

研究论文

DOI: 10.11949/0438-1157.

镁基热化学氢-热共储双反应: 反应过程模拟与热自洽优化研究

尹心成^{1,2,3}, 葛志伟^{1,2,3}, 孙浩程^{1,2,3}, 门静婧⁴, 王亮^{1,2,3}, 林曦鹏^{1,2,3}, 陈海生^{1,2,3}

(¹ 中国科学院工程热物理研究所, 北京 100190; ² 中国科学院大学, 北京 100049; ³ 长时规模储能重点实验室 (中国科学院), 北京 100190; ⁴ 中科南京未来能源系统研究院, 江苏 南京 211135)

摘要: 针对热化学储/释氢反应 (MgH_2/Mg) 储氢过程的热消耗与释氢过程的热需求难以高效协同利用的难题, 建立了 $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 储/释热与 MgH_2/Mg 储/释氢循环匹配的热化学双反应循环模型。基于热化学释氢-释热与储氢-储热的反应过程热供需关系, 采用 Aspen Plus 在 250 ~ 450 °C 和 0.5 ~ 1.5 MPa 范围内设计 1210 个工况实验, 探讨双反应的氢-热匹配反应边界。研究表明: 热化学释氢-释热与储氢-储热双反应耦合熵产导致出口温度随着入口温度呈现明显过渡分区, 低温区域以放热反应占优, 体系表现为放热富余和出口温升; 350 °C 附近吸、放热贡献趋于协调, 形成反应热近匹配的关键过渡区; 高温区域吸热反应增强, 体系转为放热不足和出口温降。双流股压力通过改变 H_2 和 H_2O 分压及其化学势, 调节反应亲和力和双反应受限步骤: 释氢-释热阶段的协同区域主要位于低释氢压力-高释热压力区, 且压力主控作用随温度升高由释热侧向释氢侧迁移, 储氢-储热阶段的协同区域则位于高储氢压力-低储热压力区; 以双反应温差、单侧转化率、 η_0 多目标优化了 90% ~ 110% 的反应氢-热近匹配的工程应用边界。本研究基于等效混合稳态反应模拟, 揭示了热化学双反应过程的最低 ■ 损及能质匹配关系, 研究结果可为热化学独立床层双反应器的结构设计以及双反应协同过程的压力调控策略提供理论依据。

关键词: 热化学储能; 氢-热共储; 双反应过程模拟; 热力学

中图分类号: TK 91; TK 02

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-15

Mg-based thermochemical hydrogen – thermal co-storage: process simulation and reaction-heat matching optimization

YIN Xincheng^{1,2,3}, GE Zhiwei^{1,2,3}, SUN Haocheng^{1,2,3}, MEN Jingjing⁴, WANG Liang^{1,2,3}, LIN Xipeng^{1,2,3}, CHEN Haisheng^{1,2,3}

(¹ Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; ² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; ³ Key Laboratory of Long-Duration and Large-Scale Energy Storage (Chinese Academy of Sciences), Beijing 100190, China; ⁴ Nanjing Institute of Future Energy System, Nanjing 211135, Jiangsu, China)

Abstract: To address the poor thermal coordination between heat consumption during hydrogen storage and heat demand during hydrogen release in the MgH_2/Mg thermochemical hydrogen storage cycle, a thermochemical dual-reaction cycle model was established by coupling the $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ heat storage/release cycle with the MgH_2/Mg hydrogen storage/release cycle. Based on the heat supply – demand relationship between the hydrogen release – heat release and hydrogen storage – heat storage processes, 1,210 operating cases were simulated in Aspen Plus

收稿日期: 2026-05-13 修回日期: 2026-08-08

通信作者: 葛志伟 (1983—), 男, 博士, 研究员, gezhiwei@iet.cn

第一作者: 尹心成 (2002—), 男, 硕士研究生, y13051745757@163.com

基金项目: 中国科学院国际伙伴计划 (117GJHZ2024011GC); 氢热共储及配套储热材料成套技术 (2025110019100094)

引用本文: 尹心成, 葛志伟, 孙浩程, 门静婧, 王亮, 林曦鹏, 陈海生. 镁基热化学氢-热共储双反应: 反应过程模拟与热自洽优化研究[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1–15

Citation: YIN Xincheng, GE Zhiwei, SUN Haocheng, MEN Jingjing, WANG Liang, LIN Xipeng, CHEN Haisheng. Mg-based thermochemical hydrogen – thermal co-storage: process simulation and reaction-heat matching optimization[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1–15

over an inlet temperature range of 250 – 450 °C and a pressure range of 0.5 – 1.5 MPa to determine the hydrogen – heat matching boundaries of the coupled reactions. The results show that entropy generation arising from the coupling of the dual reactions leads to distinct transitional regimes in the outlet–temperature response to inlet temperature. At low temperatures, the exothermic reaction dominates, resulting in excess heat release and an increase in outlet temperature. At approximately 350 °C, the endothermic and exothermic contributions become increasingly balanced, forming a critical transition region for near–matching of reaction heat. At high temperatures, the endothermic reaction is enhanced, and the system shifts to insufficient heat release and a decrease in outlet temperature. The pressures of the two reaction streams regulate the reaction affinity and the rate–limiting steps of the coupled reactions by altering the partial pressures and chemical potentials of H₂ and H₂O. During the hydrogen release – heat release process, the synergistic operating region is mainly located in the low hydrogen–release–pressure and high heat–release–pressure range, while the dominant pressure effect shifts from the heat–release side to the hydrogen–release side as the temperature increases. By contrast, the synergistic region for the hydrogen storage – heat storage process is located in the high hydrogen–storage–pressure and low heat–storage–pressure range. Through multi–objective optimization involving the temperature difference between the two reactions, individual reaction conversions, and the hydrogen – heat matching ratio η_0 , an engineering operating boundary corresponding to a near–matching range of 90% – 110% was identified. Based on an equivalent–mixing steady–state reaction model, this study elucidates the minimum exergy destruction and energy–quality matching characteristics of thermochemical dual–reaction processes. The results provide a theoretical basis for the structural design of thermochemically coupled dual reactors with separate reaction beds and for the development of pressure–control strategies for synergistic dual–reaction operation.

Keywords: thermochemical energy storage; hydrogen–thermal co–storage; dual–reaction process simulation; thermodynamics

引 言

长时储能技术是支撑可再生能源高比例消纳、缓解能源供需时空错配并实现可持续发展的关键路径。在各类储能方式中,热化学储能(Thermochemical Energy Storage, TCES)依靠可逆化学反应的吸放热特性实现热能存储与释放,具有储能密度高、长期储存热损失小和易与化学品耦合等优势,在可再生能源热利用、工业过程节能及长周期储能场景中具有重要应用潜力^[1–5]。

镁基热化学储氢兼具资源丰富、成本较低和理论储氢密度高等特点,是中高温热化学储能和固态储氢研究的重要对象^[6–10]。其中,以氢化镁(MgH₂)为代表的热化学材料具有较高的理论储氢容量(约7.6 wt%)和较大的反应焓变,其储氢过程释放热量,释氢过程吸收热量,储氢/释氢过程对热能的高效利用需求强烈^[8–12]。现有研究主要通过纳米结构化、催化剂掺杂、多组分合金和高熵合金等材料改性方法探讨缩短氢扩散路径、降低脱氢活化能改善MgH₂的吸/脱氢的本征反应特性^[14–18],对于热化学储氢过程的能量解耦及相关研究近年来被广泛关注。

镁基储氢热力学稳定性较高,高效储/释氢所需温度较高,加上热化学储/释氢独特的动力学特性,开发与之匹配的高效储热技术面临着不少挑战^[13–18]。在反应器层面,通过金属泡沫、翅片结构、板式换热器、阵列式反应器、相变材料热管理以及拓扑结构优化等方式,可有效改善床层传热性能和反应均匀性^[19–23]。上述方法多聚焦于单一储氢材料或单一反应器内部的传热强化,虽然能够提升局部反应速率,但难以高效解决储氢放热与释氢吸热之间的热量供需不匹配问题。

事实上,热化学储能的反应结构和过程参数是决定其性能的关键因素之一,匹配热化学储氢动力学的热化学储热技术是突破口。与MgH₂/Mg储氢循环相对应,MgO/Mg(OH)₂热化学储热循环具有较高的温度和能量适配性,首先,MgO水化反应为放热过程,Mg(OH)₂脱水反应为吸热过程,其反应温度区间与MgH₂储/释氢过程具有一定重叠;其次,MgO/Mg(OH)₂储/释热反应焓与MgH₂/Mg体系的反应焓相当,进行高效能量匹配具有可行性^[24–28]。相关研究已表明两者耦合在降低外部热输入、提升热利用效率方面的有效性^[29–34],但对于释氢–释热与储氢–储

热两个过程的耦合机理仍不清楚,双反应氢-热匹配关系以及热自洽的双反应器的结构设计仍缺乏理论依据。

基于此,本文建立 MgH_2/Mg 与 $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等效共混双反应模型,在 $250 \sim 450^\circ\text{C}$ 和 $0.5 \sim 1.5\text{MPa}$ 范围内设计 1210 个工况实验,依次考察双反应进出口温差、协同受限转化率及氢热匹配率的影响规律,重点识别由双反应热供需转变温差、压力调控方向共同约束下的热自洽运行窗口,并构建了基于双反应的氢-热能级匹配的热力学优化路径。

1 镁基热化学双反应流程

1.1 双反应流程构建方法

采用 Aspen Plus V14 对 MgH_2/Mg 氢侧反应与 $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 热侧反应进行稳态模拟,物性方法选用 SOLIDS-SOLIDS。两股反应物流以独立入口边界进入流程,经 Mixer 混合后进入同一 RPlug;释氢-释热阶段并行设置 R1 和 R2,储氢-储热阶段并行设置 R3 和 R4。该流程将吸热反应与放热反应置于同一等效控制体内,用于比较给定边界下的反应热供需关系,不对应具有独立流道、隔壁换热界面和独立出口的工程双反应器。

