碘化氢分解反应过程熵产率最小化

孔锐³, 陈林根^{1,2*}, 夏少军³, 张磊^{1,2,3}, 李鹏蕾^{1,2,3}, 戈延林^{1,2}, 冯辉君^{1,2}

1. 武汉工程大学热科学与动力工程研究所, 武汉 430205;

2. 武汉工程大学机电工程学院, 武汉 430205;

3. 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: 2020-04-24; 接受日期: 2020-05-28; 网络版发表日期: 2020-07-14

国家自然科学基金项目(批准号: 51976235, 51606218)、湖北省自然科学基金项目(编号: 2018CFB708)、海军工程大学自主立项科研项目(批准号: 20161504)资助

摘要 热化学硫碘循环是一种有潜力的制氢方式, 而碘化氢分解反应是制氢过程的关键步骤, 碘化氢的分解转化率决定了制氢效率的高低. 为进一步从热力学第二定律的角度对碘化氢分解过程进行分析优化, 本文建立了碘化氢分解一维活塞流管式反应器模型, 并基于有限时间热力学理论, 以系统中熵产率最小为优化目标进行研究. 考虑传热、流动和化学反应过程的总熵产率, 在给定的混合气体进口温度和混合气体进口压力及氢气产率约束条件下进行优化分析, 分别考虑管长固定和自由的两种情况, 利用最优控制理论求解管外的热源温度最优分布. 结果表明优化后的反应器中管外热源温度和混合气体温度差值存在相对恒定的子区间, 并且管外热源的温度变化范围相对热源线性变化的参考反应器更广. 与参考反应器相比, 管长固定时($L=3\text{ m}$)最优反应器的总熵产率降低了51.3%, 管长自由变化时总熵产率存在二次最优, 此时最优反应器长度 $L_{\text{opt}}=4.91\text{ m}$, 总熵产率相比参考反应器降低了57.6%. 总熵产率的降低主要是由降低传热过程不可逆性实现的, 适当延长管长可进一步降低反应过程中总熵产率. 同时结合工业生产实际对如何实现热源温度最优分布进行了探讨. 本文的研究结果对碘化氢分解反应器的尺寸参数和工艺条件设计可提供理论指导.

关键词 有限时间热力学, 管式反应器, 碘化氢分解反应, 熵产率最小化, 最优控制理论

1 引言

氢气热值高且燃烧产物对环境没有任何污染, 因而氢能是最有希望替代传统燃料的清洁能源之一. 为有效解决传统能源危机问题, 越来越多的国家开始研究大规模制氢技术. 热化学硫碘循环最早由美国的通用原子能公司提出^[1], 因它可以利用核反应的能量并

且利用效率高, 被公认为最有潜力的制氢方法之一. 迄今为止, 来自不同国家的众多学者们开始广泛研究热化学硫碘(S-I)循环制氢技术^[2~11]. 硫碘循环过程主要包括以下三个反应, 分别是Bunsen反应、硫酸分解和碘化氢(HI)分解反应. 对于碘化氢分解反应, 目前的研究主要包括催化剂性能测试、反应机理分析、数值模拟仿真等方面. 碘化氢分解反应常用催化剂为Pt、

引用格式: 孔锐, 陈林根, 夏少军, 等. 碘化氢分解反应过程熵产率最小化. 中国科学: 技术科学, 2021, 51: 565–579

Kong R, Chen L G, Xia S J, et al. Minimization of entropy generation rate during hydrogen iodide decomposition reaction process (in Chinese). Sci Sin Tech, 2021, 51: 565–579, doi: [10.1360/SST-2020-0008](https://doi.org/10.1360/SST-2020-0008)

Ni等贵金属在活性炭或者 Al_2O_3 基体上制备, 目前主要对催化剂的催化活性和热稳定性进行研究^[12~14]. 对碘化氢分解反应机理的研究主要是使用不同的催化剂进行实验, 基于L-H催化反应机理模型, 推导出分解反应速率方程, 并对动力学参数进行求解^[15~18]. 在数值模拟方面, 主要有应用化工专业软件对碘化氢分解热力学和动力学过程进行模拟^[19~21], 应用CFD软件对碘化氢分解膜反应器进行仿真分析等^[22,23]. HI分解反应转化率低, 因而限制了S-I循环的产氢效率, 同时反应的操作条件也必须充分考虑材料的耐热性和装置的热效率. HI分解转化率的高低直接决定氢气产率的大小, 因而研究该过程极为重要.

有限时间热力学(FTT)或熵产生最小化理论从19世纪70年代中期以来在物理学和工程学领域均取得了较大的发展^[24~50], 目的是在有限时间和有限约束的条件下减少系统的不可逆性. 将FTT理论应用到化学反应过程, 学者们通过以产率和熵产率等为优化目标, 进行了大量的研究^[51~65]. Måsson和Andresen^[51]将FTT理论应用到合成氨反应, 以氨产量最大为优化目标对合成氨反应器进行了研究. Chen等^[54]对 CO_2 加氢合成低碳稀烃反应器中比熵产率进行了分析. Nummedal等^[56]首次应用非线性规划方法以熵产率最小为目标对甲烷蒸汽重整反应器进行优化分析. Wang等^[57]应用非线性规划方法对硫酸分解器中 SO_2 产率最大问题进行了优化. 应用最优控制理论解决优化问题同样是一种有效的方法, Johannessen和Kjelstrup^[59]首次应用该方法求解了二氧化硫氧化反应, 以熵产率最小作为优化目标得到了最优的管长和温度曲线. 研究者们又相继应用该方法对硫酸分解反应器^[60]、 CO_2 加氢合成甲醇反应器^[62]、逆水汽变反应器^[64,65]进行了研究. 目前公开发表的文献中, 尚未开展产率固定条件下, 以熵产率最小为优化目标, 对碘化氢分解反应器过程路径进行FTT优化的研究. 因此本文将应用FTT理论对碘化氢分解反应器进行进一步优化分析.

为了深入研究HI分解反应器中热力学过程, 降低过程中的不可逆性, 进而寻找最优的温度操作路径及管长参数以指导工程实践. 本文将建立碘化氢分解一维活塞流管式反应器模型, 在FTT理论基础上以熵产率最小为优化目标, 分别在管长度固定和变化的两种情况下, 应用最优控制理论将管外热源温度作为可控变量来优化热源的温度分布.

