基于柴油-蒸汽重整的化学回热循环热力计算*

潘福敏,郑洪涛,刘 倩

(哈尔滨工程大学 动力与能源工程学院,黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要:为了推进化学回热循环燃气轮机应用于船舶推进系统,应用最小吉布斯自由能法建立柴油-蒸汽重整反应计算模型并基于此模型分析化学回热循环燃气轮机的热力性能。使用甲烷-蒸汽重整反应结果验证该方法的可行性,计算结果和实验对比主要产物产量最大误差为3.44%。使用该方法计算柴油-蒸汽重整反应,计算后燃料折合热值提高了38.9%;循环效率得到提升。根据柴油-蒸汽重整反应计算结果计算了燃机的燃烧室出口温度为1375.3K,较简单循环的1542.8K降低了167.5K,较低的燃烧温度可以降低NO_x的生成量。经过验证,在所选定的计算状态,烟气余热能量足够产生系统所需的水蒸汽。

关键词:柴油-蒸汽重整;最小吉布斯自由能;化学回热循环燃气轮机;节能减排 中图分类号:V233.7 文献标识码:A 文章编号:1001-4055 (2015) 03-0413-06 DOI: 10.13675/j. cnki. tjjs. 2015. 03. 014

Thermodynamic Calculation of Chemically Recuperated Gas Turbine Based on Diesel-Steam Reforming

PAN Fu-min, ZHENG Hong-tao, LIU Qian

(College of Power and Energy Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

Abstract: Aiming at forming the foundation of the chemically recuperated gas turbine (CRGT) being applied in the marine propulsion, the minimization of Gibbs free energy method was applied to calculate dieselsteam reforming and thermodynamic performance of the CRGT was evaluated based on this method. The minimization of Gibbs free energy method was used to calculate methane-steam reforming and the highest differences was 3.44% contrast to experiment, which proves the accuracy of this method. Then, the diesel-steam reforming was calculated by this method and the heat value of the reformed fuel was 38.9% higher, indicating that the CRGT has a higher thermal efficiency. And the outlet temperature of combustor in the CRGT based on some gas turbine was 1375.3K, 167.5K lower than 1542.8K of the simple cycle, which leads to low NO_x emission. It is also illustrated that the energy of exhaust gas out of the reformer can produce enough steam for the CRGT.

Key words: Diesel-steam reforming; Minimization of Gibbs free energy; Chemically recuperated gas turbine; Energy saving and emission reduction

1 引 言

化学回热循环燃气轮机(Chemically recuperated gas turbine, CRGT)是近年发展起来的应对能源危机和环境污染的有效手段之一。这种技术采用燃料-蒸汽重整反应吸收燃气轮机高温尾气的余热提高循

环的热效率并且改造燃料以减少燃烧污染物的排 放。目前化学回热循环燃气轮机的研究主要集中在 发电领域,而研究的燃料主要是甲烷等短链有机物。

自从 Olmsted 和 Grimes^[1]于 1972 年提出利用化 学反应来提高燃气轮机系统的循环热效率的方案 后,各个研究机构相继提出各自的燃气轮机化学回

^{*} 收稿日期: 2013-11-23; 修订日期: 2014-03-26。 作者简介:潘福敏(1986—),男,博士生,研究领域为化学回热循环燃气轮机性能。E-mail: gougousina@gmail.com