表 1 镁基氢-热耦合体系反应式及标准反应焓^[35]

Table 1 Reactions and standard reaction enthalpies of the Mg-based hydrogen-thermal system

编号	反应式	标准反应焓	单位
R1	$\text{MgH}_2 \rightarrow \text{Mg} + \text{H}_2$	+75.47	kJ/mol-H_2
R2	$\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$	-77.83	$\text{kJ/mol-H}_2\text{O}$
R3	$\text{Mg} + \text{H}_2 \rightarrow \text{MgH}_2$	-75.47	kJ/mol-H_2
R4	$\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$	+77.83	$\text{kJ/mol-H}_2\text{O}$

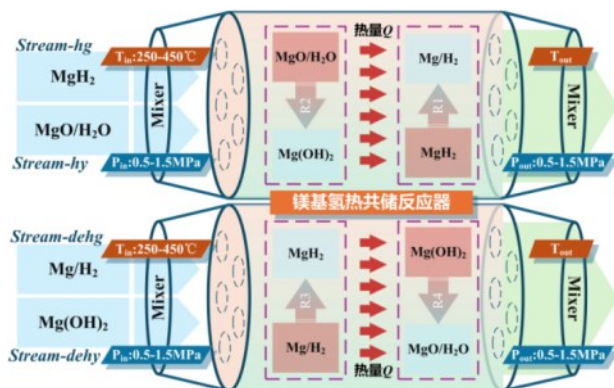


图 1 镁基热化学双反应模型模拟流程示意图

Fig. 1 Schematic of the simulation process for the magnesium-based thermochemical dual-reaction model

释氢-释热流程中, MgH_2 分解吸热(R1)与 MgO 水化放热(R2)并行;储氢-储热流程中, Mg 氢化放热(R3)与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 脱水吸热(R4)并行。两阶段均以混合流股输出,用于比较给定边界下的进出口温差、共同反应程度和反应热供需比例。表 1 列出了 R1~R4 的标准反应焓,采用 Aspen Plus 在各工况下直接输出的实际反应热。模型采用稳态、一维 RPlug 描述,按绝热边界处理等效控制体内的反应热互补关系。

1.2 双反应机理方程及动力学参数

针对 MgH_2/Mg 储氢循环和 $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 储热循环的四个主反应,采用 Aspen Plus RPlug 模块中的 LHHW 速率表达式进行动力学描述,反应速率以反应器有效体积为基准。固相反应物的可用量通过速率式中的浓度项表征。LHHW 基础速率表达式及温度相关动力学因子分别见式(1)和式(2)。

$$r = \frac{[\text{动力学因子}][\text{推动力表达式}]}{[\text{吸附表达式}]} \quad (1)$$

$$\text{动力学因子} = AT^n e^{\frac{E}{RT}} \quad (2)$$

四个反应的净反应速率可统一表示为:

$$r_j = k_j(T) f_j(C) \Phi_j(T, p) \quad (3)$$

式中, r_j 为第 j 个反应的净反应速率; $k_j(T)$ 为温度相关动力学因子; $f_j(C)$ 为固相反应物浓度项; $\Phi_j(T, p)$ 为由气相组分分压与局部平衡压力共同确定的无量纲压力推动力项。该项用于描述体系相对于局部热力学平衡状态的偏离程度,从而表征压力变化对反应方向和反应程度的影响。

对于进入反应器的混合气相, H_2 和 H_2O 的实际分压由局部气相组成和局部总压力确定:

$$p_i = y_i P \quad (4)$$

式中, p_i 为组分 i 的局部实际分压, y_i 为其气相摩尔分数, P 为 RPlug 内的局部总绝对压力。本文区分入口流股压力边界、Mixer 混合后的局部总压以及由局部气相组成和总压共同决定的 H_2 或 H_2O 实际分压。分别将释氢压力 P_{hg} 、释热压力 P_{hy} 、储氢压力 P_{dehg} 和储热压力 P_{dehy} 写入对应反应的 LHHW 压力推动力项。

在上述处理基础上,释氢、释热、储氢和储热过程的最终速率表达式及相应平衡压力关系分别见式(5)~式(10)。各速率式中,固相浓度项表征反应物剩余量,压力推动力项表征气相分压相对于局部平衡状态的偏离程度,反应速率正负号与 Aspen Plus 中设定的反应方向保持一致。

释氢反应: $\text{MgH}_2 \rightarrow \text{Mg} + \text{H}_2$, 其最终速率表达式及氢气平衡压力关系分别见式(5)和式(6)。

$$\frac{dc_{\text{MgH}_2}}{dt} = -A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \ln\left(\frac{P}{P_{eq}}\right) C_{\text{MgH}_2}^{13.904} \quad (5)$$

$$P_{eq} = \exp\left(\frac{-9023.23}{T} + 16.3098\right) P_0 \quad (6)$$

式中, $A=4.4107 \times 10^{-20}$; $E=41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $P_0=0.1 \text{ MPa}$ 。

释热反应: $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$, 其最终速率表达式及水蒸气平衡压力关系分别见式(7)和式(8)。

$$\frac{dc_{\text{MgO}}}{dt} = -A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \ln\left(\frac{P}{P_{eq}}\right) C_{\text{MgO}} \quad (7)$$

$$P_{eq} = \exp\left(\frac{-9377}{T} + 15.076\right) \quad (8)$$

式中, $A=3.0 \times 10^5$; $E=74.475 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

储氢反应: $\text{Mg} + \text{H}_2 \rightarrow \text{MgH}_2$, 其最终速率表达式见式(9)。

$$\frac{dc_{\text{Mg}}}{dt} = -A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \ln\left(\frac{P}{P_{eq}} - 1\right) C_{\text{Mg}}^{2.2174} \quad (9)$$

式中, $A=3.1726278823 \times 10^7$; $E=124 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $P_0=0.1 \text{ MPa}$ 。

储热反应: $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$, 其最终速率表达式见式(10)。

$$\frac{dc_{\text{Mg}(\text{OH})_2}}{dt} = -A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \ln\left(\frac{P}{P_{eq}}\right) C_{\text{Mg}(\text{OH})_2} \quad (10)$$

式中, $A=1.347 \times 10^{10}$; $E=157 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

将上述最终速率表达式、平衡压力关系和压力推动力子项输入 Aspen Plus RPlug 反应器后, 可获得

不同运行工况下的组分转化率、反应器进出口温度及反应热供需等结果。入口温度 T 设置为 250、300、350、400 和 450 $^{\circ}\text{C}$; 双反应入口压力边界均设置为 0.5 ~ 1.5 MPa, 步长为 0.1 MPa。两阶段各设计 $5 \times 11 \times 11 = 605$ 个工况, 共 1210 个设计工况。

1.3 双反应模型验证

为检验本文所采用的 H_2 和 H_2O 平衡压力关联式及双压力响应方向的合理性, 分别选取 Lutz 等报道的 $\text{MgH}_2/\text{Mg}-\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 耦合原型实验^[32] 和 Bhouri 等给出的压力-温度平衡相图^[29] 作为外部参照。

根据 H_2 平衡压力关联式反算, 0.60 MPa 和 0.90 MPa 下 Mg/MgH_2 体系的平衡温度分别为 348.37 $^{\circ}\text{C}$ 和 366.23 $^{\circ}\text{C}$, 与 Lutz 等采用的约 348 $^{\circ}\text{C}$ 和 366 $^{\circ}\text{C}$ 分别相差 0.37 $^{\circ}\text{C}$ 和 0.23 $^{\circ}\text{C}$ 。与文献中采用的 $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_{10}$ 材料相比, 上述结果表明本文关联式能够合理重现相应压力下的氢侧平衡温度水平。对于 $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 体系, Bhouri 等明确给出 0.80 MPa 水蒸气平衡压力对应 340 $^{\circ}\text{C}$, 并在平衡相图中显示 1.00 MPa 对应温度约为 349 $^{\circ}\text{C}$ 。本文关联式反算得到的平衡温度分别为 339.76 $^{\circ}\text{C}$ 和 348.83 $^{\circ}\text{C}$; 前者与文献明确值相差 0.24 $^{\circ}\text{C}$, 后者位于约 349 ± 1 $^{\circ}\text{C}$ 的相图读取范围内。由此可见, 本文水蒸气平衡压力关联式在 0.80 ~ 1.00 MPa 范围内与文献平衡关系保持一致, 具体结果见表 2。

表 2 平衡压力关联式计算结果与文献参考值的比较

Table 2 Comparison of equilibrium temperatures calculated from the pressure correlations with literature reference values

反应体系	气相压力/MPa	文献参考温度/ $^{\circ}\text{C}$	本文计算温度/ $^{\circ}\text{C}$	比较结果
$\text{Mg}_{90}\text{Ni}_{10} - \text{H}_2$ 体系(文献)	0.60	348	348.37	偏差 0.37 $^{\circ}\text{C}$
$\text{Mg}_{90}\text{Ni}_{10} - \text{H}_2$ 体系(文献)	0.90	366	366.23	偏差 0.23 $^{\circ}\text{C}$
$\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 体系	0.80	340	339.76	偏差 0.24 $^{\circ}\text{C}$
$\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 体系	1.00	约 349 ± 1	348.83	位于读图范围内

压力响应方向的校核结果也与文献现象相符。在储氢-储热过程中, 提高氢气压力可提高 Mg 氢化反应的平衡温度和热力学推动力; 降低水蒸气压力则有利于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 脱水吸热。Lutz 等的实验表明, 氢气压力由 9 bar 降低至 6 bar 后, 氢化及脱水反应程度均有所下降; 提高水蒸气冷凝压力也会抑制脱水反应。因此, “较高储氢压力-较低储热压力”具有相应的热力学和实验依据。在释氢-释热过程中, 降低氢气压力有利于 MgH_2 分解, 提高水蒸气压力则有利于 MgO 水化。Lutz 等发现, 水化压力由 9.45 bar 提高至 9.75 bar 时, MgO 床层最高温度由约

