

[研究·设计]

DOI:10.3969/j.issn.1005-2895.2014.06.011

热管式甲醇制氢反应器温度分布的模拟研究

刘 慧, 虞 斌, 金天亮, 邓 昂

(南京工业大学 机械与动力工程学院, 江苏 南京 211816)

摘 要:选用单速率反应动力学模型,基于 Fluent 软件建立热管式甲醇制氢反应器模型,对反应器内部温度的分布进行了数值模拟。并研究了进口气体温度对反应器床层温度分布和甲醇转化率的影响。结果表明:将热管应用于甲醇制氢反应器中可以改善反应器床层温度分布的均匀性;在一定范围内提高进口气体温度有利于床层温度的均布和甲醇的转化率的提高。

关 键 词:热管反应器;甲醇水蒸气重整;数值模拟;温度场

中图分类号:TQ051 文献标志码:A 文章编号:1005-2895(2014)06-0044-04

Numerical Simulation of the Temperature Distribution in Heat Pipe Methanol Hydrogen Production Reactor

LIU Hui, YU Bin, JIN Tianliang, DENG Ang

(School of Mechanical and Power Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: The single rate reaction dynamic model was selected in this reaction. And a model was set up to simulate the internal temperature distribution in the heat pipe type reactor of the methanol-steam reforming for hydrogen production based on Fluent. The effects of inlet gas temperature on bed temperature distribution and methanol conversion rate in the reactor were studied. It showed that the application of heat pipe in the methanol hydrogen production reactor improved the uniformity of temperature distribution in the bed, and inlet gas temperature increase improved temperature distribution and methanol conversion rate in the reactor within limits.

Key words: heat pipe reactor; methanol-steam reforming; numerical simulation; temperature field

甲醇水蒸气重整制氢因反应温度低、产物中 H_2 含量高、CO 含量少等优点而得到广泛地应用。但该反应为强吸热反应,传统的反应器存在着反应温度分布不均导致催化剂活性不能发挥完全,从而影响化学反应的进行等缺点,因此反应器温度场的均匀分布对反应至关重要。而热管作为高效的传热元件其表面有很好的温度均匀性,因此用它来保持想要的恒温环境是很理想的。将其应用于化学反应器上可以控制反应器的触媒床层温度,使其逼近最佳反应温度,提高反应器的生产能力和产品质量^[1-3]。本文拟采用 Fluent 软件对热管式甲醇制氢反应器温度场进行模拟,来论证热管对反应器径向温度分布的影响,并在此基础上研究进口气体温度对反应器催化剂床层温度分布和甲醇转化率的影响,为以后热管式甲醇制氢反应器的应用提供

理论依据。

1 模型的建立

1.1 物理模型

由于热管的加热段采用电加热方式加热,不存在化学反应,所以本研究中只对热管反应段的化学反应进行模拟。反应段的模型如图 1 所示,模型筒体直径为 $\varnothing 250$ mm,热管尺寸为 $\varnothing 57$ mm $\times$ 6 mm,热管长 L 为 3 m,其中反应段长 1.8 m,加热段 1.2 m,共 5 根,并采用十字排布方式。

1.2 数学模型

本文利用 Fluent 进行热管式甲醇制氢反应过程中传热的模拟,做出如下假设:

1) 甲醇水蒸气混合气体为理想气体,且为充分发展的层流。

收稿日期:2014-03-26;修回日期:2014-04-15

作者简介:刘慧(1988),女,江苏盐城人,硕士研究生,主要研究方向为高效传热传质设备。E-mail:jpulh89@163.com

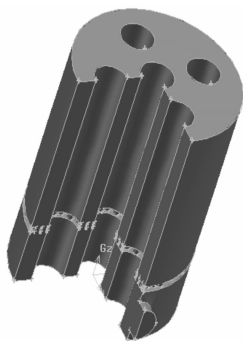


图1 反应段结构示意图

Figure 1 Structure diagram of reaction period

2) 将固体催化剂简化为多孔介质,并忽略反应中的自然对流和辐射。

3) 气体流过催化剂时的压降忽略不计,将反应看做恒压状态。

4) 不考虑热管内部的携带极限、沸腾极限和传热极限等,将热管作为一定温度的间壁^[4-5]。

基于以上假设,建立的控制方程为连续方程

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0$$

动量方程

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \text{div}(\rho u \mathbf{U}) = \text{div}(\mu \text{grad} u) - \frac{\partial p}{\partial x} + S_u$$

$$\frac{\partial(\rho v)}{\partial t} + \text{div}(\rho v \mathbf{U}) = \text{div}(\mu \text{grad} v) - \frac{\partial p}{\partial y} + S_v$$

$$\frac{\partial(\rho w)}{\partial t} + \text{div}(\rho w \mathbf{U}) = \text{div}(\mu \text{grad} w) - \frac{\partial p}{\partial z} + S_w$$

