



厦门大学学报(自然科学版)
Journal of Xiamen University(Natural Science)
ISSN 0438-0479,CN 35-1070/N

《厦门大学学报(自然科学版)》网络首发论文

题目: 烧结板布风的甲烷化流化床反应器建模与分析
作者: 张晓瑞, 曹志凯, 陈秉辉, 周华
收稿日期: 2018-11-26
网络首发日期: 2019-04-30
引用格式: 张晓瑞, 曹志凯, 陈秉辉, 周华. 烧结板布风的甲烷化流化床反应器建模与分析[J/OL]. 厦门大学学报(自然科学版).
<http://kns.cnki.net/kcms/detail/35.1070.N.20190428.1131.008.html>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

烧结板布风的甲烷化流化床反应器建模与分析

张晓瑞，曹志凯，陈秉辉，周 华✉

（厦门大学化学化工学院，福建厦门 361005）

✉通信作者 cezhohu@xmu.edu.cn

摘要 以烧结板型气体分布器的甲烷化流化床反应器为研究对象，在 ANSYS-FLUENT 平台中利用用户自定义函数建立了烧结板型气体分布器的数学模型；并对过程反应动力学模型提出了合理的改进，在宏观上实现反应速率与催化剂浓度的正相关。通过模型的计算结果与实验数据对比验证了模型的有效性，在模拟结果的基础上对烧结板型气体分布器的甲烷化流化床反应器的参数分布进行了分析。结果表明：烧结板模型的引入可增强反应器入口边界描述的精确性，对反应动力学模型的合理改进可更好地反映甲烷化反应过程，提高了计算的精确性。

关键词 甲烷化；流化床；烧结板；反应动力学；计算流体动力学

中图分类号 TQ051.1+3；TQ052

文献标志码 A

DOI: 10.6043/j.issn.0438-0479.201811045

Modeling and analysis of methanized fluidized bed reactor with sintered plate distributor

ZHANG Xiaorui, CAO Zhikai, CHEN Binghui, ZHOU Hua✉

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Numerical simulations of a fluidized bed methanation reactor are carried out by coupling a two-fluid (gas-solid phase) flow model with kinetic models. The sintered-plate gas distributor of the fluidized bed is described by user-defined function in an ANSYS-FLUENT platform. In addition, an improved kinetic model with a positive correlation between reaction rate and catalyst active sites is programmed in the user-defined function. The model is validated by comparing the simulation results with experimental data. Furthermore, the parameters distribution in the methanation fluidized bed reactor with sintered-plate gas distributor is analyzed on the basis of the simulation results. The results indicate that the simulation results of the sintered plate model are more reasonable than those without the sintered plate model at the inlet boundary. So the simulation accuracy of the sintered plate model is higher than that without the sintered plate model. Also, the fluidized bed methanation reactor can be simulated in the ANSYS-FLUENT combining the sintered plate model with the improved kinetic model, and simulation results are in good agreement with the experimental data.

Key words methanized; fluidized-bed; sintered plate; reaction kinetics; computational fluid dynamics (CFD)

天然气是一种优质、高效的清洁能源^[1]，主要成分甲烷（CH₄），具有低碳、高热值的特点，其广泛应用可以有效减少二氧化碳等温室气体和细颗粒物的排放^[2-6]，因此天然气的开发利用越来越受到社会的关注。合成天然气（synthetic natural gas, SNG）是指煤或生物质经过气化、甲烷化等工艺生产的代用天然气（substitute natural gas）^[7]。目前，本课题组已开发出新型的甲烷化催化剂^[8]并建立了甲烷化流化床装置，利用新型催化剂及所建立的甲烷化装置可实现 CO 高的转化率，产品气 CH₄ 的高选择性，反应器具有良好的传热传质效果^[9]。但在甲烷化流化床反应器中气固两相流动复杂，致使反应器设计和放大存在极大的困难^[10]。而计算流体动力学（computational fluid dynamics, CFD）可以提供精确的局部流动和传递信息^[11-12]，故借助流化床反应器的 CFD 计算结果可为流化床反应器的设

收稿日期：2018-11-26

基金项目：国家自然科学基金（21576228）

网络首发时间：2019-04-30 10:19:48 网络首发地址：<http://kns.cnki.net/kcms/detail/35.1070.N.20190428.1131.008.html>

计和放大提供一定的基础数据。由于气体分布器直接影响流化床内流化分布的均匀程度^[13], 故气体分布器模型的适当与否严重影响流化床内部流场及温度场的模拟结果。

对于实验室规模的装置而言, 分布板大多采用由金属网烧结而成的烧结板, 对于其几何模型的数字化描述已有相关报道。Gibson 和 Ashby^[14]建立了 Gibson-Ashby 模型, 将泡沫金属表征为具有立方结构孔隙单元的集合体。Lu 等^[15]提出立方孔单元结构模型来描述泡沫金属的几何结构, 利用泡沫铝的传热特性实验验证了该模型。Liu 等^[16-17]将泡沫金属表征为八面体结构的集合体, 并通过金属镍的力学性质验证了模型的准确性。上述研究重点关注烧结板作为一种多孔介质的传热传质规律, 但在流化床流场及反应过程的模拟中考察分布板模型的模拟过程无人研究。此外, 对甲烷化流化床的数值模拟, 采用流体双欧拉模型可大大提高计算效率, 正在越来越受到人们的关注。Liu 等^[10]利用开源软件 OpenFOAM 首次采用双欧拉模型, 探究了不同气速, 不同催化剂含量对甲烷化反应的影响, 并与实验数据进行对比。Sun 等^[18]发现 CO 转化率和 CH₄ 选择性会随着压力的增加、温度的下降而升高, 随着 H₂/CO 体积比的降低而降低; 之后对循环流化床甲烷化过程进行了模拟计算^[19]。但以上诸多甲烷化的研究均未考虑颗粒相流动状态对反应速率的影响。

