

# 基于 EPOC 效应的甲烷干重整催化动力学研究

商守龙<sup>1</sup>, 曾尚<sup>2\*</sup>

(1. 上海理工大学材料与化学学院, 上海 200093;  
2. 深圳大学深地科学与绿色能源研究院, 广东 深圳 518000)

**摘要:**通过实验研究了电化学强化催化效应(EPOC)对固体氧化物燃料电池(SOFC)运行过程中甲烷干重整反应(DMR)的影响,采用改变操作参数的方式,获得不同工作电压下的 DMR 催化性能。同时将经典动力学模型与改进的电化学动力学模型相结合,提出了基于 EPOC 效应的 DMR-SOFC 催化动力学模型。将塞流模型应用于 DMR-SOFC 反应器中,建立了非线性最小二乘拟合方法和遗传算法相结合的混合优化算法,并从实验结果中提取动力学参数。计算结果显示,利用所建立的动力学模型,得到的预测值与实验结果吻合较好。在 650~750°C 温度区间内,本模型可以对电化学强化催化作用下的 DMR 动力学性能进行有效的定量分析。

**关键词:**EPOC 效应;甲烷干重整;固体氧化物燃料电池;动力学;优化算法

**中图分类号:**TQ150

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2026)S1-0241-08

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S1.040

## Catalytic kinetics study of methane dry reforming based on EPOC effect

SHANG Shou-long<sup>1</sup>, ZENG Shang<sup>2\*</sup>

(1. School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;  
2. Institute of Deep Earth Science and Green Energy, Shenzhen University, Shenzhen 518000, China)

**Abstract:**This study experimentally investigated the impact of the EPOC effect on the DMR reaction during the operation of SOFC. By altering operational parameters, the catalytic performance of DMR under different operating voltages was obtained. Additionally, a classical kinetic model was combined with an improved electrochemical kinetic model to propose a DMR-SOFC catalytic kinetic model based on the EPOC effect. The plug flow model was applied to the DMR-SOFC reactor, and a hybrid optimization algorithm combining nonlinear least squares fitting and genetic algorithms was established to extract kinetic parameters from experimental results. The computational results indicated that the predicted values obtained using the established kinetic model aligned well with the experimental results. Within the temperature range of 650–750°C, this model could effectively perform quantitative analysis of the DMR kinetic performance under electrochemical promoted catalysis.

**Key words:**EPOC effect; methane dry reforming; solid oxide fuel cell; kinetics; optimization algorithm

二氧化碳是人类活动在全球范围内排放的主要温室气体,其主要来源是化石燃料的燃烧<sup>[1-2]</sup>。据相关部门,发电的排放量在 2000 年至 2013 年期间增加了 50%,其中电力和热力生产部门贡献了近三分之二的固定排放量。中国政府高度重视全球二氧化碳排放问题,主动承担起大国应有的自主减排的义务。国家在能源战略层面上选择“开源节流”,其中“节流”即政府引导企业有规划、有目的地减少对化石燃料的依赖,而“开源”就是鼓励支持科研企业、大学和机构对低碳甚至零碳清洁能源的研究开发。

固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cells,

SOFC)是一种具备高燃料灵活性、高能量效率、高功率密度、废热可热电冷联产等多种优点的电化学能源转换装置,被视为替代大规模燃煤发电技术的下一代绿色发电装置<sup>[3-5]</sup>。通常工作于 500~900°C 温度范围内,通过与空气中的氧气进行电化学催化反应,将包括氢气、合成气、甲烷、甲醇等碳氢化合物中的化学能转化为电能。其中,主要成分为甲烷的天然气作为 SOFC 的一种优质燃料,相比于氢气,具有来源充足、成本低、易于储运、可利用现有天然气管道等优势,因此将甲烷作为 SOFC 的燃料具有广泛的市场前景<sup>[6-9]</sup>。

近年来,内部甲烷二氧化碳干重整(Methane

收稿日期:2026-02-28;修回日期:2026-03-21

基金项目:广东省基础与应用基础研究基金(2023A1515011205)

作者简介:商守龙(2000-),男,硕士生,研究方向为新能源材料研发与优化,233393158@st.usst.edu.cn;曾尚(1999-),男,硕士,研究方向为固体氧化物燃料电池,通讯联系人,243397382@qq.com。

Dry Reforming, DMR) 的固体氧化物燃料电池 (DMR-SOFC) 受到了广泛关注<sup>[10-12]</sup>。DMR-SOFC 利用电化学放电产生的热能作为内部热电耦合的热源, 提高整体发电效率。同时, 通过使用部分重整反应产物  $H_2$  和  $CO$  来发电, 实现气电共产, 并改变干重整反应的热力学平衡, 显著提高甲烷和二氧化碳的转化率<sup>[13-14]</sup>。这些特点使得 DMR-SOFC 能够高效利用煤矿中的甲烷气、煤气化及燃煤发电过程中捕集的二氧化碳, 实现对温室气体的能源化和产品化。在我国大力发展新能源、仍以煤炭为基础的能源产业格局下, DMR-SOFC 具有巨大的应用潜力。此外, 在我国富含生物质气和沼气的地区, 基于 DMR-SOFC 技术的分布式供电和供气方案有着极具吸引力的研究价值和应用前景。

