论 文

线性唯象传热条件下甲烷蒸汽重整反应器熵产生最小化

敖晨阳¹, 夏少军^{2,3,4}, 宋汉江¹, 陈林根^{2,3,4*}

1. 中国人民解放军92537部队, 北京 100161;

2. 海军工程大学热科学与动力工程研究室, 武汉 430033;

3. 海军工程大学舰船动力工程军队重点实验室, 武汉 430033;

4. 海军工程大学动力工程学院, 武汉 430033

* E-mail: lingenchen@hotmail.com; lgchenna@yahoo.com

收稿日期: 2016-07-23; 接受日期: 2017-06-15; 网络出版日期: 2017-08-18

国家自然科学基金项目(批准号: 51606218, 51576207)和海军工程大学自主立项科研项目(编号: 20161504)资助

摘要 针对一类传热、流动与化学反应相耦合的管式活塞流甲烷蒸汽重整反应器, 考虑转化管外热源与管内反应物间传热服从线性唯象传热定律 $[q \propto \Delta(T^{-1})]$, 在氢气产率、进口压力、进口总摩尔流率、惰性气体(N_2)摩尔流率均给定及外界热源温度完全可控的条件下, 以传热、流动、化学反应过程的总熵产生率最小为目标, 应用有限时间热力学理论和方法, 借助非线性规划数值方法求解了过程最小熵产生率及相应外界热源温度沿程最优分布规律, 并与热源温度恒定、热源温度线性变化两种传热策略下的参考反应器以及牛顿传热定律 $[q \propto \Delta(T)]$ 下熵产生最小最优反应器进行了比较. 结果表明, 与两类参考反应器相比, 优化热源温度分布规律后可使反应器总熵产生率降低58%以上, 主要是通过降低传热过程熵产生率实现的; 采用较短的反应器可较好地实现预定生产目标; 对于熵产生最小时的过程最优路径, 存在恒定的热驱动力或恒定的化学驱动力中间段区域; 传热规律对过程熵产生最小时热源与反应混合物温度最优构型有显著影响.

关键词 管式反应器, 线性唯象传热定律, 甲烷蒸汽重整, 熵产生最小化, 非线性规划, 有限时间热力学

1 引言

氢能无污染, 而且能量转换效率高, 是一种清洁高效的二次能源. 自然界并不存在游离态的氢, 氢气作为二次能源, 必须通过其他原料采用一定方法才能制备出来. 在制备氢气的各种方法中, 以甲烷蒸汽重整(steam methane reforming, SMR)制氢工艺技术最成熟、工业应用最广泛^[1]. 在全世界约48%以上的氢气

由该工艺制取, 在美国则达到90%以上^[2]. 然而, SMR制氢工艺的主反应是高温强吸热反应, 工业上主要通过蒸汽转化炉内燃烧燃料对其进行外部供热. 燃料成本占氢气生产成本的52%~68%^[3], 同时在燃料燃烧过程中产生大量的 CO_2 . 因此, 传统SMR制氢工艺面临着高成本、高能耗、高碳排放等问题.

Lutz等人^[4]基于热力学第一定律分析法, 研究了SMR制氢工艺热效率与温度、压力等操作参数间的

引用格式: 敖晨阳, 夏少军, 宋汉江, 等. 线性唯象传热条件下甲烷蒸汽重整反应器熵产生最小化. 中国科学: 技术科学, 2018, 48: 25–38
Ao C Y, Xia S J, Song H J, et al. Entropy generation minimization of steam methane reforming reactor with linear phenomenological heat transfer law (in Chinese). Sci Sin Tech, 2018, 48: 25–38, doi: [10.1360/N092016-00255](https://doi.org/10.1360/N092016-00255)

关系. 相比于第一定律分析法仅考虑能量的“数量”特性, 熵分析法综合考虑了能量的“数量”和“品质”双重特性, 对于揭示能量系统中的用能薄弱环节是十分有用的. Bargigli等人^[5]、Simpson和Lutz^[6]、陈博等人^[7]对SMR制氢工艺进行了熵分析, 结果表明蒸汽转化炉中燃料燃烧、SMR反应器的熵损失占总熵损失的80%以上, 为SMR制氢工艺节能指明了努力的重点和方向.

应用有限时间热力学理论和方法^[8-13], 已经对化学循环^[14-16]、传热过程^[17]、量子循环^[18]、微纳米循环^[19,20]、内燃机循环^[21,22]、相变过程^[23]、热电装置^[24,25]、动态过程^[26]和循环^[27,28]性能进行了分析和优化. 根据热力学中的Gouy-Stodla公式, 即 $I = T_0 S_{\text{irr}}$, 当环境温度 T_0 一定时, 孤立系统的熵损失 I 与其熵产生 S_{irr} 成正比, 熵产生越小, 系统的熵损失也越小即热力学性能也越优, 因而可在反应器生产任务给定的条件下, 以熵产生最小为目标对反应器内过程路径进行有限时间热力学优化. Xu和Froment^[29,30]构建了甲烷蒸汽重整的本征反应动力学模型, 并进一步建立了一类线性热源温度分布条件下一维拟均相管式SMR反应器模型, 对其进行了性能仿真研究. 在此基础上, Nummedal等人^[31]考虑管外热源温度完全可控, 在氢气产率一定的条件下, 考虑管外热源与管内反应物间传热服从牛顿传热规律 $[q \propto \Delta(T)]$, 以传热、流动和化学反应的总熵产生率最小为目标, 求解了过程的最小熵产生率及相应的外界热源温度沿程最优变化规律. Pantoleontos等人^[32]建立了牛顿传热规律下甲烷蒸汽重整过程的二维非均相物理模型, 以氢气产量最大化为目标, 对随位置呈二次函数形式变化的外界热源温度分布曲线进行了优化. Zheng等人^[33]针对存在有限速率传热与化学反应的管式SMR反应器, 考虑传热过程服从牛顿传热规律, 分别在给定总输入热流率和给定甲烷总转化率的两种不同约束条件下, 以传热和化学反应过程的总熵耗散率最小为目标进行优化, 并与以熵产生率最小为目标的优化结果进行了比较. Wang等人^[34]研究了牛顿传热规律下硫酸分解过程 SO_2 产率最大化.

实际传热过程不总是服从牛顿传热规律的, 还可能服从线性唯象 $[q \propto \Delta(T^{-1})]$ 、辐射 $[q \propto \Delta(T^4)]$ 等传热规律, 传热规律对给定优化目标时的传热过程^[35-39]和恒温热源热机循环^[40-43]、变温热源热机循环^[44]、

加热工质膨胀^[45,46]、模型外燃机^[47]、Diesel循环^[48]、光驱动热机^[49]和Stirling循环^[50]的最优路径和性能有显著影响. 线性不可逆热力学理论^[51-53]指出, 一切不可逆过程都是在某种热力学力驱动下产生相应热力学流的结果, 流与力的点积即是该不可逆过程的熵产生, 热流 q 通常是以温度倒数之差 $\Delta(T^{-1})$ 为驱动力的, 即传热服从线性唯象传热定律 $[q \propto \Delta(T^{-1})]$, 实验研究表明该传热定律也适用于热导率随温度变化的金属材料导热过程^[35]. 一些文献已经研究了线性唯象传热规律下恒温热源热机循环^[54]、Otto循环^[55]、Diesel循环^[56]、一般非回热循环^[57]、模型外燃机^[58]、二元分离过程^[59]和光驱动热机^[60,61]的最优路径和性能. 在文献^[31]的基础上, 本文将进一步考虑管外热源与管内反应物间传热服从线性不可逆热力学中的线性唯象传热定律, 研究管式甲烷蒸汽重整器的熵产生最小化, 并与热源温度恒定、热源温度线性变化以及牛顿传热定律下熵产生最小优化结果^[31]进行比较. 从牛顿传热规律到线性唯象传热规律的研究, 丰富了有限时间热力学理论. 这些结果可进一步应用到实际化学反应器设计与优化中去.