热循环方案。1992年, Janes 提出一套包括中间冷却 压气机和再热式动力涡轮的化学回热循环方案并计 算其设计点性能^[2]。此后,Harvey^[3],Carcasci^[4],Abdallah^[5], Carapellucci^[6]等相继提出各种设计方案并 进行热力计算。哈尔滨工程大学郑洪涛提出一套高 效蒸汽发生装置并计算了循环的变工况性能^[7]。潘 福敏基于柴油和蒸汽重整的实验数据建立化学回热 循环的计算模型并且计算了循环的变工况性能^[8]。 这些研究证明了化学回热循环的经济性和环境友好 性,而以上所有方案几乎都是基于电站燃气轮机进 行技术改造来设计化学回热循环。CRGT研究的另 一个热点是通过理论和实验研究获得燃料-蒸汽重 整反应的机理并在此基础上设计化学回热器,建立 循环性能计算的基础。目前CRGT主要采用甲烷-蒸 汽重整反应,这是因为甲烷容易获取并且在燃气轮 机的排气温度下可获得较高的反应深度。目前,该 反应的研究重点集中在催化剂的性能研究上,其中 Jianguo^[9], Kim^[10], Bromberg^[11], 和 Boutot^[12]做了大量 研究工作。为了从燃气轮机尾气吸收更多的余热, 更多燃料的重整反应得到研究。其中, Nakagaki从 2001~2006年研究了甲烷以及甲醇的重整反应并且 基于甲醇-蒸汽重整设计了化学回热器[13~16]。2008 年, Huan-Liang Tsai 基于热等离子体催化的乙醇-蒸 汽重整反应设计化学回热器[17]。这些新型的重整反 应在燃气轮机尾气加热条件下都比甲烷-重整反应 有更高的反应深度,但是燃料获取难度较大。

化学回热循环的高燃料利用率和低污染物排放 量等优点对船舶推进具有极高的吸引力,而且燃气 轮机由于其高输出比功、快速启动、易于维护和低噪 音等优点天然地适用于船舶推进。因此,化学回热 循环应成为船舶推进的重点研究方向之一。由于需 要易于获得并且方便携带,船舶上的燃料主要是柴 油。目前化学回热循环研究的燃料主要是短链分 子,难以满足要求。因此,建立柴油-蒸汽重整反应 的计算模型对于此方向的研究具有重要意义。在煤 气化以及生物质燃料气化的中间过程中,长链分子 与蒸汽的反应的研究可为此项研究提供启示,其主 要分析方法是最小吉布斯自由能法。

将最小吉布斯自由能法应用于柴油-蒸汽重整 反应,并基于此反应计算了化学回热循环燃气轮机 的热力性能。首先是利用甲烷-蒸汽重整反应的实 验数据验证最小吉布斯自由能用于重整反应的可行 性。然后基于该方法计算柴油-蒸汽重整反应性能 并分析几项主要参数对此反应的影响。最后,选定 船舶推进燃气轮机建立化学回热循环系统并计算了 其主要性能参数。最小吉布斯自由能的提出为各 种燃料的化学回热循环提供了计算基础,本文的工 作为推进化学回热循环应用于船舶推进提供一些 参考。

2 化学回热器计算模型

2.1 化学回热循环和化学回热器

基于船舶推进的燃气轮机建立化学回热循环如 图 1。图中,燃油和蒸汽在化学回热器(Reformer)中 发生重整反应产生的重整燃料进入燃烧室(Combustor)与经过低压压气机(Low pressure compressor)和 高压气机(High pressure compressor)压缩的空气燃 烧,得到的高温高压燃气依次经过高压涡轮(High pressure turbine),中压涡轮高压涡轮(Middle pressure turbine),和动力涡轮高压涡轮(Power turbine)然 后依次进入重整器和蒸汽发生系统(Steam generator) 分别提供重整反应和给水汽化的热量。

在化学回热循环中,化学回热器是其核心部件 之一。燃料和蒸汽在此吸收烟气的余热发生重整反 应产生富氢气体。重整反应发生速度较重整气进出 化学回热器速度快很多,为方便计算,化学回热器按



Fig. 1 Schematic diagram of CRGT

照如图2的模型进行计算。



Fig. 2 Calculation model of Reformer

此模型中,燃料和蒸汽混合气在换热器 T₁中吸 收烟气热量,在重整器 R 中发生重整反应为绝热反 应,产生的重整气体再在换热器 T₂中吸收烟气热 量。下节中,本文将建立化学回热器的数学模型。

2.2 化学回热器的数学模型

2.2.1 换热设备数学模型

换热设备计算的基本方程包括传热方程和热平 衡方程

传热方程

$$Q = KF\Delta t_{m} \tag{1}$$

热平衡方程

$$Q = G_1(h_{1,i} - h_{1,o}) \cdot h = G_2(h_{2,o} - h_{2,i})$$
(2)

式中Q为换热器换热量,kW;K为传热系数, $kW/(m^2 \cdot K)$;F为换热器有效传热面积, m^2 ; Δt_m 为冷热侧 传热温差,K;G为流体流量,kg/s;h为流体比焓值,kJ/kg; η 为换热器传热效率;1,2为换热器热侧、冷侧;i,o 为流体入口、出口。

