

自热制氢反应器研究进展

王 胜, 王树东

(中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023)

摘要:介绍了同心圆式反应器、板式反应器、壁反应器、微通道反应器在自热重整反应制氢中的特点。同心圆式反应器的传热是控制步骤,为强化传热而开发了空间形状不同和流体经过反应器不同腔体的先后顺序不同的反应器;板式反应器易于组装、拆卸和放大,而且热效率也比较高,是目前十分活跃的研究领域,重点在于操作参数和设计的优化及其高效壁载制氢催化剂的研制;壁反应器的反应表面和换热表面不分离,具有较高的热量耦合效果;微通道反应器具有优越的传热性能,但对加工和流体的性质有比较苛刻的要求。另外,不同燃料制氢机理的研究及其过程参数的稳态、瞬态模拟,为反应器的设计提供了理论依据。而制氢过程并行单元的研究为系统的集成奠定了基础。最后,指出开发板式壁反应器以及开展其在 CO 变换、净化方面的研究有较好的发展前景。

关键词:自热反应器;制氢;热量耦合;车载;燃料电池

中图分类号:TQ05

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2005)05-0027-04

Research progress of autothermal reactors for hydrogen production

WANG Sheng, WANG Shu-dong

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: The characteristics of various autothermal reactors for H₂ production including coaxial cylindrical, plate, wall and microchannel reactors are reviewed. For the coaxial cylindrical reactor, heat transfer is the bottleneck in process control. To enhance heat transfer, diverse reactors are developed with different spatial configurations and flow sequences. Plate reactors are commonly used in hydrogen production, which are easier to assemble, disassemble and scale up. Researchers' attention has been focused on process optimization and development of novel wall-coated catalyst. For wall reactors, higher heat efficiency attributes to nondisjunction of reaction and heat transfer zone. Microchannel reactors own higher heat transfer property. However, the complexity of machining and requirement for fluid limit their applications. Researches on reaction mechanism, parametric steady and transient optimization, successive operations offer opportunities for the system optimization and integration. It is pointed out that the development of plate wall reactors and relative research on shift and preferential oxidation of CO show good prospects.

Key words: autothermal reactor; hydrogen; thermal coupling; onboard; fuel cells

过程强化技术作为一种新型的设计理念,能够减小设备体积,从而使得生产成本显著降低,同时,能够提高设备的安全性和减弱对环境的影响^[1]。因此,它越来越受到人们的广泛关注。针对如何强化过程这一问题,人们采取了不同的措施。Akay 等^[2]试图减小过程的“寄生因素”,如通过黏性传热而导致的浓差、温差和压差来提高过程的传热效率。Green^[3]认为比表面积较大、结构紧凑的换热器能够使得传热、传质过程强化。Kolios 等^[4]实验证明催化剂的不同填充方式和反应通道中流体的不同流向(顺流或逆流)也会影响过程的传递特性。Schlegel 等^[5]应用高比表面和机械强度的整体催化剂来提高燃烧效果,同时反应的空速也得到极大的提高,从而提高了生产能力。特别是在 20 世纪 90 年代初兴起的微化工技术,作为一种新型的过程强化技术,以其

独特的优越性^[6]逐渐受到人们的青睐。

1 不同类型反应器的评价

流体在不同尺度和横截面的通道中流动具有不同的传热、传质、压力降和流动类型,按照通道的尺度和横截面可以将反应器划分成不同的类型。Kandlikar^[7]按照通道的水力半径将反应器分成如下几类:普通通道反应器,水力半径大于 3 mm;小通道反应器,水力半径大于 20 μm 小于 3 mm;微通道反应器,水力半径大于 10 μm 小于 200 μm。在反应器设计过程中,氧化和还原催化剂床层的有效热量和质量传递是重要的影响因素。而催化剂的不同填充位置和流体通道的横截面积都将会影响传质和传热,因此可以按照横截面形状将反应器划分为 3 类:管式、板式和球形。

收稿日期:2004-11-30;修回日期:2005-02-28

作者简介:王胜(1977-),男,博士生;王树东(1965-),男,博士,研究员,博士生导师,从事催化反应工程领域的基础研究和应用开发,通讯联系人,0411-84662365, wangsd@dicp.ac.cn.

