

热化学碘硫循环制氢中硫酸分解器结构设计与模拟研究*

别亦然¹, 何勇¹, 李明阳^{1,2}, 翁武斌¹, 王智化^{1,†}

(1. 浙江大学, 能源高效清洁利用全国重点实验室, 杭州 310027)

(2. 东方电气股份有限公司, 成都 611731)

摘要: 硫酸分解是影响热化学碘硫循环制氢效率的关键环节。通过数值模拟方法设计了一款满足 1 m³/h 制氢量要求的中试规模的刺刀式硫酸分解器。首先开展实验测定了 Fe₂O₃ 催化剂的反应动力学参数, 其中指前因子和活化能分别为 $1.439 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 和 125.63 kJ/mol。然后对三种结构形式的硫酸分解器进行模拟对比。结果表明, 刺刀式硫酸分解器中“半截面积”内管形式比“半直径”形式具有更强的传热效果, 可将分解器预热段长度缩短 43.27%, 达到相同分解率时催化剂用量减少 23%。而结构三在“半截面积”内管形式的基础上向预热段填充 SiC 小球, 进一步优化了预热段传热效果, 预热段长度可缩短 70.51%, 并且 SiC 小球所引起的压降和能耗增加相对较小。对比发现, 当预热段长度为 870 mm、催化分解段长度为 333 mm 时, 结构三表现出最佳的经济性能, 此时 SO₃ 催化分解率达到 73.73%, 对应 H₂ 的理论产率为 1.228 8 m³/h。当分解器外壁面加热温度降低到 860 °C 时, SO₃ 分解率降至 60%, 恰好对应 H₂ 的理论产率为 1 m³/h。该研究可为中试规模硫酸分解器的设计提供参考。

关键词: 制氢; 碘硫循环; 硫酸分解器; 数值模拟; 结构设计

中图分类号: TK91

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.2095-560X.2024.03.002

Structural Design and Numerical Investigation of the Sulfuric Acid Decomposer in the Thermochemical Iodine-Sulfur Cycle for Hydrogen Production

BIE Yiran¹, HE Yong¹, LI Mingyang^{1,2}, WENG Wubin¹, WANG Zhihua^{1,†}

(1. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(2. Dongfang Electric Co. Ltd., Chengdu 611731, China)

Abstract: The decomposition of sulfuric acid is a key step influencing the hydrogen production efficiency of the thermochemical iodine-sulfur cycle. This article designed a pilot-scale bayonet sulfuric acid decomposer that met a hydrogen yield of 1 m³/h via numerical simulation. Firstly, the reaction kinetic parameters of the Fe₂O₃ catalyst were experimentally determined, with the pre-exponential factor and activation energy being $1.439 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ and 125.63 kJ/mol, respectively. Then, a comparative simulation was conducted on the decomposers of three structural forms. The results showed that the "half-area" inner tube had a stronger heat transfer effect than the "half-diameter" inner tube in the decomposer, reducing the length of the preheating section by 43.27% and decreasing the catalyst usage by 23% to achieve the same decomposition rate. The third structure further optimized the heat transfer effect of the preheating section by filling SiC balls into the preheating section based on the "half-area" form, reducing the length of the preheating section by 70.51%. The increase in pressure drop and energy consumption caused by the SiC balls were marginal. Furthermore, the third structure had optimal cost-effective performance when the preheating and catalytic section lengths were respectively 870 mm and 333 mm, while the SO₃ decomposition rate reached 73.73%, corresponding to a theoretical H₂ yield of 1.228 8 m³/h. When the heating temperature of the decomposer's outer wall decreased to 860 °C, the SO₃ decomposition rate dropped to 60%, exactly corresponding to a H₂ yield of 1 m³/h. This study provides a reference for the design of a pilot-scale sulfuric acid decomposer.

Keywords: hydrogen production; iodine-sulfur cycle; sulfuric acid decomposer; numerical simulation; structural design

* 收稿日期: 2024-02-04 修订日期: 2024-02-26

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (2022ZFJH04)

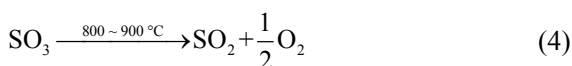
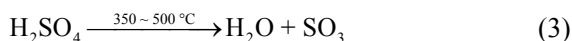
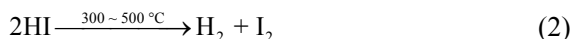
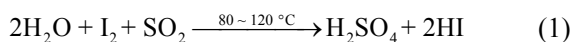
† 通信作者: 王智化, E-mail: wangzh@zju.edu.cn

引用本文: 别亦然, 何勇, 李明阳, 等. 热化学碘硫循环制氢中硫酸分解器结构设计与模拟研究[J]. 新能源进展, 2024, 12(3): 249-259.

Citation: BIE Yiran, HE Yong, LI Mingyang, et al. Structural design and numerical investigation of the sulfuric acid decomposer in the thermochemical iodine-sulfur cycle for hydrogen production[J]. Advances in new and renewable energy, 2024, 12(3): 249-259.

0 引 言

氢气作为一种清洁高效的能源载体,具有清洁、零碳排放、热值高、来源广泛等特点,被誉为“21 世纪能源”,对缓解世界能源危机和环境污染具有积极作用^[1]。氢气的制取可以由多种方式实现,如化石燃料制氢、生物质制氢、电解水制氢以及其他方式。化石燃料制氢工艺成熟,目前是氢气的主要生产方式^[2],但其依赖于化石燃料且会产生温室效应。电解水制氢具有可持续和环保的优势^[3],但耗电量大,成本较高。1964 年 FUNK 等^[4]提出了热化学循环水分解制氢的概念,即水和中间反应物在较低温度下发生一系列反应,中间反应物不断进行氧化-还原循环,最终只有水被消耗分解成氢气和氧气。在众多循环中,热化学碘硫循环制氢由于反应步骤简单、可与核能匹配、成本低廉、热效率较高和易于实现工业化大规模生产等优点,被视为最具发展前景的制氢技术之一^[5]。碘硫循环过程由 Bunsen 反应、HI 分解反应和 H₂SO₄ 分解反应组成,其中 H₂SO₄ 分解反应分为硫酸初步分解和 SO₃ 催化分解两步。相关反应方程式如式(1)~式(4)所示:



在上述反应中,硫酸的两步分解过程由于反应温度要求苛刻,涉及复杂的物理化学过程,是影响整个系统制氢效率的重要部分。因此,对硫酸分解过程进行研究具有重要意义。

硫酸分解器的结构设计对硫酸的分解率具有重要影响,而数值模拟则是探究分解器内硫酸分解过程中难以直接测量的热质传递细节的重要方法。国内外学者通过数值模拟方法对硫酸分解器进行了大量研究。NAGARAJAN 等^[6]首次提出了一种刺刀式 SiC 换热器作为硫酸分解器,使用质量分数为 1% 的 Pt/TiO₂ 催化剂,通过 Fluent 多孔介质模型和组分输运模型对催化分解段进行数值模拟,研究了不同操作压力、硫酸入口流量和催化剂表面积与催化分解段体积之比对 SO₃ 分解率的影响。CHOI 等^[7]对其建设的单管制氢 50 L/h 的刺刀式硫酸分解器展开数值

