

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2025.07.004

# 管式甲醇蒸汽重整反应器传热及制氢性能研究

唐景春, 王登峰, 孙东方, 周培

(合肥工业大学汽车与交通工程学院, 安徽合肥 230009)

**摘要:** 甲醇蒸汽重整(methanol steam reforming, MSR)制氢被认为是最有希望解决氢燃料电池“氢源”问题的方法之一, 文章采用计算流体力学(computational fluid dynamics, CFD)的方法, 研究管式反应器中反应物入口速度、加热壁温度、水醇摩尔比对反应器内温度分布及出口产物的影响。研究表明: 在反应物入口温度为 493 K、水醇摩尔比为 1.3 的工况下, 当反应物入口速度由 0.02 m/s 增加至 0.10 m/s 时, 反应器内部“冷点”区域逐渐扩大, 反应器出口甲醇摩尔分数先不变后增加; 当加热壁温度由 513 K 增加至 593 K 时, 反应器内部“冷点”区域逐渐减小, 反应器出口甲醇摩尔分数降低了 93.50%; 随着反应物水醇摩尔比从 0.7 增加至 1.5, 反应器出口氢气摩尔分数降低了 9.90%, CO 摩尔分数降低了 76.55%。该研究结果可为管式甲醇蒸汽重整制氢反应器的运行提供一定的参考。

**关键词:** 甲醇蒸汽重整(MSR); 数值模拟; 传热; 温度分布; 工况分析

**中图分类号:** TB657.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1003-5060(2025)07-0884-05

## Study on heat transfer and hydrogen production performance of a tubular methanol steam reforming reactor

TANG Jingchun, WANG Dengfeng, SUN Dongfang, ZHOU Pei

(School of Automobile and Traffic Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** Methanol steam reforming(MSR) for hydrogen production is one of the most promising methods to solve the “hydrogen source” problem of hydrogen fuel cells. In this paper, computational fluid dynamics(CFD) method was used to numerically study the effects of reactant inlet velocity, heating wall temperature, and steam-to-methanol molar ratio in the tubular reactor on the internal temperature distribution and the outlet products of the reactor. The results show that under the operating conditions of an inlet temperature of the reactant of 493 K and a steam-to-methanol molar ratio of 1.3, the “cold point” area inside the reactor is gradually expanded and the mole fraction of methanol at the reactor outlet remains unchanged and then increases when the inlet velocity of the reactant increases from 0.02 m/s to 0.10 m/s. When the temperature of the heating wall increases from 513 K to 593 K, the “cold point” area inside the reactor gradually decreases and the mole fraction of methanol at the reactor outlet is reduced by 93.50%. As the steam-to-methanol molar ratio increases from 0.7 to 1.5, the mole fraction of hydrogen at the reactor outlet is reduced by 9.90%, and the mole fraction of CO is reduced by 76.55%. The research conclusions can provide reference for the operation of tubular MSR reactors for hydrogen production.

**Key words:** methanol steam reforming(MSR); numerical simulation; heat transfer; temperature distribution; operating condition analysis

在“双碳”背景下, 氢燃料电池(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)以其高效

率、低噪声、无污染等特点<sup>[1]</sup>受到广泛关注, 然而, 氢气的储存和运输问题制约着 PEMFC 的大规模

收稿日期: 2023-08-02; 修回日期: 2023-09-15

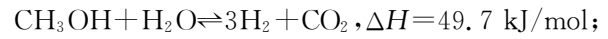
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52006051)

作者简介: 唐景春(1966—), 男, 安徽巢湖人, 博士, 合肥工业大学副教授, 硕士生导师, 通信作者, E-mail: tangjich@126.com.

