

# 甲烷三重重整合成气热力学分析

唐 强 阳绪东 张 力

(重庆大学 动力工程学院 重庆 400044)

**摘 要:** 甲烷三重重整反应 (TRM, Tri-reforming of methane) 具有过程能效高、合成气  $H_2/CO$  适宜和较低催化剂积炭的优点。采用平衡常数法对 TRM 反应制合成气进行了热力学分析,研究了反应温度、压力及反应原料进气组分对重整特性的影响。结果表明:温度在 1073K 以上时 TRM 反应表现出很好的效果,温度升高有利于转化率的提高;但是压力的升高不利于反应正向进行。氧气含量增加,将使甲烷和二氧化碳转化率分别升至 95% 以上和降至 10% 以下,但是  $H_2/CO$  值维持在 1.5 附近;水蒸气和二氧化碳含量增加,甲烷转化率升高,二氧化碳转化率降低,而且  $H_2/CO$  值在 1.4 ~ 2.1 之间变化,前者使之升高,后者使之降低。

**关 键 词:** 平衡常数; 甲烷; 三重重整; 合成气; 热力学分析

中图分类号: TK123 文献标识码: A

## 引 言

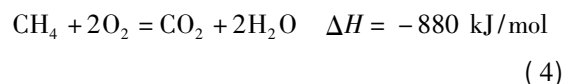
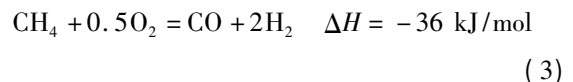
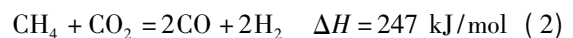
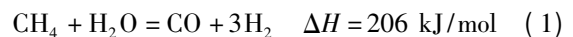
甲烷三重重整反应是指甲烷部分氧化 (POM)、甲烷水蒸气重整 (SRM) 以及甲烷二氧化碳重整 (CDRM) 三个反应在同一个反应器内进行的反应,耦合了三个反应的优点,抑制了其分开进行的缺点<sup>[1]</sup>。反应原料进气组分含量可以进行调节,得到所需  $n(H_2)/n(CO)$  值的合成气,因此反应过程的可操作性灵活。TRM 反应中还存在甲烷完全燃烧反应,甲烷燃烧和部分氧化释放的热量可以提供给强吸热反应 SRM 和 CDR,使反应体系实现部分自供热,这将大大提升反应过程的能效,降低成本,而且 TRM 反应还有缓解或消除催化剂积炭的效果。文献 [2] 探讨了一种综合系统 ITRPP (Integrated Tri-reforming Power Plant),系统由基于火力发电的动力岛和可以利用电厂烟气余热的甲烷三重重整岛组成,并用热化学和热动力学模型对 ITRPP 系统进行了能量和环境分析,研究指出  $CO_2$  的排放可以减

少 83%。

为了优化反应条件及提高催化剂在反应过程中的效率,有必要对该复杂系统进行热力学分析<sup>[3-4]</sup>。复杂体系的热力学分析主要有两种方法: Gibbs 自由能最小化法和平衡常数法。文献 [5] 采用 Gibbs 自由能最小化方法,利用商业软件 HSC 对三重重整过程进行了热力学分析,计算了在 0.1 MPa、850 °C 条件下,各种不同原料进气组成对进料中各组分的平衡转化率及产物合成气  $n(H_2)/n(CO)$  值的影响,但基于平衡常数法的分析未见报道。本研究运用平衡常数法计算了不同工况下 TRM 反应体系的平衡组成、原料进气组分的转化率、 $H_2$  和  $CO$  的收率及合成气的  $n(H_2)/n(CO)$  值。

## 1 甲烷三重重整体系

甲烷三重重整反应是一个复杂的体系,能在固定床和流化床反应器中进行。TRM 过程可能的反应为:



对于研究化学平衡而言,只需研究对应的独立反应。独立反应是指一组包含了系统中所有物种且任意方程式不能用其中另外反应的线性组合求得反应,而体系的其余反应可以从选取的独立反应的线性组合中求得<sup>[6]</sup>。体系达到平衡时含有  $CH_4$ 、