在电化学环境下, 氧化钐掺杂氧化锆 (GDC) 的氧离子电导能够加强所谓的电化学强化催化效应 (Electrochemical Promotion of Catalysis, EPOC)<sup>[15-18]</sup>, 该效应最早由麻省理工学院 (MIT) 的 Vayenas 等发现, 其能使金属-载体表面的催化反应活性在工作电压存在的情况下获得极大的提升。迄今在铂-氧化钐稳定氧化锆 (Pt-YSZ) 表面的碳氢化合物电化学氧化反应,  $NO_x$  电化学还原以及 Nafion-Pd 表面的丁烯加氢反应等一系列金属-载体表面电化学催化中均有广泛地体现。同样的, 在 DMR 催化层中的金属-载体界面, EPOC 效应将会显著影响 DMR 反应过程路径与催化动力学, 在外电势与离子电流的驱动下, 具有氧离子电导的 GDC 相会将  $O^{2-}$  传导至 Ni-GDC 的界面上, 进而引起界面处 Ni 颗粒的内表面正电荷富集, 在电荷平衡的推动下, GDC 表面的富氧物种  $O^\delta$  将迁移扩散至 Ni 颗粒的表面, 形成一层有效双电层, 即发生所谓的  $O^\delta$  反溢流<sup>[19-20]</sup>,  $O^\delta$  反溢流能够改变 Ni 表面的氧物种浓度, 促进 DMR 中 Ni 表面 C(s) 的氧化过程, 并将 C(s) 氧化位点从三相界面扩展至了 Ni 颗粒表面, 因此能够有效提高 DMR 反应催化活性。

遗憾的是, 目前尚无 DMR 催化动力学模型对其伴随的 EPOC 效应的影响进行过相关研究, 金属-载体本身的电化学性质与极化条件对  $O^\delta$  反溢流强度的影响规律尚不明确, 无法准确描述  $O^\delta$  反溢流强度与 EPOC 效应强度的量化关系, 这使得 DMR-SOFC 体系的反应过程无法得到准确的描述, 而不准确的动力学模型对催化剂的设计、开发、产业化都不能提供有力的科学依据, 因此, 研究 DMR 催化层中 EPOC 效应的催化反应动力学模型, 对深入

完善催化机理, 增强理论研究与应用的结合, 丰富理论基础的构建、推动 SOFC 市场化进程等方面具有深远意义。

基于此, 本研究考虑工作电压对 DMR 的影响, 通过改变操作参数, 获得不同工作电压下的 DMR 催化性能。同时将经典动力学模型与改进的电化学动力学模型结合, 将塞流模型应用于 DMR-SOFC 反应器中, 建立了非线性多元函数拟合方法和遗传算法相结合的混合优化算法, 从实验结果中提取动力学参数。

## 1 方法

固体氧化物燃料电池阳极甲烷二氧化碳电化学强化催化干重整动力学研究如图 1 所示。首先对单电池性能测试及电化学强化催化性能测试, 随后将传统催化动力学模型与电化学模型相结合, 考虑工作电压对催化性能的影响, 建立起 DMR-SOFC 动力学模型。同时借助遗传算法 (GA) 耦合非线性多元函数拟合方法对动力学参数进行拟合分析。

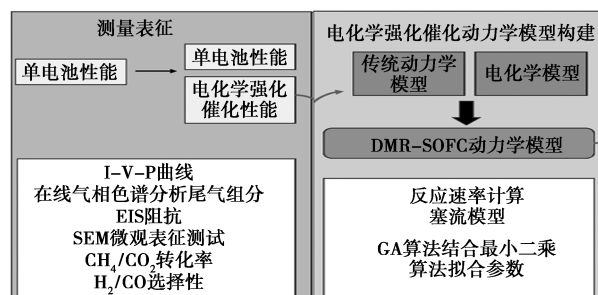


图 1 研究技术路线图

### 1.1 单电池性能测试

通过在电化学工作环境中的气体分析和电化学测量, 获得了 DMR 在 SOFC 阳极中的性能。测试装置的示意图如图 2 所示。其中  $CH_4$  和  $CO_2$  是 DMR 的主要反应物, Ar 和  $H_2$  分别用作载气和还原气。使用具有阳极支撑结构的单电池, 并在适当的摩尔流速和工作电压条件下进行电化学增强催化实验。在电化学测量之前, 将电池在  $800^\circ C$  的  $H_2$  中还原 1 h, 然后在  $H_2$  和  $CH_4-CO_2$  (混合气体的摩尔比为 1:1, 通过 Ar 平衡) 条件下, 在  $650 \sim 800^\circ C$  温度范围内进行电化学阻抗谱 (EIS) 和电流密度-电压 ( $I-V$ ) 曲线测量。使用配备具有热导率检测器 (TCD) 的在线气相色谱 (GC) 检测出口处的气体成分, 以评估 DMR 催化性能。通过改变反应温度、 $CH_4-CO_2$  摩尔流速和工作电压, 分析和验证了 DMR 反应中甲烷和二氧化碳的转化率。

