

球形颗粒内三重周期极小曲面结构的 甲烷水蒸气重整制氢反应性能研究

吴志宏, 杨剑, 王秋旺

(西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 为优化颗粒堆积床内的催化剂几何结构并提升制氢效率, 研究了三重周期极小曲面结构催化剂对甲烷水蒸气重整反应的影响。使用固体颗粒法数值模拟对比了三重周期极小曲面结构催化剂颗粒与传统通孔催化剂颗粒、球形催化剂颗粒的流动、换热、反应性能。以发生反应的催化剂颗粒为研究对象并结合传统热阻理论, 提出了一种热阻评价方法, 从热量传递与转化的角度探索反应器内制氢反应的性能。结果表明: 所提热阻评价方法可以反映出制氢反应的性能规律; 三重周期极小曲面结构球形催化剂, 在流动性能上比普通球形结构降低了 22.97% 的流动能量损耗; 在换热性能上具有最高的出口温度, 比普通球形结构提高了 4.48 K, 减小了 28.68% 的对流换热热阻; 在反应性能上具有最大的制氢速率, 比普通球形结构提高了 49.93%, 减小了 27.45% 的化学反应热阻; 综合来看, 降低了 28.03% 的综合热阻。研究结果说明了三重周期极小曲面结构在甲烷水蒸气重整反应中的高效性, 并为颗粒堆积床内的性能比较提供了新的分析方法。

关键词: 甲烷水蒸气重整; 制氢; 三重周期极小曲面; 催化剂几何结构; 热阻评价方法

中图分类号: TK124 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202510006 **文章编号:** 0253-987X(2025)10-0064-11

Study on the Performance of Methane Steam Reforming Reaction for Hydrogen Production in Spherical Particles with Triply Periodic Minimal Surface Structures

WU Zhihong, YANG Jian, WANG Qiuwang

(MOE Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To optimize catalyst geometric structures in packed beds and enhance hydrogen production efficiency, the effects of triple-periodic minimal surface (TPMS) structured catalysts on methane steam reforming reactions is investigated. The solid particle method is employed for numerical simulations comparing the flow, heat transfer, and reaction performance among TPMS-structured catalyst particles, conventional through-hole catalyst particles, and spherical catalyst particles. By analyzing reactive catalyst particles and incorporating classical thermal resistance theory, a novel thermal resistance evaluation method is developed to evaluate hydrogen production performance from the perspective of heat transfer and conversion. Results demonstrate that: The proposed thermal resistance evaluation method effectively reflects hydrogen production performance characteristics; the TPMS-structured spherical catalysts reduce flow energy loss by 22.97% compared to conventional

收稿日期: 2025-02-12。 作者简介: 吴志宏(1996—), 男, 博士生; 王秋旺(通信作者), 男, 教授, 博士生导师。 基金
项目: 国家自然科学基金资助项目(52130609)。

网络出版时间: 2025-03-25 网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.t.20250325.1329.002>

spherical structures; in terms of heat transfer performance, they achieve the highest outlet temperature, showing a 4.48 K increase over conventional spherical structures while reducing convective heat transfer resistance by 28.68%; regarding reaction performance, they exhibit the maximum hydrogen production rate, which is 49.93% higher than that of conventional spherical structures, along with a 27.45% reduction in chemical reaction thermal resistance; overall, they achieve 28.03% reduction in total thermal resistance. These findings demonstrate the superior efficiency of TPMS structures in methane steam reforming and provide a novel analytical approach for performance evaluation in packed beds.

Keywords: methane steam reforming; hydrogen production; triply periodic minimal surfaces; catalyst geometry structure; thermal resistance evaluation method

氢能有高能量密度、零排放等优点^[1],其发热量高于化石燃料、化工燃料和生物燃料^[2],是一种具有广阔前景的二次能源。目前,关于制氢方法的研究众多,如化石燃料重整^[3]、光热协同制氢^[4]、电化学驱动的醇类脱氢^[5]、生物质催化热解制氢^[6]等。然而,由于技术成熟度、生产成本、产量等因素限制,新型制氢方法尚未大规模工业应用,通过化石燃料重整制氢仍然是目前主要的工业用氢来源。根据国际能源署《2023 年全球氢能回顾》^[7]中的数据,目前通过甲烷重整制氢占全球工业制氢总量的 62%,而颗粒堆积床则是该制氢方法中使用的主要反应器。

关于甲烷重整制氢,目前人们已经做了很多研究,例如:有些研究者通过实验研究了重整制氢过程中的碳沉积反应^[8]、反应机理^[9]及催化剂中稀土元素的影响^[10];还有一些研究者通过热力学分析,得到重整制氢综合能源系统的热力学特性和经济特性^[11]。此外,数值模拟方法也应用于重整制氢的改进和结果预测,如甲烷水蒸气重整制氢的反应机理路径的数值研究^[12]、预热颗粒堆积床的瞬态过程研究^[13]等,数值模拟方法以其预测结果较为准确、运算速度快的优点被广泛应用。目前,针对颗粒堆积床反应器内的数值模拟中的典型方法有等效介质法、固体颗粒法等。固体颗粒法属于孔隙尺度方法,适合模拟计算催化剂表面的具体反应情况,反映局部流动、换热、反应特征。该方法最先由 Dixon 等^[14]提出,并用其来模拟研究颗粒堆积床内的甲烷水蒸气重整反应。Behnam 等^[15]使用固体颗粒法对比了甲烷水蒸气重整反应的模拟结果与实验结果,验证了固体颗粒法的准确性。为了探究颗粒堆积床反应器内的流动、换热、反应特征及性能,本文研究使用了固体颗粒法。

颗粒堆积床反应器是甲烷水蒸气重整制氢过程中的关键部件,堆积床反应器的流动传热传质性能

表现直接决定制氢的效率,而改变堆积床内的几何结构是最直接有效地提升流动传热传质性能的方式之一。对此,大量研究人员进行了相关研究。一些研究人员提出了改变颗粒堆积床结构,如增加泡沫金属结构^[16]等。有的研究人员对颗粒结构进行创新,如 Karthik 等^[17]研究了在颗粒堆积床反应器内不同催化剂形状对于甲烷水蒸气重整反应性能的影响,包括圆柱形、三叶草形、雏菊形、空心圆柱形、环切形、七孔圆柱形等,结果表明催化剂的几何结构对反应性能影响很大,其中三叶草形结构的催化剂效果最好。Dixon 等^[18]研究了圆柱状催化剂中通孔数量对甲烷水蒸气重整反应的性能影响,结果发现催化剂上通孔数量越多,反应物与催化剂接触面积越大,反应性能越好。综上所述可知,改变催化剂的几何结构可以影响反应性能。三重周期极小曲面是一种具有一阶和二阶连续性、零平均曲率,除了自相交外没有奇点的数学曲面。近年来,随着 3D 打印技术的普及,三重周期极小曲面结构成为各领域几何拓扑优化的热点。Thomas 等^[19]分析对比了用于膜蒸馏的三重周期极小曲面结构间隔件与普通市售间隔件的热质传递性能,结果表明,该三重周期极小曲面结构间隔件比市售间隔件的水通量提高了 60%,综合膜传热系数提高了 63%。Li 等^[20]提出了超临界 CO₂ 循环中三重周期极小曲面结构仿生印刷电路热交换器,结果发现,在泵功相同的前提下,该三重周期极小曲面结构仿生印刷电路热交换器总体热性能提高了 15%~100%,努塞尔数增加了 16%~120%。综上所述可知,三重周期极小曲面结构可以一定程度上提升传热传质效率。因此,将三重周期极小曲面结构与催化剂颗粒结合探寻其对甲烷水蒸气重整反应的影响具有研究价值。

