

工艺与设备

微型套管式制氢反应器中物流分布的研究

穆昕^{1,2}, 潘立卫¹, 王树东¹

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 创新研制了一种结构紧凑、性能高效的套管式微型制氢反应器;可在室温下自启动,甲醇重整制氢过程自热运行;考察了物流分布对反应器性能的影响,应用 FLUENT 软件对物流分布进行了数值计算,试验结果表明,重整物流分布均匀与否对反应器性能有很大影响;通过改善入口分布器的结构,可以显著提高反应器性能,甲醇转化率最高达到 96.4%,产生重整气最大流量为 125 L/h,反应器单位体积产氢率为 0.61 m³/(h·L)。

关键词: 微型反应器;制氢;甲醇自热重整;物流分布;数值计算

中图分类号: TQ052.5;TQ022.126

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)02-0058-04

Research on flow distribution in mini-double-pipe reactor for hydrogen production

MU Xin^{1,2}, PAN Li-wei¹, WANG Shu-dong¹

(1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: A novel mini-double-pipe reactor for hydrogen production has been successfully fabricated, which can be started-up at room temperature and carry out methanol autothermal reforming without any external heating. In this paper, the influence of flow distribution on the reactor performance has been studied. A three-dimensional computational fluid dynamic (CFD) model is used to calculate the flow distribution in the distributor outlet. The computations and experimental results indicate that the flow distribution significantly affect the performance of the reactor. By optimizing the distributor structure, the performance of the reactor has been improved significantly. As a result, the maximum conversion of methanol reaches 96.4%. Moreover, the maximum flow rate of 125 L (STP)/h is obtained at GSV of 3 500 h⁻¹, and the hydrogen production rate per volume of the reactor is 0.61 m³/(h·L).

Key words: mini-reactor; hydrogen production; methanol autothermal reforming; flow distribution; computation

近年来,以甲醇等作为燃料的车载制氢方法以其储存和运输容易、加料方便,并且安全性好的优势引起国内外学者的广泛关注^[1-3],制氢反应器的开发随之成为研究热点^[4]。目前反应器有管式(套管式和列管式)^[5]、板式^[6-7]反应器和微通道反应器^[8-11]3种类型。对于任何一类反应器,入口气体分布不均匀都将导致气体偏流,降低催化剂的利用率,严重影响反应器整体效率和燃料转化率。特别是在反应器微型化过程中,受空间限制,物流分布不均匀的问题突显得更加重要。很多学者对反应器内物流分布做了研究并取得一定进展。潘立卫等^[12]对板翅式反应器中温度分布进行了数值计算,结果表明燃烧气体分布均匀与否对反应器性能影响较大,通过改进气体分布可以改善反应器内温度分布

和物料反应性能。Delsman 等^[13]用三维 CFD 模型计算了微通道单板上的流体分布,得出了分布不均匀度与流速的关系,指出相同的流速范围内,入口结构的形状和几何尺寸对物流分布的影响,通过优化可以将不均匀度由 19%降低到 3%。然而上述研究仅限于板式反应器和微通道反应器,对管式反应器中的物流分布研究到目前还未见报道。

笔者利用商业软件 FLUENT 首次对套管式微型制氢反应器中入口物流分布进行了数值计算,用出口速度不均匀度表征物流分布效果的优劣,考察了影响不均匀度的因素。将分布效果与反应器性能相关联,表明了物流分布的均匀程度对反应器性能的影响。通过计算,确定了合理的分布器结构,可为以后套管式微型反应器入口结构的优化设计提供参考

收稿日期:2007-10-08

基金项目:国家重点基础研究“973”资助项目(2004CB719506);国家自然科学基金资助项目(20476103;20590365)

作者简介:穆昕(1980-)女,博士生;王树东(1965-)男,博士,研究员,博士生导师,研究方向主要为燃料电池氢源和大气污染治理,通讯联系人,0411-84379052, wangsd@dicp.ac.cn。