固体催化剂的能量方程为

$$(1 - \varepsilon) \rho_s c_{p,s} \frac{\partial T_s}{\partial t} - (1 - \varepsilon) \lambda_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} = \sum_{r=1}^R \Delta H_r \omega_r +$$

$$h S_{\text{cat}} (T_g - T_s)$$

气体能量方程

$$\varepsilon \rho_g c_{p,g} \frac{\partial T_g}{\partial t} + \rho_g u c_{p,g} \frac{\partial T_g}{\partial z} - h S_{\text{cat}} (T_s - T_g) = 0$$

式中: $\text{grad}(\) = \partial(\)/\partial x + \partial(\)/\partial y + \partial(\)/\partial z$, ρ 为密度, t 为时间, p 为压强, μ 为黏度, $\mathbf{U}$ 是速度矢量; u, v, w 是速度矢量 $\mathbf{U}$ 在 x, y 和 z 方向的分量, S_u, S_v, S_w 为动量守恒方程的广义源项, T_s, T_g 分别为固体和气体的温度, ρ_s, ρ_g 分别为固体和气体的密度, h 为气固相间体积积热系数, λ_s 为固体的导热系数, $c_{p,s}, c_{p,g}$ 分别是固体和气体的比热容, ΔH_r 为反应吸热量, ω_r 为反应速率, S_{cat} 为固体比表面积。

重整催化剂为 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 其中催化剂的相关

参数如表1所示。

表1 催化剂特性参数

Table 1 Properties of $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts

$\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (10%/5%/85%)				
密度 $\rho/$ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	孔隙率 $\varepsilon/\%$	比热容 $c_p/$ ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	导热系数 $h_s/$ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	比表面积 S_{cat}
2 700	45	794	32.9	48 000

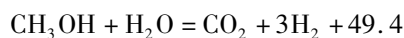
1.3 边界条件

在 Gambit 中建立几何模型,采用 Tet/Hybrid 法进行网格划分。气体为摩尔比为 1:1 的甲醇水蒸气混合气体,边界条件分别定义为速度入口、压力出口,气体进口温度范围为 373 ~ 473 K,多孔介质模型和化学反应模型及化学反应热采用用户自定义函数 (UDF) 进行求解。

1.4 反应动力学模型

本文采用单速率反应动力模型的甲醇水蒸气制氢反应方程。

甲醇水蒸气重整制氢反应方程式为^[6]



单位为 kJ/mol

反应速率方程式为

$$k = k_R \exp(-E_R/RT) P_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\alpha_1} P_{\text{H}_2\text{O}}^{\alpha_2} P_{\text{CO}_2}^{\alpha_3} P_{\text{H}_2}^{\alpha_4}$$

此式为阿累尼乌斯 (Arrhenius) 方程, k_R 为指前因子, E_R 为活化能, R 为气体常数, T 为反应温度, $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ 分别为反应中甲醇、水、二氧化碳和氢气的分压指数。

其反应方程及各参数采用温度在 200 ~ 300 °C 之间,重整催化剂为 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上所得到的动力学方程参数^[7-8],见表2。

表2 醇水蒸气重整制氢反应的动力学参数

Table 2 Kinetic data of methanol steam reforming reaction

$E_R/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$k_R \times 10^8$	$R/$ ($\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	α_1	α_2	α_3	α_4
108	2.12	8.314	0.5	0.2	0	-0.02

因此反应速率方程式可表达为

$$k = 2.12 \times 10^8 \exp(-10\,800/RT) P_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0.5} P_{\text{H}_2\text{O}}^{0.2} P_{\text{H}_2}^{-0.02}$$

2 模拟结果讨论

2.1 热管式甲醇制氢反应器优点论证

在甲醇水蒸气制氢的反应过程中,影响反应高效顺利进行的因素有多种,但温度对反应的影响最为显著,因此,反应器须保持在最佳反应温度,并且尽量减

小反应器内部的温差,以保证反应器具有良好的生产效率^[9]。图2为气体入口速度为1.5 m/s,温度为373 K时反应器在 $Z = 1.0$ m截面的温度等值线分布图。图中可以更加清晰看出:在整个反应器的床层上,最高温度572.5 K,最低的温度为562.5 K,其最大温差为10℃。但是从图中可知,床层的绝大部分区域的温差处于7℃范围内,而传统的列管式固定床反应器,由于存在热点问题,床层径向温差普遍偏大,高于10℃,这对于反应的正常进行是非常不利的^[10]。因此将热管应用于甲醇制氢反应器对反应器床层温度的径向分布有利。

