

# 柴油自热重整制氢反应及反应器

于涛, 郭瓦力, 丁东各, 李芳芳, 王建武  
(沈阳化工学院, 辽宁 沈阳 110142)

**摘要:** 设计了带预热段的绝热管式反应器(A型)和带喷嘴及预热段的绝热管式反应器(B型), 设计了相应流程并组建了柴油自热重整制氢装置, 以直馏柴油为原料, 研究了2种反应器内的柴油自热重整制氢反应行为。研究表明: 2种结构的反应器均能用于柴油自热重整制氢, 采用带喷嘴的绝热管式反应器可以确保雾化及气化效果良好, 柴油热裂解生成甲烷的反应有助于柴油制氢过程。

**关键词:** 柴油; 自热重整; 氢气; 催化剂

中图分类号: TQ116.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)03-0073-04

## Reaction and reactor of autothermal reforming for hydrogen production with diesel

YU Tao, GUO Wa-li, DING Dong-ge, LI Fang-fang, WANG Jian-wu  
(Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

**Abstract:** The adiabatic tubular reactor(A-type) with the preheating section and adiabatic tubular reactor(B-type) with the nozzle and preheating section is designed, and its corresponding process and the formatted autothermal reforming device for diesel to hydrogen is designed too. With straight-run diesel oil as raw materials, the reaction conduct of autothermal reforming of diesel to hydrogen in the two reactors is studied. The results show that the two types of structural reactor can be used for autothermal reforming to produce hydrogen from diesel, it can ensure good atomization and gasification when you use the adiabatic tubular reactor with the nozzle, diesel pyrolytic reaction for methane production contributes to the process of diesel to hydrogen.

**Key words:** diesel; autothermal reform; hydrogen; catalyst

柴油制氢作为新型燃料电池氢源技术于近几年才开始研究。其中的柴油自热重整制氢由于其能量利用更加合理而成为人们追逐的目标。柴油自热重整制氢因其对反应器、制氢装置及工艺条件的要求更高, 因而更具挑战性。已见报道的燃料电池氢源技术中的制氢反应器有同心圆反应器、板式反应器、壁反应器。2006年韩国科学技术院的 Inyong Kang 等<sup>[1]</sup>研究了将超声雾化器用于柴油制氢反应器中以提高反应效率, 2008年美国 Mundschau 等<sup>[2]</sup>研究了催化隔膜反应器用于柴油制氢技术。反应器是柴油自热重整制氢的关键技术之一, 对柴油重整制氢起着决定性作用。

本文中以直馏柴油为原料, 在自行制备的 PtLaCe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂基础上, 研究反应器的结构形式对柴油自热重整制氢的影响, 旨在为进一步研究并完善柴油自热重整制氢技术, 并为其相关研究提供参考和借鉴。

## 1 实验部分

### 1.1 柴油自热重整制氢原理

柴油成分复杂、反应繁多。可以认为在高温条件下, 柴油中所含烃类首先裂解生成甲烷, 然后再发生甲烷蒸汽转化等相关反应。本文中借助独立反应来描述柴油制氢这一复杂的反应体系。

含析碳在内的柴油自热重整制氢体系包括 C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>、H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>、C、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 8种物质, 涉及 C、H、O 3种元素, 独立反应数为 5。根据对直馏柴油成分分析得出柴油模拟分子式为 C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, 采用如下 5 个独立反应描述柴油自热重整制氢反应过程:

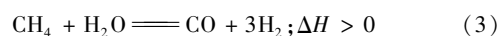
柴油水重整反应



柴油氧重整反应



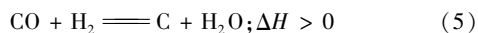
甲烷蒸汽转化反应



CO 变换反应



析炭反应



柴油自热重整制氢的关键:一是要采用适当的催化剂,以保证产物气体中的  $\text{H}_2$  含量高而  $\text{CO}$  含量低,并有足够高的氢产率;二是通过适当的工艺条件来实现放热反应与吸热反应的热量耦合,以便更加合理地利用能量;三是所用催化剂要具有一定的抗析炭能力,另外也要通过适当提高  $\text{H}_2\text{O}$  加入量来抑制析炭反应的发生。

本文中定义如下参数及实验指标,以方便计算:①氧碳摩尔比——反应器入口氧气摩尔数与柴油碳摩尔总数之比 ( $\text{mol/mol}$ );②氢产率——每摩尔柴油产生氢气的摩尔数 ( $\text{mol/mol}$ )。