目前,还未有关于三重周期极小曲面结构催化剂对甲烷水蒸气重整反应影响的研究。本文构建了

热阻评价方法,从热量转化的角度出发研究催化剂结构对甲烷水蒸气重整反应的影响;通过对比普通球形结构、四通孔球形结构和三重周期极小曲面球形结构催化剂在流动换热工况和化学反应工况下的结果,探究了三重周期极小曲面结构催化剂流动、传热、反应性能的优劣;探寻了化学反应热阻与换热、反应性能之间的关系。

1 甲烷水蒸气重整反应数值方法

1.1 物理模型

本文研究了3种球形结构催化剂模型:普通球形(N)结构催化剂、四通孔球形(H)结构催化剂和三重周期极小曲面球形(T)结构催化剂。通过在N结构催化剂模型上增加通孔结构得到H结构催化剂模型,H结构催化剂颗粒为工业生产中应用最广泛的催化剂颗粒;将三重周期极小曲面(TPMS)结构模型与N结构模型进行布尔运算得到T结构模型。3种球形催化剂外径统一,为8 mm。如图1所示,本文研究中的物理模型为8 mm×8 mm×80 mm的方管 and 球形催化剂。图2(a)和2(b)展示了H与T结构模型的主视图,不同结构催化剂模型的具体几何参数如表1所示,其中H与T结构具有相同的表面积。

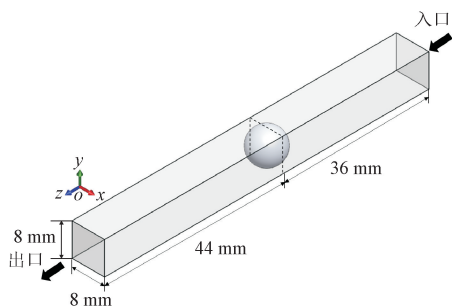
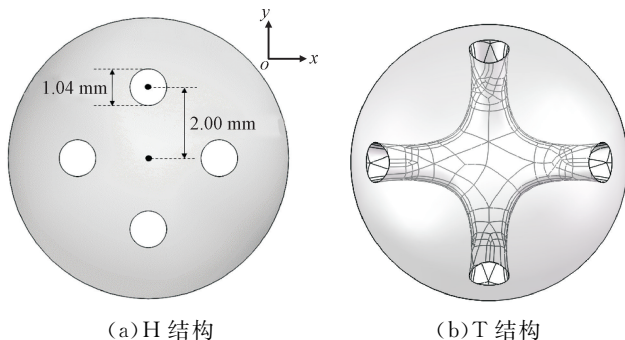


图1 物理模型示意图

Fig. 1 Physical model of the study



(a) H 结构

(b) T 结构

图2 H与T结构催化剂模型主视图

Fig. 2 Main view of H and T structure catalyst model

表1 3种结构催化剂模型参数

Table 1 Geometric parameters of different structure catalysts

催化剂结构	体积/mm ³	表面积/mm ²	空隙率
T	226.59	276.94	0.44
N	260.12	197.06	0.51
H	237.24	276.94	0.46

本文研究中,TPMS球形结构催化剂的构建方法参照Cheng等^[21]。通过

$$10[\cos(2.5x)\cos(2.5y) + \cos(2.5y)\cos(2.5z) + \cos(2.5z)\cos(2.5x)] - 5[\cos(5x) + \cos(5y) + \cos(5z)] - 12 = 0 \quad (1)$$

获得单一周期的三重周期极小曲面,再与球状曲面

$$x^2 + y^2 + z^2 = 16 \quad (2)$$

进行耦合后获得T结构模型。

1.2 控制方程

在本文研究中,采用SST $k-\omega$ 流动模型研究了湍流状态下的流动,雷诺数 Re 的分布范围为4 000~10 000。为了更好地对比不同结构的球形颗粒的性能,本文使用仅有流动换热的工况和含有化学反应的工况来分别研究流动换热和化学反应的结果。在仅有流动换热的工况中,主要控制方程如式(3)~(5)所示。连续性方程为

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0 \quad (3)$$

式中: u_i 为 i 方向上的速度; x_i 为笛卡尔坐标系下 i 方向的分量。动量方程为

$$\frac{\partial \rho_i u_i u_j}{\partial x_j} = -\frac{\partial p}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[(\mu + \mu_t) \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right] \quad (4)$$

式中: i, j 为方向; ρ_i 为流体密度; μ 为流体动力黏度; μ_t 为湍流动力黏度; p 为压力。流体域能量方程为

$$\frac{\partial \rho_i u_i T}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\frac{k_f}{c_p} + \frac{\mu_t}{\sigma_T} \right) \frac{\partial T}{\partial x_i} \right] \quad (5)$$

式中: T 为温度; k_f 为流体导热系数; c_p 为比定压热容; σ_T 为湍流普朗克数。

在含有化学反应的工况模拟中,使用孔隙尺度模型中的固体颗粒法^[15]进行研究,使用自编程序定义物质的扩散过程以及受化学反应速率影响的能量源项及物质源项。流体域与固体域的控制方程分开定义。流体域的连续性方程、动量守恒方程以及能量方程如式(3)~(5)所示,固体域的能量守恒方程为

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x_i^2} + S_h = 0 \quad (6)$$

$$S_h = \rho_s \sum_{j=1}^g r_j (-\Delta H_j) \quad (7)$$

式中: S_h 代表固体域内的能量源项,表示在固体催化剂近壁面处发生化学反应的反应总热; ΔH_j 为反应 j 的化学反应热; r_j 为反应 j 的化学反应速率; ρ_s 为催化剂的固体密度; g 为化学反应数量。在流体与催化剂固体颗粒的交界壁面处,采取耦合设置(在 FLUENT 软件中为 Coupled 选项)。边界条件设置为壁面流体侧与固体侧的温度相等、热通量大小相同方向相反。