2.2.2 重整反应数学模型

最小吉布斯自由能法是一种有效的计算化学反 应产物及其热力学参数的方法,广泛应用于煤气化, 生物质燃料气化和氢气生产等过程的建模中。它基 于 Gibbs 自由能最小化原理,以体系达到化学反应热 力平衡时体系的 Gibbs 自由能达到极小值为判据,建 立反应器的数学模型^[18-21]。

该问题是一种非线性优化问题的,其算法主要包括RAND算法、NASA算法、Powells算法、二次规划算法等,其中以RAND算法的应用最为广泛。RAND算法首先通过Lagrange乘子法将有约束最优化问题转化为无约束最优化问题,然后通过Newton-Raph-son算法求解^[22,23]。

所选择的燃料化学式为C₄H₂O₂,重整反应的可能 产物主要有C,CO,CO₂,H₂,CH₄,H₂O,则该反应的化 学方程式为

$$C_xH_yO_z + aH_2O \rightarrow bC + cCO = dCO_2 + eH_2 + fCH_4 + gH_2O$$

吉布斯能的计算如下式

$$G^{T} = \sum_{i=1}^{N} (n_{i}u_{i}) \tag{3}$$

当处理实际气体时,引入摩尔逸度f,其中

$$u_i = G_i^0 + RT \ln\left(\frac{f_i}{f_i^0}\right) \tag{4}$$

式(3)则变化为

$$G^{T} = \sum_{i=1}^{N} (n_{i}G_{i}^{0}) + \sum_{i=1}^{N} \left(n_{i}RT \ln\left(\frac{f_{i}}{f_{i}^{0}}\right) \right)$$
(5)

则平衡过程演变为以下求解式(5)最小值的非 线性优化问题,具体约束条件如下:

元素平衡约束条件

$$C: x=b+c+d+f \tag{6}$$

H: y+2a=2e+4f+2g (7)

$$O:z+a=c+2d+g \tag{8}$$

$$b, c, d, e, f \ge 0 \tag{9}$$

3 计算结果和讨论

本文首先采用甲烷-蒸汽重整反应的实验数据 验证最小吉布斯自由能法的准确性,在此基础上分 析柴油-蒸汽重整反应的产物成分,最后计算此反应 应用于化学回热循环的热力性能。

3.1 最小吉布斯自由能计算甲烷-蒸汽重整反应

甲烷-蒸汽重整反应已经过大量的实验研究,其 中等离子催化的甲烷重整反应具有较好的反应深 度。基于文献[24]的实验数据,将在所给实验条件 下的产物组分与最小吉布斯自由能法计算结果列于 图 3 中,实验和计算条件:673K,标准大气压,水碳比 (水蒸汽和甲烷的摩尔比值)从2到5。



Fig. 3 Products of methane-steam reforming under calculation and experiment

主要产物的误差表如表1。反应的主要产物是 CH₄, H₂和 H₂O, 其误差最大为 3.44%, 满足计算要 求。而 CO₂的误差较大最大达到 4.75%, 但是其成分 含量较低,影响较小。

 Table 1
 Error analysis of experiment & calculation

Molar ratio of H_2O to C	CH_4	CO_2	H_2	H_2O
2	0.48%	1.04%	0.63%	0.22%
3	0.17%	4.75%	3.44%	1.07%
4	1.05%	2.76%	3.08%	0.78%
5	1.58%	2.62%	0.37%	0.17%

计算结果中没有炭黑生成,而实验测量炭黑含量极少;而CO在计算中含量较少,实验条件几乎测量不到CO。C和CO的含量如表2所示。

Table 2 Mole fraction of C & CO in products

Molar 1	ratio of H ₂ O to C	2	3	4	5
С	Experiment	0.21%	0.27%	0.11%	0.32%
	Calculation	0	0	0	0
CO	Experiment	0.09%	0	0	0
	Calculation	0.13%	0.11%	0.10%	0.09%