试验原材料及规格:柴油为直馏柴油,水为蒸馏水,氧气纯度为 99.9%。

催化剂制备方法:采用等体积分段浸渍法来制备催化剂  $\text{PtLaCe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

## 1.2 柴油自热重整制氢反应器结构设计

笔者自行设计了带预热段的绝热管式反应器(A型)与带喷嘴及预热段的绝热管式反应器(B型)2种反应器。A型与B型反应器的直径均为 12 mm,预热段与绝热段长度比均为 2:1,绝热段均内装粒度为 20~40 目的  $\text{PtLaCe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂,底部装有瓷环。图 1 为 A 型反应器示意图。图 2 为 B 型反应器示意图,图 2 中所示喷嘴为 MJN 型空气雾化喷嘴。

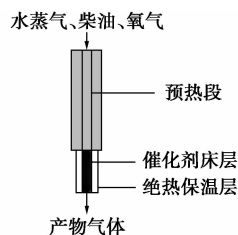


图 1 A 型反应器示意图

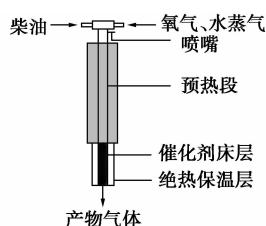


图 2 B 型反应器示意图

图 1 所示来自气化室的反应原料(过热水蒸

气、柴油、氧气)首先进入反应器的预热段,预热到指定温度后进入催化剂床层进行柴油制氢反应。催化剂床层外部装有绝热保温层以防止热量大量散失。

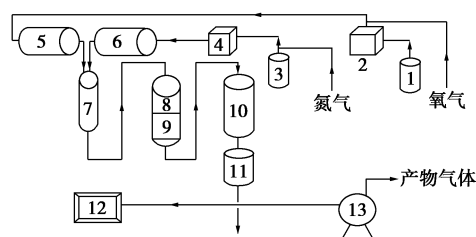
图 2 所示的柴油不经气化室气化直接进入喷嘴的左端入口,来自水气化室的过热水蒸气在静态混合器内与氧气混合后进入喷嘴右端入口,柴油、氧气、水蒸气由喷嘴喷出,然后进入预热段,再进入反应器完成重整制氢。

## 1.3 实验流程及方法

分别以 A 型、B 型 2 种反应器为核心形成实验流程 A 和实验流程 B,如图 3、图 4 所示。两者的主要区别在于反应物料在进入反应器之前的进料方式有所不同。

### 1.3.1 柴油自热重整制氢流程 A(采用 A 型反应器)

如图 3,一定比例的柴油和水分别由平流泵计量并输送到柴油气化室和水气化室,氧气进入柴油气化室,气化后的柴油、氧气和水、氮气(夹带气)一并进入静态混合器进行混合,再经预热段预热后,进入装有催化剂的催化剂床层进行反应。产物气体先后进入水冷器和冷阱冷凝并分离掉未反应的柴油和过量的水,或者计量后放空,或者进入气相色谱仪进行在线分析,根据产物气体干气流量、组成及柴油分析完成氢产率的计算。



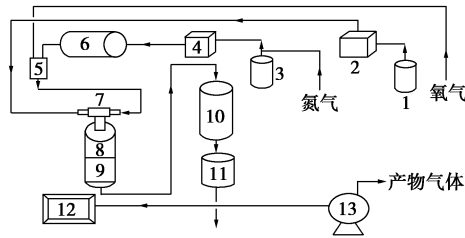
1—柴油储槽;2—油泵;3—水储槽;4—水泵;5—柴油气化室;  
6—水气化室;7—静态混合器;8—预热段;9—催化剂床层;  
10—冷凝器;11—冷阱;12—气相色谱仪;13—湿式气体流量计

图 3 柴油自热重整制氢流程图(A型)

### 1.3.2 柴油自热重整制氢流程 B(采用 B 型反应器)

如图 4,柴油经平流泵计量后直接泵送到喷嘴的左侧入口,水由平流泵计量后与氮气共同进入到水气化室,离开气化室的水蒸气和氮气在静态混合器内与氧气混合,再进入喷嘴的右侧入口。经喷嘴雾化后的柴油及其他物料由喷嘴喷出,进入反应器预热段,预热后的反应物进入装有催化剂的催化剂床层进行反应。产物气体先后进入水冷器和冷阱冷凝并分离掉未反应的柴油和过量的水,然后或者计量后放空,或者进入气相色谱仪进行在线分析,根据