依据。

1 试验设备和方法

图1所示为笔者自行研制的套管式微反应器,其外形尺寸为 $\Phi 45.5 \text{ mm} \times 69 \text{ mm}$,主体质量不到400 g。包括重整腔、燃烧腔及2个预热蒸发腔。反应器将甲醇催化燃烧和自热重整2个反应耦合在一起,燃烧释放的热量通过传递,一方面用于维持重整反应,另一方面用来预热进口重整物料,热量得到合理分配和充分利用,可实现室温下自启动、制氢过程自热运行。

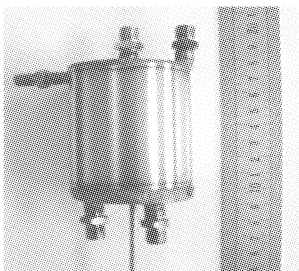


图1 套管式微型反应器

重整腔位于套管中心层,反应中预先配置好一定比例的甲醇水溶液,经过预热蒸发腔的盘管,气化后与空气混合,从底部由1个分布器进入到重整腔进行自热重整反应。该试验中所用的重整催化剂为整体蜂窝结构催化剂,由一系列垂直通道组成。分布器出口的流体分布直接决定了重整物料在催化剂各通道的分布状态及催化剂的利用效率。为避免由于偏流而造成催化剂利用率低的问题,必须通过设计合理的分布器结构来保证反应前流体的均匀分布。对于微型反应器,由于受到空间局限,力求其结构简单、效果好、易于实现。图2为分布器的结构示意图,并以此作为数值计算的物理模型,结构参数见表1。通过增加筛板数量,改变筛板位置,调节孔间距以及板与板之间的交错角度可以得到结构不同的分布器。混合燃料通过分布器后,在套管中接触催化剂并进行反应。合理的分布器结构是保证反应器效率的必要条件。为节约反应器加工成本,借助

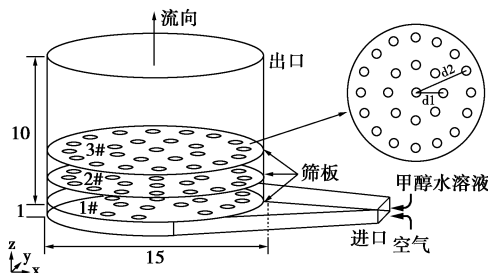


图2 分布器的结构示意图

数值计算的方法,求解不同结构分布器出口速度不均匀度,比较分布效果的优劣,以此确定最佳结构,可为套管式反应器的设计提供理论指导。

表1 几种分布器的结构参数

编号	板数/个	筛板位置/mm	孔间距/mm	交错角度/(°)
1	1	$Z_1 = 1.0$	$d_1 = 3.0, d_2 = 6.0$	
2	2	$Z_1 = 1.0, Z_2 = 4.0$	$d_1 = 3.0, d_2 = 6.0$	11.25
3	3	$Z_1 = 1.0, Z_2 = 4.0, Z_3 = 7.0$	$d_1 = 3.0, d_2 = 6.0$	11.25, 22.50
4	3	$Z_1 = 1.0, Z_2 = 3.5, Z_3 = 6.0$	$d_1 = 3.0, d_2 = 6.0$	11.25, 22.50
5	3	$Z_1 = 1.0, Z_2 = 3.5, Z_3 = 6.0$	$d_1 = 2.5, d_2 = 5.5$	11.25, 22.50
6	3	$Z_1 = 1.0, Z_2 = 3.5, Z_3 = 6.0$	$d_1 = 2.5, d_2 = 5.5$	11.25, 0.00