2 系统描述与物理建模

2.1 参考反应器特性描述

在甲烷蒸汽重整器中, 发生在 $\text{Ni}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 催化剂表面的3个主化学反应分别是^[29,30]:

其中, 反应(I)为重整反应, 反应(II)为水气转换反应, 反应(III)为前2个反应的复合反应, $\Delta_r H_1 = 206.1 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_r H_{\text{II}} = -41.15 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_r H_{\text{III}} = 165 \text{ kJ mol}^{-1}$ 分别为相应的反应焓. 除了在反应式中出现的 CH_4 , H_2O , H_2 , CO , CO_2 这5种成分外, 氮气(N_2)在反应器中以惰性成分出现. 忽略析碳反应的影响, 在反应器典型的高温高压工作条件下(即温度为 $700 \sim 950^\circ\text{C}$, 压力为 $1.5 \sim 4.0 \text{ MPa}$), 所有参与反应的物质均呈气态, 在本文中均作理想气体处理. 由于甲烷蒸汽重整反应为强吸热反应, 实际工业蒸汽重整器是由成千上万根填充催化剂的转化管

垂直布置在一个体积很大的转化炉中, 转化炉内燃烧燃料为反应提供热量. 为分析方便, 本文仅考虑一根转化管, 反应器建模采用活塞流反应器模型, 如图1所示, 热量在转化管的径向从管外侧高温热源传递给管内反应混合物, 忽略径向温度梯度和组分浓度梯度的影响, 假定反应混合物在径向是完全混合的, 同时在轴向也不存在热混合与化学混合过程. 反应器基本的热力学、动力学和几何参数来源于Xu和Froment^[29,30], 如表1所示, 总传热系数和反应混合物黏性保持为常数. 为比较熵产生最小最优反应器的优劣, 本文将考虑两种简单热源温度分布规律下参考反应器作为比较对象, 即热源温度保持恒定与热源温度随位置线性变化, 具体见本文数值算例部分.

2.2 能量、动量和摩尔平衡方程组

反应混合物中组分*k*的摩尔分数定义为其摩尔流率与总摩尔流率之比, 即:

$$x_k(W_c) = \frac{F_k(W_c)}{F_T(W_c)}, \tag{1}$$

式中, x_k 和 F_k 分别为组分*k*的摩尔分数和摩尔流率, W_c 为催化剂累积质量, F_T 为总摩尔流率. 当转化管截面积为常数且催化剂均匀分布时, 催化剂累积质量正比于反应器轴向位置*z*. 为分析方便, 本文采用 W_c 代替位

置变量*z*作为反应器轴向位置坐标, 两者间转换关系式为

$$W_c = (1 - \varepsilon)\rho_c A_c dz. \tag{2}$$

对于管式活塞流反应器, 考虑管外热源与管内反应物间传热服从线性不可逆热力学中的线性唯象传热定律 $[q \propto \Delta(T^{-1})]$, 经推导可得转化管轴向微元长度控制体内的能量守恒方程为

$$\frac{dT}{dW_c} = \frac{\frac{1}{\rho_c(1-\varepsilon)d_{ti}}U\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_a}\right) - \sum_i r_i \Delta_i H_i}{\sum_k F_k C_{p,k}}, \tag{3}$$

式中, T 和 T_a 分别为管内反应混合物和管外热源温度, U 为总传热系数, ρ_c 和 ε 分别为催化剂密度和空隙度, d_{ti} 为转化管内径, $C_{p,k}$ 为组分*k*的摩尔热容. 对于反应*i*, $\Delta_i H_i$ 和 r_i 分别为其反应焓和反应速率. 各组分摩尔热容采用真实比热容经验关系式^[62]:

图1 单管活塞流反应器模型

表1 参考反应器的工作参数^[29,30]

参数名称	符号	数值	参数名称	符号	数值
反应物进口温度	T_{in}	793.15 K	甲烷的进口摩尔流率	$F_{CH_4,in}$	1.436 mol s ⁻¹
总传热系数	U	8.4×10 ⁷ J K m ⁻² s ⁻¹	水的进口摩尔流率	$F_{H_2O,in}$	4.821 mol s ⁻¹
反应混合物的黏性	μ	3.720×10 ⁻⁵ kg m ⁻¹ s ⁻¹	氢气进口摩尔流率	$F_{H_2,in}$	1.751×10 ⁻¹ mol s ⁻¹
进口总压力	P_{in}	29×10 ⁵ Pa	一氧化碳进口摩尔流率	$F_{CO,in}$	2.778×10 ⁻³ mol s ⁻¹
催化剂密度	ρ_c	2355.2 kg m ⁻³	二氧化碳进口摩尔流率	$F_{CO_2,in}$	8.039×10 ⁻² mol s ⁻¹
催化剂空隙度	ε	0.65	氮气的进口摩尔流率	$F_{N_2,in}$	2.354×10 ⁻² mol s ⁻¹
催化剂颗粒尺寸	D_p	5×10 ⁻³ m	反应器转化管内径	d_{ti}	0.1016 m
反应 <i>i</i> 的有效因子	η_i	0.03	反应器总长度	L	11.12 m
总催化剂的质量	$W_{c,Tot}$	74.32	—	—	—

$$C_{p,k} = R(a_{0,k} + a_{1,k}T + a_{2,k}T^2 + a_{3,k}T^3 + a_{4,k}T^4), \quad (4)$$

式中, R 为普适气体常数, 系数 $a_{0,k}$, $a_{1,k}$, $a_{2,k}$, $a_{3,k}$, $a_{4,k}$ 的取值见表2.

考虑反应器的压降(即动量守恒)服从Ergun方程, 忽略反应物压缩因子的变化, Ergun方程具有如下形式^[63]:

$$\frac{dP}{dW_c} = -\left(\frac{150\mu(1-\varepsilon)}{D_p} + 1.75G\right) \times \frac{1}{D_p \varepsilon^3 A_c \rho_c} v_{in} \frac{F_T}{F_{T,in}} \frac{P_{in}}{P} \frac{T}{T_{in}}, \quad (5)$$

式中, D_p 为催化剂颗粒的尺寸, G 为表面质量流率 ($\text{kg m}^2/\text{s}$), $G = \sum_k (F_k M_k) / A_c$, M_k 为组分 k 的摩尔质量, A_c 为反应器的横截面积, v_{in} 为进口处气体表面平均流速, $v_{in} = F_{T,in} RT_{in} / (P_{in} A_c)$, $F_{T,in}$ 和 F_T , P_{in} 和 P , T_{in} 和 T 分别为进口处和沿程某一位置 W_c 处的总摩尔流率、总压力和温度.