由图 3 以及表 1,2 的分析结果可知,最小吉布斯 自由能法应用于甲烷-蒸汽重整反应计算误差小,证 明了该方法应用于燃料-蒸汽反应的可行性。

3.2 最小吉布斯自由能法计算柴油-蒸汽重整反应

柴油主要成分为碳氢化合物,分子结构一般都 是测定,而且不同品类柴油分子式不尽相同;柴油热 值约为427000kJ/kg,在ASPEN PLUS中选取热值相 近的燃料分子式为C₁₀H₁₈,其热值为42618.485kJ/ kg。采用最小自由能法计算在2.5MPa,水碳比从2到 5变化时,图2中R入口混合气温度由523.15K到 1023.15K时产物甲烷选择性及重整器出口混合其温 度列入图4。

其中,甲烷的选择性定义如下



式中n为产物摩尔数,mol。





由上图可见,在重整器R入口温度相同时,随着 水碳比的增加,产物的温度逐渐降低,而且甲烷的选 择性降低,可以理解为,水碳比的上升导致反应吸热 增加,反应产物温度降低,同时反应深度增加,甲烷 含量减少。而在相同的水碳比时,随着混合气入口 温度的增加,出口温度随之增加,而甲烷选择性越来 越小,可见,此时反应深度提高。因此,为提高反应的 深度,应该提高重整器的入口混合气温度和水碳比。

3.3 重整燃料热值计算

燃气轮机的出口温度通常在773.15K左右;而化 学回热循环中,燃烧室有蒸汽注入会降低燃气出口 温度。因此,在计算化学回热循环设计点温度时,选 择重整器入口混合气温度为673.15K。由2.2节的计 算结果可知,相同条件下,水碳比越高,重整反应越 深入。但是高水碳比会增加耗水量,因此本文折衷 选择水碳比为4(40mol H₂O-1mol C₁₀H₁₈)为化学回热 循环设计参数。上述条件下柴油-蒸汽重整反应的 各成分含量如表3。

Table 3 Products of diesel-steam reforming

Products	H_2O	CH_4	CO_2	CO	H_2	С
Molar weight/mol	33.56	6.77	3.21	0.019	1.89	0
Fraction/%	73.84	14.90	7.06	0.04	4.16	0

此时甲烷的选择性为67.7%,可见此时的反应深 度较浅。燃料经过重整反应之后能量提升,主要体 现在燃料热值和显焓的提升上,这些能量的提升可 以换算为燃料的折合热值以便于燃气轮机总体性能 计算,折算公式如下

$$\dot{h}_{u,f} = \left(\sum_{i=1}^{3} n_i \cdot M_i \cdot h_{u,i} + \sum_{i=1}^{5} n_i \cdot M_i \cdot h_i\right) / n_f \cdot M_f \quad (11)$$

式中n为物质的量,mol;m为质量,kg;M为摩尔 质量,kg/mol; h_a 为热值,kJ/kg;h为显焓,kJ/kg;f为 燃料。

按照最小吉布斯自由能法计算得到此时重整气的比焓是2670.64kJ/kg。各物质的热值如表4。

Table 4 Heat value of products

Products	CH_4	CO	H_2
Heat value/(kJ/kg)	50030.40	10103.39	119957.54

按照式(11)计算可得重整气的折合热值为 59199.42kJ/kg,较初始热值提升38.9%。在化学回热 循环中,若供油量与简单循环相同,此时由于蒸汽的 注入,会导致燃气轮机工作点迁移,有更多的空气进 入燃烧室输出温度会降低更多,燃料热值的提升程 度不会如此的高,但是仍然会大大提高循环热效 率。而为了准确地评估化学回热循环的热力性能, 需要在本文研究基础上结合燃气轮机的计算模型进 行性能分析。

3.4 其他热力参数计算

3.4.1 燃烧室出口烟气温度计算

在额定工况下将2.3节计算所得的重整气注入 燃烧室燃烧,计算燃烧室的出口烟气温度,可以定 性地评估NO。的产量。根据图5的燃烧室热平衡计 算模型,根据给定的入口条件计算出口烟气焓值和 温度。



Fig. 5 Calculation model of combustor

考虑式(11)的折合热值,燃烧室热平衡方程 如下

$$G_{\rm g}h_{\rm g} = G_{\rm a}h_{\rm a} + G_{\rm f}h_{\rm u,f}$$
 (12)