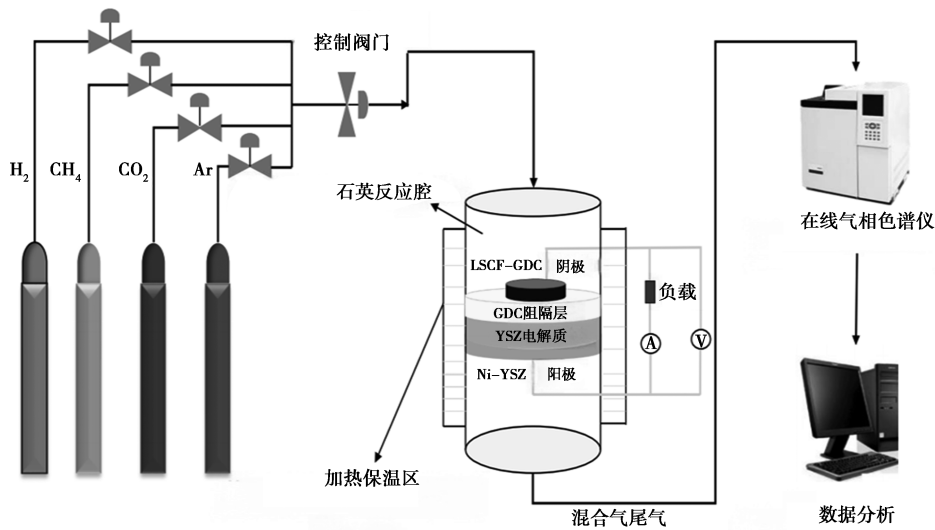


图2 DMR-SOFC 测量实验装置示意图

$\text{CH}_4/\text{CO}_2$  转化率以及  $\text{H}_2/\text{CO}$  的选择性如式(1)~式(4)所示。

$$\text{CH}_4 \text{ 转化率} = [(F_{\text{CH}_4, \text{in}} - F_{\text{CH}_4, \text{out}}) / F_{\text{CH}_4, \text{in}}] \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{CO}_2 \text{ 转化率} = [(F_{\text{CO}_2, \text{in}} - F_{\text{CO}_2, \text{out}}) / F_{\text{CO}_2, \text{in}}] \times 100\% \quad (2)$$

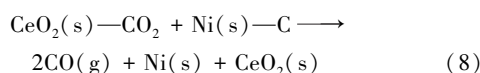
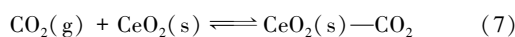
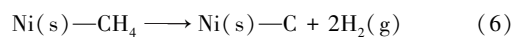
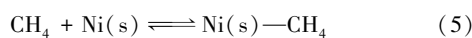
$$\text{H}_2 \text{ 选择性} = [F_{\text{H}_2} / 2(F_{\text{CH}_4, \text{in}} - F_{\text{CH}_4, \text{out}})] \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{CO 选择性} = \{F_{\text{CO}} / [(F_{\text{CO}_2, \text{in}} - F_{\text{CO}_2, \text{out}}) + (F_{\text{CH}_4, \text{in}} - F_{\text{CH}_4, \text{out}})]\} \times 100\% \quad (4)$$

其中,  $F_{\text{CH}_4, \text{in}}$  为入口甲烷气体的摩尔分数, %;  $F_{\text{CH}_4, \text{out}}$  为出口甲烷气体的摩尔分数, %;  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$  的摩尔分数依此类推。从实验中获得的化学催化指标将揭示催化层的催化性能与各种反应参数之间的内在关系。

## 1.2 催化动力学模型建立

以 Ni 负载的  $\text{Gd}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  (GDC) 催化层为例, 其 DMR 催化反应被认为符合“双吸附活性位点”机理<sup>[21-22]</sup>, 由两个吸附反应与两个表面反应步骤构成, 如式(5)~式(8)所示,  $\text{CH}_4$  首先与 Ni 金属位点发生表面吸附过程[式(5)], 随后逐步在表面裂解成气态的  $\text{H}_2$  与吸附态的 C[式(6)], 并扩散迁移至金属-载体的界面, 另外, 由于支撑体 GDC 中 Ce 离子的易变价特性以及相应的储氧能力,  $\text{CO}_2$  能够吸附在 GDC 表面[式(7)], 并与界面的吸附 C 反应[式(8)], 生成  $\text{CO}(\text{g})$ , 释放表面吸附位点。



其中, 式(6)和式(8)是 DMR 反应的速控步骤, 而式

(5)和式(7)是处于平衡状态的快反应步骤。

基于上述机理开发了  $\text{CH}_4$  与  $\text{CO}_2$  干重整的速率表达式。Ni<sup>0</sup> 颗粒和  $\text{CeO}_2$  都是反应的活性位点。在这些假设下, DMR 反应速率如式(9)所示。

$$r_1 = (K_1 k_2 K_3 k_4 P_{\text{CH}_4} P_{\text{CO}_2}) / (K_3 k_4 P_{\text{CO}_2} + K_1 K_3 k_4 P_{\text{CH}_4} P_{\text{CO}_2} + K_1 k_2 P_{\text{CH}_4} + K_1 k_2 K_3 P_{\text{CO}_2}) \quad (9)$$

其中,  $K_1$  为甲烷吸附的平衡常数;  $k_2$  为甲烷在 Ni<sup>0</sup> 表面分解(裂化)的速率常数;  $K_3$  为  $\text{CO}_2$  和  $\text{CeO}_2$  之间反应的平衡常数;  $k_4$  为碳酸氢盐物种和沉积在 Ni<sup>0</sup> 簇表面的碳之间的反应速率常数, 平衡常数和速率常数是温度的函数。根据阿伦尼斯定律, 速率常数可根据式(10)、式(11)计算。

$$k_2 = k_{20} e^{-E_{2a}/RT} \quad (10)$$

$$k_4 = k_{40} e^{-E_{4a}/RT} \quad (11)$$

其中,  $k_{20}$  和  $k_{40}$  为指前因子;  $E_{2a}$  和  $E_{4a}$  为活化能, J/mol。

考虑到 EPOC 效应, 反应动力学可以通过改进的电化学 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 动力学模型来描述。反应的一般形式为由  $\text{A}+\text{D} \rightarrow \text{产物}$ , 其中 A 是电子受体, D 表示电子供体<sup>[23]</sup>。电化学促进反应速率见式(12)。

$$r_{\text{pro}} = k_{\text{pro}} \theta_A \theta_D \quad (12)$$

式中,  $\theta_A$  和  $\theta_D$  分别为电子受体和电子供体的覆盖率。覆盖率可以通过式(13)~式(15)计算。

$$\theta_A = [k_A P_{\text{CH}_4} \exp(\lambda_A \Pi)] / [1 + k_A P_{\text{CH}_4} \exp(\lambda_A \Pi) + k_D P_{\text{CO}_2} \exp(\lambda_D \Pi)] \quad (13)$$

$$\theta_D = [k_D P_{\text{CO}_2} \exp(\lambda_D \Pi)] / [1 + k_A P_{\text{CH}_4} \exp(\lambda_A \Pi) + k_D P_{\text{CO}_2} \exp(\lambda_D \Pi)] \quad (14)$$