产物气体干气流量、组成及柴油分析完成氢产率的计算。



1—柴油储槽;2—油泵;3—水储槽;4—水泵;5—静态混合器;  
6—水气化室;7—喷嘴;8—预热段;9—催化剂床层;  
10—冷凝器;11—冷阱;12—气相色谱仪;13—湿式气体流量计

图4 柴油自热重整制氢流程图(B型)

B型流程的设计宗旨是考察该实验条件下MJN型空气雾化喷嘴的作用效果,即能否使柴油通过喷嘴高度雾化,进入预热段瞬间气化,使预热段具有气化、预热的双重作用,进而去掉气化室,简化流程。

### 1.4 分析测试方法

柴油与产物气体组成分析均采用SP-3420气相色谱,测试条件见表2。

表2 SP-3420气相色谱测试条件

	固定相	检测方式	进样方式	定量方法
柴油	SE-54	FID	手动	面积归一法
产物气体成分	GDX-502 5A分子筛	TCD (双阀双柱)	六通阀	修正面积 归一法

## 2 结果与讨论

本文中以氢产率为实验指标分别考察了不同工艺条件下2种反应器内柴油制氢效果。

### (1) 催化剂床层入口温度的影响

实验条件:氧碳摩尔比0.6、柴油液空速 $0.16\text{ h}^{-1}$ 、水碳摩尔比20。采用A型反应器的氢含量和氢产率随催化剂床层入口温度的变化规律见图5和图6。

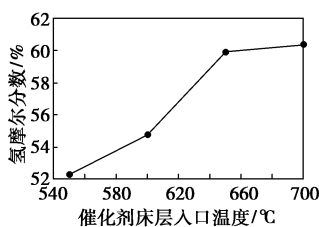


图5 催化剂床层入口温度对氢含量的影响

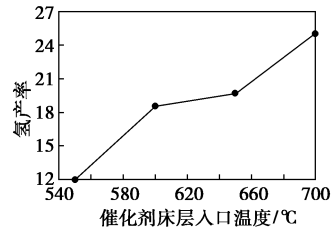


图6 催化剂床层入口温度对氢产率的影响

由图5和图6可知,氢含量和氢产率均随着反应器内催化剂床层入口温度的增加而增大,温度为 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时氢含量和氢产率最低,反应器内催化剂床层入口温度为 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时氢摩尔分数和氢产率达到了最大值,分别为 $60.4\%$ 与 $25.05(\text{mol/mol})$ 。由实验结果可知高温对反应有利,但温度过高会造成能量损耗比较大,在经济上不合理,而且高温下柴油中各种烷烃不稳定,温度越高,越容易析炭,另外对反应器的材质极易造成损害<sup>[3]</sup>。

### (2) 氧碳摩尔比的影响

实验条件:柴油液空速 $0.16\text{ h}^{-1}$ 、催化剂床层入口温度 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、水碳摩尔比20。采用A型反应器的氢含量和氢产率随氧碳摩尔比的变化规律见图7、图8。

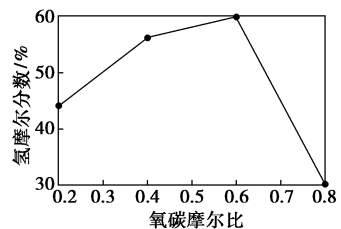


图7 氧碳摩尔比对氢含量的影响

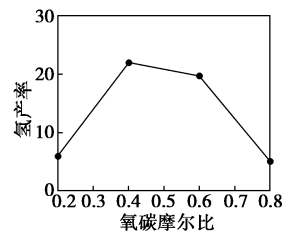


图8 氧碳摩尔比对氢产率的影响

由图7和图8可知,在反应器内,氢含量和氢产率首先随着氧碳摩尔比的增大而增加,然后又随着氧碳摩尔比的增大而减小。在氧碳摩尔比为0.6和0.4时,氢摩尔分数和氢产率分别达到了最大值 $60\%$ 、 $22(\text{mol/mol})$ 。由机理分析可知,氧碳摩尔比是实现柴油自热重整制氢的一个十分重要的影响因素,氧重整放出热量以提供水重整所需的热量,进而

实现自热反应,此外,氧碳比增加还能够燃烧放出大量的热,提高反应物系的温度进而提高氢产率,但氧的加入量过大又会与氢气发生反应,造成氢产率下降。

### (3) 水碳摩尔比的影响

实验条件:柴油液空速  $0.16 \text{ h}^{-1}$ 、催化剂床层入口温度  $650^\circ\text{C}$ 、水碳摩尔比 0.6。采用 A 型反应器的氢含量和氢产率随水碳摩尔比的变化规律见图 9、图 10。