2 系统模型

2.1 反应器模型

选用活性炭(AC)作为HI分解反应的催化剂, 发生化学反应过程如下^[17,18]:

反应是吸热反应, $\Delta_r H$ 是反应焓, 反应温度通常控制在 350°C 到 550°C . 一维活塞流管式反应器示意图如图1所示, 反应管内径为 $d_i(\text{m})$, 长度为 $L(\text{m})$, 催化剂颗粒为理想球形的并均匀填充在管内, 颗粒直径为 $D_p(\text{m})$, 热源温度、混合气体温度、混合气体总压力、混合气体摩尔流率分别为 $T_a(z)$ 、 $T(z)$ 、 $P(z)$ 、 $F_k(z)$, z 代表轴向位置. 对于非等温固定床反应器, $L/D_p > 150$ 时, 可忽略反应器内轴向返混, 适用活塞流模型^[66], 同时反应在高温低压操作条件进行, 因此对反应过程可作如下假设: (1) 反应到达稳定状态, 轴向无返混; (2) 忽略轴向和径向的质量能量扩散; (3) 反应气体为理想气体. 表1列出了参考反应器参数取值, 反应器的混合气体进口组分, 混合气体进口温度和压力及反应器尺寸数据均参考公开发表的文献^[11,54]进行取值, 假定管外热源温度沿管轴方向是线性变化的, 且管内外总传热系数保持为常数.

2.2 守恒方程

反应过程遵循能量、质量和动量守恒, 能量守恒方程为

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\pi d_i q - A_c \rho_c (1 - \varepsilon) r \Delta_r H / 2}{\sum_k (F_k C_{p,k})}, \quad (2)$$

式中 q 为穿过管壁单位面积下的热流密度(W/m^2), 当换热过程服从牛顿传热定律时, $q = U(T_a - T)$, U 是管内外

图1 一维活塞流反应器示意图

Figure 1 Schematic diagram of one-dimensional plug flow reactor.

表 1 反应器工作参数^[11,54]

Table 1 Operating parameters of reactor [11,54]

参数	符号	取值
进口温度	T_0	573 K
热源温度	T_a	(773+100 z/L) K
总传热系数	U	60 W/(m ² K)
混合气体动力黏度	μ	2.3×10^{-5} kg/(m s)
混合气体进口压力	P_0	5 bar
催化剂颗粒密度	ρ_c	1200 kg/m ³
床层孔隙率	ε	0.4
催化剂颗粒直径	D_p	2×10^{-3} m
催化剂总质量	$W_{c,tot}$	1.5268 kg
总摩尔流率	$F_{T,in}$	0.02 mol/s
HI 摩尔分数	$x_{HI,in}$	20%
H ₂ 摩尔分数	$x_{H_2,in}$	0.1%
I ₂ 摩尔分数	$x_{I_2,in}$	0.1%
H ₂ O 摩尔分数	$x_{H_2O,in}$	79.8%
反应管内径	d_i	0.03 m
反应管长度	L	3 m

总传热系数[W/(m² K)], A_c 是反应管的截面积(m²), ρ_c 是催化剂颗粒密度(kg/m³), ε 是催化剂床层孔隙率, r 代表化学反应速率[mol/(kg s)], $C_{p,k}$ 为组分 k 的摩尔定压热容[J/(mol K)], 经验公式为^[67]

$$C_{p,k} = A_k + B_k T + C_k T^2 + D_k T^3 + E_k T^4, \quad (3)$$

式中各项系数 A_k 、 B_k 、 C_k 、 D_k 、 E_k 的值见表2.

经计算 $Re_p/(1-\varepsilon) < 500$, Re_p 为雷诺数, 因此混合气体在管中流动压力降可用Ergun方程表示, 表达式为^[68]

$$\frac{dP}{dz} = - \left[\frac{150\mu(1-\varepsilon)}{D_p} + 1.75G \right] \times \frac{1-\varepsilon}{D_p \varepsilon^3} v_0 \frac{F_T}{F_{T,in}} \frac{P_0}{P} \frac{T}{T_0}, \quad (4)$$

表 2 组分的热力学参数值^[67]

Table 2 Thermodynamic parameter values of components [67]

参数	$k=HI$	$k=H_2O$	$k=H_2$	$k=I_2$
A_k	29.770	33.933	25.399	34.151
$B_k (\times 10^{-3})$	-7.4945	-8.4186	20.178	13.930
$C_k (\times 10^{-5})$	2.0687	-2.9906	-3.8549	-2.0952
$D_k (\times 10^{-8})$	-1.1963	-1.7825	3.1880	1.4362
$E_k (\times 10^{-12})$	2.1010	3.6934	-8.7585	-3.5948
M_k (g/mol)	127.912	18.015	2.016	253.809

式中 μ 代表反应混合物动力黏度[kg/(m s)], 在整个过程中近似为常数, G 是混合气体的表面质量流率[kg/(m² s)], $G = \sum_k (F_k M_k) / A_c$, M_k 为组分 k 的摩尔质量, $F_{T,in}$, P_0 , v_0 分别为进口的总摩尔流率, 进口总压力和进口流速.

摩尔平衡方程为

$$dF_{HI} / dz = A_c \rho_c (1 - \varepsilon) r, \quad (5)$$

$$dF_{H_2} / dz = -A_c \rho_c (1 - \varepsilon) r / 2, \quad (6)$$

$$dF_{I_2} / dz = -A_c \rho_c (1 - \varepsilon) r / 2, \quad (7)$$

$$d\xi / dz = -A_c \rho_c (1 - \varepsilon) r / F_{HI,in}, \quad (8)$$

式(8)中 ξ 为HI的分解转化率.

2.3 化学反应速率方程

Oosawa等^[15]在常压、温度500~700 K时对碘化氢分解反应过程进行了实验研究, 测量数据相对误差小于4%. 根据朗格缪尔吸附原理, 在实验数据结果基础上建立了以活性炭作为催化剂的HI分解反应速率方程^[15]:

$$r = -\eta k p R_{HI}, \quad (9)$$

$$R_{HI} = \frac{x_{HI}}{1 + K_{I_2} p x_{I_2}} - \frac{\sqrt{x_{H_2} x_{I_2}} (1 + K_{I_2} p \frac{x_e}{2})}{K_p (1 + K_{I_2} p x_{I_2})^2}, \quad (10)$$

$$k = 1.58 \times 10^{-1} \exp[-E_{a_1} / (RT)], \quad (11)$$

$$K_{I_2} = 5.086 \times 10^{-11} \exp[-E_{a_2} / (RT)], \quad (12)$$

式中 η 为内扩散有效因子, 取值为0.01, k 和 K_{I_2} 分别为碘化氢分解反应速率常数和碘的吸附反应速率常数, E_{a_1} 和 E_{a_2} 为以上两种反应的活化能, 取值分别为 34.31×10^3 J/mol和 -86.66×10^3 J/mol^[69]. K_p 和 x_e 分别为反应的平衡常数和平衡转化率, K_p 和 ΔG 存在如下转化关系^[70]:

$$K_p = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right), \quad (13)$$

式中 ΔG 的取值可通过查表JANAF^[71]求得.