结合以上方程, 反应速率可以表示式(15)。

$$r_{\text{pro}} = \{k_{\text{pro}}k_A P_{\text{CH}_4} k_D P_{\text{CO}_2} \exp[(\lambda_A + \lambda_D)\Pi]\} / [(1 + k_A P_{\text{CH}_4} \exp(\lambda_A \Pi) + k_D P_{\text{CO}_2} \exp(\lambda_D \Pi))^2] \quad (15)$$

式中,  $k_A$  和  $k_D$  为 A 和 D 在催化剂表面上的吸附平衡常数,  $\text{Pa}^{-1}$ ;  $\lambda_A$  和  $\lambda_D$  为 A 和 D 的部分电荷转移参数;  $P_A$  和  $P_D$  为反应物的分压,  $\text{kPa}$ 。无量纲功函数  $\Pi$  可以表示为式(16)。

$$\Pi = \Delta\Phi/k_B T = U_{\text{WR}}/RT \quad (16)$$

由于形成的双电层而引起的表面功函数的变化, 并且可以表示为式(17)。

$$\Delta\Phi = eU_{\text{WR}} \quad (17)$$

其中,  $k_B$  为玻尔兹曼常数;  $e$  为电子的电荷,  $\text{C/mol}$ ;  $U_{\text{WR}}$  为阴极和阳极之间的电压,  $\text{V}$ 。对于电化学促进反应速率常数, 可以根据式(18)计算。

$$k_{\text{pro}} = A_{\text{pro}} \exp(-\Delta G_{\text{pro}}/RT) \quad (18)$$

基于 EPOC 效应的甲烷干重整的总反应速率如式(19)所示。

$$r_{\text{DMR}} = r_1 + r_{\text{pro}} = (K_1 k_2 K_3 k_4 P_{\text{CH}_4} P_{\text{CO}_2}) / (K_3 k_4 P_{\text{CO}_2} + K_1 K_3 k_4 P_{\text{CH}_4} P_{\text{CO}_2} + K_1 k_2 P_{\text{CH}_4} + K_1 k_2 K_3 P_{\text{CO}_2}) + [k_{\text{pro}} k_A P_{\text{CH}_4} k_D P_{\text{CO}_2} \exp(\lambda_A + \lambda_D)\Pi] / [1 + k_A P_{\text{CH}_4} \exp(\lambda_A)\Pi + k_D P_{\text{CO}_2} \exp(\lambda_D)\Pi]^2 \quad (19)$$

采用塞流模型模拟试验反应器中的反应过程。根据塞流模型, 每种物质的物质平衡方程如式(20)~式(23)所示。

$$\text{CH}_4: dF_{\text{CH}_4}/dV = -r_{\text{DMR}} \quad (20)$$

$$\text{CO}_2: dF_{\text{CO}_2}/dV = -r_{\text{DMR}} \quad (21)$$

$$\text{H}_2: dF_{\text{H}_2}/dV = 2r_{\text{DMR}} \quad (22)$$

$$dF_{\text{CO}}/dV = 2r_{\text{DMR}} \quad (23)$$

其中,  $F$  为摩尔流速,  $\text{mol/s}$ ;  $dV$  为无穷小的体积。

### 1.3 动力学参数计算

基于上述物质平衡方程和动力学速率方程, 可以对每种物质的出口组成进行数值计算。然而, 有 12 个参数未知, 包括  $K_1$ 、 $K_3$ 、 $k_A$ 、 $k_D$ 、 $A_{\text{pro}}$ 、 $G_{\text{pro}}$  等。这些参数是需要确定的参数, 合适的未知参数可以达到更好拟合动力学模型的功能, 从而使得动力学模型对尾气组分的预测值与实验结果相对误差最小。因此, 可以将动力学模型回归问题转化为具有式(24)所示的目标函数的优化问题。

$$\min f(x) = \sum_{j=1}^4 \sum_{i=1}^{106} [y_{j,i,\text{out}} - y_{j,i,\text{calculated}}(x)]^2 \quad (24)$$

其中,  $y_{j,i,\text{out}}$  为第  $i$  次实验测量的第  $j$  种物质的摩尔分数, %;  $y_{j,i,\text{calculated}}$  为第  $i$  个预测值的第  $j$  物质的摩尔分数, %;  $i, j$  为要识别的未知参数向量。在石英管出口处, 气相色谱仪可以检测到 4 种物质 ( $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ )。此外, 实验测量进行了 106 次。所

以求和的上标是 4 和 106。

鉴于有共计 12 个参数需拟合, 因此迫切需要设计合适的优化算法。遗传算法(GA)是一种广泛应用的基于自然进化原理的全局智能优化算法, 可以避免陷入局部最优解, 而获得优化问题的全局最优解。本研究将遗传算法和非线性最小二乘法相结合。GA 首先用于优化上述等式(24)中的最小化问题。通过遗传算法的运算, 得到了 12 个未知参数的第一阶段全局最优解。然后, 将获得的值用作 Fmincon 算法的初始猜测, 以继续优化计算。通过将这两种算法相结合, 可以很好地利用 GA 的全局优化能力和 Fmincon 的快速计算能力。因此, 最终获得的未知动力学参数可以更加准确和有效。相应的程序计算流程图如图 3 所示。