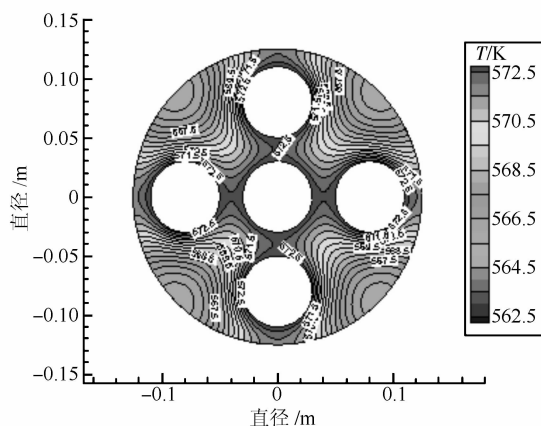


图2 反应器在 $Z = 1.0$ m温度等值线图

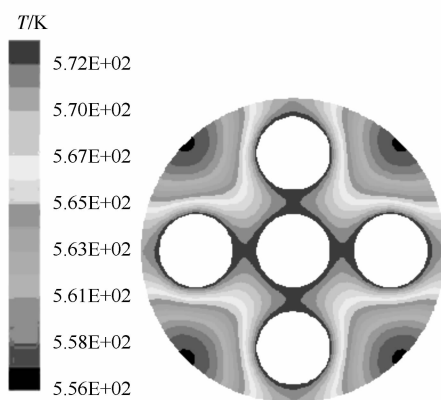
Figure 2 Temperature contour map of reactor at $Z = 1.0$ m

2.2 气体进口温度对甲醇制氢反应器温度分布影响

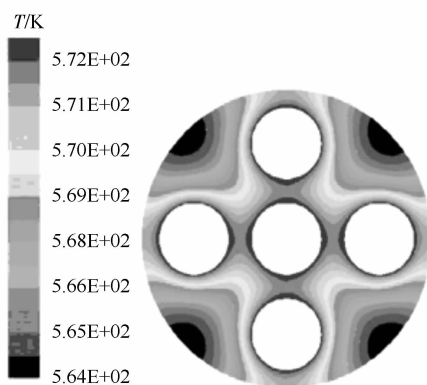
为了研究温度对反应的影响,本文将气体进口速度为1.5 m/s,进口温度为373 K和473 K时反应器内的温度分布情况进行对比。

图3为气体进口温度373 K和473 K时,反应器在 $Z = 0.5$ m处截面的温度分布云图。从图中可以看出,气体进入反应器后经过床层的加热,温度升到反应所需温度,反应进行的同时伴随着吸热过程。气体在入口前端浓度较大,反应速率较快,反应的吸热量也较大,因此温差也较大。气体进口温度为373 K时,催化剂床层的径向温差为15℃左右;气体进口温度为473 K时,催化剂床层径向温差在9℃范围内。

图4为反应器 $Z = 1.0$ m处截面温度分布云图,从图中可以看出,随着反应的进行,气体浓度降低,化学反应进行的速率降低,吸热量也随之降低,因此在 $Z = 1.0$ m处,床层截面的径向温差相比于 $Z = 0.5$ m减小。当气体进口温度为373 K时,催化剂床层径向最



(a) 气体进口温度373 K



(b) 气体进口温度473 K

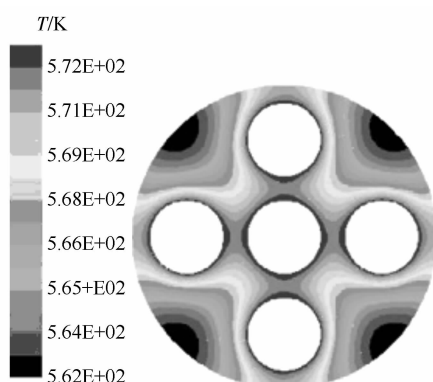
图3 反应器在 $Z = 0.5$ m温度分布云图

Figure 3 Temperature distribution of reactor at $Z = 0.5$ m

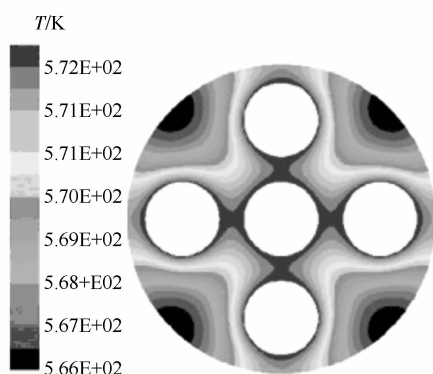
大温差为11℃,绝大部分区域温差为7℃。当气体进口温度为473 K时,催化剂床层最大温差为7℃,绝大部分区域温差控制在5℃范围内。这说明,随着反应的进行,反应器床层的温差越来越小,床层温度分布越均匀;并且在一定范围内增加气体进口温度有利于反应器内的温度均布。