1.1 填充床反应器

1.1.1 同心圆式反应器

在填充床自热反应器中,放热反应在一通道的催化床层中进行,吸热反应在另一通道中进行。热量通过两通道的公共壁面进行传递。

Ma 等^[8]研究了在两段固定床反应器、同轴管式反应器 I、同轴管式反应器 II、同心球式反应器 I、同心球式反应器 II 等 5 种不同的反应器中进行的甲醇自热重整反应制氢。这 5 种反应器具有相同的横截面形状——同心圆式,所不同的是反应器的空间形状和流体经过反应器不同腔体的先后顺序不同,其中 I 型是指氧化催化剂填充在中心柱体或球体中,而重整催化剂填充在柱体或球体的环隙夹缝中;在 II 型中氧化和重整催化剂的填充空间位置正好相反。

在同轴圆柱形反应器和双层单管反应器中,最佳水醇摩尔比为 3~4;而在球形反应器中在同样的反应效果下,水醇摩尔比小于 1。氧化剂置于内球、重整催化剂置于同心外球的反应器,具有较好的反应热效率(80%)和产氢率(达 $125 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$),而同轴圆柱形反应器的性能较差,其热效率小于 10%,氢气产率为 $19.5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ 。这 5 种反应器存在如下的顺序(按照反应热效率和氢气产率排列):同心球式反应器 I > 同心球式反应器 II > 两段固定床反应器 > 同轴管式反应器 II > 同轴管式反应器 I。

由于在这 5 种类型反应器中,传热是控制步骤,因此反应器中的温度梯度越小,则反应速率越快,反应热效率和氢气产率就越高。通过对 5 种不同反应

器的能量恒算方程进行比较,也可以得出如上的顺序。

1.1.2 板式反应器

板式反应器可以灵活拆卸、组装,通过几个相同的此类反应器组合就可以获得更大规模的反应装置,这样就克服了同心圆式反应器扩大规模的局限性。

中国科学院大连化学物理研究所也开展了大量的相关研究。潘立卫和王树东^[9]在板式反应器中进行了甲醇的自热重整制氢研究。该反应器由 9 个腔组成,重整腔温度保持在 $450 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ 。当甲醇的气体空速为 4000 h^{-1} 时,产生的氢混合物气量为 $3 \sim 5 \text{ m}^3/\text{h}$ 。重整气中 H_2 的体积分数达 $44.0\% \sim 50.0\%$, CO 体积分数为 $10\% \sim 12\%$, 1 kg 甲醇的氢气产率为 1.5 m^3 。系统处于常压,此板式反应器能满足 $1 \sim 3 \text{ kW}$ 的质子交换膜燃料电池(PEMFC)的设计要求。同时还考察了氧醇比、水醇比对这一过程及反应器床层温度分布的影响。实验发现该反应器具有较好的温度耦合效果。

由此可以看出,在填充床反应器中,放热反应和吸热反应均发生在不同通道的催化剂上。这种反应器有相对低的径向传热系数,并且靠近壁的区域还存在附加热阻。这些因素阻碍了催化剂的有效利用。

在固定床反应器中,热传递速率主要依赖于颗粒之间的对流传热,而当颗粒质量流速增加时,沿管壁的热传导系数会以颗粒床层有效传热系数的 0.5 次幂线性增加,然而,由于压力降增加,因此不能仅仅通过这种方式来提高传热速率。为了减小不必要的径向催化剂的过热,必须减小通道的尺寸,或者用

(上接第 26 页)

[5] 苏阿寇,逢进,邵毅.[J].煤炭学报,1981,(4):21-27.
 [6] 刘国海,徐振刚,苏阿寇,等.[J].煤炭学报,1985,(3):77-88.
 [7] Miura K, Aimi M, Naito T, et al. [J]. Fuel, 1986, 65(3):407-411.
 [8] 王泉清,曾蒲军.[J].煤化工,1997,20(2):32-36.
 [9] 姚星一.[J].燃料化学学报,1965,6(2):151-161.
 [10] Vorres K S. [J]. Trans ASME J Eng Power, 1979, 101:497-503.
 [11] Vassilev S V, Kunihiro K. [J]. Fuel Processing Technology, 1995, 45(1):4-27.
 [12] 刘新兵,陈堃.[J].煤化工,1995,(2):48-52.
 [13] 姚星一,王文森.[J].燃料学报,1959,4(3):216-223.
 [14] Winegartner E C, Rhoades B T. [J]. Trans ASME J Eng Power, 1975, 97(3):395-401.
 [15] Gray V R. [J]. Fuel, 1987, 66(9):1230-1239.
 [16] 平户端惠,二宫善彦.[J].燃料协会志,1988,68(5):393-401.
 [17] Unuma H, Takeda S, Tsurue T, et al. [J]. Fuel, 1986, 65(11):1505-1510.