收稿日期: 2011-06-14; 修订日期: 2011-10-12

基金项目: 重庆市自然科学基金重点资助项目 (2009BA6067); 重庆大学研究生创新基金资助项目 (CDJXS11140002)。

作者简介: 唐 强 (1973-) 男, 四川内江人, 重庆大学副教授, 博士。

O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、CO、H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 和 C 共 7 种物质,其构成元素为 C、H、O 三种,当反应体系中无炭析出时,独立反应数为 3 个。反应式(1)~式(3)满足上述独立反应的特点,也是很多研究者认可的重要反应,故选取此 3 式为独立反应进行热力学分析。

## 2 热力学计算方法

针对选择的独立反应,计算得到各自反应的平衡常数关系式。由于参加反应的组分需要同时满足所有独立反应对应的平衡,可以求得体系的各平衡气相组成,从而获得重整反应特性变化。

### 2.1 反应平衡常数的计算

热容  $C_p$  与温度  $T$  的函数关系:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2} \quad (6)$$

$$\text{由 } d\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta C_p dT \quad (7)$$

$$\text{则 } \Delta_r H_m^\ominus(T) = I_H + \Delta aT + \frac{1}{2}\Delta bT^2 + \frac{1}{3}\Delta cT^3 - \Delta c'T^{-1} \quad (8)$$

将  $\Delta_r H_m^\ominus(298)$  代入式(7),可以求得式(8)中积分常数  $I_H$ 。

又由 Van't Hoff 方程:

$$\left(\frac{d\ln K_i^\ominus}{dT}\right)_p = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} \quad i=1, 2, \dots, N \quad (9)$$

则平衡常数可以表示为:

$$\ln K_i^\ominus = -\frac{I_H}{R}T^{-1} + \frac{\Delta a}{R}\ln T + \frac{\Delta b}{2R}T + \frac{\Delta c}{6R}T^2 + \frac{\Delta c'}{2R}T^{-2} + I \quad (10)$$

在温度为 298 K 及常压下各物质的热力学常数如文献[7]所示,由  $\Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K}) = -RT\ln K_i^\ominus$  求得积分常数  $I$  后,代入式(10)就可以得到反应平衡常数与温度的函数关系,如式(11)所示, $K_1 \sim K_3$  分别表示为反应式(1)~式(3)的平衡常数。

$$\begin{cases} \ln K_1 = -22788.97T^{-1} + 8.158\ln T - 5.06 \times 10^{-3}T + 4.703 \times 10^{-7}T^2 - 4.33 \times 10^3 T^{-2} - 26.0 \\ \ln K_2 = -28195.5T^{-1} + 6.593\ln T - 4.86 \times 10^{-3}T + 4.30 \times 10^{-7}T^2 + 4.33 \times 10^4 T^{-2} - 9.903 \\ \ln K_3 = 5896.02T^{-1} + 6.683\ln T - 4.591 \times 10^{-3}T + 4.249 \times 10^{-7}T^2 - 270.628T^{-2} - 21.61 \end{cases} \quad (11)$$

### 2.2 反应平衡组成计算

设原料气中甲烷的摩尔流量为  $n_{\text{CH}_4}$ ,单位为

mol/s,氧气、二氧化碳、水蒸气与甲烷的摩尔比分别为  $\text{O}_2/\text{CH}_4 = A$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = B$ ,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = C$ ,反应压力为  $p$ 。

甲烷首先发生部分氧化反应,氧气消耗完全,再设反应式(1) CH<sub>4</sub>转化了  $x$  mol/s,反应式(2)中 CH<sub>4</sub>转化了  $y$  mol/s,平衡时各组分的摩尔流量  $n_i$ 如表 1 所示。定义组分产量:  $n_i/n_{\text{CH}_4}$  (mol/mol),反应物的转化率及产物的收率的计算方法为:

$$X_{\text{CH}_4} = (F_{\text{CH}_4 \text{ in}} - F_{\text{CH}_4 \text{ out}}) / F_{\text{CH}_4 \text{ in}} \times 100\%$$

$$X_{\text{CO}_2} = (F_{\text{CO}_2 \text{ in}} - F_{\text{CO}_2 \text{ out}}) / F_{\text{CO}_2 \text{ in}} \times 100\%$$

$$Y_{\text{CO}} = F_{\text{CO out}} / (F_{\text{CH}_4 \text{ in}} + F_{\text{CO}_2 \text{ in}}) \times 100\%$$

$$Y_{\text{H}_2} = F_{\text{H}_2 \text{ out}} / (2F_{\text{CH}_4 \text{ in}} + F_{\text{H}_2\text{O in}}) \times 100\%$$