此工况下定义了物质的传质行为,流体域内的物质守恒方程定义为

$$\frac{\partial(\rho_t u_i \phi_k)}{\partial x_i} = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} [\rho_t (D_k + D_{t,k}) \phi_k] \quad (8)$$

固体域内的物质守恒方程为

$$0 = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho_s D_{\text{eff},k} \frac{\partial \phi_k}{\partial x_i} \right) + S_k \quad (9)$$

$$S_k = \rho_s \sum_{j=1}^g (\alpha_{kj} r_j) M_k \quad (10)$$

式中: ϕ_k 代表第 k 个物质的质量分数; D_k 和 $D_{t,k}$ 分别代表第 k 个物质的分子扩散系数和湍流扩散系数; $D_{\text{eff},k}$ 代表催化剂内第 k 个物质的固体域等效扩散系数; S_k 代表固体域内的物质源项,即在固体催化剂近壁面处反应生成或者消耗的物质总量。

流体域及固体域内物质守恒方程的扩散系数分别为

$$D_k = \frac{1 - \phi_k}{\sum_{j=1}^{N_{\text{sp}}} \phi_j D_{k,j}^{-1}}, j \neq k \quad (11)$$

$$D_{k,j} = \frac{0.001 T^{1.75} (M_k^{-1} + M_j^{-1})^{0.5}}{p (V_k^{0.33} + V_j^{0.33})^2} \quad (12)$$

$$D_{t,k} = \frac{\mu_t}{Sc_{t,k}} \quad (13)$$

$$D_{\text{eff},k} = \frac{\epsilon_p}{\tau_p} D_k \quad (14)$$

$$\frac{1}{D_k} = \frac{1}{D_{k,\text{md}}} + \frac{1}{D_{K,k}} \quad (15)$$

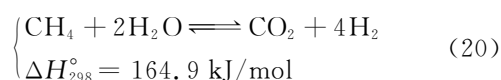
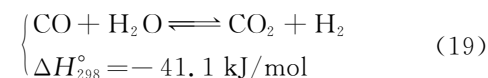
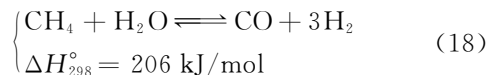
$$D_{K,k} = 9.7 \times 10^3 \bar{r}_p \sqrt{\frac{T}{M_k}} \quad (16)$$

$$\frac{1}{D_{k,\text{md}}} = \frac{\sum_{j=1}^{N_{\text{sp}}} D_{k,j}^{-1} (\phi_j - \phi_k N_j N_k^{-1})}{1 - y_k \sum_{j=1}^{N_{\text{sp}}} N_j N_k^{-1}} \quad (17)$$

式中: N_{sp} 代表物质数量; $D_{k,j}$ 代表第 k 个物质和第 j 个物质的二元分子扩散系数; M_k 和 M_j 代表第 k 个物质和第 j 个物质的分子摩尔质量; V_k 和 V_j 是物质

k 和物质 j 的分子体积; $Sc_{t,k}$ 代表第 k 个物质的湍流施密特数; ϵ_p 和 τ_p 分别代表催化剂内部的孔隙率和迂曲度; D_k 代表修正前物质 k 的等效扩散系数; $D_{k,\text{md}}$ 代表物质 k 的分子扩散系数; $D_{K,k}$ 为物质 k 的努森扩散系数; N_j 和 N_k 代表 j 物质和 k 物质的摩尔通量; $\bar{r}_p$ 代表催化剂内部平均孔隙。

在反应机理部分,本文使用 Hou 等^[22] 的甲烷水蒸气重整反应速率公式,真实反应过程包含若干基元反应。为简化模拟过程,仅考虑 3 个主要反应



式中: ΔH_{298}° 为标准焓变。3 个反应的化学反应速率分别为

$$r_1 = \frac{k_1 [p(\text{CH}_4) p(\text{H}_2\text{O}) - p^3(\text{H}_2) p(\text{CO}) K_1^{-1}]}{p^{2.5}(\text{H}_2) E^2} \quad (21)$$

$$r_2 = \frac{k_2 [p(\text{CO}) p(\text{H}_2\text{O}) - p(\text{H}_2) p(\text{CO}_2) K_2^{-1}]}{p(\text{H}_2) E^2} \quad (22)$$

$$r_3 = \frac{k_3 [p(\text{CH}_4) p^2(\text{H}_2\text{O}) - p^4(\text{H}_2) p(\text{CO}_2) K_3^{-1}]}{p^{3.5}(\text{H}_2) E^2} \quad (23)$$

$$E = 1 + K(\text{CO}) p(\text{CO}) + K(\text{H}_2) p(\text{H}_2) + K(\text{CH}_4) p(\text{CH}_4) + K(\text{H}_2\text{O}) p(\text{H}_2\text{O}) / p(\text{H}_2) \quad (24)$$

式中: $r_1 \sim r_3$ 为 3 个反应的化学反应速率; $k_1 \sim k_3$ 分别为各反应的反应速率常数; $K_{p1} \sim K_{p3}$ 为各反应的反应平衡常数; $K(\text{CH}_4)$ 、 $K(\text{H}_2\text{O})$ 、 $K(\text{CO})$ 代表甲烷、水蒸气、一氧化碳的物质吸收系数; $p(\text{CH}_4)$ 、 $p(\text{H}_2)$ 、 $p(\text{CO})$ 、 $p(\text{CO}_2)$ 、 $p(\text{H}_2\text{O})$ 代表各物质的分压力。

整个甲烷水蒸气重整制氢反应过程是使用 ANSYS FLUENT 软件并通过自编程程序将化学反应传质过程耦合到传统流动、传热模型中实现的。

1.3 边界条件

在仅流动换热工况中:流体工质选择空气,通道壁面设置为绝热边界;球形催化剂壁面温度 $T_s = 973.16 \text{ K}$;入口速度 $v_{\text{in}} = 4 \text{ m/s}$,环境压力为 2159 kPa ;入口温度 $T_{\text{in}} = 773, 823, 873, 923 \text{ K}$ 。在含有化学反应的工况中:催化剂的主要材料是氧化镍-阿尔法

氧化铝, 密度为 $1\,947\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 比定压热容为 $1\,000\text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 导热系数为 $1\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; 反应流体的比定压热容为 $2\,395.38\text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 导热系数为 $0.087\,6\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 动力黏度为 $3\times 10^{-5}\text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$; 反应器管壁材料为合金钢; 通道壁面温度 $T_{\text{wall}} = 1\,073\text{ K}$, 入口温度 $T_{\text{in}} = 773, 823, 873, 923\text{ K}$; 球形催化剂壁面设置为自耦合热边界; $v_{\text{in}} = 4\text{ m/s}$, 环境压力为 $2\,159\text{ kPa}$; 入口各物质的质量分数分别为甲烷 $0.196\,6$ 、氢气 $0.000\,5$ 、一氧化碳 $0.000\,7$ 、二氧化碳 $0.175\,3$ 、水蒸气 $0.196\,6$ 。