为此本研究首先利用 CFD 软件 ANSYS-FLUENT 建立了甲烷化流化床反应器的几何模型, 其次考虑到烧结板型气体分布板直接影响反应入口的边界条件, 故使用 ANSYS-FLUENT 软件的用户自定义函数 (UDF) 从边界网格角度出发实现了烧结板分布器的建模, 最后根据甲烷化反应过程的特性, 在反应动力学模型中引入修正系数实现了反应速率与颗粒相浓度的关联, 通过对比有无烧结板模型的流化及甲烷化反应过程, 以期更准确地描述烧结板对流化过程的影响, 更加真实准确地反映催化反应过程, 验证烧结板模型及反应动力学模型的准确性。

1 模型简介

1.1 几何模型

甲烷化流化床反应器几何模型如图 1 (a) 所示, 反应器高 300 mm, 直径 67.5 mm。将反应器分为上下两端, 其中上段为气相区; 下段为气固两相区, 是发生反应的主要区域, 对该区域网格进行局部加密处理^[20]。反应器流体域采用六面体网格, 边界采用四边形网格, 网格总数为 172.490 万个, 其中四边形网格数为 6.715 万个, 六面体网格数为 165.775 万个。

烧结板直径为 67.5 mm, 孔径 20~70 μm, 平均孔径为 50 μm, 开孔率 11%。采用烧结板作为流化床气体分布板, 由于孔径小于颗粒粒径且气固两相作用与反应均发生在烧结板上部, 故不考虑烧结板内部变化, 将烧结板简化为如图 1 (b) 所示二维几何。

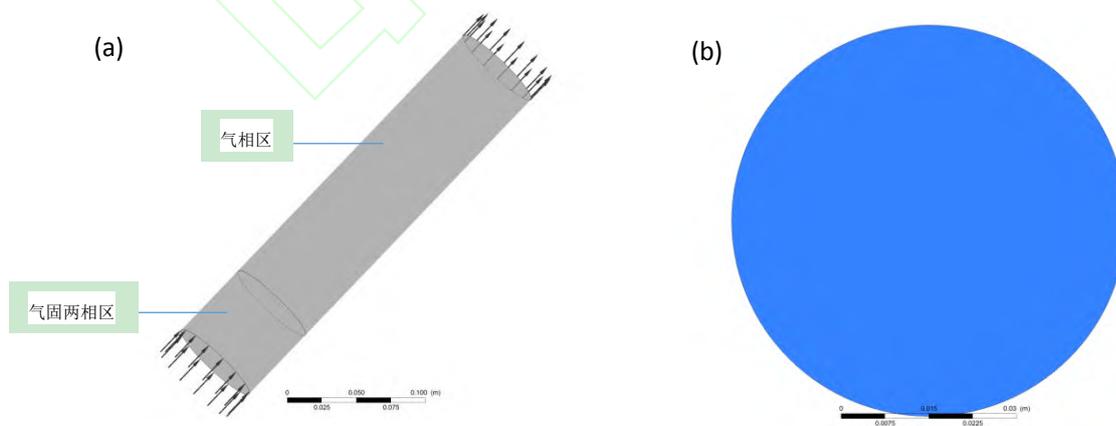


图 1 反应器 (a) 和烧结板 (b) 的几何模型
Fig.1 Geometric model of reactor (a) and sintered plate (b)

1.2 气固两相基本控制方程

采用流体双欧拉模型模拟甲烷化流化床反应器，其质量守恒方程为：

$$\frac{\partial(\alpha_g \rho_g)}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g u_g) = R_g, \quad (1)$$

$$\frac{\partial(\alpha_s \rho_s)}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_s \rho_s u_s) = R_s. \quad (2)$$

式中： α 为体积分数， $\alpha_g + \alpha_s = 1$ ； ρ 为密度； u 为速度； R 为化学反应产生的源项^[21]；下角标 g 和 s 分别表示流体相和颗粒相。守恒方程的推导可以通过对各个相局部瞬时平衡进行整体平均来完成^[22]。

动量守恒方程：

$$\frac{\partial(\alpha_g \rho_g u_g)}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g u_g u_g) = -\alpha_g \nabla p + \nabla \cdot (\alpha_g \tau_g) + \alpha_g \rho_g g + \kappa(u_s - u_g) + F_g + F_{vm,g}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial(\alpha_s \rho_s u_s)}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_s \rho_s u_s u_s) = -\alpha_s \nabla p - \nabla p_s + \nabla \cdot (\alpha_s \tau_s) + \alpha_s \rho_s g + \kappa(u_g - u_s) + F_s + F_{vm,s}. \quad (4)$$

式中， p 为压力， τ 为剪应力， κ 为气固相曳力系数， F 为额外力， F_{vm} 为虚拟质量力。颗粒相剪应力 τ_s 和颗粒相压力 p_s 均由颗粒动能理论（KTGF）所得。气相虚拟质量力 $F_{vm,g}$ 为

$$F_{vm,g} = C_{vm} \alpha_s \rho_g \left(\frac{d_g u_g}{dt} - \frac{d_s u_s}{dt} \right), \quad (5)$$

