西北大学学报(自然科学版)
2026 年 10 月,第 56 卷第 5 期,Oct. ,2026,Vol. 56,No. 5
Journal of Northwest University (Natural Science Edition)

·能源资源的绿色低碳转化与高效利用·

基于膜分离强化的甲烷水蒸气重整制氢反应器运行特性

唐鑫源[1,2],杨卫卫[1]

1. 西安交通大学 热流科学与工程教育部重点实验室,能源与动力工程学院,陕西 西安 710049;
2. 西安交通大学 化学工程与技术学院,陕西 西安 710049

摘要 为匹配及利用聚光太阳能电站(CSP)储热温区进行高效稳定制氢,通过搭建的热化学反应分离一体化实验平台,研究了膜反应器的降温增效效果及多运行参数的性能作用规律。结合灵敏度分析探究了影响膜反应器性能的核心运行参数,并提出兼顾性能和经济性的运行参数参考。实验结果显示,膜反应器在 500 ~ 550 ℃时处于高效反应阶段,实现了大流量变化范围和长时间的高效稳定运行。甲烷转化率超出了热力学平衡限制,最高达 99.8%,相比常规反应器提升了 64.7%。相同转化性能下,膜反应器的反应温度比常规反应器降低约 180 ℃,表现了显著的实际降温增效效果。该高效反应温区与 CSP 储热温度(500 ~ 565 ℃)能级高度匹配。此外,膜反应器在渗透侧出口获得纯氢,同时在反应侧出口实现浓度占比超 80% 的二氧化碳富集,优化了后续的尾气处理及碳捕集管理。灵敏度分析表明,反应温度、甲烷流量和渗透侧压力是性能最敏感的运行参数。相比之下,反应侧压力和水气比表现出对反应和分离过程的相悖作用,对整体性能影响较弱。研究结果为膜反应器的中温高效利用过程提供理论基础和参考,有助于推动膜反应器的应用与开发。

关键词 膜反应器;甲烷水蒸气重整制氢;降温增效;实验研究;多参数分析

中图分类号:TQ028.8 **DOI**:10.16152/j.cnki.xdxbzr.2026-05-008

Investigation on operating condition optimization of methane reforming reactor for hydrogen production based on membrane separation enhancement

Tang Xinyuan[1,2], Yang Weiwei[1]

1. Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering of MOE, School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
2. School of Chemical Engineering and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

Abstract To match and utilize the thermal storage temperature zone of concentrating solar power (CSP) for efficient and stable hydrogen production, the cooling and efficiency effect of the membrane reactor and the per-

收稿日期:2026-02-01 修回日期:2026-03-28

基金项目:国家自然科学基金(52090063,52341601);中央高校基本科研业务费项目(xzy012026043);国家资助博士后研究人员计划(GZB20250165)。

第一作者:唐鑫源,男,博士,助理教授,从事光热化学转化与储存研究,xytang@xjtu.edu.cn。

通信作者:杨卫卫,男,教授,博士生导师,从事太阳能热化学转化、液流电池、燃料电池及固态储氢研究,yangww@mail.xjtu.edu.cn。

formance effect law of multiple operating parameters are experimentally investigated through the built integrated experimental platform of thermochemical reaction and separation. Combined with the sensitivity analysis, the core operating parameters affecting the performance of the membrane reactor are explored, and the operating parameters that consider both performance and economy are proposed as reference. The experimental results showed that the membrane reactor was in the high efficiency reaction stage at 500 ~ 550 ℃, and realized the high efficiency and stable operation with large flow rate variation range and long time. The methane conversion exceeded the thermodynamic equilibrium limit, reaching up to 99.8%, an improvement of 64.7% compared with the conventional reactor. For the same conversion performance, the reaction temperature of the membrane reactor is about 180 ℃ lower than that of the conventional reactor, demonstrating a significant practical cooling and efficiency effect. This efficient reaction temperature zone is highly matched to the energy level of CSP thermal storage temperature (500 ~ 565 ℃). Besides, the membrane reactor obtains pure hydrogen at the permeate-side outlet, and meanwhile achieves carbon dioxide enrichment at the reaction-side outlet with a concentration fraction of more than 80%, which optimizes the subsequent tail gas treatment and carbon capture management. Sensitivity analysis showed that reaction temperature, methane flow rate, and permeate-side pressure were the most sensitive operating parameters in reactor performances. In contrast, reaction-side pressure and steam-to-methane ratio showed a paradoxical effect on reaction and separation progress and had a weak impact on overall performance. These findings provide a theoretical basis and reference for the process of medium-temperature efficient utilization of membrane reactors, which helps to promote the application and development of membrane reactors.

Keywords membrane reactor; methane steam reforming to hydrogen; temperature reduction and efficiency; experimental study; multi-parameter analysis

随着我国经济的快速增长,国内能源需求逐年上升,传统化石能源的不可持续性和环境压力日益凸显[1-2]。国家“碳达峰、碳中和”目标引领着我国经济社会发展全面向绿色转型,发展可再生能源成为实现双碳目标的必然选择[3-5]。推动传统化石能源的清洁高效利用,以逐步实现可再生能源有序替代传统化石能源是现阶段的核心要点。太阳能作为一种丰富且清洁的可再生能源,为人类社会提供了近乎无限的能源潜力[6]。太阳能的利用方式在不断探索中逐渐多样,其可通过光热转换[7]、光伏发电[8]及光催化反应[9]等技术将太阳能转化为热能、电能和化学能等多种能源形式。其中,太阳能热化学转换技术作为一种高效手段,能够实现太阳能向化学能的转化与储存[10-11]。在此技术框架下,以零碳的氢能作为化学能储能载体展现出广阔的应用前景,实现了太阳能到氢能的转化与储存[12]。

然而,太阳能的空间分散性和时间间歇性对其规模和高效应用造成了显著障碍[13]。在空间分散性方面,太阳能利用系统正向分布式和多能互补的方向发展,这极大地提升了能源系统的灵活性和效率[14]。分布式特性拉近了能量源荷距离,减少了长距离储运带来的成本和损耗[15]。多能互补特性整合了不同种类的可再生能源及部分化石能源,以实现多种能源形式之间的互补与转换,推动了化石能源的清洁利用,确保了能源供应的多样性和稳定性[16]。在时间间歇性方面,非稳定的能量输入给直接利用太阳能进行氢能生产的反应系统带来极大的性能挑战,如产出波动,系统停机等[17-18]。因此,在太阳能转化利用系统中需要充足的储热或储能能力[19-20]。在成熟的聚光太阳能发电系统(CSP)中,基于熔融盐的中高温长时储热技术能够提供昼夜稳定的温度条件[21-22]。可见,CSP 技术能为制氢过程缓解太阳能间歇性带来的影响。然而,目前成熟的第二代 CSP 技术的储热温区约为 500 ~ 565 ℃[22]。这与当前成熟的甲烷水蒸气重整制氢温度存在较大差距,因该反应过程通常需要高温(超过 700 ℃)来完成反应物的高效转化[23]。此外,高温过程不仅影响能量有效转化,也对系统的安全稳定运行带来挑战[24]。反应尾气中多气体组分的分离及碳捕集过程也需要额外成本来支撑[25]。因此,为实现甲烷重整反应与 CSP 技术的结合,以利用太阳能热来稳定制氢,需要探究该反应过程的降温增

效途径来匹配 CSP 技术储热温区。这种结合通过可再生能源与化石能源的互补,推动了传统能源的清洁利用。同时,为减少造成的环境压力,需要讨论反应后的尾气处理及碳排放问题,以确保低碳清洁的可再生能源利用[26]。