对于图1所示的微元控制体积, 反应物中所有化学组成的摩尔数平衡(即质量守恒)方程如下:

$$dF_{CH_4} / dW_c = -r_I - r_{III}, \quad (6)$$

$$dF_{H_2O} / dW_c = -r_I - r_{II} - 2r_{III}, \quad (7)$$

$$dF_{H_2} / dW_c = 3r_I + r_{II} + 4r_{III}, \quad (8)$$

$$dF_{CO} / dW_c = r_I - r_{II}, \quad (9)$$

$$dF_{CO_2} / dW_c = r_{II} + r_{III}, \quad (10)$$

$$dF_{N_2} / dW_c = 0. \quad (11)$$

2.3 化学反应速率方程

反应(I)~(III)的反应速率方程分别为^[29,30]

$$r_I = \eta_I \frac{k_I}{P_{H_2}^{2.5} \text{DEN}^2} \left(P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_I} \right), \quad (12)$$

$$r_{II} = \eta_{II} \frac{k_{II}}{P_{H_2} \text{DEN}^2} \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_{II}} \right), \quad (13)$$

$$r_{III} = \eta_{III} \frac{k_{III}}{P_{H_2}^{3.5} \text{DEN}^2} \left(P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_{III}} \right), \quad (14)$$

式中, η_i , k_i 和 K_i 分别为反应 i 的有效因子、速率常数以及平衡常数, 下标 i 表示反应种类 I, II 或 III, P_k 为组分 k 的分压力. 反应速率常数 k_i 的计算式为^[64]

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right), \quad (15)$$

式中, A_i 为阿伦尼斯(Arrhenius)常数, E_i 为反应活化能, 相关计算参数的取值见表3. 平衡常数 K_i 的计算式分别为^[64]

$$K_1 = 10^{-11650/T + 13.076}, \quad (16)$$

$$K_2 = 10^{-1910/T - 1.784}, \quad (17)$$

$$K_3 = K_1 \times K_2, \quad (18)$$

$$\text{DEN} = 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}}, \quad (19)$$

式中, K_k 为组分 k 的吸附常数, K_{H_2O} 为水的离解吸附常数. 吸附常数 K_k 的计算式为^[64]

$$K_k = A_{ad,k} \exp\left(-\frac{\Delta H_{ad,k}}{RT}\right), \quad (20)$$

式中, $A_{ad,k}$ 为组分 k 的吸附前置指数因子, $-\Delta H_{ad,k}$ 为组分 k 的吸附焓, 相关计算参数取值见表3.

表2 摩尔热容经验关系式中的各系数取值^[62]

系数	$k=1$ (CH ₄)	$k=2$ (H ₂ O)	$k=3$ (CO)	$k=4$ (H ₂)	$k=5$ (CO ₂)	$k=6$ (N ₂)
$a_{0,k}$	4.568	4.395	3.912	2.883	3.259	3.539
$a_{1,k} (\times 10^{-3})$	-8.975	-4.186	-3.913	3.681	1.356	-0.261
$a_{2,k} (\times 10^{-6})$	36.31	14.05	11.82	-7.720	15.02	0.070
$a_{3,k} (\times 10^{-9})$	-34.07	-15.64	-13.02	6.920	-23.74	1.570
$a_{4,k} (\times 10^{-12})$	10.91	6.320	5.150	-2.130	10.56	-0.990

表 3 反应速率方程式中相关参数取值^[64]

反应参数		$i = \text{I}$	$i = \text{II}$	$i = \text{III}$
A_i		4.225×10^{15}	1.955×10^6	1.02×10^{15}
$E_i(\text{kJ/mol})$		240.1	67.13	243.9
组分参数	$k=\text{CO}$	$k=\text{H}_2$	$k=\text{CH}_4$	$k=\text{H}_2\text{O}$
$A_{ad,k}$	8.23×10^{-5}	6.12×10^{-9}	6.65×10^{-4}	1.77×10^5
$-\Delta H_{ad,k}(\text{kJ/mol})$	-70.65	-82.9	-38.28	88.68

2.4 热力学力

根据不可逆热力学理论, 热力学驱动力由熵产生率定义. 对于化学反应, 其驱动力为^[31]

$$-\frac{\Delta_r G_{\text{I}}}{T} = -R \ln \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{I}}}, \quad (21)$$

$$-\frac{\Delta_r G_{\text{II}}}{T} = -R \ln \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{II}}}, \quad (22)$$

$$-\frac{\Delta_r G_{\text{III}}}{T} = -R \ln \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^4}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}^2 K_{\text{III}}}, \quad (23)$$

式中, $\Delta_r G_i$ 为反应 i 的反应吉布斯能, R 为普适气体常数. 有时也采用化学反应亲和力 A_i 作为化学反应驱动力^[63], 化学反应亲和力 A_i 与 $\Delta_r G_i$ 之间满足关系 $A_i = -\Delta_r G_i$. 本文采用反应吉布斯能作为化学反应驱动力.

传热热力学驱动力, 即管外热源与管内反应物间传热过程的驱动力, 通过沿壁面微元长度内积分得:

$$\Delta \left(\frac{1}{T} \right) = \frac{1}{T} - \frac{1}{T_a}. \quad (24)$$

流动过程的热力学力, 或者黏性流力为

$$-\frac{1}{T} \frac{dP}{dz}, \quad (25)$$

式中, z 为笛卡儿位置坐标.

3 优化问题的数学描述

优化问题为在氢气产率一定的条件下, 求解包括管外热源和管内反应物间有限温差传热、管内反应物有限压降流动过程以及 3 个有限化学势差主化学反应过程的总熵产生率的最小值. 问题的控制变量为管

外轴向热源温度分布曲线, 即 $T_a(W_c)$, 考虑进口组分、进口处反应物的温度允许自由变化, 其他诸如进口压力、反应器尺寸、催化剂特性等参数均给定. 在出口处, 温度、压力以及组分的摩尔分数均允许自由变化, 但是氢气的净产率(氢气出口摩尔流率与进口摩尔流率之差)保持为常数. 应用欧拉-拉格朗日方法构建优化问题.

3.1 目标函数

反应器总熵产生率是局部熵产生率 σ 在催化剂总累积质量区间内积分, 即:

$$\begin{aligned} \frac{dS_{\text{ir}}}{dt} &= \int_0^{W_{c,\text{Tot}}} \sigma dW_c \\ &= \int_0^{W_{c,\text{Tot}}} \left[r_{\text{I}} \frac{-\Delta_r G_{\text{I}}}{T} + r_{\text{II}} \frac{-\Delta_r G_{\text{II}}}{T} \right. \\ &\quad \left. + r_{\text{III}} \frac{-\Delta_r G_{\text{III}}}{T} + \frac{1}{(1-\varepsilon)\rho_c} \frac{4}{d_{\text{ti}}} U \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_a} \right)^2 \right. \\ &\quad \left. - A_c v \frac{1}{T} \frac{dP}{dW_c} \right] dW_c, \end{aligned} \quad (26)$$

式中, $W_{c,\text{Tot}}$ 为反应器中催化剂总质量, v 为气体任一位置表面平均流速. 中括号内前 3 项为 3 个化学反应的局部熵产生率, 第 4 项为管外热源和管内反应物间传热过程的局部熵产生率, 最后一项为管内反应物黏性流动过程的局部熵产生率.