颗粒相虚拟质量力

$$F_{vm,s} = -F_{vm,g}. \quad (6)$$

气固相曳力系数 κ 采用利用UDF修正的Syamlal-O'Brien模型^[23]。

$$\kappa = \frac{3\alpha_g \alpha_s \rho_g}{4v_{r,s}^2 d_s} C_D \left(\frac{Re_s}{v_{r,s}} \right) |u_s - u_g|, \quad (7)$$

$$Re_s = \frac{\rho_g d_s |u_s - u_g|}{\mu_g}, \quad (8)$$

$$v_{r,s} = 0.5(A - 0.06 Re_s + \sqrt{(0.06 Re_s)^2 + 0.12 Re_s (2B - A) + A^2}), \quad (9)$$

$$A = \alpha_g^{4.14}, B = \begin{cases} \alpha_g^{9.07696}, & \alpha_g > 0.85, \\ 0.281632 \alpha_g^{1.28}, & \alpha_g \leq 0.85. \end{cases} \quad (10)$$

式中， d_s 为颗粒直径， Re 为雷诺数。

甲烷化反应中气相各组分的输运方程^[24-25]为

$$\frac{\partial(\alpha_g \rho_g Y_{g,i})}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g u_g Y_{g,i}) = \nabla \cdot (\alpha_g J_{g,i}) + r_{g,i}. \quad (11)$$

式中， $Y_{g,i}$ 为气相组分 i 的质量分数， $J_{g,i}$ 为组分 i 的扩散通量， $r_{g,i}$ 为组分 i 的反应速率。

能量守恒方程：

$$\frac{\partial(\alpha_g \rho_g c_{p,g} T_g)}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g u_g c_{p,g} T_g) = -\nabla(\alpha_g q_g) + Q_{sg} + Q_{r,g}, \quad (12)$$

$$\frac{\partial(\alpha_s \rho_s c_{p,s} T_s)}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_s \rho_s u_s c_{p,s} T_s) = -\nabla(\alpha_s q_s) - Q_{sg} + Q_{r,s}. \quad (13)$$

式中: c_p 为比热容, 是温度 T 的函数; q 为流体热通量; Q_r 为均相反应热; Q_{sg} 为相间传热量。其传热模型采用 Gunn 模型^[26]:

$$Q_{sg} = h(T_s - T_g), \quad (14)$$

$$h = \frac{6\lambda_g \varepsilon_s \varepsilon_g Nu}{d_p^2}, \quad (15)$$

$$Nu = (7 - 10\varepsilon_s + 5\varepsilon_s^2)(1 + 0.7Re_s^{0.2}Pr^{1/3}) + (1.33 - 2.4\varepsilon_s + 1.2\varepsilon_s^2)Re_s^{0.7}Pr^{1/3}. \quad (16)$$

式中, h 为相间体积传热系数, λ_g 为气体导热系数, ε_g 和 ε_s 分别为气相和颗粒相的空隙率, Pr 为普朗特数, d_p 为气泡直径。

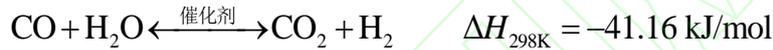
1.3 反应动力学模型

合成气甲烷化过程主要发生甲烷化和水煤气变换两个反应。

甲烷化反应:



水煤气变换反应:



反应速率方程^[27]:

$$r_1 = \frac{k_1 K_c p_{\text{CO}}^{0.5} p_{\text{H}_2}^{0.5} \left(1 - \frac{p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{eq1} p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^3} \right)}{\left[1 + K_c p_{\text{CO}}^{0.5} + K_{\text{OH}} p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2}^{-0.5} \right]^2}, \quad (17)$$

$$r_2 = \frac{k_2 \left(K_a p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{K_{eq2}} \right)}{\left[1 + K_c p_{\text{CO}}^{0.5} + K_{\text{OH}} p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2}^{-0.5} \right]^2 p_{\text{H}_2}^{0.5}}. \quad (18)$$

式中, p_i 为气相组分分压, k 为动力学速率常数, K_{eq} 为反应平衡常数, K_a 为 CO 和 H₂O 吸附常数的函数, K_c 为碳物质中间体的吸附常数, K_{OH} 为反应中间体 OH* 的吸附常数。

该模型可以较为准确地描述甲烷化反应, 但反应速率只是温度及气相组分分压的函数, 采用双欧拉模型计算时该动力学模型无法体现催化剂浓度对反应过程的影响, 即无法描述催化剂活性位点数对反应的影响, 为此本研究在计算中采用新的反应速率 r_i' 。

$$r_i' = r_i \cdot C. \quad (19)$$

该式将反应速率模型表述为 $r_i' = f(T, p_i, C)$ 的形式, 其中 C 表示催化剂表观浓度, 表述为 $C = N(1+x)$, 其中 N 为多次实验得到的常数, x 为通过 UDF 读取的反应过程中颗粒相的体积分数。

1.4 烧结板模型

通过对烧结板流化实验观察以及相关研究表明^[28], 流化过程中, 流体通过气体分布器以射流的方式进入床层, 通过与固相颗粒进行复杂的相互作用使颗粒相获得持续的动能, 整个床层呈现均匀流化状态。为实现反应器进口段气体射流以及完全流化后颗粒相呈现均一的混合效果, 需对烧结板进行建模。基于 CFD 软件 ANSYS-FLUENT, 利用 UDF 对进口边界进行描述以实现烧结板布风效果的建

模。

烧结板建模的基本思路，首先对几何进行网格划分得到与烧结板孔大小相近的网格；然后将网格导入 ANSYS-FLUENT 利用 UDF 定位识别进口边界网格并对进口网格进行编号(0,1,2, ...) (图 2 为编号顺序示意图)，并通过网格编号均匀地选取一些网格作为进气孔，其余网格设置进气量为 0；对于进气网格而言，由于烧结板存在孔径分布，故采用线性同余算法^[29]使进气网格进气量在一定范围内随机分配。具体方法为在选取进气网格的同时通过式 (20) 和 (21) 产生随机气速，并将产生的气速分配给该网格，如此反复循环直到所有进气网格均具有气速，最后通过式 (22) 验证总进气量和实验及无板模型是否保持一致，若保持一致则输出结果，若不一致重新分配赋值。

