研究论文

DOI：10.11949/0438-1157.

甲烷外重整固体氧化物燃料电池耦合系统多物理场建模及性能研究

张嘉骏[1]，俞孟正[1]，陆学瑞[1]，周帼彦[1,2]，涂善东[1]

（[1]华东理工大学机械与动力工程学院，承压系统与安全教育部重点实验室，上海 200237；[2]华东理工大学化学品安全全国重点实验室，上海 200237）

摘要： 固体氧化物燃料电池（Solid Oxide Fuel Cell， SOFC）以天然气为燃料时，阳极燃料气品质直接决定电池的电化学性能与运行稳定性，而甲烷蒸气外重整制氢工艺是调控合成气组分的核心。本文采用试验与数值模拟相结合的方法，基于COMSOL Multiphysics建立重整器与SOFC三维多物理场耦合模型，系统研究热通量、水碳比及原料气入口流速对重整反应特性与SOFC单电池电化学性能的影响规律。结果表明，重整气组分与温度共同决定SOFC电化学性能，温度效应更为显著。提高热通量可促进甲烷重整反应并提高重整气出口温度，使SOFC峰值功率密度显著提升；提高水碳比虽使出口H_2和CO摩尔分数降低，但重整器出口温度升高，SOFC电化学性能整体增强；随着入口流速增加，重整反应区域逐渐后移，H_2摩尔分数先升高后降低，并在0.06m/s时达到最高，而重整气温度下降导致SOFC输出性能整体降低。研究结果可为天然气基固体氧化物燃料电池外重整系统的工艺设计与运行优化提供理论依据。

关键词： 燃料电池；重整；多物理场；耦合系统；电化学性能；制氢

中图分类号： TQ517.5　　**文献标志码：** A

文章编号： 0438-1157（XXXX）XX-0001-14

Study on multi-physics modeling and performance of coupled system with external methane steam reforming and solid oxide fuel cells

ZHANG Jiajun[1], YU Mengzheng[1], LU Xuerui[1], ZHOU Guoyan[1,2], TU Shandong[1]

([1] *Key Laboratory of Pressure Systems and Safety (MOE), School of Mechanical and Power Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai* 200237, *China*; [2] *State Key Laboratory of Chemical Safety, East China University of Science and Technology, Shanghai* 200237, *China*)

Abstract: When solid oxide fuel cells are fueled by natural gas, the quality of the anode fuel gas directly determines the electrochemical performance and operational stability of the cell, while the hydrogen production via external methane steam reforming serves as the core process for regulating syngas composition. In this study, an integrated experimental and numerical simulation approach is adopted, and a three-dimensional multi-physics coupled model of the reformer and SOFC is established based on COMSOL Multiphysics. The effects of heat flux, steam-to-carbon ratio, and feed gas inlet velocity on the reforming reaction characteristics and the electrochemical performance of the SOFC single cell are systematically investigated. The results indicate that the electrochemical performance of the SOFC is jointly governed by the composition and temperature of the reformate, with the temperature effect being more pronounced. Increasing the heat flux promotes methane reforming and raises the reformate outlet temperature, thereby significantly enhancing the peak power density of the SOFC. Although increasing the steam-to-carbon ratio

收稿日期： XXXX-XX-XX　　**修回日期：** XXXX-XX-XX

引用本文： 张嘉骏, 俞孟正, 陆学瑞, 周帼彦, 涂善东. 甲烷外重整固体氧化物燃料电池耦合系统多物理场建模及性能研究[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1-14

Citation: ZHANG Jiajun, YU Mengzheng, LU Xuerui, ZHOU Guoyan, TU Shandong. Study on multi-physics modeling and performance of coupled system with external methane steam reforming and solid oxide fuel cells[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1-14

reduces the outlet mole fractions of H_2 and CO, the accompanying rise in reformer outlet temperature improves the overall electrochemical performance of the SOFC. As the inlet gas velocity increases, the main reforming reaction zone gradually shifts downstream, while the H_2 mole fraction first increases and then decreases, reaching its maximum at 0.06 m/s. Meanwhile, the decrease in reformate temperature leads to an overall reduction in SOFC output performance. The findings provide a theoretical basis for the process design and operational optimization of natural gas-fueled SOFC external reforming systems.

Keywords: fuel cells; reforming; multi-physics; coupled system; electrochemical performance; hydrogen production

引 言

随着化石能源危机与环境问题日益严峻,高效清洁能源技术成为全球研究热点。固体氧化物燃料电池因不受卡诺循环限制、能量转化效率高、燃料适应性广、全固态结构等优势,被认为是极具发展前景的第四类发电技术[1]。在大型发电、分布式发电及热电联供、交通运输及调峰储能等领域具有广阔的应用前景[2-3]。

天然气(主要成分为CH_4)因其储量丰富、供应链成熟,是SOFC规模化应用的优选燃料[4-6]。但CH_4直接作用于SOFC的阳极,会产生积碳等问题[7-8],影响SOFC的性能。研究表明,采用外部重整技术能够显著缓解积碳、催化剂孔隙结构缩小与活性衰减等问题,同时还能提升电化学性能、延长使用寿命[9]。而重整器的工艺参数与结构设计直接影响合成气的组分与产量,是决定SOFC的电化学性能与运行稳定性的关键。

