

数据分析法应用于撬装式甲烷水蒸气重整制氢的工艺优化

于丽华¹,刘冬雨¹,南军²,于人可¹,黄欣¹,赵翰清¹,彭孝铭¹,刘亭亭³,连奕新^{1*}

(1. 厦门大学化学化工学院,福建 厦门 361005;2. 中海油天津化工研究设计院有限公司,天津 300131;

3. 浙江省绿色石化技术创新中心,浙江 宁波 315000)

摘要: [目的] 对甲烷水蒸气重整反应的工艺参数进行关联性分析和优化,为工业催化剂的研发和撬装天然气制氢装置设计提供可靠的理论依据。[方法] 以传统的 15Ni/Al₂O₃ 为甲烷水蒸气重整反应催化剂,在不同反应温度、水碳比、压力、空速的条件下进行一系列活性评价,利用所得实验数据结合热力学分析和人工智能(AI)+大数据降维技术进行数据分析,对甲烷水蒸气重整工艺条件进行优化,并探究其工艺条件与最终反应结果的相关性。[结果] 温度、水碳比和压力通过影响体系中的甲烷水蒸气重整反应、水煤气变换反应和甲烷二氧化碳重整反应,进而影响最终反应结果;空速通过改变反应物与催化剂的接触时间影响最终结果。甲烷转化率与反应温度、水碳比呈显著正相关,与压力呈负相关,且温度和压力对其影响最大;对产物 H₂ 体积分数影响的相关性大小为温度>压力>空速≈水碳比,其中温度、水碳比与其呈正相关;对产物 CO 体积分数影响的相关性大小为温度>空速>压力>水碳比。[结论] 高温、高水碳比、低压和低空速更有利于甲烷水蒸气重整反应,AI+大数据降维分析得出甲烷水蒸气重整中高温、高水碳比、适当压力(约 0.5 MPa)为高效工作区,可为小型撬装制氢装置选择合适的工艺操作参数提供理论依据。

关键词: 甲烷重整;撬装天然气制氢;数值分析;热力学分析;人工智能;大数据降维

中图分类号: TQ116.2

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2025)01-0146-10

Optimization of the process of skid-mounted methane steam reforming hydrogen production by data analysis method

YU Lihua¹, LIU Dongyu¹, NAN Jun², YU Renke¹, HUANG Xin¹,
ZHAO Hanqing¹, PENG Xiaoming¹, LIU Tingting³, LIAN Yixin^{1*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. CNOOC Tianjin Chemical Research and Design Institute Co., Ltd., Tianjin 300131, China; 3. Zhejiang Provincial Innovation Center of Green Petrochemical Technology, Ningbo 315000, China)

Abstract: [Objective] Small skid-mounted natural gas reforming hydrogen production is currently the most promising method of hydrogen production at stations. However, its process is limited by the integration degree, generally allowing only a single stage conversion. Therefore, the selection of appropriate process conditions has a great impact on the depth of the reforming reaction and the configuration and integration of three-stage process equipment. With the help of artificial intelligence (AI) + big data dimension reduction technology, this study aims to optimize the process conditions of methane steam reforming through experimental data, obtain the best process area, and provide a reliable theoretical basis for the development of catalysts and the design of operating parameters in industrial plants. [Methods] 15Ni/Al₂O₃ was used as the catalyst for methane steam reforming. After a reduction at 450 °C in the atmosphere of V(H₂):V(N₂)=1:9 for 4 h, a series of activity evaluations were conducted under the conditions of different reaction temperatures, water-carbon ratios, pressures and space velocity. [Results] The experimental data and the analysis of

收稿日期: 2023-11-01 录用日期: 2024-02-24

*通信作者: lianyx@xmu.edu.cn

引文格式: 于丽华, 刘冬雨, 南军, 等. 数据分析法应用于撬装式甲烷水蒸气重整制氢的工艺优化[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2025, 64(1): 146-155.

Citation: YU L H, LIU D Y, NAN J, et al. Optimization of the process of skid-mounted methane steam reforming hydrogen production by data analysis method[J]. J Xiamen Univ Nat Sci, 2025, 64(1): 146-155. (in Chinese)



HSC Chemistry 9 show that excess water vapor in the process of methane steam reforming can inhibit the methanation reaction of CO and CO₂, but is conducive to the steam reforming reaction of CH₄ and the transformation reaction of CO. Temperature, water-carbon ratio and pressure mainly affect the results of methane steam reforming (1) and (2), water-gas shift reaction (3) and methane-carbon dioxide reforming (4). Raising the temperature can promote the progress of reactions (1), (2), and (4), but inhibit reaction (3). Therefore, the conversion rate of CH₄ and selectivity of CO increase with temperature. As the water-carbon ratio increase, the reaction (1), (2) and (3) promote, increasing the conversion rate of CH₄, but decreasing the selectivity of CO. Increasing pressure is not conducive to the forward reaction of reactions (1), (2) and (4), but has no great effect on reaction (3). Therefore, the conversion rate of CH₄, the CO production, and the selectivity of CO all decreases with pressure. Increasing the space velocity of methane improves the flow rate of reaction material and the processing capacity of the device, but reduces the conversion rate of CH₄ due to decreased contact time. AI+ big data dimensionality reduction analysis shows that the reaction temperature, water-carbon ratio, and space velocity are positively correlated with the conversion rate of CH₄, whereas the pressure is negatively correlated with the conversion rate of CH₄. Temperature has the greatest effect on the conversion rate of CH₄, followed by pressure, water-carbon ratio, and space velocity. For the product H₂, the order of correlation is temperature > pressure > space velocity ≈ water-carbon ratio, of which the temperature and water-carbon ratio are positively correlated, and the others are negatively correlated. For the CO content, the order of correlation is temperature > space velocity > pressure > water-carbon ratio. Regarding the V(H₂)/V(CO) ratio, the order of the influence is space velocity > water-carbon ratio ≈ temperature > pressure. [Conclusion] By analyzing the experimental results using thermodynamics and other methods, we gained a deeper understanding of how the process conditions affect the reaction and the reaction outcomes, as well as the main and secondary reactions in the system. This understanding allows for better future catalyst development and research. At the same time, the results show that high temperature, high water-carbon ratio, low pressure and low space speed are favorable for methane steam reforming. In this study, the correlation between reaction results and different process conditions was analyzed using AI+ big data dimensionality reduction analysis technology, and the efficient working area of reaction was delimited, which provided an intuitive basis for the subsequent selection of appropriate process conditions. Finally, this research also provides a theoretical basis for selecting suitable process parameters for hydrogen production from skid-mounted natural gas steam.

Keywords: methane reforming; skid-mounted natural gas hydrogen production; numerical analysis; thermodynamic analysis; artificial intelligence; big data dimension reduction

近年来,随着全球变暖和极端天气频发,发展可再生能源成为应对气候变化和能源转型的重要手段.氢能作为洁净二次能源,成为全球能源向低碳化转型的重要发展方向^[1-2].许多国家纷纷制定了氢能发展战略,掀起了氢能发展的热潮,尤其以燃料电池、燃料电池汽车和加氢站的发展最为引人注目.其中,加氢站站内制氢不仅能省去昂贵的氢气运输费,还可以大幅降低氢气成本,已经成为全球加氢站发展的趋势之一.站内制氢主要包括电解水制氢、甲醇制氢、液化石油气制氢和天然气制氢等方式^[3].在大规模可再生能源制氢时代到来之前,小型分布式撬装天然气制氢将是未来较经济、环保、最具发展潜力的制氢方式^[4].