反应物的温度、压力、物质的摩尔流率以及管外热源的温度(控制变量)均为催化剂累积质量 W_c 的函数, 而总熵产生率与这些函数有关, 因此总熵产生率为一个泛函:

$$\frac{dS_{\text{ir}}}{dt} = \frac{dS_{\text{ir}}}{dt} [T(W_c), P(W_c), F_{\text{CH}_4}(W_c), \dots, T_a(W_c)]. \quad (27)$$

式(27)即为优化问题的目标函数。

3.2 约束条件

为了使优化结果贴近工程实际, 对于反应器必须施加一定的产量约束。此外, 优化问题的解还必须满足能量、动量和摩尔数守恒方程。为分析方便, 将这些约束条件可以分为2类: 第一类约束条件由能量、动量和摩尔数守恒方程构成, 如式(3), (5)~(11)所示; 第二类约束条件包含除守恒方程外的其他所有约束条件。在本优化问题中存在4个约束条件属于第二类约束, 分别为反应器氢气产率、进口总压力、进口总摩尔流率以及氮气的摩尔流率(惰性成分)均给定, 且数值上与参考反应器完全一致。第二类约束条件还可以进一步拓展或者根据实际反应器工作条件变化, 例如根据合成氨、制甲烷、制氢气等不同的生产目的, 相应地设置进口/出口处反应物的水/碳比约束等, 本文

仅考虑一类最简单的情形, 即只考虑前述4个第二类约束条件。

考虑优化反应器与参考反应器的氢气产率数值上相等, 有:

$$F_{H_2, out} - F_{H_2, in} = F_{H_2, out}^{ref} - F_{H_2, in}^{ref}, \quad (28)$$

式中, $F_{H_2, in}$ 和 $F_{H_2, out}$ 分别为进口和出口处的氢气流率, 上标“ref”表示为参考反应器的值。同理, 有:

$$F_{T, in} = F_{T, in}^{ref}, \quad (29)$$

$$F_{N_2, in} = F_{N_2, in}^{ref}, \quad (30)$$

$$P_{in} = P_{in}^{ref}. \quad (31)$$

3.3 欧拉-拉格朗日泛函

对应于上述优化问题的目标函数与相应约束条件的欧拉-拉格朗日泛函如下:

$$L = \int_0^{W_{c, Tot}} \left\{ \begin{aligned} & \sigma \left[T(W_c), P(W_c), F_{CH_4}(W_c), \dots, T_a(W_c) \right] \\ & + \lambda_q(W_c) \left[\frac{dT}{dW_c} - \frac{\frac{1}{\rho_c(1-\varepsilon)} \frac{4}{d_{ti}} U \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_a} \right) - \sum_i r_i \Delta_r H_i}{\sum_k F_k C_{p,k}} \right] \\ & + \lambda_p(W_c) \left[\frac{dP}{dW_c} + \left(\frac{150\mu(1-\varepsilon)}{D_p} + 1.75G \right) \frac{1}{D_p \varepsilon^3 A \rho_c} v_{in} \frac{F_T}{F_{T, in}} \frac{P_{in}}{P} \frac{T}{T_{in}} \right] \\ & + \lambda_{F_{CH_4}}(W_c) \left[\frac{dF_{CH_4}}{dW_c} - (-r_I - r_{III}) \right] + \lambda_{F_{H_2O}}(W_c) \left[\frac{dF_{H_2O}}{dW_c} - (-r_I - r_{II} - 2r_{III}) \right] \\ & + \lambda_{F_{H_2}}(W_c) \left[\frac{dF_{H_2}}{dW_c} - (3r_I + r_{II} + 4r_{III}) \right] + \lambda_{F_{CO}}(W_c) \left[\frac{dF_{CO}}{dW_c} - (r_I - r_{II}) \right] \\ & + \lambda_{F_{CO_2}}(W_c) \left[\frac{dF_{CO_2}}{dW_c} - (r_{II} + r_{III}) \right] + \lambda_{F_{N_2}}(W_c) \left[\frac{dF_{N_2}}{dW_c} - 0 \right] \\ & + \lambda_{H_2} \left[(F_{H_2, out}^{ref} - F_{H_2, in}^{ref}) - (F_{H_2, out} - F_{H_2, in}) \right] + \lambda_{T, in} (F_{T, in}^{ref} - F_{T, in}) \\ & + \lambda_{F_{N_2, in}} (F_{N_2, in}^{ref} - F_{N_2, in}) + \lambda_{P_{in}} (P_{in}^{ref} - P_{in}) \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

式中, λ_{H_2} , $\lambda_{F_{T, in}}$, $\lambda_{F_{N_2, in}}$ 和 $\lambda_{P_{in}}$ 分别为与氢气总产量、总的进口摩尔流率、氮气的进口摩尔流率和进口压力相关的特定拉格朗日常数, 函数 $\lambda_q(W_c)$, $\lambda_p(W_c)$, $\lambda_{F_{CH_4}}(W_c)$,

$\lambda_{F_{H_2O}}(W_c)$, $\lambda_{F_{H_2}}(W_c)$, $\lambda_{F_{CO_2}}(W_c)$, $\lambda_{F_{CO}}(W_c)$ 和 $\lambda_{F_{N_2}}(W_c)$ 分别为与守恒方程相关随催化剂累积质量 W_c 变化的拉格朗日函数。

3.4 优化问题的离散化处理

为了对该优化问题进行数值求解, 对目标函数、第一类约束条件从连续的微分方程转化为离散的差分方程形式. 方程组被离散为 $j = 1, \dots, n-1$ 控制体, 在前面用到的连续函数则变为多元向量, 如热源温度 $T_a(W)$ 和 $F_{CH_4}(W)$ 变为 n 元向量 T_a 和 F_{CH_4} .

优化问题的目标函数式(26)可离散化为如下形式:

$$\frac{dS_{in}}{dt} = \sum_{j=1}^n \left[r_I \frac{-\Delta_r G_I}{T} + r_{II} \frac{-\Delta_r G_{II}}{T} + r_{III} \frac{-\Delta_r G_{III}}{T} + \frac{1}{(1-\varepsilon)\rho_c} \frac{4}{d_{ii}} U \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_a} \right)^2 - A_c v \frac{1}{T} \frac{dP}{dW_c} \right]_{\text{m}} \times (W_{c,j+1} - W_{c,j}), \quad (33)$$

式中, j 为控制体的编号, 下标 m 表示变量值采用的是相邻2个网格节点处函数值的平均值.