式中:  $X$ —转化率;  $Y$ —产物的收率;  $F$ —反应物的流量或尾气的流量。

平衡常数可用平衡时物质的分压表示,通过气体状态方程将气体组分分压换算成摩尔浓度可得:

$$K_1 = \frac{\left(\frac{2An_{\text{CH}_4} + x + 2y}{N} \cdot \frac{p}{p^\ominus}\right) \left(\frac{4An_{\text{CH}_4} + 3x + 2y}{N} \cdot \frac{p}{p^\ominus}\right)^3}{\left[\frac{(1-2A)n_{\text{CH}_4} - x - y}{N} \cdot \frac{p}{p^\ominus}\right] \left(\frac{Bn_{\text{CH}_4} - x}{N} \cdot \frac{p}{p^\ominus}\right)}$$

$$K_2 = \frac{\left(\frac{2An_{\text{CH}_4} + x + 2y}{N} \cdot \frac{p}{p^\ominus}\right)^2 \left(\frac{4An_{\text{CH}_4} + 3x + 2y}{N} \cdot \frac{p}{p^\ominus}\right)^2}{\left[\frac{(1-2A)n_{\text{CH}_4} - x - y}{N} \cdot \frac{p}{p^\ominus}\right] \left(\frac{Cn_{\text{CH}_4} - y}{N} \cdot \frac{p}{p^\ominus}\right)}$$

将不同温度下计算得到的平衡常数  $K_1$  和  $K_2$  的值代入上式,建立方程组。利用 MATLAB 软件编程计算该非线性方程组即可获取对应温度、压力及原料配比条件下,各物质的平衡组成。依据一般火电厂烟气中主要组分含量为<sup>[8]</sup>: 8% ~ 14% CO<sub>2</sub>、8% ~ 20% H<sub>2</sub>O、2% ~ 5% O<sub>2</sub>和 67% ~ 77% 的 N<sub>2</sub>,选取三重重整反应的基本参数为: 甲烷的摩尔流量  $n_{\text{CH}_4} = 1$  mol/s,  $A = 0.2$ ,  $B = 0.45$ ,  $C = 0.45$ ,  $p = 0.1$  MPa。

## 3 重整特性热力学分析结果与讨论

### 3.1 温度的影响

基本参数不变( $n_{\text{CH}_4} = 1$  mol/s,  $A = 0.2$ ,  $B = 0.45$ ,  $C = 0.45$ ,  $p = 0.1$  MPa),考察温度对热力平衡时各组分产量的影响,如图 1 所示。

表 1 反应平衡时各组分的摩尔流量

Tab. 1 Molar flow rate of various components when a reaction attains its equilibrium

|  | CH <sub>4</sub>                   | H <sub>2</sub> O       | CO <sub>2</sub>        | H <sub>2</sub>                | CO                           | 总计(N)                                       |
|--|-----------------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------|------------------------------|---|
| $n_i / \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ | $(1 - 2A)n_{\text{CH}_4} - x - y$ | $Bn_{\text{CH}_4} - x$ | $Cn_{\text{CH}_4} - y$ | $4An_{\text{CH}_4} + 3x + 2y$ | $2An_{\text{CH}_4} + x + 2y$ | $(1 + B + C + 4A)n_{\text{CH}_4} + 2x + 2y$ |

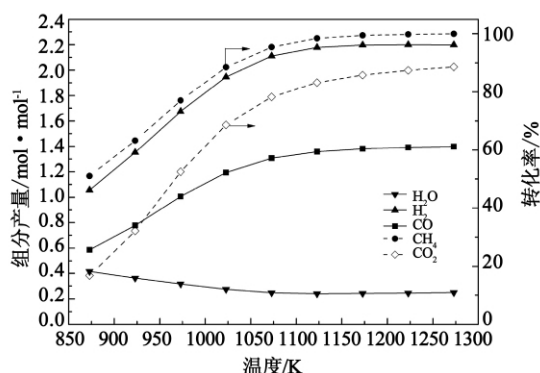


图 1 温度对平衡组分的影响

Fig. 1 Influence of temperature on various components when a reaction reaches its equilibrium