为克服甲烷重整反应中的温度限制,膜分离技术可以依据持续产物分离来打破化学平衡,进而实现在更低温度下的甲烷高效转化[27-28]。目前,一些理论及仿真研究已经围绕膜反应器在中温情形下的反应性能开展,并主要针对膜反应器中浓差极化现象(即膜表面因渗透气体透过膜而其他气体被截留,导致膜表面的其他气体浓度高于渗透气体浓度而形成的传质阻力增强现象)进行了改善,以进一步提升膜反应器的综合性能[29-30]。现有的浓差极化的强化方式被概括为缩短氢传输距离、增加分离途径、平滑传输路径及多产物分离共 4 种方式[29]。例如,Yang 等[31]提出了一种应用于太阳能直接吸热式膜反应器的多螺旋插件,通过产生螺旋流动和限制流动区域来强化了氢组分均匀分配并缩短了氢与膜之间的传输距离,在 400 ~ 550 ℃范围内实现了甲烷转化率、燃料效率和氢回收率的全面提升。Sharma 等[32]设计了一种具有挡板的模块化多通道膜分离器,并提出了多种布置形式,以探究更多膜分离通道情形下的性能提升。结果表明,与单通道膜分离器相比,多通道膜分离器的氢气回收率提升了 33%。此外,Tang 等[33]受到自然界中树叶的优异生产和运输能力的启发,基于仿生思想设计了一种仿生太阳能膜反应器。低孔隙率催化床层匹配了叶肉的生产能力,且高孔隙率催化床匹配了叶支脉的运输能力,实现了高效有序的反应和分离过程。Wang 等[34]在多产物分离方面提出了一种可以交替分离氢气和二氧化碳的组合膜概念,以提高太阳能热化学制氢的效率,因为多种产物的分离进一步加深了反应的正向移动。在实验研究方面,Oertel 等[35]于 1987 年首次报道了 700 ℃下 100 μm 钯膜在膜反应器中的性能强化效果,高的反应温度主要受限于当时膜制备工艺中低膜厚度钯膜开发的难度,大厚度的膜会带来低的氢气渗透率。Lin 等[36]在多孔不锈钢管上使用薄 Pd 膜(20 ~ 25 μm)构建了膜反应器,在 500 ℃的工作温度下获得了 45% 的甲烷转化率,比相同操作条件下传统反应器中的甲烷转化率提高约 15%。近期,Ling 等[37]对他们提出的膜反应器进行了实验测试,反应器内有序的交替进行 CO_2 吸附和 H_2 分离过程,实现了 400 ℃的温度下 99% 的甲烷转化率。然而,随着 CO_2 吸附达到饱和,反应性能会出现下降。此时,需要进行 CO_2 解吸过程来重新恢复高转化性能,这会间断生产过程,不利于工业上的长期稳定运行。因此,推动膜反应器的高效应用仍具有不少挑战和困难,尤其在稳定高效运行和可再生能源的结合方面。

上述文献调研表明,膜反应器在理论仿真和实验测试方面皆得到了较多研究的关注,其降低反应温度的潜力也得到了体现[29]。在传统反应系统中,通过以太阳能作为唯一热源来替代传统热源,是一种化石能源的清洁利用的有效途径。然而,现阶段膜反应器制氢与太阳能的结合仍主要聚焦于太阳能直接供热模式,这无法避免太阳能间歇性带来的直接影响[38]。具有长时储热能力的 CSP 技术虽有效地应对了该间歇性,但其与膜反应器耦合的运行特性还鲜有探究。特别是膜反应器实际降温增效效果与 CSP 技术储热温区的适配性及稳定性,实际多运行参数的性能作用机制及核心运行参数的分析有待进一步探究。不同于现有研究,本文聚焦于膜反应器与 CSP 技术结合的太阳能间接供热稳定制氢模式,探究了膜反应器高效运行过程中的重要影响因素及在实际运行中的降温增效效果,旨在破解太阳能直接供热不连续的技术瓶颈,推动化石能源向绿色氢能的低碳转化。基于此,本文设计并搭建了热化学分离一体化实验检测平台,通过实验测试探究了甲烷重整膜反应器的多运行参数影响和稳定运行特性,分析了运行参数的性能作用机制及实际降温增效效果,讨论了膜反应器与 CSP 技术储热温区的适配性。此外,基于反应侧及渗透侧的出口组成讨论了膜反应器的碳捕集与尾气处理优势,并结合灵敏度分析发现了影响膜反应器性能的核心运行参数,提出了一组高效稳定的运行参数参考。本研究的意义在于为膜反应器中温高效利用及太阳能与化石能源互补转化提供理论基础,服务于太阳能资源的绿色转化与高效利用这一重要方向。

1 实验设备与方法

1.1 实验仪器

本文实验均在热化学分离一体化实验平台上

进行,该平台实现了实验的运行和检测过程,具体配置如图 1 所示。该系统由供气模块、水蒸气发生模块、升温反应模块、冷却干燥模块、抽真空模块、集成控制模块、气相色谱仪和数据采集模块组成。其中,升温反应模块可自由切换为常规固定床反应器和膜反应器,以实现不同情形下的实验测试。气相色谱仪采用福立分析仪器公司生产的 GC9790II 型,其配备了常规的 TCD 检测器用于检测反应尾气成分,包括本文中涉及的 CH_4、H_2、CO_2 和 CO 气体。

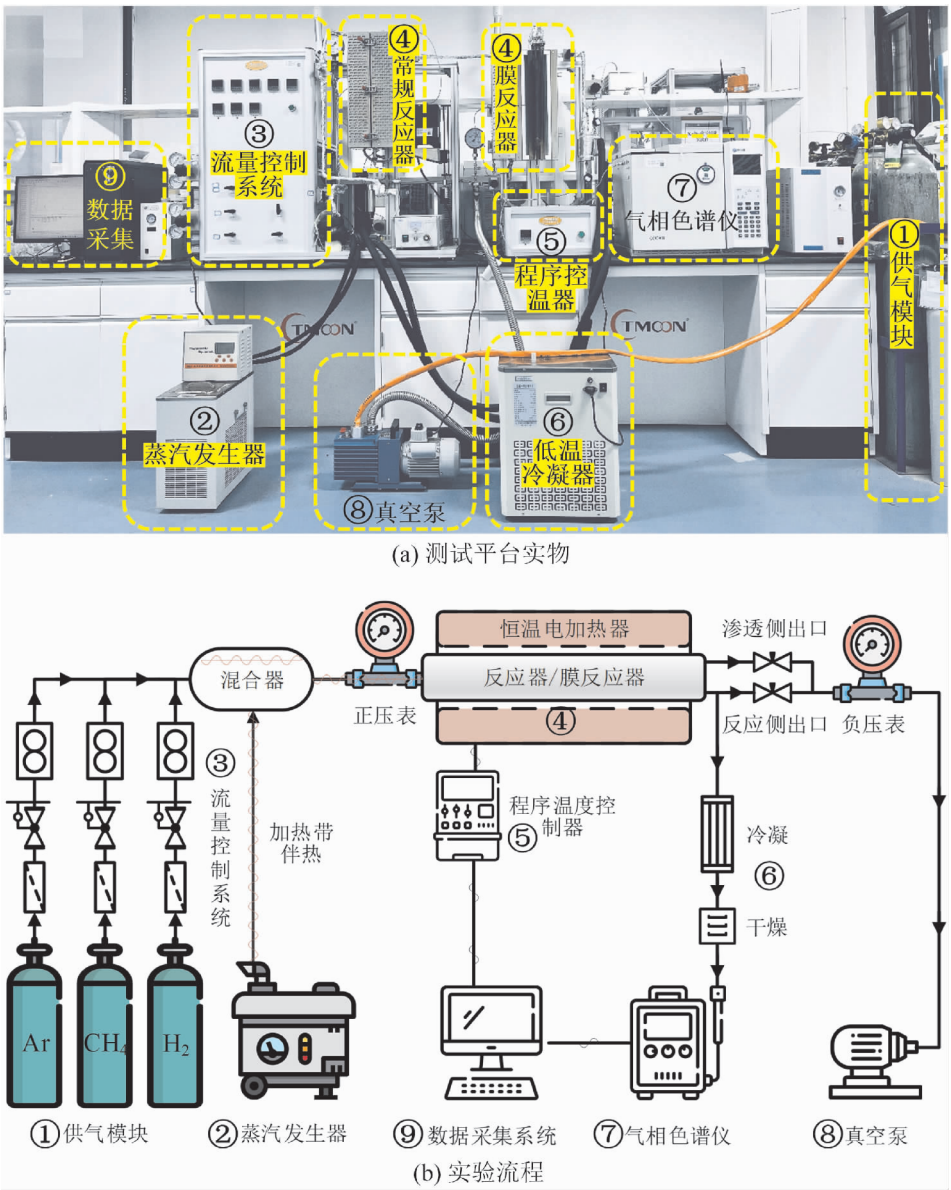


图 1　热化学反应分离一体化实验测试平台

Fig. 1　Integration of thermochemical reaction separation experimental test platform

1.2　反应器和实验材料

实验所用反应器的详细构造如图 2 所示,其中图 2(a)展示了钯膜反应器的实物图,而图 2(b)为其剖面示意图。在膜反应器内部,设计有盲端钯膜管,以实现分离并提纯氢气的主要功能。钯膜管的基底是经 ZrO_2 修饰的多孔 γ-Al_2O_3/α-Al_2O_3 陶瓷管,其外径为 13 mm,膜厚度约为 10 μm。本文在催化床区域混合装填了粒径为 10 ~ 16 目的催化剂 20 g 和石英砂 10 g,对应占用膜管的分离长度约为 15 cm。为确保反应过程中催化剂的稳定性,在膜管的前后端均填充了 5 ~ 8 mm 厚的石英棉,以防止催化剂的移动或被吹散。此外,图 2(c)呈现了常规反应器的结构。在常规反应器中,催化剂装填完成后,同样使用了约 5 mm 厚的石英棉填充在催化床的两端。

