

微型反应器中甲醇水蒸气重整制氢研究

王锋, 李隆键, 漆波, 崔文智, 辛明道, 陈清华, 邓联锋

(重庆大学动力工程学院, 400030, 重庆)

摘要: 为了强化甲醇水蒸气重整制氢过程, 研制了一种集燃料预热、汽化、过热和重整反应功能于一体的微型反应器. 实验考察了反应温度、水醇摩尔比、液体空速等对甲醇转化率、产氢率、反应器出口氢气和一氧化碳浓度的影响, 建立了该反应器的数学和动力学模型并进行了三维数值模拟. 结果表明, 所建模型能较好地反映出反应器的性能, 当反应温度、水醇摩尔比和液体空速分别为 260 °C、1.3、0.2 h⁻¹ 时, 产氢率达 0.2 mol/(h·g), 可为氢气利用率为 80%、效率为 60% 的燃料电池提供 10.2 W 的功率.

关键词: 甲醇水蒸气重整; 制氢; 微型反应器

中图分类号: TK16 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2008)04-0509-06

Methanol Steam Reforming for Hydrogen Production in a Minireactor

WANG Feng, LI Longjian, QI Bo, CUI Wenzhi, XIN Mingdao,

CHEN Qinghua, DENG Lianfeng

(College of Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: In order to intensify the process of methanol steam reforming for hydrogen production, a minireactor is designed and fabricated. The reactor includes the functions of preheating, evaporation, superheating and reaction. The effects of temperature, water and methanol molar ratio, liquid space velocity on the reactor outlet parameters such as methanol conversion are studied through experiments. A 3-D model is established for the reactor as to describe the performance of the reactor. Results show that when the reaction temperature is 260 °C, water and methanol molar ratio is 1.3, liquid space velocity is 0.2 h⁻¹, the yield of hydrogen reaches 0.2 mol/(h·g). This yield can provide the hydrogen for 10.2 W fuel cell with the hydrogen utility efficiency of 80% and cell efficiency of 60%.

Keywords: methanol steam reforming; hydrogen production; minireactor

质子交换膜燃料电池(PEMFC)是公认的 21 世纪高效、节能、环保的电源,在固定电站和移动电源上有广泛的应用前景,但要实现商业化必须解决氢源问题.通过甲醇重整供氢是一条有效途径,其中甲醇水蒸气重整(MSR)制氢具有反应温度低,产物中氢气含量高、一氧化碳含量低等优点,从而成为人们解决质子交换膜燃料电池氢源的有效方法^[1].MSR 是强吸热反应,反应过程受传热传质的限制而表现为慢反应,所以出现了动态响应慢、催化剂床层存在

“冷点”等问题^[2].目前,针对该问题展开的研究主要有:通过采用新型、纳米颗粒型、优化型等催化剂^[3-5]来强化催化反应过程;通过减小反应通道尺寸、缩短热质传输距离来达到强化传热传质目的^[6].此外,采用微波直接加热法、通过光催化甲醇制氢、膜分离技术等^[7-9]也是有效的强化手段,特别是采用微化工技术进行甲醇水蒸气重整制氢受到了广泛关注^[10].例如,美国能源部的西北太平洋国家实验室研制了微型 MSR 系统^[11],德国、加拿大、日本、韩国等也在积

极开发微型燃料重整制氢技术^[12],中国科学院大连化学物理研究所、华东理工大学、华南理工大学等在甲醇重整制氢微型化研究中也取得了一定进展^[13-15].本文在微细通道中集成了甲醇和水的预热、汽化、过热和反应功能,以研究在微型反应器上进行甲醇水蒸气重整制氢的工作.

1 实验部分

1.1 微型反应器设计

反应器将液体反应物的预热、汽化、过热和反应功能集成在一起,见图1.配比好的液体甲醇和水的混合物在宽为1 mm的蛇形通道中进行预热和汽化,经过热段将未汽化的液体继续进行汽化并加热到反应所需的温度,再经均流段(均流段高度高于过热段底面3 mm)进入反应段颗粒催化剂床层,以防止未汽化的液体进入反应段.反应段为60 mm×50 mm×3.5 mm的矩形区域,其出口段填装金属丝网,以防止催化剂颗粒流失,并防止催化剂颗粒堵塞反应器出口.这种反应器也可作为液体燃料重整制氢的通用测试平台.