模拟研究,入口为纯硫酸或质量浓度为 95% 的硫酸溶液,使用 Fluent 多相流混合物模型单独研究了分解器内硫酸相变过程。模拟结果表明硫酸相变区长度约 280 mm。CORGNAL 等^[8]通过 STARCCM+ 求解自定义的组分输运等方程,对使用 Pt 基催化剂的刺刀式硫酸分解器的催化分解段进行了数值模拟。结果表明,该反应器具有高效的分解性能,能够实现 52.17% 的 SO₃ 分解率。GAO 等^[9]通过 Fluent 多孔介质模型和组分输运模型研究了刺刀式硫酸分解器使用双内管结构时对 SO₃ 分解效果的优化。结果表明,相对于单内管,双内管结构分解效果有所提升,且在同等换热面积下提升效果更佳。

催化剂对硫酸分解也具有重要影响,因此研究 SO₃ 在不同催化剂下的反应动力学是准确模拟硫酸分解器内催化分解过程的必要条件。BRECHER 等^[10]研究了 SO₃ 在塞流式反应器中的分解过程。结果表明,硫酸分解为 SO₃ 是瞬间发生的,且在蒸发器内的非催化条件下能够实现 100% 的转化。而 SO₃ 分解为 SO₂ 和 O₂ 是一个动力学控制的一阶可逆反应,并且该体系远离平衡。NAGARAJAN 等^[6]根据 GINOSAR 等^[11]的实验数据计算了质量分数为 1% 的 Pt/TiO₂ 催化剂的反应动力学参数,其中指前因子 A 为 0.16 s^{-1} ,活化能 E_a 为 32.67 kJ/mol 。VANDER MERWE^[12]研究了极细的纯 Fe₂O₃ 粉作为 SO₃ 分解催化剂的性能。通过假定反应器内的塞流条件和一级动力学,得到了反应的动力学参数,其中 A 为 $(3 \pm 0.5) \times 10^8\text{ h}^{-1}$, E_a 为 $(118 \pm 23)\text{ kJ/mol}$ 。PATHAK 等^[13]研究了催化剂组成、尺寸和温度等对催化分解 SO₃ 效率的影响,并通过实验确定了 CuFe₂O₄/β-SiC 催化 SO₃ 分解的动力学参数,其中 A 为 $2.35 \times 10^7\text{ s}^{-1}$, E_a 为 60.1 kJ/mol 。

综上所述,以往硫酸分解器的数值模拟通常采用昂贵的 Pt 基催化剂,而对 SO₃ 催化分解反应动力学的单独研究大多停留在粉末状催化剂或商用成型的 Pt 基催化剂上。因此,为了优化设计中试乃至未来工业化规模的碘硫循环制氢系统,亟需研究成型、低成本的 SO₃ 催化剂的反应动力学。此外,在对硫酸分解器进行模拟时,现有文献通常假定入口为纯硫酸或质量浓度在 85% 以上的浓硫酸。然而,本课题组前期在对碘硫循环制氢中试系统连续运行调试时发现硫酸闪蒸部分难以得到较高浓度的硫酸溶液^[14]。因此,研究低浓度硫酸在分解器中的分解过程也具有现实的意义。本研究将通过实验测量成型催

化剂的反应动力学参数,并通过数值模拟优化硫酸分解器的结构形式和尺寸,以增强传热效果并获得更好的经济性能。

1 催化分解反应动力学实验

1.1 实验系统

测定 SO_3 催化分解反应动力学参数的实验系统示意图如图 1 所示。该实验系统主要由蠕动泵、质量流量计、电加热高温管式炉、石英反应管、冷凝器、后处理装置以及氧气分析仪组成。石英反应管外径 30 mm,壁厚 2 mm。电加热高温管式炉的温度控制探头保持在催化剂床层附近,以控制催化核心区的温度。

在该实验系统中,质量浓度为 97% 的 H_2SO_4 溶液经由蠕动泵通入石英反应管内,在高温作用下迅

速蒸发为硫酸蒸气和水蒸气。电加热高温管式炉的温度范围为 $750 \sim 850\text{ }^\circ\text{C}$ 。 N_2 作为载气以一定的流量通入石英反应管内,与蒸发后的硫酸蒸气和水蒸气混合。混合气体继续吸热升温,其中硫酸蒸气发生初步分解,生成 SO_3 和水蒸气,并在进入石英填充床之前完全分解。之后, SO_3 、水蒸气和 N_2 混合气体在石英填充床中充分混合均匀,并升温至外部管式炉设定的加热温度。随后,混合气体进入催化剂填充床,其中 SO_3 在催化剂作用下发生分解反应生成 SO_2 和 O_2 。反应后的混合气体随后进入冷凝管中,未分解的 SO_3 和水蒸气降温并再次结合生成硫酸蒸气,接着冷凝成液态硫酸被收集在锥形瓶中。离开锥形瓶的混合气体中仅剩 N_2 、 SO_2 、水蒸气 and O_2 。 SO_2 和水蒸气分别在 NaOH 洗气瓶和变色硅胶干燥瓶里被吸收,最终只有 N_2 和 O_2 的混合气进入氧气分析仪中。

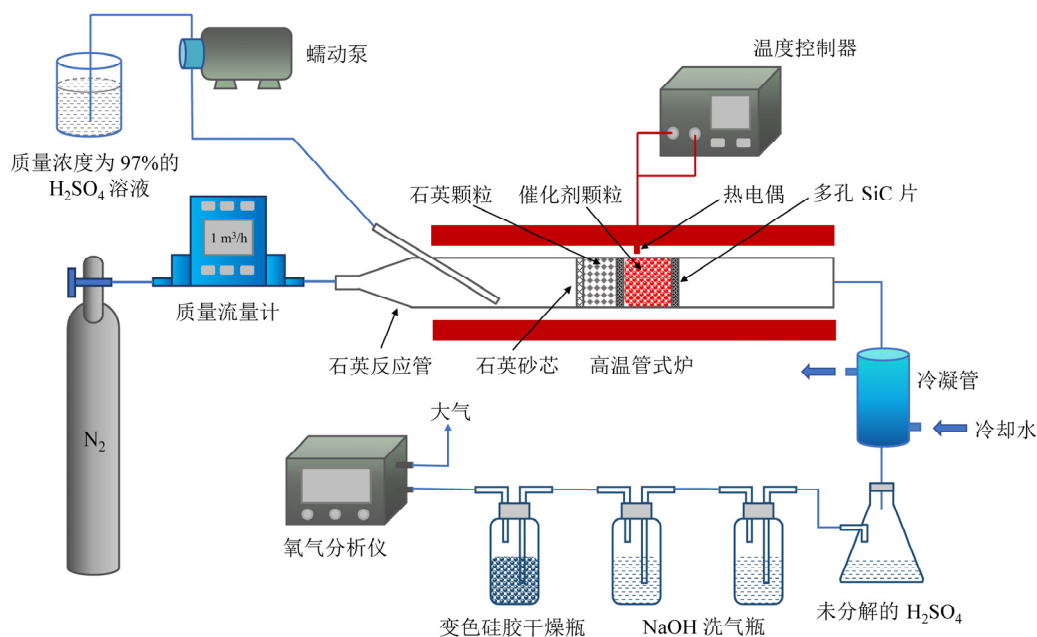


图 1 SO_3 催化分解反应动力学研究实验系统

Fig. 1 Experimental system of SO_3 catalytic decomposition reaction kinetics research