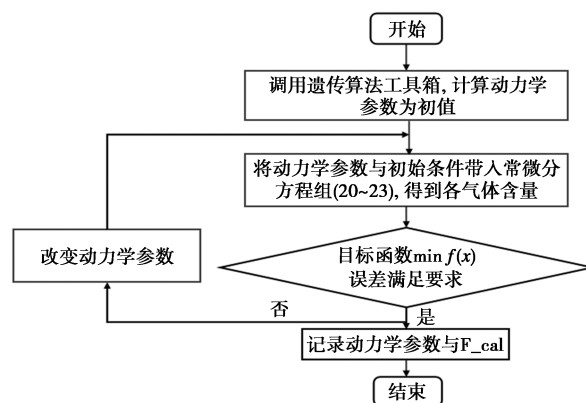


图 3 动力学参数计算流程图

## 2 结果与讨论

### 2.1 动力学参数拟合结果

采用组合了 GA 和 Fmincon 的混合优化算法以及塞流模型来获得 DMR-SOFC 的催化动力学参数。表 1 显示了 12 个参数的拟合结果。根据拟合结果, 甲烷表面吸附 [式(5)] 和二氧化碳表面吸附 [式(7)] 的动力学平衡常数  $K_1$  和  $K_3$  分别为 0.003 9 和 0.013 8。Ni-载体催化剂表面的甲烷分子裂解 [式(6)] 和甲烷裂解产物 C(s) 经氧化反应生成一氧化碳 [式(8)] 的指前因子  $k_{20}$  和  $k_{40}$  分别为 0.006 3 和 0.001 4, 活化能  $E_{2a}$  和  $E_{4a}$  分别为 45.6  $\text{kJ/mol}$  和 25.6  $\text{kJ/mol}$ 。因此甲烷裂解是一个缓慢的过程,  $\text{CeO}_2$  与来自镍晶体上甲烷分解的碳在金属支撑界面上反应, 释放出 CO, 并同时清洁金属表面。 $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  的部分电荷转移参数  $\lambda_A$  和  $\lambda_D$  分别为 -0.624 6 和 -0.035, EPOC 效应诱导的 DMR 反应活化能  $G_{\text{pro}}$  为 70.8  $\text{kJ/mol}$ , 这说明想要 EPOC 效应能

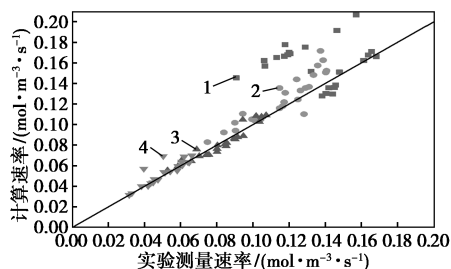
够正常进行,反应温度也不能设置得太低。

表 1 拟合出的各参数

模型	指前因子					
$r_1$	$K_1/$ kPa <sup>-1</sup>	$K_3/$ kPa <sup>-1</sup>	$k_{20}/(\text{mol} \cdot$ g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> · kPa <sup>-2</sup> )	$k_{40}/(\text{mol} \cdot$ g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> · kPa <sup>-2</sup> )	$E_{2a}/$ (kJ· mol <sup>-1</sup> )	$E_{4a}/$ (kJ· mol <sup>-1</sup> )
	0.0039	0.0138	0.0063	0.0014	45.6	25.6
$r_{\text{pro}}$	$\lambda_A$	$\lambda_D$	$k_A/$ Pa <sup>-1</sup>	$k_D/$ Pa <sup>-1</sup>	$A_{\text{pro}}/$ (kJ· mol <sup>-1</sup> )	$G_{\text{pro}}/$ (kJ· mol <sup>-1</sup> )
	-0.6246	-0.0350	0.0643	0.0642	0.0516	70754

## 2.2 动力学模型验证

为了验证拟合出的电化学强化催化动力学模型的准确性,计算了基于所提出的动力学模型的预测反应速率的决定系数  $R^2$  和实验测量的反应速率。图 4 显示了在 650~800℃ 温度下根据该动力学模型计算的预测速率与实验测量速率之间的比较。在 650~800℃ 温度下计算出来的决定系数范围在 0.73~0.97 之间。此外,800℃ 时的  $R^2$  明显小于 650~750℃,在 650~750℃ 温度范围内,计算的平均误差分别为 2.31%、2.67%、5.05%,但是在 800℃ 下的计算误差达到了 32.3%,这可能是因为高温下分子间相互作用的复杂性、反应路径的多样性增加,这些相互作用的复杂性使得动力学计算更加困难,因为需要更多的参数来描述这些效应,而这些参数可能很难精确确定。但是在 650~750℃ 温度区间,本模型可以对电化学强化催化作用下的 DMR 动力学性能进行有效的定量分析。

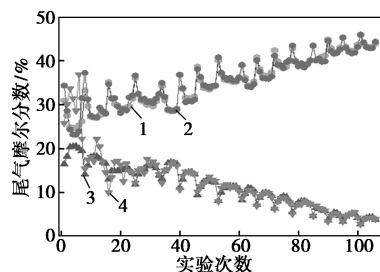


1—800℃,  $R^2=0.73$ ; 2—750℃,  $R^2=0.88$ ; 3—700℃,  $R^2=0.92$ ;  
4—650℃,  $R^2=0.97$

图 4 不同温度下模型计算的计算速率与实验测量速率之间的比较

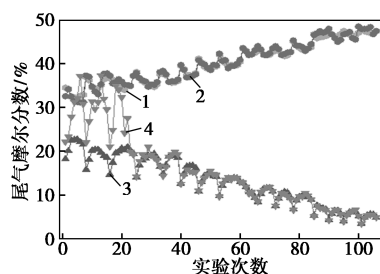
图 5 是通过实验测量出口气体摩尔分数与和动力学计算结果之间的对比图。从图中可以看出,除少数情况外,所有尾气组分的预测值与实验结果值

都吻合较好。出口  $\text{CH}_4$  摩尔分数的平均相对误差为 7.58%,最小相对误差为 0.01%,大部分计算误差在 5% 以内。在高温情况下,反应相对剧烈, $\text{CH}_4$  出口气体摩尔分数占比较小,小的偏差可能导致实验和预测之间的误差很大。