对于第一类约束条件, 也就是能量、动量和摩尔数平衡方程式(3)和(11)可分别离散化为如下形式:

$$\frac{T_{j+1} - T_j}{W_{c,j+1} - W_{c,j}} = \left[\frac{\frac{1}{\rho_c(1-\varepsilon)} \frac{4}{d_{ii}} U \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_a} \right) - \sum_i r_i \Delta_r H_i}{\sum_k F_k C_{p,k}} \right]_{\text{m}}, \quad (34)$$

$$\frac{P_{j+1} - P_j}{W_{c,j+1} - W_{c,j}} = \left[- \left(\frac{150\mu(1-\varepsilon)}{D_p} + 1.75G \right) \times \frac{1}{D_p \varepsilon^3 A \rho_c} v_{in} \frac{F_T}{F_{T,in}} \frac{P_{in}}{P} \frac{T}{T_{in}} \right]_{\text{m}}, \quad (35)$$

$$\frac{F_{CH_4,j+1} - F_{CH_4,j}}{W_{c,j+1} - W_{c,j}} = (-r_I - r_{III})_{\text{m}}, \quad (36)$$

$$\frac{F_{H_2O,j+1} - F_{H_2O,j}}{W_{c,j+1} - W_{c,j}} = (-r_I - r_{II} - 2r_{III})_{\text{m}}, \quad (37)$$

$$\frac{F_{H_2,j+1} - F_{H_2,j}}{W_{c,j+1} - W_{c,j}} = (3r_I + r_{II} + 4r_{III})_{\text{m}}, \quad (38)$$

$$\frac{F_{CO,j+1} - F_{CO,j}}{W_{c,j+1} - W_{c,j}} = (r_I - r_{II})_{\text{m}}, \quad (39)$$

$$\frac{F_{CO_2,j+1} - F_{CO_2,j}}{W_{c,j+1} - W_{c,j}} = (r_{II} + r_{III})_{\text{m}}, \quad (40)$$

$$\frac{F_{N_2,j+1} - F_{N_2,j}}{W_{c,j+1} - W_{c,j}} = 0. \quad (41)$$

对于第二类约束条件, 也即式(28)~(31), 因其为代数方程, 离散化后形式保持不变. 综上可见, 本优化问题有 $8(n-1)$ 个第一类约束条件, 4个第二类约束条件, 因此在数值优化时约束条件总数为 $(8n-4)$ 个.

4 计算结果与讨论

如前所述, 为了与熵产生最小优化结果相比较, 考虑2类传热策略下参考反应器: 一类是热源温度沿程单调线性增加的传热策略, 即 $T_a = \text{linear}$; 另一类是热源温度保持不变的传热策略, 即 $T_a = \text{const}$, 此时可认为热源侧发生了相变或者流动布置形式为叉流式. 在下文中, 为分析方便, 令 $T_a = \text{linear}$, $T_a = \text{const}$, $dS_{in}/dt = \min$ 分别表示热源温度线性变化、热源温度为常数和熵产生率最小最优传热策略. 参考反应器的主要工作参数和进口条件来自于表1, 对于 $T_a = \text{linear}$ 的传热策略, 根据文献[29~31], 取 $T_a = 990 + 170(W_c/W_{c,Tot})$ K; 对于 $T_a = \text{const}$ 的传热策略, 为了使其与 $T_a = \text{linear}$ 传热策略下的氢气产生量相同, 取 $T_a = 1077.3$ K. 参考反应器的温度、压力和摩尔流率变化规律通过对能量、动量和摩尔数守恒方程式(3), (5)~(11)进行数值积分得到. 对于过程熵产生最小优化问题, 目标函数为经过离散化处理的熵产生率表达式(33). 考虑以所有的变量向量作为优化变量: $T, P, F_{CH_4}, \dots, F_{N_2}$ 和 T_a , 变量的总数为 $9n$. 最小化问题采用科学计算软件 Matlab R2012b 的优化工具箱函数“fmincon”, 参考反应器的工作参数作为优化问题迭代计算的初值, 各种反应器的氢气产生率相同, 均为 $\Delta F_{H_2} = 1.291 \text{ mol s}^{-1}$.

表4给出了各种传热策略下反应器熵产生率比较. 由表4可见, $T_a = \text{const}$ 与 $T_a = \text{linear}$ 两种传热策略下过程的熵产生率较为接近, 但 $T_a = \text{linear}$ 的传热策略下熵产生略小; 与 $T_a = \text{const}$ 的传热策略相比, 优化后反应器的熵产生降低了58.53%; 与 $T_a = \text{linear}$ 的传热策略相比, 优化后反应器的熵产生比原来降低了58.18%. 同时由表4还可看出, 过程总熵产生的减少主要来源于传热过程熵

表 4 各种传热策略下反应器的熵产生率(单位: W K^{-1})

dS_{irr}/dt	$T_a=\text{const}$	$T_a=\text{linear}$	$dS_{\text{irr}}/dt=\text{min}$
化学反应	5.023	4.935	7.936
黏性流动	3.420	3.382	4.002
传热	23.900	23.749	1.473
总熵产生率	32.343	32.065	13.411

产生的减少, 而流动过程和化学反应过程的熵产生均有所增加. 计算结果表明, 各种传热策略下反应器压力均从进口的29 bar下降为27.4 bar左右, 但熵产生最小最优反应器的出口压力要略低于 $T_a=\text{const}$ 与 $T_a=\text{linear}$ 两种传热策略下反应器的出口压力.

图2~7给出了不同传热策略下反应器计算结果随催化剂累积质量的变化规律. 图2给出了局部熵产生率 σ 随催化剂累积质量 W_c 的变化规律, 曲线下方的面积等于表2中的总熵产生率. 由图2可见, 各种传热策略下过程的局部熵产生率均呈现先急剧降低然后缓慢降低的趋势; 在过程的初始段, $dS_{\text{irr}}/dt=\text{min}$ 传热策略下的局部熵产生率要高于其他2类传热策略下的局部熵产生率, 而在过程的末段, $dS_{\text{irr}}/dt=\text{min}$ 传热策略下的局部熵产生率要低于其他2类传热策略下的局部熵产生率.

图3和4分别给出了热源温度 T_a 和反应物温度 T 随催化剂累积质量 W_c 的变化规律. 由图3和4可见, 相比 $T_a=\text{const}$ 和 $T_a=\text{linear}$ 两种传热策略, $dS_{\text{irr}}/dt=\text{min}$ 传热策略下的热源温度和反应物温度均显著增加; $dS_{\text{irr}}/dt=\text{min}$ 传热策略下热源温度 T_a 先急剧降低, 然后缓慢升高, 最后又急剧降低; $dS_{\text{irr}}/dt=\text{min}$ 传热策略下反应物温度 T 先急剧降低, 然后缓慢升高. 由以上分析可见, 为使反应

图 2 局部熵产生率 σ 随催化剂累积质量 W_c 的变化规律

图 3 热源温度 T_a 随催化剂累积质量 W_c 的变化规律

图 4 反应混合物温度 T 随催化剂累积质量 W_c 的变化规律

器熵产生最小, 对反应物进行预加热是必要的.

