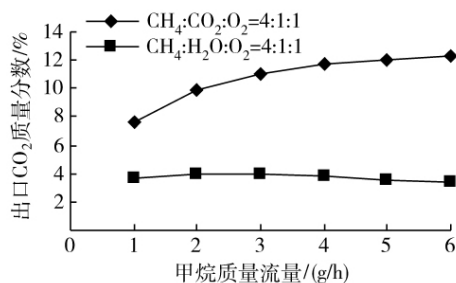


图 14 CO 质量分数随甲烷质量流量的变化

Fig. 14 Change of CO content with flow rate

图 15 H₂O 质量分数随质量流量的变化Fig. 15 Change of H₂O content with flow rate图 16 CO₂ 质量分数随质量流量变化的影响Fig. 16 Change of CO₂ content with flow rate

O₂=4/1/1 时,出口水蒸气的质量分数随着质量流量的增大而增大.表明当水蒸气做为反应的产物时,质量流量的增大对其影响并不是很大.而做为反应物时,总质量流量的增大,一方面导致水蒸气本身流量增加,另一方面也导致了在微细腔内的反应时间减少,影响了甲烷与水蒸气的反应,从而使出口处水蒸气的质量分数升高.图 15 表明 CO₂ 的含量变化规律与水蒸气变化规律相似.

图 17 表明了不同质量流量下甲烷转化率的变化规律.从反应机理来看,影响甲烷转化率的因素主要有 2 个.一个是流体在微环形腔中的气相的扩散;另一个是 CH₄ 在催化表面的吸附和反应速度.流量增大,气流微环形腔中的停留时间变短,且气相扩散阻力变大,组分扩散到催化剂表面的时间变长,而反应物在催化剂表面的停留时间就变得更短,因此转化率下降.质量流量较低时,

甲烷转化率 CH₄/H₂O/O₂=4/1/1 要稍低于 CH₄/CO₂/O₂=4/1/1 的工况.而随着质量流量的增加,两种工况最后的甲烷转化率趋于一致.表明高流量下加入 H₂O 或 CO₂ 对甲烷转化率的影响已不明显.

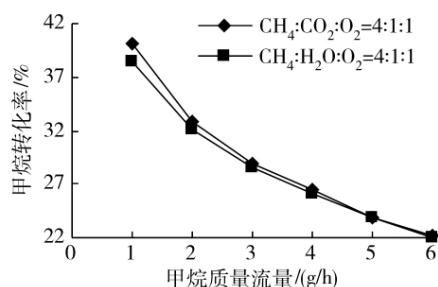


图 17 甲烷转化率随甲烷质量流量的变化

Fig. 17 Change of CH₄ conversion efficiency with flow rate

4 结 论

1) CO₂ 含量增大,出口 CO,CO₂ 和 H₂O 质量分数有较大提高,而 H₂ 质量分数无明显变化,出口 CH₄ 质量分数有降低趋势. H₂O 含量增大,出口 H₂,CO₂ 和 H₂O 质量分数增加,而 CO,CH₄ 质量分数减小.

2) 相同 CH₄/O₂ 比值下,加入 CO₂ 和 H₂O 对甲烷重整产氢产生有利影响,且 CO₂ 对产氢的影响要低于 H₂O,尤其在高温条件下 H₂O 对产氢的影响更大. H₂O,CO₂ 的加入对提高 CO 质量分数有很大影响,温度为 750~1250 K 时,CO₂ 的影响比 H₂O 大;高于 1250 K 后,H₂O 的影响又比 CO₂ 大.

3) 低温下(小于 650 K),反应气组分不同对甲烷转化率的影响并不明显,CO₂ 和 H₂O 的加入并没有明显改善甲烷转化率.温度升高,H₂O 和 CO₂ 对甲烷转化率的影响逐渐显现,CH₄/H₂O/O₂、CH₄/CO₂/O₂ 下的甲烷转化率比 CH₄/O₂ 有明显提高,且 H₂O 的加入对甲烷转化率的提高大于 CO₂.