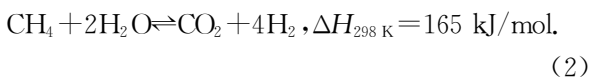
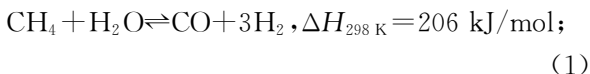
甲烷重整工艺包括:甲烷蒸气重整、部分氧化重整、自热重整和等离子体重重整等,其中甲烷蒸气重整是最成熟的传统制氢方法^[5-7].目前甲烷蒸气重整工业上主要包括原料气处理、蒸气重整、水汽变换和氢气提纯四大部分,其中蒸气重整段和水汽变换段作为生产段,最为重要且互相影响.蒸气重整段常采用镍基催化剂,转化温度 750~920 °C,水碳比 $[n(\text{H}_2\text{O})/$

$n(\text{C})$,下同]^{3~5},压力 2~3 MPa,通过升温、增加水碳比或降压都可以促进其转化率的提升^[8];水汽变换段根据反应温度的不同常使用铜系、铁铬系催化剂,200~250 °C常采用铜系催化剂,350~500 °C常采用铁铬系催化剂,且降低温度或增加过量蒸气都可使得反应向右进行^[9].重整反应段常受限于反应装置本身和后续工段或下游化工过程,而小型分布式撬装甲烷蒸气重整制氢工艺受限于集成度,一般只设单段转化.国内外主流的撬装天然气制氢工艺根据重整压力的不同分为低压型和中压型,各有优缺点,适用于不同的应用场景.低压型有利于重整反应平衡向右移动,增大反应深度,但能耗相对较高;中压型的反应器和管道尺寸相对更小,有利于小型化,但不利于增大重整反应深度^[10].故针对撬装装置,选择合适空速、操作压力、反应温度和水碳比,对重整反应深度、重整反应器的尺寸和材料选择以及重整、CO深度脱除、氢气提纯 3 段工艺的设备配置具有较大影响.

甲烷水蒸气重整制氢是一个比较复杂的过程,存在较多的副反应,反应过程包括反应(1)~(7),并且

均为可逆反应。

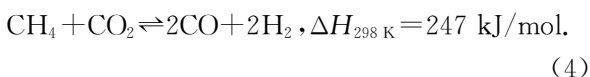
甲烷水蒸气重整反应:



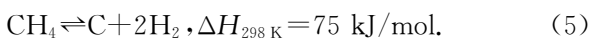
水煤气变换反应:



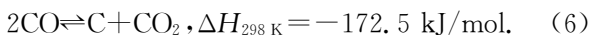
甲烷二氧化碳重整反应:



甲烷自裂解反应:



CO 裂解积碳反应:



CO 和 H₂ 的积碳反应:



因此,研究工艺条件对甲烷水蒸气重整制氢过程中各主、副反应的影响,确定优化的工艺条件对于解决撬装天然气制氢的技术难点与突破方向是非常重要的.已有的研究多仅限于单个因素对于反应结果的影响^[11-15],未对不同反应条件对于反应结果的影响程度进行分析,不便于后续工艺的调变,且其主要针对传统大型工业制氢装置,但对传统大型工业制氢装置进行简单小型化改造无法满足站内制氢的要求^[16].

人工智能(AI)+大数据降维技术将 AI 模型与先进流程工业大数据降维进行双模型联合. AI 模型可实现机理模型的预测,如联想集团石化大数据公司通过开发 AI 模型智能优化技术,使中国石化武汉石化公司平均实际液体收率提升 0.5%^[17];先进流程工业大数据降维技术为中化集团蓝星智云(山东)智能科技有限公司独有技术,在行业内被广泛使用,江西有机硅厂“5G+智慧化工”、江苏南通星辰企业数字化示范等项目都采用了该降维技术^[18]. AI+大数据降维技术结合了两者优势.大数据降维技术利用主成分分析法将石化装置中上千个控制变量的数字信号控制器(DCS)历史数据降维到二维空间,并借助 AI 模型技术关联装置原料性质和产物收率建立二维空间内的操作模式,在二维空间中划分装置的高效工作区、正常工作区、非正常工作区等不同的模式,实现装置的优化,给工业生产带来巨大工作效益.目前浙江石油化工有限公司已将其运用于炼油厂芳烃装置、乙烯裂解装置等的智能优化,也可用于化工聚合装置的智能优化,有利于智能炼化企业优化平台建设^[19-20].

本研究从撬装重整制氢装置的反应深度出发,结合 AI+大数据降维技术,探究不同反应条件对甲烷水蒸气重整反应的影响,并分析各工艺参数对甲烷水蒸气重整过程中各主、副反应的影响,借助软件寻找到最佳工作区域,为小型分布式撬装天然气制氢工艺条件的选择提供相关理论依据.

1 实验部分

1.1 实验试剂

氧化铝球($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,简称为 Al_2O_3),工业级,山东淄博化工有限公司; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,纯度 $\geq 98\%$,国药集团化学试剂有限公司.

1.2 催化剂的制备

先将 Al_2O_3 在 600 °C 下高温预处理 4 h,按照 $m(\text{NiO}) : m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 15 : 85$,称取 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配成一定量的溶液,采用等体积浸渍法预处理 Al_2O_3 ,在常温下静置 8 h,再转移到 110 °C 的恒温鼓风干燥箱中干燥 4~6 h,最后 500 °C 下焙烧 4 h,即可得 15Ni/ Al_2O_3 催化剂.

1.3 催化剂的性能评价

将所制备的 15Ni/ Al_2O_3 催化剂粉碎过筛,取 20~40 目颗粒 1 mL 装填进固定床催化剂评价装置,装置如图 1 所示.

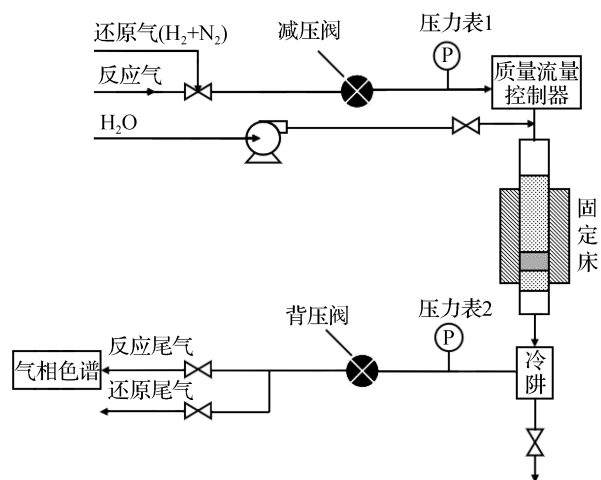


图 1 甲烷水蒸气重整反应装置

Fig. 1 Methane steam reforming reactor

催化剂还原:还原气为 $V(\text{H}_2) : V(\text{N}_2) = 1 : 9$ 的混合气体,设定空速 1000 h^{-1} ,温度 $450 \text{ }^\circ\text{C}$,还原时间 4 h.