2 模型验证

2.1 网格划分与无关性验证

本文研究使用非结构化网格进行数值计算。由于采用了 SST $k-\omega$ 湍流模型, 因此近壁面处的网格须满足 $y^+ < 1$, 即首层边界层高度应小于 $1\times 10^{-2}\text{ mm}$ 。由于传质现象发生在固体域内的近壁面处, 因此对固体内部近壁面处的区域加密了边界层, 网格划分如图 3 所示。

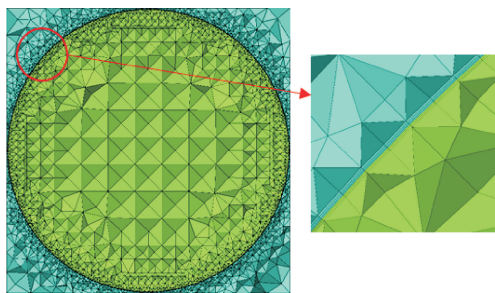


图 3 边界层网格划分示意图

Fig. 3 Boundary layer mesh

由于化学反应工况下包括流动、换热、传质反应的复杂过程, 其结果可以综合证明网格无关性验证结果, 因此本文选取化学反应工况下的产氢率 $Y(\text{H}_2)$ 来说明网格无关性问题。产氢率计算式为

$$Y(\text{H}_2) = \frac{F_{\text{out}}(\text{H}_2)}{4F_{\text{in}}(\text{CH}_4)} \quad (25)$$

式中: $F_{\text{out}}(\text{H}_2)$ 和 $F_{\text{in}}(\text{CH}_4)$ 分别为出口氢气摩尔分数与入口甲烷摩尔分数。

本文研究使用非结构化网格, 通过调整全局网格最大尺寸以及固体颗粒表面边界层首层厚度来改变网格总数量。共有 5 组网格数的工况用来验证网格无关性, 网格数从 66 万逐步增加至 217 万, 边界条件为 $T_{\text{in}} = 873\text{ K}$ 。网格无关性验证结果如图 4 所示。对比发现, 当网格数增加至 135 万之后, 计算结

果误差逐渐稳定在 0.4% 之内, 故认为网格无关性有效。最终, 全局网格尺寸设置为小于 1.5 mm , 首层边界层厚度设置为 $3\times 10^{-3}\text{ mm}$ 。

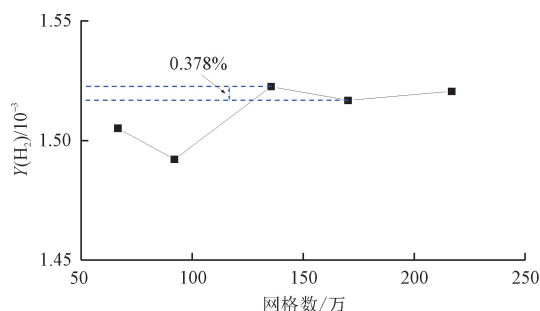


图 4 网格无关性验证结果

Fig. 4 Result of mesh independence test

2.2 模型验证

在流动、换热的验证工况中, 流体介质为空气, $T_s = 333\text{ K}$, $T_{\text{in}} = 293\text{ K}$, v_{in} 根据雷诺数推算设置, 出口为压力出口。将本文得到的模拟结果分别与 Calis 等^[23] 文献中的阻力系数 f 以及 Romkes 等^[24] 文献中的努塞尔数 Nu 进行比较验证, 结果如图 5 所示。可以看出: f 的平均误差为 7.17% , 最大误差为 10.89% ; Nu 的平均误差为 2.09% , 最大误差为 12.90% 。

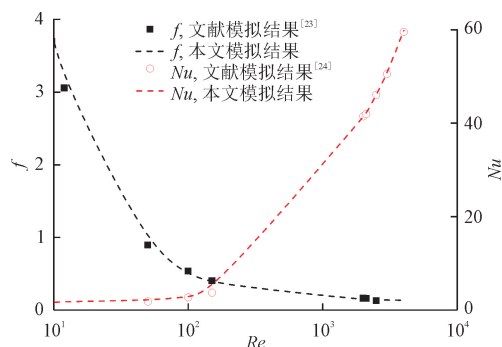
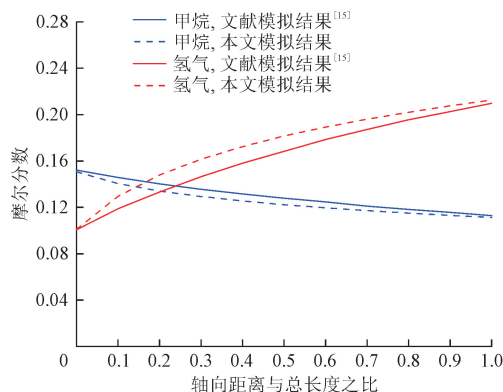


图 5 阻力系数 f 与努塞尔数 Nu 的对比

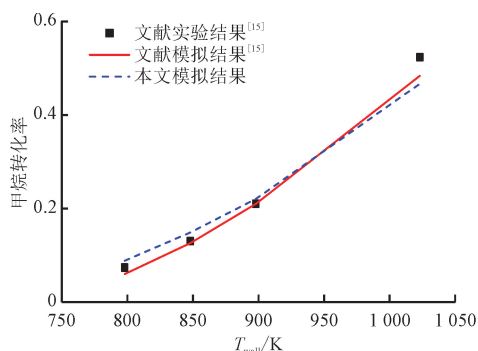
Fig. 5 Comparison of flow resistance coefficient and Nusselt number

在化学反应模型的验证中, 本文研究参照 Behnam 等^[15] 文献中使用的固体颗粒法, 对催化剂颗粒串模型的甲烷水蒸气重整化学反应进行模拟。一共对比了 4 种温度工况, $T_{\text{wall}} = T_{\text{in}} = 798, 848, 898, 1\,023\text{ K}$, $v_{\text{in}} = 0.063\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 入口处甲烷、氢气、水蒸气的质量分数分别设置为 $0.151, 0.012$ 和 0.837 。如图 6(a) 所示, 将 $T_{\text{wall}} = 898\text{ K}$ 工况下轴向各物质的摩尔分数分布结果与文献中的模拟数据进

行对比,可以看出:甲烷摩尔分数的最大误差为 4.95%,平均误差为 3.30%;氢气摩尔分数的最大误差为 11.12%,平均误差为 5.95%。将数值模拟结果的出口甲烷转化率与文献中的实验数据进行对比,结果如图 6(b)所示。经计算得出:在 4 个温度工况下,甲烷转化率误差分别为 1.46%、1.83%、1.02%、7.89%,化学反应模型校核成功。