295 $^{\circ}\text{C}$ 升至约 298 $^{\circ}\text{C}$, 同时释氢过程得到延长, 直接支持提高释热侧压力能够强化水化放热。结合 Mg/MgH_2 平衡关系, 可认为“较低释氢压力-较高释热压力”有利于增强两侧反应协同。

综上, 本文 H_2 平衡压力关联式能够重现 0.60 MPa 和 0.90 MPa 下的文献平衡温度, H_2O 平衡压力关联式在 0.80 ~ 1.00 MPa 范围内也与文献相图一致; 模型所得两阶段压力调控方向与文献实验现象及热力学判断相符。其中, Bhouri 等的热侧数据属于平衡相图参考值, 并非两个独立的高压动态反应器实测温度。因此, 上述结果支持平衡关联式和压

力响应趋势的合理性。

1.4 双反应基于压力调控的热力学分析

本文以进出口温差、反应转化率和氢热匹配率分别表征双反应体系的宏观显热响应、反应完成程度和反应热供需比例,并基于 Aspen Plus 输出的各物流熵流计算等效控制体的系统总熵产率。以环境基准温度 $T_0=298.15\text{ K}$, 根据 Gouy - Stodola 关系计算系统总 ■ 损率:

$$\dot{E}_{D,\text{sys}} = T_0 \dot{S}_{\text{gen,sys}} \quad (11)$$

系统总熵产率和总 ■ 损率用于比较不同温度及压力边界下等效控制体整体不可逆性的变化,并与进出口温差、反应转化率和氢热匹配率开展关联分析。当前熵平衡边界包括 Mixer 和 RPlug 模块的物流熵变化,本文采用系统总 ■ 损率评价工况级整体不可逆性,并利用热传导熵产和反应熵产表达式解释其可能来源^[36]。

对于反应器内部热传导过程,其单位体积平均热传导熵产率^[37,38]可表示为:

$$\bar{s}_{\text{gen,h}} = \frac{1}{V} \iiint_V \frac{k_{\text{eff}}}{T^2} |\nabla T|^2 dV \quad (12)$$

式中, $\bar{s}_{\text{gen,h}}$ 为单位体积平均热传导熵产率,单位为 $\text{W} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$; V 为反应器有效体积; k_{eff} 为反应床层等效导热系数; T 为局部绝对温度; ∇T 为局部温度梯度。由式(11)可知,反应器内部温度分布越不均匀、局部温度梯度越大,则有限温差传热所引起的不可逆损失越明显。对于化学反应过程,反应熵产应由反应速率与热力学亲和力共同确定。单位体积平均反应熵产率可写为:

$$\bar{s}_{\text{gen,r}} = \frac{1}{V} \iiint_V \sum_j r_j \frac{A_j}{T} dV \quad (13)$$

式中, $\bar{s}_{\text{gen,r}}$ 为单位体积平均反应熵产率; r_j 为第 j 个反应沿其规定正向进行的局部反应速率; A_j 为第 j 个反应的热力学亲和力; T 为局部绝对温度。为满足熵产非负原则,反应速率与反应亲和力应满足 $r_j A_j / T \geq 0$ 。

在理想气体近似下,第 j 个反应的热力学亲和力可表示为:

$$A_j = -\Delta_r G_j = RT \ln \left(\frac{K_j}{Q_j} \right) \quad (14)$$

式中, $-\Delta_r G_j$ 为第 j 个反应的吉布斯自由能变化; K_j 和 Q_j 分别为该反应的平衡常数和反应熵; R 为气体常数。对于本文所涉及的 MgH_2/Mg 与 $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 双反应体系,固相反应物近似视为纯相,其活度取为 1。因此,各反应的平衡偏离项可分别写为:

$$\frac{A_{R1}}{T} = R \ln \left(\frac{P_{\text{eq,H}_2}}{P_{\text{H}_2}} \right) \quad (15)$$

$$\frac{A_{R2}}{T} = R \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{eq,H}_2\text{O}}} \right) \quad (16)$$

$$\frac{A_{R3}}{T} = R \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{eq,H}_2}} \right) \quad (17)$$

$$\frac{A_{R4}}{T} = R \ln \left(\frac{P_{\text{eq,H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (18)$$

其中, R1 为 MgH_2 分解反应, R2 为 MgO 水化反应, R3 为 Mg 氢化反应, R4 为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 脱水反应。可见,氢气分压和水蒸气分压的变化会通过改变反应熵 Q_j 调节反应亲和力,进而影响反应速率、反应转化率及双反应热量供需关系。上述热力学亲和力不同于前文 LHHW 动力学方程中的有效推动力项:前者用于表征反应平衡偏离及不可逆性,后者还综合考虑了固相反应物可用性等动力学因素。

本文所考虑的反应器内部平均熵产率可表示为热传导熵产率与反应熵产率之和:

$$\bar{s}_{\text{gen}} = \bar{s}_{\text{gen,h}} + \bar{s}_{\text{gen,r}} \quad (19)$$

在释氢-释热阶段,反应熵产由 MgH_2 分解反应(R1)和 MgO 水化反应(R2)共同贡献;在储氢-储热阶段,则由 Mg 氢化反应(R3)和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 脱水反应(R4)共同贡献。

为从热力学第二定律角度进一步解释双流股压力对氢-热耦合过程的作用机理,本文将压力效应由传统的“反应强化/抑制”表述进一步扩展为对耦合反应化学势驱动力的调控。对于气相主导反应组分,在理想气体近似下,其化学势可表示为:

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{p_i}{p} \right) \quad (20)$$

其中, μ_i 为组分 i 的化学势, $\mu_i^\circ(T)$ 为标准态化学势, R 为气体常数, T 为绝对温度, p_i 为组分分压, p° 为标准压力。由式(19)可知,压力变化会直接改变气相组分的化学势水平,并通过反应 Gibbs 自由能改变反应体系相对于平衡态的偏离程度。对于耦合双反应体系而言,评价压力作用的关键并非比较不同物种绝对化学势是否相等,而是比较两侧主反应所具有的反应亲和势 A 或无量纲偏离程度是否处于相对匹配状态。当吸热侧与放热侧反应的化学势驱动力更加协调时,双反应间的驱动力失配减弱,热量供需关系趋于平衡,过量放热或吸热不足所导致的不可逆损失降低,从而有利于抑制附加熵产并提升氢-热耦合效率。

2 结果分析与讨论

2.1 双反应温压主控机制及边界

为表征双反应体系在不同入口温度和压力边界下的热响应特征,定义反应器进出口温差为:

$$\Delta T = T_{\text{out}} - T_{\text{in}} \quad (21)$$

其中, $\Delta T > 0$ 表示双反应耦合后体系表现为净温升, $\Delta T < 0$ 表示体系存在净温降, 而 $\Delta T = 0$ 则对应反应热供给、吸热需求及物流显热变化相对平衡的温度维持状态。本文所讨论的氢侧压力和热侧压力均为相应入口流股的压力边界。其并非直接

决定反应器温度, 而是通过改变 R1-R4 反应的平衡偏离、反应速率及反应进度, 进而调节放热侧与吸热侧之间的净热量差, 最终表现为出口温度的变化。

2.1.1 双反应进出口温差及影响 释氢-释热与储氢-储热两种运行工况模式下, 如图 2 所示, 不同入口温度对应的出口温度包络范围。图中阴影区域表示不同双压力组合下的出口温度分布范围, 绿色点线表示各压力工况下的平均出口温度, 虚线表示 $T_{\text{out}} = T_{\text{in}}$ 参考线。

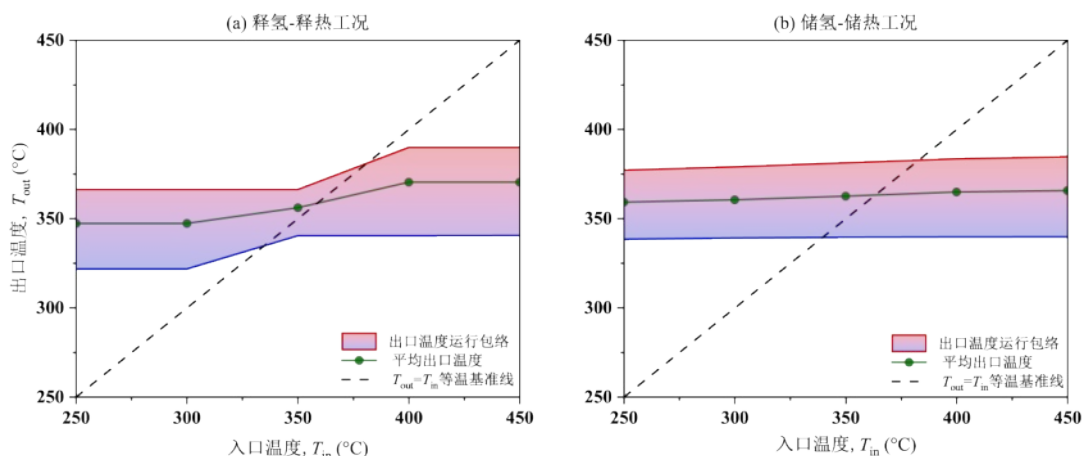


图2 不同入口温度下释氢-释热与储氢-储热过程的出口温度运行包络及平均响应图

Fig. 2 Outlet-temperature operating envelopes and mean responses of the hydrogen-release/heat-release and hydrogen-storage/heat-storage processes at different inlet temperatures