2.3 气体进口温度对甲醇转化率的影响

图5为反应器底部 $Z = 1.5$ m处的甲醇质量分数分布图。图5(a)是气体进口温度为373 K时甲醇质量分数分布图,从图中可以看出,在反应器的末端,甲醇的质量分数范围为3.38%~4.98%,这说明甲醇的转化率较高;图5(b)是气体进口温度为473 K时甲醇质量分数分布图,从图中可以看出甲醇的质量分数范围为2.21%~4.33%。进口气体温度为473 K时甲醇的转化率高于温度为373 K时。说明在一定范围内,提高气体的进口温度有利于提高甲醇的转化率,对反应进行有利。



(a) 气体进口温度 373 K



(b) 气体进口温度 473 K

图 4 反应器在 $Z=1.0$ m 温度分布云图Figure 4 Temperature distribution of reactor at $Z=1.0$ m

3 结语

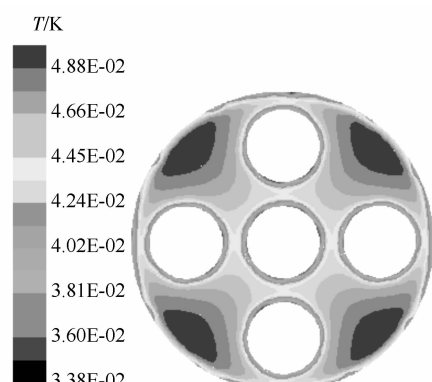
1) 将热管应用于甲醇制氢反应器可以减小催化剂床层温差,对反应器径向温度分布的均匀度有利。

2) 在一定范围内提高气体的进口温度,有利于反应器内催化剂床层温度分布的均匀度。

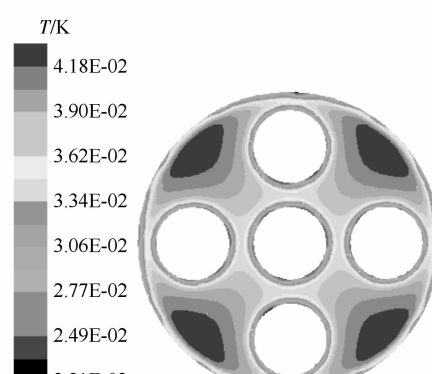
3) 在一定范围内提高气体的进口温度有利于甲醇制氢反应的进行,可以提高甲醇的转化率。

参考文献:

- [1] 金天亮,虞斌,郝彪,等. 甲醇式甲醇制氢反应器及其流场的研究[J]. 轻工机械,2013,31(5):11-15.
- [2] 王军. 热管技术在化学反应器中的应用研究[D]. 南京:南京工业大学,2004:28.
- [3] 庄骏,张红. 热管技术及其工程应用[M]. 北京:化学工业出版社,2000:263.
- [4] 高伟. 动载下轴向槽道热管传热分析[D]. 南京:南京航空航天大学,2010:43.



(a) 气体进口温度 373 K



(b) 气体进口温度 473 K

图 5 反应器在 $Z=1.5$ m 甲醇质量分数Figure 5 Methanol mass fraction of reactor at $Z=1.5$ m

- [5] 周青,虞斌. 一种新型热管冷却单节的传热性能研究[J]. 低温与超导,2011(5):57-59.
- [6] AGARWAL A, PATEL S, PANT K K. H_2 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.
- [7] 孙国兵. 微型甲醇重整制氢反应器内的吸放热耦合研究[D]. 太原:太原理工大学;2009:32.
- [8] PEPPELY B A, AMPHLETT J C, KEARNS L M, et al. Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃ part2: a comprehensive kinetic model[J]. Applied catalysis A: General,1999,179(1/2):31-49.
- [9] 李莉. 新型乙炔法气相合成醋酸乙烯固定床反应器的数值模拟[D]. 呼和浩特:内蒙古工业大学,2007:37.
- [10] 吴杨. 列管式固定床反应器内部流场模拟[D]. 天津:天津大学,2010.