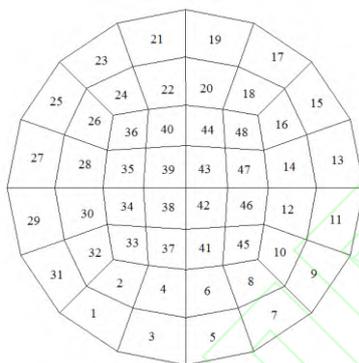


图 2 进口网格编号顺序示意图
Fig.2 Number of inlet mesh

进气量的计算公式为

$$v_n = av_{n-1} + \delta(\text{mod } M), \tag{20}$$

$$r_n = v_n / M, n = 1, 2, \dots, \tag{21}$$

$$\sum_{n=0} v_n A_n = Q. \tag{22}$$

式中， v_n 为进气速率， δ 为增量， a 为乘子， M 为模， A_n 为进口不同网格的面积， Q 为总进气量。设 v_0 为初始种子，则可通过上式计算得到烧结板在进口的随机进气量。

1.5 计算方法及操作条件

上述控制方程可通过 ANSYS-FLUENT 计算求解，但模型中耦合了流动、反应、传热及传质等描述传递规律的方程，致使计算复杂且难以收敛。依据文献^[30]结果及课题组的经验^[20]，模型求解可采用分步计算，先得到稳定的流场后加入反应以求解温度场与浓度场。压力-速度耦合采用 Phase Coupled SIMPLE，空间离散方法采用一阶迎风格式。

反应过程中原料气从反应器的底部进入，原料中 $V(\text{N}_2):V(\text{H}_2):V(\text{CO})=1.37:3.1:1$ ，总流速 0.2 m/s，系统温度 350℃；耦合烧结板模型甲烷化过程的进口边界采用烧结板模型，无板模型的进口边界为均匀的进口流速，反应器壁面对气相无滑移，固相有滑移，出口为压力出口。

实验中催化剂总质量为 125 g，真密度 $\rho_{\text{真}}=1.8 \text{ g/mL}$ ，床层高度 32.13 mm，催化剂颗粒的粒径分布如表 1 所示，在模拟中取催化剂的平均直径 0.172 mm。

表1 催化剂粒径分布
Tab. 1 The size distribution of the catalyst

目数	直径范围/ μm	重量分率	堆密度
120~150	106~120	0.05	混合后催化剂体积为 114.98 mL, $\rho_{\text{堆}}=1.091 \text{ g/mL}$
80~120	120~180	0.50	
60~80	180~250	0.40	
40~60	250~380	0.05	

2 结果与分析

数值模拟在商用软件 ANSYS-FLUENT 平台上完成，颗粒相和流体相的连续性方程，动量守恒方程中的重力项和压力梯度项以及能量守恒方程可以直接设定，而动量方程中的气固曳力相，化学反应动力学项以及烧结板模型均通过 UDF 来实现。

2.1 模型有效性验证

如图 3 取反应器进口面及流化床分布板段 $x=0, y=0$ 面作为参考面可以得到烧结板气速分布图，由图 3 (a) 速度云图可知气体以均匀的入射位置进入流化床，由于烧结板存在一定的孔径分布，所以每一个入射位置的入射气量（即图中参考面中通过不同颜色反映的气速大小）在孔径范围随机分布。图 3 (b) 表示分布板段 $x=0$ 参考面进口气速分布矢量图，图中显示进口不同位置气速不同，进一步说明烧结板模型的有效性。

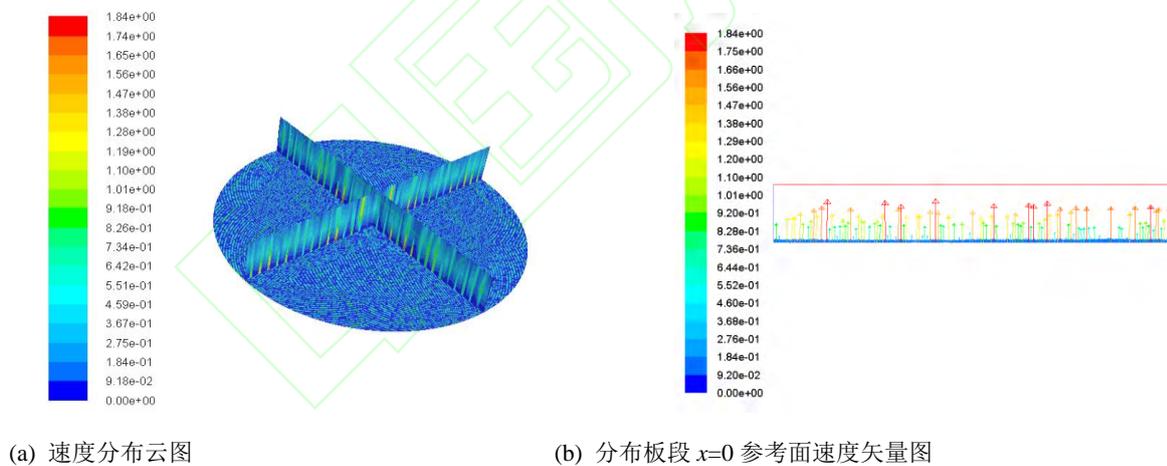


图 3 烧结板气速分布图
Fig.3 Distribution of inlet gas velocity

图 4 (a) 和 (b) 分别表示烧结板模型与无板模型不同时刻颗粒相的流动状态，由图可知使用烧结板模型在床层进口段存在明显的射流，在 0.3s 后床层已呈现明显的不对称性，而无板模型对称性持续到 0.5s。烧结板由于不同位置进气量不同导致流化过程随机性增加，更快达到均匀流化状态，进一步说明烧结板模型均匀随机布气的有效性。结合图 5 完全流化后不同位置床层空隙率可得，烧结板模型的存在可以使床层流化状态更加均一，与实验观察以及相关研究^[28]基本一致。