2.4 模型验证

Oosawa等^[15]以活性炭作为催化剂对HI分解反应进行了研究, 实验使用内径为12 mm的管式固定床反应器, 将HI溶液通过蒸发器后进入反应管进行测试.

结合文献中参数值, 应用建立的反应器数学模型得到了数值计算结果, 图2为不同温度下数值计算结果与实验数据值对比图. 图中热源温度为650 K和700 K时数值结果与实验数据点最大误差不超过8%, 可见与实验结果吻合较好.

2.5 熵产率

根据非平衡热力学理论, 反应器内熵产率由化学反应, 流动和传热三个过程产生^[72,73], 其中化学反应过程的熵产率为

$$\sigma_r = A_c \rho_c r (1 - \varepsilon) \left(-\frac{\Delta_r G}{T} \right). \quad (14)$$

传热过程的熵产率主要由外部热源和混合气体传热引起, 表达式为

$$\sigma_h = \pi d q \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_a} \right). \quad (15)$$

流动过程的熵产率主要由管内混合气体流动产生, 表达式为

$$\sigma_{fr} = A_c v \left[-\frac{1}{T} \left(\frac{dP}{dz} \right) \right]. \quad (16)$$

局部总熵产率由以上三种局部熵产率相加:

$$\sigma_{tot} = \sigma_r + \sigma_h + \sigma_{fr}. \quad (17)$$

总熵产率为局部熵产率在管长度上的积分:

$$\dot{S}_{g,tot} = \int_0^L \sigma_{tot} dz. \quad (18)$$

图2 不同温度下数值模拟值与实验数据值对比图

Figure 2 Comparison of numerical simulation values and experimental data values at different temperatures.

3 优化问题

在工业生产实际中通常要求反应生成物达到一定的产量, 因此在优化过程中保持目标产物 H_2 产率为定值. 该优化问题可描述为在 H_2 产率一定的约束下求解碘化氢分解反应器总熵产率最小值, 同时求解该条件下对应的化学反应过程. 优化问题的约束条件可以分为两类: 一类是能量、动量和质量平衡方程, 这类条件限制了状态变量的变化, 另一类是进出口的边界条件, 如进口温度、进口压力和出口氢气产率, 此类条件均与参考反应器一致, 从而使优化结果具有可对比性.

3.1 最优控制问题描述

根据最优控制理论^[74], 最优控制问题的哈密顿函数 H 为

$$H[\mathbf{x}(z), \boldsymbol{\lambda}(z), u(z)] = \sigma_{tot}[\mathbf{x}(z), u(z)] + \lambda_T(z) \frac{dT}{dz} + \lambda_P(z) \frac{dP}{dz} + \lambda_\xi(z) \frac{d\xi}{dz}, \quad (19)$$

式中 $\mathbf{x} = [T(z), P(z), \xi(z)]$ 为状态变量, $\boldsymbol{\lambda} = [\lambda_T, \lambda_P, \lambda_\xi]$ 为协态变量, 外部热源温度 T_a 为控制变量.

根据极小值原理^[74], 目标函数取极小值时应满足以下必要条件.

$$dT/dz = \partial H / \partial \lambda_T, \quad (20)$$

$$dP/dz = \partial H / \partial \lambda_P, \quad (21)$$

$$d\xi/dz = \partial H / \partial \lambda_\xi, \quad (22)$$

$$d\lambda_T/dz = -\partial H / \partial T, \quad (23)$$

$$d\lambda_P/dz = -\partial H / \partial P, \quad (24)$$

$$d\lambda_\xi/dz = -\partial H / \partial \xi. \quad (25)$$

当哈密顿函数取极值时, 控制变量满足以下方程:

$$dH/dT_a = 0. \quad (26)$$

由式(18)和式(25)求得最优控制温度的方程:

$$T_a = T \left(1 + \frac{\lambda_T T}{\sum_k F_k C_{p,k}} \right)^{-1/2}. \quad (27)$$

3.2 边界条件

最优控制问题的边界条件可以设定为自由或固定值, 当状态变量在边界上自由变化时, 相对应的协态变

量取值为0. 优化反应器与参考反应器相比具有相同的目标产物产率, 混合气体进口温度和混合气体进口压力, 因此边界条件可以概括如下:

$$\xi(0) = 0 \text{ and } \xi(L) \text{ specified}, \quad (28)$$

$$T(0) \text{ specified and } \lambda_T(L) = 0, \quad (29)$$

$$P(0) \text{ specified and } \lambda_P(L) = 0. \quad (30)$$

3.3 求解方法与步骤

最优控制问题包括6个微分方程、1个代数方程和6个边界条件, 可以转化为微分方程组的两点边界值问题, 用Matlab求解器‘bvp4c’求解. 求解过程需要一个合理的初始值, 利用Nummedal等^[56]提出的非线性规划方法将各类约束方程(2)、(4)~(8)和目标函数方程式(18)进行离散化, 在求解过程中将连续的微分方程式转变为离散的差分方程形式, 此时微分方程组被离散为 $(n-1)$ 个微元控制体, 温度 T 、压力 P 、转化率 ξ 、管外热源温度 T_a 变为 n 元向量. 使用参考反应器的计算结果作为非线性规划初始值, 采用Matlab求解器‘fmincon’选取初始100个网格可较快收敛求得离散的初始值. 将上述求解离散初始值结果作为最优控制求解的初始值, 为满足计算精度, ‘bvp4c’求解选取2000个网格计算, 此时计算精度大于 2×10^{-10} . 具体求解算法流程图如图3所示. 求解过程主要分为以下3步: (1) 求解参考反应器数据作为优化过程的参考数据; (2) 在混合气体进口温度和进口压力固定的条件下对参考反应器进行优化, 求解最优 $T_a(z)$, 优化结果记为‘Case 1’; (3) 将管长度 L 作为附加变量, 求解最优长度下对应的 $T_a(z)$, 此时管长度变化区间为1 m到8 m, 优化结果记为‘Case 2’. 表3给出了2种优化反应器在计算过程中边界条件情况, 表中符号“-”代表自由的边界条件.

4 数值结果分析

4.1 参考反应器

参考反应器热源温度 T_a 是沿管程线性增加的, 混合气体进口温度 T_0 为573 K, 进口压力 P_0 为5 bar, 进口组分摩尔分数 $x_{\text{HI},\text{in}}=0.2$, $x_{\text{H}_2\text{O},\text{in}}=0.798$, $x_{\text{H}_2,\text{in}}=0.001$, $x_{\text{I}_2,\text{in}}=0.001$, 参考反应器的氢气产率为 3.64×10^{-4} mol/s, 此时对应的HI转化率为0.182. 优化过程以参考反应器为基础, 催化剂种类、床层孔隙率、反应管内径均与

图3 优化算法流程图

Figure 3 Flowchart of optimization algorithm.