根据氧气分析仪中测定出的 O_2 体积分数,结合质量流量计设定的 N_2 流量,可得到 SO_3 催化分解后生成的 O_2 摩尔流量 n_{O_2} 。根据蠕动泵通入的硫酸溶液的质量和浓度,可得到进入催化剂填充床前的 SO_3 摩尔流量 n_{SO_3} 。然后根据式 (5) 计算出 SO_3 在设定温度和给定催化剂条件下的催化分解率 X_{SO_3} :

$$X_{\text{SO}_3} = \frac{2n_{\text{O}_2}}{n_{\text{SO}_3}} \times 100\% \quad (5)$$

1.2 实验原理

根据塞流式反应器 (plug flow reactor, PFR) 原理对 SO_3 催化分解反应动力学参数进行测定。假设反应物浓度仅沿流动的轴向呈梯度变化,而在径向上浓度始终保持一致,简化后的分析模型如图 2 所示。在该模型中,假定在 $t = 0$ 时刻,混合气体进入催化剂床层 (床层长度为 L),此时 SO_3 的摩尔浓度为 $C_{\text{SO}_3,0}$ 。任意时刻 $t = t_x$ 时,混合气体流动到距离入

口长度为 x 的位置处, 此时 SO_3 的摩尔浓度为 $C_{\text{SO}_3,x}$, 反应速率为 $r_{\text{SO}_3,x}$ 。在一段微元时间 dt 内, SO_3 的摩

尔浓度变化量为 dC_{SO_3} 。最终在 $t=t_L$ 时刻, 混合气体离开催化剂床层, 此时 SO_3 的摩尔浓度为 $C_{\text{SO}_3,L}$ 。

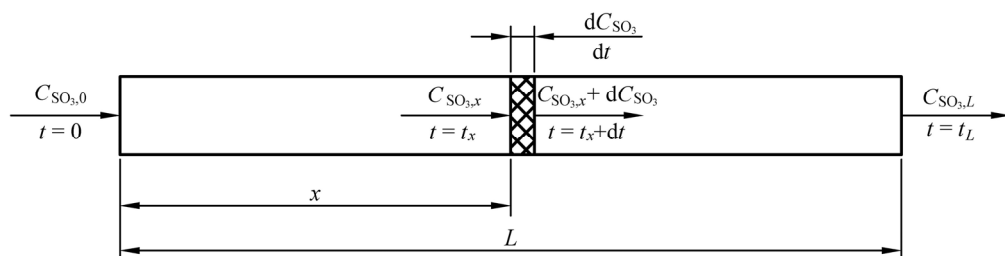


图 2 SO_3 催化分解反应动力学分析模型

Fig. 2 Analytical model of SO_3 catalytic decomposition reaction kinetics

根据图 2 和微元质量守恒可以得到式 (6):

$$dC_{\text{SO}_3} = r_{\text{SO}_3,x} dt \quad (6)$$

SO_3 反应速率 $r_{\text{SO}_3,x}$ 与 SO_3 的摩尔浓度 $C_{\text{SO}_3,x}$ 的关系如式 (7) 所示。

$$r_{\text{SO}_3,x} = -kC_{\text{SO}_3,x}^m \quad (7)$$

式中: k 为 SO_3 的反应速率常数, m 为反应级数。

TAGAWA 等^[15]已证明 SO_3 的催化分解反应是一级反应, 因此 m 为 1。将式 (7) 代入式 (6) 之中, 并对两边同时进行积分, 可以得到式 (8):

$$\ln \frac{C_{\text{SO}_3,L}}{C_{\text{SO}_3,0}} = -kt_L \quad (8)$$

SO_3 的分解率 $X_{\text{SO}_3} = (C_{\text{SO}_3,0} - C_{\text{SO}_3,L})/C_{\text{SO}_3,0}$, 因此式 (8) 可进一步化简为式 (9):

$$\ln(1 - X_{\text{SO}_3}) = -kt_L \quad (9)$$

根据阿伦尼乌斯公式可得 $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$, 其中 R 为通用气体常数, 而 A 和 E_a 即为本文所需测定的反应动力学参数。将其代入式 (9), 并对两边再同时取对数并进一步化简, 可以得到式 (10):

$$\ln[-\ln(1 - X_{\text{SO}_3})] = \ln(At_L) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (10)$$

根据式 (10), 通过实验测定 SO_3 在不同温度下的分解率, 然后对 $\ln[-\ln(1 - X_{\text{SO}_3})]$ 随 $1/T$ 变化的散

点图进行线性拟合, 得到拟合线的斜率和截距, 即可计算出 SO_3 在给定催化剂下的反应动力学参数。

本次 SO_3 催化分解反应动力学实验所使用的催化剂是成型的块状 Fe_2O_3 催化剂, 其等效直径为 $4.5 \sim 5 \text{ mm}$ 。 Fe_2O_3 催化剂具有较好的催化活性和稳定性^[16], 同时成本远低于 Pt 基催化剂, 获取来源广泛, 因此是比较适合碘硫循环制氢的催化剂之一。

2 数值仿真模型

2.1 几何模型

刺刀式是最常见的硫酸分解器形式, 其由内外两个同心圆管组成, 外管一端呈半球形封闭, 如图 3 所示。根据硫酸分解的全过程, 刺刀式硫酸分解器两管之间的环空区域分为升温相变段、预热段和催化分解段三个部分。硫酸溶液从底部两管之间的环空区域流入, 从外管加热壁和内管回流的高温气体处吸收热量, 温度升高并在达到沸点后逐渐发生相变, 在进入预热段之前完全蒸发成为硫酸蒸气和水蒸气的混合气体。随后气体混合物在预热段继续吸热升温, 其中硫酸蒸气也开始初步分解。当离开预热段时, 气体混合物温度升至 $750 \sim 850 \text{ }^\circ\text{C}$, 硫酸蒸气也已完全分解。此后混合气体进入催化分解段, 在高温和催化剂的作用下 SO_3 发生催化分解反应, 反应后的高温气体混合物从内管回流并最终离开硫酸分解器。这种刺刀式硫酸分解器全部由 SiC 制成, 既能耐高温硫酸腐蚀, 安全性较高, 又能回收反应后气体的高温余热, 降低硫酸分解部分的能耗。