[18] 川井隆夫,柴田次进.[J].水曜会志,1985,30(5):325-332.
 [19] 高福焯,李帆.[J].煤气与热力,1988,8(2):3-9.
 [20] 高福焯,李帆.[J].燃料化学学报,1989,17(2):175-182.
 [21] Huggins F E, Kosmack D A, Huffman G P. [J]. Fuel, 1981, 60(7):577-584.
 [22] 李帆,邱建容,郑楚光.[J].华中理工大学学报,1996,24(10):96-99.
 [23] 李帆,邱建容,郑楚光.[J].华中理工大学学报,1997,25(4):41-43.
 [24] 黄文沂,张济宇,林驹.[J].燃料化学学报,2001,29(6):537-542.
 [25] 李国鼎,金子奇.固体废物处理与资源化[M].北京:清华大学出版社,1990.208-210.
 [26] 饶东生.硅酸盐物理化学[M].北京:冶金工业出版社,1991.128-132.
 [27] 戴志成,刘洪章,李添松.硅化物的生产与应用[M].成都:成都科学出版社,1994.15-25. ■

惰性物质来稀释催化剂床层的本征活性,或降低试剂的浓度,然而这样势必增加反应器的体积和能耗。

为了解决这一问题,必须设计一种催化放热和热交换表面空间位置上不分离的装置,或者是减小传热通道的水力半径。这就是所说的催化热交换反应器(壁反应器)和微通道反应器。

1.2 壁反应器

与普通反应器相比,壁反应器由于催化剂填充方式及其反应和传热区的不同,因而具有优越的热量耦合效果^[10-11]。壁反应器是将催化剂沉积或喷涂在通道的表面上,反应物通过扩散进入催化层,反应和热交换的表面是不分离的;而普通反应器采用填充的方式,反应发生在催化剂床层中,而热量必须先通过对流传递到通道的壁面上,然后通过热传导和吸热反应进行热量交换,这样势必增加了热阻。

目前的自热壁反应器主要是依靠吸放热过程在相邻通道中通过壁的热传递(如错流反应器、平行流反应器等)或是在同一通道中同时进行吸放热反应(如整体催化剂)来实现体系的自热运行的。

Polman 和 der Kinderen^[12]依靠在板式反应器的相邻通道中分别进行甲烷水蒸气重整制氢和燃料电池阳极尾气的催化燃烧来实现制氢体系的自供热。该反应器体积小,NO_x排放浓度低,启动时间短。实验发现,燃烧和重整反应转化率分别为 99.98% 和 97%。同时指出这样的 3 个反应器叠加可以使产氢率增加 3 倍,而且单位体积的热量损失降低。

Saint-Just 和 der Kinderen^[13]将催化剂喷涂在波浪形的金属薄片上,并将这些金属薄片缠绕在换热管上,然后和换热管烧结在一起,也可以将薄片烧结在板式反应器内形成不同的反应腔。这样,催化剂体积利用率是普通固定床反应器的 2 倍。

1.3 微通道反应器

流体在微通道中具有优良的传质和传热性能^[6-7,14-16],特别是随着微化工技术的发展,微通道反应器将越来越受到人们的青睐。有关微通道反应器的研究,中国科学院大连化学物理研究所的陈光文和袁权^[6]已作了较为详细的报道。

2 理论方面的进展

2.1 反应机理的研究

基于车载移动供氢装置的主要燃料为天然气、液化石油气(LPG)、汽油或柴油、甲醇、甲烷、正辛烷和丙烷。然而由于柴油和汽油易于结焦,特别是柴油已不适用于制氢过程。对于汽油的研究,通常也