(a)沿流动方向甲烷和氢气摩尔分数分布情况的对比



(b)出口甲烷转化率的对比

图 6 甲烷水蒸气重整反应数值模拟方法验证

Fig. 6 Validation of methane steam reforming numerical method

3 热阻评价方法

由于甲烷水蒸气重整反应为发生在催化剂表面附近的强吸热反应,因此催化剂表面附近的热量变化对反应效率有决定性影响。如图 7(a)、(b)所示,催化剂壁面附近引起热量变化过程主要有两种:①流体与催化剂壁面发生的对流换热;②催化剂壁面附近发生的强吸热化学反应。对流换热热阻可以用来评价热量传递过程中的效率,对流换热热量衡量了该过程的进度。对流换热热阻 R_{thermal} 计算式为

$$R_{\text{thermal}} = \frac{(T_{P2} + T_{P4})/2 - T_{\text{particle}}}{Q_{\text{thermal}}} \quad (26)$$

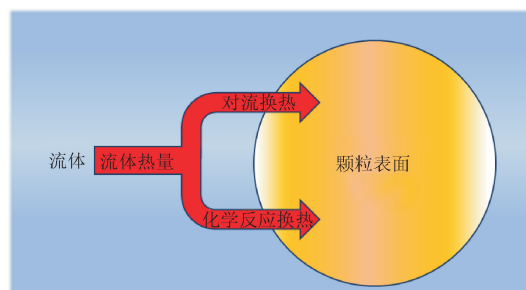
式中: T_{P2} 、 T_{P4} 分别为截面 2、4 的平均温度,在物理

模型中定义了不同位置的 4 个截面,如图 7(c)所示;截面 2 与截面 4 之间流体平均温度 $T_{\text{fluid}} = (T_{P2} + T_{P4})/2$; T_{particle} 为催化剂表面的平均温度; Q_{thermal} 为流体与催化剂表面发生的对流换热热量; Q_{chemical} 为催化剂表面发生的化学反应的反应热。

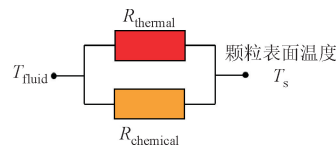
在强吸热甲烷水蒸气重整反应中,热量发生了转化过程变为了化学能。本文利用热阻公式评价该热量转化过程的效率,其中化学反应热可以衡量这个过程的进度。因此,本文参照式(26)的形式,从热量转化角度评价化学反应效率,提出了关于化学反应热的热阻 R_{chemical} 公式

$$R_{\text{chemical}} = \frac{(T_{P2} + T_{P4})/2 - T_{\text{particle}}}{Q_{\text{chemical}}} \quad (27)$$

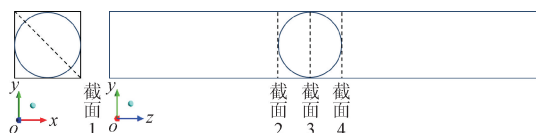
式中: Q_{chemical} 为催化剂表面发生的化学反应的反应热。



(a)催化剂表面热量转化过程



(b)热阻示意图



(c)催化剂附近截面划分示意图

图 7 催化附近的热量传递及截面划分

Fig. 7 Heat transfer and section division near catalyst

式(26)、(27)代表甲烷水蒸气重整反应过程中催化剂附近的主要热阻。从热阻公式可以看出,在相同的温度条件下,热量传递与热量转化(化学反应)的过程在同时进行,所以认为这两个热阻为并联关系,即流体的热量一部分直接传递给了颗粒表面,另一部分在颗粒表面进行了转化变为了化学能。图 6(a)所示为催化剂表面主要的变化过程及两个热阻的分布图。为了综合评价在催化剂表面上化学反应过程中的热量转化,并进一步寻找热阻与甲烷重整制氢的效率之间的关系,将两个热阻进行合并,

提出综合热阻 R_{overall}

$$R_{\text{overall}} = \frac{(T_{P2} + T_{P1})/2 - T_{\text{particle}}}{Q_{\text{thermal}} + Q_{\text{chemical}}} = \frac{R_{\text{thermal}} R_{\text{chemical}}}{R_{\text{chemical}} + R_{\text{thermal}}} \quad (28)$$

4 结果与讨论

4.1 流动换热工况

4.1.1 流动性能

对比截面 1 和截面 3 中的速度矢量分布,分析流体流过不同催化剂的流动情况。如图 8 所示,N 结构催化剂附近的速度矢量分布大小明显大于其他两种结构的催化剂。这是由于在垂直主流方向上,T 结构催化剂以及 H 结构催化剂具有更大的流动横截面积,因此根据连续性方程可知,流体流过催化剂时的速度更低。

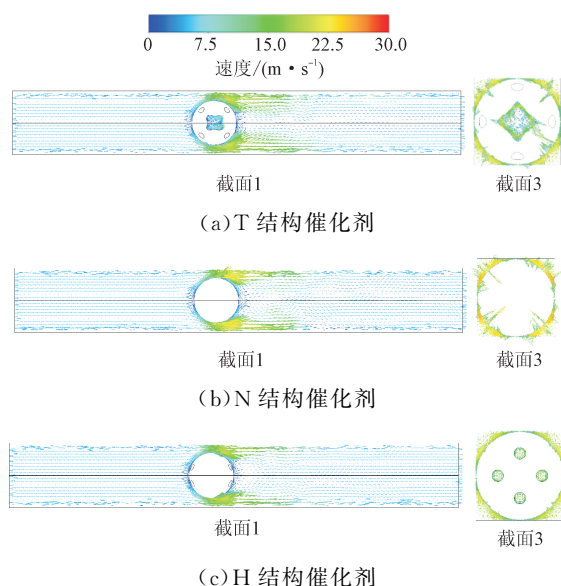


图 8 3 种结构催化剂模型中截面 1 和截面 3 的速度矢量分布图
Fig. 8 Velocity vector distribution in the plane-1 and plane-3 of different structure catalysts model

为了更好地比较流动阻力,使用能量耗散 (ϵ_{energy})^[25] 来进行分析,计算式为

$$\epsilon_{\text{energy}} = \frac{Q\Delta P}{\rho V} \quad (29)$$

式中: Q 为体积流量; ΔP 为压降; ρ 为流体密度; V 为通道内流体体积。

图 9 对比了 T、H、N 在不同 T_{in} 边界条件下的能量耗散。对比发现,H 结构催化剂因为流动面积增大且结构简单,所以在各工况下 ϵ_{energy} 最小。最大情况下,H 结构催化剂比 N 结构催化剂减小了 31.74% 的 ϵ_{energy} 。T 结构催化剂虽然也增大了流动面积,但是因为几何结构较复杂,因此其 ϵ_{energy} 比 H