释氢-释热阶段中, 入口温度为 250 和 300 °C 时, 出口温度主要分布于约 321 ~ 366 °C, 全部压力组合均表现为净温升。该温区内 R1 分解释氢的平均转化率较低, R2 水化反应仍具有较明显的正向平衡优势, 水化放热除补偿 R1 吸热外, 还提高了出口物流显热, 形成放热富余的宏观响应。

入口温度升至 350 °C 后, 出口温度包络扩展至约 340 ~ 366 °C, 并跨越 $T_{\text{out}} = T_{\text{in}}$ 参考线。随着 R1 正向反应能力增强、R2 水化优势减弱, 双压力组合能够显著改变两反应的相对进度, 温升、近零温差和温降工况同时出现。该温区体现了吸、放热贡献的快速重分配, 是两侧反应热由放热富余转向供需接近的关键过渡区域。

当入口温度提高至 400 和 450 °C 时, 出口温度整体低于入口温度。图 5(a) 显示, R1 释氢转化率随温度升高而增加, R2 释热转化率则持续下降, R1 吸热负荷逐步超过 R2 能够提供的放热补偿。出口温

降由反应平衡偏离、温度相关动力学和反应进度共同决定, 体现了双反应体系由净放热状态向净吸热状态的转变。

储氢-储热阶段呈现相似的温度分区。250 ~ 300 °C 时, R3 氢化反应具有较强的正向亲和力, R4 脱水反应受低温平衡条件限制, 氢化放热不能被脱水吸热充分消纳, 出口温度明显升高。350 °C 时, R3 放热和 R4 吸热对双压力的响应均开始增强, 出口温度包络跨越参考线。400 ~ 450 °C 下, R4 脱水转化逐步提高, R3 氢化的相对优势下降, 体系转入净吸热状态。

从热源-热汇配置角度看, 低温区的主要失配表现为放热反应强度高于吸热反应需求, 多余反应热进入出口物流显热; 高温区则表现为吸热负荷超过放热补偿, 需要消耗入口物流显热。350 °C 附近的宏观净热差明显收窄, 显示该温区具有形成热量协调窗口的条件。后续需结合压力响应、协同受限

转化率、反应热匹配率及系统 ■ 损率进行综合判断。

2.1.2 双反应流股压力的主控作用及其迁移 温度水平首先改变各反应的平衡压力、温度相关速率和基础反应活性,双流股压力进一步通过 H_2 和 H_2O

分压调节反应熵及反应亲和力,最终重分配吸、放热反应进度和反应热贡献。图3中的 ΔT 表示等效控制体进出口物流的宏观显热变化,其正、负方向分别对应放热供给占优和吸热需求占优。

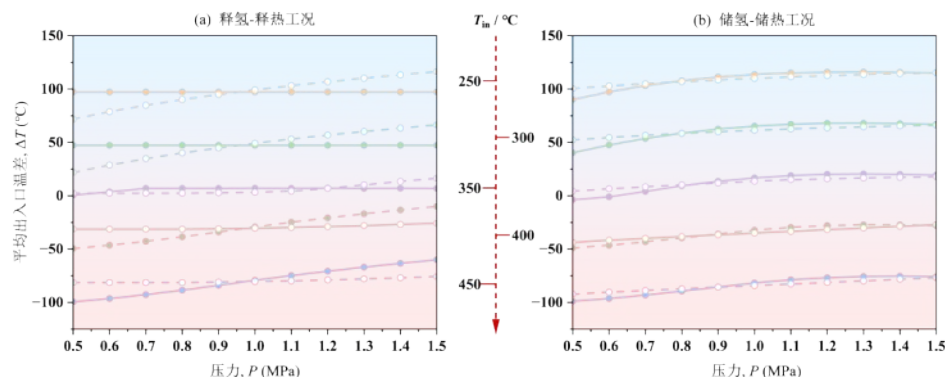


图3 不同入口温度下双流股压力对进出口温差的响应及主控变量迁移

Fig. 3 Inlet-to-outlet temperature-difference responses to dual-stream pressures and migration of the dominant pressure-control variable at different inlet temperatures

图3(a)显示,在250~300℃低温区, ΔT 对释氢压力 P_{hg} 的平均响应幅度均接近0.002℃,对释热压力 P_{hy} 的响应幅度约为44.58℃。R1在低温下同时受到温度相关动力学和平衡偏离程度的限制,释氢吸热量对压力变化的响应较弱。提高 P_{hy} 增加 H_2O 化学势,使R2水化反应熵向正向反应有利的方向变化,水化转化率和放热贡献随之提高。低温段的出口温度主要受释热侧压力调节。

入口温度升至350℃时, ΔT 对 P_{hg} 和 P_{hy} 的响应幅度分别约为6.34℃和14.01℃。R1分解释氢逐渐摆脱低温限制, H_2 分压对其平衡偏离和吸热负荷的影响开始显现;R2仍保持一定水化放热能力,释热侧压力继续发挥主要调节作用。该温度下两种压力共同改变净热响应,形成压力主控作用的过渡阶段。

在400℃时, P_{hg} 和 P_{hy} 引起的 ΔT 响应幅度分别约为39.47℃和5.62℃;450℃时分别约为39.42℃和5.61℃。升温增强了R1正向分解能力,同时削弱R2水化反应的平衡优势。降低 P_{hg} 可降低 H_2 产物化学势和反应熵,提高R1正向亲和力,释氢吸热负荷明显增加;提高 P_{hg} 则抑制分解并使 ΔT 向较高方向移动。释热侧压力在高温下仍可调节R2反应程度,但其边际放热增量已显著减弱。

由此形成了释氢-释热阶段的分温区压力调控规律:250~300℃以 P_{hy} 调节R2放热为主,350℃处

于双侧压力共同作用区,400~450℃的温差响应主要受 P_{hg} 控制。降低气态产物分压可以减小吸热反应 Gibbs 自由能和反应 ■ 需求,使给定温度下的热输入更易驱动反应进行。

图3(b)中,储氢-储热阶段的两种升压操作均使 ΔT 增大,但对应不同的反应路径。提高储氢压力 P_{dehg} 增加 H_2 化学势和R3正向反应亲和力,氢化转化率及放热贡献同步提高;提高储热压力 P_{dehy} 增加 H_2O 产物化学势,减小R4脱水的正向亲和力,吸热负荷随之下降。前一过程强化热源,后一过程削弱热汇,相似的温差变化对应不同的储氢和储热功能状态。

在250~450℃范围内, P_{dehg} 引起的 ΔT 响应幅度约为21.00~26.72℃,总体高于 P_{dehy} 引起的13.50~16.66℃,表明储氢压力是宏观温差的主要调节变量。随入口温度升高,R4脱水吸热增强,R3氢化的相对放热优势下降。降低 P_{dehy} 有利于R4脱水储热,同时提高体系吸热需求;提高 P_{dehg} 可增强R3放热,为脱水吸热提供补偿。高温储氢-储热阶段由较高 P_{dehg} 和较低 P_{dehy} 共同构成有效协同方向。

2.1.3 最优温度维持边界及其形成机制 选择 $T_{in}=350℃$ 作为代表性过渡工况,绘制双压力平面内的 ΔT 分布,如图4所示。 $\Delta T=0$ 等值线将工况空间分为温升区和温降区,其邻近区域可视为表观温度维持带,用于分析两侧反应热与物流显热的相对

平衡。

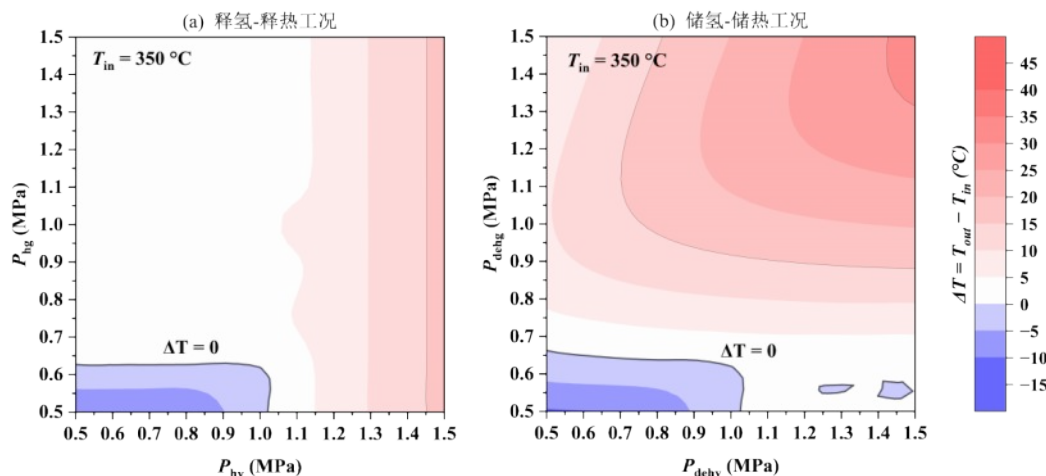


图4 入口温度为350 °C时释氢-释热和储氢-储热过程的进出口温差零值边界图

Fig. 4 Zero inlet-to-outlet temperature-difference boundaries of the hydrogen-release/heat-release and hydrogen-storage/heat-storage processes at 350 °C under coupled dual-pressure conditions

图4(a)中,释氢-释热阶段的负温差区域主要分布于较低 P_{hg} 和较低 P_{hy} 组合。较低 P_{hg} 增强R1分解释氢并提高吸热负荷,较低 P_{hy} 又限制R2水化放热,两种作用叠加使体系进入温降区。随着 P_{hy} 升高,R2正向亲和力和水化放热增加,工况逐步跨越 $\Delta T=0$ 等值线。提高 P_{hg} 可削弱R1分解吸热,同样推动工况向温升区迁移。