图5给出了参考反应器和最优反应器中摩尔流率随催化剂累积质量的变化规律. 图中没有给出氮气的摩尔流率 F_{N_2} 变化曲线, 因为 F_{N_2} 在整个过程中保持为常数(两种反应器的氮气摩尔流率均为 0.235 mol s^{-1}). 表5给出了参考反应器和最优反应器流入和流出参数的比较. 由图5和表5可见, 尽管各类反应器中氢气产率相同(两种反应器的氢气摩尔流率均为 $\Delta F_{H_2}=1.291 \text{ mol s}^{-1}$), 但其产生规律存在显著差别, 流入熵产生最小最优反应器的氢气摩尔流率是流入其他2类参考反应器的氢气摩尔流率的9倍以上, 因而为了降低反应器的熵产生, 在进口反应物的总摩尔流率不变的条件下, 适当提高氢气的进口摩尔流率是必要的; 各种反应器中一半氢气来源于甲烷, 另一半氢气来源于水, 两类参考反应器与熵产生最小最优反应器间差别主要体现在甲烷的摩尔流率从 1.436 mol s^{-1} 变化到优化后的

图5 反应物摩尔流率随催化剂累积质量 W_c 的变化规律. (a) $T_a=\text{const}$; (b) $T_a=\text{linear}$; (c) $dS_m/dt=\min$

0.693 mol s^{-1} , 但是其减少量要小于同等条件下水的减少量 1.336 mol s^{-1} ; 另一方面, 最优反应器的一氧化碳和二氧化碳的进口摩尔流率相比2类参考反应器均有所增加.

图6给出了各种传热策略下重整反应(I)和水气转换反应(II)的反应速率随催化剂累积质量的变化规律,

表5 各种传热策略下摩尔流率变化量与进口摩尔流率比较(单位: mol s^{-1})

参数	$T_a=\text{const}$	$T_a=\text{linear}$	$dS_m/dt=\min$
ΔF_{CH_4}	-0.336	-0.336	-0.312
$\Delta F_{\text{H}_2\text{O}}$	-0.621	-0.620	-0.664
ΔF_{CO}	0.050	0.051	-0.041
ΔF_{CO_2}	0.285	0.284	0.353
$F_{\text{CH}_4,\text{in}}$	1.436	1.436	0.693
$F_{\text{H}_2\text{O},\text{in}}$	4.821	4.821	3.485
$F_{\text{H}_2,\text{in}}$	0.175	0.175	1.632
$F_{\text{CO},\text{in}}$	0.003	0.003	0.561
$F_{\text{CO}_2,\text{in}}$	0.080	0.080	0.145
$F_{\text{N}_2,\text{in}}$	0.235	0.235	0.235

图6 化学反应速率随催化剂累积质量 W_c 的变化规律. (a) 重整反应(I); (b) 水气转换反应(II)

因复合反应(III)的反应速率变化曲线与反应(I)相似, 所以没有以图形形式给出. 由图6可见, 在 $dS_{irr}/dt=\min$ 传热策略下, 重整反应和水气转换反应的反应速率总体上均从一个很大的值降低到很小的值, 最后近似等于零; 但与重整反应略有不同, 水气转换反应的反应速率先略有增加, 然后再急剧降低到很小的值.

图7给出了各种传热策略下重整反应(I)和水气转换反应(II)的化学驱动力随催化剂累积质量的变化规律. 与图6相对应, 优化后氢气的产生主要发生在反应器进口段. 对于熵产生最小最优反应器, 化学反应驱动力在反应器进口段急剧降低, 在反应器总长度的10%位置以后, 重整反应和水气转换反应的化学驱动力保持恒定且非常接近于零, 这表明采用较短的反应器同样可较好地实现预定的生产目标. 而对于 $T_a=\text{const}$ 和 $T_a=\text{linear}$ 传热策略下的反应器, 其化学驱动力是缓慢降低的.

图8给出了各种传热策略下热驱动力随催化剂累

图7 化学驱动力随催化剂累积质量 W_c 的变化规律. (a) 重整反应(I); (b) 水气转换反应(II)

积质量的变化规律. 由图8可见, 各种传热策略下过程热驱动力均是先增加后降低; 对于 $dS_{irr}/dt=\min$ 传热策略下最优反应器, 除反应器进口段和出口段外, 其他反应器区间内热驱动力大致保持不变, 并且其大小约为 $T_a=\text{linear}$ 传热策略下参考反应器的1/6.

文献[31]基于管外热源与管内反应物间传热服从牛顿传热定律 $[q \propto \Delta(T)]$, 研究了管式甲烷水蒸气重整反应器的最小熵产生优化, 而本文考虑管外热源与管内反应物间传热服从线性不可逆热力学中的线性唯象传热定律 $[q \propto \Delta(T^{-1})]$, 研究了管式甲烷水蒸气重整反应器的最小熵产生优化, 因此本文的结果可以与文献[31]的研究结果进行比较. 图9给出了两种不同传热规律下过程熵产生最小时温度最优构型的比较. 由图9可见, 两种不同传热规律下最优反应器中热源温度和反应物温度均围成了一个封闭区域, 并且这一封闭区域均呈中心垂直轴反对称分布, 这是两者的相似

图8 热驱动力随催化剂累积质量 W_c 的变化规律

图9 不同传热规律下过程熵产生最小时温度最优构型比较

之处; 线性唯象传热规律下热源温度和管内反应物温度均要低于文献[31]中牛顿传热规律下相应温度, 相比于牛顿传热规律下的优化结果, 线性唯象传热规律下中间段温度分布更为平坦一些, 可见两种传热规律下过程熵产生最小时热源与反应物温度最优构型是不同的. 此外, 文献[31]在牛顿传热规律下将 $dS_{in}/dt=\min$ 的传热策略与 $T_a=\text{linear}$ 的传热策略进行了比较, 结果表明 $dS_{in}/dt=\min$ 的传热策略下过程的熵产生相比 $T_a=\text{linear}$ 的传热策略降低了66.5%; 本文则在线性唯象传热规律下将 $dS_{in}/dt=\min$ 的传热策略与 $T_a=\text{linear}$, $T_a=\text{const}$ 两种传热策略进行了比较, 结果表明 $dS_{in}/dt=\min$ 的传热策略下过程熵产生相比 $T_a=\text{linear}$ 和 $T_a=\text{const}$ 的传热策略分别降低了58.18%和58.53%, 可见两种传热规律下过程的最小熵产生也是不同的. 综上所述, 传热规律对甲烷蒸汽重整反应器最小熵产生及相应的热源与反应物温度最优构型均有显著影响.