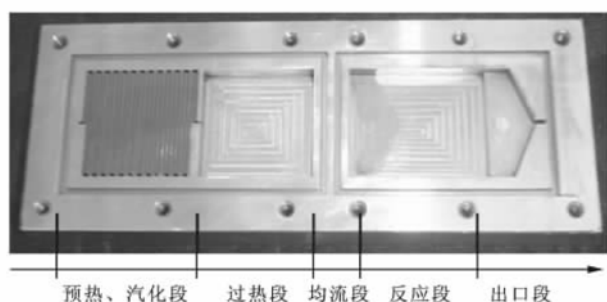
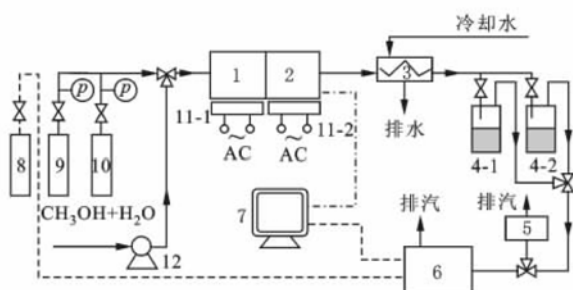


图1 反应器结构

1.2 实验系统和流程

实验系统如图2所示.甲醇和水的混合溶液由



- 1: 预热、汽化、过热段; 2: 反应段; 3: 冷凝器; 4-1、4-2: 冰槽;
5: 皂膜流量计; 6: 气相色谱仪; 7: 计算机控制; 8: 载气;
9: 氮气; 10: $x(\text{H}_2)=3\%$ 的氮气;
11-1、11-2: 电加热; 12: 微量注射泵

图2 实验系统示意图

微量注射泵送入反应器.在反应温度稳定2 h后开始采样,所产气体依次经过冷却器、冰槽分离,其干气再经六通阀采样后送入GC-2000色谱仪进行分析(色谱柱TDX-01),未反应的甲醇和水经注射分析(色谱柱Poropak-Q),二者都采用热导检测器(TCD)检测,工作站将控制采样的过程并进行数据处理.

1.3 实验使用的催化剂

催化剂采用CB-7型重整催化剂(川化股份公司生产),以用于甲醇水蒸气重整(SR)或甲醇裂解(DE)制氢反应,其外观为 $\varnothing 5 \times 5$ mm的黑色圆柱体,主要成分为 $w(\text{CuO})=65\%$, $w(\text{ZnO})=8\%$, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=8\%$,其他助剂成分的质量分数为2%.研磨后,将催化剂制备成直径小于3 mm的颗粒,并填装在反应器的反应段.实验前,先通入氮气,流量为30 mL/min左右,排除反应系统中的空气,然后通入 $x(\text{H}_2)=3\%$ 的氮气,流量为40 mL/min,进行程序升温还原,活化13 h,直到出口气体中的氢气含量基本不变为止,此时还原过程完成.

2 数值模拟

反应段及其进出口的三维物理模型及网格划分如图3所示.视流动为稳态层流,忽略辐射换热、体积力,并视反应混合物为理想气体.

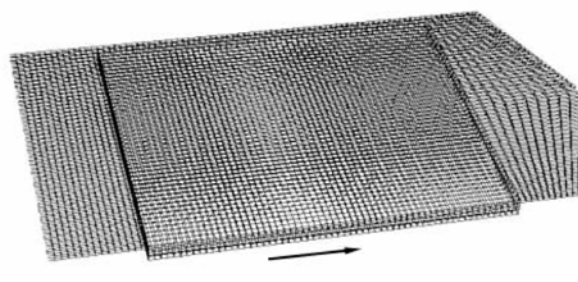


图3 反应器反应段及网格划分

模拟采用FLUENT软件中的通用有限速率模型,并视催化剂区域为多孔介质,反应器采用均相模型,忽略催化剂和流体间的温度、浓度差,则反应器的控制方程如下.

