

# 氢气燃烧对自热透氢膜反应器的影响

刘松军, 田野\*

(天津大学化工学院化学工程国家联合重点实验室, 天津市应用催化重点实验室, 天津 300072)

**摘要:**设计了一种新型的钯膜自热反应器体系,利用钯膜的透氢和换热的作用,燃烧部分氢气来提供热量。通过建立一维拟均相管壳式结构的膜反应器模型,将反应器控制方程、动力学数据、膜渗透数据,以及组分的物理化学性质通过 Matlab 编程计算,比较了氢气均相燃烧和催化燃烧2种动力学对反应器的影响。结果表明,在没有燃烧催化剂的情况下,反应器易发生爆炸,而有催化剂可以避免爆炸,并且能够提高反应器的处理量。指出催化燃烧加快氢气燃烧速率、避免氢气在燃烧一侧的积累是反应器安全操作的关键。

**关键词:**自热反应器;氢气燃烧;钯膜反应器;反应器模拟

中图分类号:TQ03-39

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)01-0137-04

## Effect of hydrogen combustion on hydrogen permeation membrane autothermal reactor

LIU Song-jun, TIAN Ye\*

(Tianjin Key Laboratory of Applied Catalysis Science and Technology and State Key Laboratory of Chemical Engineering (Tianjin University), School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** A new palladium membrane autothermal reactor model is proposed in this paper. The membrane functions as a hydrogen separator and heat exchanger. A part of produced hydrogen is combusted for providing energy. A 1-D shell-tube type membrane reactor is used and the governing equations, kinetics data, membrane data and species physical properties are programmed and calculated by using Matlab. The homogeneous combustion kinetics and catalytic combustion kinetics are compared. The results reveal that the reactor is likely to experience the explosion without combustion catalyst, while the catalytic combustion can avoid the explosion and also boost the capacity of this reactor. The fast catalytic combustion which prevents the hydrogen accumulation on the combustion side is the key factor of operation security.

**Key words:** autothermal reactor; hydrogen combustion; palladium membrane reactor; reactor modeling

近年来,随着膜技术的发展,膜反应器的应用和设计受到了越来越多的关注,在很多领域都得到了广泛的应用,尤其是制氢领域。目前,世界上主要还是以烃类重整作为主要制氢方式,但重整反应是一个强吸热的反应,需要燃烧大量燃料以提供热量,研究者提出将氧气、烃类和水蒸汽同时通入反应器,燃烧部分烃类提供热量,可以控制氧气的加入量从而节约较多的外加热量,使体系热量自给自足,这一方式又叫做氧化重整或自热重整。但传统的自热重整最好是加入纯氧,因为空气中含有大量的氮气,会极大地稀释反应物,增加反应器的负荷,降低产率,且燃烧会使床层出现热点,不利于温度控制;但纯氧的供应成本极高,是这种技术工业化受到抑制的主要原因<sup>[1-2]</sup>。

膜反应器将分离和反应相结合,实现过程优化,具有很高的可调节性,可以通过设计优化克服重整反应和自热重整反应的缺点。目前,应用于制氢的膜反应器主要采用透氢膜和透氧膜,它们对重整反应的优化在前人的工作中得到了具体的理论和实验

的验证<sup>[3-5]</sup>。很多文献也给出了不同的膜反应器设计,以最大化氢气的生产和降低热量需求。其中,Knief等<sup>[6]</sup>提出的质子陶瓷膜反应器概念是一个新型的反应器概念,通过质子膜将反应器分为2部分,一部分通入甲烷和水进行重整反应,产生的氢气透过质子膜进入另一侧;另一侧通入空气,燃烧透过的氢气以提供重整所需的热量。这种模型大胆地燃烧部分氢气来提供热量,通过膜进行换热,实现整个膜反应器体系的自热,扩展了自热重整的概念,具有重大意义。但是他们的实验结果并不是很理想,体系无法在切断外热源的情况下保持热平衡,导致温度持续下降。其中主要原因是因为他们采用的是质子陶瓷膜,且膜片较厚(1 mm),使氢气渗透通量大大降低;另外,陶瓷膜的热导率很低,其较差的换热性能无法满足这种体系所需的快速的热量传递,因为氢气燃烧和重整反应都是速度很快的反应,所以为了使两者能够匹配,膜应该具有较高的热导率<sup>[7-10]</sup>。