2 数学模型的建立

用 FLUENT 软件求解分布器出口表明各点的速度分配。首先建立稳态下分布器中气体流动模型方程。

(1) 连续性方程

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i) = 0 \quad (1)$$

(2) 标准 $k - \epsilon$ 模型方程

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho k u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G_k - \rho \epsilon \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \epsilon u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\epsilon} \right) \frac{\partial \epsilon}{\partial x_j} \right] + \frac{C_{1\epsilon} \epsilon}{k} G_k - C_{2\epsilon} \rho \frac{\epsilon^2}{k} \quad (3)$$

其中

$$k = \frac{\overline{u'_i u'_i}}{2} = \frac{1}{2}(\overline{u'^2} + \overline{v'^2} + \overline{w'^2}) \quad (4)$$

$$\epsilon = \frac{\mu}{\rho} \left(\frac{\partial u'_i}{\partial x_k} \right) \left(\frac{\partial u'_i}{\partial x_k} \right) \quad (5)$$

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\epsilon} \quad (6)$$

$$G_k = \mu_t \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \quad (7)$$

根据 Launder 等的推荐值,计算时模型中的经验常数取值分别为:

$$C_{1\epsilon} = 1.44, C_{2\epsilon} = 1.92, C_\mu = 0.09, \sigma_k = 1.0, \sigma_\epsilon = 1.3$$

(3) 理想气体状态方程

$$pV = nRT \quad (8)$$

试验中进入分布器的流体是温度为 500 K 的气态甲醇和水以及空气的混合气体,其密度可能随着泵的脉冲而变化。Bradshaw 等指出,细微的密度变动并不对流动造成明显的影响。因此,为了简化计算,假设气体全为空气,密度为常数。

3 计算结果及分析

为了清楚地表征分布器性能,用相对标准方差计算出口各点流速的不均匀度,其值的大小代表了物流分布效果的好坏,计算公式如下^[4]:

$$\sigma_r = \frac{1}{\bar{F}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (F_i - \bar{F})^2}{n-1}} \quad (9)$$

3.1 分布器结构对物流不均匀度的影响

图 3 显示了不同结构分布器(具体参数见表 1)出口面速度不均匀度。 σ_r 值越小,说明出口速度越均匀,分布器内物流分布效果越好。从图中可以看出,分布器物流分布效果优劣的排序为:分布器 5 > 分布器 4 > 分布器 6 > 分布器 3 > 分布器 2 > 分布器 1,也就是说,通过增加筛板数量,改变筛板位置,调节孔间距以及板与板之间的交错角度,可以有效地强化物流分布。改善后,不均匀度由 1.00 降低到 0.06。对比结构 1、2 和结构 3,可以看出,筛板数量对不均匀度的影响是很大的。当筛板数量由 1 个增加到 2 个,不均匀度降低了 50%,再增加到 3 个,又可以大幅度降到 0.18。与结构 3 对比,结构 4、5、6 改变了筛板位置,使之更靠近分布器的底部,即物流上游,结果是有利于物流均匀分布的。结构 4、5、6 的差别在于孔间距以及板与板之间的交错角度,两者对不均匀度影响较小,但缩小孔间距,保持板与板之间处于完全交错的状态是利于物流均匀分布的。其实,在分布器的实际加工和反应器的组装中,只能尽量接近到设计的指定位置和角度,无法做到完全吻合。但从上面的分析可知,筛板的数量和位置是制约分布均匀与否的主要因素,只要把握好这 2 个因素便可得到相对均匀的流体分布。

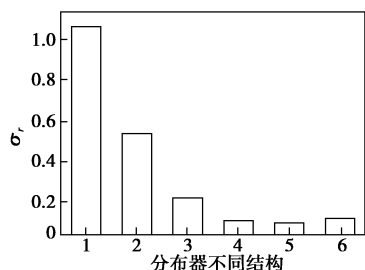


图 3 不同结构分布器的不均匀度

3.2 流速对物流不均匀度的影响

物流不均匀度不仅取决于分布器自身结构,还与入口流速有一定关系^[13]。图 4 中不同结构的分布器对应的物流不均匀度是在相同流速下计算得到的。随着入口流速的变化,物流不均匀度不是一成