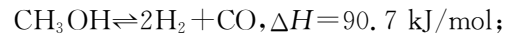
应用<sup>[2]</sup>。通过甲醇蒸汽重整(methanol steam reforming, MSR)制氢为解决 PEMFC 的“氢源”问题提供了新思路<sup>[3]</sup>。但该反应为强吸热反应,在不同运行工况下,反应室内可能会出现“冷点”问题,造成反应室内温度分布不均、催化剂活性降低<sup>[4]</sup>。管式反应器具有结构简单、易加工等特点,在工程上应用较多。本文截取管式反应器的其中一部分,研究反应物入口速度、加热壁温度、水醇摩尔比对反应器内部温度分布及反应性能的影响。

MSR 反应通常在铜基催化剂上进行<sup>[5]</sup>,主流观点认为,MSR 的主要反应如下。

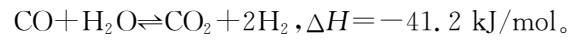
甲醇蒸汽重整(steam reforming, SR)反应:



甲醇分解(decomposition, DE)反应:



水煤气置换(water gas shift, WGS)反应:



## 1 模型描述

### 1.1 物理模型

管式甲醇蒸汽重整制氢反应器的示意图如图1所示,反应器的总长度  $L$  为 50 mm,管内径  $D$  为 20 mm,壁厚为 1 mm,催化剂 CuO、ZnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 填充于管道内部,反应器材质为 304 不锈钢,反应所需的热量由加热壁面提供。

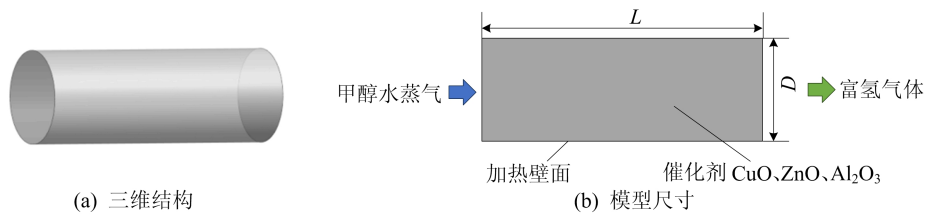


图1 管式甲醇蒸汽重整制氢反应器示意图

### 1.2 控制方程

本文的数值模拟基于以下假设:反应物在进入反应器之前均已完全汽化并过热;反应器内的气体为不可压缩理想气体;反应仅在催化剂区域发生;催化剂区域视为各向同性的多孔介质;忽略重力对反应的影响;忽略辐射换热对反应的影响。

连续性方程、组分输运方程、动量方程、能量方程分别为:

$$\nabla \cdot \mathbf{V} = 0 \quad (1)$$

$$\epsilon \mathbf{V} \cdot \nabla Y_i = D_{\text{eff}} \nabla^2 Y_i + \epsilon S_R \quad (2)$$

$$\epsilon \rho (\mathbf{V} \cdot \nabla) \mathbf{V} = -\epsilon \nabla P + \epsilon \mu \nabla^2 \mathbf{V} + \mathbf{S}_m \quad (3)$$

$$\rho c_p (\mathbf{V} \cdot \nabla) T = k_{\text{eff}} \nabla^2 T + \epsilon S_T \quad (4)$$

其中: $\mathbf{V}$  为流体的速度; $\epsilon$  为催化剂的孔隙率; $D_{\text{eff}}$  为有效质量扩散系数<sup>[6]</sup>;  $Y_i$  为组分  $i$  的质量分数;

$\mu$  为流体的动力黏度; $\rho$  为流体的密度; $c_p$  为流体的定压比热容; $S_R$  为化学反应产生的组分源项; $S_m$  为流体流经催化剂区域产生的动量源项; $k_{\text{eff}}$  为催化剂床层的有效热导率; $S_T$  为化学反应热量源项。

雷诺数  $Re$  的计算公式为:

$$Re = \frac{\rho V d}{\mu} \quad (5)$$

其中,  $d$  为管道的当量直径。

反应动力学模型采用文献[7-8]提出的三速率模型,该模型基于甲醇蒸汽重整-甲醇分解-水煤气置换(steam reforming, decomposition and water gas shift, SR-DE-WGS)机理,争议较少,其计算公式为:

$$r_{\text{SR}} = \frac{k_{\text{SR}} \frac{K_{\text{CH}_3\text{O}^{(1)}}^* P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\sqrt{P_{\text{H}_2}}} \left(1 - \frac{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{CO}_2}}{K_{\text{SR}}^{\text{eq}} P_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{\text{H}_2\text{O}}}\right) C_{\text{S}_1}^T C_{\text{S}_{1a}}^T}{\left[1 + \frac{K_{\text{CH}_3\text{O}^{(1)}}^* P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\sqrt{P_{\text{H}_2}}} + K_{\text{HCOO}^{(1)}}^* P_{\text{CO}_2} \sqrt{P_{\text{H}_2}} + \frac{K_{\text{OH}^{(1)}}^* P_{\text{H}_2\text{O}}}{\sqrt{P_{\text{H}_2}}}\right] (1 + \sqrt{K_{\text{H}^{(1a)}}^* P_{\text{H}_2}})} \quad (6)$$

$$r_{\text{DE}} = \frac{k_{\text{DE}} K_{\text{CH}_3\text{O}^{(2)}}^* P_{\text{CH}_3\text{OH}} \left(1 - \frac{P_{\text{H}_2}^2 P_{\text{CO}}}{K_{\text{DE}}^{\text{eq}} P_{\text{CH}_3\text{OH}}}\right) C_{\text{S}_2}^T C_{\text{S}_{2a}}^T}{\left[1 + \frac{K_{\text{CH}_3\text{O}^{(2)}}^* P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\sqrt{P_{\text{H}_2}}} + \frac{K_{\text{OH}^{(2)}}^* P_{\text{H}_2\text{O}}}{\sqrt{P_{\text{H}_2}}}\right] (1 + \sqrt{K_{\text{H}^{(2a)}}^* P_{\text{H}_2}})} \quad (7)$$

$$r_{WGS} = \frac{k_{WGS} K_{OH}^{*(1)} \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{\sqrt{P_{H_2}}} \left(1 - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_{WGS}^{eq} P_{CO} P_{H_2O}}\right) C_{S_1}^{T_2}}{\left(1 + \frac{K_{CH_3O}^{*(1)} P_{CH_3OH}}{\sqrt{P_{H_2}}} + K_{HCOO}^{*(1)} P_{CO_2} \sqrt{P_{H_2}} + \frac{K_{OH}^{*(1)} P_{H_2O}}{\sqrt{P_{H_2}}}\right)^2} \quad (8)$$

其中,具体的动力学参数见文献[8]。

1.3 求解方法及边界条件

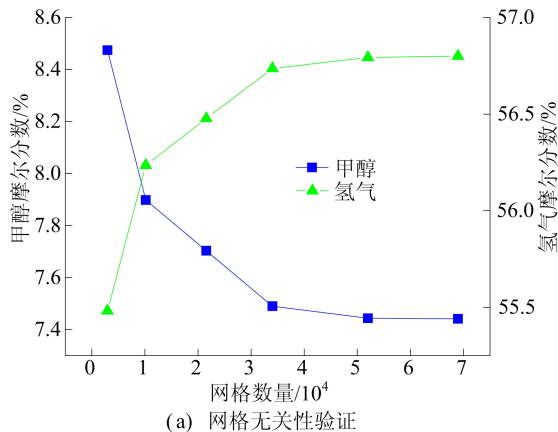
通过计算流体力学(computational fluid dynamics,CFD)软件 Fluent 对甲醇蒸汽重整制氢过程进行数值模拟,采用基于压力-速度耦合的 SIMPLE 算法。由式(5)计算可知,当反应物入口速度为 0.10 m/s 时,管内流动 *Re* 远小于 2 00,因此可视为层流。当各变量的残差降至 10<sup>-6</sup> 以下时视为计算收敛,模拟采用的边界条件及催化剂物性参数<sup>[9-10]</sup>见表 1 所列。