本文中针对这个模型进行相应的改进,并进行

收稿日期:2013-06-13;修回日期:2013-11-15

基金项目:国家自然科学基金项目(21120102039)

作者简介:刘松军(1986-),男,硕士生;田野(1972-),男,博士,讲师,研究方向为能源高效利用与转化,通讯联系人,022-27405297, tianye@tju.edu.cn。

相关模拟。首先,将陶瓷膜换成金属钯膜,钯膜的高透氢性及高热导率对于此体系是较优选择。

考虑到此模型中最关键的设计在于燃烧部分氢气来提供热量,所以首先要探讨其安全性,而氢气燃烧可以是均相燃烧,也可以通过加入催化剂进行催化燃烧,所以本文中重点探讨在有无燃烧催化剂的情况下对这种反应器行为的影响。通过结果可以指导实际的进一步的实验工作和模拟工作,具有很大

的实际意义。

## 1 模型建立和模拟

### 1.1 模型描述

图 1 是反应器示意图。采用管壳式结构,甲烷、水蒸汽重整在壳程,氢气燃烧在管程发生。采用不锈钢支撑的 Pd-Ag 合金膜为模拟所用的膜,反应器几何尺寸如表 1。

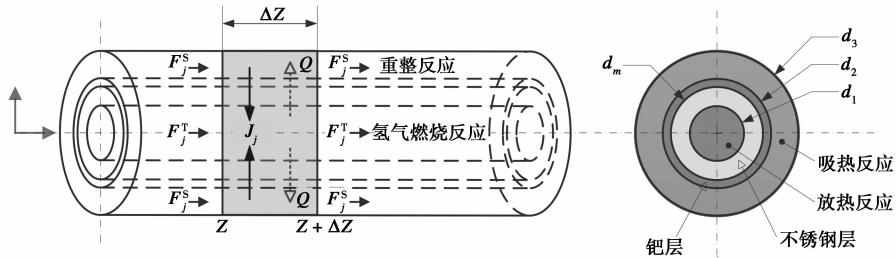


图 1 反应器几何示意图

表 1 反应器相关参数

几何参数	管长 $L$	壳程内径 $d_3$	膜管内径 $d_1$	钯层厚度 $\delta_{pd}$	不锈钢层厚度 $\delta_{ss}$
值	1	$3 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-2}$	$25 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-4}$

### 1.2 动力学数据

MSR 在 Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 催化剂上的反应动力学由 Xu 等<sup>[11]</sup> 提出。甲烷水蒸汽重整反应可以通过 3 个反应描述,其中动力学参数和计算由 Xu 等<sup>[11]</sup> 的工作获得,如表 2 所示。

表 2 反应速率方程

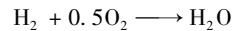
反应	速率方程
$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2$	$r_1 = (k_1/P_{H_2}^{2.5})(P_{CH_4}P_{H_2O} - P_{H_2}^3P_{CO}/K_{eq1})/DEN^2$
$H_2O + CO \longrightarrow CO_2 + H_2$	$r_2 = (k_2/P_{H_2})(P_{CO}P_{H_2O} - P_{H_2}P_{CO_2}/K_{eq2})/DEN^2$
$CH_4 + 2H_2O \longrightarrow CO_2 + 4H_2$	$r_3 = (k_3/P_{H_2}^{3.5})(P_{CH_4}P_{H_2O}^2 - P_{H_2}^4P_{CO_2}/K_{eq3})/DEN^2$
$DEN = 1 + K_{CO}^R P_{CO} + K_{H_2}^R P_{H_2} + K_{CH_4}^R P_{CH_4} + K_{H_2O}^R (P_{H_2O}/P_{H_2})$	