结构催化剂大,但仍比 N 结构催化剂小。最大情况下,T 结构催化剂比 N 结构催化剂减小了 22.97% 的 ϵ_{energy} 。综上可知,T 结构催化剂比 H 结构催化剂增加了流动阻力,但比 N 结构催化剂减小了流动阻力。

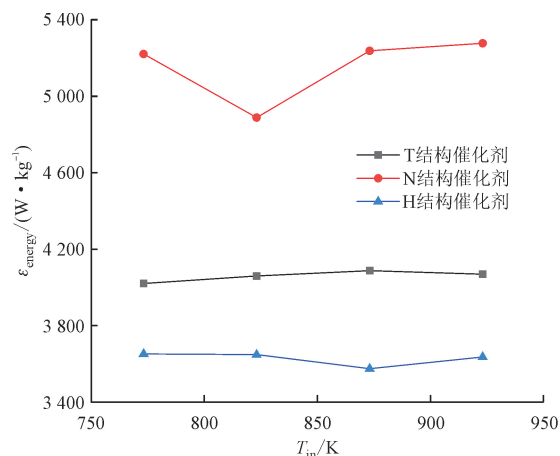


图 9 不同 T_{in} 下 3 种结构催化剂中能量耗散的比较
Fig. 9 Comparison of the dissipation energy of three structure catalysts in different inlet velocity configurations

4.1.2 换热性能

在换热性能方面,图 10 对比了 3 种模型在截面 1 上的温度分布。可以看出,T 结构催化剂明显提升了颗粒附近的流体温度。根据图 8 中的速度矢量分布可知,这是由于 T 结构催化剂增加了流动横截面积,降低了流体速度,从而增加了流体与催化剂的接触时间并增加了换热量。对比发现:T 结构催化剂比 N 结构催化剂最大增大了 4.48 K 的流道出口温度;与 H 结构催化剂相比,二者在相同颗粒表面积的情况下,T 结构催化剂比 H 结构催化剂最大增大了 4.32 K 的流道出口温度。

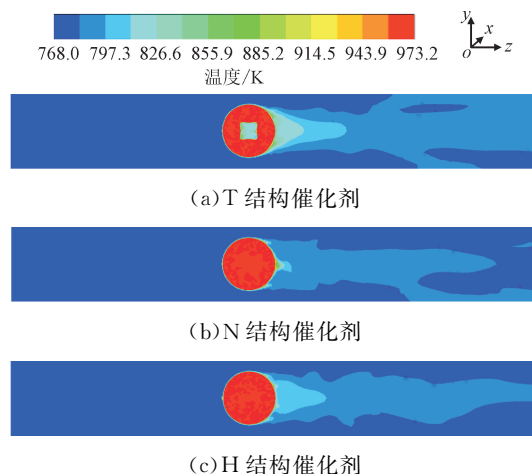


图 10 3 种结构催化剂模型中截面 1 的温度云图
Fig. 10 Temperature contours in the plane-1 of different structure catalysts model

4.1.3 热阻评价

图 11 对比了不同入口温度边界条件下的 3 个结构催化剂表面的 R_{thermal} 。可以看出, R_{thermal} 随着入口温度的增大而增大, 这是由于催化剂表面温度固定更高的流体温度不利于对流换热, 进而增大了换热的阻力。对比发现, T 结构催化剂在各工况下具有最小的 R_{thermal} , 而 N 结构催化剂具有最大的 R_{thermal} , H 结构催化剂居中。最大情况下, T 结构催化剂比 N 结构催化剂降低了 37.53% 的 R_{thermal} 。综上可知, 在流动换热工况下, T 结构催化剂具有更低的热阻, 流道出口温度最高换热性能最好, 并且对流换热热阻与换热性能成负相关关系。

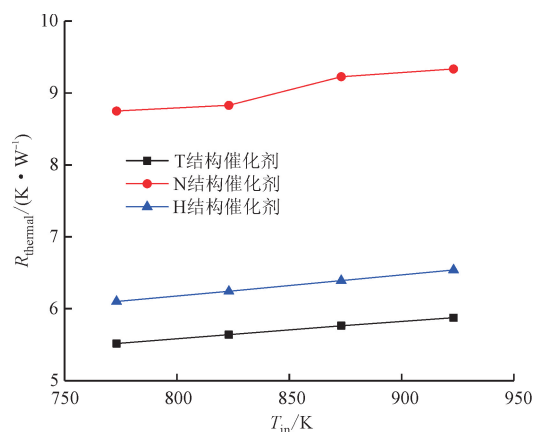


图 11 不同 T_{in} 工况下 3 种结构催化剂的对流换热热阻比较

Fig. 11 Comparison of convection thermal resistance of three structure catalysts in different T_{in} configurations

4.2 化学反应工况

4.2.1 反应性能

3 种催化剂颗粒在 $T_{\text{in}} = 923 \text{ K}$ 工况下发生反应后的氢气质量分数分布如图 12 所示。其中, 调取的截面为截面 3 和将截面 3 向后平移 8 mm 处的截面 5。可以看出, 在截面 3 与截面 5 处, T 结构催化剂的氢气质量分数明显高于其他两者。

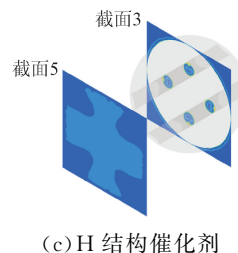
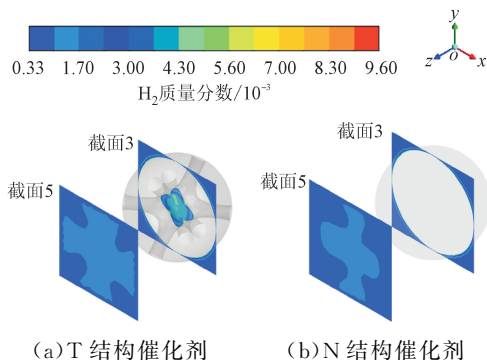


图 12 催化剂在不同截面中的 H_2 质量分数云图

Fig. 12 Hydrogen mass fraction contours in different cross sections of catalyst

为了更准确地对比反应性能, 图 13 展示了不同 T_{in} 下 3 种结构催化剂的氢气生成速率。因为甲烷水蒸气反应是吸热反应, 随着 T_{in} 的增大促进了反应的进行, 所以 3 种结构催化剂的氢气生成速率逐渐增大。对比发现, N 结构催化剂的氢气生成速率最小, T 结构催化剂的氢气生成速率最大。T 结构催化剂的氢气生成速率比 N 结构催化剂最多增大了 42.85%。随着温度的升高, H 结构催化剂与 T 结构催化剂的差距也逐渐增大。最大情况下, T 结构催化剂的氢气生成速率比 H 增加了 3.62%。这是因为: T 结构催化剂增大了催化剂颗粒与反应流体的接触面积, 并且 T 结构催化剂的换热能力最强, 颗粒附近的温度更高; 由于其复杂的几何结构, T 结构催化剂内部速度流动较慢 (如图 8(a) 所示), 反应流体与催化剂颗粒接触时间更长, 因此相比于其他结构的催化剂, T 结构催化剂具有更高的氢气生成速率。