反应过程评价:

1) 反应气为 $V(\text{CH}_4) : V(\text{N}_2) : V(\text{H}_2) = 3 : 2 : 5$ 的混合气,采用双柱塞注射泵将蒸馏水输入反应器的加热段.在不同水碳比(3.0,5.0,6.5,8.0,10.0)、不同空速(500,1 000,1 500,2 000 和 2 500 h^{-1})、不同温度(500,600 和 700 $^{\circ}\text{C}$)和不同压力(0.1,0.5,1.0 和 1.5 MPa)下反应后,气体经冷阱冷却除水后送入色谱仪.每隔 0.5 h 检测一次出口气体产物组成.

2) 选用 $V(\text{CO}) : V(\text{CO}_2) : V(\text{H}_2) : V(\text{N}_2) = 15 : 5 : 75 : 5$ 的混合气,采用双柱塞注射泵将蒸馏水输入反应器的加热段,水碳比分别为 0 和 6.5,在空速 1 000 h^{-1} 、压力 1.0 MPa 的条件下,设定不同反应温度(500,600 和 700 $^{\circ}\text{C}$),并将反应后的气体经冷阱冷却除水后送入色谱仪.每隔 0.5 h 检测一次出口气体产物组成.

出口气体产物经 GC2060 气相色谱仪(上海敏锐仪器有限公司)进行分析,采用 TDX-01 色谱柱,柱长 3 m,柱温 80 $^{\circ}\text{C}$,进样器温度 50 $^{\circ}\text{C}$,热导检测器(TCD)温度 110 $^{\circ}\text{C}$,TCD 桥电流 100 mA, H_2 作为载气.然后依据式(8)~(11)计算甲烷转化率、CO 选择性、 $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})$ 、 $V(\text{H}_2)/[V(\text{CO})+V(\text{CO}_2)]$ [21-22].

$$X(\text{CH}_4) = \frac{V_{\text{in}}(\text{CH}_4) - V_{\text{out}}(\text{CH}_4)}{V_{\text{in}}(\text{CH}_4)} \times 100\%, \quad (8)$$

$$S(\text{CO}) = \frac{V_{\text{out}}(\text{CO})}{V_{\text{out}}(\text{CO}) + V_{\text{out}}(\text{CO}_2)} \times 100\%, \quad (9)$$

$$\frac{V(\text{H}_2)}{V(\text{CO})} = \frac{3V_{\text{out}}(\text{CO}) + 4V_{\text{out}}(\text{CO}_2)}{V_{\text{out}}(\text{CO})}, \quad (10)$$

$$\frac{V(\text{H}_2)}{V(\text{CO}) + V(\text{CO}_2)} = \frac{3V_{\text{out}}(\text{CO}) + 4V_{\text{out}}(\text{CO}_2)}{V_{\text{out}}(\text{CO}) + V_{\text{out}}(\text{CO}_2)}. \quad (11)$$

其中, $V_{\text{in}}(\text{CH}_4)$ 和 $V_{\text{out}}(\text{CH}_4)$ 分别为进、出反应装置的 CH_4 体积, $V_{\text{out}}(\text{CO})$ 、 $V_{\text{out}}(\text{CO}_2)$ 、 $V_{\text{out}}(\text{H}_2)$ 分别为反应出口的 CO 、 CO_2 和 H_2 的体积.

1.4 数据模拟计算软件

利用目前使用最广泛的集成热力学数据库软件 HSC Chemistry 9^[23],对甲烷水蒸气反应体系进行热力学模拟计算,得到甲烷水蒸气重整体系中反应(1)~(7)的吉布斯自由能(ΔG°). AI+大数据降维与 AI+大数据相关性分析软件均采用华东理工大学冯恩波教授团队研发的“AI+大数据实时优化分析软件”^[19].

2 结果与表征

2.1 体系中各反应的 ΔG° 与温度的关系

结合平衡反应方程理论,可利用 ΔG° 的正负性判断反应的方向.由 Van't Hoff 方程^[24] $\Delta G^{\circ}(T) = -RT \ln K$ (其中 R 为气体常数, T 为反应热力学温度, K 为反应平衡常数)可知:当 $\Delta G^{\circ} < 0$, $\ln K > 0$ 时,反应正向移动,反之则逆向移动;且相同温度下, K 值越大,反应进行得越彻底,即 ΔG° 越小,反应越彻底.由图 2 可以看出:随着反应温度的升高,反应(1)、(2)、(4)和(5)的 ΔG° 均逐渐降低,可得 CH_4 转化率随反应温度升高而增大;而反应(3)、(6)和(7)的 ΔG° 均随反应温度升高逐渐升高.此外,体系中反应(2)发生正向移动的温度低于反应(1)和(4),且反应温度在 800 $^{\circ}\text{C}$ 以下时,反应的进行程度(2) > (1) > (4);超过 800 $^{\circ}\text{C}$,则变为(4) > (1) > (2).在甲烷水蒸气重整反应初始体系中只有 CH_4 和 H_2O ,理论上在温度为 600 $^{\circ}\text{C}$ 时, CH_4 和 H_2O 主要发生反应(2)生成 CO_2 和 H_2 ;而有 CO 生成的反应(1)和(4)的理论反应温度都大于 600 $^{\circ}\text{C}$.因此 CO_2 在甲烷水蒸气重整反应体系中会优先生成.随着反应温度升高,变换反应(3)正向反应进程减弱甚至逆向反应,而反应(4)中 CH_4 和 CO_2 重整反应正向进程加快,体系中的 CO 体积分数会逐步升高,这在后续实验评价结果中得到证实.

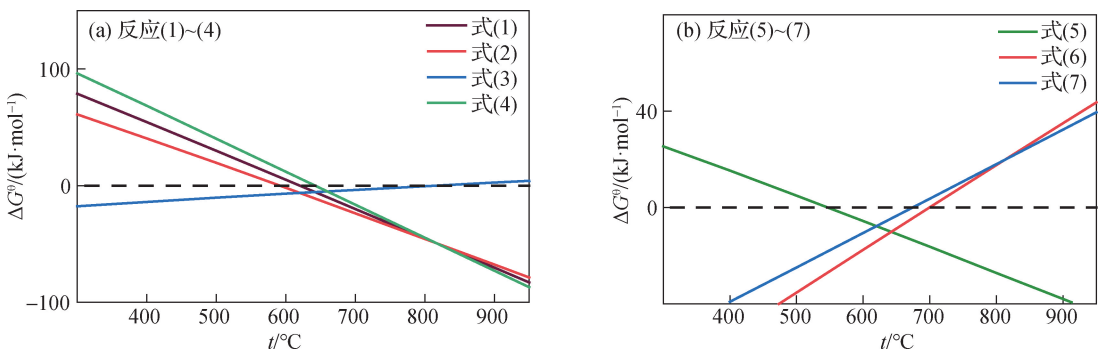


图 2 反应(1)~(7)在不同温度下的热力学 ΔG° 计算结果

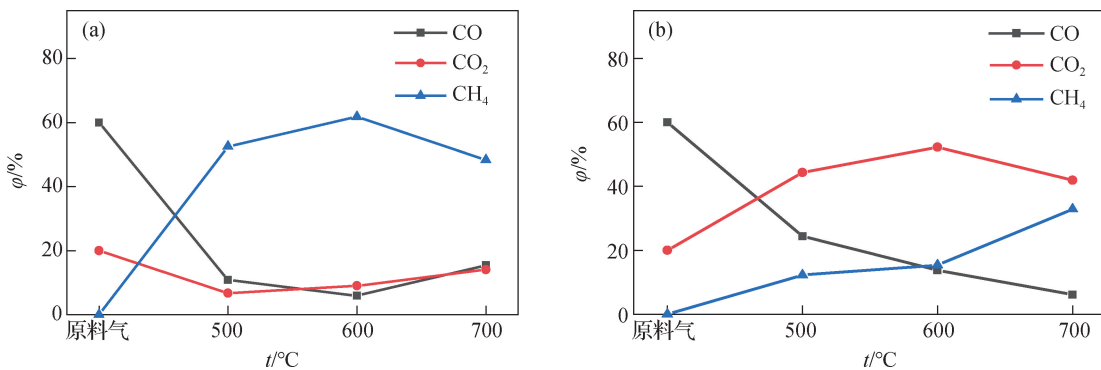
Fig. 2 Thermodynamical ΔG° calculation results at different temperatures of reactions (1)~(7)