表 1 边界条件及催化剂物性参数

| 参数                           | 数值                       |
|------------------------------|--------------------------|
| 甲醇水蒸气入口温度/K                  | 493                      |
| 水醇摩尔比                        | 0.7、0.9、1.1、1.3、1.5      |
| 甲醇水蒸气入口速度/(m/s)              | 0.02、0.04、0.06、0.08、0.10 |
| 加热壁面温度/K                     | 513、533、553、573、593      |
| 操作压力/Pa                      | 101 325                  |
| 催化剂床层密度/(kg/m <sup>3</sup> ) | 1 300                    |
| 催化剂床层孔隙率                     | 0.37                     |
| 有效质量扩散系数/(m <sup>2</sup> /s) | 6.8×10 <sup>-5</sup>     |
| 催化剂颗粒直径/m                    | 0.001 5                  |
| 催化剂热导率/[W/(m·K)]             | 0.3                      |
| 催化剂比热容/[J/(kg·K)]            | 1 000                    |

1.4 网格无关性及模型验证

为确保仿真结果准确性,对比 2 945、10 171、21 554、34 032、52 000、68 958 网格数量下的仿真结果如图 2 所示。



(a) 网格无关性验证

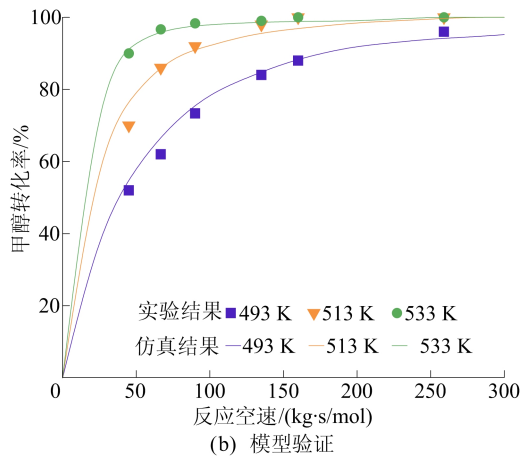


图 2 网格无关性及模型验证

由图 2a 可知,当网格数量大于 52 000 时,反应器出口甲醇摩尔分数和氢气摩尔分数趋于稳定,因此为降低计算成本,选择网格数量为 52 000 的网格模型进行计算。为验证模型的准确性,将仿真结果与文献[1]中的实验结果进行对比。由图 2b 可知,在不同反应空速下,甲醇转化率的仿真结果与实验结果吻合良好,本文建立的数学模型可用于进一步的研究。

2 结果与讨论

2.1 反应物入口速度对 MSR 的影响

当加热壁温度为 553 K,甲醇水蒸气入口温度为 493 K,水醇摩尔比为 1.3 时,不同甲醇水蒸气入口速度 *V<sub>in</sub>* 下,反应器中心截面温度分布和出口各组分摩尔分数分别如图 3、图 4 所示。

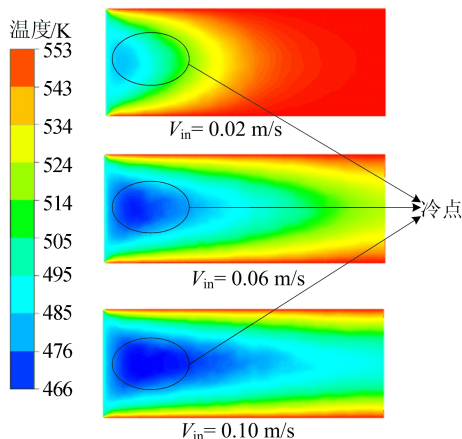


图 3 不同反应物入口速度下反应器中心截面温度分布

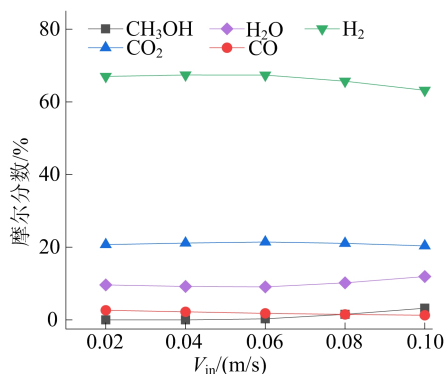


图 4 不同入口速度下反应器出口各组份摩尔分数

从图 3 可以看出,随着甲醇水蒸气入口速度的增加,反应器内部冷点区域不断变大。这是由于随着入口速度的增加,更多的甲醇水蒸气参与 MSR 反应,MSR 的强吸热属性促使“冷点”的产生。从图 4 可以看出,当甲醇水蒸气入口速度为 0.02、0.04 m/s 时,反应器出口甲醇摩尔分数均为 0,此时甲醇反应完全。当甲醇水蒸气入口速度由 0.04 m/s 增加至 0.10 m/s 时,反应器出口甲醇摩尔分数由 0 增加至 3.22%,氢气摩尔分数由 67.0%减少至 63.2%。