注:  $r_i$  为反应  $i$  的反应速率,  $k_i$  为反应  $i$  的反应速率常数,  $P_j$  为组分  $j$  的分压,  $K_{eqi}$  为反应  $i$  的速率方程常数,  $K_j$  为组分  $j$  的吸附常数,  $DEN$  为吸附项, 上标 R 代表重整反应侧。

氢气燃烧反应是一个很快的反应,由于反应速率过快,所以动力学方程的获得难度很高,一些文献中提出了一系列的基元反应动力学,但是由于方程的复杂度过高,基团过多,不适合应用于反应器模拟。在本文中测试了 2 种反应动力学,一种是由

Cao 等<sup>[12]</sup> 估算得到的在 Pt 催化剂上的燃烧动力学,另一种是由 Itoh 等<sup>[13]</sup> 计算得到的在钯膜反应器中的均相燃烧动力学,以考察有无催化剂对反应器行为的影响。

氢气催化燃烧的动力学如下所示<sup>[12]</sup>:



$$r_4 = k_4 C_{H_2} C_{O_2} / (1 + \sqrt{K_{H_2}^{CT} C_{H_2}} + K_{O_2}^{CT} C_{O_2})^3$$

式中,  $C_j$  为组分  $j$  的摩尔浓度。

均相燃烧的动力学则如下所示<sup>[13]</sup>:

$$r_4^* = k_4^* P_{O_2} P_{H_2}$$

其中:

$$k_4^* = 0.00418 \exp(-9580/T) \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

### 1.3 控制方程

本文中采用一维拟均相模型,管程和壳程均采用平推流假设,膜两侧传质阻力以及催化剂失活不予考虑,所有气体认为是理想气体,并操作在稳态、绝热、等压条件下。根据以上假设,管程和壳程均写出一组物料守恒和能量守恒方程。

(1) 壳程进行甲烷水蒸汽重整反应

物料守恒:

$$dF_j^s/dz = \rho_b^s (1 - \varepsilon) A_{CS}^s \sum_i \nu_{ij}^s r_i^s \sigma_i - \pi d_2 J_j \quad (1)$$

能量守恒:

$$dT^s/dz = (1/\sum_j F_j^s C_{pj}^s) [\rho_b^s (1 - \varepsilon) A_{CS}^s \sum_i (-\Delta_r H_i^s r_i^s \sigma_i) - \pi d_2 U_m (T^T - T^s)] \quad (2)$$

(2) 管程进行氢气燃烧反应

物料守恒:

$$dF_j^t/dz = \rho_b^t (1 - \varepsilon) A_{CS}^t \sum_i \nu_{ij}^t r_i^t - \pi d_2 J_j \quad (3)$$

能量守恒:

$$dT^T/dz = (1/\sum_j F_j^T C_{p_j}^T) [\rho_b^T (1 - \varepsilon) A_{CS}^T \sum_i (-\Delta_r H_i^T r_i^T) - \pi d_2 U_m (T^T - T^S) + \pi d_2 J_j (H_j^{TS} - H_j^{TT})] \quad (4)$$

以上方程中,  $F_j$  为组分  $j$  的摩尔流量;  $A_{CS}$  为横截面积;  $\rho_b$  为催化床密度;  $\varepsilon$  为床层孔隙率;  $\sigma_i$  为反应  $i$  的有效因子;  $v_{ij}$  为反应  $i$  中组分  $j$  的化学计量数;  $C_{p_j}$  为组分  $j$  的热容;  $\Delta_r H_i$  为反应  $i$  的反应热;  $H_j$  为组分  $j$  的焓;  $U_m$  为透过膜的传热系数; 上标 S 为壳程; T 为管程。