1— $\text{CH}_4$  实验值; 2— $\text{CH}_4$  计算值; 3— $\text{H}_2$  实验值; 4— $\text{H}_2$  计算值

(a)  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  尾气摩尔分数

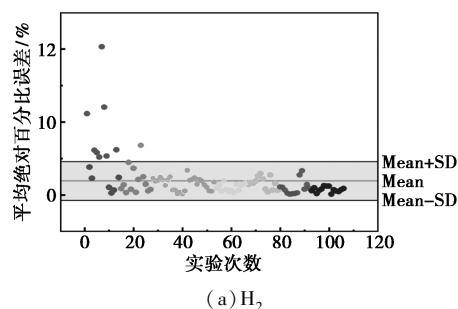


1— $\text{CO}_2$  实验值; 2— $\text{CO}_2$  计算值; 3— $\text{CO}$  实验值; 4— $\text{CO}$  计算值

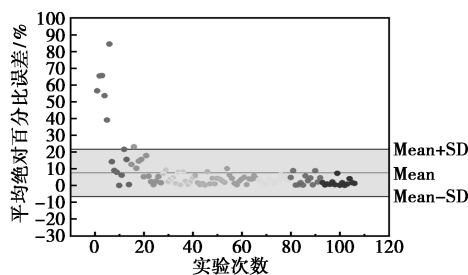
(b)  $\text{CO}_2/\text{CO}$  尾气摩尔分数

图 5 尾气摩尔分数计算值与实验值的比较

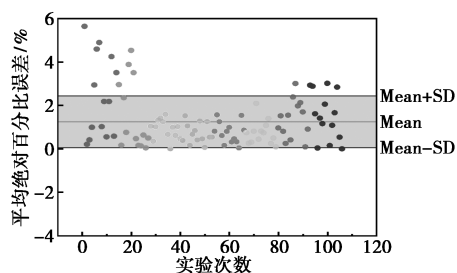
出口气体含量的相对误差分布如图 6 所示,从图中可以看出,动力学计算的  $\text{H}_2/\text{CO}$  含量与实验值之间的相对误差主要在 5% 以内,其中  $\text{CO}$  含量相对误差大部分在 2% 以内。 $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  含量相对误差除极少数部分超过了 50%,大部分计算结果是可靠的。



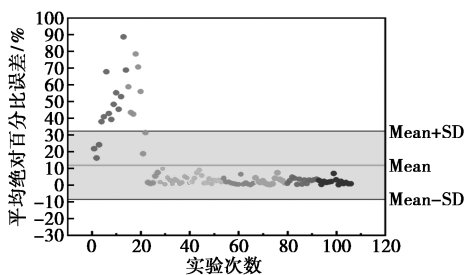
(a)  $\text{H}_2$



(b)  $\text{CH}_4$



(c) CO

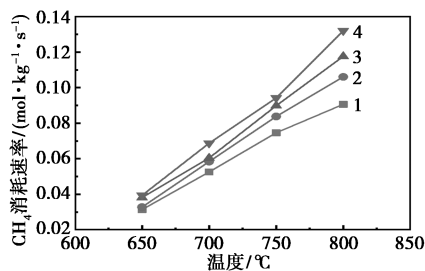


(d) CO<sub>2</sub>

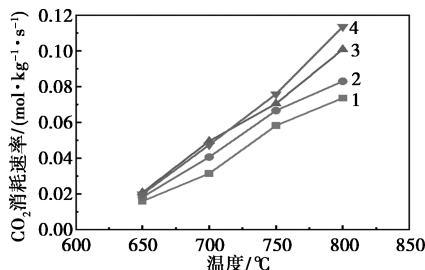
图 6 出口气体含量相对误差分布

尾气出口中 CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 和 CO 含量的平均相对误差分别为 7.58%、1.95%、11.89%、1.26%。

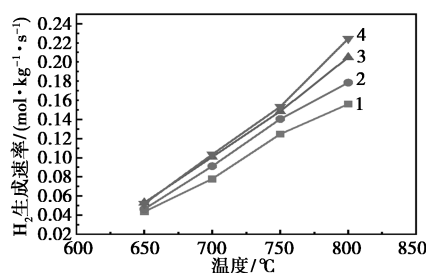
在 650~800℃ 范围内研究了温度对 DMR 过程的影响,工作电压为开路电压(OCV)工况。结果如图 7 所示,CH<sub>4</sub> 消耗率随着温度的增加而增加,同时较高的混合气摩尔流量也会使得这一值变大。在摩尔流量为 30~60 mL/min 下,CO<sub>2</sub> 的消耗率在 650~800℃ 之间随温度线性增加。这可能是由于干重整反应和逆水煤气反应比甲烷蒸汽重整更占主导地位。此外,CeO<sub>2</sub> 的促进会改善 CO<sub>2</sub> 在催化剂表面的吸附<sup>[14]</sup>。H<sub>2</sub> 的生成速率随反应温度升高而增加,