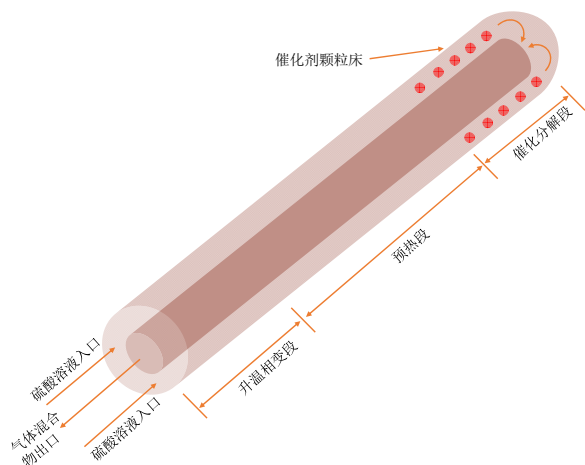


图3 刺刀式硫酸分解器示意图

Fig. 3 Schematic diagram of bayonet sulfuric acid decomposer

由于硫酸的两步分解反应以及分解器主要的能耗都集中在预热段和催化分解段，因此仅对刺刀式硫酸分解器的预热段和催化分解段中发生的流动和传热过程进行模拟研究。以 $1 \text{ m}^3/\text{h}$ 制氢量为目标，设计了三种结构形式的刺刀式硫酸分解器，相关尺寸和结构差异列于表 1，其中结构一的内管直径是外管内径的一半，而结构二和结构三的内管截面积是外管内截面积的一半。

表1 硫酸分解器的尺寸

Table 1 Dimensions of the sulfuric acid decomposers

结构形式	外管外径 (壁厚)/mm	内管外径 (壁厚)/mm	预热段是否 填充 SiC 球
结构一	106 (3)	50 (2)	否
结构二	106 (3)	72 (2)	否
结构三	106 (3)	72 (2)	是

三种结构形式的预热段和催化分解段长度需要通过仿真研究来确定：(1) 硫酸分解器设计工况为外管恒温 900°C 电加热，因此为了保证催化分解段能在 $800\sim 900^\circ\text{C}$ 温度区间高效工作，需要合理设计预热段长度，使得气体混合物在离开预热段时平均温度达到 850°C ；(2) 催化分解段的长度根据硫酸分解器至少达到 60% 催化分解率的要求来设计。

2.2 数学模型和网格划分

利用 Ansys Fluent 软件对 2.1 节建立的三种结构形式的硫酸分解器进行数值模拟，采用 Fluent 二维轴对称稳态模型进行相关计算。为简化计算，三种结构中的催化分解段以及结构三中填充了 SiC 球

的预热段均被视为多孔介质。由于三种结构中流体的最大雷诺数均在 2 000 以下，因此流体的流动状态均为层流。相关控制方程包括连续性方程、动量方程、能量方程和组分输运方程。

多孔介质区黏性阻力系数 $1/\alpha$ 和惯性阻力系数 C_2 可根据 Ergun 公式求取：

$$1/\alpha = 1/\left[\left(D_p^2/150\right) \cdot \left(\varepsilon^3/(1-\varepsilon)^2\right)\right] \quad (11)$$

$$C_2 = (3.5/D_p) \cdot [(1-\varepsilon)/\varepsilon^3] \quad (12)$$

式中： D_p 为颗粒直径； ε 为颗粒床孔隙率。本次仿真 Fe_2O_3 催化剂直径取 5 mm ，孔隙率为 0.5；而 SiC 小球取直径 4.5 mm ，孔隙率为 0.5。

非多孔介质区域以及催化分解段的多孔介质区域能量方程如式 (13) 所示：

$$\nabla \cdot (\rho c_p U T) = \nabla \cdot (\lambda_{\text{eff}} \nabla T) \quad (13)$$

式中： ρ 为流体密度； c_p 为流体比热容； U 为流体速度； T 为流体温度； λ_{eff} 在非多孔介质区域为流体导热系数 λ_f ，在催化分解段为流体与多孔固体的体积平均导热系数，即 $\lambda_{\text{eff}} = \varepsilon \lambda_f + (1-\varepsilon) \lambda_s$ 。

由于 SiC 小球的导热系数与硫酸分解器内的气体混合物的导热系数相差极大(量级差距达到 10^3)，若继续使用多孔介质热平衡模型会带来较大误差。因此对结构三预热段部分的多孔介质区域采用非热平衡模型，能量方程如式 (14) 和式 (15) 所示：

$$(\rho c_p)_f U \cdot \nabla T_f = \nabla \cdot (\varepsilon \lambda_f \nabla T_f) + h_{sf} a_{sf} (T_s - T_f) \quad (14)$$

$$0 = \nabla \cdot [(1-\varepsilon) \lambda_s \nabla T_s] + h_{sf} a_{sf} (T_f - T_s) \quad (15)$$

式中： a_{sf} 为流体与多孔固体对流换热比表面积； h_{sf} 为流体与多孔固体的对流换热系数。本文中的流体为气体混合物，故对流换热系数 h_{sf} 根据 WHITAKER^[17] 提出的实验关联式 (16) 来确定：

$$h_{sf} = (0.5 Re_p^{0.5} + 0.2 Re_p^{2/3}) Pr^{1/3} \lambda_f / D_p \quad (16)$$

式中： Re_p 为流体的颗粒雷诺数； Pr 为流体的普朗特数。

描述硫酸两步分解反应的组分输运方程如式 (17) 所示，其中 $R_{i,r}$ 为反应 r 中任一组分 i 的摩尔反应速率，可根据式 (18) 算出：

$$\nabla \cdot (\rho U Y_i) = \nabla \cdot (\rho D_{m,i} \nabla Y_i) + M_{w,i} \sum_{r=1}^{N_R} R_{i,r} \quad (17)$$

$$R_{i,r} = k_r \prod_{j=1}^N [C_{j,r}] \quad (18)$$

式中: Y_i 表示流体中任一组分 i 的质量分数; $D_{m,i}$ 表示组分 i 向流体中其他组分的质量扩散系数; $M_{w,i}$ 为组分 i 的摩尔质量; N_R 为总反应数; N 为反应 r 中反应物组分的数量; $C_{j,r}$ 为反应 r 中组分 j 的摩尔浓度; k_r 为反应 r 的反应速率常数, 通过将反应动力学参数带入阿伦尼乌斯公式中计算得出。

硫酸初步分解反应不需要催化剂, 因此该步反应的动力学参数是唯一的, 参考 GAO 等^[18]的研究结果, 取 A 和 E_a 分别为 $1.44 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 和 92.13 kJ/mol 。而 SO_3 催化分解的反应动力学参数则如 1.2 节中所述, 从实验中获取。

硫酸分解器模型的网格划分在 ICEM-CFD 软件中进行, 采用结构化网格和非结构化网格相结合的方式, 如图 4 所示。其中半圆形区域采用非结构化网格, 其余区域均采用结构化网格, 并对内外管壁附近的边界层进行了加密, 保证仿真结果更加准确。