连续性方程为

$$\frac{\partial(\rho V_j)}{\partial x_j} = 0 \quad (1)$$

组分方程为

$$\rho V_j \frac{\partial w_s}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho D \frac{\partial w_s}{\partial x_j} \right) + R_s \quad (2)$$

动量方程为

$$\frac{\partial(\rho V_i V_i)}{\partial x_j} = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \left(\frac{\partial V_i}{\partial x_j} + \frac{\partial V_j}{\partial x_i} \right) \right] \quad (3)$$

能量方程为

$$-\frac{\partial}{\partial x_j} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\sum \rho D \frac{\partial \omega_s}{\partial x_j} h_s \right) + q \quad (4)$$

$$h_s = h_{0s} + \int C_{p,s} dT \quad (5)$$

理想气体状态方程为

$$p = \rho R T \sum \frac{\omega_s}{M_s} \quad (6)$$

由于 CB-7 型催化剂适合 SR 或 DE 制氢反应,因此可以借鉴文献[16]中的甲醇水蒸气重整制氢本征动力学模型,将此动力学方程与反应器模型联立,以求解反应器出口的关键组分浓度.将模型解得的关键组分出口浓度与实测浓度拟合,可求取动力学模型中的指前因子 k_0 ,从而得到以 DE 和 SR 为独立反应的动力学方程,将其改写为以浓度表示的动力学方程,则有

$$r_{\text{SR}} = 4\,971\,000 T^{3.025\,7} \exp\left(-\frac{99\,937}{RT}\right) \cdot C_1^{1.626\,1} C_2^{1.339\,6} \left(1 - \frac{C_5 C_3^3}{K_{\text{SR},C} C_1 C_2}\right) \quad (7)$$

$$r_{\text{DE}} = 207\,600 T^{1.127\,4} \exp\left(-\frac{121\,571}{RT}\right) \cdot C_1^{1.127\,4} \left(1 - \frac{C_4 C_3^2}{K_{\text{DE},C} C_1}\right) \quad (8)$$

式(1)~式(8)中: ρ 、 P 、 T 分别为混合气体的密度、压力和温度; V_j 为混合气体流速; x_j 代表方向; ω_s 为组分 s 的质量分数; D 、 μ 、 λ 分别为混合气体的扩散系数、黏性系数和导热系数,可采用理想气体混合定律计算; $R=8.314\text{ J/mol} \cdot \text{K}$ 为通用气体常数; M_s 为组分 s 的摩尔质量; h_s 为组分 s 的焓; $C_{p,s}$ 为定压热容; q 为反应热效应,在反应器内表面上 $q=0$,反应区域满足

$$q = \sum H_s^0 R_s M_s \quad (9)$$

其中 H_s^0 为组分 s 的标准生成焓, R_s 为组分 s 生成或消耗的速率,在催化反应区域 $R_1 = -(r_{\text{SR}} + r_{\text{DE}})M_1$, $R_2 = -r_{\text{SR}}M_2$, $R_3 = (3r_{\text{SR}} + 2r_{\text{DE}})M_3$, $R_4 = r_{\text{SR}}M_4$, $R_5 = r_{\text{DE}}M_5$,在反应器内表面上反应速率均为 0.

3 结果和讨论

3.1 水醇比的影响

本文在实验反应温度 $T_r=250\text{ }^\circ\text{C}$ 、进液量 $V_0=0.335\text{ mL/min}$ 、压力为 0.1 MPa 的条件下,讨论了