结果显示, 温度在 873 ~ 1 073 K 这一较低区间时, H<sub>2</sub>和 CO 的产量均不高, CH<sub>4</sub>和 CO<sub>2</sub>的转化率也不理想。温度达到 1 100 K 后, H<sub>2</sub>和 CO 的产量分别在 2.1 和 1.3 以上, CH<sub>4</sub>和 CO<sub>2</sub>的转化率分别在 96% 和 80% 以上, 且增加幅度趋于平缓。可以看出 TRM 反应的理想温度应该大于 1 073 K, 温度的升高可以提高 CH<sub>4</sub>和 CO<sub>2</sub>的转化率, 因为在 TRM 过程中, CH<sub>4</sub>与 H<sub>2</sub>O 重整和 CH<sub>4</sub>与 CO<sub>2</sub>重整反应是强吸热过程, 温度的升高有利于反应的正向进行。另外, 在低温条件下水汽转化反应(WGS)进行的程度较大, 会消耗部分 CO, 使得 CO 的增幅不是很大。随着温度的增加和 H<sub>2</sub>O 的减少都会抑制 WGS 反应的进行。

### 3.2 压力的影响

原料进气组成比例不变 ( $n_{\text{CH}_4} = 1 \text{ mol/s}$ ,  $A = 0.2$ ,  $B = 0.45$ ,  $C = 0.45$ ), 考察温度为 1 073 K 时反应压力对热力学平衡时各组分的影响, 如图 2 所示。随着压力增大, CH<sub>4</sub>和 CO<sub>2</sub>转化率均下降, H<sub>2</sub>和 CO 产量均呈现下降的趋势。说明重整过程 SRM 和 CDR 反应在压力升高时进行的程度得到了抑制。从产物中 H<sub>2</sub>O 量逐渐增加可以看出参与重整反应的水蒸气量在减少, 也说明 SRM 反应进行程度在降低。从化学平衡的角度看, TRM 反应体系是体积增大反应, 压力的升高不利于反应的正向进行。从图中可以看出, 产物中 H<sub>2</sub>产量从 0.1 MPa 时的 2.15 减小到 0.8 MPa 时的 1.41, CO 产量从 1.32 变化为

0.94, 相应的  $n(\text{H}_2) / n(\text{CO})$  值从 1.63 变化为 1.5, 变化很小。 $n(\text{H}_2) / n(\text{CO})$  值没有随压力的升高而发生明显的变化, 主要是因为原料组成比例没有改变, 而反应压力的升高对 3 个主反应的抑制程度是一样的。

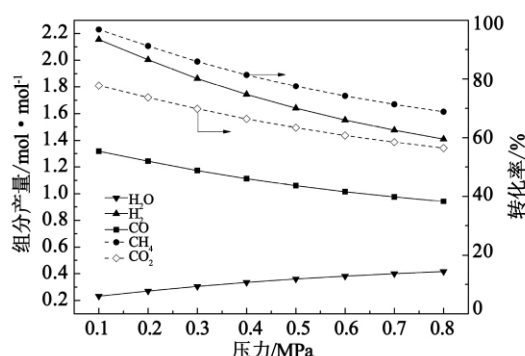


图 2 压力对平衡组分的影响

Fig. 2 Effect of pressure on various components when reaching an equilibrium

### 3.3 氧气含量的影响

保持其它基本参数不变 ( $n_{\text{CH}_4} = 1 \text{ mol/s}$ ,  $B = 0.45$ ,  $C = 0.45$ ,  $p = 0.1 \text{ MPa}$ ), 考察温度为 1 073 K 时氧气含量对热力学平衡时各组分的影响, 如图 3 所示。当  $\text{O}_2 / \text{CH}_4$  的值  $A$  从 0.1 增加到 0.7, CH<sub>4</sub> 转化率从 93% 升高到 99%, CO<sub>2</sub> 转化率从 88% 降低到 7%, H<sub>2</sub>和 CO 的产量分别从 2.2 和 1.3 减少到 1.5 和 1.0。O<sub>2</sub> 的增加将使甲烷燃烧反应占主导地位, 使 CH<sub>4</sub> 深度氧化成 CO<sub>2</sub>, 并且部分氧化产物 CO 也可被氧化为 CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 参与重整反应的量减少, 使 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的转化得到抑制, 结果将使 CH<sub>4</sub> 转化率升高而 CO<sub>2</sub> 转化率降低。