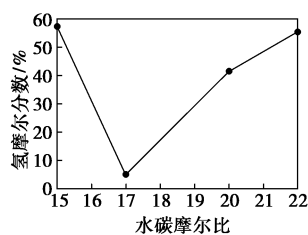


图 9 水碳摩尔比对氢含量的影响

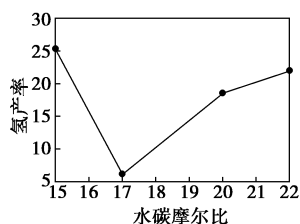


图 10 水碳摩尔比对氢产率的影响

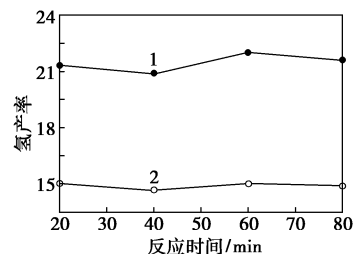
由图 9 和图 10 可知,氢含量和氢产率首先随水碳摩尔比的增加而减小,然后又随水碳摩尔比的增加而增大,引起这种现象的原因可能是由于反应在刚开始进行时并没有发生析炭反应,而随着反应进行,较小的水碳摩尔比引起了析炭造成催化剂失活,而加大水碳摩尔比又可以消除积炭,有利于反应的进行。理论上来说,水碳摩尔比的增加有利于甲烷蒸汽转化、水重整及一氧化碳变换反应,同时又可以降低析炭反应发生的可能性,但过高的水碳摩尔比,不但会增加蒸汽的消耗,而且增加了过量蒸汽回收的负荷,造成经济上的不合理。

### (4) 制氢效果对比

图 11 为柴油液空速  $0.24 \text{ h}^{-1}$ 、氧碳摩尔比 0.4、水碳摩尔比 17、催化剂入口温度  $700^\circ\text{C}$  条件下,分别采用 A 型与 B 型 2 种反应器,并按相应流程制氢的效果对比。

由实验结果可以看出,A 型反应器及流程的氢产率大于 21,而 B 型反应器及流程的氢产率仅为 15 左右,但却比较平稳,分析原因如下:

(1) 实验条件下,柴油流量较低,采用 B 型流程



1—A 型反应器;2—B 型反应器

图 11 A 型与 B 型反应器及流程制氢效果对比

时,柴油经过 MJN 型空气雾化喷嘴并未达到预期的雾化效果,致使较大部分柴油未能瞬间气化,而是以较大液滴进入催化剂床层,对反应过程产生影响。

(2) 由本文所用直馏柴油的馏程范围可知,柴油在  $310^\circ\text{C}$  便可完全气化。A 型流程气化器温度为  $450^\circ\text{C}$ ,出气化器的油气为过热油蒸汽,实验研究表明,此时的过热油气中已经含有一部分裂解的甲烷及少量的氢气,可以认为开始了预反应,再经预热段预热到指定温度后便可以在反应器内直接进行水蒸气转化反应及重整反应,反应比较完全,有助于柴油制氢过程。而在 B 型流程中,除了柴油未能完全气化外,也缺少了预反应阶段,相对增加了反应器内的负荷,因此在相同的停留时间内,反应进行的不够完全,致使氢产率下降。

(3) 实验条件下 A 型流程的气化器中所发生的预反应会使气体流量增大,形成局部气阻,造成一定波动。B 型流程中,经静态混合器和喷嘴后,物流混合十分均匀,且所有反应均在反应器内发生,所以体系比较平稳。

由此可以看出,A 型、B 型反应器都可以用于柴油制氢,但采用 B 型反应器时,进入喷嘴前流程中应设置预热器,并适当加长反应器预热段长度,以保证进入催化剂床层前柴油完全气化,并有一部分柴油裂解的预反应发生。

## 3 结语

(1) 本文中设计的带预热段的绝热管式反应器(A 型)和带喷嘴及预热段的绝热管式反应器(B 型)均可用于柴油自热重整制氢。但采用 B 型反应器时,可以通过进入喷嘴前流程中设置柴油预热器,并适当加长反应器预热段长度,来确保雾化和气化效果。

(2) 反应器内催化剂床层入口温度越高对反应越有利,适当地提高氧碳摩尔比能够提高反应物系的温度进而提高氢产率,但如果氧的加入量过大

(下转第 78 页)