2.2 水蒸气对 CO+CO₂+H₂ 混合气体中催化反应的影响

关于甲烷和水蒸气重整的相关机理有两种描述^[25]: 1) 反应中 CH₄ 和 H₂O 在催化剂表面分别解离为次甲基和原子氧, 然后进行多步反应最终生成 CO、CO₂ 和 H₂; 2) 在催化剂表面首先进行 CH₄+H₂O→CH₂O+2H₂, 有 H₂O 参与反应则进行 CH₂O+H₂O→CO₂+2H₂, 无 H₂O 参与反应则进行 CH₂O→CO+H₂. 因此, 考察无 CH₄ 的 CO+CO₂+H₂ 原料气中通入水蒸气(水碳比 6.5)与未通水蒸气对反应(1)、(2)、(3)及其逆反应的影响, 结果如图 3 所示.

从图 3(a)可以看出, 不同反应温度下 CO+CO₂+H₂ 原料气在 15Ni/Al₂O₃ 催化体系中发生明显的 CO 和 CO₂ 甲烷化反应, 出口气体中 CO 体积分数随反应温度升高先减少后增加, CO₂ 的体积分数随反应温度升高而增加, 而出口气体中 CH₄ 体积分数随温度升高先增加后减少. 结合图 2 可知, 当反应温度小于 500 °C 时, 反应(1)、(2)和(4)的 ΔG⁰>0, 反应更有利于往逆反应方向进行甲烷化反应, 因此 CO 和 CO₂ 体积分数

明显减少, 而 CH₄ 体积分数增加. 当反应温度大于 500 °C 时, CH₄ 体积分数增加和 CO 体积分数减少的趋势明显变平缓, CO₂ 体积分数则随之增加, 这可能是由于 CO 和 CO₂ 甲烷化生成的 H₂O 参与甲烷水蒸气重整反应, 同时存在部分甲烷化和甲烷水蒸气重整反应. 根据反应机理, 有 H₂O 参与反应则进行 CH₂O+H₂O→CO₂+2H₂, 且该温度下反应(3)的 ΔG⁰<0, 从而可能促进水煤气变化反应的正向进行, 这可能是 CO₂ 体积分数开始逐步增加的原因之一. 当反应温度大于 600 °C 时, 反应(1)和(2)的 ΔG⁰<0, CO 和 CO₂ 甲烷化反应受到抑制, 同时体系中 CH₄ 可能与甲烷化反应生成的 H₂O 发生甲烷水蒸气重整反应和甲烷二氧化碳重整反应, 导致 CH₄ 体积分数减少而 CO 和 CO₂ 体积分数都增加, 而且微量 CH₄ 蒸气使反应更有利生成 CO 的反应(1)进行. 随着反应温度提高, 相对原料气中 CO₂ 和 CO 初始体积分数, 反应气中 CO 体积分数明显减少, 表明体系中 CO 比 CO₂ 更容易发生甲烷化反应, 反应气中 CO₂ 体积分数的增加, 明显与体系中生成的 H₂O 有关, H₂O 的存在有利于反应(2)和(3)进行.



计算出口气体体积分数时均扣除了 H₂.

图 3 未通水蒸气(a)和通入水蒸气(b)下 CO+CO₂+H₂ 混合气体体系的反应结果

Fig. 3 Reaction results of CO+CO₂+H₂ hybrid gas system without (a) and with (b) water vapor

从图 3(b)可以看出, 随着反应温度升高, 出口气体中 CO 体积分数明显减少, 而 CH₄ 体积分数逐步增加, 说明在 H₂O 存在下, CO 甲烷化反应和甲烷水蒸气重整反应同时存在. 而且有 H₂O 参与反应, 生成的 CH₄ 更容易进行反应 CH₂O+H₂O→CO₂+2H₂, 当然也可能存在反应(3). 不同反应温度下 CO+CO₂+H₂+H₂O 混合气体体系在 15Ni/Al₂O₃ 催化体系中仍发生明显的 CO 和 CO₂ 甲烷化反应. 随着温度升高出口气体中 CO 体积分数明显减少, 这可能由于 CO 作为极性分子, 低温时 CO 在 Ni 表面较难脱附^[26], H₂O 的存在促进反应(3)的进行, 且从出口气体中 CO₂ 体积分数

增加也可以说明. 随着温度升高, 出口气体中 CO₂ 体积分数逐步增加, 说明生成 CO₂ 的反应比 CO₂ 甲烷化反应更占优势; 当反应温度大于 600 °C 时, CO₂ 体积分数反而出现明显减少, 这可能和反应温度提高到 600 °C 后, CO₂ 甲烷化反应加快有关.

进一步对比图 3(a)和(b), 与不通入水蒸气的 CO+CO₂+H₂ 混合气体体系相比, 通入水蒸气的 CO+CO₂+H₂ 混合气体体系的 CH₄ 体积分数明显减少, 说明 CO+CO₂+H₂+H₂O 混合气体体系中水蒸气的存在抑制了 CO 和 CO₂ 的甲烷化反应, 但有利于 CO 的变换反应, 证实了甲烷水蒸气重整反应体系中水碳比的增加能

有效促进反应(1)、(2)、(3)的正向进行. 值得注意的是,在有适量水蒸气存在的体系中,温度升高到 700 °C 后,出口气体中 CH₄ 体积分数反而明显增加,可能是由于低水碳比条件下,CO 和 CO₂ 发生甲烷化反应比甲烷发生重整反应更具有优势,这一现象值得进一步深入探讨. 综上分析,说明 CO+CO₂+H₂ 体系中甲烷化反应、水煤气变换和甲烷重整反应存在明显竞争关系.

2.3 甲烷水蒸气反应体系中工艺条件对催化性能的影响

2.3.1 水碳比

图 4 为在压力 0.5 MPa、空速 1 000 h⁻¹、不同温度 and 不同水碳比条件下的反应结果. 结果显示相同温度条件下,水碳比越大,CH₄ 转化率越高,而 CO 选择性越低. 相同温度下反应平衡常数不变,增加反应物水的比例,可促进反应的正向进行,故 CH₄ 转化率得以提升;结合反应机理,高水碳比有利于按照 CH₄+H₂O→CH₂O+H₂O→CO₂+H₂ 路线进行反应. 结合图 4(b)结果,说明提高水碳比同样有利于反应(3)的正向进行. 相同水碳比条件下,CH₄ 转化率和 CO 选择性均随温度升高而增加. 结合图 2 可知,提高反应温度,有利于反应(1)和(4)的进行,从而提高产物中 CO

的选择性. 在水碳比为 10.0、温度为 600 °C 的条件下,CH₄ 转化率已超过 75%;而水碳比为 3.0、温度为 700 °C 时,CH₄ 转化率才接近 75%,说明提高水碳比有利于降低甲烷水蒸气重整反应温度.