表3 不同优化反应器边界条件情况

Table 3 Boundary conditions of different optimized reactors

参数	Case 1	Case 2
进口温度	参考值	参考值
进口压力	参考值	参考值
进口转化率	0	0
出口温度	-	-
出口压力	-	-
出口转化率	参考值	参考值
反应器长度	参考值	最优值

参考反应器保持一致.

图4为参考反应器热源温度 T_a 、混合气体温度 T 和局部熵产率的变化曲线. 由图4(a)可知, 混合气体温度在进口处急剧增加, 增速由快变慢, 后面与热源温度变化趋势一致, 且两者温差大致保持为常数. 由图4(b)可知, 传热和化学反应过程的局部熵产率占比重大, 流动过程的局部熵产率相对较小. 传热过程的局部熵产率在进口处数值较大并急剧下降, 原因是混合气体温

图4 参考反应器温度和局部熵产率在无量纲轴向位置的变化曲线. (a) 热源温度 T_a 、混合气体温度 T ; (b) 局部熵产率

Figure 4 Variations of temperature and local EGR for reference reactor along the dimensionless axial position. (a) Heat source temperature T_a and mixed gas temperature T ; (b) local EGR.

度急剧上升, 温度差缩小导致热驱动力减小. 化学反应过程的局部熵产率先增加到极大值后逐渐下降, 这是由于在进口处未反应气体远离平衡态, 产生较大的化学反应驱动力, 后期随着反应的进行逐渐接近平衡态.

4.2 管长度固定条件下的最优反应器

图5为管长度固定条件下Case 1最优反应器的温度和局部熵产率变化曲线图. 由图5(a)可知, 热源温度在进口处为591 K, 逐渐增大至928 K, 后到出口处减少到925 K, 热源温度上下限范围为337 K. 反应混合气体温度与热源温度变化趋势相一致, 存在两者温差相对恒定的子区间. 因设定为自由温度出口边界条件, 故两种温度曲线在出口处重合. 由图5(b)可知, 此时化学

反应过程的局部熵产率占比重大, 流动过程的局部熵产率保持在恒定数值. 传热过程的局部熵产率从进口处的最大值沿轴向方向逐渐降低, 这是由于温度升高导致热驱动力减小, 引起传热熵产率降低.

4.3 管长度自由变化条件下的最优反应器

图6为最优反应器的总熵产率和组分熵产率随管长度的变化曲线. 随着长度增加, 最优反应器化学反应的熵产率 $\dot{S}_{g,r}$ 基本保持为常数, 流动的熵产率 $\dot{S}_{g,ff}$ 呈线性增加, 传热的熵产率 $\dot{S}_{g,h}$ 不断减小且在长度较短时减小幅度较大. 存在最优的反应器长度 $L_{\text{opt}}=4.91 \text{ m}$ 使总熵产率 $\dot{S}_{g,\text{tot}}$ 达到二次最优值, 这主要是由传热和流

图5 Case 1最优反应器温度和局部熵产率在无量纲轴向位置的变化曲线. (a) 热源温度 T_a 、混合气体温度 T ; (b) 局部熵产率

Figure 5 Variations of temperature and local EGR for optimal reactor Case 1 along the dimensionless axial position. (a) Heat source temperature T_a and mixed gas temperature T ; (b) local EGR.

图6 最优反应器的总熵产率和各组分熵产率随反应器长度的变化曲线

Figure 6 Variation of total and component EGRs for optimal reactor with reactor length.

动熵产率的折中引起的。

图7为在最优管长度下Case 2优化反应器的温度和局部熵产率变化曲线。由图7(a)可知,进口处热源温度为582 K,随后缓慢增加到844 K,至出口处降低为843 K,热源温度上下限范围为262 K。两种温度曲线 T_a 、 T 的变化规律与Case 1优化反应器温度曲线一致,同样存在温差相对恒定的子区间,但温度差值相对Case 1优化反应器变小。由图7(b)可知,化学反应和流动过程的局部熵产率占主要部分,传热过程的局部熵产率相对Case 1优化反应器进一步减小。这是因为随

着管长增加,传热面积增加,同时根据能量守恒定律,Case 2最优反应器反应过程需要总传热量也相对较少,导致平均热流的减少,同时热源与反应混合气体温差减小使热驱动力也相应减小。

5 讨论和分析

表4给出了参考反应器和最优反应器总熵产率和组分熵产率数值比较。Case 1最优反应器中总熵产率相对参考反应器降低了51.3%,其中传热部分的熵产率降低了72.1%,化学反应和流动过程的熵产率基本保持不变,这说明总熵产率的降低主要是通过优化传热过程实现的。进一步释放反应管长度后,Case 2最优反应器总熵产率和传热过程的熵产率相对参考反应器分别降低了57.6%和89.1%,流动过程的熵产率相对参考反应器增加了50.3%,这主要是由于管长的增加带来了更大的压降损失。

图8为参考反应器和最优反应器局部总熵产率沿程分布对比曲线。参考反应器由进口极大值急剧减小后缓慢减少,而两种优化反应器局部总熵产率沿程分布则相对保持恒定,尤其是Case 2最优反应器。除了参考反应器进口阶段传热过程的局部熵产率占主要部分,在参考反应器其他位置及优化反应器中化学反应过程的局部熵产率均占较大比重,因此是影响总熵产率分布的重要因素。

图9为参考反应器和最优反应器化学反应、流动过程局部熵产率及压力、HI转化率在无量纲轴向位

图7 Case 2最优反应器的温度和局部熵产率在无量纲轴向位置分布曲线。(a) 热源温度 T_a 、混合气体温度 T ; (b) 局部熵产率
Figure 7 Variations of temperature and local EGR for optimal reactor Case 2 along the dimensionless axial position. (a) Heat source temperature T_a and mixed gas temperature T ; (b) local EGR.

表 4 参考反应器和最优反应器熵产率对比(单位: $\text{J K}^{-1} \text{s}^{-1}$)

Table 4 Comparison of EGRs for the reference and optimal reactors (unit: $\text{J K}^{-1} \text{s}^{-1}$)

熵产率	Ref.	Case 1	Case 2
化学反应过程	0.00728	0.00729	0.00681
传热过程	0.03085	0.00862	0.00334
流动过程	0.00557	0.00538	0.00837
总过程	0.04370	0.02129	0.01852
减少%	—	51.3%	57.6%

置上分布图. 由图9(a)可知, 参考反应器和最优反应器化学反应过程的熵产率分布曲线均为先增加到最大值后减小, Case 1和Case 2优化反应器化学反应过程的局部熵产率具有相同的分布规律, 但Case 2最优反应器的绝对值相对更小, 这是由于反应器长度增加相当于延长了反应时间, 因而单位长度下反应速率相对减小, 导致化学反应过程的局部熵产率减小. 由图9(b)可知, 随着无量纲轴向长度增加, 流动过程的局部熵产率也

图 8 参考反应器和最优反应器局部总熵产率在轴向无量纲位置分布曲线

Figure 8 Distribution curves of the local total EGR for the reference and optimal reactors along the axial dimensionless position.