$\Delta T=0$ 附近的压力组合反映了R1吸热、R2放热及物流显热变化的综合抵消。该边界的位置随两种压力同时变化,说明温度维持状态来源于吸热负荷和放热供给的协同调节。

图4(b)中,储氢-储热阶段的负温差区域集中在较低 P_{dehg} 一侧。低储氢压力削弱R3氢化反应,放热量不足以补偿R4脱水吸热。提高 P_{dehg} 后,R3正向亲和力和放热贡献增加,体系由温降区进入温升区。 P_{dehy} 通过改变R4脱水亲和力调节吸热负荷,较低水蒸气压力扩大R4脱水程度并使零值边界向更高储氢压力方向移动。

两阶段在350 °C均形成连续的温度维持边界。释氢-释热阶段的温度维持边界对 P_{hy} 的变化更为敏感,而储氢-储热阶段则主要受 P_{dehg} 调控,表明两阶段的主导压力响应方向存在明显差异。与图3的压力响应幅度相互印证。较小的进出口温差还可能出现在两侧反应均较弱的工况,图4所识别的是宏观净热边界,需与图5和图6中的反应转化程度联合使用。

在第二定律层面, $\Delta T=0$ 表示进出口物流显热变

化接近零,控制体内部的反应仍可在有限亲和力下进行,并产生相应的化学反应熵产。实际独立床层结构中,热源和热汇的空间分布还会形成局部传热温差。该零值边界为运行窗口筛选提供温度约束,其不可逆性水平将在系统总■损分析中进一步评价。

2.2 双反应转化率及协同受限特征的影响

出口温差反映吸、放热反应与物流显热共同作用后的净热响应,无法单独揭示两侧反应是否均达到有效程度。两反应同时接近平衡或同时受到动力学限制时,较小的反应热量也可形成较小 ΔT 。为识别温度维持状态背后的实际反应基础,本节进一步考察双反应转化率,并以协同受限转化率表征同一工况下两侧反应能够共同达到的转化水平。

释氢-释热阶段中, MgH_2 分解释氢转化率记为 X_{hg} , MgO 水化释热转化率记为 X_{hy} ;储氢-储热阶段中, Mg 氢化储氢转化率记为 X_{dehg} , $Mg(OH)_2$ 脱水储热转化率记为 X_{dehy} 。 P_{hg} 、 P_{hy} 、 P_{dehg} 和 P_{dehy} 分别表示对应过程的入口压力边界。

为识别双反应协同过程中的转化短板,分别定义释氢-释热阶段和储氢-储热阶段的协同受限转化率为:

$$X_{lim,rel} = \min(X_{hg}, X_{hy}) \quad (22)$$

$$X_{lim,sto} = \min(X_{dehg}, X_{dehy}) \quad (23)$$

其中, $X_{lim,rel}$ 反映释氢与释热反应中转化率较低的一侧, $X_{lim,sto}$ 反映储氢与储热反应中转化率较低的

一侧。用于表征同一工况下两侧反应能够同时达到的共同转化水平。该指标只识别协同过程的转化短板,不等同于系统能效、反应热利用率或氢热匹配率。

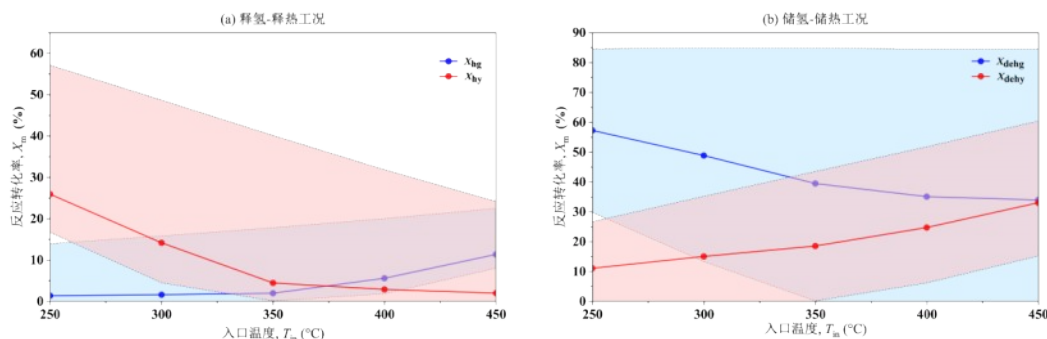


图5 不同入口温度下双反应转化率的均值-范围响应图

Fig. 5 Mean - range response of dual-reaction conversions at different inlet temperatures

图5(a)显示,入口温度由250℃升至450℃时,释氢转化率 X_{hg} 的平均值由约1.29%提高至11.28%,释热转化率 X_{hy} 的平均值则由约25.88%下降至1.90%。两条曲线呈相反变化,说明升温持续重构R1与R2的平衡偏离和反应速率分配。

低温下, MgH_2 分解的平衡压力较低,给定 H_2 压力对R1正向反应形成较强约束,R1的吸热贡献有限。R2水化在较高 H_2O 分压条件下仍保持正向驱动力,释热转化率和放热量占据主导。随着入口温度升高,R1分解平衡压力迅速提高,相同 H_2 分压对应更大的正向平衡偏离;R2水化的正向优势同步减弱,形成“释氢增强-释热衰减”的反应进度转移。

转化率阴影范围还反映了压力敏感区间的迁移。低温段 X_{hy} 的离散范围较宽,R2对释热压力变化更为敏感;高温段 X_{hg} 的压力响应范围逐渐扩大,R1成为双压力调节的主要承载反应。这一规律与图3中温差主控变量由释热侧向释氢侧迁移相一致。

图5(b)显示,储氢转化率 X_{dehg} 的平均值由250℃时约57.21%下降至450℃时约33.89%,储热转化率 X_{dehy} 则由约10.97%提高至32.96%。低温区R3氢化具有较强的正向平衡优势,R4脱水受温度和平衡压力限制,储氢放热明显高于储热吸热。升温提高R4脱水速率及其正向亲和力,同时降低R3氢化的相对驱动力,两侧转化率逐步接近。

450℃附近两类平均转化率接近,但压力组合引起的范围仍然较宽。部分工况由R3限制共同转化,另一些工况则由R4控制,平均值无法反映压力

2.2.1 双反应入口温度对协同转换率的影响 图5给出了不同入口温度下双反应转化率的均值-范围响应。每个温度设计121组双压力组合,实线和阴影统计了所有工况的均值与范围。

平面内的协同窗口形态。双反应共同转化水平需要由两侧转化率的较小值进一步识别。

2.2.2 双反应压力对协同转化率的影响 图6将不同入口温度下的协同受限转化率投影到双压力平面。每个小图横轴为热侧压力边界,纵轴为氢侧压力边界,颜色表示 X_{lim} 。该表示能够直接识别共同转化的高值区及其随温度的迁移。

图6(a)中,释氢-释热阶段的协同受限转化率高值区集中于低 P_{hg} 、高 P_{hy} 一侧。降低 H_2 压力增大R1分解的正向亲和力,提高 H_2O 压力增强R2水化驱动力,两种压力分别改善释氢和释热反应中的转化短板。只有两种有利条件在同一工况下重叠, $X_{lim,rel}$ 才能达到较高水平。

随入口温度由250℃升至450℃, $X_{lim,rel}$ 的最高值由约13%提高至22%,高值区始终保持较窄的三角形分布。升温扩大R1的可反应区,却压缩R2水化的正向驱动力区间。温度对两侧反应的作用方向相反,使有效亲和力的压力重叠范围受到限制,也解释了释氢-释热阶段协同窗口较窄的原因。

图6(b)中,储氢-储热阶段的高值区位于高 P_{dehg} 、低 P_{dehy} 区域。提高 H_2 压力强化R3氢化,降低 H_2O 压力则提高R4脱水的正向亲和力,两种调节均有利于提高共同转化水平。 $X_{lim,sto}$ 的最高值由250℃时约26%增至450℃时约59%,高值区域随温度升高逐渐扩展。

低温条件下,R4脱水是储氢-储热过程的主要转化短板,即使R3维持较高转化,共同转化水平仍受到储热侧限制。升温后R4脱水能力提高,高储氢

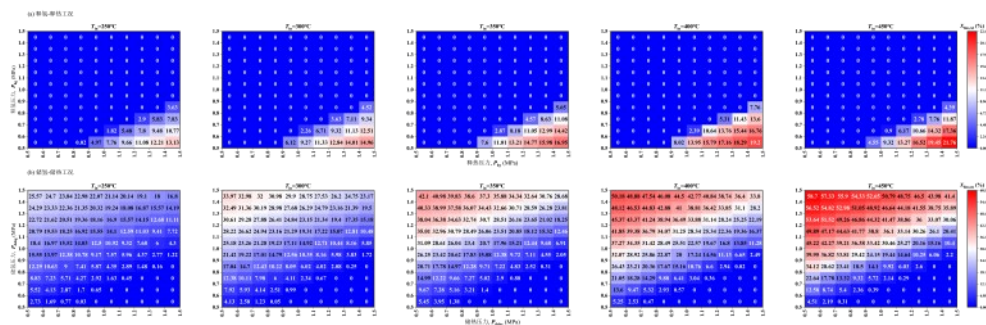


图6 不同入口温度下双压力耦合对协同受限转化率的影响图

Fig. 6 Effect of dual-pressure coupling on synergistically limited conversion at different inlet temperatures

压力能够维持R3放热,高 P_{deg} -低 P_{deh} 区域由离散高值点逐步发展为连续协同窗口。

两阶段的适宜压力方向分别对应其可逆反应对的化学势需求。释氢-释热阶段需要降低 H_2 产物化学势并提高 H_2O 反应物化学势;储氢-储热阶段需要提高 H_2 反应物化学势并降低 H_2O 产物化学势。压力组合通过协调两侧反应亲和力,决定了有效协同区域的位置和宽度。