原料进气中 O<sub>2</sub> 含量对平衡时组分  $n(\text{H}_2) / n(\text{CO})$  的影响如图 4 所示。当  $\text{O}_2 / \text{CH}_4$  的值  $A$  从 0.1 增加到 0.7, H<sub>2</sub> 和 CO 的收率分别从 89.5% 和 91.7% 降低到 63.6% 和 71.2%,  $n(\text{H}_2) / n(\text{CO})$  从 1.65 略微降低到 1.51。总体上 O<sub>2</sub> 对  $n(\text{H}_2) / n(\text{CO})$  值影响较小, 因为在 TRM 反应中, 通过 POM 反应生成的  $n(\text{H}_2) / n(\text{CO})$  值是 2, 十分接近 TRM 反应产物的  $n(\text{H}_2) / n(\text{CO})$  值 (1.5 ~ 2.0), 当 O<sub>2</sub> 含量较小时, POM 反应对 TRM 反应产物的  $n(\text{H}_2) / n(\text{CO})$

(CO) 值影响较小; 当 O<sub>2</sub> 含量增加时, 甲烷燃烧反应将占主导地位, 所以改变 O<sub>2</sub> 含量不能调节产物  $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$  的值。

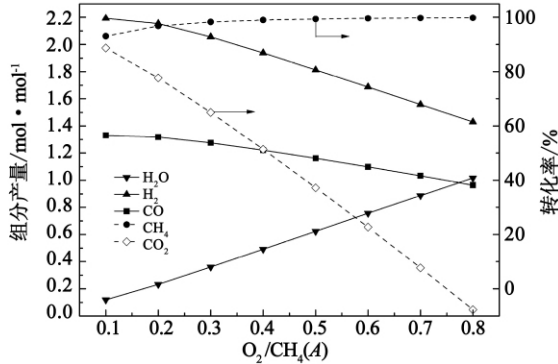


图 3 O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>(A) 对平衡组分的影响

Fig. 3 Effect of O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>(A) on various components when reaching an equilibrium

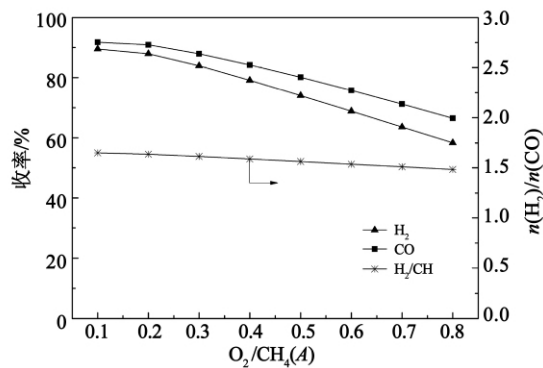


图 4 O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>(A) 对平衡收率及  $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$  值的影响

Fig. 4 Effect of O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>(A) on the absorption rate and  $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$  value when reaching an equilibrium

### 3.4 水蒸气含量的影响

其它基本参数不变 ( $n_{\text{CH}_4} = 1 \text{ mol/s}$ ,  $A = 0.2$ ,  $C = 0.45$ ,  $p = 0.1 \text{ MPa}$ ), 图 5 考察了 1 073 K 时水蒸气含量对热力平衡时各组分的影响。随着水蒸气量的增加, 平衡时 H<sub>2</sub> 的量随之增加, CO 的量呈现先有一小段的增加随后减少的趋势, 但整体趋势变化很小, CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 转化率分别随之升高和下降。这是因为水蒸气量的增加有助于 SRM 反应过程的正向进行, 使得 CH<sub>4</sub> 转化率和 H<sub>2</sub> 产量升高, 并且由于 WGS 反应的进行使得 CDR 生成的 CO 将被转化成 CO<sub>2</sub>, 导致 CO<sub>2</sub> 表观的转化率呈现下降的趋势, CO 的产量基本趋于不变。