是用正辛烷作它的替代品。这些燃料通常是基于直接或间接部分氧化机理生成氢气的,自热反应器是基于后者。

Avci 等^[17]对不同的燃料和反应机理进行了模拟研究,结果表明从单位质量的燃料和水的氢气产率这一角度考虑,甲烷直接部分氧化和辛烷间接部分氧化是比较合理的。然而,直接部分氧化需要非常短的停留时间,反应操作条件在爆炸区域内,同时还需要燃料储罐,而辛烷间接部分氧化又易于结焦。运用 Rh 催化剂代替 Ni 催化剂能够解决结焦问题。而对于甲烷来说,反应活性较低,而且需要较重的储罐。甲醇尽管在接近室温下操作,但是氢气产率较低。

Trimm 等^[18]对车载可移动式供氢技术进行了详细的总结,阐述了不同燃料在转化过程中的动力学反应机理,同时对甲醇、甲烷、丙烷、辛烷制氢过程中催化剂的研究进展作了详细的评述。

2.2 操作参数的优化

2.2.1 稳态模拟

Zanfiri 和 Gavrilidis^[19-20]以及 Quina 和 Quinta Ferreira^[21]在假设自热板式反应器处于稳态操作条件下进行了参数敏感性分析,研究了反应器温度随两通道入口参数相对变化的敏感程度。运用无因次模型进行模拟,结果表明主要影响因素是反应活化能和入口温度,同时指出了反应操作参数的变化范围,避免冷点和热点温度的出现。

Zanfiri 和 Gavrilidis^[1]运用文献报道的乙烷脱氢机理,通过二维数学模型,模拟了催化剂担载量、反应物流速和反应器壁的传热系数对催化自热板式反应器的影响。结果表明两通道催化剂担载量的比值是一个关键变量。似乎结果和通过 PSA 的分析结果矛盾,其实二者是不矛盾的。因为在 PSA 分析中是在不同的催化剂上进行研究的,得出反应活化能和入口温度都是最敏感的因素,而在乙烷脱氢反应中担载的是同一种催化剂。

2.2.2 瞬态模拟

Robbins 等^[22]对 H₂ 或 CH₄ 在 Pd/ γ -Al₂O₃ 上燃烧和 CH₄ 在 Rh/ γ -Al₂O₃ 上重整相耦合的自热重整板式反应器进行了瞬态模拟研究,模拟结果和实验能够很好地吻合。结果表明用 H₂ 作为燃料,反应器在较低温度(400℃)下便处于稳态,而用甲烷作燃料时需要较高的入口温度,而且在几分钟内转化率便下降,这可能是由于 Pd 催化剂在入口处高温还原的缘故;此外,他们还还对过程参数进行了模拟,指出当燃烧腔入口的燃料/空气比值增加时,入口温度应较

低(低于 500℃),反之应较高(600℃)。

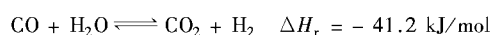
通过对反应器的稳态和瞬态模拟,可以很好地对过程进行优化,同时为反应器的设计提供了理论依据。

2.3 催化剂的筛选

中国科学院大连化学物理研究所的亓爱笃^[23]对 Pd、Cr-Zn 氧化物和 Cu 催化剂上甲醇氧化重整反应进行了系统研究,筛选出 Cr-Zn 氧化催化剂 [Cr/(Cr+Zn)摩尔比为 0.4~0.5]是甲醇氧化重整的良好催化剂。王胜年^[24]对在甲醇水蒸气重整制氢过程使用筛选出的 Cr-Zn 催化剂进行了宏观动力学和本征动力学研究,得出了反应的动力学方程。对于其他不同燃料的合理自热重整和燃烧催化剂,Trimm 等^[18]作了详细的归纳总结。

2.4 并行单元研究

从自热重整反应器出口得到的 CO 体积分数约为 10%,但是,PEMFC 和磷酸燃料电池(PAFC)对 CO 的浓度有比较苛刻的限制,因而必须经过高变(高温变换)、低变(低温变换)和净化(或称为选择氧化)等后续过程处理。在水气变换阶段发生如下反应:



另外,选择氧化也是放热反应。在潘立卫和王树东^[9]报道的反应器结构的基础上,可以再耦合 2 个水气变换腔和选择氧化腔。中国科学院大连化学物理研究所正在开展这方面的研究工作,开发出了具有较好的抗氧冲击性能的低温变换 Cu-Mn 催化剂;同时系统地研究了选择氧化脱除甲醇重整氢源中 CO 的 Pt/Al₂O₃ 催化剂的制备规律及其相关性;另外,也进行了自热制氢反应器结构尺寸、物流和能流的优化设计计算。在此基础上,开发出了 5 kW 和 75 kW 燃料电池制氢系统。