4) 质量流量增大,出口 H₂,CO 质量分数和甲烷转化率明显降低.反应气中加入 H₂O 对出口 H₂ 质量分数的影响大于 CO₂ 加入时的影响.CO₂ 加入时 CO 出口质量分数高于 H₂O 加入时的情况.当 H₂O(CO₂)作为产物时,质量流量增大对其影响并不大;而作为反应物时,质量流量增大,使出口处 H₂O(CO₂)的质量分数升高.较低质量流量下,CH₄/H₂O/O₂=4/1/1 工况下的甲烷

转化率要稍低于 $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2 = 4/1/1$ 工况. 而高流量下 H_2O 或 CO_2 的加入对甲烷转化率的影响已不再明显.

参考文献:

- [1] Kuwana K, Tagami N, Mizuno S, et al. Extinction of laminar jet diffusion micro flames[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2009, 32(2): 3115-3121.
- [2] 陈俊杰, 王谦. 氢气/空气预混合微尺度催化燃烧[J]. 燃烧科学与技术, 2010, 16(1): 51-56.
CHEN Junjie, WANG Qian. Catalytic combustion of hydrogen/air mixture inside micro-tube[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2010, 16(1): 51-56. (in Chinese)
- [3] CHEN Guanbang, CHAO Yeichin, CHEN Chihpeng. Enhancement of hydrogen reaction in a micro channel by catalyst segmentation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(10): 2586-2595.
- [4] 张力, 闫云飞, 李丽仙, 等. 微型燃烧器内甲烷预混催化燃烧的数值研究[J]. 化工学报, 2009, 60(3): 627-633.
ZHANG Li, YAN Yunfei, LI Lixian, et al. Numerical investigation of premixed catalytic combustion of methane in micro-combustor[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2009, 60(3): 627-633. (in Chinese)
- [5] Ryi S K, Park J S, Kim D K, et al. Methane steam reforming with a novel catalytic nickel membrane for effective hydrogen production[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 339(1-2): 189-194.
- [6] 周俊虎, 汪洋, 杨卫娟, 等. 燃烧器材料的热物理性质对微尺度催化燃烧的影响[J]. 中国电机工程学报, 2010, 30(5): 11-16.
ZHOU Junhu, WANG Yang, YANG Weijuan, et al. Effect of thermal property of materials on micro-scale catalytic combustion for the micro combustor[J]. Proceedings of the CSEE, 2010, 30(5): 11-16. (in Chinese)
- [7] 蒲舸, 牛立祥, 冉景煜, 等. 微细腔内 CO_2 对 $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ 重整反应特性研究[J]. 工程热物理学报, 2010, 31(2): 335-338.
- [8] PU Ge, NIU Lixiang, RAN Jingyu, et al. Numerical simulation on the characteristics of CH_4 -vapor reforming reaction occurring CO_2 in the micro-chamber[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2010, 31(2): 335-338. (in Chinese)
- [9] Connor A M, Ross J R H. The effect of O_2 addition on the carbon dioxide reforming of methane over Pt/ZrO₂ catalysts[J]. Catal Today, 1998, 46(2-3): 203-210.
- [10] Tomishige K, Kanazawa S, Suzuki K. Effective heat supply from combustion to reforming in methane reforming with CO_2 and O_2 : comparison between Ni and Pt catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2002, 233(1-2): 35-44.
- [11] Hoang D L, Chan S H, Ding O L. Kinetic and modeling study of methane steam reforming over sulfide nickel catalyst on a gamma alumina support[J]. Chemical Engineering Journal, 2005, 112: 1-11.
- [12] LI Baitao, Watanabe R, Maruyama K. High combustion activity of methane induced by reforming gas over Ni/Al₂O₃ catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 290: 36-45.
- [13] 章梓雄, 董曾南. 黏性流体力学[M]. 北京: 清华大学出版社, 1998.
- [14] Janardhanan V M, Deutschmann O. CFD analysis of a solid oxide fuel cell with internal reforming: coupled interactions of transport, heterogeneous catalysis and electrochemical processes[J]. Journal of Power Sources, 2006, 162(2): 1192-1202.
- [15] 蔡秀兰, 林维明. 工艺条件对 Ni/Al₂O₃ 和 Ni/CeO₂-Al₂O₃ 催化剂在甲烷自热重整制氢反应中催化性能的影响[J]. 工业催化, 2008, 16(5): 42-48.
CAI Xiulan, LIN Weiming. Effect of process conditions on performance of Ni/Al₂O₃ and Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for autothermal reforming of methane[J]. Industrial Catalysis, 2008, 16(5): 42-48. (in Chinese)