5 结论

本文针对一类传热、流动与化学反应相耦合的管式活塞流甲烷蒸汽重整反应器, 考虑转化管内反应

物与管外热源间传热服从线性不可逆热力学中的线性唯象传热定律 $[q \propto \Delta(T^{-1})]$, 在氢气生产率、反应物进口总压力、反应物进口总摩尔流率、惰性气体(N_2)摩尔流率等参数均给定及外界热源温度完全可控的条件下, 以传热、流动、化学反应过程的总熵产生最小为目标, 应用非线性规划数值方法求解了过程最小熵产生及相应的外界热源温度沿程最优分布规律, 并与热源温度恒定、热源温度线性分布两种传热策略下参考反应器以及牛顿传热定律下熵产生最小最优反应器进行了比较. 结果表明, 与热源温度恒定、热源温度线性分布两种传热策略下参考反应器相比, 通过优化热源温度分布规律后可使反应器熵产生降低58%以上, 为了降低反应器的熵产生, 在反应物进入反应器前进行预加热和提高氢气的进口摩尔流率是必要的; 采用较短的反应器可较好地实现预定的生产目标; 除初、末端外, 最优路径存在恒定的热驱动力或者恒定的化学驱动力区域; 传热规律对甲烷蒸汽重整反应器最小熵产生及相应的热源与反应物温度最优构型均有显著影响, 可见研究不同传热规律下过程熵产生最小时的最优路径是十分必要的.

致谢 审稿人对本文提出了细心、无私和充满建设性的意见, 在此致以诚挚的谢意.

参考文献

- 1 Bhat S A, Sadhukhan J. Process intensification aspects for steam methane reforming: An overview. *AIChE J*, 2009, 55: 408–422
- 2 Harrison D P. Sorption-enhanced hydrogen production: A review. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47: 6486–6501
- 3 彭昂. kW级燃料电池热电联产系统中天然气重整制氢体系的研究. 硕士学位论文. 广州: 华南理工大学, 2011
- 4 Lutz A, Bradshaw R, Keller J, et al. Thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming. *Int J Hydrogen Energ*, 2003, 28: 159–167
- 5 Bargigli S, Raugei M, Ulgiati S. Comparison of thermodynamic and environmental indexes of natural gas, syngas and hydrogen production processes. *Energy*, 2004, 29: 2145–2159
- 6 Simpson A, Lutz A. Exergy analysis of hydrogen production via steam methane reforming. *Int J Hydrogen Energ*, 2007, 32: 4811–4820
- 7 陈博, 廖祖维, 王靖岱, 等. 烃类蒸汽重整制氢装置烟及碳排放分析. *石油学报*, 2012, 28: 662–669
- 8 Bejan A. Entropy generation minimization: The new thermodynamics of finite-size devices and finite-time processes. *J Appl Phys*, 1996, 79: 1191–1218
- 9 Chen L G, Wu C, Sun F R. Finite time thermodynamic optimization or entropy generation minimization of energy systems. *J Non-Equilibrium Thermodyn*, 1999, 24: 327–359
- 10 Salamon P, Nulton J D, Siragusa G, et al. Principles of control thermodynamics. *Energy*, 2001, 26: 307–319
- 11 Hoffman K H, Burzler J M, Fischer A, et al. Optimal process paths for endoreversible systems. *J Non-Equil Thermody*, 2003, 28: 233–268
- 12 陈林根. 不可逆过程和循环的有限时间热力学分析. 北京: 高等教育出版社, 2005

- 13 Andresen B. Current trends in finite-time thermodynamics. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 2690–2704
- 14 夏丹, 陈林根, 孙丰瑞. 广义不可逆四源等温化学势变换器的最优性能. *中国科学B辑: 化学*, 2008, 38: 492–503
- 15 夏少军, 陈林根, 孙丰瑞. 有限势库化学机最大输出功时循环最优构型. *中国科学: 化学*, 2010, 40: 492–500
- 16 张磊, 陈林根, 孙丰瑞. 基于概率方法的化学反应驱动热机有限时间热力学分析. *中国科学: 技术科学*, 2016, 46: 535–546
- 17 夏少军, 陈林根, 孙丰瑞. 一类单向等温传质过程熵耗散最小化. *中国科学: 技术科学*, 2011, 41: 515–524
- 18 刘晓威, 陈林根, 吴锋, 等. 不可逆谐振子卡诺热机生态学优化. *中国科学G辑: 物理学 力学 天文学*, 2009, 39: 1687–1698
- 19 丁泽民, 陈林根, 孙丰瑞. 空间周期性温度场中布朗热泵的热力学特性. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2010, 40: 16–25
- 20 丁泽民, 陈林根, 王文华, 等. 三类微型能量转换系统有限时间热力学性能优化的研究进展. *中国科学: 技术科学*, 2015, 45: 889–918
- 21 戈延林, 陈林根, 孙丰瑞. 熵产生最小时不可逆Otto循环热机活塞运动最优路径. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2010, 40: 1115–1129
- 22 Ge Y L, Chen L G, Sun F R. Progress in finite time thermodynamic studies for internal combustion engine cycles. *Entropy*, 2016, 18: 139
- 23 夏少军, 陈林根, 孙丰瑞. 液-固相变过程熵耗散最小化. *中国科学: 技术科学*, 2010, 40: 1521–1529
- 24 Chen L G, Meng F K, Sun F R. Thermodynamic analyses and optimization for thermoelectric devices: The state of the arts. *Sci China Tech Sci*, 2016, 59: 442–455
- 25 熊兵, 陈林根, 孟凡凯, 等. 烧结烟气余热驱动圆筒式两级热电发电装置热力学分析与优化. *中国科学: 技术科学*, 2016, 46: 293–301
- 26 陈林根, 夏少军. 不可逆过程的广义热力学动态优化. 北京: 科学出版社, 2017
- 27 夏少军, 陈林根, 孙丰瑞. 广义对流传热定律下多级热机系统功率优化的Hamilton-Jacobi-Bellman方程和动态规划法. *科学通报*, 2010, 55: 2874–2884
- 28 陈林根, 夏少军. 不可逆循环的广义热力学动态优化. 北京: 科学出版社, 2017
- 29 Xu J, Froment G F. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics. *AIChE J*, 1989, 35: 88–96
- 30 Xu J, Froment G F. Methane steam reforming: II. Diffusional limitations and reactor simulation. *AIChE J*, 1989, 35: 97–103
- 31 Nummedal L, Røsjorde A, Johannessen E, et al. Second law optimization of a tubular steam reformer. *Chem Eng Process*, 2005, 44: 429–440
- 32 Pantoleonos G, Kikkinides E S, Georgiadis M C. A heterogeneous dynamic model for the simulation and optimisation of the steam methane reforming reactor. *Int J Hydrogen Energ*, 2012, 37: 16346–16358
- 33 Zheng Z J, He Y, He Y L. Optimization for a thermochemical energy storage-reactor based on entransy dissipation minimization. *Energy Procedia*, 2015, 75: 1791–1796
- 34 Wang C, Chen L G, Xia S J, et al. Maximum production rate optimization for sulphuric acid decomposition process in tubular plug-flow reactor. *Energy*, 2016, 99: 152–158
- 35 Andresen B, Gordon J M. Optimal paths for minimizing entropy generation in a common class of finite-time heating and cooling processes. *Int J Heat Fluid Flow*, 1992, 13: 294–299
- 36 Badescu V. Optimal paths for minimizing lost available work during usual finite-time heat transfer processes. *J Non-Equilibrium Thermodyn*, 2004, 29: 53–73
- 37 Chen L G, Xia S J, Sun F R. Optimal paths for minimizing entropy generation during heat transfer processes with a generalized heat transfer law. *J Appl Phys*, 2009, 105: 044907
- 38 Xia S J, Chen L G, Sun F R. Optimal paths for minimizing lost available work during heat transfer processes with a generalized heat transfer law. *Braz J Phys*, 2009, 39: 99–106
- 39 Xia S J, Chen L G, Sun F R. Optimal paths for minimizing entransy dissipation during heat transfer processes with generalized radiative heat transfer law. *Appl Math Model*, 2010, 34: 2242–2255
- 40 Song H J, Chen L G, Sun F R. Endoreversible heat-engines for maximum power-output with fixed duration and radiative heat-transfer law. *Appl Energ*, 2007, 84: 374–388
- 41 宋汉江, 陈林根, 孙丰瑞. 辐射传热条件下一类内可逆热机最大效率时的最优构型. *中国科学G辑: 物理学 力学 天文学*, 2008, 38: 1083–1096
- 42 Song H J, Chen L G, Sun F R, et al. Configuration of heat engines for maximum power output with fixed compression ratio and generalized radiative heat transfer law. *J Non-Equilibrium Thermodyn*, 2008, 33: 275–295
- 43 Chen L G, Song H J, Sun F R. Endoreversible radiative heat engine configuration for maximum efficiency. *Appl Math Model*, 2010, 34: 1710–1720
- 44 李俊, 陈林根, 孙丰瑞. 复杂传热规律下有限高温热源热机循环的最优构型. *中国科学G辑: 物理学 力学 天文学*, 2009, 39: 255–259
- 45 Song H J, Chen L G, Sun F R. Optimal expansion of a heated working fluid for maximum work output with generalized radiative heat transfer law. *J Appl Phys*, 2007, 102: 094901
- 46 Chen L G, Ma K, Sun F R. Optimal expansion of a heated working fluid for maximum work output with time-dependent heat conductance and generalized radiative heat transfer law. *J Non-Equilibrium Thermodyn*, 2011, 36: 99–122