重整燃料的流量为供入燃油流量和蒸汽流量之 和,燃烧室流量平衡方程如下

$$G_{\rm g} = G_{\rm a} + G_{\rm f} + G_{\rm s} \tag{13}$$

设计工况下燃烧室空气入口流量70.18kg/s,空 气温度769.9K,燃烧室燃油流量为1.6254kg/s燃烧室 出口燃气温度为1542.8K。假设化学回热循环在此 工况下,燃烧室入口空气参数不变,计算燃烧室出口 焓值和温度,计算结果如下。

 $h_{\rm g} = 1889.11 \, {\rm kJ/kg}, T_{\rm g} = 1375.3 \, {\rm K}$

可见,由于重整气中含有大量蒸汽,燃烧室出口 温度下降了167.5K。重整气较柴油更容易燃烧,而 一般说来,较低的燃烧温度能降低 NO。的产量。另 外,重整气为富氢气体,易于燃烧;即使燃烧温度下 降,仍能有很高的燃烧效率。因此,可以认为化学回 热循环有更好的环保性能。

3.4.2 蒸汽产量校验

在上述计算的基础上,还需验证烟气经过化学 回热器后能否产生足够的水蒸汽以提供重整反应的 需求。在此,根据热力平衡方程,计算烟气将给水加 热到所需状态水蒸汽后的温度。给水状态为 15.6MPa,288.15K,而所需水蒸汽的状态为2.5MPa, 573.15K。假定烟气经过化学回热器后,状态为 0.1MPa,623.15K,根据式(14)计算烟气的焓值进而 计算其温度。

$$G_{g}(h_{g,1} - h_{g,2}) = G_{s}(h_{s} - h_{w})$$
(14)

计算结果可得,最终烟气的温度为T。=418.7K,大 于给水温度,因此,烟气能量足够产生重整反应所需 的水蒸汽。

4 结 论

通过本文研究,得到以下结论:

(1)应用最小自由能方法计算甲烷-蒸汽重整反应,计算结果和实验对比主要的产物产量最大误差为3.44%,证明该方法适用于重整反应的计算。

(2)使用最小吉布斯自由能法计算柴油-蒸汽重整反应并计算了给定工况下化学回热循环燃气轮机的主要热力参数;此时,重整燃料的热值提高了38.9%,而燃烧室的出口温度由简单循环的1542.8K降低到1375.3K,燃料热值的提高增加了循环热效率,而且可以认为燃烧温度的降低减少了NO_x的排放量。

(3)经过计算,经过化学回热器的烟气利用其余 热足以产生系统所需的水蒸汽。

(4)该研究为化学回热循环应用于船舶推进提供了一定的参考,而且文中的计算过程可应用于各种燃料的蒸汽重整计算。

研究只是计算了给定工况化学回热循环燃气轮 机的热力参数,还需要进行化学回热循环系统的变 工况性能计算,来深入分析该循环的性能。继续进 行不同分子式柴油的蒸汽重整实验并进一步验证和 改进计算模型。

致 谢:感谢李智明老师及杨仁老师在论文撰写中给予的 帮助。

参考文献:

- [1] Andreas Poullikkas. An Overview of Current and Future Sustainable Gas Turbine Technologies [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2005, (9): 409-443.
- Janes J. Chemically Recuperated Gas Turbine [R]. California Energy Commission Staff Report P500-92-015, 1992.
- [3] Harvey S, Kane N. Analysis of a Reheat Gas Turbine Cycle with Chemical Recuperation Using ASPEN [J]. Energy Cover Manage, 1997, 38(15): 1671-1679.
- [4] Carcasci C, Facchini B, Harvey S. Modular Approach to Analysis of Chemically Recuperated Gas Turbine Cycles[J]. Energy Cover Manage, 1998, 39(16): 1693-1703.
- [5] Abdallah H, Harvey S. Thermodynamic Analysis of Chemically Recuperated Gas Turbines [J]. Internation-

al Journal of Thermal Sciences, 2001, 40(4): 372-384.