本文选用的催化剂为四川蜀泰化工生产的

SCST-203 型商业催化剂,其主要成分为 NiO-Al_2O_3,是一种广泛应用于甲烷水蒸气重整体系的常规非贵金属催化剂。值得注意的是,SCST-203 型催化剂为 Φ 12 × 12 mm 的黑色 4 孔圆柱体形状,其尺寸相对本实验的反应器而言过大。因此,在实验准备阶段,首先通过机械装置将 SCST-203 型催化剂粉碎,然后使用石英研钵进行持续研磨。研磨一段时间后获得了粒径不均的催化剂颗粒,放置于具有 10 目和 16 目标准筛的振筛机中筛选 5 min。其中,10 ~ 16 目粒径催化剂直接导出保存,大于 10 目的催化剂继续在研钵中研磨。重复研磨与筛选步骤,最终获得了大量 10 ~ 16 目均匀粒径的催化剂颗粒用于后续的反应床层装填。

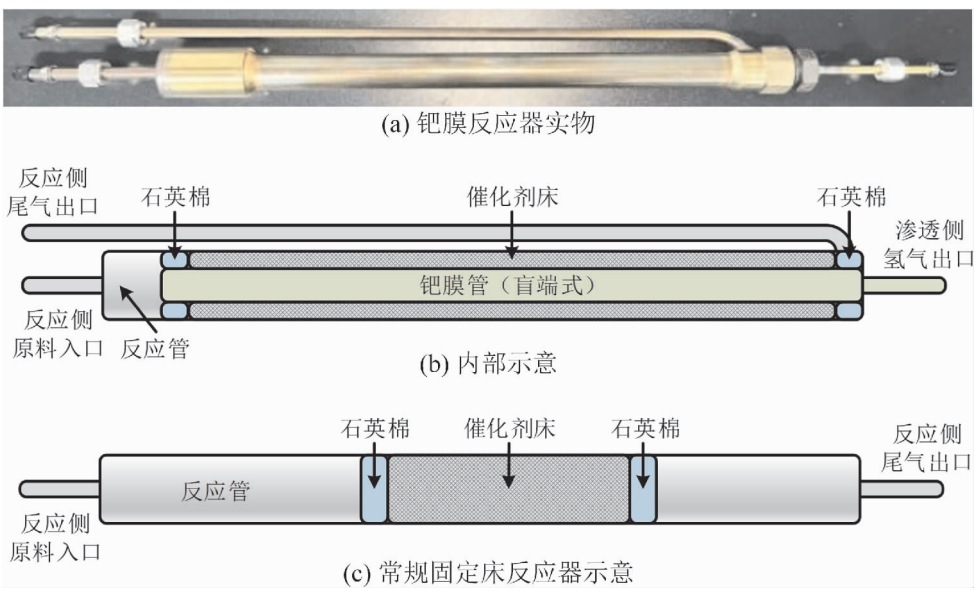


图 2 实验所用甲烷重整反应器

Fig. 2 Methane reforming reactor used in the experiment

1.3 实验方法

由于钯膜易受低温氢脆和高温氧化影响,即 200 ℃以上不可接触氧气以免钯层氧化变脆,300 ℃以下不可接触氢气以防氢脆现象发生。为避免此问题,升温和降温阶段全程皆通入氩气(Ar)惰性保护,以避免氢气和氧气对钯膜的损伤。此外,对于反应器的密封性,测试平台使用了高质量的密封材料,并在每次实验前通过肥皂水进行气密性检查,确保无泄漏,尤其是在钯膜反应器运行时存在压差的情况下。结合图 1 和 2 所示,本文的通用实验流程如下:首先,升温过程中需持续通入 Ar 以营造惰性环境,并以 5 ℃ · min^{-1} 的速率缓慢升温至还原温度 400 ℃。同样,降温过程亦需在惰性环境下进行以保护钯膜;到达还原温度后,切换通入 80% H_2/20% Ar 混合气体作为催化剂还原气和钯膜清洗气,持续 2 h 以确保催化剂充分还原;随后,在 Ar 氛围下继续升温至反应温度 400 ~ 600 ℃,为甲烷水蒸气重整反应做好准备。

对于常规反应器,直接通入预设比例的 CH_4、H_2O 和 Ar 开始反应转化,其比例通常为 1∶3∶3。水蒸气由蒸发发生器产生,并通过加热带全程伴热保温,以防止水蒸气在传输过程中遇冷凝结。而对于钯膜反应器,还需通过背压阀在 0.1 ~ 0.2 MPa 范围内调控反应侧出口压力。渗透侧则可选择抽真空至 2 Pa 或维持大气压出口,两侧的压力差为氢气渗透提供了分离驱动力。在此压力梯度下,钯膜反应器内部同时发生甲烷重整反应和纯氢渗透过程。反应后的尾气经过冷凝和干燥处理后,进入气相色谱仪进行分析。

在热驱动作用下,膜反应器的催化床内主要发生以下化学反应:

$$\begin{aligned} &R_1:\ CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2 \\ &R_2:\ CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \\ &R_3:\ CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2 \end{aligned} \tag{1}$$

气相色谱仪所记录的数据反映了尾气中各组分(H_2、CH_4、CO、CO_2 及 Ar)的干组分占比。为了评估反应器性能,选择了 2 个核心性能指标:甲烷转化率(η_{CH_4})和氢气总产量(Y_{H_2})。甲烷转化率(η_{CH_4})基于碳元素守恒计算,表示反应后未转化的甲烷与初始甲烷的比例。由于反应前后 CH_4 的碳元素仅流向 CO 和 CO_2,因此可以通过式(2)

计算。氢气总产量(Y_{H_2})则是基于氢元素和氧元素守恒计算的,表示反应生成的氢气量。由于氢元素来源于 CH_4 和 H_2O,来自 CH_4 的氢元素可以直接计算。然而,H_2O 在气相色谱仪中无法检测,因此仅能通过氧元素守恒来计算从 H_2O 获得的氢元素量,具体计算如式(3)。

$$\eta_{CH_4} = \frac{\phi_{CO_{2,out}} + \phi_{CO_{out}}}{\phi_{CH_{4,\ out}} + \phi_{CO_{2,\ out}} + \phi_{CO_{out}}} \times 100\% \tag{2}$$

$$Y_{H_2} = 2Q_{CH_4}\eta_{CH_4} + Q_{CO_{out}} + 2Q_{CO_{2,out}} = Q_{CH_4}\eta_{CH_4}\left(4 - \frac{\phi_{CO_{out}}}{\phi_{CO_{2,\ out}} + \phi_{CO_{out}}}\right) \tag{3}$$

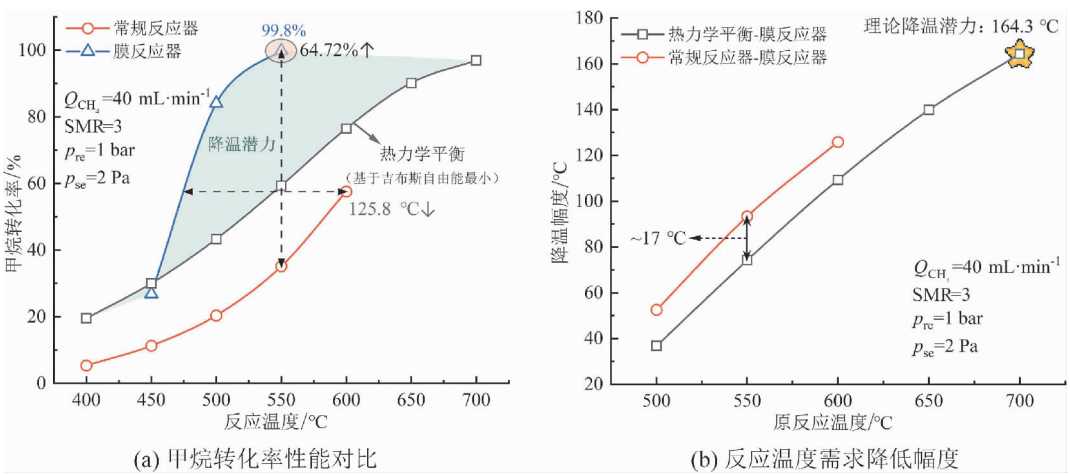
式中:ϕ 表示了 CH_4、CO_2 和 CO 的干组分占比;Q 表示了 CH_4、CO_2 和 CO 的体积流量。