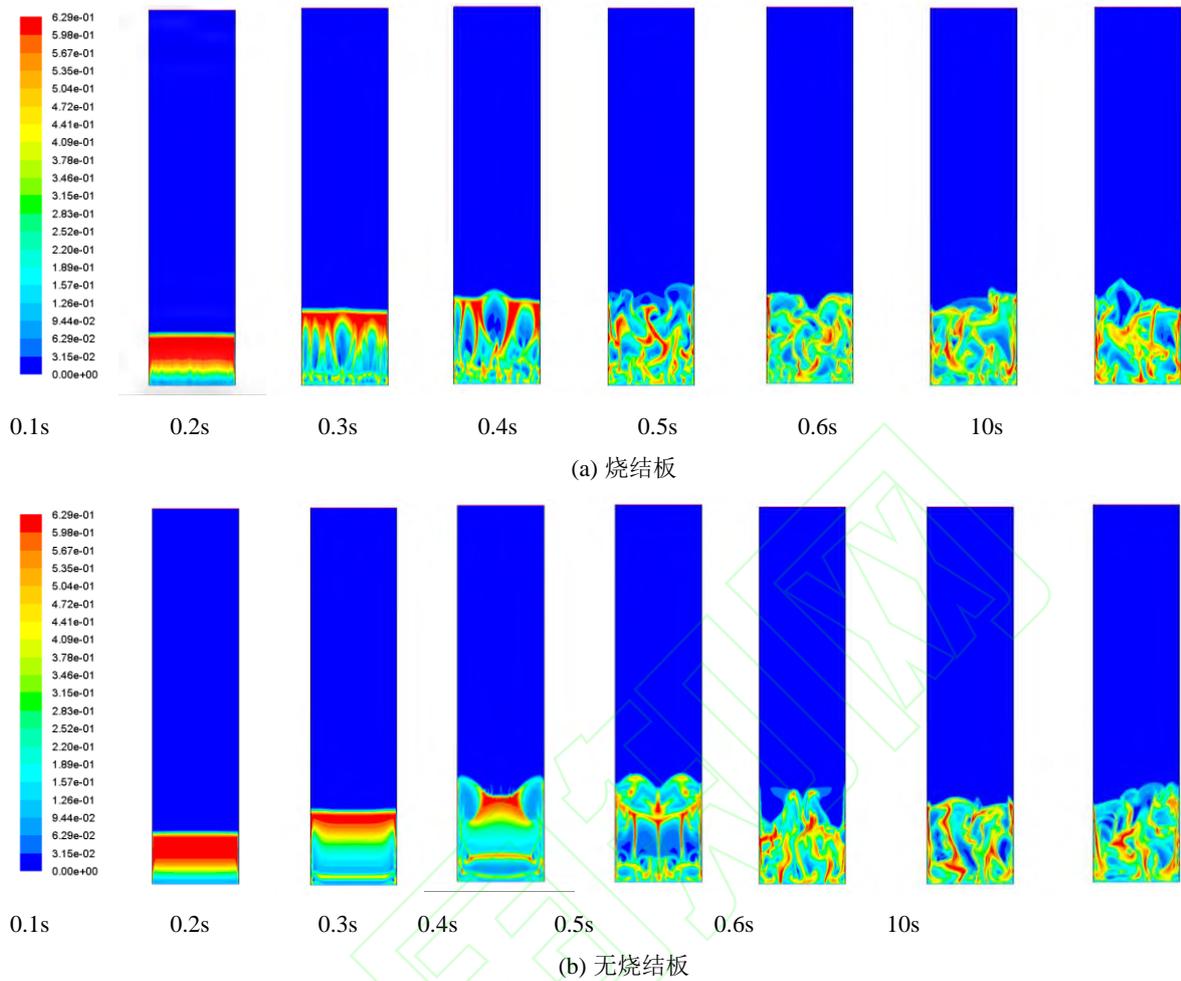


图4 流化过程示意图
Fig.4 The process of fluidization

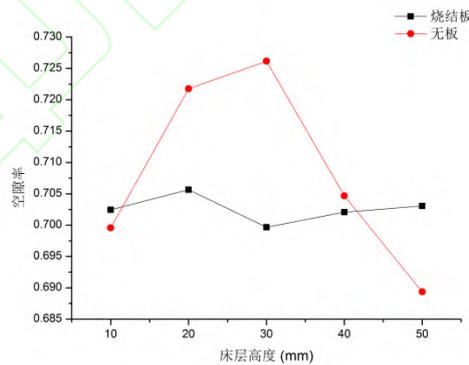


图5 床层空隙率随床层高度变化示意图
Fig.5 Profile of bed voidage along bed height

图6展示了加入颗粒相浓度的改进反应动力学计算示意图，其中图6(a)为在流场稳定后颗粒相体积分数云图；图6(b)为在流场稳定之后，加入反应并计算一个时间步所得到的甲烷(CH₄)浓度云图，可以发现，在一定的反应时间内，颗粒相体积分数与甲烷的浓度在整个区域呈现正相关，说明修正动力学的有效性。