另外, H<sub>2</sub> 和 CO 的变化结果使得  $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$  值升高, 当 H<sub>2</sub>O 含量过低时  $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$  将不在 1.5 ~ 2.0 内, 如图 6 所示, 从图中还可以看出 H<sub>2</sub> 和 CO 收率均先升高后下降。H<sub>2</sub> 收率变化趋势的解释是 H<sub>2</sub> 的增量相对于 H<sub>2</sub>O 的原料增量开始较大, 后较小。CO 收率变化趋势的原因是发生重整反应使 CO 的产量增加, CO 收率先升高, 随着 H<sub>2</sub>O 的增加 WGS 反应使得 CO 向 CO<sub>2</sub> 转化, 结果是 CO 收率的下降。

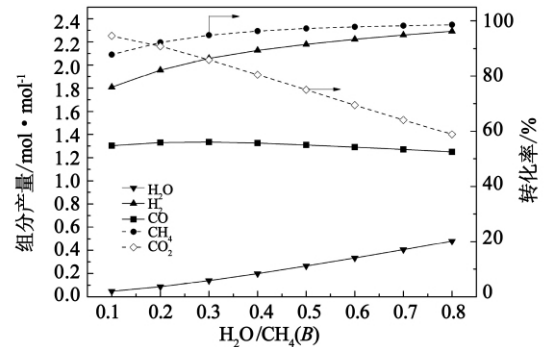


图 5 H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>(B) 对平衡组分的影响

Fig. 5 Effect of H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>(B) on various components when reaching an equilibrium

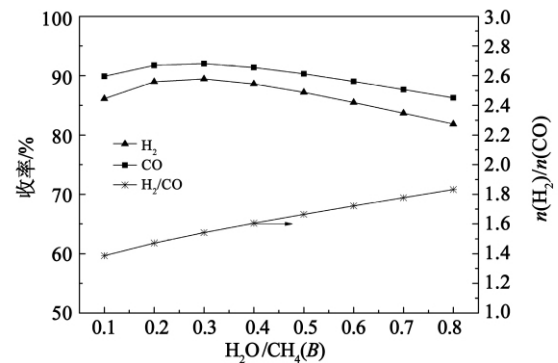


图 6 H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>(B) 对平衡收率及  $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$  值的影响

Fig. 6 Influence of H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>(B) on the absorption rate and  $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$  value when reaching an equilibrium

### 3.5 二氧化碳含量的影响

保持其它基本参数不变 ( $n_{\text{CH}_4} = 1 \text{ mol/s}$ ,  $A = 0.2$ ,  $B = 0.45$ ,  $p = 0.1 \text{ MPa}$ ), 考察温度为 1 073 K 时 CO<sub>2</sub> 含量对热力平衡时各组分的影响, 如图 7 所示, 当 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 的值 C 从 0.1 增加到 0.8, CH<sub>4</sub> 转化率从 87.5% 升高到 98%, CO<sub>2</sub> 转化率先从 82% 升高小段

到 83.1% 然后降低到 70.6% ,H<sub>2</sub>O 和 CO 的产量均升高 ,H<sub>2</sub> 产量基本保持不变。因为原料进气中二氧化碳的增加有助于 CDR 反应的正向进行 ,提高甲烷转化率和 CO 产量。随着 CO<sub>2</sub> 量的逐渐增加 ,对于给定进气甲烷量 ,与 CO<sub>2</sub> 发生 CDR 反应的量也是有限的 ,由于 CO<sub>2</sub> 不能完全反应 ,故其转化率有缓慢的下降。

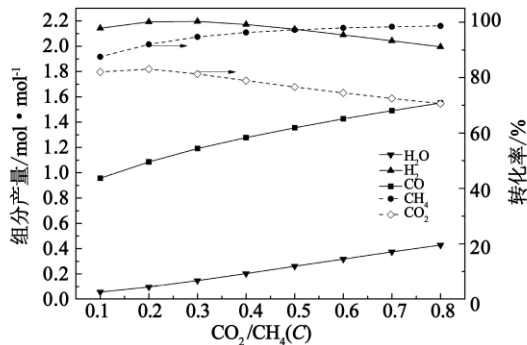


图 7 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>(C) 对平衡组分的影响

Fig. 7 Effect of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>(C) on various components when reaching an equilibrium