2.3.2 压力

图 5 为在以水碳比 6.5、空速 1 000 h⁻¹ 的条件下,CH₄ 转化率和 CO 选择性随反应温度和压力的变化. 可以看出,在反应温度 500~700 °C 范围内,不同反应压力下,CH₄ 转化率和 CO 选择性均随着温度升高而升高;在相同温度下,CH₄ 转化率和 CO 选择性均随压力的增大而减小. 在 600 °C、压力分别为 0.1 和 1.5 MPa 时,CH₄ 转化率分别为 80%和 40%,说明反应压力对甲烷水蒸气重整反应有较大影响,反应温度相同时,降低反应压力可提高 CH₄ 转化率和 CO 选择性.

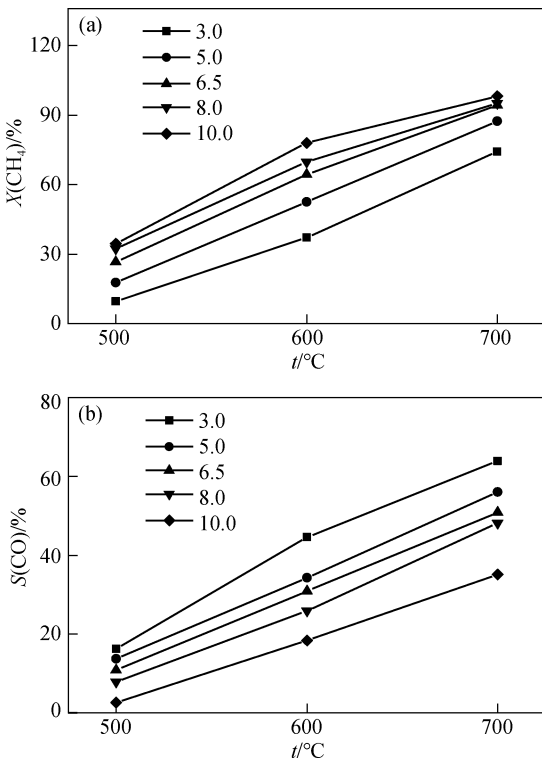


图 4 不同水碳比条件下 CH₄ 转化率(a)和 CO 选择性(b) 随温度的变化

Fig. 4 Variation of CH₄ conversion rate (a) and CO selectivity (b) with temperature under different water-to-carbon ratios

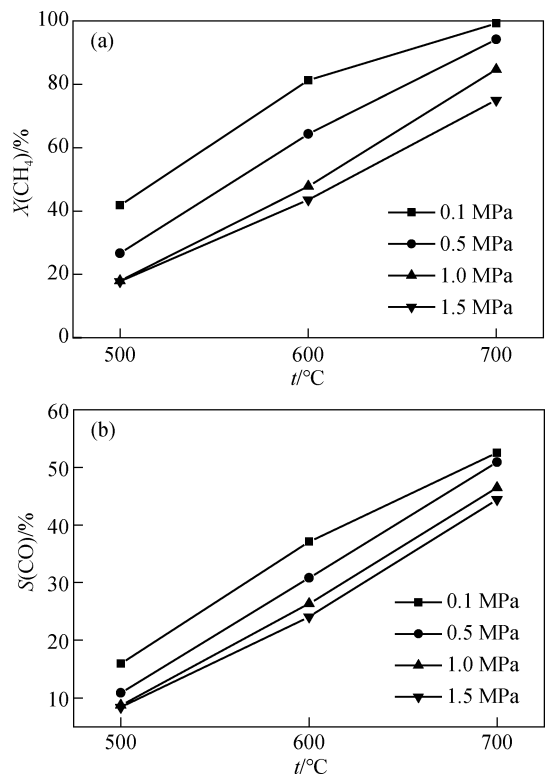


图 5 不同压力下 CH₄ 转化率(a)和 CO 选择性(b)随温度的变化
Fig. 5 Variation of CH₄ conversion rate (a) and CO selectivity (b) with temperature at different pressures

根据热力学平衡方程 $\Delta G=0$, 推出式(12), 将道尔顿分压定律公式(13)代入式(12), 得到式(14):

$$K = \left[\frac{\sum_{j=1}^{m_j} \left(\frac{p_j}{p^\theta} \right)^{d_j}}{\sum_{r=1}^{m_r} \left(\frac{p_r}{p^\theta} \right)^{d_r}} \right], \tag{12}$$

$$p_i = p \frac{n_i}{n}, \tag{13}$$

$$K = \left[\frac{\sum_{j=1}^{m_j} \left(\frac{n_j}{n}\right)^{d_j}}{\sum_{r=1}^{m_r} \left(\frac{n_r}{n}\right)^{d_r}} \left(\frac{p}{p^\theta}\right)^{\sum_{j=1}^{m_j} d_j - \sum_{r=1}^{m_r} d_r} \right] \quad (14)$$

设 $A = \frac{\sum_{j=1}^{m_j} \left(\frac{n_j}{n}\right)^{d_j}}{\sum_{r=1}^{m_r} \left(\frac{n_r}{n}\right)^{d_r}}$, $B = \left(\frac{p}{p^\theta}\right)^{\sum_{j=1}^{m_j} d_j - \sum_{r=1}^{m_r} d_r}$, 则

$K = AB$. 其中 m_j 和 m_r 分别为生成物和反应物的种类数、 p^θ 、 p_j 、 p_r 、 p 分别为标准大气压力、生成物 j 的气体分压、反应物 r 的气体分压和体系总压力, MPa; d_j 和 d_r 分别为各反应中生成物 j 和反应物 r 所对应的化学计量数^[27]; n_j 、 n_r 、 n 代表生成物 j 、反应物 r 以及该反应的总物质的量, mol.

由 $\ln K$ 和 T 的关系可知, 当温度不变时, K 值保持不变. 由反应(1)~(4)的平衡反应方程式可知: 反应(1)、(2)、(4)的 $\sum_{r=1}^{m_r} d_r < \sum_{j=1}^{m_j} d_j$, 故 p 增大不利于反应(1)、(2)、(4)正向反应的进行, 导致 CH_4 转化率和 CO 生成量均减少; 此外, 反应(3)的 $\sum_{r=1}^{m_r} d_r = \sum_{j=1}^{m_j} d_j$, p 增大对于反应(3)没有影响, 随着反应(3)的不断进行促使 CO 转化成 CO_2 , 导致 CO 相对于 CO_2 的选择性降低.