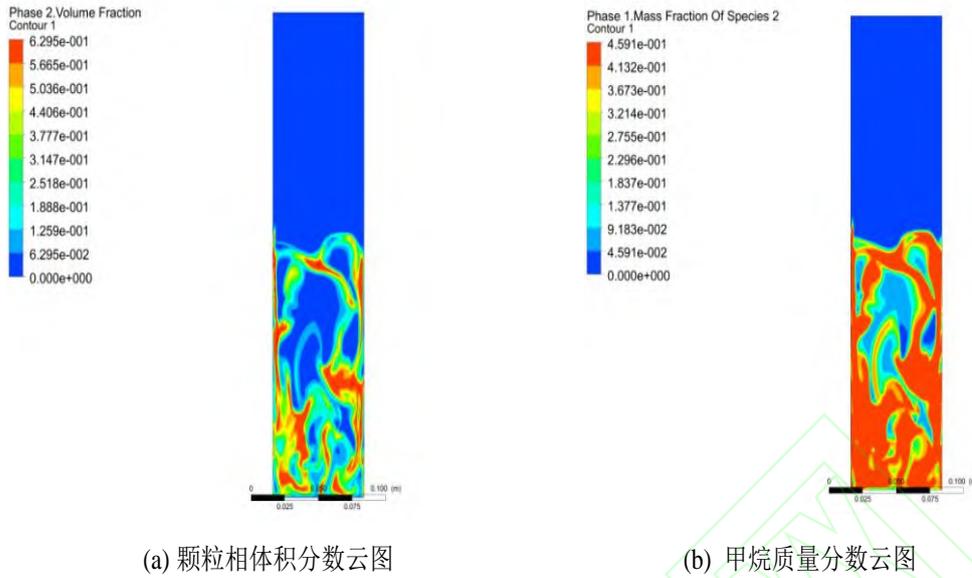


图 6 改进动力学计算结果示意图
Fig.6 Result of improved dynamics

2.2 模型准确性验证

图 7 分别为反应器内 CO 、 H_2 、 CH_4 质量分数云图。由图可知，反应主要发生在催化剂床层区域，由于反应在一定程度上为可逆反应，故在床层内部存在 CO 和 H_2 的富集，同时，水煤气变换反应是消耗 CO 生成 H_2 的过程，所以 H_2 在床层内部的富集更加的明显，在远离床层的区域 CO 和 H_2 的浓度基本为零。甲烷浓度随床层高度的变化基本均一，反映出甲烷化反应的反应速率非常快。图 8 为 CO 、 H_2 、 CH_4 质量分数随床层高度变化示意图，可以看出在进口段反应已经基本进行完全，床层内 H_2 质量分数维持在 5.63% 左右， CO 质量分数维持在 8.19% 左右， CH_4 质量分数维持在 33.0% 左右。

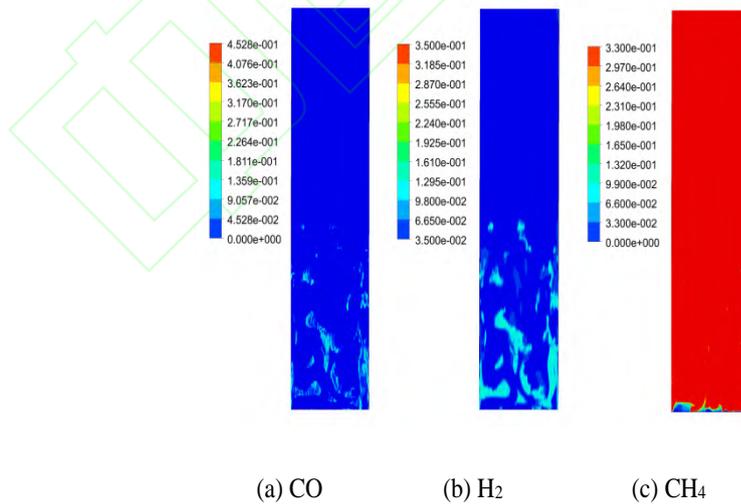


图 7 CO 、 H_2 、 CH_4 质量分数分布云图
Fig.7 Distribution of mass fraction of CO , H_2 , and CH_4

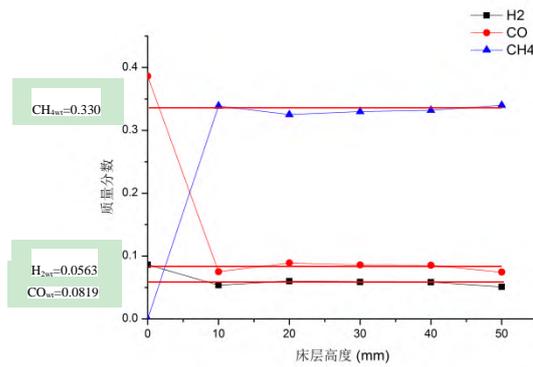


图 8 CO, H₂, CH₄ 质量分数随床层高度变化示意图
Fig.8 Distribution of mass fraction of CO, H₂, and CH₄ along bed height

为了说明模型的准确性，将同时耦合烧结板与改进动力学模型、只耦合改进动力学模型以及实验结果三者的床层温度，CO 转化率和 CH₄ 的选择性进行对比，其中实验数据来源于课题组前期研究工作^[9]。

表 2 为上述 3 种情况床层平均温度，CO 出口转化率 ($X_{CO,out}$) 以及 CH₄ 出口选择性 ($S_{CH4,out}$) 的对比。从表中可以看出，模拟预测结果与实际数据基本吻合，证明改进动力学模型的准确性。