2　结果与讨论

为探究膜反应器在不同运行条件下的反应特性,特别是其降温增效潜力及与 CSP 技术结合的可行性,本文系统地实验分析了反应温度、甲烷进料流量、反应侧压力、渗透侧压力和进料水气比这 5 个运行条件对膜反应器的转化和产出性能的作用规律。同时,结合统计学方法分析了本文膜反应器的最佳运行条件,并提出了与 CSP 系统耦合的运行参数参考。膜反应器的基本反应条件为甲烷进料流量(Q_{CH_4})为 40 mL · min^{-1},反应温度(t)在 500 ℃,进料水气比(SMR)为 3,反应侧压力(p_{re})为 1 bar,渗透侧压力(p_{se})为 2 Pa。在未单独说明反应条件的情况下皆以该条件进行。

2.1　膜反应器降温增效能力分析

为了深入探究降温增效的能力,本节实验探究了反应温度(t)在 400 ~ 600 ℃范围变化时的 2 种反应器性能表现。在图 3 中,热力学平衡曲线是通过“吉布斯自由能最小原理”[10]计算的在各温度下反应达到平衡时的转化率,这也代表了在无膜分离时对应条件下的理论最高转化率。反应温度对反应器性能的影响结果如图 3 所示。



(a) 甲烷转化率性能对比　　(b) 反应温度需求降低幅度

图 3　反应温度对反应器性能的作用规律

Fig. 3　Effect of reaction temperature on reactor performance

整体来看,在图 3(a)中随着反应温度升高,常规反应器和膜反应器的甲烷转化率均呈现上升趋势,这归因于温度升高显著加速了反应动力学,提升了反应速率。同样,热力学平衡状态也随着温度升高而趋于更多的甲烷转化,因为高温下各组分吉布斯自由能的总和倾向于形成甲烷减少的平衡组分。对于常规反应器,从 400 ℃增加到 600 ℃时,甲烷转化率从 5.3% 增加到了 57.6%,但始终与热力学平衡状态保持约 20% 的甲烷转化差距。这种性能差距主要受反应时长、反应气体与催化剂之间的扩散等实际动力学因素限制。然而,如图 3(a)所示,在膜反应器中,这一性能差距被显著缩小甚至反超,得益于膜分离技术带来的反应正向平移效应。膜反应器不断分离氢气产物,基于勒夏特勒原理打破了原有平衡趋势,并施加了更强烈的正向反应驱动力。这一过程在反应段内持续的动态进行,实现了反应与分离的协同促进。如图 3(a)所示,随着温度升高,膜反应器的甲烷转化率实现了显著高于热力学平衡和常规反应器的提升速度。在 100 ℃的温度跨度内,甲烷转化率从 26.8% 提升到了 99.8%。特别是在 550 ℃时,甲烷几乎完全转化,相对于常规反应器

性能显著提升了 64.7%。这一现象的主要原因在于 2 个方面:①催化剂反应方面,随着温度升高,反应动力学提升,获得了更多的氢气用于分离,使得平衡状态偏移的程度更加强烈;②钯膜分离方面,随着温度升高,分离动力学也得到了显著提升,分离性能的提升提供了实现更多氢气分离的能力。这 2 个方面相辅相成,共同推动了甲烷重整反应性能的快速提升。

图 3(b)清晰地展示了膜反应器在保持相同性能的同时,相对于热力学平衡状态所能实现的温度需求降低潜力。图中,降温幅度是指膜反应器在实现相同性能时,相对于热力学平衡状态或常规反应器所降低的温度。原反应温度则是指在无膜分离时,反应达到对应甲烷转化性能的温度。从图中可以看出,膜反应器在实现与热力学平衡状态相同性能的情况下,其降温幅度随着原始温度的升高而增大。在原始温度为 500 ℃时,膜反应器的降温幅度为 36.7 ℃,而在 700 ℃时,这一降温幅度可达 164.3 ℃。这种降温幅度的提升主要得益于温度升高带给膜反应器的反应与分离协同强化。膜反应器相比常规反应器的降温幅度更为显著。在相同的性能水平下,膜反应器的降温幅度平均比与热力学平衡对比时要再增大约 17 ℃。意味着,在 700 ℃原始温度下,膜反应器预计有约 180 ℃的降温潜力。膜反应器在约 520 ℃时就能实现高效利用,这一温度能级与塔式 CSP 系统(500 ~ 565 ℃)高度匹配[22]。

此外,在钯膜反应器的渗透侧出口处直接获得了纯氢,简化了常规反应器反应后的氢气分离过程。在膜反应器反应侧出口,图 4 展示了不同温度下出口产物组成情况。随着温度的升高,膜反应器中甲烷含量逐渐减少,这与图 3(a)中甲烷转化率的升高趋势相吻合。同时,由于氢气组分的实时动态分离,所有温度下氢气在出口产物中的占比都保持在低于 13% 的水平,体现了膜反应器良好的氢气分离率。值得注意的是,一氧化碳始终处于极低水平,这是因为水气变换反应($CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$)在氢气被分离的情况下进一步强化,导致本不多的一氧化碳被消耗殆尽。在膜反应器内,随着反应温度的升高,碳元素几乎全部流向了二氧化碳。特别是反应温度在 500 ℃以上时,出口产物中二氧化碳的含量高达 80%,实现了有效的二氧化碳富集过程。混合气体中单一气体较高的组分占比使得进一步提纯能源消耗更低,且无需更多的分离装置和循环次数。因此,这种富集过程减少了碳捕集和产物分离的成本。

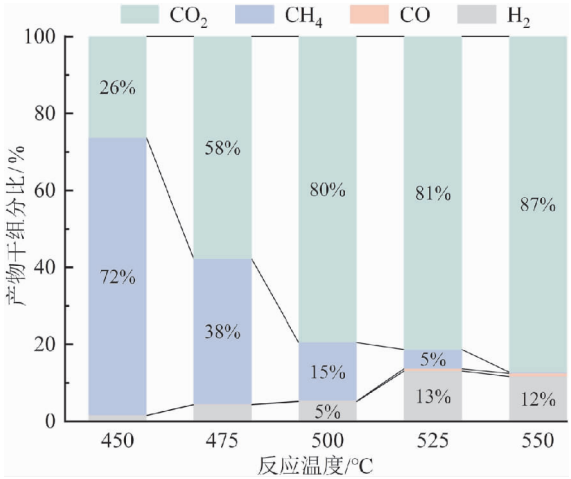


图 4 不同温度下膜反应器出口产物干组分组成

Fig. 4 Dry fraction composition of membrane reactor outlet products at different temperatures

2.2 反应物流量的性能作用机制

本节在反应温度(t)为 400 ~ 600 ℃范围,探究了甲烷进料流量(Q_{CH_4})在 8 ~ 100 mL · min^{-1} 范围内变化时的膜反应器性能。甲烷进料流量对反应器性能的作用规律结果如图 5 所示。

如图 5(a)所示,随着甲烷进料流量的增大,不同温度条件下的甲烷转化整体呈现下降趋势。这一现象主要归因于 2 方面因素:一是反应流速的加快缩短了反应物在反应器内的停留时间,导致反应物与催化剂的接触时间不足,影响了催化性能发挥;二是反应物流量的增加对催化剂造成了更大的转化负担,使得现有的催化剂量难以有效处理过量的反应物。在较低温度下,由于反应动力学和分离动力学的进一步恶化,转化性能的下降更为明显。然而,当反应温度达到 500 ℃以上时,在所探究的甲烷进料流量范围内,转化性能的衰减程度相对较小。特别是在 550 ℃的条件下,随着甲烷流量从 8 mL · min^{-1} 增加到 100 mL · min^{-1},甲烷的转化率仅下降了约 10%,且始终保持在 90% 以上的高水平。这表明膜反应器在 500 ℃以上的反应温度时,对于甲烷进料流量的变化具有更好的适应性和稳定性。

在产物氢气方面,图 5(b)展示了氢气总产量随甲烷进料流量的变化趋势。从图 5(b)可见,随着流量的增加,不同反应温度下的氢产量整体呈现上升趋势,这主要得益于反应物供应量的增加。然而,随着温度的降低,氢产量随甲烷流量的增速

逐步减缓。特别是在 450 ℃时,当甲烷进料流量从 32 mL · min^{-1}增加至 100 mL · min^{-1}时,氢产量的增量仅为约 7 mL · min^{-1}。更低的温度导致催化剂处理反应物的能力趋于饱和,过量反应物无法得到充分转化。值得关注的是,与甲烷转化性能对应,当反应温度达到 500 ℃以上时,氢气产量维持了几乎稳定的增速。特别是,在甲烷进料流量低于 40 mL · min^{-1}的范围内,500 ℃以上的膜反应器氢产量皆接近了对应的理论最大氢产量。此外,在 550 ℃时,由于良好的反应和分离动力学条件,几乎完成了所有甲烷的转化,且在研究范围内皆保持接近于最大氢产量。以单位质量催化剂的产氢量作为衡量标准,本文膜反应器的最大产氢率可达 18 L · (min · kg$_{cat}$)$^{-1}$。上述结果表明,膜反应器在反应温度 500 ℃以上时,展现出了良好的转化效率和生产性能,并对反应物流量具有广泛的适应性。