由于 CDR 反应的平衡常数大于 SRM 反应平衡常数 ,CH<sub>4</sub> 与 CO<sub>2</sub> 更易发生重整反应 ,即原料进气中 CO<sub>2</sub> 量的增加会抑制 SRM 反应进行的程度 ,有利于 CO 的生成 ,不利于 H<sub>2</sub>O 的转化和 H<sub>2</sub> 的生成 ,使得产物中 n(H<sub>2</sub>)/n(CO) 值下降 ,CO<sub>2</sub> 量过大的话所得 n(H<sub>2</sub>)/n(CO) 值将不在所需范围内 ,如图 8 所示。

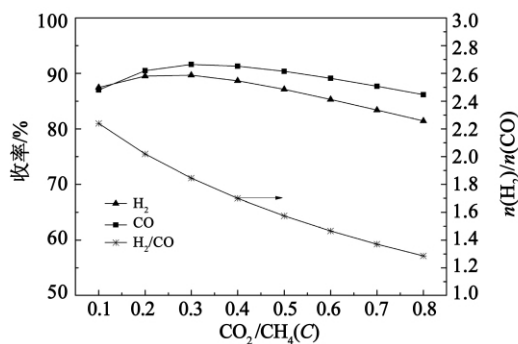


图 8 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>(C) 对平衡时收率及 n(H<sub>2</sub>)/n(CO) 值的影响

Fig. 8 Effect of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>(C) on absorption rate and n(H<sub>2</sub>)/n(CO) value when reaching an equilibrium

从图 8 还反映了 H<sub>2</sub> 和 CO 收率的变化情况 ,二者均呈现先升高后下降的趋势。这是因为 H<sub>2</sub> 的产量变化趋势是先增加后减少 ,而且甲烷和水蒸气原料量不

发生改变;对于 CO 收率 ,计算结果显示 ,CO 的增量相对于原料进气 CO<sub>2</sub> 的增量开始较大 ,而后较小。

## 4 结 论

(1) 平衡常数法对甲烷三重重整进行热力学分析 ,结果显示 TRM 反应温度在 1 073 K 以上时表现出很好的效果 ,温度升高有利于转化率的提高。但是压力的升高不利于反应正向进行 ,且对 n(H<sub>2</sub>)/n(CO) 值不起调节作用。

(2) O<sub>2</sub> 含量增加将使 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 转化率分别升高和下降 ,但是不能调整产物中 n(H<sub>2</sub>)/n(CO) 的值。

(3) H<sub>2</sub>O 含量越高 ,CH<sub>4</sub> 转化率越高 ,CO<sub>2</sub> 转化率越低 ,且可以调整 n(H<sub>2</sub>)/n(CO) 值并使其升高。

(4) CO<sub>2</sub> 含量增加 ,CH<sub>4</sub> 转化率升高 ,但是 CO<sub>2</sub> 过多时其本身转化率也将下降 ,而且会使 n(H<sub>2</sub>)/n(CO) 值降低至 1.5 以下。