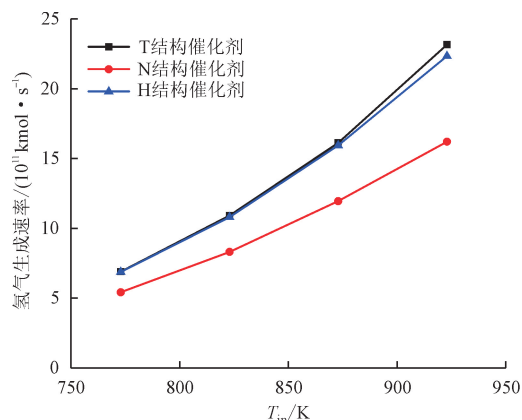


图 13 不同 T_{in} 工况下 3 种结构催化剂氢气生成速率的比较

Fig. 13 Comparison of hydrogen production rate of three structure catalysts in different T_{in} configurations

4.2.2 热阻评价

根据第 3 节的热阻评价方法, 对催化剂附近的

对流换热热阻进行对比研究,结果如图14所示。

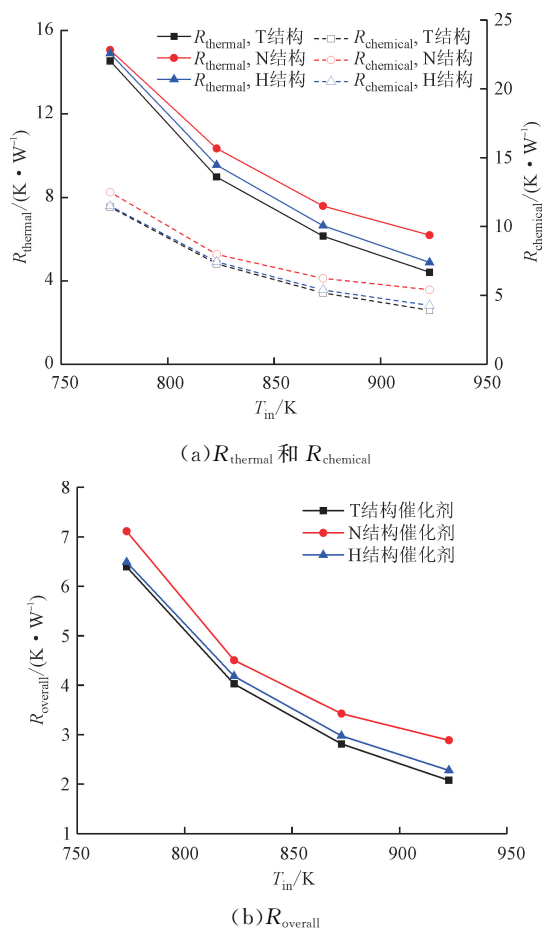


图14 3种结构催化剂在不同入口温度下的热阻评价

Fig.14 Evaluation of thermal resistance on three structure catalysts

从图14(a)可知,随着 T_{in} 的升高,3种结构催化剂的 $R_{thermal}$ 都逐渐减小。这是因为甲烷水蒸气重整反应为吸热反应,更高的流体温度有利于反应的进行。由于反应在催化剂表面附近发生,反应的进行促进了流体与催化剂固体壁面的对流换热,因此 $R_{thermal}$ 逐渐减小。对比发现,由于T结构催化剂具有较好的换热性能,所以其 $R_{thermal}$ 最小,而N结构催化剂的 $R_{thermal}$ 最高。T结构催化剂比N结构催化剂最多降低了28.68%的 $R_{thermal}$ 。根据阿雷尼乌斯公式可知,温度越高,化学反应速率越快,所以 $R_{chemical}$ 逐渐减小。对比发现,T结构催化剂的 $R_{chemical}$ 最小,N结构催化剂的 $R_{chemical}$ 最大,并且二者差距随着 T_{in} 的升高而增加。最大情况下,T结构催化剂的 $R_{chemical}$ 比N结构催化剂降低了27.45%。T结构催化剂的换热性能最佳,反应性能最佳。

从图14(b)可知,随着 T_{in} 的不断升高, $R_{overall}$ 不断减小。这是因为较高的流体温度越促进了反应进

行,同时也强化了流体域催化剂间的热量传递和转化,最终降低了 $R_{overall}$ 。对比发现,T结构催化剂的 $R_{overall}$ 最低,N结构催化剂的 $R_{overall}$ 最高,H结构催化剂居中。T结构催化剂比N结构催化剂最多降低了28.03%的 $R_{overall}$ 。并且,随着 T_{in} 的升高,3种结构催化剂的 $R_{overall}$ 差距越明显。结合图11可以发现,催化剂综合热阻越小,氢气生成速率越大。

综上所述可知,当反应器入口温度增大时, $R_{chemical}$ 减小,氢气生成速率增大,制氢效率增大,这与文献[26]的结论一致,即更高的入口温度可以提升甲烷水蒸气重整制氢的氢产率。T结构催化剂在对流换热与化学反应两个热量转化过程中的性能是最好的,具有更小的 $R_{overall}$,拥有最高的制氢效率,并且发现 $R_{overall}$ 与制氢效率呈负相关关系。

5 结 论

本文对比研究了不同结构催化剂在流动、换热、甲烷水蒸气重整反应方面的表现。研究发现,三重周期极小曲面结构催化剂能够明显降低流动阻力损耗,强化换热性能,提升氢气生成速率。构建了热阻评价方法,从热量转化的角度评价了不同结构催化剂在换热、反应的表现,揭示了催化剂的综合热阻与制氢效率的关系,具体结论如下。

(1)流动方面,三重周期极小曲面结构催化剂比普通球形结构催化剂降低了22.97%的能量损耗;换热方面,三重周期极小曲面结构催化剂具有最高的流道出口温度,比普通球形结构催化剂提高了4.48 K,比相同表面积的传统通孔结构催化剂提高了4.32 K。

(2)甲烷水蒸气重整反应为强吸热反应,越强的换热性能往往可以带来更大的反应速率。对比发现,三重周期极小曲面结构催化剂具有最大的氢气生成速率,比普通球形结构催化剂提高了42.85%,比相同表面积的传统通孔结构催化剂提高了3.62%。