目前国内外学者针对重整器设计以及甲烷蒸气重整反应动力学与催化剂探索方面开展了大量研究。高贤清等[10]提出了一种新型内外管欧姆加热蒸气重整固定床反应器,使反应器径向温度分布更均匀,平均甲烷转化率提高了26.6%。王付泳等[11]使用电磁感应线圈加热反应器,采用分段不同缠绕方式,优化反应器性能,降低反应器能耗。李林等[12]采用化工模拟软件PROII开展了对甲烷蒸气重整反应过程操作参数灵敏度的分析工作,发现水碳比(Steam-to-carbon ratio, S/C)3.0:1、出口温度820℃、出口压力1.2MPa时CH_4转化率较高,燃料消耗较小。李正[13]设计了一种紧凑型重整器与SOFC复合系统,通过SOFC尾气再次燃烧供热重整反应,发现紧凑型重整反应器内部积碳现象显著减少,孔隙率下降速率降低,提高复合系统的寿命。Tonkovich等[14]提出一种微通道重整器,提高了反应床内的CH_4和H_2O的传质传热过程,反应过程速率远高于传统的蒸气重整器,可通过模块化并联实现工业化制氢,兼具高效、紧凑、低成本与低排放优势。Peloquin等[15]基于微反应器设计思路提出了一种新型结构,采用电加热装置并利用产物余热加热反应物,在此新型微反应器试验装置中探究了最佳水碳比、温度等参数,实现了较高的CH_4转化率,并具有热惯性低、启停速度快等特点,连续运行400小时后性能下降微弱,但催化剂上的积碳仍是关键问题。Halabi等[16]在二氧化锆上附着铑元素,以制作低温甲烷蒸气重整的催化剂,有较好的效果,并指出活性位点上是否存在CH_4前驱物种是影响反应速率的关键因素。然而,重整气的组分构成、温度与流量波动会直接改变SOFC阳极的反应环境,影响电池的电化学性能与运行稳定性。前述研究仅优化重整器单体性能,未进一步关联SOFC的电化学响应与系统耦合特性,难以实现耦合系统的整体性能提升。由此,面向SOFC应用场景的重整工艺匹配规律仍有待揭示。

本文基于COMSOL Multiphysics建立重整器与SOFC三维多物理场耦合模型,研究热通量、水碳比、原料气入口流速工艺参数对重整性能与SOFC性能的影响规律,为工程应用提供参考建议。

1 物理模型

本试验依托某新能源有限公司的2kW-SOFC发电系统开展,具体流程如图1所示。系统预处理阶段依次完成气密性、绝缘性检测与氮气吹扫。重整器为固定床反应器,催化剂颗粒填充于重整器内主体段。天然气与水蒸气在混合器内充分混合,在重整器催化剂($Ni-Al_2O_3$)的作用下反应生成H_2,H_2及合成气通入SOFC电堆发电。平板式SOFC因其结构简单、制造方便、功率密度高而成为目前研究最为广泛的构型之一[5,17],故采用平板式结构中的单流道进行研究,其结构如图2所示,相关参数见表1。

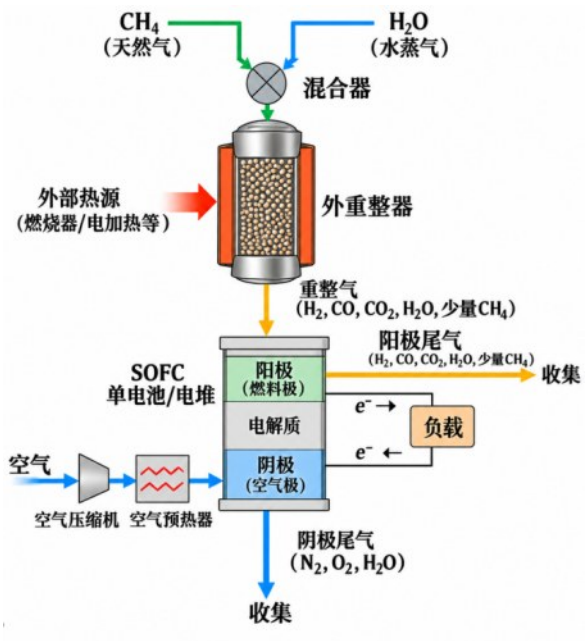


图1 甲烷外重整SOFC系统

Fig. 1 SOFC system with external methane reforming

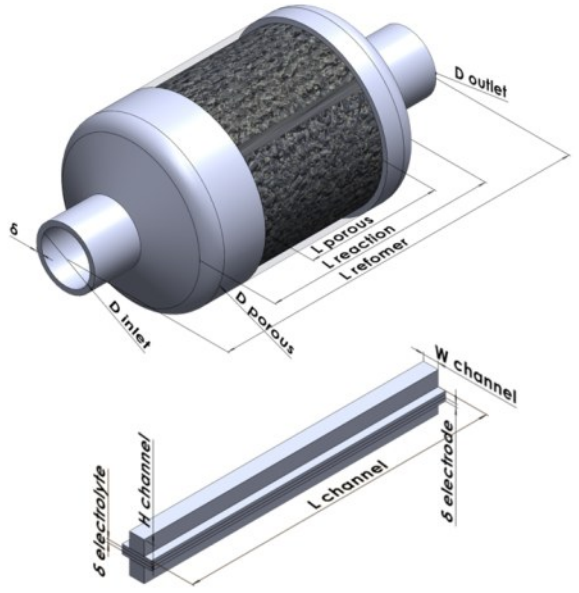


图2 结构示意图[18]

Fig. 2 Schematic diagram of the structure[18]

2 数学模型

2.1 简化假设

为方便计算,作如下简化假设:

(1)原料气为理想气体;

(2)重整器内填充的催化剂颗粒视为均匀多孔介质;

(3)当S/C≥2.0:1时忽略积碳[19-22];

(4)通过外部加热提供所有反应所需热;

(5)仅考虑甲烷蒸气重整反应(Methane Steam Reforming, MSR)和水气变换反应(Water Gas Shift, WGS)[23-24],副反应对甲烷制氢的贡献较小,忽略不计;

(6)CH_4在SOFC中电化学反应速率远低于H_2/CO[25],故仅考虑H_2和CO的电化学反应。

2.2 重整反应体系

2.2.1 *动力学方程* 甲烷和水蒸气重整过程主要涉及MSR和WGS两个同时进行的反应,其作用机理可以用以下动力学方程表示[26-28]。

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \quad \Delta H = +206.3\ \text{kJ/mol} \tag{1}$$

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \quad \Delta H = -41.2\text{kJ/mol} \tag{2}$$