- 47 Ma K, Chen L G, Sun F R. Optimisations of a model external combustion engine for maximum work output with generalised convective heat transfer law. *J Energ Inst*, 2011, 84: 227–235
- 48 Chen L G, Xia S J, Sun F R. Optimizing piston velocity profile for maximum work output from a generalized radiative law Diesel engine. *Math Comp Model*, 2011, 54: 2051–2063
- 49 Chen L G, Ma K, Sun F R. Optimal paths for a light-driven engine with $[A]=[B]$ reacting system and generalized radiative heat transfer law. *Int J Chem Reactor Eng*, 2012, 10
- 50 周兵, 程雪涛, 梁新刚. 斯特林循环输出功率优化分析. 中国科学: 技术科学, 2013, 43: 97–105
- 51 Onsager L. Reciprocal relations in irreversible processes. I. *Phys Rev*, 1931, 37: 405–426
- 52 Onsager L. Reciprocal relations in irreversible processes. II. *Phys Rev*, 1931, 38: 2265–2279
- 53 曾丹苓. 工程非平衡热力学. 北京: 科学出版社, 1991
- 54 Song H J, Chen L G, Li J, et al. Optimal configuration of a class of endoreversible heat engines with linear phenomenological heat transfer law $[q \propto \Delta(T-1)]$. *J Appl Phys*, 2006, 100: 124907
- 55 夏少军, 陈林根, 孙丰瑞. 线性唯象传热定律下 Otto 循环热机活塞运动的最优路径. 中国科学 G 辑: 物理学 力学 天文学, 2009, 39: 698–708
- 56 Xia S J, Chen L G, Sun F R. Engine performance improved by controlling piston motion: Linear phenomenological law system Diesel cycle. *Int J Thermal Sci*, 2012, 51: 163–174
- 57 夏少军, 陈林根, 孙丰瑞. 线性唯象传热定律下具有非均匀工质的一类非回热不可逆热机最大功率输出. 中国科学 G 辑: 物理学 力学 天文学, 2009, 39: 1081–1089
- 58 Song H J, Chen L G, Sun F R. Optimisation of a model external combustion engine with linear phenomenological heat transfer law. *J Energ Inst*, 2009, 82: 180–183
- 59 舒礼伟, 陈林根, 孙丰瑞. 线性唯象传热规律下热驱动二元分离过程的最小平均耗热量. 中国科学 B 辑: 化学, 2009, 39: 183–192
- 60 马康, 陈林根, 孙丰瑞. 线性唯象传热定律下光驱动发动机的最优路径. 中国科学: 化学, 2010, 40: 1035–1045
- 61 Ma K, Chen L G, Sun F R. Ecological performance improved by controlling piston motion: Linear phenomenological system bimolecular, light driven engine. *J Energ Inst*, 2013, 86: 210–219
- 62 Poling B E, Prausnitz J M, O'Connell J P. The Properties of Gases and Liquids. New York: McGraw-Hill, 2001
- 63 沈维道, 蒋智敏, 童均耕. 工程热力学. 第 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2000
- 64 Froment G F, Bischoff K B. Chemical Reactor Analysis and Design. New York: Wiley, 1990

Entropy generation minimization of steam methane reforming reactor with linear phenomenological heat transfer law

AO ChenYang¹, XIA ShaoJun^{2,3,4}, SONG HanJiang¹ & CHEN LinGen^{2,3,4}

¹ 92537 PLA Troops, Beijing 100161, China;

² Institute of Thermal Science and Power Engineering, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China;

³ Military Key Laboratory for Naval Ship Power Engineering, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China;

⁴ College of Power Engineering, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China

This paper investigates a class of tubular plug flow steam methane reforming reactor coupling among heat exchange, fluid flow and chemical reaction, in which the heat transfer between the heat reservoir outside the conversion tube and the reactants inside the tube is assumed to obey the linear phenomenological heat transfer law [$q \propto \Delta(T^{-1})$]. Under the condition that all of the hydrogen production rate, the inlet pressure, the total inlet molar flow rate, the inert gas (N_2) molar flow rate are given, and the reservoir temperature is assumed to be controllable completely, both the minimum entropy generation rate of the process and the corresponding optimal reservoir temperature profile are obtained for minimizing the total entropy generation due to heat transfer, fluid flow and chemical reaction and by applying the theory and method of finite time thermodynamics with the help of nonlinear programming method. The obtained results are also compared with other two classes of reference reactors under the heat transfer strategies of constant and linear reservoir temperature operations and the optimization results for the minimum entropy generation of the case with Newtonian heat transfer law [$q \propto \Delta(T)$]. The results show that compared to the two classes of the reference reactors, optimizing the reservoir temperature profiles could reduce the entropy generation by more than 58%, which is mainly due to the decrease in the entropy generation caused by heat transfer; a shorter reactor may perform equally well, and the optimal path shows immediate regions of either a constant thermal force or a constant chemical force; heat transfer laws have significant effects on the optimal temperature configurations of both the heat reservoir and the reaction mixture for the minimum entropy generation of the chemical reactor.

tubular reactor, linear phenomenological heat transfer law, steam methane reforming, entropy generation minimization, nonlinear programming, finite time thermodynamics

doi: 10.1360/N092016-00255