其中氢气渗透方程为:

$$J_j = \begin{cases} 0 & j = \text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO} \\ \frac{Q_0 \exp(-E_{\text{mem}}/RT_{\text{mem}})}{\delta_{\text{mem}}} (\sqrt{P_{\text{H}_2}^S} - \sqrt{P_{\text{H}_2}^T}) & j = \text{H}_2 \end{cases} \quad (5)$$

式中,  $J_j$  为组分  $j$  透过膜的渗透通量;  $Q_0$  为渗透方程的指前因子;  $E_{\text{mem}}$  为活化能;  $\delta_{\text{mem}}$  为膜厚度。

方程(1)~(5)中, 透过膜的传热系数计算方法从文献[4, 14]中查得, 膜渗透参数从 Shu 等<sup>[15]</sup>的工作中获得; 所有组分的物理化学性质如热容、焓、热导率、黏度等通过文献[16-18]以及软件 ASPEN 的内建数据库获得。

将以上所有方程以及获得的组分的性质关联方程通过 MATLAB 编程计算, 得到模拟结果。

## 2 模拟结果和讨论

图2描述了在不同空速下, 均相燃烧和催化燃烧情况下反应器管程和壳程沿管长方向的温度分布。均相燃烧时, 管程、壳程在入口段温度下降, 随后经历了一个平缓期, 在达到一定反应器长度时, 管程一侧温度急剧升高, 达到最高点后又急剧下降, 壳程温度同样经历了急剧升高的过程, 最后两侧温度由于换热的作用保持相同。从操作安全的角度来说, 这种急剧的升温过程是非常危险的, 温度的急剧升高实际上是一个爆炸的过程, 对催化床和膜都具有很大的破坏作用。

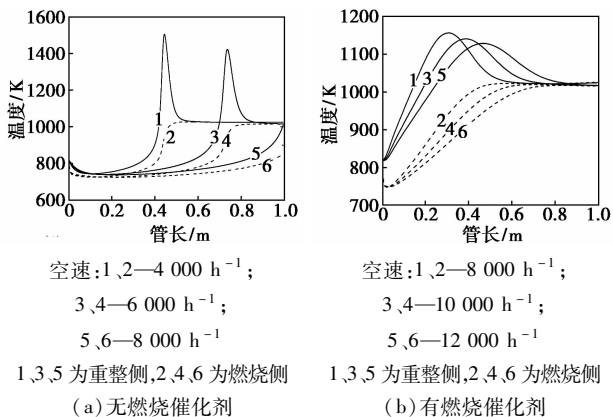


图2 不同空速下反应器沿管长的温度分布曲线

当有燃烧催化剂时, 温度曲线变得平缓, 从反应器进口段, 管程燃烧一侧的温度平缓上升, 达到峰值的时候平缓下降, 与壳程最终达到平衡, 没有出现温度急剧上升又急剧下降的过程。且峰值温度远远低于无催化剂时的峰值温度。所以从操作安全角度, 需要采用燃烧催化剂, 否则会有安全隐患。

图3为不同空速下的甲烷转化率分布, 在无催化剂时, 甲烷转化率会出现一个迅速升高的过程, 其位置与壳程温度迅速升高的位置相同, 这是因为重整反应是一个强吸热反应, 温度升高有利于重整反应, 使其反应速率加快, 极大地促进了甲烷转化, 使其随温度升高而升高。同样, 在有催化剂情况下, 甲烷转化率随着温度的平缓上升也呈现平缓上升的趋势, 与温度曲线保持一致。