MSR化学反应速率与浓度、温度、压力及活化能相关,可采用阿伦尼乌斯公式(Arrhenius equation)表示相互关系:

$$r_1 = kc_{CH_4} \tag{3}$$

$$k = A_{MSR}\exp(-\frac{E_a^{MSR}}{RT}) \tag{4}$$

式中,k为反应速率常数;T为温度,K;A_{MSR}为频率因子,根据经验[29]取7×10^5/s;E_a^{MSR}为活化能,根据经验[29]取81.70kJ/mol。

WGS的速率采用质量作用定律描述为

$$r_2 = k_f c_{CO} c_{H_2O} - k_r c_{CO_2} c_{H_2} \tag{5}$$

式中,k_f和k_r分别是正反应速率常数和逆反应速率常数,前者用阿伦尼乌斯公式设置,A_{WGS}取9.9×10^3/s;E_a^{WGS}取89.23kJ/mol[28],后者用浓度平衡常数k_c

表1 结构参数表

Table 1 Structural parameters

名称	尺寸规格/mm	名称	尺寸规格/mm
重整器入口直径 D_{inlet}	Φ20	主要反应段长度 $L_{reaction}$	80
重整器出口直径 D_{outlet}	Φ20	气体流道长度 $L_{channel}$	10
重整器壁厚 δ	2	气体流道高度 $H_{channel}$	0.5
重整器长度 $L_{reformer}$	140	气体流道宽度 $W_{channel}$	0.5
催化剂床层直径 D_{porous}	Φ60	电解质厚度 $\delta_{electrolyte}$	0.1
催化剂床层长度 L_{porous}	50	气体扩散电极厚度 $\delta_{electrode}$	0.1

定义

$$k_r = \frac{k_f}{k_c} \tag{6}$$

2.2.2 控制方程 (1)质量守恒方程:

采用Maxwell-Stefan浓组分扩散模型描述多孔介质内多组分气体的质量传输[30],质量守恒方程为

$$\nabla \cdot \left(\rho\omega_i \vec{u} - \rho\omega_i \sum_{k=1}^{n} D_{e,ik} \left(\nabla x_k + (x_k - \omega_k) \frac{\nabla p}{p} \right) - D_{e,i}^T \frac{\nabla T}{T} \right) = R_i \tag{7}$$

式中,ω_k为物质k的质量分数;x_k为物质k的摩尔分数;$D_{e,ik}$为多孔介质有效二元扩散系数,m^2/s;$D_{e,i}^T$为多孔介质有效热扩散系数,kg/(m·s)。

孔隙率对扩散系数的影响按下式计算

$$D_{e,ik} = \varepsilon_\rho^{\frac{4}{3}} D_{ik} \tag{8}$$

$$D_{e,ik} = \varepsilon_\rho^{\frac{4}{3}} D_{ik} \tag{9}$$

(2)动量守恒方程:

采用适用于多孔介质催化床的Brinkman方程描述层流流动,表达式为

$$\frac{1}{\varepsilon^2} \nabla \cdot (\rho \vec{u}\vec{u}) = \nabla \cdot \left(-pI + \frac{\mu}{\varepsilon} \left(\nabla \vec{u} + (\nabla \vec{u})^T \right) - \frac{2\mu}{3\varepsilon} \nabla I \cdot \vec{u} \right) - \frac{\mu}{\kappa} \vec{u} \tag{10}$$

$$\nabla \cdot (\varepsilon \rho \vec{u}) = 0 \tag{11}$$

式中,$\vec{u}$为速度矢量;ε为多孔介质孔隙率;κ为多孔介质渗透率;μ为混合气体的动力黏度,Pa·s;混合物密度和平均摩尔质量分别采用下式计算。

$$\rho = \frac{pM_{ave}}{RT} \tag{12}$$

$$M_{ave} = \left(\Sigma_{i=1}^{n} \frac{\omega_i}{M_i} \right)^{-1} \tag{13}$$

(3)能量守恒方程:

基于局部热平衡假设(固相催化剂与气相温度相同)[31],稳态能量守恒方程为

$$(\rho C_p)_{eff} \frac{\partial T_{sr}}{\partial t} + \nabla \cdot (-\lambda_{eff} \nabla T_{sr}) + (\rho C_p)_f \vec{u} \cdot \nabla T_{sr} = \varepsilon Q \tag{14}$$

其中,有效导热系数、混合物定压比热容和组分质量分数的表达式分别为:

$$\lambda_{eff} = \varepsilon \lambda_f + (1 - \varepsilon) \lambda_{pm} \tag{15}$$

$$C_p = \sum_{i=1}^{n} \omega_i C_{p,i} \tag{16}$$

$$\omega_i = \frac{c_i M_i}{\sum_{j=1}^{n} c_j M_j} \tag{17}$$

2.3 电化学反应体系

2.3.1 电极总反应

SOFC中阴极和阳极发生的电化学反应如下:

$$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^- \tag{18}$$

$$CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^- \tag{19}$$

$$\frac{1}{2} O_2 + 2e \rightarrow O^{2-} \tag{20}$$

上述电化学反应的平衡电位由反应物和生成物的热力学状态决定。考虑局部温度及气体组分的影响,电极反应的平衡电位采用能斯特方程计算

$$E_{eq} = E_{eq,ref}(\tau) - \frac{RT}{nF} \ln \prod_i \left(\frac{p_i}{1atm} \right)^{\nu_i} \tag{21}$$

式中,p_i代表气体通道与电极界面处的分压,MPa;R为气体常数,J/(mol·K);F为法拉第常数,C/mol;n为每个反应转移的电子数。其中,H_2和CO的能斯特电位表达式是针对简化的纯混合物推导的,即H_2、H_2O的分压不会影响以CO为电化学反应物的能斯特电位,CO、CO_2的分压也不会影响以H_2为电化学反应物的能斯特电位[32]。