2.3.3 空速

在水碳比 6.5、压力 0.5 MPa、不同反应温度和不同空速条件下, 催化剂的活性评价结果如图 6 和 7 所示. 可以看出: 在相同反应温度下, 空速从 500 h^{-1} 增大至 1000 h^{-1} 时, CH_4 转化率明显降低; 但继续增大空速至 1500 h^{-1} , CH_4 转化率趋于稳定, 说明低空速对甲烷水蒸气重整反应有利. 这是由于空速较小时, 反应气与催化剂表面接触时间较长. 但低空速会导致系统内外扩散效应严重, 从而降低系统的处理效

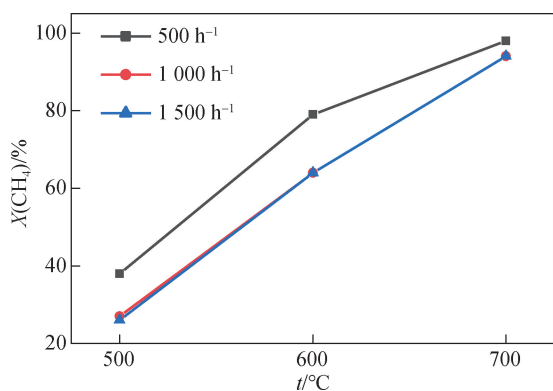


图 6 不同空速下 CH_4 转化率随温度的变化

Fig. 6 Variation of CH_4 conversion rate with temperature under different space velocity

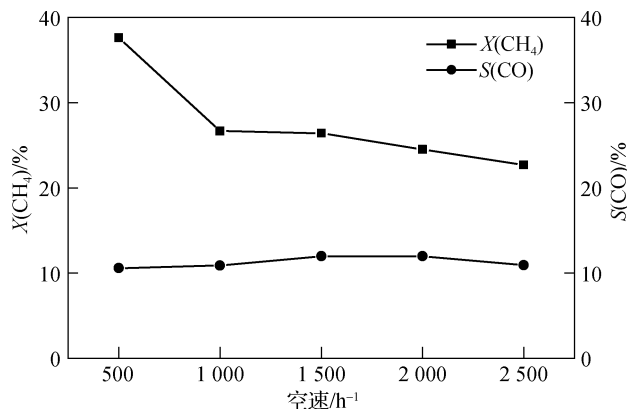


图 7 500 °C 下 CH_4 转化率和 CO 选择性随空速的变化

Fig. 7 Variation of CH_4 conversion rate and CO selectivity with space velocity at 500 °C

率^[9]. 同时可以看出, 相同温度和压力条件下, 空速的变化对 CO 选择性的影响较小.

综上所述: CH_4 转化率随着温度升高和水碳比增大而升高, 随着压力和空速的增大而降低; CO 选择性随着温度的升高而升高, 随着水碳比和压力的增大而降低, 随空速的变化不明显.

3 借助数据分析进行反应条件优化

为了更好地分析反应条件与产物分布的关联性, 将不同条件下的反应结果汇总于表 1, 并采用“AI+大数据实时优化分析软件”进行数据分析. 通过 AI+大数据降维技术, 将不同反应条件所得的 CH_4 转化率、 CO 选择性、 $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})$ 等, 以及出口气体各组分体积分数的数据降维至二维平面, 不同的圆点对应表 1 中的编号, 得到分值图如图 8(a) 和 9(a) 所示; 进一步在二维平面拟合得到其相关性载荷图, 如图 8(b) 和 9(b) 所示; 同时对实验数据进行相关性分析, 通过软件计算得到最佳工作区域, 其中图 8(a) 和 9(a) 中的红圈区域为最佳工作区域. 图 8(b) 和 9(b) 中, 若反应结果与反应条件参量对应的两条直线呈锐角, 两者呈正相关, 且角度越小相关性越大; 反之, 若呈钝角则呈负相关, 且角度越大相关性越大; 而呈直角时, 两者没有相关性. 因此可以根据载荷图判断出最优的工艺条件范畴, 并进行相关性分析.

以 CH_4 转化率为例, 分析温度、水碳比、压力、空速 4 个工艺参数与 CH_4 转化率的相关性. 由图 8(b) 可见, 温度、水碳比和空速均与 CH_4 转化率呈正相关, 压力与其呈负相关; 并且由图中相关直线的夹角可见, 温度对于 CH_4 转化率的影响最大, 其次是压力, 空速对其影响最小. 对于 CO 选择性, 压力、水碳比和空速

均与其呈负相关,温度与其呈正相关. Farshchi 等^[28]运用统计方法对甲烷重整热力学中各影响因素进行二次项方程拟合,结果表明:CH₄转化率随压力增大而减小,且斜率较小;增大水碳比和升高温度都会提高 CH₄转化率;CO 的选择性受温度影响较大,受压力的影响较小,这与本研究的结果一致. 从图 8(b)还可以

看出, $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})$ 及 $V(\text{H}_2)/[V(\text{CO})+V(\text{CO}_2)]$ 与空速、压力和水碳比均呈正相关,说明提高空速、压力、水碳比均有利于提高 H₂ 的选择性. 值得注意的是, $V(\text{H}_2)/[V(\text{CO})+V(\text{CO}_2)]$ 与温度呈负相关,且温度与其相关性最大,说明在甲烷水蒸气重整直接制氢的过程中操作温度是最重要的变量.

表 1 不同反应条件下甲烷水蒸气重整反应的结果

Tab. 1 Results of methane steam reforming reaction under different reaction conditions

编号	空速/ h ⁻¹	压力/ MPa	水碳比	温度/ ℃	X(CH ₄)/ %	S(CO)/ %	V(H ₂)/ V(CO)	V(H ₂)/[V(CO)+ V(CO ₂)]	出口气体体积分数/%				
									CO	CO ₂	CH ₄	N ₂	H ₂
1	1 000	0.5	3.0	500	9.6	16.3	23.6	3.8	0.7	3.7	43.1	35.7	16.8
2	1 000	0.5	3.0	600	37.1	44.7	8.0	3.6	5.7	7.1	19.0	22.6	45.6
3	1 000	0.5	3.0	700	74.2	63.9	5.3	3.4	11.5	6.5	5.6	16.3	60.2
4	1 000	0.5	5.0	500	17.6	13.8	28.2	3.9	1.0	6.1	34.5	31.0	27.4
5	1 000	0.5	5.0	600	52.5	34.3	10.7	3.7	5.2	10.0	11.6	18.1	55.1
6	1 000	0.5	5.0	700	87.3	56.0	6.1	3.4	10.6	8.3	2.4	13.9	64.9
7	1 000	0.5	6.5	500	24.9	12.4	31.4	3.9	1.1	24.8	9.1	25.5	39.6
8	1 000	0.5	6.5	600	60.9	30.3	12.2	3.7	5.0	7.6	11.3	16.0	60.1
9	1 000	0.5	6.5	700	92.3	50.0	7.0	3.5	9.7	1.0	9.4	13.2	66.7
10	1 000	0.5	8.0	500	32.4	7.9	51.0	3.9	0.9	10.0	22.2	24.4	42.6
11	1 000	0.5	8.0	600	69.9	25.9	14.5	3.7	4.3	12.5	6.0	14.6	62.7
12	1 000	0.5	8.0	700	95.1	48.2	7.4	3.5	8.9	10.0	0.9	13.5	66.7
13	1 000	0.5	10.0	500	34.6	2.6	155.3	4.0	0.3	12.3	17.4	19.8	50.3
14	1 000	0.5	10.0	600	78.0	18.4	20.8	3.8	3.2	14.2	3.7	12.7	66.3
15	1 000	0.5	10.0	700	98.2	35.1	10.4	3.7	6.7	12.3	0.3	11.4	69.3
16	1 000	0.1	6.5	500	41.8	16.0	24.2	3.8	2.1	11.0	16.3	20.7	50.0
17	1 000	0.1	6.5	600	81.3	37.1	9.8	3.6	6.6	11.2	3.5	14.1	64.6
18	1 000	0.1	6.5	700	99.2	52.6	6.6	3.5	10.3	9.3	0.1	12.5	67.8
19	1 000	1.0	6.5	500	18.0	8.7	45.0	3.9	0.4	4.4	42.2	34.0	19.0
20	1 000	1.0	6.5	600	47.8	26.4	14.2	3.7	3.8	10.5	14.2	18.1	53.4
21	1 000	1.0	6.5	700	84.6	46.5	7.6	3.5	8.6	9.9	3.1	13.4	65.1
22	1 000	1.5	6.5	500	17.8	8.4	47.4	3.9	0.4	4.9	41.1	33.1	20.6
23	1 000	1.5	6.5	600	43.6	24.1	15.6	3.8	3.2	9.9	17.3	20.3	49.3
24	1 000	1.5	6.5	700	75.0	44.5	8.0	3.6	7.8	9.7	5.5	14.6	62.3
25	500	0.5	6.5	500	21.7	10.3	38.2	3.9	1.3	17.3	11.2	21.0	49.1
26	500	0.5	6.5	600	62.0	30.4	12.2	3.7	4.6	3.9	12.8	13.6	65.1
27	500	0.5	6.5	700	93.0	50.4	7.0	3.5	7.4	0.4	11.5	12.2	68.4
28	1 500	0.5	6.5	500	25.4	6.2	66.2	3.9	1.0	27.9	7.7	28.7	34.7
29	1 500	0.5	6.5	600	61.3	26.0	14.6	3.7	4.7	8.3	11.1	17.4	58.6
30	1 500	0.5	6.5	700	93.5	49.7	7.1	3.5	9.4	1.1	9.6	13.3	66.5