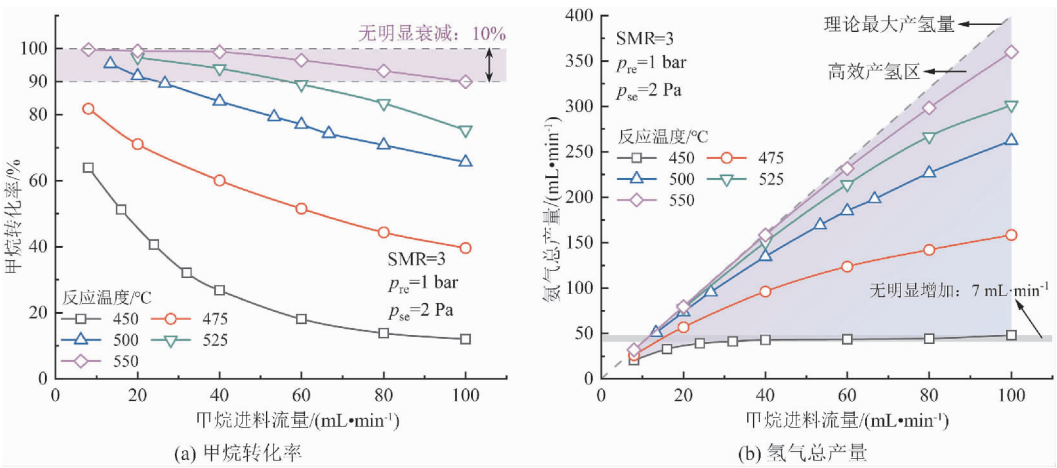


图 5　甲烷进料流量对膜反应器的性能作用规律

Fig. 5　Effect of methane feed flow rate on membrane reactor performances

2.3　反应侧及渗透侧压力的性能作用机制

基于上述分析,膜反应器在 500 ℃以上展现出良好的性能潜力,因此后续探究将以此温度为基础展开。在甲烷进料流量(Q_{CH_4})为 8 ~ 100 mL · min^{-1}的范围内,探究了反应侧和渗透侧的出口压力对膜反应器性能的影响,结果如图 6 所示。整体上,无论渗透侧出口是接入大气(即渗透压力为 1 bar)还是抽真空(渗透压力降至 2 Pa)条件,反应侧压力的提升均能有效促进甲烷转化率和氢气产量的提升。在相同的组分配比下,氢气的分压力 p_{H_2} 与总压力成比例变化。结合式(4)氢分离动力学[37](即氢气通过钯膜的渗透速率与温度、压力梯度的关系)分析,性能的提升是由于反应侧压力上升导致的膜管两侧氢分压力差的增大,这显著强化了氢分离效率,进而促进甲烷转化率和氢气产出的双重提升。此外,对比 2 种渗透压力条件,采用抽真空方式相较于接入大气表现出更为优异的性能。具体而言,甲烷转化率和氢气总产量分别平均提升了约 52% 和 121 mL · min^{-1},相对提升幅度分别达 184% 和 203%。结合式(4),这一显著差异主要得益于渗透侧压力降低带来的更显著的氢通量提升。

$$J_{H_2} = k_m \exp\left(-\frac{E_m}{RT}\right)\frac{p_{H_2,re}^n - p_{H_2,pe}^n}{\delta_m} \tag{4}$$

式中:J_{H_2} 为氢气渗透通量;k_m 为渗透速率常数;E_m 为渗透活化能;R 为摩尔气体常数;T 为钯膜温度;δ_m 为钯膜厚度。下标“re”和“pe”分别代表反应侧和渗透侧。

在渗透压力为 2 Pa 时,反应侧每增加 0.4 bar 的压力,甲烷转化率和氢气总产量分别提升约 2% 和 5 mL · min^{-1},这一增幅相较于渗透压力为 1 bar 时(每 0.4 bar 反应侧压力提升带来 7% 的甲烷转化率和 17 mL · min^{-1}的氢气总产量提升)明显较小。这主要是因为反应器在不同渗透压力下的反应性能状态差异。当渗透压力为 2 Pa 时,反应器内部已处于较高的甲烷转化及氢气分离状态,故进一步增加反应侧压力对氢气分离效率的促进作用不明显。相反,在渗透压力为 1 bar 时,反应与分离过程均未达到饱和状态,此时增加膜管两侧的压力差显著增强了分离性能,进而激发反应性能提升。同时,在图 6(b)所展示的产氢性能方面,随着反应器内膜管两侧出口压力差的增

大,氢气总产量相对于甲烷流量的斜率也呈现逐渐增大的趋势。这表明了在高流量条件下,压力差对转化及生产性能的促进作用更为突出。上述结果表明,相较于提升反应侧压力,降低渗透侧压力的方法在提升性能上更为高效,尤其在高反应物流量情形时。

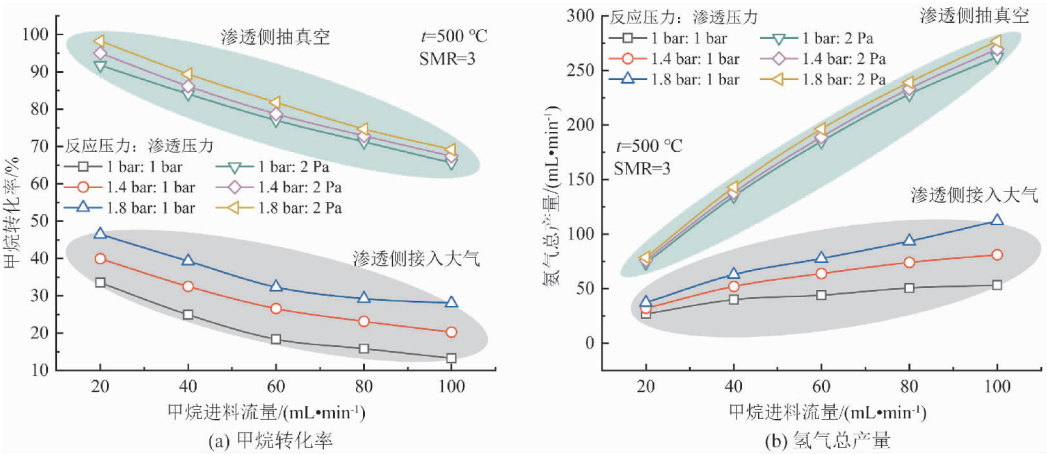


图 6　反应侧及渗透侧压力对膜反应器性能的作用规律

Fig. 6　Effect of reaction-side and permeate-side pressures on membrane reactor performances

2.4　进料水气比的性能作用机制

本节在甲烷进料流量(Q_{CH_4})为 60 mL·min^{-1},反应侧压力(p_{re})范围为 1 ~ 1.8 bar 和渗透侧压力(p_{se})范围为 2 Pa ~ 1 bar 的条件下,探究了不同进料水气比(SMR)对膜反应器性能影响,如图 7 所示。整体上,在恒定的流量条件下,甲烷转化率和氢气产量呈现出相似的变化趋势,因为甲烷转化的直接产物即为氢气,二者高度相关。随着水气比的逐步提升,所有反应侧 - 渗透侧压力组合下的膜反应器性能均相应增强。这是因为水蒸气比例的增加有效提升了反应物的浓度,基于化学平衡原理,甲烷的转化因此变得更为彻底。然而,相较于反应温度、甲烷进料流量以及膜两侧的压力差,甲烷转化率和氢气产量对于进料水气比变化的敏感性较低。例如,当渗透侧接入大气时,水气比每增加 0.5 个单位,甲烷转化率和氢气总产量分别平均提升 6% 和 14 mL·min^{-1};而在渗透出口抽真空时,平均提升的数值分别降至 3% 和 7 mL·min^{-1}。这是因为水蒸气比例的增大虽然促进了反应,但同时也占据了更大的分压,降低了反应侧氢气的分压,从而削弱了分离性能。对于在抽真空条件下本有优异反应及分离性能的膜反应器,这种分离抑制效应更为显著,因为其反应侧需要分离的氢气量更多。上述结果表明,在渗透侧实施抽真空的反应条件下,反应器受水气比变化的影响相对较小,增加水气比带来的性能提升较小。此外,在实际操作过程中,随着水气比的提升水气化能耗显著增加,会对后续的水蒸气冷凝以及热回收效率带来挑战,因此应适当地限制水气比。