电极电子相电位与电解质离子相电位之间的差值偏离平衡电位,从而产生电极反应过电位,其定义为:

$$\eta = \phi_s - \phi_l - E_{eq} \tag{22}$$

式中,η为电极反应过电位,V;ϕ_s为电极电子相电位,V;ϕ_l为电解质离子相电位,V。

采用Butler-Volmer方程描述电极界面的电荷转移动力学[33-34]。阳极反应动力学方程

$$i_{loc,a,H_2} = i_{0,a,H_2} \left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2,ref}} \right)^{\gamma_{H_2}} \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O,ref}} \right)^{\gamma_{H_2O}} \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta \right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta \right) \right] \tag{23}$$

$$i_{loc,a,CO} = i_{0,a,CO} \left(\frac{p_{CO}}{p_{CO,ref}} \right)^{\gamma_{CO}} \left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO_2,ref}} \right)^{\gamma_{CO_2}} \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta \right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta \right) \right] \tag{24}$$

阴极反应动力学方程

$$i_{loc,c} = i_{0,c} \left(\frac{p_{O_2}}{p_{O_2,ref}} \right)^{\gamma_{O_2}} \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta \right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta \right) \right] \tag{25}$$

式中,$i_{0,a}$、$i_{0,c}$为阳极、阴极交换电流密度,A/m^2;γ定义了反应气体的分压相关性;α_a、α_c为阳极、阴极电荷传递系数。

Butler-Volmer方程得到的电极表面局部电流密度进一步通过电极活性比表面积转换为多孔电极中的体积电流密度,表示为

$$i_v = A_v i_{loc} \tag{26}$$

式中,i_v为体积电流密度(反应源项),A/m^3;A_v为电极活性比表面积,m^{-1};i_{loc}为电极表面局部电流密度,A/m^2。

电化学反应产生的体积电流密度作为电荷源或汇参与电子相和离子相的电荷守恒。在稳态条件下,电荷连续性方程为:

$$\begin{cases}\nabla\cdot\boldsymbol{i}_{\mathrm{s}}=-i_{\mathrm{v}}\\ \nabla\cdot\boldsymbol{i}_{\mathrm{l}}=i_{\mathrm{v}}\end{cases}\tag{27}$$

电化学反应产生或消耗的e^-和O^{2-}分别通过电极电子相和电解质离子相传输。根据欧姆定律,电子相和离子相的电流密度分别表示为

电极相(电子传导)

$$\boldsymbol{i}_{\mathrm{s}}=-\sigma_{\mathrm{s}}\nabla\phi_{\mathrm{s}}\tag{28}$$

电解质相(离子传导)

$$\boldsymbol{i}_{\mathrm{l}}=-\sigma_{\mathrm{l}}\nabla\phi_{\mathrm{l}}\tag{29}$$

其中,电极及电解质材料的电导率均具有明显的温度依赖性,本文采用如下表达式[35-36]:

$$\sigma_{\mathrm{a}}=\frac{9.5\times10^{7}}{T}\exp\left(\frac{-1150}{T}\right)\tag{30}$$

$$\sigma_{\mathrm{c}}=\frac{4.2\times10^{7}}{T}\exp\left(\frac{-1200}{T}\right)\tag{31}$$

$$\sigma_{\mathrm{e}}=3.34\times10^{4}\exp\left(\frac{-10300}{T}\right)\tag{32}$$

2.3.2 控制方程

(1)质量守恒方程采用Maxwell-Stefan方程的dusty-gas model形式[37]

$$\frac{N_i}{D_{iK}^{\mathrm{eff}}}+\sum_{j=1}^{n}\frac{x_jN_i-x_iN_j}{D_{ij}^{\mathrm{eff}}}=-\frac{l}{RT}\left(p\nabla x_i+x_i\nabla p+x_ip\nabla\frac{\kappa p}{D_{iK}^{\mathrm{eff}}\mu}\right)\tag{33}$$

式中,N_i为物质i的总摩尔流量,mol/s;x_i为物质i的摩尔分数;κ为渗透率,m^2;μ为黏滞系数,kg/(m·s);D_{ij}^{eff}为物质i和物质j的二元扩散系数,m^2/s;D_{iK}^{eff}为物质i的有效克努森扩散系数,m^2/s。

二元扩散系数和有效克努森扩散系数可由以下表达式计算得出。

$$D_{ij}^{\mathrm{eff}}=\frac{\varepsilon}{\tau}\frac{1.858\times10^{-3}T^{1.75}}{\left(v_i^{1/3}+v_j^{1/3}\right)^2}\sqrt{\frac{1}{M_i}+\frac{1}{M_j}}\tag{34}$$

$$D_{iK}^{\mathrm{eff}}=\varepsilon^{1.5}\frac{d_{\mathrm{pore}}}{3}\sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}}\tag{35}$$

(2)动量守恒方程SOFC流道与多孔电极内同时发生着燃料气体的分配与流动,依据不同区域,可分别进行描述[38]。对于燃料气体流道,基于Navier-Stokes方程进行计算。

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\nabla(\rho\vec{\boldsymbol{u}})=Q_s\tag{36}$$

$$\frac{\partial(\rho\vec{\boldsymbol{u}})}{\partial t}+\nabla\cdot\left(\rho\vec{\boldsymbol{u}}\vec{\boldsymbol{u}}\right)=\nabla p+\nabla\cdot\left[\mu\left(\nabla\vec{\boldsymbol{u}}+\nabla\vec{\boldsymbol{u}}^{T}\right)-\frac{2\mu}{3}\left(\nabla\cdot\vec{\boldsymbol{u}}\right)\right]\tag{37}$$