不变的。以结构 5 为例,以入口流速为自变量,以不均匀度为因变量作图,结果如图 4 所示。不均匀度随着流速的增加而增大,当流速为 20 m/s 时,不均匀度由 0.14 骤然上升到 0.68,分布器失去了作用。这表明,该种结构的分布器只适应一定范围的流速,流速不断增大,将削弱分布效果。试验中常用的流速为 6 ~ 14 m/s,在此条件下,不均匀度在 0.03 ~ 0.10 之间,故采用该结构可以得到较为理想的物流均匀分布结果。在套管式微型制氢反应器的设计中,要先根据目标功率确定反应物料的流速范围,进而选择合适的反应套管结构尺寸以及分布器结构参数。

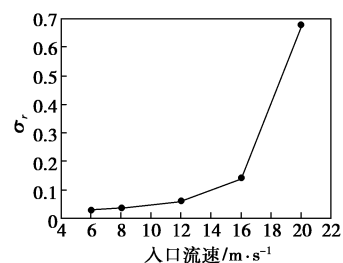


图 4 入口流速对不均匀度的影响

3.3 物流分布效果对反应器性能的影响

从图 3 只能看出速度分布的相对均匀程度,没有给出出口面各点速度值。图 5、图 6 描绘了结构改善前(结构 1)和改善后(结构 5)的分布器在试验常用流量(入口流速为 12 m/s)下出口面各点流速。

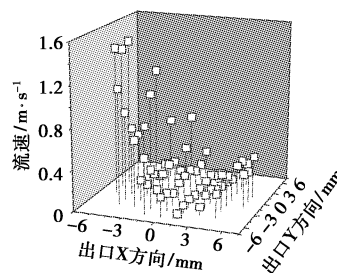


图 5 改善前出口面的速度分布

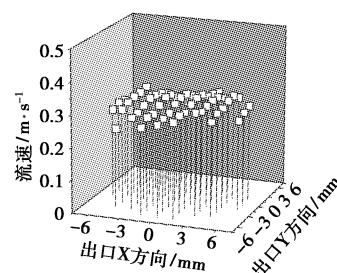


图 6 改善后出口面的速度分布

对比图 5 和图 6 可以看出,在试验流量下,结构 5 分布器内的物流分布效果明显好转。改善前出口

面各点速度为 0.26~1.43 m/s,物流分布偏流严重;改善后各点速度基本保持在 0.30 m/s 左右,边缘区域和中心区域没有明显速度差异,有效地避免由于物料偏流而带来的催化剂利用率低和各通道阻力降不一致等问题,从而提高燃料转化率和反应器性能。

图 7 和图 8 表明了物流分布改善前后甲醇的转化率随空速的变化关系,进而折射出物流分布好坏对反应器性能的影响。从图 7 中可以看出,分布改善前,由于物流分布不均匀,反应受外扩散影响,甲醇转化率随着空速的增加而增加,其值在 70%~90%。分布器结构改进后,入口物料分布得到强化,消除了外扩散影响,甲醇转化率随着空速的增加而降低(见图 8),同时反应器性能大大提高,同样空速下,转化率提高了 10%,均在 86.0% 以上,进一步降低空速可使转化率达到 96.4%。产生重整气最大流量为 125 L/h,反应器单位体积产氢率为 0.61 m³/(h·L)。

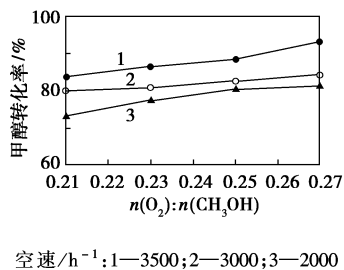


图 7 改善分布前不同空速下甲醇转化率

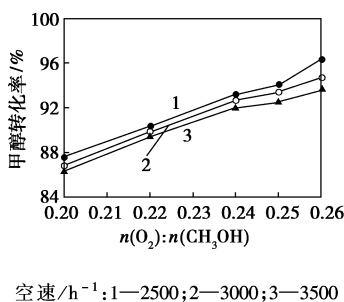


图 8 改善分布后空速对甲醇转化率的影响

4 结论

(1)对套管式微型制氢反应器入口物流分布进行了数值计算,得到了不同结构对应的速度不均匀度,并确定了合理的分布器结构。可为套管式反应器入口结构的优化设计提供参考依据。