水醇(摩尔)比 $r_{\text{CH}_3\text{OH}}$ 对制氢效果的影响,其中水醇比对甲醇转化率 X 和产氢率 Y 的影响如图 4 所示,水醇比对产物中 CO 含量的影响如图 5 所示.从图 4 可以看出,甲醇转化率随水醇比的增大从 76.5% 增加到 91.2% ,在水醇比较低时增幅较大,在水醇比较高时增加平缓.产氢率和产物中氢气含量的变化趋势与甲醇转化率的变化相似(见图 4、图 5).产物中 CO 含量随水醇比增大而降低,在水醇比较低时降幅较大,在水醇比较高时下降平缓(见图 5).水醇比的增加促使 SR 反应向生成氢气的方向进行,提高了甲醇的转化率、产氢率和产物中的氢气含量,同时降低了产物中的 CO 含量.此外,水醇比的增加使得反应体系中存在的水气置换反应加速进行,从而提高了氢气含量,降低了 CO 含量.但是,CO 是 PEMFC 的阳极毒物,若 CO 含量较少会使电池性能大大下降,因此应该适量降低重整器出口的 CO 含量.

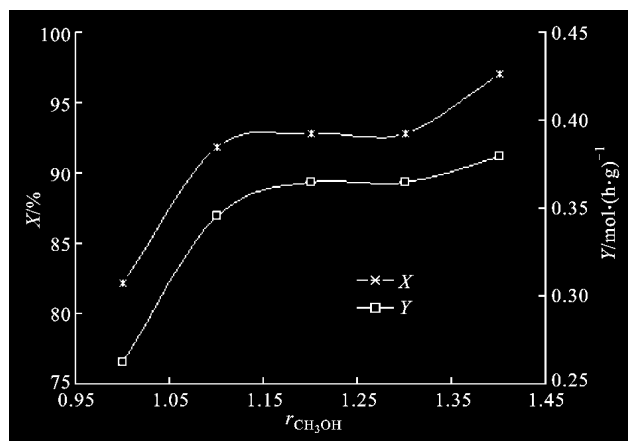


图4 水醇比对甲醇转化率和产氢率的影响

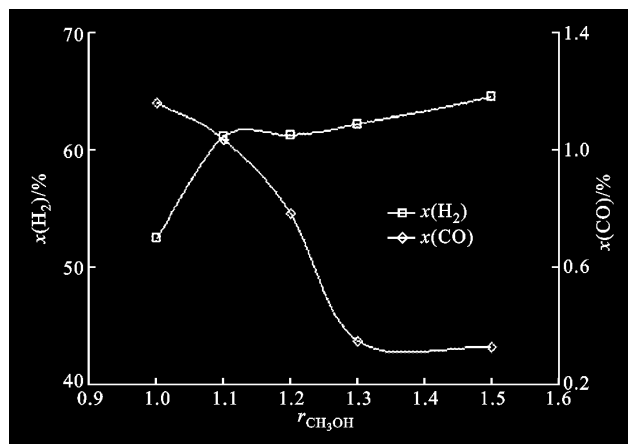


图5 水醇比对产物中氢气、CO含量的影响

但是,水醇比并非越高越好,由于水的潜热和热容比较大,水量过大需要消耗更多的热量,并且影响反应段的温度.综合甲醇转化率、CO含量等因素,

可以看出本实验中的最佳水醇比为 1.3, 此时产物中的 CO 含量 $w(\text{CO})=0.4\%$ 。

3.2 反应温度的影响

在水醇比为 1.3、压力为 0.1 MPa、液体空速 $v=0.2, 0.4 \text{ h}^{-1}$ 的条件下, 反应温度对甲醇转化率、产氢率等参数的影响如图 6、图 7 所示。从中可以看出: 当液体空速一定时, 甲醇转化率随反应温度升高而增大; 当温度升高到 250°C 、 $v=0.2 \text{ h}^{-1}$ 时, X 接近 100%; 产氢率 Y 和产物中氢气、CO 含量随着反应温度上升而增大; 当 $v=0.2 \text{ h}^{-1}$ 、水醇比为 1.3、温度升高至 260°C 时, 产氢率达到 $0.2 \text{ mol}/(\text{h} \cdot \text{g})$, 这可为氢气利用率为 80%、效率为 60% 的燃料电池提供约 10.2 W 的功率。