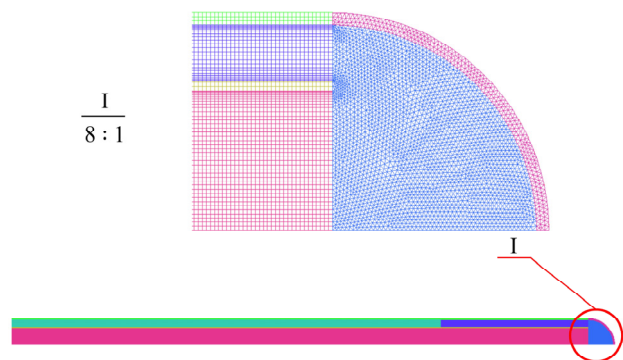


图 4 网格示意图
Fig. 4 Schematic diagram of the grid

2.3 物性参数和边界条件

硫酸分解器内的工质是硫酸蒸气、 SO_3 、 SO_2 、 O_2 和水蒸气的气体混合物, 由于其在分解器内的流速和压力变化较小, 因此使用不可压缩理想气体模型来计算气体混合物的密度, 而气体混合物的比热容、导热系数和动力黏度则由各组分对应的物性参数进行质量加权平均来求取。气体混合物内各组分的物性参数来自 Fluent 自带的材料库。 SiC 和 Fe_2O_3 固体的相关物性参数以及数值模拟的边界条件则如表 2 所示, 其中入口气体混合物的流量根据质量浓度为 60% 的硫酸溶液在 60% 催化分解率时满足整个

制氢系统 $1 \text{ m}^3/\text{h}$ 理论制氢量的设计要求来确定。 H_2 理论产率 Y_{H_2} 可由式 (19) 计算:

$$Y_{\text{H}_2} = \frac{Q_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{aq}} \cdot w}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \cdot X_{\text{SO}_3} \cdot 22.4 \quad (19)$$

式中: $Q_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{aq}}$ 、 w 分别为硫酸溶液的质量流量和质量浓度; $M_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 为 H_2SO_4 的摩尔质量; 22.4 L/mol 为标况下气体摩尔体积。

表 2 计算条件

参数	取值
SiC 导热系数/ $(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	46
Fe_2O_3 导热系数/ $(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	4
入口气体混合物流量/ $(\text{kg} \cdot \text{h}^{-1})$	12.152 8
入口气体混合物温度/K	623.15
入口硫酸蒸气质量分数	0.6
入口水蒸气质量分数	0.4
外壁面加热温度/K	1 173.15
压力/MPa	0.1

3 结果和讨论

3.1 催化分解反应动力学参数分析

在 SO_3 催化分解反应动力学参数测定实验中, N_2 流量设定为 $1\ 043 \text{ mL/min}$, Fe_2O_3 催化剂填充量为 18 g 左右。硫酸溶液泵入流量和反应温度条件如表 3 所示, 包括了 3 种重时空速比 G_{WHSV} 和 5 种反应温度 (每个温度间隔 25 K), 共计 15 种反应条件的排列组合。

表 3 Fe_2O_3 催化 SO_3 分解反应动力学实验条件

序号	泵转速/ (r/min)	硫酸流量/ (g/min)	$G_{\text{WHSV}}/\text{h}^{-1}$	反应温度/K
1	1.0	4.862 30	16.125	1 023 ~ 1 123
2	0.8	3.889 84	13.002	1 023 ~ 1 123
3	0.7	3.403 61	11.301	1 023 ~ 1 123

注: G_{WHSV} 为重时空速比, 表示硫酸溶液的质量流量与催化剂的质量之比。

图 5 展示了不同 G_{WHSV} 下 $\ln[-\ln(1-X)]$ 随 $1/T$ 变化的散点图和相应的拟合线。从图中可以观察到实验结果的线性拟合度较高, 进一步验证了 SO_3 催化分解反应为一级反应。

根据图5中不同 G_{WHSV} 下拟合线的斜率和截距,结合反应时间 t_L ,利用式(10)即可计算出 Fe_2O_3 催化分解 SO_3 的反应动力学参数,结果见表4。对三种

G_{WHSV} 下的 A 和 E_a 求取平均值,最终得到 Fe_2O_3 催化剂的反应动力学参数 A 和 E_a 分别为 $1.439 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 和 125.63 kJ/mol 。

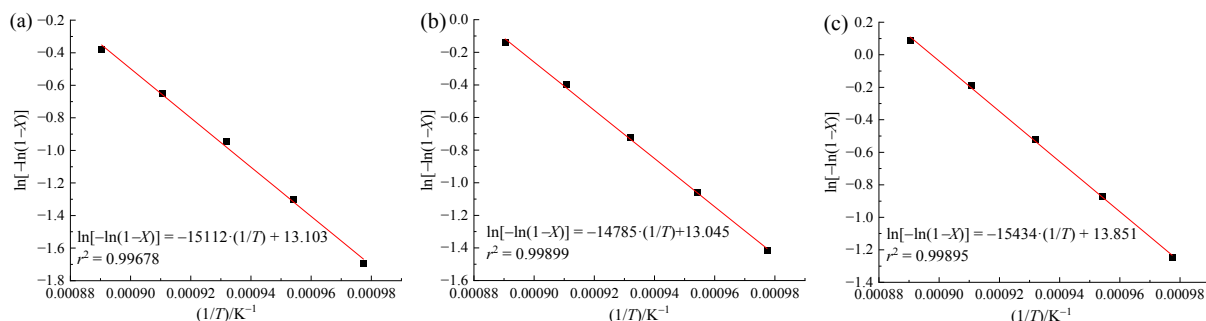


图5 不同 G_{WHSV} 下 SO_3 分解反应动力学参数测定: (a) $G_{\text{WHSV}} = 16.125 \text{ h}^{-1}$; (b) $G_{\text{WHSV}} = 13.002 \text{ h}^{-1}$; (c) $G_{\text{WHSV}} = 11.301 \text{ h}^{-1}$
Fig. 5 Determination of kinetic parameters of SO_3 decomposition reaction at different G_{WHSV} : (a) $G_{\text{WHSV}} = 16.125 \text{ h}^{-1}$; (b) $G_{\text{WHSV}} = 13.002 \text{ h}^{-1}$; (c) $G_{\text{WHSV}} = 11.301 \text{ h}^{-1}$

表4 Fe_2O_3 催化 SO_3 分解反应动力学参数

Table 4 Kinetic parameters of SO_3 decomposition reaction catalyzed by Fe_2O_3

序号	$G_{\text{WHSV}}/\text{h}^{-1}$	A/s^{-1}	$E_a/(\text{kJ/mol})$
1	16.125	1.238×10^7	125.64
2	13.002	1.007×10^7	122.92
3	11.301	2.073×10^7	128.32
平均值	—	1.439×10^7	125.63

3.2 三种结构形式的对比分析

为确保结果的准确性,首先进行了网格无关性验证。以结构一形式的硫酸分解器中预热段和催化分解段长度分别为 $5\,200 \text{ mm}$ 和 250 mm 的仿真过程为例,网格无关性验证的结果如图6所示。由图可见,在网格数达到 $191\,859$ 后,预热段平均温度的变化趋于平缓,表明此时的网格已经可以用于后续的计算。其他结构形式和尺寸下的网格无关性验证均采用与图6相同的研究方式。