逐渐增加. 流动过程局部熵产率的变化趋势与管内混

图 9 反应器局部熵产率及压力、转化率在无量纲轴向位置上变化曲线. (a) 化学反应过程局部熵产率; (b) 流动过程局部熵产率; (c) 混合气体压力; (d) HI转化率

Figure 9 Variations of local EGRs, pressure and HI conversion rate along the axial dimensionless position. (a) Local EGR due to chemical reaction; (b) local EGR due to fluid flow; (c) mixed gas pressure; (d) HI conversion rate.

合气体温度 T 的变化规律一致,这是因为流动过程的熵产率正比于压力梯度 dP/dz 正比于混合气体温度 T . 因此在该算例内,沿管程温度的变化是影响流动熵产率变化的重要原因. 参考反应器流动过程的局部熵产率相对优化反应器在进口处增加较快,这是由于参考反应器进口温度剧烈增加,气体膨胀加速导致. 由图9(c)可知,参考反应器压力降低0.165 bar, Case 1最优反应器降低0.169 bar, Case 2最优反应器降低0.246 bar, Case 2最优反应器与参考反应器相比,长度增加了63.7%,压降增加了45.6%. 分析结果对碘化氢工业反应器操作工艺有一定的指导意义:即在适当延长反应器长度的情况下,可以选用较低温度的加热器进行加热,但增加长度会造成更大的压力损失,需要更大功率的压气机增压. 同时延长反应管长度也增加了制造成本和设备体积,因此在实际的设计生产过程中需要综合考虑各方面的影响因素. 由图9(d)可知, Case 1和 Case 2最优反应器HI转化率有相同的变化趋势,参考反应器相对Case 1最优反应器在进口段转化率升高较快,在后半段则相对较慢,这与反应器内混合气体温度变化有关,充分说明了高温条件下有利于碘化氢的分解转换.

6 工程应用探讨

6.1 通过控制热源温度实现最优温度分布

由最优反应器温度变化曲线图5(a)和7(a)可以看出最优反应器的管外热源温度变化为准线性变化规律,此种温度曲线可通过采用热流体逆流加热的方式

获得. 对于管长较长的Case 2反应器来说,进口温度相对较小,可同时选择不同种类热流体及调节流体的进口流率以实现最优的温度分布曲线. 当使用高温氦气作为加热流体时,沿高温氦气流动方向温度逐渐减小,氦气流率 F_{He} 可通过式 $F_{He}=\pi d_i q dz / (C_{p,He} dT_a)$ 计算,氦气的定压摩尔热容 $C_{p,He}$ 为常数值,因此实现理论上的最优温度曲线,氦气流率沿管轴向方向是变化的. 最优热源温度曲线在接近出口处达到极大值,此时温度变化率为0,需要无限大氦气流率进行加热,同时热源温度在出口处部分略有下降,此时的加热方式由逆流加热转为顺流加热方式. 为使理论温度曲线更加具有实际意义,可通过改变温度轮廓曲线以达到尽可能接近最优热源温度曲线的效果, Case 1和Case 2最优温度 T_a 、 T 分布曲线及调整后温度 T'_a 、 T' 分布曲线如图10(a)和(b)所示,调整后温度曲线在前部分与最优温度曲线一致,在 $z=0.85$ 处开始呈线性增加,混合气体温度 T 、 T' 在出口处差值小于10 K. 图11(a)和(b)为最优温度和调整后温度对应下的氦气流率分布对比图,图中虚线为实现最优温度条件下氦气加热摩尔流率极大值点,调整后温度曲线对应下的氦气流率在一定的数值范围内变化.

6.2 通过控制热流密度实现最优温度分布

从上述优化结果发现Case 1和Case 2最优反应器热源温度和管内混合气体温度差值均存在相对恒定的区间,因传热系数恒定,即存在热流密度相对恒定的区间,因此可考虑采用控制热流密度的办法进行加热. 若采用恒定的热流密度($q=\text{const}$)传热策略对反应器进行

图 10 反应器最优温度曲线及调整后温度曲线分布图. (a) Case 1最优反应器; (b) Case 2最优反应器

Figure 10 Optimal temperature profile and adjusted temperature distribution curve of reactor. (a) Optimal reactor Case 1; (b) optimal reactor Case 2.

图 11 反应器最优温度及调整后温度对应的氦气流量分布图. (a) Case 1 最优反应器; (b) Case 2 最优反应器
Figure 11 Distribution of helium flow rate corresponding to the optimal reactor temperature and adjusted temperature profiles. (a) Optimal reactor Case 1; (b) optimal reactor Case 2.

图 12 碘化氢转化率和总熵产率随热流密度的变化曲线
Figure 12 Variation curves of HI conversion rate and total EGR with heat flux density.

加热, 当 $q=1065 \text{ W/m}^2$ 时可达到与参考反应器相同的转化率. 图12为反应器内碘化氢转化率和总熵产率随热流密度变化曲线. 表5为 $q=\text{const}$ 反应器和最优反应器总熵产率、总热功率对比, 使用 $q=\text{const}$ 反应器的总熵产率接近Case 1最优反应器的总熵产率, 说明采用恒定的热流密度加热方法可有效降低传热过程的不可逆性. Case 1与Case 2最优反应器消耗的总热功率相对 $q=\text{const}$ 反应器分别降低了12.4%和31.4%, 因此选用优化反应器意味着消耗更少的热量, 在实际工业生产中节能方面具有较大的优势.

图13为 $q=\text{const}$ 反应器与最优反应器热流密度沿管程的分布曲线. 在无量纲轴向坐标 $z<0.6$ 时, Case 1最

优反应器热流密度大于 $q=\text{const}$ 传热策略下的恒定热流密度, 在后半段逐渐降低至出口处为0. Case 2最优反应器热流密度沿管程方向低于恒定热流密度, 且在

表 5 $q=\text{const}$ 反应器和最优反应器总熵产率、热功率对比
Table 5 Comparisons of total EGRs and thermal flow rates for $q = \text{const}$ reactor and optimal reactors

参数	$q=\text{const}$	Case 1	Case 2
总熵产率 (W K^{-1})	0.02178	0.02129	0.01852
总热流率 (W)	301.2	263.8	206.7

图 13 $q=\text{const}$ 反应器与最优反应器热流密度 q 沿管程的分布曲线
Figure 13 Distribution curve of heat flux density q for $q = \text{const}$ reactor and optimal reactors along the tube axial direction.