对于多孔电极,采用Darcy-Brinkman方程计算。

$$\frac{\partial(\varepsilon\rho)}{\partial t}+\nabla(\rho\vec{\boldsymbol{u}})=Q_{\mathrm{s}}\tag{38}$$

$$\frac{\partial(\rho\vec{\boldsymbol{u}})}{\partial t}+\nabla\cdot\left(\frac{\rho\vec{\boldsymbol{u}}\vec{\boldsymbol{u}}}{\varepsilon}\right)=-\varepsilon\nabla p+\nabla\cdot\left[\mu\left(\nabla\vec{\boldsymbol{u}}+\nabla\vec{\boldsymbol{u}}^{T}\right)-\frac{2\mu}{3}\left(\nabla\cdot\vec{\boldsymbol{u}}\right)\right]-\left(\frac{\varepsilon\mu}{\kappa}+\frac{Q_{\mathrm{a}}}{\varepsilon}\right)\vec{\boldsymbol{u}}\tag{39}$$

式中,ρ为燃料气体的密度,kg/m^3;$\vec{\boldsymbol{u}}$为速度矢量;Q_{s}为由于反应所产生的质量源项;p为局部压力,MPa;μ为燃料气体的动力黏度,Pa·s;ε为多孔电极的孔隙率;κ为多孔电极的渗透率。

(3)能量守恒方程基于局部热平衡假设,SOFC能量守恒方程为

$$\rho C_p\vec{\boldsymbol{u}}\cdot\nabla T=\nabla\cdot\left(\lambda_{\mathrm{eff}}\nabla T\right)+Q_{\mathrm{total}}\tag{40}$$

式中,T为温度,K;$\vec{\boldsymbol{u}}$为气体速度矢量,m/s;λ_{eff}为有效导热系数,W/(m·K);Q_{total}为体积总热源,W/m^3;C_p为质量定压比热容,J/(kg·K)。

3 边界条件及计算方法

3.1 边界条件

重整器入口处CH_4和H_2O的摩尔分数分别为33%和67%,水碳比为2.0:1,入口温度为800K,燃料气体平均流速为0.043m/s。壁面设置为无滑移边界,通过壁面加热的热通量为$1100W/m^2$,多孔介质孔隙率为0.40。

单电池进口温度取1000K,入口流速0.5m/s。壁面为无滑移壁面,H_2、CO和H_2O的摩尔分数由重整器出口合成气组分决定。

3.2 网格划分及无关性验证

为减少网格数对计算结果的影响,对重整器和单电池分别采用五种网格划分方案(15189、27202、38245、58264、78018个单元和6300、8295、9744、11902、13920个单元)进行计算。各网格划分方案下,重整器出口H_2摩尔浓度和单电池峰值功率密度的计算结果如图3所示。由图可知,当重整器和单电池网格数分别为38245和9744时计算结果已足够精确。综合考虑计算结果准确性和计算成本,各自采用第三种网格划分方案,即网格数38245和9744,网格划分情况如图4所示。

4 模型验证

为了保证所建重整器模型和计算方法的可行性与准确性,对重整器运行情况进行测试。系统稳定后对重整器出口进行气体采集,利用气相色谱仪

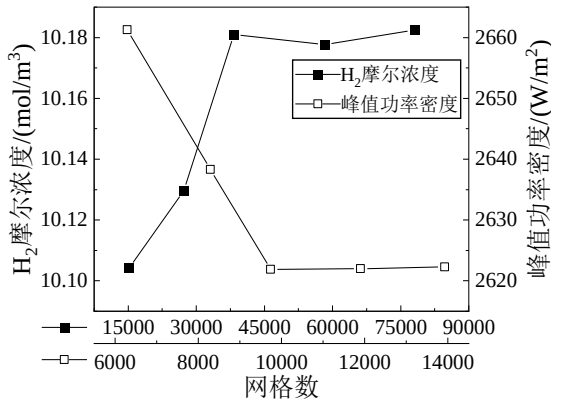


图3　网格单元数量对计算结果的影响

Fig. 3　Effect of the number of mesh cells on the calculation results

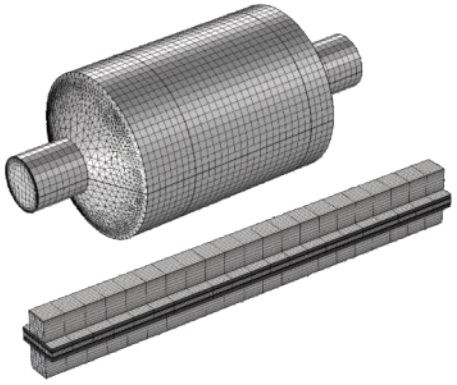


图4　网格划分示意图

Fig. 4　Schematic diagram of the mesh division

(GC-2000II)对重整后的合成气进行分析。

相同工况下试验与仿真结果的对比如图5所示。

采用式(41)计算得加权平均相对偏差δ = 4.45%,说明用该数值模型计算甲烷蒸气重整反应过程是可行且准确的。

$$\delta = \frac{\sum |y_{exp,i} - y_{sin,i}|}{\sum y_{exp,i}} \times 100\% \tag{41}$$

5　分析与讨论

5.1　热通量对重整性能和SOFC电化学性能的影响

热通量是影响甲烷水蒸气重整反应速率、反应程度及温度场分布的关键操作参数。在水碳比为3.0:1、原料气入口流速为0.05m/s的条件下,分别设置热通量为900、1000、1100、1200和1300W/m^2,计算五种热通量工况下重整器的转化率、单电池的电化学性能。

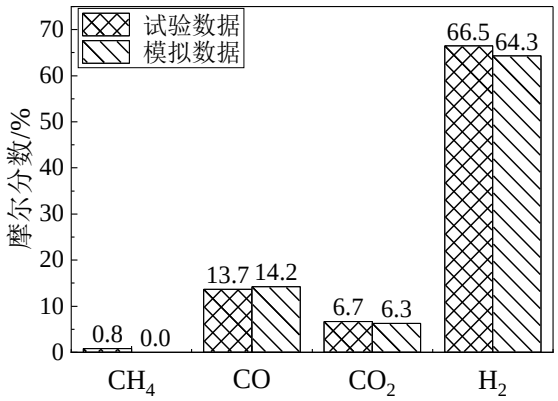


图5　试验与模拟出口处各组分摩尔分数对比

Fig. 5　Comparison of experimental and numerical molar fractions of each component