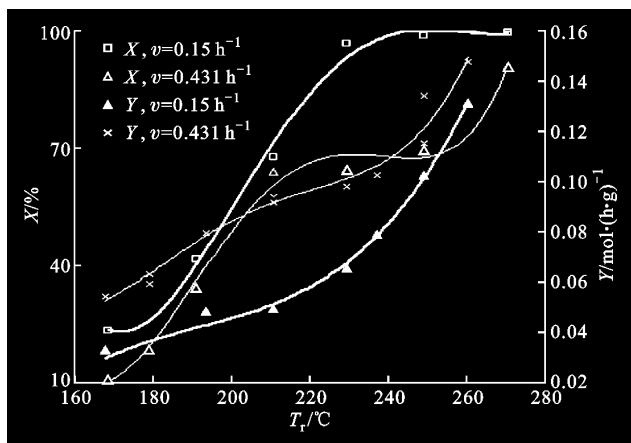


图 6 反应温度对甲醇转化率和产氢率的影响

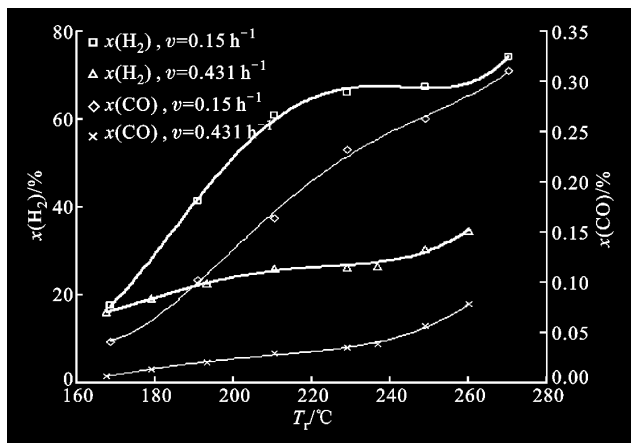


图 7 反应温度对产物中氢气和 CO 含量的影响

由于 SR 反应为吸热反应, 升高反应温度能促进 SR 反应正向进行, 从而提高了甲醇转化率和产物中 H_2 的含量。产氢率提高一方面是由于产氢量增大, 另一方面是反应温度升高使得气体产物的体积膨胀所致。DE 反应也为强吸热反应, 反应温度升高也会促进 DE 反应正向进行, 从而生成更多 CO, 但实验中产物 CO 含量 $x(\text{CO}) < 1\%$ 。因此, 在实际

应用中, 反应温度不能过高或过低, 应取最佳值, 同时还要考虑液体空速的影响, 即液体空速小时反应温度应低一些, 液体空速高则反应温度需升高, 在本文中适宜的反应温度在 250°C 左右。

3.3 液体空速的影响

在水醇比为 1.3、压力为 0.1 MPa、反应温度为 250°C 的条件下, 液体空速对甲醇转化率等参数的影响如图 8、图 9 所示。从中可以看出: 随着液体空速从 0.2 h^{-1} 增大到 1.1 h^{-1} , 甲醇转化率从 95.7% 降到 49.1%; 产物中氢气含量也逐渐降低, 即从 $w(\text{H}_2)=70.3\%$ 下降至 $w(\text{H}_2)=38.3\%$; CO 含量先增后降; 产氢率从 $0.2 \text{ mol}/(\text{h} \cdot \text{g})$ 上升到 $0.5 \text{ mol}/(\text{h} \cdot \text{g})$, 之后开始下降。