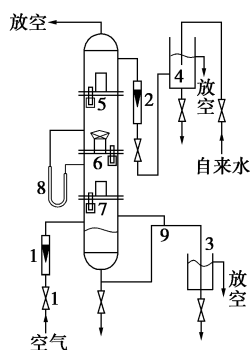
破碎成细小液滴,这些液滴分散悬浮在气流中,经过升气筒后沿截面积逐渐扩大的规整填料层内的通道并流向上,相间接触面积亦随之逐渐扩大并不断地更新,此时气液混合物速度有所下降,充分接触后,形成更为细小的液滴,部分经填料层后由向外倾斜的填料层筐壁喷出,大部分上升至锥形罩顶碰撞返回后经向外倾斜的填料筐壁以一定角度斜向下喷出,使大部分液体离开帽罩时就具有向下的初速度,这样液滴就很难被带到上层塔板,可大大减小雾沫夹带,气体上升至上层塔板,液滴回落到原塔板进入下一次循环。

## 2 流体力学性能试验

### 2.1 试验装置及流程

实验在  $\phi 40 \text{ mm} \times 300 \text{ mm} \times 9 \text{ mm}$  有机玻璃实验塔内进行,可以方便地观察塔板上的气液接触情况,此塔共设有3块塔板:气体分布板、实验板和液体分布板。实验装置流程如图2所示,采用空气—水作为测试物系。自来水首先经高位槽稳压,再由液体转子流量计计量后从塔顶注入,由于重力的作用,自上而下依次流过3块塔板,最后从塔底流入液封区。空气从压缩机出来经净化、稳压由气体转子流量计计量后进入塔底,在压强差的作用下不断上升,依次通过3块塔板,最终在塔顶放空。气液两相在各层塔板上充分接触、并流喷射、传质。其中,中间层塔构件是实验板,上、下两层分别是液体分布板和气体分布板。连通器是塔釜液位控制器,当塔釜液位高于连通器时,塔釜液体自动流入液封槽后排出。塔釜液位控制器可有效保证气体不从塔底排出,使塔底液面稳定。实验时塔板上的板上清液层高度与板上溢流管高度保持一致,板上清液层高度增加时,板上的液体将通过溢流管流入溢出液体收集器,直至板上清液层高度与溢流管的高度保持一致。塔板上喷出的液体通过管路流入喷出液体收集器。溢出液体收集器和喷出液体收集器的压力与塔

内的压力保持一致,具有压力平衡器的作用。



1,2—转子流量计;3—塔体溢出液体收集器;4—高位槽;  
5—液体分布板;6—实验板;7—气体分布板;8—U管压差计;  
9—连通器

图2 塔板流体力学性能测试实验装置  
工艺流程图

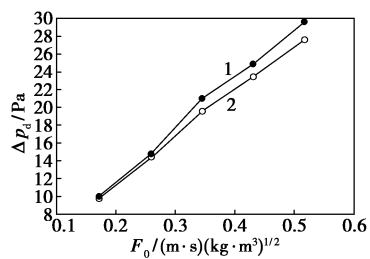
### 2.2 试验结果与讨论

#### 2.2.1 干板压降

干板压降是由于气体通过板孔和帽罩时收缩、膨胀以及在帽罩内改变方向而引起能量损失。将实验所测得的数据(见图3)进行关联,结果见式(1):

$$\Delta p_d = 2.75 F_0^2 \quad (1)$$

式(1)中,  $\Delta p_d$  为干板压降(Pa);  $F_0$  为阀孔动能因子 [ $(\text{m/s})(\text{kg/m}^3)^{1/2}$ ]。式(1)计算值与实验数据的相对误差为  $\pm 6\%$ 。



1—NVST;2—RTPLT

图3 RTPLT和NVST的干板压降

由图3还可看出RTPLT和NVST的干板压降相差不大,说明RTPLT的干板压降没有因填料层的

(上接第76页)

又会与氢气发生反应,造成氢产率下降;水碳摩尔比的增加有利于甲烷蒸汽转化、水重整及一氧化碳变换反应,但过高的水碳摩尔比会增加蒸汽的消耗,造成经济上的不合理。

(3)柴油热裂解生成甲烷可作为柴油重整制氢的预反应,该反应可在反应器外的预热过程中发生,并有助于柴油制氢过程。

### 参考文献

- [1] Inyong Kang, Joongmyeon Bae. Autothermal reforming study of diesel for fuel cell application[J]. Journal of Power Sources, 2006, 159(2): 1283 - 1290.
- [2] Mundschau M V, Burk Christopher G. Diesel fuel reforming using catalytic membrane reactors[J]. Catalysis Today, 2008, 136(3/4): 190 - 205.
- [3] 陈五平. 无机化工工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1979. ■