表2模拟值与实验结果对比
Tab. 2 Comparison of the simulated result with experimental data

情况	床层平均温度/K	$X_{CO,out}/\%$	$S_{CH4,out}/\%$
烧结板	746.12	98.263	93.475
无烧结板	750.31	97.150	93.851
实验	753.38	99.650	93.860

图 9 反映不同进口边界（有无烧结板）床层内不同位置温度变化情况，由图可知无论有无烧结板，床层温度呈现先上升而后平稳，最后下降的趋势。由于甲烷化反应是强放热反应，且反应速率较快，故在反应器进口段床层温度快速上升，之后沿着床层高度的上升，产热与放热基本均衡，温度基本不变，最后由于催化剂以及 CO、H₂ 含量的减少，床层温度呈现下降趋势。床层温度的变化也从侧面反映出流化床存在密相和稀相的区别以及改进动力学的有效性。当存在烧结板时，床层内温度分布更加均匀，与实验数据更加接近，而无板情况床层温度波动相对较大，证明烧结板可以有效地改善颗粒相的流动状态加速床层内部传热，这也充分说明对于甲烷化等强放热反应来说，进行合理布风的必要性。

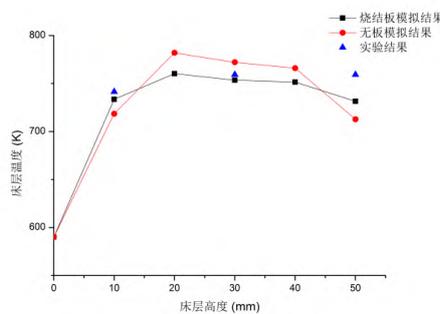


图 9 床层温度随床层高度变化示意图
Fig.9 Profile of bed temperature along bed height

根据床层内部不同位置各组分浓度的实验测量结果可得出 CO 的转化率, 并将其与不同模拟方法得到的模拟值进行对比, 如图 10 所示, 在靠近分布板的区域 (0~10mm) CO 已经基本完成反应, 把该区域称为分布板区, 而后在床层内部转化率有所波动, 这主要是因为甲烷的积累和温度的上升, 导致逆反应速率升高, 但床层内几个测量点之间 CO 的转化率差别不大, 这也反映出床层流化效果较为均匀, 流动状态接近于全混流。对比不同进口边界条件 (有无烧结板) 与实验结果, 可以发现烧结板模型模拟的 CO 转化率更加接近实验结果, 进一步体现烧结板模型的有效性与准确性。图 11 反映 CH₄ 选择性随床层高度变化示意图, 由图可知, CH₄ 的选择性随床层高度并无太大变化且与实验结果基本一致, 体现出动力学的准确性。

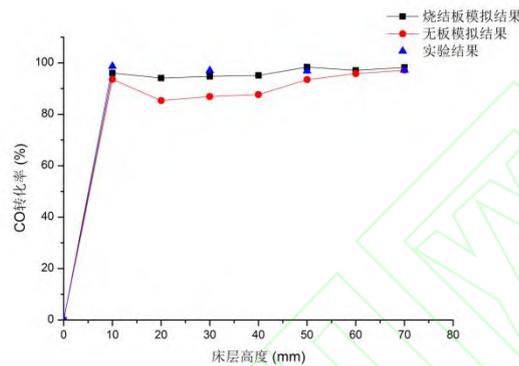


图 10 CO 转化率随床层高度变化示意图
Fig.10 Profile of conversion of CO along bed height

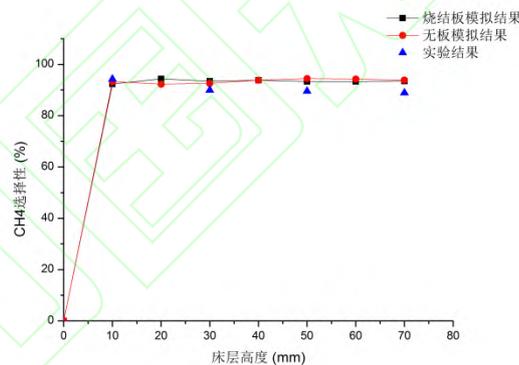


图 11 CH₄ 选择性随床层高度变化示意图
Fig.11 Profile of selectivity of CH₄ along bed height

3 结论

1) 本研究基于 ANSYS-FLUENT 计算平台对实验室规模的甲烷化流化床反应器进行了模拟计算。采用流体双欧拉模型, 气固相间耦合采用修正的 Syamlal-O'Brien 模型, 在进口边界建立烧结板模型, 并通过 UDF 对反应动力学进行改进, 在宏观上实现反应速率与催化剂浓度的正相关。

2) CO 在进口分布板区已经基本反应完全, H₂ 由于存在水煤气变换反应所以在催化剂床层内仍然存在少量富集, 反应完全后床层内 H₂ 质量分数维持在 5.63% 左右, CO 质量分数维持在 8.19% 左右, CH₄ 质量分数维持在 33.0% 左右。

3) 通过模拟结果与实验的对比, 结果基本吻合。烧结板模型的建立实现了进口段气相射流, 床层流化状态更加均匀, 床层更快达到均匀流化状态, 反应速率与催化剂浓度的相关联更加真实地反映催化过程, 烧结板模型的甲烷化过程 CO 转化率, 床层温度更加符合实验结果; 为后续烧结板与甲烷