- [6] Carapellucci R, Milazzo A. Thermodynamic Optimization of a Reheat Chemically Recuperated Gas Turbine
 [J]. Energy Conversion and Management, 2005, 46 (18-19): 2936-2953.
- [7] 郑洪涛,张玉龙,杨 仁. CRGT循环燃气轮机性能 仿真[J]. 航空动力学报, 2012, 27(1):118-123.
- [8] Fumin Pan, Hongtao Zheng, Qingzhen Liu, et al. Design and Performance Calculations of Chemically Recuperated Gas Turbine on Ship[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy, 2013, 227(8): 908-918.
- [9] Xu Jianguo, Froment Gilbert F. Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics[J]. Journal of American Institute of Chemical Engineers, 1989, 35(1): 88-96.
- [10] Seungsoo Kim, Junseo Choi, Jinsoo Kim. Plasma Catalytic Reaction of Methane Over Nanostructured Ru/γ-Al₂O₃Catalysts in Dielectric-Barrier Discharge[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2005, 11 (4): 533-539.
- [11] Bromberg L, Rabinovich A, Alexeev N. Plasma Catalytic Reforming of Natural Gas [C]. Annaheim CA: American Chemical Society Meeting, 1999.
- Boutot T, Buckle K, Collins F, et al. High-Concentration Hydrogen Production from Natural Gas Using a Pulsed Dielectric Barrier Discharge [C]. Toronto: Proceedings Hydrogen and Fuel Cells, 2004.
- [13] Nakagaki T, Ogawa T, Murata K, et al. Development of Methanol Steam Reformer for Chemical Recuperation
 [J]. Journal of Engineering for Gas Turbine and Power, 2001, 123(4): 727-733.
- [14] Nakagaki T, Ogawa T, Hirata H, et al. Development of Chemically Recuperated Micro Gas Turbine [J]. Journal of Engineering for Gas Turbine and Power, 2003, 125(1): 391-397.
- [15] Nakagaki Takao, Yamada Masahiko, Watanabe Tsunenori, et al. Suitability Evaluation of Steam-Reforming Catalyst for DME-Fueled[J]. Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers Part B (Japan), 2006, 18

(6): 1633-1640.

- [16] Nakagaki Takao, Watanabe Tsunenori. Design of DME Steam Reformer for Chemically Recuperated Gas Turbine System [J]. Proceedings of the Symposium on Semiconductors and Integrated Circuits Technology, 2006, 11 (1): 115-118.
- [17] Huan Liang Tsai, Chi Sheng Wang, Chien Hsiung Lee.
 Hydrogen Production in a Thermal Plasma Hydrogen Reformer Using Ethanol Steam Reforming [J]. Journal of the Chinese Institute of Engineers, 2008, 31 (3): 417-425.
- [18] Tang H, Kitagawa K. Supercritical Water Gasification of Biomass: Thermodynamic Analysis with Direct Gibbs Free Energy Minimization [J]. Chemical Engineering Journal, 2005, 106(3): 261-267.
- [19] Mathieu P, Dubuisson R. Performance Analysis of a Biomass Gasifier [J]. Energy Conversion and Management, 2002, 43(9-12): 1291-1299.
- [20] Nikoo M B, Mahinpey N. Simulation of Biomass Gasification in Fluidized Bed Reactor Using ASPEN PLUS
 [J]. Biomass and Bioenergy, 2008, 32 (12): 1245-1254.
- [21] Shen L, Gao Y, Xiao J. Simulation of Hydrogen Production from Biomass Gasification in Interconnected Fluidized Beds [J]. Biomass and Bioenergy, 2008, 32(2): 120-127.
- [22] Gautam R, Seiderw D. Computation of Phase and Chemical Equilibrium, Parts I, II and III [J]. Journal of American Institute of Chemical Engineers, 1979, 25(6): 991-1015.
- [23] White C W, Seiderw D. Computation of Phase and Chemical Equilibrium: Approach to Chemical Equilibrium[J]. Journal of American Institute of Chemical Engineers, 1981, 27(3): 466-471.
- [24] Qian Liu, Hongtao Zheng, Lin Cai, et al. CFD Modeling of Exhaust Heat Recovery Using Methane Steam Reforming in Steam Reformer of Chemically Recuperated Gas Turbine [J]. Journal of Convergence Information Technology, 2012, 23(7): 152-161.

(编辑:梅 瑛)