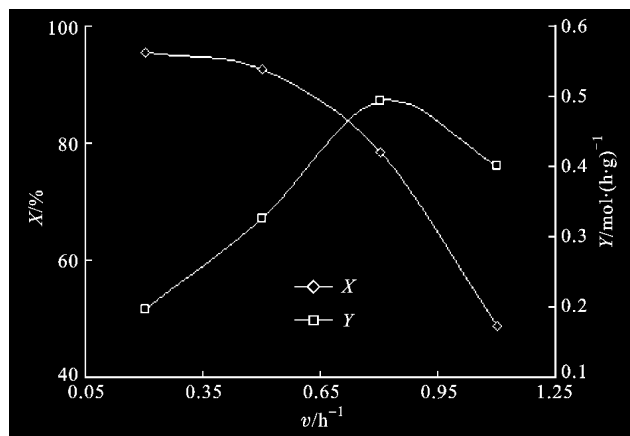


图 8 液体空速对甲醇转化率和产氢率的影响

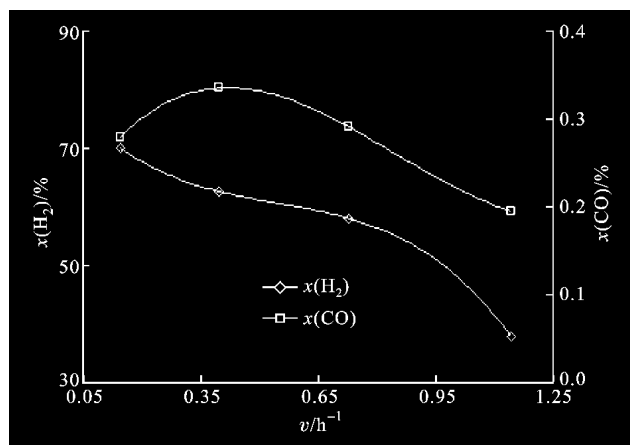


图 9 液体空速对产物中氢气和 CO 含量的影响

增大液体空速即增加了进液量, 反应物流速加快(反应空间一定), 反应物在反应器中的停留时间减少, 有部分反应物尚未完全反应便从反应器出口流出, 所以甲醇转化率下降, 并会导致产物中的氢气含量下降。因此, 在高液体空速下, 为了增大甲醇转化率, 需要提高反应温度。当液体空速较小时, 反应温度是影响甲醇水蒸气重整制氢的主要因素, 提高

反应温度将促使 DE 反应正向进行,从而使得 CO 含量逐渐增加;当液体空速较大时,液体空速取代反应温度将成为影响产物组成尤其是 CO 含量的主要因素,产物中 CO 含量将随液体空速增大而降低,原因是进入反应器的水的总量增加,使得反应体系中可能存在的水气置换反应正向进行,并抑制了 DE 反应. 液体空速提高,甲醇转化率降低,在一定范围内产生氢气的摩尔数增大,因此液体空速较低时,产氢率有一定的上升空间,若液体空速太大,甲醇转化率大大降低,产氢率则开始下降. 所以,液体空速增大,产氢率先增后降.

3.4 数学模型检验及反应器中的温度分布

在水醇比为 1.3、压力为 0.1 MPa、液体空速为 0.2 h^{-1} 的条件下,对比了实验和模拟所得的甲醇转化率,结果如图 10 所示. 从中可以看出,在温度较低时,模拟结果与实验结果比较吻合,但在温度较高时,模拟所得的甲醇转化率低于实验值. 实验中反应器底面采用加热片供热,当温度较高时,反应器整体(包括盖板等)开始成为 MSR 反应的热源,这可能是实验所得甲醇转化率高的原因. 此外,模拟所用的反应动力学模型会给模拟带来一定的误差,但在实验范围内,该模型可以预测反应器中的温度场分布,见图 11.

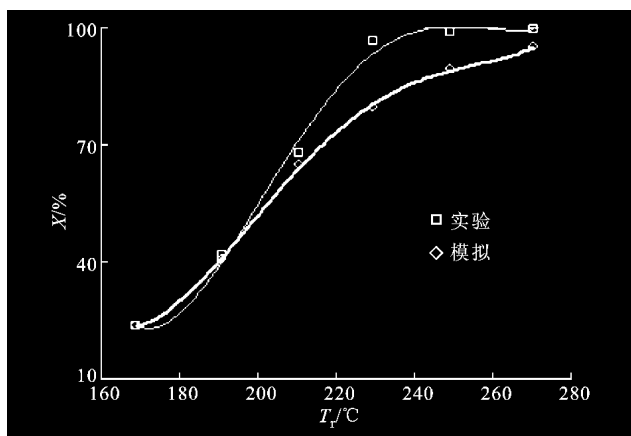


图 10 反应温度对甲醇转化率影响的实验、模拟对比

由于微通道中的物理参数,如温度和浓度的测量较为困难,插入热电偶会破坏通道流场并影响反应过程,所以反应器反应段上盖板的温度分布通过计算获得. 从实验所得的温度分布(见图 11)看出,在反应段进口处出现了“冷点”区域,温差达到 8.5°C ,而模拟所得温差最大为 10°C . 温度的实验值沿反应通道呈下降趋势,这与模拟和文献[17]的结果不符,经分析发现,反应器内的催化剂由于长时间受气体冲击,在反应段出口堆积,使得反应段从进口到