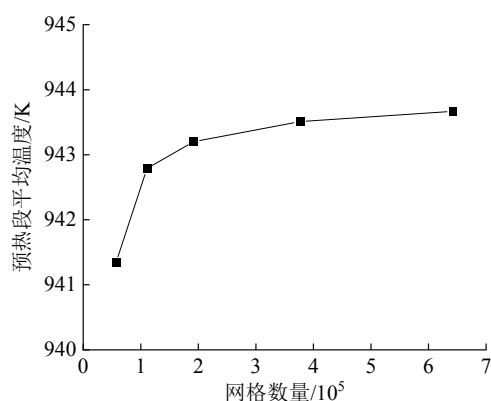


图6 网格无关性验证

Fig. 6 Verification of the grid independence

CORNGALE等^[8]采用STARCCM+求解自定义的组分输运等模型,从而实现对刺刀式硫酸换热分解器的数值模拟。结果表明,分解器中反应混合物在中心径向流线处的最高温度为 $1\,028 \text{ K}$,硫酸分解率为 52.17% ,分解器内总压降为 $2\,500 \text{ Pa}$ 。通过Fluent应用本文模型进行计算,得出反应混合物在中心径向流线处的最高温度为 $1\,034 \text{ K}$,硫酸分解率为 55.07% ,分解器内总压降为 $2\,646 \text{ Pa}$,计算结果与文献^[8]均较为接近,表明本文模型预测精度较好,可以用于后续计算。

通过对三种结构的硫酸分解器在不同预热段和催化分解段长度下进行仿真分析,得出其满足2.1节中两条设计要求所需的预热段和催化分解段长度如表5所示,后续的仿真结果均基于表5中的几何尺寸得出。

表5 硫酸分解器的长度尺寸

Table 5 Length dimensions of the sulfuric acid decomposers

结构形式	预热段长度/mm	催化分解段长度/mm
结构一	5 200	250
结构二	2 950	300
结构三	870	300

图7展示了三种结构的硫酸分解器内预热段各位置处流体的平均温度变化。图中可见,结构二的预热段中流体的温升速率显著大于结构一,而结构三又远大于结构二。结构一中,流体从入口 $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 升温到 $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 所需的预热段长度为 $5\,200 \text{ mm}$,而结构二仅需 $2\,950 \text{ mm}$,相比结构一缩短了 43.27% 。由

由此可见,在刺刀式硫酸分解器中,内管采用“半截面积”形式比“半直径”形式具有更好的传热效果。这是由于结构二相对于结构一,一方面增大了预热段中流体的流动速度,从而增大了外加热壁面向内部流体的对流换热系数;另一方面减小了预热段的径向传热间距,这两方面均有利于提高流体的温升速率。虽然结构二内管中流体回流速度相对于结构一降低,导致内管内反应后的高温流体向外侧预热段流体传热效果减弱,不利于预热段流体温升速率的提高,但是综合考虑前述两方面的改善,最终结构二的传热效果仍优于结构一。因此,采用“半截面积”形式的内管可以明显缩短整个刺刀式硫酸分解器的长度,这既有利于降低分解器的制造成本和难度,又能够降低分解器安装时的空间要求。

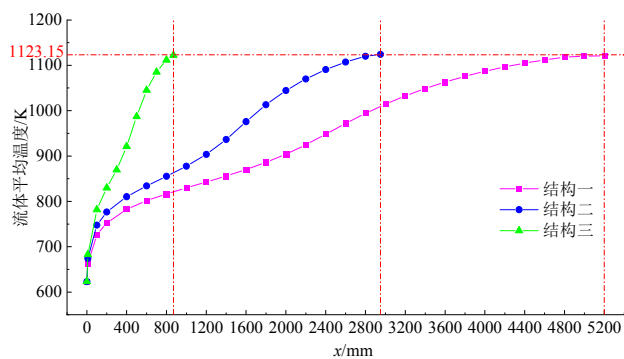


图 7 预热段各位置处的流体平均温度变化

Fig. 7 Average fluid temperature change at each position of the preheating section

虽然结构二已将预热段长度缩短至 2 950 mm,但该长度仍然过长,超出了目前 SiC 管制造工艺的加工难度。结构三通过向预热段内填充导热系数较高的 SiC 小球形成球床,这一设计不仅能增大外加热壁面向内部流体的传热速率,还能在流动过程中形成涡流并相互扰动,进一步增强了流体之间的传热效果。在两种增强效果下可以极大提高预热段中流体的升温速率,并使流体温度分布更加均匀。因此在图 7 中,结构三所需的预热段长度从结构二的 2 950 mm 进一步缩短至 870 mm,相比结构二缩短了 70.51%,相比结构一更是缩短了 83.27%。

三种结构的硫酸分解器中 SO_3 的催化分解率、催化分解段流体平均温度以及催化分解段体积(能够反映催化剂的用量)的对比情况如图 8 所示。图中可见,表 5 所示结构的催化分解段的长度尺寸满足了 2.1 节中对催化分解率的设计要求。在此条件下,三种结构的 SO_3 催化分解率分别为 68.50%、70.05%和 69.50%,均高于 60%。同时,由于结构二和结构三具有更好的传热效果,因此其催化区平均温度高于结构一,这使得达到相同分解率时所需的催化区体积更小,有利于减少催化剂的用量。在本研究中,结构二和三的催化剂用量相对于结构一减少了 23%。

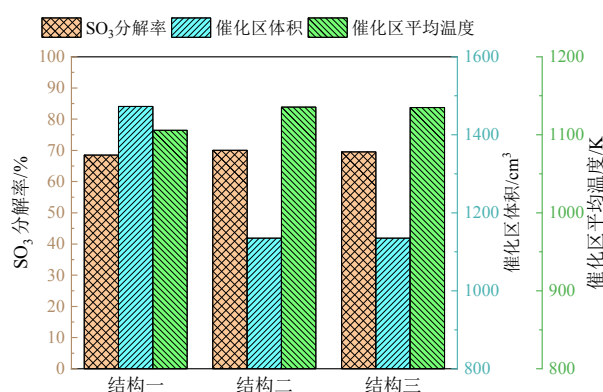


图 8 SO_3 催化分解率、催化区流体平均温度和催化区体积

Fig. 8 SO_3 catalytic decomposition rate, average fluid temperature in the catalytic section and volume of the catalytic section

图 9 对比了三种结构的硫酸分解器内总的热消耗量和压降情况。可以看出,结构一至结构三所需的热功率逐渐增大,这主要是由于结构一至结构三的硫酸分解器总长度显著缩短,导致内管中反应后的高温流体的热量回收不足。尽管如此,三种结构的热流量差距并不明显,结构二相对于结构一仅增加了 6%,结构三相对于结构二增加了 9.5%。在硫酸分解器的总压降方面,由于结构二相对于结构一增大了环空区域流体的流速,因此结构二压降有所上升。而结构三中的预热段填充了 SiC 球床,导致压降相对于结构一和二有显著增加。尽管如此,结构三中的总压降也仅为 5 801.2 Pa,相对于 101 kPa 的大气压而言,入口压力仅增大 5.7%,整个硫酸分解器内部压力变化较小,仍可视作常压状态。