无量纲轴向坐标 $z < 0.5$ 时分布较为均匀. 文献[64]提出了一种基于热流密度分布曲线和最优反应器尺寸的设计方案, 在实际反应器设计中, 采用电阻丝缠绕的方法控制热流密度, 此时热流密度的大小与电阻丝缠绕的密度相关. 对于实现Case 2最优反应器最优温度分布, 在前半段需要使用均匀的电阻丝缠绕以保持均匀的热流密度, 后半段因热流密度逐渐降低则缠绕密度逐渐减少.

7 结论

本文建立了碘化氢分解活塞流管式反应器FTT模型, 参考反应器选用线性增加的热源温度进行加热, 在固定的混合气体进口温度、进口压力和氢气产率条件下, 利用最优控制理论以总熵产率最小为目标对参考反应器进行优化. 优化过程分别考虑了管长固定和自由变化两种情况, 2种最优反应器的热源温度与反应

混合气体温度均具有相同变化趋势, 存在两者温差相对恒定的子区间. 在管长固定的条件下, Case 1最优反应器的总熵产率相对参考反应器降低了51.3%; 在管长可自由变化的情况下存在二次最优值, Case 2最优反应器总熵产率相对参考反应器降低了57.6%; Case 2反应器总熵产率最小主要是传热和流动过程熵产率的折中; 对比结果发现优化反应器总熵产率的减少主要是通过降低传热过程的不可逆性实现的. 进一步分析了反应器内压力变化, 随着管长度的增加, 所需要的加热温度明显降低, 但却带来了更大的压力损失, 需要更大功率的压气机增压. 最后结合工业生产实际, 通过控制加热温度和热流密度两种方式实现最优的温度分布进行探讨, 发现最优反应器在节能方面具有一定的优势. 本文对碘化氢分解反应进行了优化分析, 并取得一定的研究结果, 可以为反应器尺寸设计及操作工艺的选择控制提供理论指导依据, 计划在下一步工作中开展实验研究, 对结论有效性进行实验验证.

参考文献

- 1 Russell J, McCorkle K, Porter J, et al. Water splitting progress report. In: Proceedings of 1st World Hydrogen Energy Conference. Florida, 1976. 1A105–1A124
- 2 Funk J E. Thermochemical hydrogen production: Past and present. *Int J Hydrogen Energy*, 2001, 26: 185–190
- 3 Zhang P, Wang L J, Chen S Z, et al. Progress of nuclear hydrogen production through the iodine–sulfur process in China. *Renew Sustain Energy Rev*, 2018, 81: 1802–1812
- 4 Zhang P, Chen S Z, Wang L J, et al. Study on a lab-scale hydrogen production by closed cycle thermo-chemical iodine–sulfur process. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35: 10166–10172
- 5 Wang L J, Li D C, Zhang P, et al. The HI catalytic decomposition for the lab-scale H_2 producing apparatus of the iodine–sulfur thermochemical cycle. *Int J Hydrogen Energy*, 2012, 37: 6415–6421
- 6 Guo H F, Zhang P, Chen S Z, et al. Comparison of various circuit designs in the HI decomposition section of the iodine–sulfur process. *Int J Hydrogen Energy*, 2012, 37: 12097–12104
- 7 Yan X L, Sato H, Sumita J, et al. Design of HTTR-GT/ H_2 test plant. *Nucl Eng Des*, 2018, 329: 223–233
- 8 Kasahara S, Kubo S, Onuki K, et al. Thermal efficiency evaluation of HI synthesis/concentration procedures in the thermochemical water splitting IS process. *Int J Hydrogen Energy*, 2004, 29: 579–587
- 9 Li P J, Hung T C, Pei B S, et al. A thermodynamic analysis of high temperature gas-cooled reactors for optimal waste heat recovery and hydrogen production. *Appl Energy* 2012, 99: 183–191
- 10 Kasahara S, Hwang G J, Nakajima H, et al. Effects of process parameters of the IS process on total thermal efficiency to produce hydrogen from water. *J Chem Eng Jpn / JCEJ*, 2003, 36: 887–899
- 11 Shin Y, Lee T, Lee K, et al. Modeling and simulation of HI and H_2SO_4 thermal decomposers for a 50 NL/h sulfur-iodine hydrogen production test facility. *Appl Energy*, 2016, 173: 460–469
- 12 Zhang Y, Zhou J, Wang Z, et al. Catalytic thermal decomposition of hydrogen iodide in sulfur–iodine cycle for hydrogen production. *Energy Fuels*, 2008, 22: 1227–1232
- 13 Lin X D. Basic research on HI catalytic decomposition, membrane separation and purification in the sulfur-iodine cycle for hydrogen production