## 参考文献:

- [1] 姜洪涛 李会泉 张 懿. 甲烷三重重整合成气[J]. 化学进展 2006 , 18(10): 1270 - 1277.  
JIANG Hong-tao LI Hui-quan ZHANG Yi. Synthetic gas prepared by tri-reforming of methane [J]. Chemical Advancement 2006 ,18(10): 1270 - 1277.
- [2] Minutillo M ,Perna A. A novel approach for treatment of CO<sub>2</sub> from fossil fired power plants Part A: The integrated systems ITRPP[J]. International Journal of Hydrogen Rnergy 2009 34:4014 - 4020.
- [3] 王 胜 王树东 袁中山 等. 甲烷自热重整制氢热力学分析[J]. 燃料化学学报 2006 34(2): 222 - 225.  
WANG Sheng ,WANG Shu-dong ,YUAN Zhong-shan et al. Thermodynamic analysis of hydrogen preparation by self-heat reforming of methane [J]. Journal of Fuel Chemistry 2006 34(2): 222 - 225.
- [4] 冉景煜 赵柳洁. 微腔内甲烷湿空气低温重整特性热力学分析 [J]. 物理化学学报 2010 26(11): 2899 - 2906.  
YAN Jing-yu ZHAO Liu-jie. Thermodynamic analysis of low temperature reforming characteristics of methane and wet air in micro-cavities [J]. Journal of Physico-chemistry 2010 26(11): 2899 - 2906.
- [5] Pan W Song C S. Computational analysis of energy aspects of CO<sub>2</sub> reforming and oxy-CO<sub>2</sub> reforming of methane at different pressures [J]. Am Chem Soc Symp 2002 329: 316 - 329.
- [6] 陈肇友. 化学热力学与耐火材料[M]. 北京: 冶金工业出版社 2005.  
CHEN Zhao-you. Chemical thermodynamics and refractory materials [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press 2005.
- [7] 叶大伦. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社 , 2002: 1 - 9 228 - 1183.  
YE Da-lun. Practical handbook of inorganic substance data [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press 2002: 1 - 9 228 - 1183.
- [8] Song C S Pan W. Tri-reforming of methane: a novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H<sub>2</sub>/CO ratios [J]. Catalysis Today 2004 98: 463 - 484.

(丛 敏 编辑)

Pu ,YUAN Qi( College of Energy Source and Power Engineering ,Xi'an Jiaotong University ,Xi'an ,China ,Post Code: 710049) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2012 27( 3) . -293 ~295

In the light of such problems as abrupt jump of the vibration value and mismatching of the wheel disks caused by any deficiency in design of bolts for the coupling on the rotor of a 600 MW unit low-voltage generator ,proposed was an optimized four-boss bolt structure instead of the original three-boss bolt one on the basis of a study of the relationship between the elongation of the bolts and the torque transferred. The three-dimensional non-linear contact finite element method was used to calculate and analyze both bolt structures under different operating conditions. A comparison of the calculated results indicates that the four-boss optimization version can effectively and safely transfer a torque under various operating conditions and ensure safe operation of the unit. **Key words:** coupling ,three-boss bolt ,four-boss bolt ,torque ,finite element ,low-voltage generator rotor

甲烷三重重整合成气热力学分析 = **Thermodynamic Analysis of the Preparation of Syngas Through a Triple-reforming of Methane** [刊 ,汉]TANG Qiang ,YANG Xu-dong ,ZHANG Li( Education Ministry Key Laboratory on Low Quality Energy Source Utilization Technologies and Systems ,College of Power Engineering ,Chongqing University ,Chongqing ,China ,Post Code: 400044) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2012 27 ( 3) . -296 ~300

TRM ( triple-reforming of methane) reaction boasts such merits as a high process energy efficiency ,a proper syngas  $H_2/CO$  and relatively low carbon deposition of catalysts. A thermodynamic analysis was performed of the preparation of syngas through a triple-reforming of methane by using the equilibrium constant method with the influence of the reaction temperature ,pressure and composition of the feed gas on the reforming characteristics being studied. The research results show that when the TRM reaction temperature is above 1073 K ,the reaction achieves a very good effectiveness and the temperature rise is conducive to an enhancement of the conversion rate. However ,an increase of the pressure is unfavorable to a positive reaction. An increase of the oxygen content will make the conversion rates of methane and carbon dioxide go up to above 95% and down to below 10% respectively while the  $H_2/CO$  value will maintain around 1.5. When the steam and carbon dioxide content increase ,the conversion rate of methane will increase but that of the carbon dioxide will decrease with the  $H_2/CO$  value changing in a range from 1.4 to 2.1. The former will make the  $H_2/CO$  value increase while the latter will make it decrease. **Key words:** equilibrium constant ,methane ,triple reforming ,syngas ,thermodynamic analysis

高压水扇形喷嘴结构参数对内部流场影响的数值模拟 = **Numerical Simulation of the Influence of the Structural Parameters of a High Pressure Water Sector-shaped Nozzle on Its Internal Flow Field** [刊 ,汉] ZHANG Xin-ming ,LUO Qing ,HONG Guang ,LING Ya ( Education Ministry Key Laboratory on Low Quality Energy