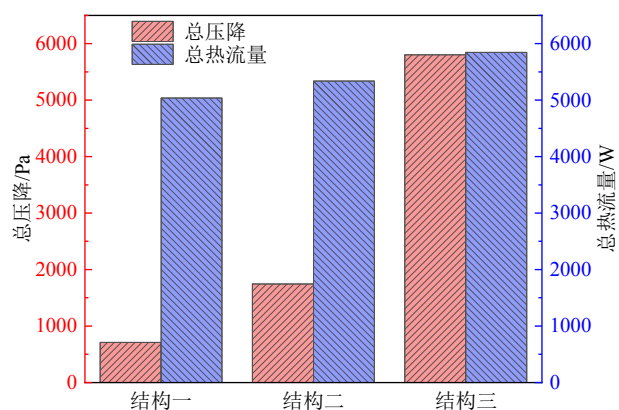


图9 分解器内的总热流量和总压降

Fig. 9 Total heat flux and pressure drop in the decomposer

综上,为实现整个碘硫循环制氢系统 $1 \text{ m}^3/\text{h}$ 制氢量的要求,采用结构三形式的硫酸分解器具有最佳的传热效果。相对于 CORGNAL 等^[8]采用的结构一形式的硫酸分解器,结构三能够显著缩短分解器的总长度,并降低催化剂的用量。尽管结构三的形式会带来一定的能耗牺牲和压降增加,但其负面影响相对较小,远不及分解器尺寸缩短和催化剂用量减少所带来的益处。

3.3 不同催化区长度的影响

3.2 节结果表明结构三表现出最佳的性能,因此后续仅对结构三进行研究。为了分析催化区长度对硫酸分解效率的影响,图 10 (a、b) 展示了预热段长度保持在 870 mm 不变,而催化区长度在 $200 \sim 500 \text{ mm}$ 之间变化时, SO_3 催化分解率 X 和催化剂用量(本节用催化区体积 V 代替)的变化情况。为了评估在该分解器中综合考虑 SO_3 催化分解率和催化剂用量的最佳催化区长度,采用功效系数法以解决多目标优化问题。该方法将多个指标量化到同一个程度,并得到相应的功效系数,然后将各指标的功效系数加权构造总功效系数,从而寻求最优解。 c_1 和 c_2 分别定义为 SO_3 催化分解率和催化区体积的功效系数,其取值范围为 $0 \sim 1$ 。如图 10 (c、d) 所示, c_1 越接近 1,表明 SO_3 催化分解率越高;而 c_2 越接近 1,则表明催化区体积越小。总功效系数 c 定义为 $c = (c_1 c_2)^{0.5}$,从图 10 (e) 中可见,在催化区长度为 333 mm 时,总功效系数达到最大,此时分解器表现出最佳的经济性能。

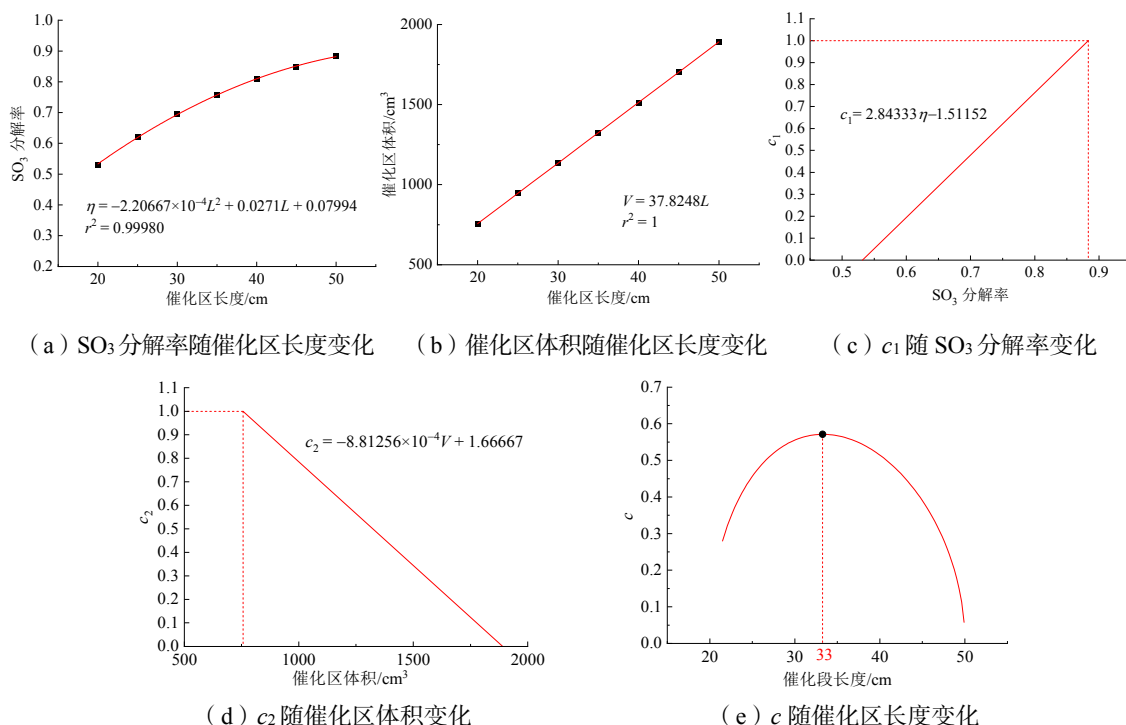


图10 最佳催化区长度分析

Fig. 10 Analysis of optimal catalytic length

3.4 不同外壁面温度的影响

以最优尺寸下的结构三形式的硫酸分解器（预热段为 870 mm，催化分解段为 333 mm）为研究对象，分析外壁面温度变化对分解器运行效果的影响。图 11 展示了外壁面加热温度在 825 ~ 900 °C 之间变化时，SO₃ 催化分解率和对应的碘硫循环制氢系统的理论 H₂ 产率的变化情况。图中可见，随着外壁面加热温度的降低，SO₃ 催化分解率和对应的 H₂ 理论产率也随之降低，这是由于催化区平均温度降低导致催化剂活性下降所致。在外壁面温度为 900 °C 时，SO₃ 分解率和对应的 H₂ 理论产率分别为 73.73% 和 1.228 8 m³/h。而当加热温度降低到 860 °C 时，SO₃ 的催化分解率约为 60%，此时对应的 H₂ 理论产率为 1 m³/h。因此，结构三形式的硫酸分解器在外壁面温度为 860 °C 及以上时均能够满足整个碘硫循环制氢系统 1 m³/h 的制氢量需求。

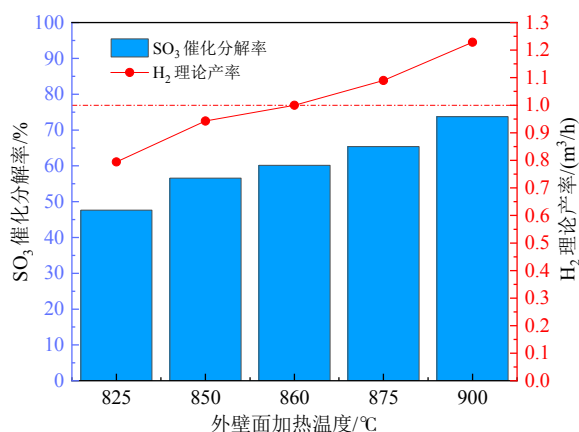


图 11 外壁面温度对 SO₃ 催化分解率和理论 H₂ 产率的影响

Fig. 11 Effect of outer wall temperature on SO₃ catalytic decomposition rate and theoretical H₂ yield