(2)考察了影响不均匀度的因素。不均匀度不仅取决于分布器自身结构,还与入口流速有关系。通过增加筛板数量、改变筛板位置、调节孔间距以及板与板之间的交错角度,可以将不均匀度由 1 降低到 0.06。不均匀度随着流速的增加而增大,应根据

流量要求选择分布器结构。

(3)物流分布是否均匀对反应器性能有重要影响。物流分布改善后,甲醇的转化率比改善前提高 10%,均在 86.0% 以上,最大达到 96.4%。重整气最大流量为 125 L/h,反应器单位体积产氢率为 0.61 m³/(h·L)。

符号说明

ρ —流体密度(kg/m³)

k —湍动能(m²/s²)

ϵ —湍动耗散率(m²/s³)

μ —流体动力黏度[kg/(m·s)]

μ_t —湍动黏度[kg/(m·s)]

G_k —平均速度梯度引起的湍动能 k 的产生项[kg/(m·s³)]

参考文献

- [1] Ahmed S, Krumpelt M. Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2001, 26: 291-301.
- [2] 张菊香, 史鹏飞, 张新荣, 等. 燃料电池甲醇重整制氢研究进展 [J]. 电池, 2004, 34(5): 359-361.
- [3] 郝树仁, 李言浩, 程玉春, 等. 甲醇蒸汽转化制氢技术 [J]. 精细化工, 1998, 15: 52-54.
- [4] Cao Chunsheng, Wang Yong, Holladay J D, et al. Design of micro-scale fuel processors assisted by numerical modeling [J]. AIChE Journal, 2005, 51(3): 982-988.
- [5] 宋凌璐. 重整制氢反应器的种类和研制进展 [J]. 沈阳航空工业学院学报, 2006, 23(5): 33-36.
- [6] Pan L W, Wang S D. Methanol steam reforming in a compact plate-fin reformer for fuel-cell systems [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2005, 30(9): 973-979.
- [7] 潘立卫, 王树东. 板式反应器中甲醇自热重整制氢的研究 [J]. 燃料化学学报, 2004, 32(3): 362-366.
- [8] Park Gu-gon, Yim Sung-dae, Yoon Young-gi, et al. Hydrogen production with integrated microchannel fuel processor for portable fuel cell systems [J]. Journal of Power Sources, 2005, 145: 702-706.
- [9] Yu Xin-hai, Tu Shan-tung, Wang Zheng-dong, et al. On-board production of hydrogen for fuel cells over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst coating in a micro-channel reactor [J]. Journal of Power Sources, 2005, 150: 57-66.
- [10] Mee Sook Lim, Myoung Rae Kim, Jermim Noh, et al. A plate-type reactor coated with zirconia-sol and catalyst mixture for methanol steam-reforming [J]. Journal of Power Sources, 2005, 140: 66-71.
- [11] Yoshida K, Tanaka S, Hiraki H, et al. A micro fuel reformer integrated with a combustor and a microchannel evaporator [J]. J Micromech Microeng, 2006, 16: S191-S197.
- [12] 潘立卫, 王树东. 物流分布对板式制氢反应器性能的影响 [J]. 化工学报, 2004, 55: 103-107.
- [13] Delsman E R, Pierik A, Croon M H J M De, et al. Microchannel plate geometry optimization for even flow distribution at high flow rates [J]. Trans IChemE: Part A, Chemical Engineering Research and Design, 2004, 82(A2): 267-273. ■