图4的温度维持边界与图6的高共同转化区仅部分重叠。小温差可能伴随较低反应量,高共同转化也可能因两侧实际反应热规模不同而形成明显温升或温降。协同受限转化率为氢热匹配率提供了有效反应基础,后续运行窗口筛选需同时考虑 X_{lim} 、 η_Q 和 ΔT 。

2.3 双反应氢热匹配及熵■分析

前文从出口温度响应和协同受限转化率两个方面揭示了双反应体系的运行特征,但进出口温差接近零并不等同于两侧反应热规模相等,较高转化率不代表放热量得到有效消纳。为避免将热量数量匹配直接等同于热力学性能最优,本文以熵产-■损分析作为底层评价逻辑,以氢热匹配率表征吸、放热规模的协调结果,并结合协同受限转化率和进出口温差构建分层框架运行,进而得到较优工况窗口筛选。

其中,释氢-释热阶段的氢热匹配率定义为:

$$\eta_{Q,\text{rel}} = \frac{Q_{\text{hy}}}{Q_{\text{hg}}} \times 100\% \quad (24)$$

储氢-储热阶段的氢热匹配率定义为:

$$\eta_{Q,\text{sto}} = \frac{Q_{\text{dehg}}}{Q_{\text{deh}}} \times 100\% \quad (25)$$

式中, Q_{hy} 为 MgO 水化反应释放的热量, Q_{hg} 为 MgH_2 分解释氢所需的热量; Q_{dehg} 为 Mg 氢化释放的反应热, Q_{deh} 为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 脱水所需的反应热。当 $\eta_Q =$

100%时,两侧反应热规模相等; $\eta_Q > 100\%$ 表示放热侧相对富余, $\eta_Q < 100\%$ 表示放热侧不足以覆盖吸热侧需求。

Q_{hg} 、 Q_{hy} 、 Q_{dehg} 和 Q_{deh} 均由相应工况的反应进度与Aspen Plus输出的实际反应焓计算。本文采用 $90\% \leq \eta_Q \leq 110\%$ 表征反应热近匹配区,并要求两侧转化率均不低于设定的有效反应阈值。从指标约束的角度分析,协同受限转化率 X_{lim} 用于约束双侧反应功能,氢热匹配率 η_Q 用于衡量放热供给与吸热需求的数量关系,进出口温差 ΔT 用于表征热失配的宏观温度响应,系统总■损率则用于评价满足前述功能与匹配条件后的不可逆损失。据此,运行窗口按照“有效协同转化-反应热近匹配与温差约束-较低■损”的顺序进行综合抉择。

2.3.1 温度驱动的氢热匹配与■损协同演化 如图7所示,不同入口温度和压力组合下两阶段氢热匹配率的分布。为同时辨认近匹配区和高值离群点,图中下部采用0~150%的线性坐标,上部采用对数坐标显示 $\eta_Q > 150\%$ 的工况。其中, η_Q 的极大值通常源于吸热侧反应热接近零,表示放热量缺少有效消纳对象,并非代表匹配性能的提高。

在250~300℃低温区,释氢-释热阶段的R1分解吸热量较小,而R2水化仍可提供一定放热;储氢-储热阶段的R3氢化放热占优,R4脱水则受低温平衡与反应动力学限制。因此,两阶段的 η_Q 整体高于100%,部分工况跨越多个数量级,体系表现为放热富余。该热量状态与前文观察到的出口温升相一致。

入口温度升至350℃后,两阶段的 η_Q 均向100%附近收敛。释氢-释热阶段的近匹配点主要位于较低 P_{hg} 和较高 P_{hy} 组合,图中可辨认的代表性范围约为 $P_{\text{hg}} = 0.5 \sim 0.7 \text{ MPa}$ 、 $P_{\text{hy}} \geq 1.0 \text{ MPa}$;降低 P_{hg} 可增强R1

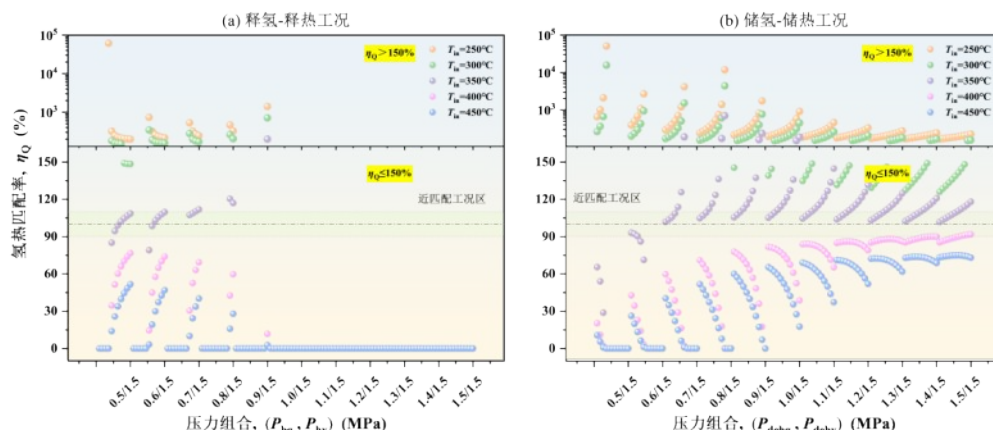


图7 不同压力组合下氢热匹配率分布图

Fig. 7 Raw reaction-heat matching ratios under different pressure combinations

分解吸热,提高 P_{hy} 可促进R2水化放热,两侧反应热由相反方向共同调节。储氢-储热阶段在350℃形成更连续的近匹配工况带,表明R3放热量与R4吸热量之间具有更宽的压力调节空间。

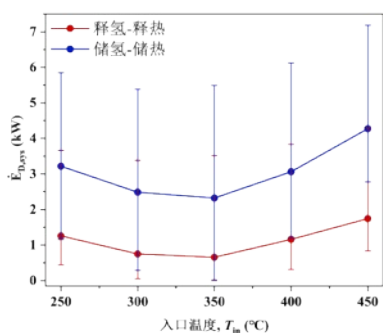


图8 不同入口温度下系统总■损率的均值-范围响应

Fig. 8 Mean-range response of the total system exergy destruction rate at different inlet temperatures

同一温区的第二定律响应如图8所示。按全部设计工况统计,释氢-释热阶段的平均系统总■损率由250℃时的约1.258 kW降至350℃时的约0.656 kW,随后在400℃和450℃分别升至约1.160 kW和1.744 kW;储氢-储热阶段则由250℃时的约3.218 kW降至350℃时的约2.322 kW,并在400℃和450℃分别升至约3.062 kW和4.274 kW。两阶段的相对低值均出现在350℃附近。

当入口温度进一步升至400~450℃时,释氢-释热阶段的R1分解吸热负荷持续增强,而R2水化放热能力衰减;储氢-储热阶段的R4脱水吸热需求提高,R3放热的相对贡献下降, η_Q 因而整体迁移至100%以下。与此同时,系统总■损率重新上升,说

明高温区的吸、放热规模偏离与反应驱动力耗散共同增强了系统不可逆性。综合图7和图8可知,两阶段具有一致的温度演化路径:低温区放热富余,350℃附近反应热趋于匹配且总■损率相对较低,高温区则转为放热不足并伴随不可逆损失增加。因此,350℃不单单是“匹配温度点”,更是双反应体系由放热占优向吸热占优转变的关键热力学过渡区。

2.3.2 压力调控下的热量匹配-能量品质关系与运行窗口 为进一步识别双侧压力对系统不可逆损失的调节方向,对给定反应阶段、入口温度及目标侧压力 P_i ,将另一侧压力 P_j 在0.5~1.5 MPa范围内11个水平对应的系统总■损率取算术平均,得到单侧压力的边际平均响应:

$$\dot{E}_{D,sys}(T_{in}, P_i) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \dot{E}_{D,sys}(T_{in}, P_i, P_j) \quad (26)$$

式中, $N=11$ 。图9中各单元格表示消除另一侧压力离散波动后的单侧压力平均响应。

图9(a)和图9(b)表明,释氢-释热阶段的两侧压力对系统总■损率具有相反作用。在相同入口温度下,随氢侧压力 P_{hg} 升高,系统总■损率总体下降;随热侧压力 P_{hy} 升高,系统总■损率总体上升。以350℃为例, P_{hg} 由0.5 MPa升至1.5 MPa时,边际平均系统总■损率由2.24 kW降至0.05 kW; P_{hy} 由0.5 MPa升至1.5 MPa时,相应数值由0.07 kW升至1.50 kW。提高 P_{hg} 会抑制R1正向分解,使释氢反应量和吸热需求下降,从而减小反应及热量耦合产生的熵产;提高 P_{hy} 则增强R2水化放热反应,增加反应量并可能扩大放热富余。