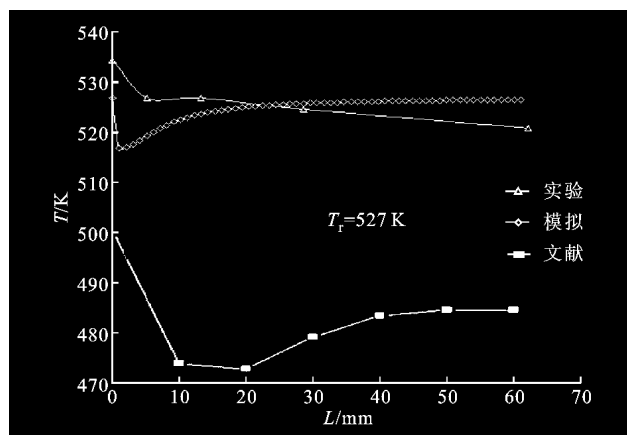


图 11 反应器内温度分布的实验、模拟比较

出口的催化剂量逐渐增加,相应的反应吸热量也在增加,因此出现了温度下降的趋势. 这一结果可为设计反应器、调节实验参数提供参考:对有强烈热效应的催化反应,在反应器进口到出口段应采用稀释催化剂或者控制催化剂活性的方法,从而达到控制反应器温度分布的目的,这对等温运行的动力学实验尤其重要.

4 结 论

(1)设计了一种集燃料预热、汽化、过热和反应的甲醇水蒸气重整制氢微型反应器,并采用颗粒催化剂对反应器性能进行了实验研究.

(2)通过考察水醇比、反应温度、液体空速等参数对反应器出口参数的影响,找到了微型反应器实验范围内适宜的运行参数,即水醇比为 1.3,反应温度为 250°C ,液体空速为 0.7 h^{-1} .

(3)建立的反应器数学模型可在一定范围内预测反应器的性能,并可为具有强烈热效应的催化反应的反应器内部温度控制提供设计参照.

参考文献:

- [1] CREMERS C, STIMMING U. Indirect and direct methanol fuel cells-current status and potential developments [C]// Fuel Cell International Conference on 1st Solar-Wind-Hydrogen. Segovia, Spain: ZAE Bayern, 2003.
- [2] KARIM A, BRAVO J, DATYE A. Nonisothermality in packed bed reactors for steam reforming of methanol [J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 282(1/2):101-109.
- [3] CAO Weiqiang, CHEN Guangwen, LI Shulian, et al. Methanol steam reforming over a $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst [J]. Chemical Engineering Jour-