- (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Hangzhou: Zhejiang University, 2014 [林祥东. 硫碘循环中碘化氢催化分解、膜分离及纯化基础研究. 博士学位论文. 杭州: 浙江大学, 2014]
- 14 Wang L J, Zhang P, Chen S Z, et al. Overview of the development of catalysts for HI decomposition in the iodine-sulfur thermochemical cycle at INET. *Nucl Eng Des*, 2014, 271: 60–63
 - 15 Oosawa Y, Kumagai T, Mizuta S, et al. Kinetics of the catalytic decomposition of hydrogen iodide in the magnesium-iodine thermochemical cycle. *BCSJ*, 1981, 54: 742–748
 - 16 Shindo Y, Ito N, Haraya K, et al. Kinetics of the catalytic decomposition of hydrogen iodide in the thermochemical hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy*, 1984, 9: 695–700
 - 17 Favuzza P, Felici C, Nardi L, et al. Kinetics of hydrogen iodide decomposition over activated carbon catalysts in pellets. *Appl Catal B-Environ*, 2011, 105: 30–40
 - 18 Nguyen T D B, Ghoo Y K, Cho W C, et al. Kinetics and modeling of hydrogen iodide decomposition for a bench-scale sulfur-iodine cycle. *Appl Energy*, 2014, 115: 531–539
 - 19 Zhang Y W, Zhou J H, Chen Y, et al. Experiment and simulation study on HI decomposition for SI thermochemical cycle (in Chinese). *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2008, 29: 1149–1154 [张彦威, 周俊虎, 陈云, 等. 硫碘循环制氢中碘化氢分解的化学模拟及实验研究. 太阳能学报, 2008, 29: 1149–1154]
 - 20 Zhang Y W, Liu J B, Lin X D, et al. Detailed kinetic modeling of homogeneous HI decomposition for hydrogen production, part I: Effect of H_2O on HI decomposition. *Int J Hydrogen Energy*, 2012, 37: 16864–16870
 - 21 Zhang Y W, Liu J B, Lin X D, et al. Detailed kinetic modeling of homogeneous HI decomposition for hydrogen production—Part II: Effect of I_2 on HI decomposition. *Int J Hydrogen Energy*, 2013, 38: 4308–4314
 - 22 Goswami N, Singh K K, Kar S, et al. Numerical simulations of HI decomposition in packed bed membrane reactors. *Int J Hydrogen Energy*, 2014, 39: 18182–18193
 - 23 Goswami N, Singh K K, Kar S, et al. Numerical simulations of HI decomposition in coated wall membrane reactor and comparison with packed bed configuration. *Appl Math Model*, 2016, 40: 9001–9016
 - 24 Andresen B, Berry R S, Ondrechen M J, et al. Thermodynamics for processes in finite time. *Acc Chem Res*, 1984, 17: 266–271
 - 25 Chen L G, Wu C, Sun F R. Finite time thermodynamic optimization or entropy generation minimization of energy systems. *J Non-Equilibrium Thermodyn*, 1999, 22: 327–359
 - 26 Chen L G. Finite-Time Thermodynamic Analysis of Irreversible Processes and Cycles (in Chinese). Beijing: Higher Education Press, 2005 [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]
 - 27 Andresen B. Current trends in finite-time thermodynamics. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 2690–2704
 - 28 Li J, Chen L G, Ge Y L, et al. Progress in the study on finite time thermodynamic optimization for direct and reverse two-heat-reservoir thermodynamic cycles (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2013, 62: 130501 [李俊, 陈林根, 戈延林, 等. 正反向两源热力循环有限时间热力学性能优化的研究进展. 物理学报, 2013, 62: 130501]
 - 29 Ding Z M, Chen L G, Wang W H, et al. Progress in study on finite time thermodynamic performance optimization for three kinds of microscopic energy conversion systems (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2015, 45: 889–918 [丁泽民, 陈林根, 王文华, 等. 三类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]
 - 30 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
 - 31 Chen L G, Xia S J. Generalized Thermodynamic Dynamic-Optimization for Irreversible Processes (in Chinese). Beijing: Science Press, 2017 [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]
 - 32 Chen L G, Xia S J. Generalized Thermodynamic Dynamic-Optimization for Irreversible Cycles—Engineering Thermodynamic Plants and Generalized Engine Cycles (in Chinese). Beijing: Science Press, 2018 [陈林根, 夏少军. 不可逆循环的广义热力学动态优化-工程热力装置与广义机循环. 北京: 科学出版社, 2018]
 - 33 Chen L G, Xia S J. Generalized Thermodynamic Dynamic-Optimization for Irreversible Cycles—Thermodynamic and Chemical Theoretical Cycles (in Chinese). Beijing: Science Press, 2018 [陈林根, 夏少军. 不可逆循环的广义热力学动态优化-热力与化学理论循环. 北京: 科学出版社, 2018]
 - 34 Chen L G, Feng H J, Xie Z H, et al. Interaction mechanism among material flows, energy flows and environment and generalized thermodynamic

- optimizations for iron and steel production processes (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2018, 48: 111–135 [陈林根, 冯辉君, 谢志辉, 等. 钢铁生产流程物流-能流-环境作用机理及广义热力学优化. 中国科学: 技术科学, 2018, 48: 111–135]
- 35 Kaushik S C, Tyagi S K, Kumar P. *Finite Time Thermodynamics of Power and Refrigeration Cycles*. New York: Springer, 2018
 - 36 Sieniutycz S, Szwaig Z. *Optimizing Thermal, Chemical and Environmental Systems*. Oxford: Elsevier, 2018
 - 37 You J, Chen L G, Wu Z X, et al. Thermodynamic performance of Dual-Miller cycle (DMC) with polytropic processes based on power output, thermal efficiency and ecological function. *Sci China Tech Sci*, 2018, 61: 453–463
 - 38 Feng Y L, Chen L G, Meng F K, et al. Influences of external heat transfer and Thomson effect on the performance of TEG-TEC combined thermoelectric device. *Sci China Tech Sci*, 2018, 61: 1600–1610
 - 39 Patel V K, Savsani V J, Tawhid M A. *Thermal System Optimization*. Cham: Springer, 2019
 - 40 Ding Z M, Chen L G, Ge Y L, et al. Optimal performance regions of an irreversible energy selective electron heat engine with double resonance. *Sci China Tech Sci*, 2019, 62: 337–405
 - 41 Xia S J, Chen L G. Generalized dissipation minimization for generalized flow transfer processes (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2019, 49: 501–517 [夏少军, 陈林根. 广义流传递过程的广义耗散最小化. 中国科学: 技术科学, 2019, 49: 501–517]
 - 42 Chen L G, Xia S J. Progresses in generalized thermodynamic dynamic-optimization of irreversible processes (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2019, 49: 981–1022 [陈林根, 夏少军. 不可逆过程广义热力学动态优化研究进展. 中国科学: 技术科学, 2019, 49: 981–1022]
 - 43 Chen L G, Xia S J, Feng H J. Progress in generalized thermodynamic dynamic-optimization of irreversible cycles (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2019, 49: 1223–1267 [陈林根, 夏少军, 冯辉君. 不可逆循环的广义热力学动态优化研究进展. 中国科学: 技术科学, 2019, 49: 1223–1267]
 - 44 Xia S J, Chen L G, Feng H J. Optimal configurations for maximizing generalized output of two-finite-potential-reservoir endoreversible generalized engine cycles (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2020, 50: 276–286 [夏少军, 陈林根, 冯辉君. 两有限势库内可逆广义机最大广义输出的最优构型. 中国科学: 技术科学, 2020, 50: 276–286]
 - 45 Chen L G, Meng F K, Ge Y L, et al. Performance optimization of a class of combined thermoelectric heating devices. *Sci China Tech Sci*, 2020, 63: 2640–2648
 - 46 Chen L G, Li J. *Thermodynamic Optimization Theory for Two-Heat-Reservoir Cycles* (in Chinese). Beijing: Science Press, 2020 [陈林根, 李俊. 两热源循环热力学优化理论. 北京: 科学出版社, 2020]
 - 47 Bejan A. *Entropy Generation through Heat and Fluid Flow*. New York: Wiley, 1982
 - 48 Bejan A. Entropy generation minimization: The new thermodynamics of finite-size devices and finite-time processes. *J Appl Phys*, 1996, 79: 1191–1218
 - 49 Bejan A. Notes on the history of the method of entropy generation minimization (finite time thermodynamics). *J Non-Equilib Thermodyn*, 1996, 21: 239–242
 - 50 Bejan A. *Entropy Generation Minimization*. Boca Raton FL: CRC Press, 1996
 - 51 Måsson B, Andresen B. Optimal temperature profile for an ammonia reactor. *Ind Eng Chem Proc Des Dev*, 1986, 25: 59–65
 - 52 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 [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]
 - 53 Chen Q X, Xia S J, Wang W H, et al. Entropy generation rate minimization of steam methane reforming reactor with Dulong–Petit heat transfer law (in Chinese). *Energy Conser*, 2018, 426: 31–40 [陈庆晓, 夏少军, 王文华, 等. Dulong-Petit传热规律下甲烷蒸汽重整反应器熵产率最小化. 节能, 2018, 426: 31–40]
 - 54 Chen L G, Zhang L, Xia S J, et al. Entropy Generation minimization for CO₂ hydrogenation to light olefins. *Energy*, 2018, 147: 187–196
 - 55 Li P L, Chen L G, Xia S J, et al. Maximum hydrogen production rate optimization for tubular steam methane reforming reactor. *Int J Chem Reactor Eng*, 2019, 17: 20180191
 - 56 Nummedal L, Røsjorde A, Johannessen E, et al. Second law optimization of a tubular steam reformer. *Chem Eng Processing-Process Intensification*, 2005, 44: 429–440
 - 57 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
 - 58 Kjelstrup S, Johannessen E, Røsjorde A, et al. Minimizing the entropy production of the methanol producing reaction in a methanol reactor. *Int J Thermodyn*, 2000, 3: 147–153