### 2.2 加热壁温度对 MSR 的影响

当甲醇水蒸气入口温度为 493 K,入口速度为 0.10 m/s,水醇摩尔比为 1.3 时,不同加热壁温度  $T_w$  下,反应器中心截面温度分布和出口各组份摩尔分数分别如图 5、图 6 所示。

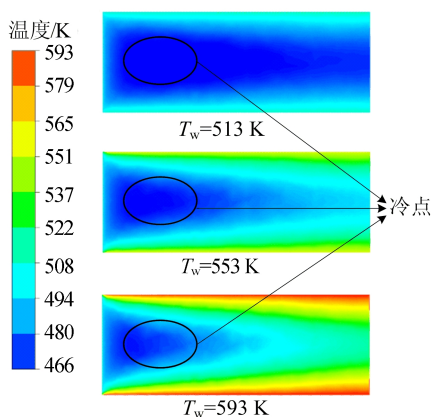


图 5 不同加热壁温度下反应器中心截面温度分布

从图 5 可以看出,随着加热壁温度的上升,反应器内部冷点区域不断减少,这是由于随着壁面温度的上升,更多的热量传递到催化剂床层,催化剂区温度升高。

由图 6 可知,随着加热壁温度升高,反应器出口甲醇摩尔分数不断减小,氢气摩尔分数不断增加,当加热壁温度由 513 K 增加至 593 K 时,反应

器出口甲醇摩尔分数由 11.70%减少至 0.76%,氢气摩尔分数由 50.75%增加至 65.34%。

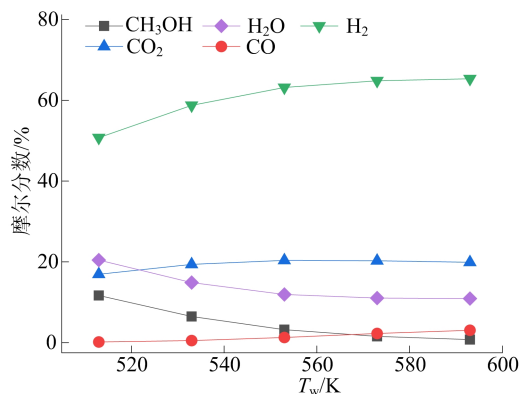


图 6 不同加热壁温度下反应器出口各组份摩尔分数

### 2.3 反应物的水醇摩尔比对 MSR 的影响

反应物的水醇摩尔比同样影响着反应器内部的温度分布和反应性能,当反应物入口速度为 0.10 m/s,入口温度为 493 K,加热壁的温度为 553 K 时,反应器中心截面温度分布及出口各组份摩尔分数分别如图 7、图 8 所示。