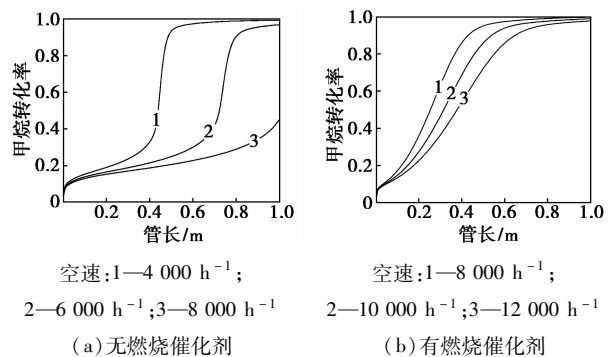


图3 不同空速下甲烷转化率沿管长的变化曲线

注意到有无催化剂条件下所选取的空速不同, 无催化剂时是 4 000 ~ 8 000 h<sup>-1</sup>, 而有催化剂时为 8 000 ~ 12 000 h<sup>-1</sup>, 但从两侧温度达到平衡的情况来看, 无催化剂时当空速到 8 000 h<sup>-1</sup> 已经无法达到平衡, 而有催化剂的情况下, 则在所选空速范围内均达到温度平衡。结合图3, 发现在无催化剂时, 当空速为 8 000 h<sup>-1</sup> 时甲烷转化率下降严重, 而在 8 000 ~ 12 000 h<sup>-1</sup>, 有催化剂时甲烷均能达到较高的转化率。所以, 可以看出, 有燃烧催化剂时同样会增加反应器的处理能力。

为了进一步探讨图2中的温度分布, 给出管程燃烧一侧的氧气和氢气的流量沿管长的变化(图4)。在燃烧一侧, 起初并无氢气存在, 而是通过甲烷重整不断产生氢气, 从而透过膜与管程空气中的氧气反应。均相燃烧时, 发现氢气和氧气起初的燃烧速率缓慢, 而氢气渗透的速率明显要高于消耗速率, 所以造成了氢气在管程一侧的积累, 而当氢气积累到一定程度时, 在管程一侧得到了较高的氢气浓度, 从而与氧气发生了剧烈的燃烧反应, 氧气瞬间被消耗尽, 这给出了图2中温度急剧升高到峰值的

原因,也进一步说明了氢气和氧气发生了爆炸。

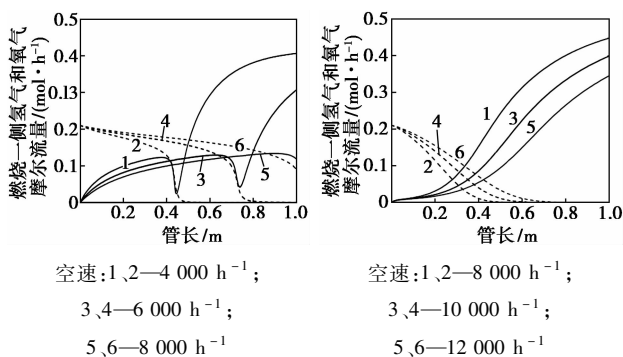


图 4 不同空速下管程一侧氢气和氧气的流量沿管长的变化曲线

图 4 不同空速下管程一侧氢气和氧气的流量沿管长的变化曲线

而当有燃烧催化剂时,透过的氢气会和氧气快速反应,不会产生氢气的积累过程,而是将燃烧分布在较长的反应器长度内,从而保证了反应的平缓进行,避免爆炸的可能。同时,由于不存在氢气的积累,所以保证了氢气及时燃烧,及时产生热量以平衡重整反应所需,没有出现均相燃烧时较长的平台期,所以充分利用了催化床,在有限的反应器长度内增大了反应器的处理能力。

### 3 结论

通过改进前人模型,提出一个利用钯膜自热式反应器模型。通过 Matlab 将反应器控制方程、动力学方程、膜渗透方程、组分的物理化学性质方程编程,对反应器内采用均相燃烧和催化燃烧 2 种方式进行了模拟计算。计算结果表明,在本模型内,均相燃烧有很大的安全隐患,重整反应产生的氢气透过膜会发生一个氢气积累的过程,从而导致反应器容易发生爆炸;而催化燃烧则可以避免这一情况的发生,有催化剂时,透过的氢气可以迅速被消耗,从而避免氢气积累,温度分布平缓,是更加安全的操作方式。另外,有催化剂时,反应器的处理能力也得到了相应的提高,可以使反应器操作在高空速下,增大生产能力。所以,在后续的实验和模拟中,应该采用催化燃烧,增加操作的安全性。