(3)本文提出的热阻评价方法可以反映制氢效率的规律。当反应器入口温度的升高时,化学反应热阻降低,制氢效率升高。对比发现,与普通球形结构催化剂相比,三重周期极小曲面球形结构催化剂具有最低的对流换热热阻、化学反应热阻综合热阻,分别降低了28.68%、27.45%、28.03%。

单颗粒模型与工程实际颗粒堆积模型有所差距,热阻分析结果不能完整反映工程实际中的规律,但可为工程实际颗粒堆积床的研究提供思路,后续

将逐步放大研究对象尺度,对工程实际颗粒堆积床展开研究。

参考文献:

- [1] 郭烈锦,黄勇,王乐,等. 农林业固废超临界水热化学制氢进展:反应系统及应用[J]. 西安交通大学学报, 2023, 57(2): 1-11.
GUO Liejin, HUANG Yong, WANG Le, et al. Review of thermochemical conversion of agriculture and forestry waste for hydrogen production in supercritical water: reaction systems and applications [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2023, 57(2): 1-11.
- [2] 凌文,李全生,张凯. 我国氢能产业发展战略研究[J]. 中国工程科学, 2022, 24(3): 80-88.
LING Wen, LI Quansheng, ZHANG Kai. Development strategy of hydrogen energy industry in China [J]. Strategic Study of CAE, 2022, 24(3): 80-88.
- [3] ANWAR S, LI Xianguo. Production of hydrogen from fossil fuel: a review [J]. Frontiers in Energy, 2023, 17(5): 585-610.
- [4] 闫翔昱, 吕布楚, 刘启斌. 光热协同甲醇水蒸气重整制氢实验和微观机理研究 [J]. 西安交通大学学报, 2024, 58(1): 81-88.
YAN Xiangyu, LÜ Buchu, LIU Qibin. Experimental and microscopic mechanism investigation of photo-thermal methanol steam reforming for hydrogen production [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2024, 58(1): 81-88.
- [5] WU Yujie, ZHU Xiaorong, DU Shiqian, et al. Promoted hydrogen and acetaldehyde production from alcohol dehydrogenation enabled by electrochemical hydrogen pumps [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2023, 120(27): e2300625120.
- [6] 陈冠益, 高文学, 马文超. 生物质制氢技术的研究现状与展望 [J]. 太阳能学报, 2006, 27(12): 1276-1284.
CHEN Guanyi, GAO Wenxue, MA Wenchao. Review on hydrogen-rich gas production from biomass [J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2006, 27(12): 1276-1284.
- [7] IEA. Global hydrogen review 2023 [EB/OL]. (2023-09-01) [2025-01-01]. <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2023>.
- [8] PASHCHENKO D, MAKAROV I. Carbon deposition in steam methane reforming over a Ni-based catalyst: experimental and thermodynamic analysis [J]. Energy, 2021, 222: 119993.
- [9] RICHTER J, RACHOW F, ISRAEL J, et al. Reaction mechanism development for methane steam reforming on a Ni/Al₂O₃ catalyst [J]. Catalysts, 2023, 13(5): 884.
- [10] ZHANG Jianan, ZHAO Min, YIN Zhiwen, et al. Modification of Al₂O₃-based catalyst by rare earth elements for steam reforming of methane [J]. AIChE Journal, 2023, 69(7): e18070.
- [11] ZARE A A D, YARI M, NAMI H, et al. Low-carbon hydrogen, power and heat production based on steam methane reforming and chemical looping combustion [J]. Energy Conversion and Management, 2023, 279: 116752.
- [12] CAI Lei, HE Tianzhi, XIANG Yanlei, et al. Study on the reaction pathways of steam methane reforming for H₂ production [J]. Energy, 2020, 207: 118296.
- [13] KARPILOV I, PASHCHENKO D. Steam methane reforming over a preheated packed bed: heat and mass transfer in a transient process [J]. Thermal Science and Engineering Progress, 2023, 42: 101868.
- [14] DIXON A G, TASKIN M E, NIJEMEISLAND M, et al. CFD method to couple three-dimensional transport and reaction inside catalyst particles to the fixed bed flow field [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(19): 9012-9025.
- [15] BEHNAM M, DIXON A G, WRIGHT P M, et al. Comparison of CFD simulations to experiment under methane steam reforming reacting conditions [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 207/208: 690-700.
- [16] ZHAO Chunrong, OPOLOT M, LIU Ming, et al. Numerical study of melting performance enhancement for PCM in an annular enclosure with internal-external fins and metal foams [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2020, 150: 119348.
- [17] KARTHIK G M, BUWA V V. Effect of particle shape on fluid flow and heat transfer for methane steam reforming reactions in a packed bed [J]. AIChE Journal, 2017, 63(1): 366-377.
- [18] DIXON A G, BOUDREAU J, ROCHELEAU A, et al. Flow, transport, and reaction interactions in shaped cylindrical particles for steam methane reforming [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(49): 15839-15854.
- [19] THOMAS N, SREEDHAR N, AL-KETAN O, et al. 3D printed triply periodic minimal surfaces as spacers for enhanced heat and mass transfer in membrane distillation [J]. Desalination, 2018, 443: 256-271.
- [20] LI Weihong, YU Guopeng, YU Zhibin. Bioinspired heat exchangers based on triply periodic minimal surfaces for supercritical CO₂ cycles [J]. Applied Thermal Engineering, 2020, 179: 115686.

- [21] CHENG Zhilong, LI Xiaoyang, XU Ruina, et al. Investigations on porous media customized by triply periodic minimal surface: heat transfer correlations and strength performance [J]. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2021, 129: 105713.
- [22] HOU Kaihu, HUGHES R. The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ α -Al₂O catalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2001, 82(1/2/3): 311-328.
- [23] CALIS H P A, NIJENHUIS J, PAIKERT B C, et al. CFD modelling and experimental validation of pressure drop and flow profile in a novel structured catalytic reactor packing [J]. *Chemical Engineering Science*, 2001, 56(4): 1713-1720.
- [24] ROMKES S J P, DAUTZENBERG F M, VAN DEN BLEEK C M, et al. CFD modelling and experimental validation of particle-to-fluid mass and heat transfer in a packed bed at very low channel to particle diameter ratio [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2003, 96(1/2/3): 3-13.
- [25] VANDERMEERSCH T, GOOVAERTS R, LUYTEN J, et al. Tracking the liquid-liquid extraction performance in mesoflow reactors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 279: 9-17.
- [26] 厉勇, 张英, 王元华. 甲烷水蒸气重整技术研究现状及进展 [J]. *炼油技术与工程*, 2019, 49(7): 1-7.
LI Yong, ZHANG Ying, WANG Yuanhua. Research status and progress of methane steam reforming technology [J]. *Petroleum Refinery Engineering*, 2019, 49(7): 1-7.

(编辑 陶晴)