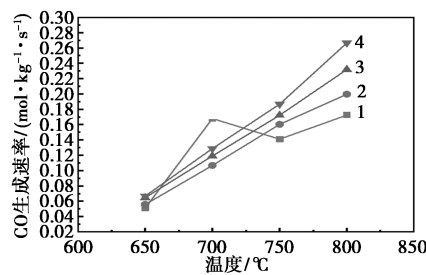
(a) CH<sub>4</sub> 消耗速率



(b) CO<sub>2</sub> 消耗速率



(c) H<sub>2</sub> 生成速率



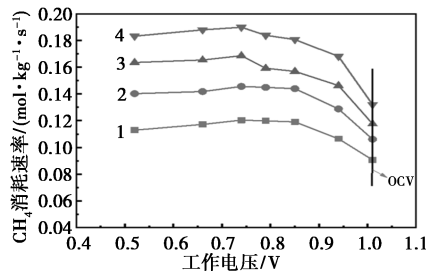
(d) CO 生成速率

1—30 mL/min; 2—40 mL/min; 3—50 mL/min; 4—60 mL/min

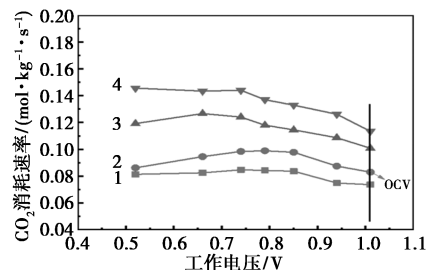
图 7 温度对 DMR 反应速率的影响

但总体上低于 CO 的生成速率,这表明 H<sub>2</sub> 通过逆水煤气反应被消耗了,从而生成更多的 CO。

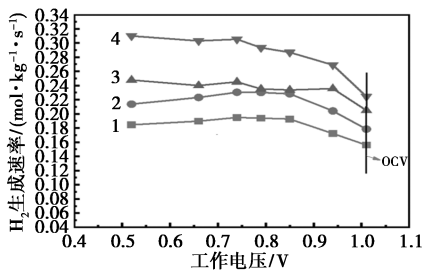
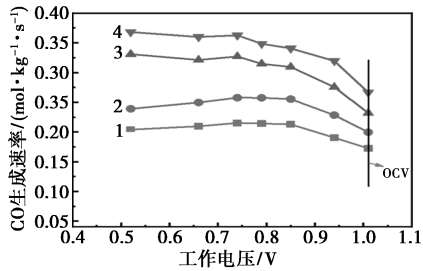
在摩尔流量为 30~60 mL/min 及反应温度为 800℃ 工况下,研究了工作电压对 DMR 反应速率的影响,其中工作电压控制在 0.5 V~OCV 之间。CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的消耗速率以及 H<sub>2</sub> 和 CO 的生成速率的结果如图 8 所示。CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 的消耗速率分别在 30~60 mL/min 下随着工作电压的升高呈先增加后降低的趋势,工作电压的加入显著改善了 OCV 工况下较低的 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 反应速率,对比 OCV 工况下,CH<sub>4</sub>/



(a) CH<sub>4</sub> 消耗速率



(b) CO<sub>2</sub> 消耗速率

(c) H<sub>2</sub> 生成速率

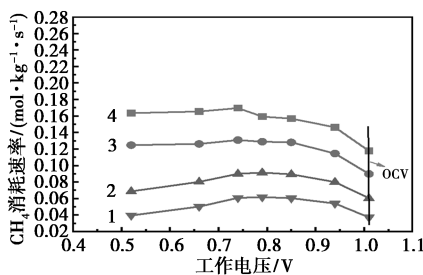
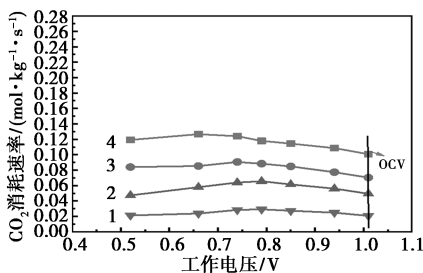
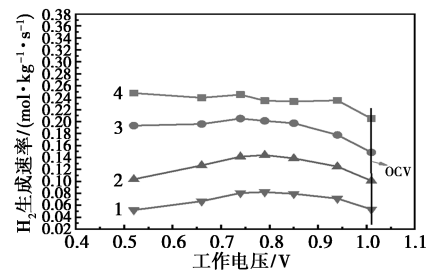
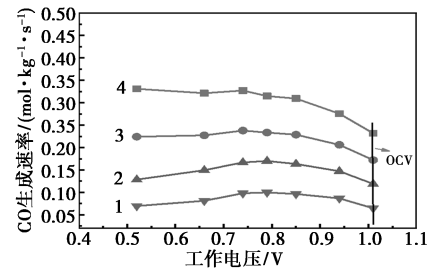
(d) CO 生成速率

1—30 mL/min; 2—40 mL/min; 3—50 mL/min; 4—60 mL/min

图8 工作电压和混合气流量对DMR反应速率的影响

CO<sub>2</sub> 的消耗速率最高可以分别提高 43.6% 和 28.4%。同时 H<sub>2</sub> 在 800℃、60 mL/min 的生成速率由 0.22 mol/(kg·s) 提升到了 0.31 mol/(kg·s), CO 的生成速率也有较大幅度的提升。

CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的消耗速率对极化电压及温度的依赖性如图 9 所示。对比图 8 中 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 消耗速率随混合气摩尔流量的变化可知,在给定摩尔流量为 50 mL/min 及 OCV 条件下,CH<sub>4</sub> 的消耗速率由 650℃ 的 0.037 mol/(kg·s) 提升到了 800℃ 下的 0.118 mol/(kg·s),提升幅度达到了 2 倍左右,而随

(a) CH<sub>4</sub> 消耗速率(b) CO<sub>2</sub> 消耗速率(c) H<sub>2</sub> 生成速率

(d) CO 生成速率

1—650℃; 2—700℃; 3—750℃; 4—800℃

图9 工作电压和温度对DMR反应速率的影响

摩尔流量的变化提升幅度仅仅为 38.3%。温度和电压对 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 转化影响更大,在合成气生产中更应关注这两个参数的影响,同时适中的极化电压有助于获得更多的 H<sub>2</sub> 和 CO。

### 3 结论

在本研究中,将经典动力学模型与改进的电化学动力学模型结合,构建了基于 EPOC 效应的 DMR-SOFC 催化动力学模型,同时将塞流模型应用于 DMR-SOFC 反应器中,建立了非线性最小二乘拟合方法和遗传算法相结合的混合优化算法,并从实验结果中提取动力学参数,得到的结论如下。