进一步从图 9(b)可以看出:对于产物中 H₂ 体积分数,温度和水碳比与之呈正相关,说明提高温度和增大水碳比有利于增加产物中 H₂ 体积分数;而压力和空速与其呈负相关. 对于产物中 CO 体积分数,温度与其呈正相关,且影响较大,温度越高越有利于 CO 的生成;而压力和水碳比与其相关性较小. 产物中 CO₂ 体积分数与水碳比和空速均呈正相关,高空速和高水

碳比有利于 CO₂ 生成;而与压力和温度均呈负相关. 综上可知:升高温度有利于增加产物中 CO 和 H₂ 的体积分数,说明有利于反应(1)和(4)的正向进行;增大水碳比有利于增加产物中 CO₂ 和 H₂ 的体积分数,但对 CO 的体积分数影响较小,说明有利于反应(2)的正向进行;提高空速有利于增加产物中 CO₂ 的体积分数,但不利于 CO 的生成,说明有利于反应(2)和(3)的正

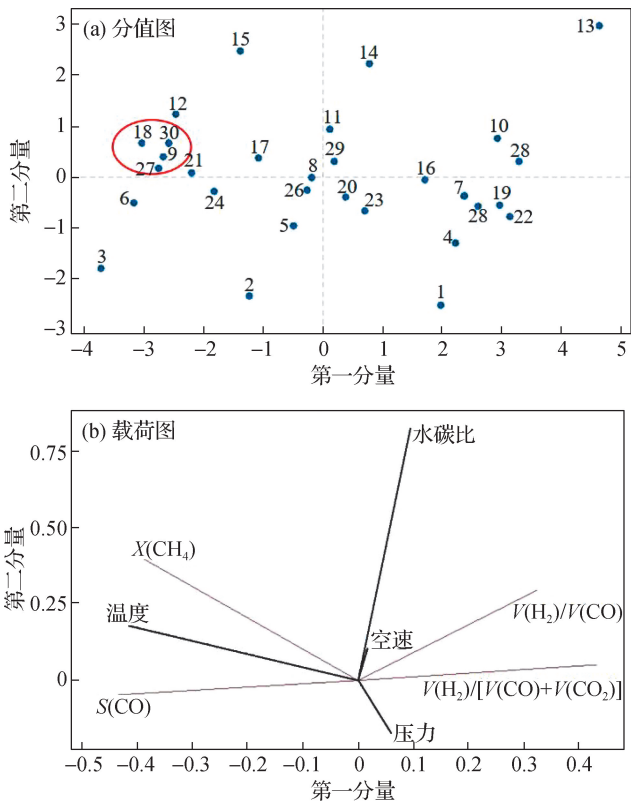


图 8 反应条件与反应结果的分值图(a)和载荷图(b)
Fig. 8 Score plot (a) and load plot (b) of reaction conditions and reaction results

向进行;提高压力不利于增加产物中 CO、CO₂ 和 H₂ 的体积分数,而原料气 CH₄ 的体积分数增加,说明提高压力不利于 CH₄ 的转化,不利于反应(1)和(2)的正向进行. 进一步可以从二维平面中划分出甲烷水蒸气重整反应在高温、高水碳比、低空速、低压工作区可得到高 CO 和 H₂ 体积分数的产物,这一结果有利于甲烷水蒸气重整生产合成气的操作条件优化.

小型撬装甲烷水蒸气重整反应合适的工艺条件可以更好地减轻后续 CO 脱出和 H₂ 提纯工段的工作量,提高 H₂ 生产效率;本研究利用 AI+大数据降维技术,在二维平面中得到重整反应的最佳工作区(分值图中红圈所示范围),优化出合适的反应条件. 如图 8(a)可见,要得到较高的 CH₄ 转化率(对应于圆点 18),其对应的空速为 1 000 h⁻¹,水碳比 6.5,压力 0.1 MPa,在 700 °C 时 CH₄ 转化率可达 99.2%,说明高温、高水碳比、低压和低空速最有利于提高 CH₄ 转化率. 在实际工业生产中,考虑到反应管材和能量损耗,温度设置不会过高,且低反应压力和高水碳比会导致较低的能量利用率和经济效益,而利用此技术可以更好地在高效工作区为撬装制氢装置选择适当的工艺条件.

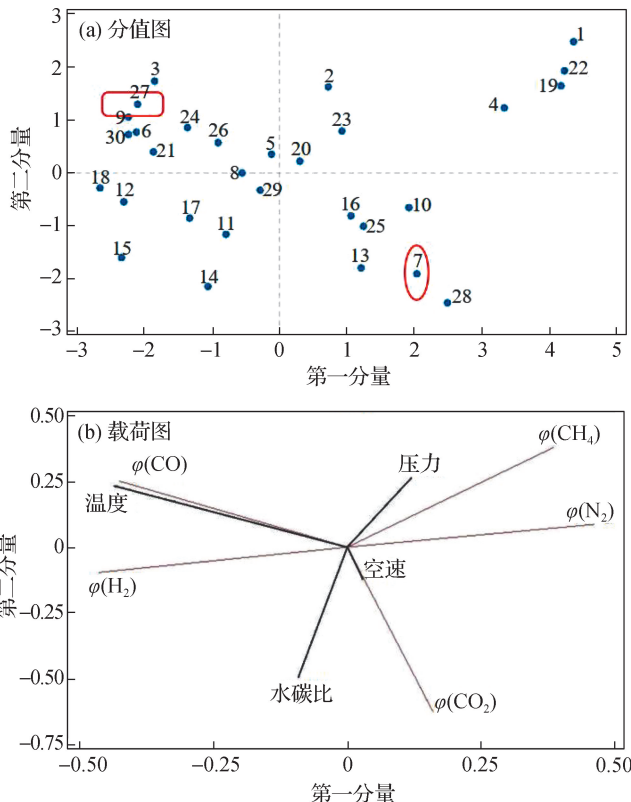


图 9 反应条件与出口气体各组分体积分数的分值图(a)和载荷图(b)

Fig. 9 Score plot (a) and load plot (b) of reaction conditions and volume fraction of each component in the outlet gas

4 结 论

由热力学数据和实验结果分析可知:升高温度可促进反应(1)、(2)、(4)的进行,但抑制反应(3),因此温度升高,CH₄ 转化率增大,但 CO 选择性升高;增加水碳比可促进反应(1)、(2)、(3)进行,CH₄ 转化率增大,CO 选择性降低;增大压力,不利于反应(1)、(2)、(4)的正向反应的进行,对于反应(3)却没有很大的影响,因此 CH₄ 转化率减小,CO 生成量减少,相对于 CO₂ 的选择性也降低;提高空速,反应物流量增大,提高了装置的处理能力,但由于接触时间减少,CH₄ 转化率也随之减小.