### 参考文献

[1] Rui Z, Zhang K, Li Y, *et al.* Simulation of methane conversion to syngas in a membrane reactor. Part I A model including product oxidation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33 (9): 2246 - 2253.  
[2] Rui Z, Zhang K, Li Y, *et al.* Simulation of methane conversion to

syngas in a membrane reactor (Part II Model predictions) [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33 (10): 2501 - 2506.

- [3] Ayturk M E, Kazantzis N K, Ma Y H. Modeling and performance assessment of Pd- and Pd/Au-based catalytic membrane reactors for hydrogen production [J]. *Energy & Environmental Science*, 2009, 2 (4): 430 - 438.  
[4] Caravella A, Di Maio F P, Di Renzo A. Optimization of membrane area and catalyst distribution in a permeative-stage membrane reactor for methane steam reforming [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 321 (2): 209 - 221.  
[5] Ji P, Van Der Kooi H J, De Swaan Arons J. Simulation and thermodynamic analysis of conventional and oxygen permeable CPO reactors [J]. *Chemical Engineering Science*, 2003, 58 (13): 2921 - 2930.  
[6] Knip J, Anderson M, Lin Y S. Autothermal reforming of methane in a proton-conducting ceramic membrane reactor [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(22): 12426 - 12432.  
[7] Yun S, Ted Oyama S. Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 375 (1/2): 28 - 45.  
[8] Tosti S. Overview of Pd-based membranes for producing pure hydrogen and state of art at ENEA laboratories [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35 (22): 12650 - 12659.  
[9] Nam S-E, Lee S-H, Lee K-H. Preparation of a palladium alloy composite membrane supported in a porous stainless steel by vacuum electrodeposition [J]. *Journal of Membrane Science*, 1999, 153 (2): 163 - 173.  
[10] Morreale B D, Ciocco M V, Enick R M, *et al.* The permeability of hydrogen in bulk palladium at elevated temperatures and pressures [J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, 212 (1/2): 87 - 97.  
[11] Xu J, Froment G F. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics [J]. *Aiche Journal*, 1989, 35 (1): 88 - 96.  
[12] Cao B, Chen G, Yuan Q. Catalytic Combustion of Hydrogen/Air in Microchannel Reactor [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering-China*, 2004, 55 (1): 42 - 47.  
[13] Itoh N, Wu T-H. An adiabatic type of palladium membrane reactor for coupling endothermic and exothermic reactions [J]. *Journal of Membrane Science*, 1997, 124 (2): 213 - 222.  
[14] Abo-Ghander N S, Grace J R, Elnashaie S S E H, *et al.* Modeling of a novel membrane reactor to integrate dehydrogenation of ethylbenzene to styrene with hydrogenation of nitrobenzene to aniline [J]. *Chemical Engineering*, 2008, 63 (7): 1817 - 1826.  
[15] Shu J, Grandjean B P A, Kaliaguine S. Asymmetric Pd-Ag/stainless steel catalytic membranes for methane steam reforming [J]. *Catalysis Today*, 1995, 25 (3/4): 327 - 332.  
[16] Aly F A, Lee L L. Self-consistent equations for calculating the ideal gas heat capacity, enthalpy, and entropy [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1981, 6 (3/4): 169 - 179.  
[17] Reid R, Prausnitz J, Poling B. *The properties of liquids and gases* [M]. New York: McGraw-Hill, 1987.  
[18] Bird R, Stewart W, Lightfoot E. *Transport Phenomena* [M]. New York: Wiley, 1960. ■