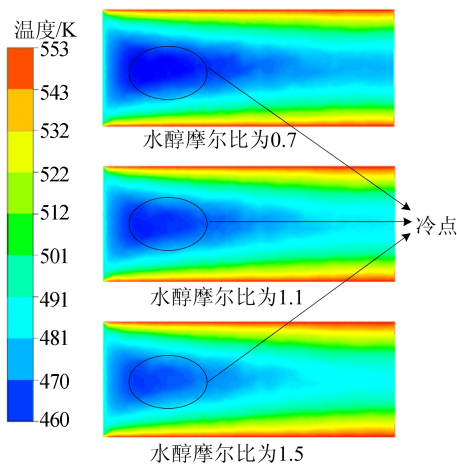


图 7 不同水醇摩尔比下反应器中心截面温度分布

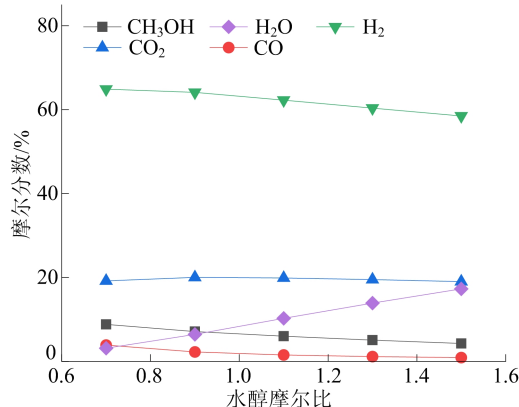


图 8 不同水醇摩尔比下反应器出口各组份摩尔分数

从图 7 可以看出,随着水醇摩尔比的增加,反应器内“冷点”区域不断减小,这是由于随着水醇摩尔比的提高,参与反应的甲醇量下降,反应的总吸热量变小。

从图 8 可以看出,随着水醇摩尔比从 0.7 增加至 1.5,反应器出口氢气摩尔分数由 65.00% 降低到 58.50%,CO 摩尔分数由 3.90% 降低至 0.90%,这是由于水醇摩尔比的增加促进了 WGS 反应的发生,抑制了逆水气置换反应的发生,通过 DE 反应产生的 CO 被 WGS 反应消耗。

### 3 结 论

针对管式甲醇蒸汽重整制氢装置,本文建立三维数值模型基于该模型,探究运行工况对反应器内温度分布及反应性能的影响,得到主要结论为:

1) 当甲醇水蒸气入口速度由 0.02 m/s 增加至 0.10 m/s 时,反应器内“冷点”区域不断变大,反应器出口甲醇摩尔分数先不变后变大,当入口速度大于 0.06 m/s 时,有部分甲醇还未反应就被排出,造成了反应物的浪费。

2) 当加热壁温度由 513 K 升高至 593 K 时,反应器出口甲醇的摩尔分数减少了 10.94%,氢气的摩尔分数增加了 14.60%,反应器内的“冷点”区域变小,传热增强,从而反应器的重整制氢性能得到提升。

3) 当水醇摩尔比由 0.7 增加至 1.5 时,反应器内“冷点”区域变小,反应器出口氢气的摩尔分数降低了 6.50%,一氧化碳的摩尔分数降低了 3.00%。

### [参 考 文 献]

[1] 张爽. 氢能与燃料电池的发展现状分析及展望[J]. 当代化

工研究,2022(11):9-11.

- [2] KOJIMA Y. Hydrogen storage materials for hydrogen and energy carriers[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(33): 18179-18192.
- [3] OYEKALE J, PETROLLESE M, TOLA V, et al. Impacts of renewable energy resources on effectiveness of grid-integrated systems; succinct review of current challenges and potential solution strategies[J]. *Energies*, 2020, 13(18): 4856.
- [4] 申展, 江志东, 张鹏飞, 等. 低温甲醇水重整制氢催化剂研究进展[J]. *过程工程学报*, 2022, 22(5): 573-585.
- [5] SUN Z, SUN Z Q. Hydrogen generation from methanol reforming for fuel cell applications; a review[J]. *Journal of Central South University*, 2020, 27(4): 1074-1103.
- [6] SRIVASTAVA A, KUMAR P, DHAR A. Performance enhancement of methanol reforming reactor through finned surfaces and diffused entry for on-board hydrogen generation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(11): 7478-7490.
- [7] PEPPEY B A, AMPHLETT J C, KEARNS L M, et al. Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Part 1: the reaction network[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 179(1): 21-29.
- [8] PEPPEY B A, AMPHLETT J C, KEARNS L M, et al. Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Part 2. A comprehensive kinetic model[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 179(1): 31-49.
- [9] HAN S H, YU D, YU S, et al. A numerical study of geometric effects on the performance characteristics of shell-and-tube methanol reformers[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(31): 14211-14224.
- [10] ZHU J M, CUI X, ARAYA S S. Comparison between 1D and 2D numerical models of a multi-tubular packed-bed reactor for methanol steam reforming[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(54): 22704-22719.

(责任编辑 吴 亮)