不同热通量下重整器CH_4转化率和出口CO、H_2摩尔分数如图6和7所示。

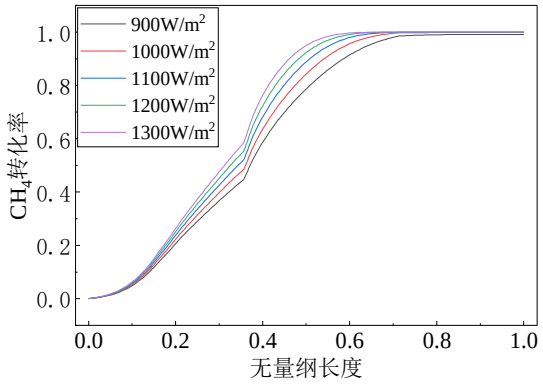


图6　不同热通量下CH_4转化率对比

Fig. 6　Comparison of CH_4 conversion under different heat fluxes

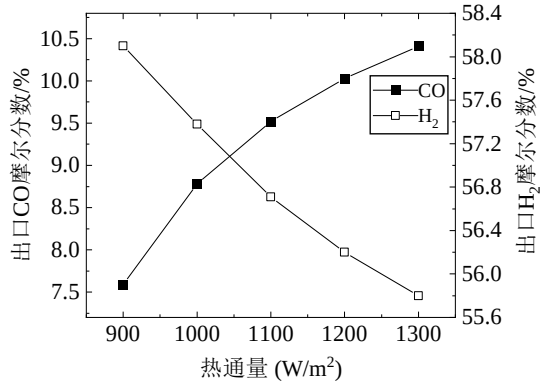


图7　不同热通量下出口CO、H_2摩尔分数

Fig. 7　Outlet CO and H_2 mole fractions under different heat fluxes

由图可知,各工况下CH_4转化率均沿流动方向逐渐升高,并在重整器后段趋于稳定。随着热通量

由900W/m²提高至1300W/m²，CH_4转化曲线整体前移，达到相同转化率所需的轴向距离明显缩短；出口附近各工况均接近完全转化，差异逐渐减小。说明提高热通量主要强化了反应前、中段的重整速率，而在CH_4接近完全转化后，其进一步增益有限。出口CO摩尔分数由7.6%升至10.4%，H_2摩尔分数由58.1%降至55.8%。

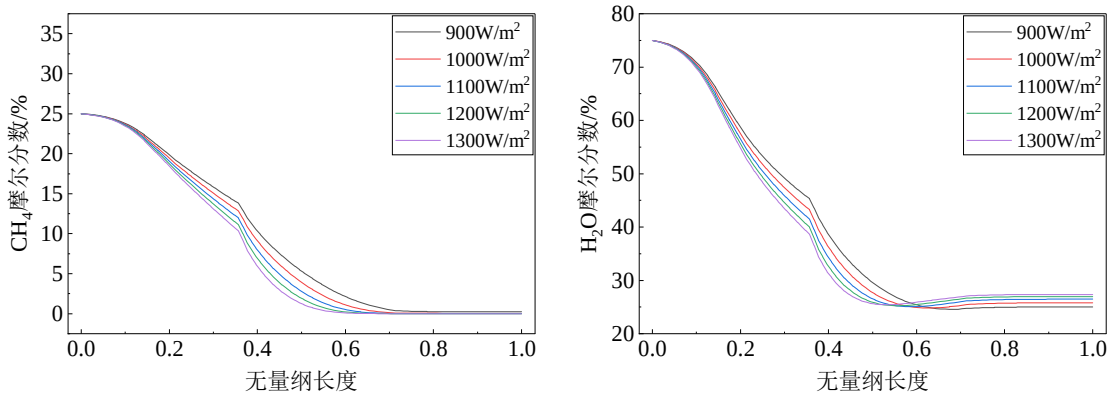


图8 不同热通量下原料气摩尔分数对比

Fig. 8 Comparison of feed gas mole fractions under different heat fluxes

不同热通量下原料气和生成气的摩尔分数分别如图8和9所示。由图8所示的原料气摩尔分数变化可知，随着热通量提高，CH_4和H_2O的下降过程整体提前，相同轴向位置处具有更低的原料气摩尔分数，说明较高热通量能够显著提高重整反应速率，使反应在更短的轴向距离内达到较高转化程度。

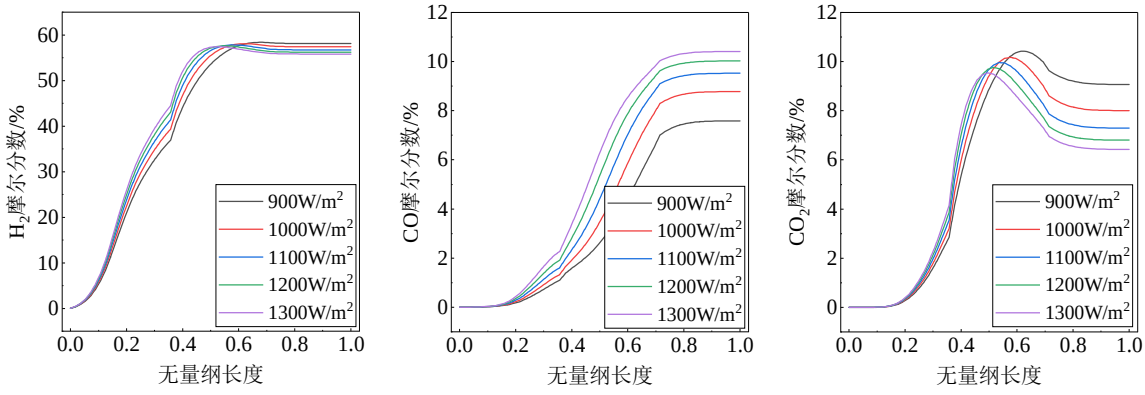


图9 不同热通量下生成气摩尔分数对比

Fig. 9 Comparison of product gas mole fractions under different heat fluxes

由图9可见，H_2和CO主要在反应区内快速生成，且其生成区域随热通量提高明显前移。多数工况下，H_2摩尔分数在后段逐渐趋于稳定；在1200W/m²、1300W/m²条件下，H_2在末段出现轻微下降，同时H_2O和CO有所回升，说明高温下WGS平衡向逆反应方向移动，对出口产物组成产生了影响。