- 59 Johannessen E, Kjelstrup S. Minimum entropy production rate in plug flow reactors: An optimal control problem solved for SO₂ oxidation. [Energy](#), 2004, 29: 2403–2423
- 60 van der Ham L V, Gross J, Verkooijen A, et al. Efficient conversion of thermal energy into hydrogen: Comparing two methods to reduce exergy losses in a sulfuric acid decomposition reactor. [Ind Eng Chem Res](#), 2009, 48: 8500–8507
- 61 Zhang L, Xia S J, Chen L G, et al. Entropy generation rate minimization for hydrocarbon synthesis reactor from carbon dioxide and hydrogen. [Int J Heat Mass Transfer](#), 2019, 137: 1112–1123
- 62 Li P L, Chen L G, Xia S J, et al. Entropy generation rate minimization for methanol synthesis via a CO₂ hydrogenation reactor. [Entropy](#), 2019, 21: 174–194
- 63 Chen L G, Wang C, Xia S J, et al. Thermodynamic analyses and optimizations of extraction process of CO₂ from acidic seawater by using hollow fiber membrane contactor. [Int J Heat Mass Transfer](#), 2018, 124: 1310–1320
- 64 Zhang L, Chen L G, Xia S J, et al. Entropy generation minimization for reverse water gas shift (RWGS) reactors. [Entropy](#), 2018, 20: 415
- 65 Zhang L, Chen L G, Xia S J, et al. Multi-objective optimization for helium-heated reverse water gas shift reactor by using NSGA-II. [Int J Heat Mass Transfer](#), 2020, 148: 119025
- 66 Li S F. Reaction Engineering (in Chinese). 3rd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2013 [李绍芬. 反应工程. 第3版. 北京: 化学工业出版社, 2013]
- 67 Carl Y L. Chemical Properties Handbook. New York: McGraw-Hill, 1999
- 68 Hicks R E. Pressure drop in packed beds of spheres. [Ind Eng Chem Res](#), 1970, 9: 500–502
- 69 Hwang G J, Onuki K. Simulation study on the catalytic decomposition of hydrogen iodide in a membrane reactor with a silica membrane for the thermochemical water-splitting IS process. [J Membrane Sci](#), 2001, 194: 207–215
- 70 Shen W D, Tong J G. Engineering Thermodynamics (in Chinese). 5th ed. Beijing: Higher Education Press, 2016 [沈维道, 童均耕. 工程热力学. 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2016]
- 71 JANAF Thermochemical Tables. Midland: Dow Chemical Company, 1977
- 72 Groot S R, Mazur P. Non-Equilibrium Thermodynamics. London: Dover, 1984
- 73 Kjelstrup S, Bedeaux D, Johannessen E, et al. Non-Equilibrium Thermodynamics for Engineers. Singapore: World Scientific, 2010
- 74 Hu S S, Wang Z Q, Hu W L. Optimal Control Theory and System (in Chinese). Beijing: Science Press, 2005 [胡寿松, 王执铨, 胡维礼. 最优控制理论与系统. 北京: 科学出版社, 2005]

Minimization of entropy generation rate during hydrogen iodide decomposition reaction process

KONG Rui³, CHEN LinGen^{1,2}, XIA ShaoJun³, ZHANG Lei^{1,2,3}, LI PengLei^{1,2,3},
GE YanLin^{1,2} & FENG HuiJun^{1,2}

¹ Institute of Thermal Science and Power Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;

² School of Mechanical & Electrical Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;

³ College of Power Engineering, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China

The thermochemical sulfur-iodine cycle is one of the potential hydrogen production processes. The hydrogen iodide (HI) decomposition reaction is the key step in hydrogen production, and the HI conversion rate determines the level of hydrogen production efficiency. To further analyze and optimize the thermodynamic performance of the HI decomposition process from the perspective of the second law of thermodynamics, this paper establishes a one-dimensional plug flow model of the HI decomposition tubular reactor and conducts performance optimization through the minimization of entropy generation rate (EGR) in the decomposition reaction system as an optimization objective based on the finite-time thermodynamic theory. Considering the total EGR of the heat transfer, fluid flow, and chemical reaction processes, the optimization analyses are performed under the given constraints of the mixed gas inlet temperature and pressure and hydrogen production rate. Two cases are considered, first, the tube length is fixed and variable; second, the optimal control theory is used to solve the optimal distribution of the temperature of the heat source outside the tube. The results show that there is a relatively constant sub-interval between the temperature of the heat source outside the tube and temperature of the mixed gas in the optimized reactor. The range of the variation is wider than that of a reference reactor where the heat source varies linearly. Compared with the reference reactor, the total EGR of the optimal reactor with a fixed tube length ($L = 3$ m) is reduced by 35.9%, and there is a twice optimal total EGR when the tube length is freely changed. The optimal reactor length $L_{\text{opt}} = 4.91$ m, and the total EGR is reduced by 40.4% compared with the reference reactor. The reduction of the total EGR is mainly achieved by reducing the irreversibility of the heat transfer process. The total EGR can be further reduced during the reaction process by properly extending the tube length. Simultaneously, how to achieve the optimal distribution of heat source temperature is discussed along with the actual industrial production. The results obtained can provide theoretical guidelines for selecting the size parameters and process conditions of HI decomposition reactors.

finite time thermodynamics, tubular reactor, hydrogen iodide decomposition, entropy generation rate minimization, optimal control theory

doi: [10.1360/SST-2020-0008](https://doi.org/10.1360/SST-2020-0008)