- nal, 2006, 119(3):93-98.
- [4] 毕迎普, 吕功煊, 耿东生, 等. 甲醇重整反应中 Pt/ γ - Al_2O_3 催化剂纳米 Pt 粒径与催化性能关系研究 [J]. 化学学报, 2005, 63(9):802-808.
- BI Yingpu, LU Gongxuan, GENG Dongsheng, et al. Correlation of activity and size of Pt nanoparticles for methanol steam reforming over Pt/ γ - Al_2O_3 catalysts [J]. Acta Chimica Sinica, 2005, 63(9):802-808.
- [5] 余立挺, 马建新. CuZnAlZr 催化剂上甲醇氧化水蒸气重整制氢 I: 催化剂组成的优化 [J]. 催化学报, 2004, 25(7): 523-528.
- YU Liting, MA Jianxin. Investigation on oxidative steam reforming of methanol over CuZnAlZr catalyst I: optimization of catalyst formulation [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2004, 25(7):523-528.
- [6] PAN Liwei, WANG Shudong. A compact integrated fuel processing system for proton exchange membrane fuel cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2006, 31(4):447-454.
- [7] PERRY W L, DATYE A K, PRINJA A K, et al. Microwave heating of endothermic catalytic reactions: reforming of methanol [J]. AIChE Journal, 2002, 44(4):820-831.
- [8] 崔文权, 冯良荣, 徐成华, 等. 纳米 Pt/ TiO_2 催化剂上气相 CH_3OH 光催化分解制氢反应的研究 [J]. 化学学报, 2005, 63(3):203-209.
- CUI Wenquan, FENG Liangrong, XU Chenghua et al. Study on the photo-catalytic decomposition of methanol vapor on Pt-loaded nano- TiO_2 particles [J]. Acta Chimica Sinica, 2005, 63(3):203-209.
- [9] LIN Y M, REI M H. Study on the hydrogen production from methanol steam reforming in supported palladium membrane reactor [J]. Catalysis Today, 2001, 67(1/3):77-84.
- [10] 胡林会, 胡鸣若, 朱新坚, 等. 燃料电池用微通道反应器的研究现状 [J]. 电源技术, 2003, 27(6):545-548.
- HU Linhui, HU Mingruo, ZHU Xinjian et al. Research situation of micro-channel reactor used in fuel cell system [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2003, 27(6):545-548.
- [11] HOLLADAY J D, JONES E O. Microfuel processor for use in a miniature power supply [J]. Power Sources, 2002, 108(1/2):21-27.
- [12] 王锋, 辛明道, 崔文智, 等. 微型燃料重整制氢技术 [J]. 太阳能学报, 2007, 28(7):783-792.
- WANG Feng, XIN Mingdao, CUI Wenzhi, et al. microscale fuel reforming technology for hydrogen production [J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2007, 28(7):783-792.
- [13] 潘立卫, 王树东. 高效微通道反应器中甲醇水蒸气重整制氢的研究 [C]//第二届国际氢能论坛青年氢能论坛论文集. 北京: 中国学术期刊(光盘版)电子杂志社, 2003:1-8.
- PAN Liwei, WANG Shudong. Hydrogen production by the steam reforming of methanol in compact steam reformer [C]// Proceedings of the 2nd International Hydrogen Energy Forum Youth Hyforum. Beijing, China: China Academic Journal Electronic Publishing House, 2003:1-8.
- [14] 于新海, 涂善东, 王正东, 等. 甲醇重整微槽道反应器的性能 [J]. 华东理工大学学报, 2005, 31(6):792-796.
- YU Xinhai, TU Shandong, WANG Zhengdong, et al. Performance of a microchannel reactor for reforming of methanol [J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2005, 31(6):792-796.
- [15] 曾凯, 陈鸿庆, 余皓, 等. 车载甲醇重整制氢微反应器系统的研究 [C]//第三届全国化学工程与生物化工年会论文摘要集(上). 北京: 中国学术期刊(光盘版)电子杂志社, 2006:316.
- ZENG Kai, CHEN Hongqing, YU Hao, et al. Study of on-board methanol reforming for hydrogen production in microreactor system [C]// Proceedings of 3rd National Chemical and Biochemical Engineering Annual Meeting. Beijing, China: China Academic Journal Electronic Publishing House, 2006: 316.
- [16] 袁彪, 于新海, 王正东, 等. 在涂层催化剂上甲醇水蒸气重整的本征动力学研究 [J]. 石油化工, 2005, 34(1):1055-1059.
- YUAN Biao, YU Xinhai, WANG Zhengdong, et al. Intrinsic kinetics of methanol steam reforming over coating catalyst [J]. Petrochemical Technology, 2005, 34(1):1055-1059.
- [17] 李聪, 李兴虎, 姜磊, 等. 数值研究车载甲醇重整制氢反应器 [J]. 石油化工高等学校学报, 2007, 20(1):70-73.
- LI Cong, LI Xinghu, JIANG Lei. Numerical modeling and analysis of methanol reforming system [J]. Journal of Petrochemical University, 2007, 20(1):70-73.

(编辑 苗凌 赵大良)