借助 AI+大数据降维技术,对各工艺参数和产物的变化趋势分析可知:温度对于 CH₄ 转化率的影响最大,其次是压力,最后是水碳比和空速,其中只有压力与 CH₄ 转化率呈负相关;影响 CO 选择性的相关性大小为温度>压力>空速>水碳比,其中只有温度与其呈正相关;影响出口气体中 H₂ 体积分数的相关性大小为温度>压力>空速≈水碳比,其中温度和水碳比呈正相关,其余呈负相关;影响出口气体中 CO 体积分

数的相关性大小为温度>空速>压力>水碳比;影响 $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})$ 的相关性大小为空速>水碳比 \approx 温度>压力. 数据分析结果说明高温、高水碳比、低压和低空速最有利于甲烷水蒸气重整反应. 基于撬装天然气制氢装置的重整-变换-变压吸附一体化设置来看, 高温反应有利于 CH_4 转化率和 H_2 体积分数的提高, 但同时会提高重整气中 CO 的体积分数, 增加后续变换工序的负荷;降低反应压力有利于 CH_4 转化率的升高, 对重整气中 $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})$ 的影响不大, 有利于减少设备整体尺寸、材料成本和变压操作(可不设置增压机). 这些数据分析可为撬装天然气水蒸气制氢的工艺条件提供一定的理论依据参考.

参考文献:

- [1] ZHANG Y L. Analysis of China's energy efficiency and influencing factors under carbon peaking and carbon neutrality goals[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 370:133604.
- [2] 宋鹏飞,张超,肖立,等. 对天然气产业与氢能产业融合发展的战略思考[J]. *油气与新能源*, 2023, 35(2):37-45.
- [3] 洗静江,林梓荣,赖永鑫,等. 加氢站工艺和运行安全[J]. *煤气与热力*, 2017, 37(9):51-56.
- [4] 宋鹏飞,张超,肖立,等. 站内小型撬装天然气制氢技术及安全设计[J]. *油气与新能源*, 2023, 35(3):48-53.
- [5] YOU X J, WANG X, MA Y H, et al. Ni-Co/ Al_2O_3 bimetallic catalysts for CH_4 steam reforming: elucidating the role of Co for improving coke resistance [J]. *ChemCatChem*, 2014, 6(12):3377-3386.
- [6] HU X X, HU Y, XU Q, et al. Molten salt-promoted Ni-Fe/ Al_2O_3 catalyst for methane decomposition[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(7):4244-4253.
- [7] DANESHMAND-JAHROMI S, RAHIMPOUR M R, MESHKSAR M, et al. Hydrogen production from cyclic chemical looping steam methane reforming over yttrium promoted Ni/SBA-16 oxygen carrier[J]. *Catalysts*, 2017, 7(10):286.
- [8] 厉勇,张英,王元华. 甲烷水蒸气重整技术研究现状及进展[J]. *炼油技术与工程*, 2019, 49(7):1-7.
- [9] 孙长春. 甲烷-水蒸气重整制氢反应及其影响因素分析[J]. *当代化工研究*, 2019(5):62-63.
- [10] 侯建国,单彤文,张超,等. 小型撬装天然气制氢技术现状与发展趋势分析[J]. *天然气化工(C1 化学与化工)*, 2021, 46(3):1-6.
- [11] 闫鹏,程易. 用于分布式制氢的甲烷蒸汽重整膜反应器的数值模拟[J]. *化工进展*, 2022, 41(7):3446-3454.
- [12] 金渭龙,顾松园,钟思青,等. 煤焦加压水蒸气催化气化反应特性及甲烷释放规律研究[J]. *应用化工*, 2016, 45(6):1111-1116, 1123.
- [13] PASHCHENKO D, GNUTIKOVA M. Thermodynamic analysis of carbon formation conditions in a steam methane reforming process[J]. *Thermal Science*, 2021, 25(5B):3643-3654.
- [14] 李培俊,曹军,王元华,等. 甲烷水蒸气重整制氢反应及其影响因素的数值分析[J]. *化工进展*, 2015, 34(6):1588-1594.
- [15] 刘偲,高明月,李晨佳,等. 工艺条件对镍基甲烷化催化剂积碳的影响[J]. *精细石油化工*, 2014, 31(2):1-6.
- [16] 王子松,王业勤,张超祥,等. 小型化天然气制氢技术的研究进展与探索[J]. *太阳能*, 2022(5):40-47.
- [17] 车耀坤. 联想集团-数据智能赋能石油石化行业[R]//2019 年中国智慧炼化高峰论坛. 北京:中国化工学会, 2019.
- [18] 冯恩波. 流程工业大数据平台方案和落地案例分析[R]//2019 年中国智慧炼化高峰论坛. 北京:中国化工学会, 2019.
- [19] 刘亭亭,陈梦君,秦其峰,等. 人工智能模型与先进流程工业大数据降维双模型联合的智能优化技术[J]. *石化技术与应用*, 2022, 40(1):1-6.
- [20] 孔宪光,章雄,马洪波,等. 面向复杂工业大数据的实时特征提取方法[J]. *西安电子科技大学学报*, 2016, 43(5):70-74, 152.
- [21] 李吉刚,孙杰,周添. 低温下花球状 Ni/CeO₂ 催化剂上甲烷水蒸气重整制氢研究[J]. *现代化工*, 2016, 36(4):97-100, 102.
- [22] 赵敏. 稀土改性氧化铝基甲烷水蒸气重整催化剂的制备及性能研究[D]. 北京:北京化工大学, 2023.
- [23] 刘杨. 吸附强化甲烷水蒸气重整制氢系统-Li₄SiO₄ 吸附剂制备、改性及 CO₂ 吸附动力学研究[D]. 上海:华东理工大学, 2013.
- [24] YAN Y F, ZHANG J, ZHANG L. Properties of thermodynamic equilibrium-based methane autothermal reforming to generate hydrogen[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(35):15744-15750.
- [25] 向德辉,刘惠云. 化肥催化剂实用手册[M]. 北京:化学工业出版社, 1992:479.
- [26] XU J G, FROMENT G F. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics [J]. *AIChE Journal*, 1989, 35(1):88-96.
- [27] 赵柳洁. 微细通道内甲烷湿空气低温自热催化重整反应理论分析及实验研究[D]. 重庆:重庆大学, 2011.
- [28] FARSHCHI TABRIZI F, MOUSAVI S A H S, ATASHI H. Thermodynamic analysis of steam reforming of methane with statistical approaches[J]. *Energy Conversion and Management*, 2015, 103:1065-1077.

(责任编辑:曾礼娜)