(1) 利用所建立的动力学模型,预测值与实验结果吻合较好。在 650~800℃ 温度下计算出来的决定系数范围在 0.73~0.97 之间。在 650~750℃ 温度范围内,计算的平均误差分别为 2.31%、2.67%、5.05%,但是在 800℃ 下的计算误差达到了 32.3%,在 650~750℃ 温度区间上,本模型可以对电化学强化催化作用下的 DMR 动力学性能进行有效的定量分析。

(2) CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 消耗率随着温度的增加而增加,同时较高的混合气摩尔流量也会使得这一值变大。H<sub>2</sub> 的生成速率随反应温度升高而增加,但总体上低于 CO 的生成速率。

(3) 工作电压的加入显著改善了 OCV 工况下较低的 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 反应速率,同时 H<sub>2</sub>/CO 的生成速

率也有较大幅度提升。反应温度和工作电压对甲烷干重整反应速率的影响更大,在实际合成气生产中应更多关注这两个参数的影响作用。

### 参考文献

- [1] Gajanayake S M, Gamage R P, Li X S, *et al.* Natural gas hydrates—insights into a paradigm-shifting energy resource [J]. *Energy Reviews*, 2023, 2: 100013.
- [2] Rillo E, Gandiglio M, Lanzini A, *et al.* Life cycle assessment (LCA) of biogas-fed solid oxide fuel cell (SOFC) plant [J]. *Energy*, 2017, 126: 585–602.
- [3] Giarola S, Forte O, Lanzini A, *et al.* Techno-economic assessment of biogas-fed solid oxide fuel cell combined heat and power system at industrial scale [J]. *Applied Energy*, 2018, 211: 689–704.
- [4] Guo Y M, Wan T T, Zhu A K, *et al.* Performance and durability of a layered proton conducting solid oxide fuel cell fueled by the dry reforming of methane [J]. *RSC Advances*, 2017, 7: 44319–44325.
- [5] Fan D, Gao Y, Liu F, *et al.* Autothermal reforming of methane over an integrated solid oxide fuel cell reactor for power and syngas cogeneration [J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 513: 230536.
- [6] Hua B, Yan N, Li M, *et al.* Novel layered solid oxide fuel cells with multiple-twinned  $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}$  nanoparticles: The key to thermally independent  $\text{CO}_2$  utilization and power-chemical cogeneration [J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9: 207–215.
- [7] Zhang P, Yang Z, Jin Y, *et al.* Progress report on the catalyst layers for hydrocarbon-fueled SOFCs [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46: 39369–39386.
- [8] Katsaounis A. Recent developments and trends in the electrochemical promotion of catalysis (EPOC) [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2010, 40: 885–902.
- [9] Nakano N, Torimoto M, Sampei H, *et al.* Elucidation of the reaction mechanism on dry reforming of methane in an electric field by in situ DRIFTS [J]. *RSC Advances*, 2022, 12: 9036–9043.
- [10] Lintanf A, Djurado E, Vernoux P. Pt/YSZ electrochemical catalysts prepared by electrostatic spray deposition for selective catalytic reduction of NO by  $\text{C}_3\text{H}_6$  [J]. *Solid State Ionics*, 2008, 178: 1998–2008.
- [11] Kathiraser Y, Oernar U, Saw E T, *et al.* Kinetic and mechanistic aspects for  $\text{CO}_2$  reforming of methane over Ni based catalysts [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 278: 62–78.
- [12] Kokkofitis C, Karagiannakis G, Stoukides M. Electrochemical promotion in  $\text{O}^{2-}$  cells during propane oxidation [J]. *Topics in Catalysis*, 2007, 44: 361–368.
- [13] Kotsiras A, Kalaitzidou I, Grigoriou D, *et al.* Electrochemical promotion of nanodispersed Ru-Co catalysts for the hydrogenation of  $\text{CO}_2$  [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 232: 60–68.
- [14] Zagoraios D, Tsatsos S, Kennou S, *et al.* Tuning the RWGS reaction via EPOC and in situ electro-oxidation of cobalt nanoparticles [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10: 14916–14927.
- [15] Zhu T L, Troiani H E, Mogni V L, *et al.* Ni-substituted  $\text{Sr}(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_3$  SOFC anodes: Achieving high performance via metal alloy nanoparticle exsolution [J]. *Joule*, 2018, 2(3): 478–496.
- [16] Zhao J, Xu X Y, Zhou W, *et al.* Proton-conducting La-doped ceria-based internal reforming layer for direct methane solid oxide fuel cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(39): 33758–33765.
- [17] Li Z W, Mo L Y, Kathiraser Y, *et al.* Yolk-satellite-shell structured Ni-yolk@Ni@ $\text{SiO}_2$  nanocomposite: Superb catalyst toward methane  $\text{CO}_2$  reforming reaction [J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(5): 1526–1536.
- [18] Shiratori Y, Ogura T, Nakajima H, *et al.* Study on paper-structured catalyst for direct internal reforming SOFC fueled by the mixture of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(25): 10542–10551.
- [19] Bradford M C J, Vannice M A. Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts II. Reaction kinetics [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1996, 142(1): 97–122.
- [20] Vayenas C G, Koutsodontis C G. Non-Faradaic electrochemical activation of catalysis [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2008, 128: 18.
- [21] Vinchi P, Khandla M, Chaudhary K, *et al.* Recent advances on electrolyte materials for SOFC: A review [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, 152: 110724.
- [22] Yu S F, Li Y N, Wang Y, *et al.* Modifying  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  with the U element leads to the formation of nanocomposites as a cathode for proton-conducting SOFCs [J]. *Ceramics International*, 2023, 49(18): 30905–30913.
- [23] Wang X, Shi Y, Ni M, *et al.* Mechanistic modeling of NO electrochemical reduction in a micro-tubular cell: Effects of  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  components and electrochemical promotion [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 280: 1–8. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志,邮发代号 82—67。