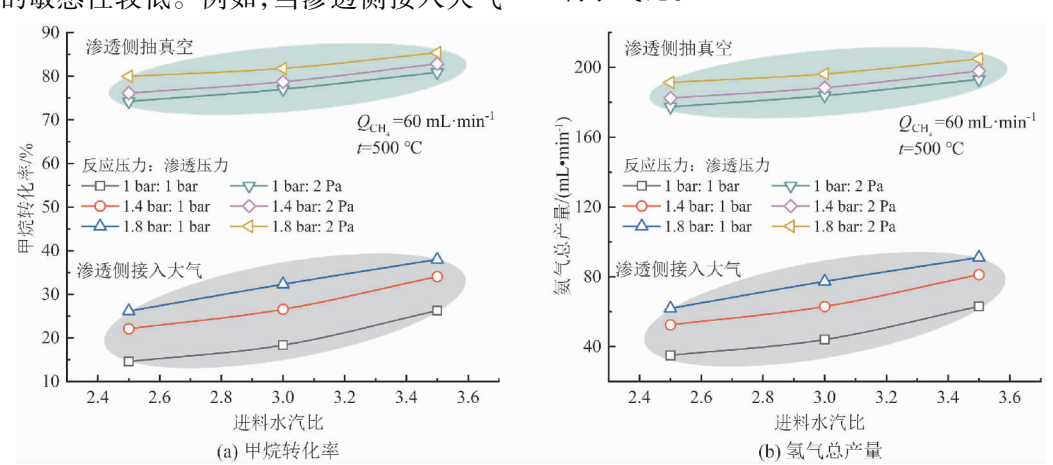


图 7　进料水气比对膜反应器性能的影响

Fig. 7　Effect of feed steam to methane ration membrane reactor performances

2.5　长时运行稳定性分析

上述章节讨论了各运行参数在膜反应器转化及生产性能上的影响。此外,有必要探究在较长时间运行下的性能稳定性。这将决定膜反应器在运行过程中,是否需要频繁中断反应通气以进行催化剂还原或钯膜清洗还原过程。本节选择反应温度为 500 ℃、水气比为 3、进料甲烷流量为 40 mL · min^{-1}、反应侧出口压力为 1.4 bar 的运行条件,分别对渗透侧接入大气和抽真空这 2 种方式进行了长时间稳定运行测试。在切换为反应气体后 6 min 起,开始气相色谱检测,运行检测 20 h。图 8 展示了膜反应器甲烷转化率和氢气总产量的动态性能变化。如图 8 所示,甲烷转化率和氢产量的动态变化趋势相似,在反应初期的 1.6 h 内,性能皆存在较大的波动。这是因为膜管两侧的氢组分在前期尚未达到平衡,氢气的渗透与回渗过程交替进行,导致了反应性能波动。在 1.6 h 之后,性能逐渐趋于稳定,并在此后的时间内基本不变,相对于平均值的波动在 ±6.7% 内,展现出了稳定的甲烷转化率和氢气产出。这一结果表明,在 20 h 的运行过程中,膜反应器保持了稳定的产出性能。

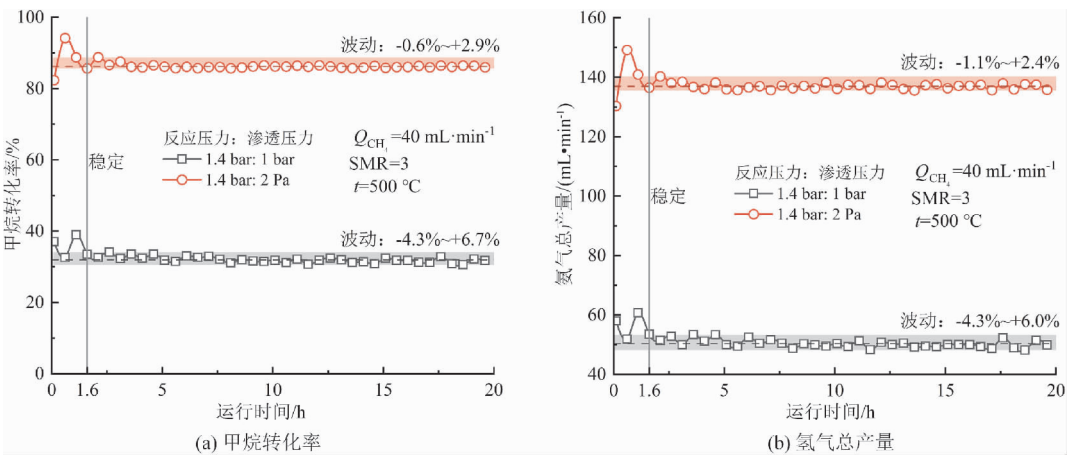


图 8　膜反应器动态性能运行稳定性

Fig. 8　Operational stability of membrane reactor dynamic performance

此外,图 9 对膜反应器在长时间运行中产物的组成进行了分析。总体而言,无论是渗透侧接入大气还是抽真空方式,产物组分同样具有相对稳定的特性。然而,与抽真空方式相比,当渗透侧接入大气时,产物组成呈现出更为明显的波动性。经分析,这是因为抽真空方式能确保渗透侧的氢气被持续且稳定地移除,从而在恒定的氢分压差条件下,维持了反应侧氢气渗透过程的稳定性。然而,在渗透侧接入大气时,氢气的移除主要依赖氢气的扩散及自然对流。这种方式下,渗透侧的氢分压难以快速稳定,因此容易受到外部环境的影响,产物波动性相对更为明显。

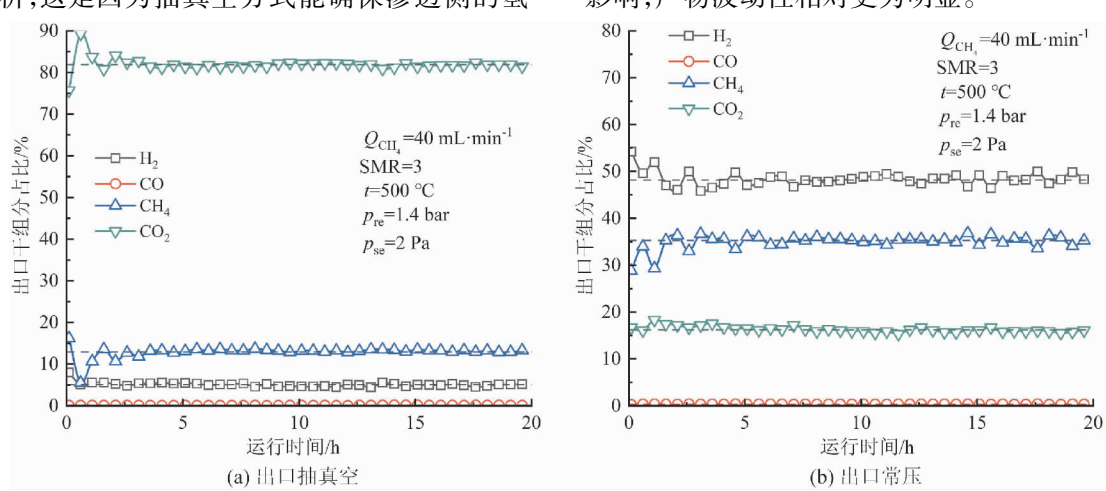


图 9　膜反应器出口干组分组成稳定性

Fig. 9　Stability of dry fraction composition at the membrane reactor outlet

2.6 膜反应器的运行参数分析与参考

为更清晰的探究膜反应器降温增效特性及关键性能影响参数。本节基于统计方法对所有实验数据进行了多项式非线性拟合,并进行了灵敏度分析,分析结果见图 10。在此分析中,Pearson 相关系数的绝对值界定如下:>0.8 为强相关性,0.5~0.8 为中相关性,0.3~0.5 为低相关性,<0.3 为弱相关性。灵敏度分析则基于折中的参考反应条件(甲烷流量 54 mL·min^{-1}、反应温度 500 ℃、水气比 3、反应侧压力 1.4 bar、渗透侧压力 0.5 bar),通过多项式非线性拟合结果评估了性能响应在研究范围内的波动幅度。如图 10(a)所示,仅渗透侧压力(p_{se})与甲烷转化率呈现出中度相关性,而甲烷流量(Q_{CH_4})、水气比(SMR)和反应侧压力(p_{re})均表现为弱相关性。然而,对于氢气总产量性能目标,甲烷流量(Q_{CH_4})和渗透侧压力(p_{se})表现为中相关性。这主要是因为渗透侧压力(p_{se})仅直接影响分离性能,在任何其他情况下都能对反应转化和氢气生产起促进作用。甲烷流量(Q_{CH_4})在甲烷转化和氢气产率 2 个性能上表现为不同相关性主要原因是,甲烷流量较高的时候,随着反应条件的改变也能实现较高的甲烷转化率。而当甲烷流量较低时,受限于最大理论产量,实际产氢量也会受到限制。