将不同热通量下重整器的稳态出口参数作为SOFC入口边界条件，得到单电池I–V和I–P性能曲线，如图10所示。

由图可知，随着重整器热通量由900W/m²提高至1300W/m²，SOFC的输出性能整体得到明显提升，I–V曲线逐渐向高电流密度区域扩展，峰值功率密度也持续增加。表明提高重整过程的热通量能够显著改善后续SOFC的输出性能。

5.2 水碳比对重整性能与SOFC电化学性能的影响

水碳比(S/C)是调控甲烷水蒸气重整过程的重要参数，既影响MSR与WGS反应，也会改变原料组

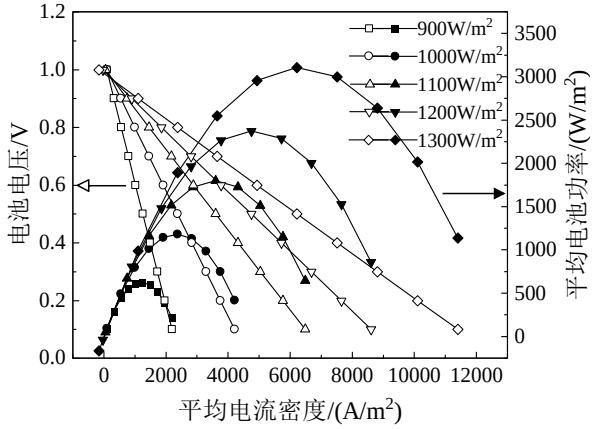


图10　不同热通量下单电池性能曲线

Fig. 10　Performance curves of the single cell under different heat fluxes

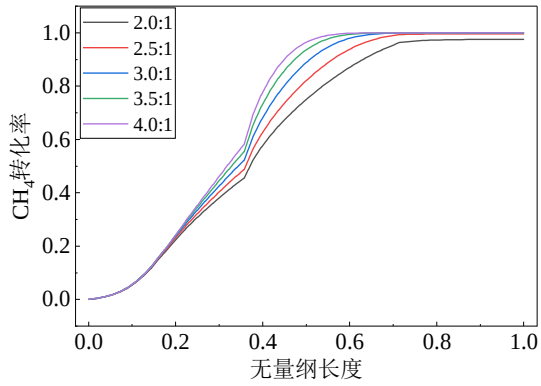


图11　不同水碳比下CH_4转化率对比

Fig. 11　Comparison of CH_4 conversion at different S/C ratios

成、体系热负荷及出口状态。在热通量为1100W/m²、原料气入口流速为0.05m/s的条件下，分别设置水碳比S/C为2.0:1、2.5:1、3.0:1、3.5:1和4.0:1，分析五种工况下重整性能及后续SOFC电化学性能。

不同水碳比下重整器CH_4转化率和出口CO、H_2摩尔分数如图11和12所示。

由图可知，各工况下CH_4转化率均随无量纲长度增加而升高，并在重整器后段趋于稳定。随着S/C由2.0:1增大至4.0:1，CH_4转化过程逐渐前移，出口转化率略有提高，但各工况总体均实现较高转化。出口CO摩尔分数由11.4%降至7.4%，H_2摩尔分数由65.9%降至49.2%。表明提高S/C虽然有利于CH_4转化，但并不意味着出口产物摩尔分数同步增加。

图13所示为不同水碳比下原料气摩尔分数沿无量纲长度方向的变化情况。由图可见，CH_4和H_2O

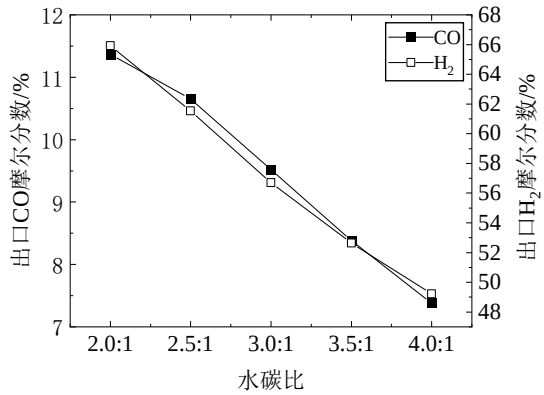


图12　不同水碳比下出口CO、H_2摩尔分数

Fig. 12　Outlet CO and H_2 mole fractions at different S/C ratios

摩尔分数均沿流动方向降低。随着S/C提高，入口CH_4占比降低、H_2O占比提高；出口处CH_4均维持在较低水平，而剩余H_2O明显增加，表明高水碳比条件下存在更多剩余水蒸气。