此■损调节方向与氢热近匹配所需的压力方

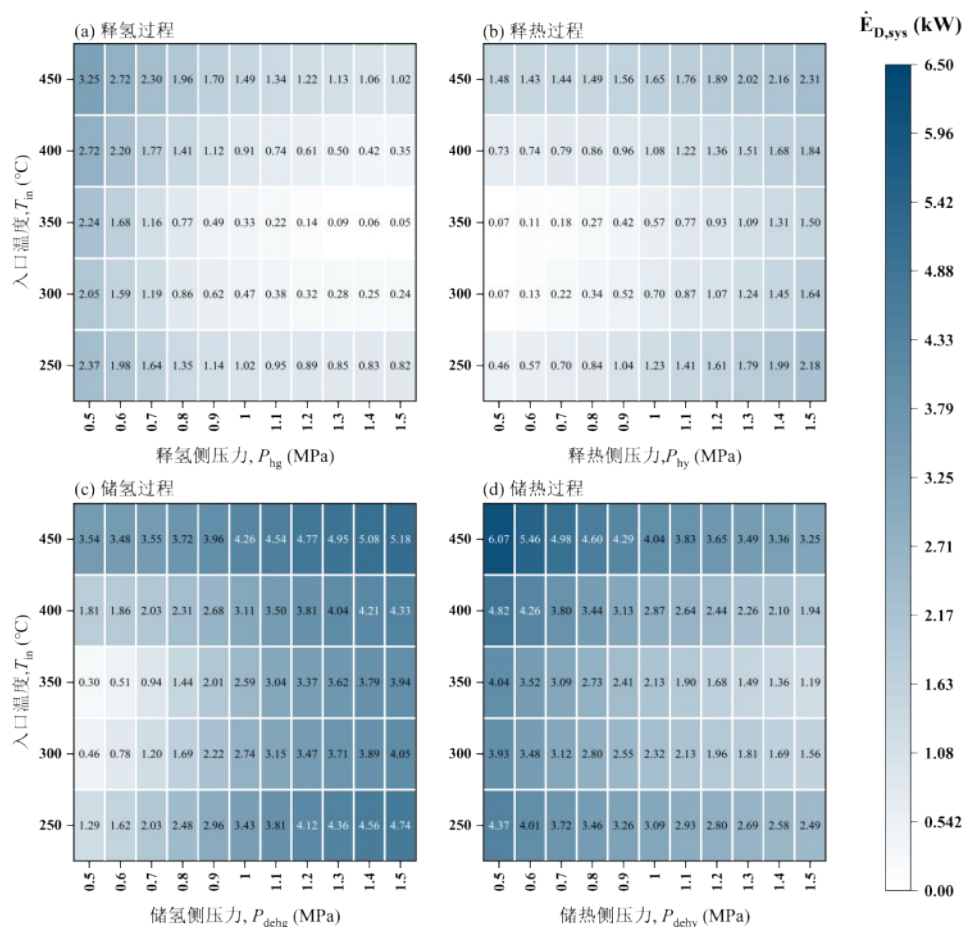


图9 不同入口温度下双侧压力对系统总■损率的边际响应:(a)释氢-释热阶段氢侧压力响应;(b)释氢-释热阶段热侧压力响应;(c)储氢-储热阶段氢侧压力响应;(d)储氢-储热阶段热侧压力响应

Fig. 9 Marginal responses of the total system exergy destruction rate to pressures on both sides at different inlet temperatures: (a) hydrogen-side pressure response during hydrogen release - heat release; (b) thermal-side pressure response during hydrogen release - heat release; (c) hydrogen-side pressure response during hydrogen storage - heat storage; (d) thermal-side pressure response during hydrogen storage - heat storage.

向并非一致。释氢-释热阶段的 η_Q 由低温高值向100%附近调节,需要降低 P_{hg} 以增强R1吸热,并提高 P_{hy} 以增加R2放热;而低■损区域总体位于较高 P_{hg} 和较低 P_{hy} 方向。由此可见,如果为降低总■损率,则通过抑制反应量实现,但会削弱释氢功能;若只单纯追求 η_Q 接近100%,则会伴随更大的反应量和熵产。

储氢-储热阶段呈现与上述过程相反的压力响应。随 P_{dehg} 升高,系统总■损率总体增加;随 P_{dehy} 升高,系统总■损率总体下降。以350 °C为例, P_{dehg} 由0.5 MPa升至1.5 MPa时,边际平均系统总■损率由0.30 kW升至3.93 kW; P_{dehy} 由0.5 MPa升至1.5 MPa时,相应数值由4.04 kW降至1.19 kW。提高 P_{dehg} 强

化R3氢化放热并增加反应量,降低 P_{dehy} 则增强R4脱水吸热,两者有利于使 η_Q 向近匹配区移动,但同时均会提高相关反应的不可逆损失。

压力敏感性还随入口温度发生转移。释氢-释热阶段在250 °C时热侧压力影响略强,300~450 °C则逐渐转由氢侧压力主导,说明高温下R1分解及其氢气平衡偏离成为主要压力控制因素;储氢-储热阶段在250~350 °C主要受氢侧压力控制,400~450 °C时热侧压力影响超过氢侧,反映高温下R4脱水对水蒸气压力变化的敏感性增强。该结果表明,入口温度决定主要不可逆源的反应侧,双侧压力则负责移动匹配边界和■损分布。

基于上述规律,综合运行窗口不应由 $\eta_Q=100\%$

的单一匹配点或系统总 ■ 损率的绝对最低点直接确定。本文首先以协同受限转化率阈值排除反应量不足的工况;其次利用90%~110%的近匹配带和可接受的进出口温差约束反应热比例及显热偏移;最后在满足上述条件的工况中比较系统总 ■ 损率,选择不可逆损失相对较低的压力组合。350 °C可作为两阶段的优先候选温区,其中释氢-释热阶段重点考察低 P_{hg} 、高 P_{hy} 近匹配区域,储氢-储热阶段则在较高 P_{dehg} 、较低 P_{dehy} 形成的连续近匹配带内进行二次筛选。

综上,入口温度决定双反应体系吸、放热平衡的三个温度分区,双侧压力调节各温区内的匹配边界;使 η_0 趋近100%的压力方向与降低系统总 ■ 损率的方向存在内在矛盾。因此,氢热协同优化的实质不是追求单一指标极值,而是在有效反应功能、热量数量匹配与能量品质损失之间确定内部折中窗口。

3 结论

本文基于 MgH_2/Mg 与 $MgO/Mg(OH)_2$ 等效共混双反应模型,对250~450 °C、0.5~1.5 MPa范围内1210个设计工况进行了对比研究,主要结论如下:

(1)双反应耦合体系呈现热供需分区:250~300 °C时, MgO 水化和 Mg 氢化等放热反应占优,体系整体表现为放热富余和出口温升;350 °C附近吸、放热反应贡献趋于协调,出现温升、近零温差和温降并存的过渡区;400~450 °C时, MgH_2 分解和 $Mg(OH)_2$ 脱水等吸热反应增强,体系转为放热不足和出口温降。

(2)双反应受限步骤和吸放热贡献受制于双流股压力主导的 H_2 和 H_2O 分压及其化学势:释氢-释热阶段中,低释氢压力有利于 MgH_2 分解,高释热压力有利于 MgO 水化,适宜区域主要位于低释氢压力-高释热压力区,且主控作用随温度升高由释热侧逐步向释氢侧迁移。储氢-储热阶段中,高储氢压力有利于 Mg 氢化,低储热压力有利于 $Mg(OH)_2$ 脱水,其高协同转化区位于高储氢压力-低储热压力区域,且压力调控窗口更连续。

(3)基于双反应系统 ■ 损率,以进出口温差、协同受限转化率、氢热匹配率为多目标,筛选了满足90%~110%的反应热近匹配范围,为后续独立床层双反应器的结构建模及分阶段压力控制提供了参

考边界依据。

符号说明

- A, A_j (动力学方程) —— 反应指前因子,单位随速率方程确定
- $A, A_j, A_{R1}, A_{R2}, A_{R3}, A_{R4}$ (热力学分析) —— 反应亲和力; A_j 为第 j 个反应的热力学亲和力, $A_{R1} \sim A_{R4}$ 分别为反应 $R1 \sim R4$ 的热力学亲和力, J/mol
- a, b, c, d —— Aspen Plus 推动力子项折合系数,单位随折合式确定
- C, C_i —— 固相反应物浓度或组分 i 浓度, mol/m³
- $C_{MgH_2}, C_{MgO}, C_{Mg}, C_{Mg(OH)_2}$ —— 对应固相组分浓度, mol/m³
- $dC_i/dt, dC_{MgH_2}/dt, dC_{MgO}/dt, dC_{Mg}/dt, dC_{Mg(OH)_2}/dt$ —— 组分浓度随时间的变化率, mol/(m³ · s)
- dV —— 体积微元, m³
- $\dot{E}_{D,sys}$ —— 等效控制体的系统总 ■ 损率, kW
- E, E_j —— 表观活化能, kJ/mol;代入指数项时应与 R 的单位保持一致
- $f_j(C)$ —— 第 j 个反应的固相反应物浓度项
- i —— 组分序号
- j —— 反应序号
- $k, k_j(T)$ —— 动力学因子或压力相关辅助子项; $k_j(T)$ 为第 j 个反应的温度相关动力学因子
- K_j —— 第 j 个反应的平衡常数
- k_{eff} —— 反应床层等效导热系数, W/(m · K)
- n, n_j —— 动力学温度指数
- p, p_i —— 气相压力变量或组分 i 的局部实际分压, MPa
- p° —— 标准压力, MPa
- P —— 局部总绝对压力, MPa
- P_0 —— 参考压力, MPa
- P_{eq}, P_{eqj} —— 平衡压力, MPa
- P_{eq,H_2}, P_{eq,H_2O} —— 氢气或水蒸气平衡压力, MPa