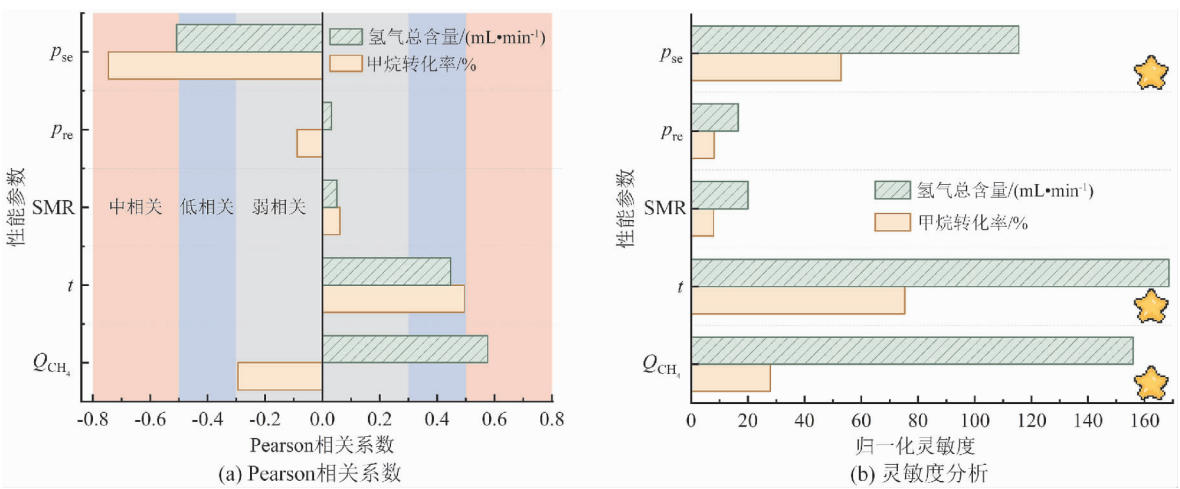


图 10 膜反应器运行参数与性能的统计分析

Fig. 10 Statistical analysis of membrane reactor operating parameters and performance

如图 10(b)所示,灵敏度分析的结果与相关系数有类似的趋势,对性能影响较大的分别为反应温度(t)、渗透侧压力(p_{se})和甲烷流量(Q_{CH_4})。综合性能对反应温度(t)最为敏感。这是因为在其他条件保持不变的情况下,温度是决定膜反应器中反应与分离动力学速率的关键因素,能够直接促进反应及分离性能的双重提升。其次,较为敏感的为渗透侧压力(p_{se})和甲烷流量(Q_{CH_4})。特别是,甲烷流量(Q_{CH_4})的影响在氢产率方面更为突出,因为它为反应提供了更多的氢元素。相比之下,反应侧压力(p_{re})和水气比(SMR)的影响最小,因为两者皆在反应和分离性能上具有相悖特性。反应侧压力(p_{re})提升有利于氢分离,但会抑制具有体积增大特性的甲烷重整反应;水气比(SMR)增加虽然强化了甲烷转化,但氢气分压的降低抑制了氢分离。

上述结果表明,反应温度(t)、甲烷流量(Q_{CH_4})和渗透侧压力(p_{se})在膜反应器的运行中占核心地位,它们显著影响了膜反应器的转化和产出,需要朝性能提升的方向调整。具体来说,反应温度(t)的升高可以同步提高反应动力学和分离动力学,从而提升甲烷转化率氢气产量。甲烷流量(Q_{CH_4})的增加在提供更多反应物的同时,缩短反应物在反应器内的停留时间,从而限制了转化率,但提升了氢气产量。渗透侧压力的降低可以显著增强氢气的分离效率,从而促进甲烷转化率和氢气产量的提升。相比之下,反应侧压力(p_{re})和水气比(SMR)因其在反应和分离性能上的相悖作用,导致其所带来的影响较弱,与性能的相关性较弱,系统优化时以成本效益为主。具体而言,本文提出了一项适用于本装置的兼顾经济性和高效性能的运行条件参考:甲烷流量为 100 mL·min^{-1}、反应温度为 550 ℃、水气比为 3、反应侧为 1 bar、渗透侧抽真空为 2 Pa。此条件下,具

有 90% 的转化率和 18 L · (min · kg_{cat}) $^{-1}$〔该甲烷流量下理论最大氢产率为 20 L · (min · kg_{cat}) $^{-1}$〕的氢产量。

3　结论

为推动膜反应器制氢与可再生能源 CSP 技术结合,本文通过搭建的热化学分离一体化实验检测平台,探究了膜反应器的降温增效潜力和多运行参数的作用规律。讨论了膜反应器出口产物组成在碳捕集与尾气处理的优势。结合实验数据非线性拟合下的灵敏度分析,发现了膜反应器性能的核心敏感影响因素,提出了一组高效稳定的运行参数参考。

1)膜反应器通过反应与氢分离的协同过程,在 500 ~ 550 ℃时实现了大流量范围和 20 h 的高效稳定运行。膜反应器的甲烷转化率超越了热力学平衡,最高达 99. 8%,超出常规反应器 64. 7%。相同转化性能下,膜反应器相比常规反应器降低了约 180 ℃的反应温度,使得膜反应器在约 520 ℃时可实现高效转化和生产,这与 CSP 技术储热温度能级高度匹配(500 ~ 565 ℃)。此外,在反应温度 500 ℃以上,膜反应器在渗透侧产出纯氢,同时在反应侧有效富集了浓度占比超 80% 的二氧化碳,且几乎无一氧化碳排出,表现了膜反应器的环境及尾气处理能耗优势。此外,渗透侧压力的降低比反应侧压力的提升对性能提升更高效。

2)运行参数和性能的相关性及灵敏度分析表明,膜反应器性能对反应温度、甲烷流量和渗透侧压力更敏感。相比之下,反应侧压力和水气比由于其在反应和分离性能的相悖作用使它们对性能影响较弱。本文基于分析提出了一个适用于本装置的兼具经济性和高效性能的参考:甲烷流量为 100 mL · min^{-1}、反应温度为 550 ℃、水气比为 3、反应侧为 1 bar、渗透侧抽真空为 2 Pa。此条件下,实现了 90% 的甲烷转化和 18 L · (min · kg_{cat}) $^{-1}$的氢产率,接近该甲烷流量下的理论最大氢产率。

整体上,本文为膜反应器的中温高效利用过程提供理论基础,并为相关膜反应器与 CSP 技术结合的提供基础数据和参考,也为太阳能驱动的化石能源清洁转化及碳减排提供了新思路,契合能源资源绿色转化与高效利用的迫切需求。然而,本文受限于运行条件的基础参数化实验分析,对于理论最佳运行条件及降温增效极限的探究不足。同时,有必要通过与实际储热熔盐结合的实验测试来进一步探究真实结合场景下的反应特性。因此,未来应从更贴近实际应用场景的实验和理论探究展开,并探究充分发挥膜反应器性能的最佳构型和运行条件。

参考文献

[1] 李壮, 王子齐, 张磊. 环境和气候技术转移新生代:主体、机制和模式创新[J]. 西北大学学报(自然科学版), 2021, 51(4): 665-674.
Li Z, Wang Z Q, Zhang L. New generation of environment and climate technology transfer: Actors, mechanism and model innovation[J]. Journal of Northwest University(Natural Science Edition), 2021, 51(4): 665-674.

[2] 高林, 郑雅文, 杨东泰, 等. 构建碳中和电力系统:碳中和公式[J]. 科学通报, 2021, 66(31): 3932-3936.
Gao L, Zheng Y W, Yang D T, et al. Criterial equation of carbon neutrality for power systems [J]. Chinese Science Bulletin, 2021, 66(31): 3932-3936.

[3] United Nations. Sustainable Development Goal 7: Ensure access to affordable, reliable, sustainable and modern energy [EB/OL]. [2024-05-28]. https://www.un.org/sustainabledevelopment/energy/.

[4] Rogelj J, Huppmann D, Krey V, et al. A new scenario logic for the Paris Agreement long-term temperature goal[J]. Nature, 2019, 573(7774): 357-363.

[5] 刘强, 邓旭, 王博文, 等. "一带一路"沿线国家能源部门气候变化减缓技术需求评估[J]. 西北大学学报(自然科学版), 2021, 51(4): 675-683.
Liu Q, Deng X, Wang B W, et al. Climate change mitigation technology needs assessment for energy sector in countries along the Belt and Road[J]. Journal of Northwest University (Natural Science Edition), 2021, 51(4): 675-683.

[6] Wang Q, Pornrungroj C, Linley S, et al. Strategies to improve light utilization in solar fuel synthesis [J]. Nature Energy, 2022, 7(1): 13-24.