化流化床反应器的研究提供一定的经验。

参考文献：

- [1] RAZZAQ R, LI C, AMIN N, et al. CO-methanation of carbon oxides over nickel-based $Ce_xZr_{1-x}O_2$ catalysts[J]. *Energy Fuels*, 2013, 27(11): 6955-6961.
- [2] HU D, GAO J, PING Y, et al. Enhanced investigation of CO methanation over Ni/Al_2O_3 catalysts for synthetic natural gas production[J]. *IndEngChem Res*, 2012, 51(13): 4875-4886.
- [3] LIU Q, TIAN Y Y, AI H M. Methanation of carbon monoxide on ordered mesoporous $NiO-TiO_2-Al_2O_3$ composite oxides[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(25): 20971-20978.
- [4] WANG R, LI Y, SHI R, et al. Effect of metal-support interaction on the catalytic performance of Ni/Al_2O_3 for selective hydrogenation of isoprene[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011, 344(1-2): 122-127.
- [5] CHENG C, SHEN D K, XIAO R, et al. Methanation of syngas (H_2/CO) over the different Ni-based catalysts[J]. *Fuel*, 2017, 189: 419-427.
- [6] ZHAO A, YING W, ZHANG H, et al. Ni/Al_2O_3 catalysts for syngas methanation: effect of Mn promoter[J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2012, 21(2): 170-177.
- [7] SUN L Y, LUO K, FAN J R. Numerical simulation of CO methanation for the production of synthetic natural gas in a fluidized bed reactor[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(9): 10267-10273.
- [8] 崔德春, 刘志铭, 李强, 等. 合成气完全甲烷化催化剂的放大制备及其性能表征[J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2016, 55(6): 823-829.
- [9] 叶松寿. 合成气甲烷化催化剂放大制备及流态化反应技术研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2015.
- [10] LIU Y, HINRICHSEN O. CFD simulation of hydrodynamics and methanation reactions in a fluidized-bed reactor for the production of synthetic natural gas[J]. *IndEngChem Res*, 2014, 53(22): 9348-9356.
- [11] 徐志刚, 洪钢, 郭奇勋, 等. 自然循环工况下倒 U 型管蒸汽发生器管内倒流的数值计算分析[J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2017, 56(6): 831-837.
- [12] 程源洪, 张亚新, 王吉德, 等. 甲烷化固定床反应器床层反应过程与场分布数值模拟[J]. *化工学报*, 2015, 66(9): 3391-3397.
- [13] 徐俊, 秦新潮, 李晓曼, 等. 流化床管式分布器内流场模拟和布气性能分析[J]. *化工学报*, 2010, 61(9): 2280-2286.
- [14] GIBSON L J, ASHBY M F. 多孔固体结构与性能[M]. 刘培生, 译. 北京: 清华大学出版社, 2003: 160-164.
- [15] LU T J, STONE H A, ASHBY M F. Heat transfer in open-cell metal foams[J]. *Acta Materialia*, 1998, 46(10): 3619-3635.
- [16] LIU P S, FU C, LI T F, et al. Relationship between tensile strength and porosity for high porosity metals[J]. *Science in China (Series E)*, 1999, 42(1): 100-107.
- [17] LIU P S, FU C, LI T F. Relationship between elongation and porosity for high porosity metal materials[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 1999, 9(3): 546-552.
- [18] SUN L, LUO K, FAN J. Production of synthetic natural gas by CO methanation over Ni/Al_2O_3 catalyst in fluidized bed reactor[J]. *Catalysis Communications*, 2018, 105: 37-42.
- [19] SUN L, LUO K, FAN J. Numerical investigation on methanation kinetic and flow behavior in full loop fluidized bed reactor[J]. *Fuel*, 2018, 231: 85-93.
- [20] CAO Z K, LI T, ZHANG Q C, et al. Systems modeling, simulation and analysis for robust operations and improved design of entrained-flow pulverized coal gasifiers[J]. *Energy*, 2018, 148: 941-964.
- [21] CHEN J H, YIN W J, WANG S, et al. Effect of reactions in small eddies on biomass gasification with eddy dissipation concept - Sub-grid scale reaction model[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 211: 93-100.
- [22] ANDERSON T B, JACKSON R. Fluid mechanical description of fluidized beds. Equations of motion[J]. *IndEngChemFundam*, 1967, 6(4): 527-534.
- [23] SYAMLAL M, O'BRIEN T J. Computer simulation of bubbles in a fluidized bed[J]. *AIChE Symposium Series*, 1989, 85: 22-31.
- [24] SU M Z, ZHAO H B, MA J C. Computational fluid dynamics simulation for chemical looping combustion of coal in a dual circulation fluidized bed[J]. *Energy Conversion and Management*, 2015, 105: 1-12.
- [25] WANG X J, JIN B S, ZHANG Y, et al. Three dimensional modeling of a coal-fired chemical looping combustion process in the circulating fluidized bed fuel reactor[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(4): 2173-2184.
- [26] GUNN D J. Transfer of heat or mass to particles in fixed and fluidized beds[J]. *International Journal of Heat Mass Transfer*, 1978, 21(4): 467-476.
- [27] KOPYSCINSKI J, SCHILDHAUER T J, VOGEL F, et al. Applying spatially resolved concentration and temperature measurements in a catalytic plate reactor for the kinetic study of CO methanation[J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 271(2): 262-279.
- [28] GAD HETSRONI. 多相流动和传热手册[M]. 鲁钟琪译. 北京: 机械工业出版社, 1993, 499-501.
- [29] 马华, 张晓清, 张鹏鸽. 一种基于线性同余算法的伪随机数产生器[J]. *纯粹数学与应用数学*, 2005, 21(3): 206-209.
- [30] 张杰, 李涛. 甲烷化梅花状催化剂 CFD 计算及改进[J]. *化工学报*, 2018, 69(7): 2985-2992.