P_{H_2} 、 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ —— 氢气或水蒸气实际分压, MPa
 P_{hg} 、 P_{hy} —— 释氢、释热流股压力, MPa
 P_{dehg} 、 P_{dehy} —— 储氢、储热流股压力, MPa
 q —— 压力相关辅助项折合前的子项值, 单位随定义确定
 Q_j —— 第 j 个反应的反应熵
 Q —— 跨换热边界传递的热量, J (按热流量处理时为 kW); Q/T_b 为换热界面熵流项, J/K (按熵流率处理时为 kW/K)
 Q_{hg} 、 Q_{hy} —— 分别为释氢反应所需吸热量、释热反应释放热量, J (按热流量输出时为 kW)
 Q_{dehg} 、 Q_{dehy} —— 分别为储氢反应释放热量、储热反应所需吸热量, J (按热流量输出时为 kW)
 Q_{net} —— 净反应热量, J (按热流量输出时为 kW)
 R —— 气体常数, J/(mol·K)
 $R1$ 、 $R2$ 、 $R3$ 、 $R4$ —— 分别为释氢反应、释热反应、储氢反应和储热反应编号
 r 、 r_j —— 反应速率或第 j 个反应的局部反应速率, mol/(m³·s)
 $S_{\text{gen},h}$ —— 单位体积平均热传导熵产率, W/(m³·K)
 $S_{\text{gen},r}$ —— 单位体积平均反应熵产率, W/(m³·K)
 S_{gen} —— 反应器内部总平均熵产率, W/(m³·K)
 t —— 时间, s
 T —— 绝对温度或局部温度, K
 T_0 —— 环境基准温度, K
 T_b —— 换热边界温度, K
 T_{in} 、 T_{out} —— 反应器入口、出口温度, °C
 V —— 反应器有效体积, m³
 X_n —— 反应转化率, %
 X_{hg} 、 X_{hy} —— 分别为释氢反应、释热反应转化率, %
 X_{dehg} 、 X_{dehy} —— 分别为储氢反应、储热反应转化率, %
 X_{lim} —— 协同受限转化率, %
 $X_{\text{lim},\text{rel}}$ —— 释氢-释热阶段协同受限转化率, %
 $X_{\text{lim},\text{sto}}$ —— 储氢-储热阶段协同受限转化率, %
 y_i —— 组分 i 的气相摩尔分数
 $\Delta_r G_j$ —— 第 j 个反应的反应 Gibbs 自由能变化, J/mol
 ΔT —— 反应器进出口温差, °C
 η_Q 、 $\eta_{Q,\text{rel}}$ 、 $\eta_{Q,\text{sto}}$ —— 氢热反应热匹配率; 后两者分别为释氢-释热阶段和储氢-储热阶段的氢热匹配率, %
 μ_i —— 组分 i 的化学势, J/mol
 $\mu_i^*(T)$ —— 组分 i 在温度 T 下的标准态化学势, J/mol
 η_Q —— 氢热反应热匹配率, %
 $\Phi_j(T,p)$ —— 第 j 个反应的气相平衡偏离函数或压力推动力项, 无量纲

ψ_Q —— 反应热匹配偏离度, 无量纲
 ∇T —— 局部温度梯度, K/m

参考文献

- [1] Department of Energy U S. Achieving the promise of low-cost long duration energy storage[R]. Washington, DC: U. S. Department of Energy, 2024.
- [2] Zhang Y N, Wang R Z. Sorption thermal energy storage: Concept, process, applications and perspectives[J]. Energy Storage Materials, 2020, **27**: 352–369.
- [3] Gbenou T, Fopah-Lele A, Wang K J. Recent status and prospects on thermochemical heat storage processes and applications[J]. Entropy, 2021, **23**(8): 953.
- [4] Airò Farulla G, Cellura M, Guarino F, et al. A review of thermochemical energy storage systems for power grid support[J]. Applied Sciences, 2020, **10**(9): 3142.
- [5] Roger-Lund S, Darkwa J, Worall M, et al. A review of thermochemical energy storage systems for district heating in the UK[J]. Energies, 2024, **17**(14): 3389.
- [6] Kant K, Pitchumani R. Advances and opportunities in thermochemical heat storage systems for buildings applications[J]. Applied Energy, 2022, **321**: 119299.
- [7] Li B, Li J D, Shao H Y, et al. Mg-based hydrogen absorbing materials for thermal energy storage: a review[J]. Applied Sciences, 2018, **8**(8): 1375.
- [8] Shang Y Y, Pistidda C, Gizer G, et al. Mg-based materials for hydrogen storage[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2021, **9**(6): 1837–1860.
- [9] Song M C, Zhang L T, Wu F Y, et al. Recent advances of magnesium hydride as an energy storage material[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, **149**: 99–111.
- [10] Yartys V A, Lototsky M V, Akiba E, et al. Magnesium based materials for hydrogen based energy storage: Past, present and future[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, **44**(15): 7809–7859.
- [11] Liu Y F, Guo Y S, Jiang Y R, et al. Recent progress in thermodynamic and kinetics modification of magnesium hydride hydrogen storage materials[J]. Materials Reports: Energy, 2024, **4**(1): 100252.
- [12] Zhang J R, Liu M L, Qi J C, et al. Advanced Mg-based materials for energy storage: fundamental, progresses, challenges and perspectives[J]. Progress in Materials Science, 2025, **148**: 101381.
- [13] Baran A, Polański M. Magnesium-based materials for hydrogen storage: a scope review[J]. Materials, 2020, **13**(18): 3993.
- [14] Gupta A, Faisal M, Flamina A, et al. Enhanced hydrogen storage in Mg catalysed by Cu - Ni - Co - Fe quaternary multi-component alloy[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, **50**: 932–945.
- [15] Li W X, Yang X L, Hou Q H, et al. Modification of MgH₂ hydrogen storage performance by nickel-based composite catalyst Ni/NiO[J]. Heliyon, 2024, **10**(9): e30688.
- [16] Sun Y, Cheng J Y, Jiang Y R, et al. Optimization of Mg-based hydrogen storage materials with multicomponent and high-entropy catalysts[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2025, **32**(11): 2699–2712.
- [17] Ye Y, Zhang Z Y, Liu J J, et al. Experiment and simulation study

- on transfer phenomena and performance optimization of MgH_2 based hydrogen storage reactors[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, **86**: 649–661.
- [18] Zhu Y, Ma W H, Chai X Z, et al. Advances in catalysts for magnesium-based hydrogen storage materials[J]. Research, 2025, **8**: 1036.
- [19] Li B C, Yuan Y P, Tong L, et al. Simulation and optimization of hydrogen storage performance of a large-scale shell and tube metal hydride reactor[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2025, **126**: 531–541.
- [20] Miao G D, Li P, Liu C R, et al. Review of thermal management technology for metal hydride reaction beds[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2023, **7**(9): 2025–2041.
- [21] Su J W, Tang X Y, Bai X S, et al. Review on thermal design and thermal management for metal hydride reactors: Current status and future development[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2025, **114**: 295–311.
- [22] Ye Y, Zhang Z Y, Zhang Y Y, et al. Structure and performance optimization of a MgH_2 based array hydrogen storage reactor[J]. Renewable Energy, 2026, **256**: 124319.
- [23] Ye Y, Zhu H X, Cheng H H, et al. Performance optimization of metal hydride hydrogen storage reactors based on PCM thermal management[J]. Applied Energy, 2023, **338**: 120923.
- [24] Han X C, Xu H J, Li Y Y. Experimental investigation on thermochemical reaction with gradient-porosity reactor for medium temperature heat storage applications[J]. Journal of Energy Storage, 2024, **78**: 110021.
- [25] Shirota N, Aoki M I, Aoki T, et al. Thermochemical heat storage performance of MgO/Mg(OH)_2 particles in a fluidized bed[J]. Advanced Powder Technology, 2025, **36**(12): 105125.
- [26] Tian Z H, Li Y J, Zhang Y H, et al. $\text{Fe/LiNO}_3/\text{TiN}$ co - modified MgO for enhanced thermochemical energy storage performance in MgO/Mg(OH)_2 cycles[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, **496**: 153991.
- [27] Wang Y, Agalit H, Lu T J, et al. Revolutionizing hydroxide-based thermochemical heat storage: Microwave-enhanced regeneration of the MgO/Mg(OH)_2 system[J]. Journal of Energy Storage, 2025, **132**: 117919.
- [28] Yan J, Pan Z H, Zhao C Y. Experimental study of MgO/Mg(OH)_2 thermochemical heat storage with direct heat transfer mode[J]. Applied Energy, 2020, **275**: 115356.
- [29] Bhourri M, Bürger I, Linder M. Feasibility analysis of a novel solid-state H_2 storage reactor concept based on thermochemical heat storage: MgH_2 and Mg(OH)_2 as reference materials[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, **41**(45): 20549–20561.
- [30] Bhourri M, Bürger I. Numerical investigation of H_2 absorption in an adiabatic high-temperature metal hydride reactor based on thermochemical heat storage: MgH_2 and Mg(OH)_2 as reference materials[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, **42** (26): 16632–16644.
- [31] Lutz M, Bhourri M, Linder M, et al. Adiabatic magnesium hydride system for hydrogen storage based on thermochemical heat storage: Numerical analysis of the dehydrogenation[J]. Applied Energy, 2019, **236**: 1034–1048.
- [32] Lutz M, Linder M, Bürger I. High capacity, low pressure hydrogen storage based on magnesium hydride and thermochemical heat storage: Experimental proof of concept[J]. Applied Energy, 2020, **271**: 115226.
- [33] Shi T, Xu H J. Integration of hydrogen storage and heat storage in thermochemical reactors enhanced with optimized topological structures: Charging process[J]. Applied Energy, 2022, **327**: 120138.
- [34] Shi T, Xu H J, Ke H B, et al. Thermal transport of charging/discharging for hydrogen storage in a metal hydride reactor coupled with thermochemical heat storage materials[J]. Energy Conversion and Management, 2022, **273**: 116421.
- [35] Harrison A R P, Fulham G J, Hong H L, et al. Thermally coupled solid hydrogen storage and carbon capture for balancing intermittent renewable energy[J]. Nature Communications, 2026, **17**: 5514.
- [36] Jiao F, Lu B C, Chen C, et al. Exergy transfer and degeneration in thermochemical cycle reactions for hydrogen production: Novel exergy- and energy level-based methods[J]. Energy, 2021, **219**: 119531.
- [37] Michel B, Neveu P, Mazet N. Comparison of closed and open thermochemical processes, for long-term thermal energy storage applications[J]. Energy, 2014, **72**: 702–716.
- [38] Yong Z, Mata V, Rodrigues A E. Adsorption of carbon dioxide at high temperature: a review[J]. Separation and Purification Technology, 2002, **26**(2/3): 195–205.