[7] Fan W K, Tahir M. Recent developments in photothermal reactors with understanding on the role of light/heat for CO_2 hydrogenation to fuels: A review [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427: 131617.

[8] Polman A, Knight M, Garnett E C, et al. Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges

[J]. Science, 2016(352): 6283: 4424.

[9] 高敏, 王蒙, 肖霞, 等. TiO_2/g-C_3N_4 复合物的光催化性能测试及机理研究[J]. 西北大学学报(自然科学版), 2018, 48(1): 71-77.
Gao M, Wang M, Xiao X, et al. TiO_2/g-C_3N_4 composites performed ophotocatalysis and the deduction of enhanced mechanism[J]. Journal of Northwest University(Natural Science Edition), 2018, 48(1): 71-77.

[10] Tang X Y, Zhang K R, Yang W W, et al. Integrated design of solar concentrator and thermochemical reactor guided by optimal solar radiation distribution[J]. Energy, 2023, 263: 125828.

[11] Tang X Y, Dou P Y, Dai Z Q, et al. Structural design and analysis of a solar thermochemical reactor partially filled with phase change material based on shape optimization[J]. Solar Energy, 2022, 236: 613-625.

[12] Song H, Luo S, Huang H, et al. Solar-driven hydrogen production: Recent advances, challenges, and future perspectives[J]. ACS Energy Letters, 2022, 7(3): 1043-1065.

[13] 金红光, 宣益民, 何雅玲, 等. 工程热物理学科与能源可持续发展[J]. 中国科学:技术科学, 2020, 50(10): 1245-1251.
Jin H G, Xuan Y M, He Y L, et al. Engineering thermophysics and sustainable energy development [J]. Scientia Sinica(Technologica), 2020, 50(10): 1245-1251.

[14] 李承周, 王宁玲, 窦潇潇, 等. 多能源互补分布式能源系统集成研究综述及展望[J]. 中国电机工程学报, 2023, 43(18): 7127-7150.
Li C Z, Wang N L, Dou X X, et al. Review and prospect on the system integration of distributed energy system with the complementation of multiple energy sources [J]. Proceedings of the CSEE, 2023, 43(18): 7127-7150.

[15] 金红光, 何雅玲, 杨勇平, 等. 分布式能源中的基础科学问题[J]. 中国科学基金, 2020, 34(3): 266-271.
Jin H G, He Y L, Yang Y P, et al. Basic scientific issues in distributed energy system [J]. Bulletin of National Natural Science Foundation of China, 2020, 34(3): 266-271.

[16] 姜培学, 金红光. 面向"双碳"目标的能源转化利用领域前沿交叉战略研究[J]. 科学通报, 2024, 69(34): 5007-5015.
Jiang P X, Jin H G. A strategic study of interdisciplinary frontier in the field of energy conversion and utilization for the "Dual Carbon" goals[J]. Chinese Science Bulletin, 2024, 69(34): 5007-5015.

[17] 张沛晔, 刘明, 穆瑞琪, 等. DNI 扰动条件下太阳能甲醇分解反应器的流量调控策略分析[J]. 工程热物理学报, 2023, 44(11): 2917-2923.
Zhang P Y, Liu M, Mu R Q, et al. Analysis on flow rate regulation of solar-driven methanol decomposition reactor under DNI disturbance [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2023, 44(11): 2917-2923.

[18] 马朝, 程泽东, 何雅玲. 相变储热型太阳能甲醇重整反应器稳态及动态制氢特性的实验研究[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2021, 61(12): 1371-1378.
Ma Z, Cheng Z D, He Y L. Experimental study of the steady and dynamic efficiencies of a solar methanol steam reforming reactor filled with a phase change material for hydrogen production[J]. Journal of Tsinghua University(Science and Technology), 2021, 61(12): 1371-1378.

[19] 何雅玲, 严俊杰, 杨卫卫, 等. 分布式能源系统中能量的高效存储[J]. 中国科学基金, 2020, 34(3): 272-280.
He Y L, Yan J J, Yang W W, et al. High efficient energy storage in distributed energy system[J]. Bulletin of National Natural Science Foundation of China, 2020, 34(3): 272-280.

[20] 何雅玲. 热储能技术在能源革命中的重要作用[J]. 科技导报, 2022, 40(4): 1-2.
He Y L. The important role of thermal energy storage technology in the energy revolution [J]. Science & Technology Review, 2022, 40(4): 1-2.

[21] CSPPLAZA 光热发电网. 首航高科敦煌 100MW 光热电站再创佳绩-CSPPLAZA 光热发电网 - 太阳能热发电行业权威媒体商务平台![EB/OL]. [2025-01-02]. https://www.cspplaza.com/article-21857-1.html.

[22] He Y L, Qiu Y, Wang K, et al. Perspective of concentrating solar power [J]. Energy, 2020, 198: 117373.

[23] 宋鹏飞, 张超, 王修康, 等. 小微型天然气制氢工艺与反应器技术研究进展[J]. 油气与新能源, 2024, 36(3): 44-50.
Song P F, Zhang C, Wang X K, et al. Innovation of small and micro-scale natural gas to hydrogen technology and reactor[J]. Petroleum and New Energy, 2024, 36(3): 44-50.

[24] Zhang H, Sun Z, Hu Y H. Steam reforming of methane: Current states of catalyst design and process upgrading[J]. Renewable and Sustainable Energy Re-

views, 2021, 149: 111330.

[25] 刘健, 李英楠, 贾贺, 等. 利用风电进行 CO_2 加氢制甲醇与天然气和煤路线对比的技术经济分析[J]. 现代化工, 2024, 44(1): 216-220.
Liu J, Li Y N, Jia H, et al. Technical economic analysis on comparing CO_2 hydrogenation to methanol using wind power with natural gas and coal routes[J]. Modern Chemical Industry, 2024, 44(1): 216-220.

[26] 石涵笑, 韦安磊, 朱娅绮, 等. 榆林市工业二氧化碳与大气污染物排放控制协同效应研究[J]. 西北大学学报(自然科学版), 2024, 54(3): 424-433.
Shi H X, Wei A L, Zhu Y Q, et al. Study on the synergistic effect of industrial carbon dioxide and atmospheric pollutant emission control in Yulin City[J]. Journal of Northwest University(Natural Science Edition), 2024, 54(3): 424-433.

[27] Tang X Y, Yang W W, Ma X, et al. An integrated modeling method for membrane reactors and optimization study of operating conditions[J]. Energy, 2023, 268: 126730.

[28] Amiri T Y, Ghasemzageh K, Iulianelli A. Membrane reactors for sustainable hydrogen production through steam reforming of hydrocarbons: A review[J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 2020, 157: 108148.

[29] Yang W W, Tang X Y, Ma X, et al. Synergistic intensification of palladium-based membrane reactors for hydrogen production: A review[J]. Energy Conversion and Management, 2025, 325: 119424.

[30] Wang J, Shen L, Wang L, et al. Effect of hydrogen permeation and operating parameters on thermochemical performance of solar-driven steam methane reforming membrane reactor[J]. Chemical Engineering Science, 2024, 295: 120157.

[31] Yang W W, Tang X Y, Ma X, et al. Theoretical analysis of a solar membrane reactor with enhanced mass transfer by using helical inserts[J]. Energy Conversion and Management, 2023, 283: 116885.

[32] Sharma R, Kumar A, Upadhyay R K. Characteristic of a multi-pass membrane separator for hydrogen separation through self-supported PdAg membranes[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(10): 5019-5032.

[33] Tang X Y, Yang W W, Ma X, et al. Bionic leaf-inspired catalyst bed structure for solar membrane reactor aiming at efficient hydrogen production and separation[J]. Applied Energy, 2024, 355: 122281.

[34] Wang H, Hao Y. Thermodynamic study of solar thermochemical methane steam reforming with alternating H_2 and CO_2 permeation membranes reactors[J]. Energy Procedia, 2017, 105: 1980-1985.

[35] Oertel M, Schmitz J, Weirich W, et al. Steam reforming of natural gas with intergrated hydrogen separation for hydrogen production[J]. Chemical Engineering & Technology, 1987, 10(1): 248-255.

[36] Lin Y M, Lee G L, Rei M H. An integrated purification and production of hydrogen with a palladium membrane-catalytic reactor[J]. Catalysis Today, 1998, 44(1): 343-349.

[37] Ling Y Y, Wang H S, Liu M K, et al. Sequential separation-driven solar methane reforming for H_2 derivation under mild conditions[J]. Energy & Environmental Science, 2022, 15(5): 1861-1871.

[38] Tang X Y, Yang W W, Liu Z, et al. Deep learning performance prediction for solar-thermal-driven hydrogen production membrane reactor via bayesian optimized LSTM[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 82: 1402-1412.

(编　辑　李　波)