4 总 结

设计了一款能够实现较高单管制氢量的刺刀式硫酸分解器，采用适用于碘硫循环制氢中试平台的低成本成型 Fe₂O₃ 催化剂，并能在入口硫酸质量浓度为 60% 的条件下满足整个制氢系统 1 m³/h 的制氢量要求。通过数值模拟方法对硫酸分解器的结构形式和尺寸进行了优化设计，以实现更强的传热效果和更好的经济性能。主要结论如下：

(1) 采用成型的低成本块状 Fe₂O₃ 作为催化剂，通过实验测量和阿伦尼乌斯公式变换处理，获得了 SO₃ 催化分解反应的动力学参数，其中指前因子 A 为 $1.439 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ，活化能 E_a 为 125.63 kJ/mol。

(2) 设计的结构二传热效果优于结构一，能将预热段长度缩短 43.27%，在达到相同催化分解率时所需催化剂用量减少 23%。归因于结构二环空区域中流体流速更高，对流传热更强，同时降低了径向传热间距。结构三相比结构二进一步优化了预热段传热效果，预热段长度缩短 70.51%，原因为 SiC 球床增强了流体扰动和高温壁面向预热段中流体的传热速率，带来的压降和能耗的牺牲影响较低。

(3) 结构三的预热段长度设计为 870 mm，催化分解段长度为 333 mm 时具有最佳的经济性能，此时的 SO₃ 催化分解率达到 73.73%，对应碘硫循环制氢系统 1.228 8 m³/h 的 H₂ 理论产率。降低分解器外壁面温度会降低 SO₃ 分解率和 H₂ 理论产率，当外壁面温度为 860 °C 时，SO₃ 分解率降为 60%，恰好对应 1 m³/h 的 H₂ 理论产率，仍可满足整个系统制氢速率的要求。

参考文献：

- [1] RASUL M G, HAZRAT M A, SATTAR M A, et al. The future of hydrogen: challenges on production, storage and applications[J]. Energy conversion and management, 2022, 272: 116326. DOI: 10.1016/j.enconman.2022.116326.
- [2] SU B S, WANG Y L, XU Z L, et al. Novel ways for hydrogen production based on methane steam and dry reforming integrated with carbon capture[J]. Energy conversion and management, 2022, 270: 116199. DOI: 10.1016/j.enconman.2022.116199.
- [3] JI M D, WANG J L. Review and comparison of various hydrogen production methods based on costs and life cycle impact assessment indicators[J]. International journal of hydrogen energy, 2021, 46(78): 38612-38635. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.09.142.
- [4] FUNK J E, REINSTROM R M. Energy depot electrolysis systems study final report[R]. Indianapolis: General Motors Corporation, 1964.
- [5] LING B, WANG Z H, ZHANG J X, et al. Comprehensive comparative analysis of open-loop and closed-loop iodine-sulfur thermochemical cycle for hydrogen production[J]. International journal of hydrogen energy, 2023, 48(40): 14941-14953. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.01.051.
- [6] NAGARAJAN V, PONYAVIN V, CHEN Y, et al. Numerical study of sulfur trioxide decomposition in bayonet type heat exchanger and chemical decomposer with porous media zone and different packed bed designs[J]. International journal of hydrogen energy, 2008, 33(22): 6445-6455. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.06.075.
- [7] CHOI J S, CHOI J H. Experiment and numerical analysis for sulfuric acid decomposition reaction for applying hydrogen by nuclear[J]. International journal of hydrogen energy, 2015, 40(25): 7932-7942. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.02.138.
- [8] CORGNALÉ C, SHIMPALEE S, GORENSEK M B, et

- al. Numerical modeling of a bayonet heat exchanger-based reactor for sulfuric acid decomposition in thermochemical hydrogen production processes[J]. International journal of hydrogen energy, 2017, 42(32): 20463-20472. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.06.216.
- [9] GAO Q X, ZHANG P, PENG W, et al. Structural design simulation of bayonet heat exchanger for sulfuric acid decomposition[J]. Energies, 2021, 14(2): 422. DOI: 10.3390/en14020422.
- [10] BRECHER L, SPEWOCK S, WARDE C. The Westinghouse sulfur cycle for the thermochemical decomposition of water[J]. International journal of hydrogen energy, 1977, 2(1): 7-15. DOI: 10.1016/0360-3199(77)90061-1.
- [11] GINOSAR D M, PETKOVIC L M, BURCH K C. Activity and stability of sulfuric acid decomposition catalysts for thermochemical water splitting cycles[C]//2005 AIChE Annual Meeting and Fall Showcase, Conference Proceedings. Cincinnati: American Institute of Chemical Engineers, 2005.
- [12] VAN DER MERWE A F. Reaction kinetics of the iron-catalysed decomposition of SO_3 [D]. Chicago: North-West University, 2014.
- [13] PATHAK S, GOSWAMI A, UPADHYAYULA S. Kinetic modeling and simulation of catalyst pellet in the high temperature sulfuric acid decomposition section of iodine-sulfur process[J]. International journal of hydrogen energy, 2019, 44(59): 30850-30864. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.10.017.
- [14] LING B, HE Y, WANG L J, et al. Introduction and preliminary testing of a 5 m^3/h hydrogen production facility by iodine-sulfur thermochemical process[J]. International journal of hydrogen energy, 2022, 47(60): 25117-25129. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.05.265.
- [15] TAGAWA H, ENDO T. Catalytic decomposition of sulfuric acid using metal oxides as the oxygen generating reaction in thermochemical water splitting process[J]. International journal of hydrogen energy, 1989, 14(1): 11-17. DOI: 10.1016/0360-3199(89)90151-1.
- [16] GINOSAR D M, ROLLINS H W, PETKOVIC L M, et al. High-temperature sulfuric acid decomposition over complex metal oxide catalysts[J]. International journal of hydrogen energy, 2009, 34(9): 4065-4073. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.09.064.
- [17] WHITAKER S. Forced convection heat transfer correlations for flow in pipes, past flat plates, single cylinders, single spheres, and for flow in packed beds and tube bundles[J]. AIChE journal, 1972, 18(2): 361-371. DOI: 10.1002/aic.690180219.
- [18] GAO Q X, ZHANG P, SUN Q, et al. Experimental and numerical investigation of sulfuric acid decomposition for hydrogen production via iodine-sulfur cycle[J]. Energy conversion and management, 2023, 289: 117167. DOI: 10.1016/j.enconman.2023.117167.

作者简介：

别亦然（2000-），男，硕士研究生，主要从事热化学碘硫循环制氢技术研究。

王智化（1977-），男，博士，教授，主要从事污染物治理、激光燃烧诊断、新能源制氢方面的研究。