3 结语

燃料电池是公认的 21 世纪全新的、高效、节能、环境友好的发电方式之一。氢能是这种先进技术的动力源,因此解决氢源问题是首要问题。正像美国 Ford 公司的一名高级技术人员所说的那样,解决氢源的问题比解决燃料电池本身更有意义。自热重整制氢技术作为一种高效的能源转化技术,它可以实现系统的自热、独立运行,特别适用于车载和分散式制氢,从而有望缓解能源危机、环境污染等一系列问题。

与传统的自热制氢反应器相比,板式壁反应器

具有较高的热量耦合效率,易于组装、放大和拆卸,以及多个并行单元同时集成在同一反应器中等优点;另外,随着高效传热措施(内置传热翅片如波纹翅片、打孔翅片等)的出现使得板式反应器结构更加紧凑,性能更加优越。

参考文献

- [1] Zanfir M, Gavrilidis A. [J]. *Chemical Engineering Science*, 2001, 56(8):2671-2683.
- [2] Akay G, Mackley M R, Ramshaw C. *Process Intensification: Opportunities for Process and Product Innovation*[A]. In: *Institution of Chemical Engineers. Proceedings of the 1997 IChemE Jubilee Research Event* [C]. 8-9 April 1997, Nottingham, UK. 597-606.
- [3] Green A. [J]. *Chemistry & Industry*, 1998, (3):168-172.
- [4] Kolios G, Frauhammer J, Eigenberger G. [J]. *Chemical Engineering Science*, 2000, 55(24):5945-5967.
- [5] Schlegel A, Benz P, Griffin T, et al. [J]. *Combustion and Flame*, 1996, 105(3):332-340.
- [6] 陈光文,袁权. [J]. *化工学报*, 2003, 54(4):407-429.
- [7] Kandlikar S G. [J]. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2002, 26(2-4):389-407.
- [8] Ma L, Jiang C, Adesina A A, et al. [J]. *Chemical Engineering Journal*, 1996, 62(2):103-111.
- [9] 潘立卫,王树东. [J]. *燃料化学学报*, 2004, 32(3):362-366.
- [10] Kirillov V A, Kuzin N A, Mescheryakov V D, et al. [J]. *Chemical Engineering Science*, 2001, 56(2):381-386.
- [11] Ioannides T, Varykios X E. [J]. *Catalysis Letters*, 1997, 47(3-4):183-188.
- [12] Polman E A, der Kinderen J M. [J]. *Catalysis Today*, 1999, 47(1-4):347-351.
- [13] Saint-Just J, der Kinderen J. [J]. *Catalysis Today*, 1996, 29(1-4):387-395.
- [14] Janicke M T, Kestenbaum H, Hagendorf U, et al. [J]. *Journal of Catalysis*, 2000, 191(2):282-293.
- [15] 陈光文,袁权,李淑莲. [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2002, 23(6):491-492.
- [16] Tonkovich A Y, Zilka J L, LaMont M J, et al. [J]. *Chemical Engineering Science*, 1999, 54(13-14):2947-2951.
- [17] Avci A K, İlsen Önsan Z, Trimm D L. [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 216(1-2):243-256.
- [18] Trimm D L, İlsen Önsan Z. [J]. *Catalysis Reviews*, 2001, 43(1-2):31-84.
- [19] Zanfir M, Gavrilidis A. [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2002, 86(3):277-286.
- [20] Zanfir M, Gavrilidis A. [J]. *Chemical Engineering Science*, 2002, 57(9):1653-1659.
- [21] Quina M M J, Quinta Ferreira R M. [J]. *Chemical Engineering Journal*, 1999, 75(3):149-159.
- [22] Robbins F A, Zhu Hua-yang, Jackson G S. [J]. *Catalysis Today*, 2003, 83(1-4):141-156.
- [23] 亓爱笃. 甲醇氧化重整制氢过程的研究[D]. 大连:中国科学院大连化学物理研究所, 1999.
- [24] 王胜年. Cr-Zn 催化剂上甲醇水蒸气重整制氢反应动力学研究[D]. 大连:中国科学院大连化学物理研究所, 2000. ■