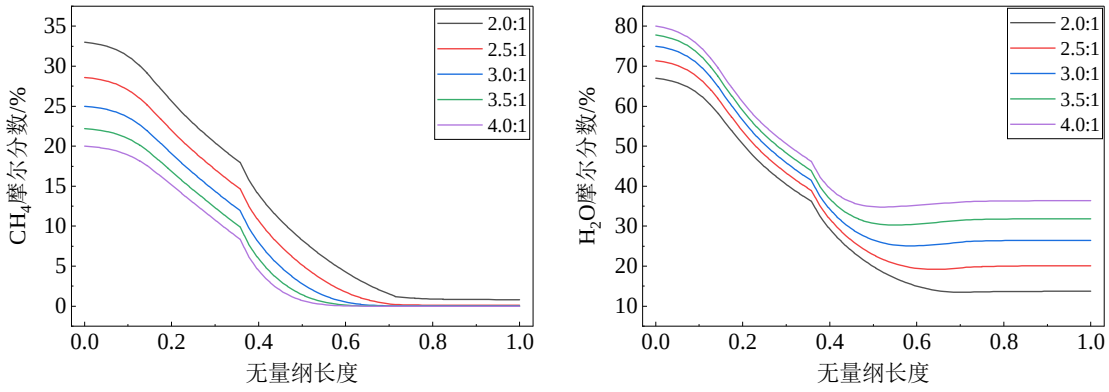


图13　不同水碳比下原料气摩尔分数对比

Fig. 13　Comparison of feed gas mole fractions at different S/C ratios

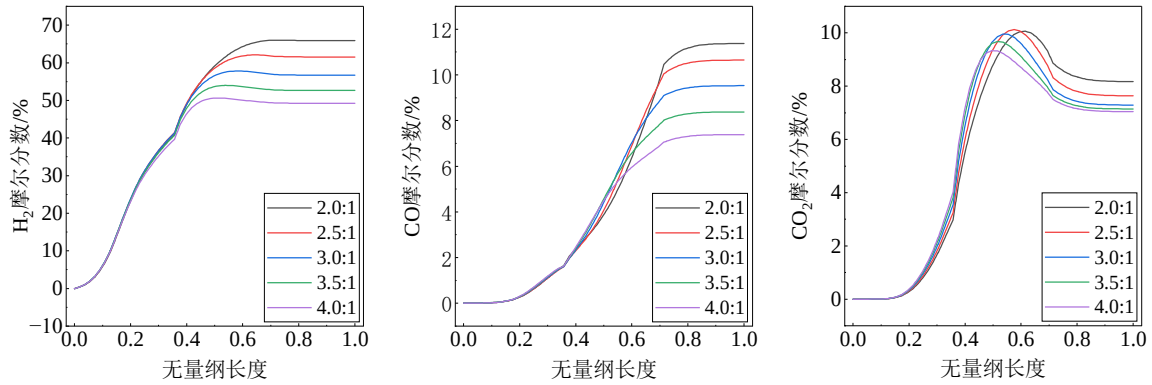


图14 不同水碳比下生成气摩尔分数对比

Fig. 14 Comparison of product gas mole fractions at different S/C ratios

图14所示为不同水碳比下生成气摩尔分数沿无量纲长度方向的变化情况。由图可见，H_2和CO主要在重整器中段快速生成，并在后段逐渐趋于稳定；CO_2则在中后段达到较高水平后出现一定回落。随着S/C提高，H_2、CO和CO_2的出口摩尔分数总体降低，其中CO的峰值及出口摩尔分数下降较为明显。该变化说明出口组分不仅受反应平衡影响，还受到入口CH_4占比降低及过量水蒸气稀释作用的共同影响。

采用与5.1节相同的耦合分析方法，将不同S/C下重整器的稳态出口参数作为SOFC入口边界条件，进一步分析其电化学性能，结果如图15所示。

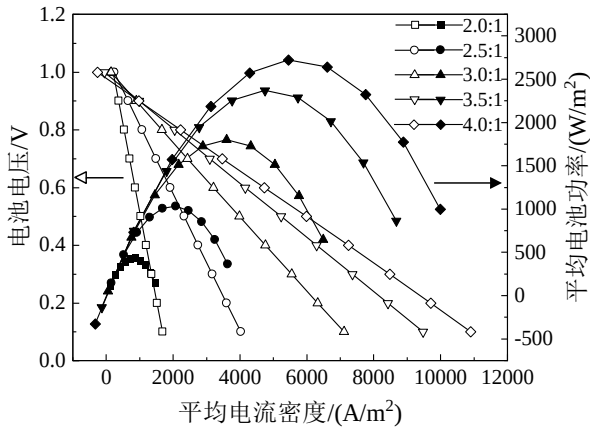


图15 不同水碳比下单电池性能曲线

Fig. 15 Performance curves of the single cell at different S/C ratios

由图可见，随着S/C由2.0:1提高至4.0:1，SOFC输出性能整体提升。各工况下电池电压均随平均电流密度增加而下降，而较高S/C对应的可工作电流密度范围明显扩大；I–P曲线均呈先升高后降低的典型趋势，且峰值功率密度随S/C增加而提高并向高电流密度方向移动。说明在本文耦合边界条件下，提高S/C总体有利于后续SOFC的电化学输出。

5.3 气流速对重整性能与SOFC电化学性能的影响

原料气入口流速直接影响反应物在催化床层内的停留时间、反应区域位置及传热传质过程，进而改变CH_4转化程度、出口组分和重整气温度。在热通量为1100W/m²、S/C为3.0:1的条件下，分别设置0.03、0.04、0.05、0.06和0.07m/s五种入口流速，分析其对重整性能及后续SOFC电化学性能的影响，结果如图16~20所示。

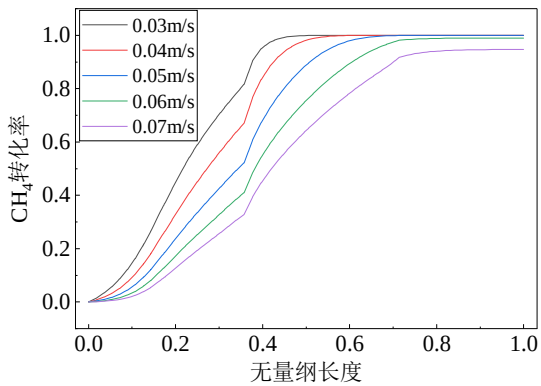


图16 不同气流速下CH_4转化率对比

Fig. 16 Comparison of CH_4 conversion at different gas velocities

由图16和17可知，随着入口流速由0.03m/s增大至0.07m/s，CH_4转化过程逐渐向重整器下游移动。0.03m/s时，CH_4在无量纲长度0.4附近已基本完成转化；随着流速增大，达到相同转化率所需的轴向距

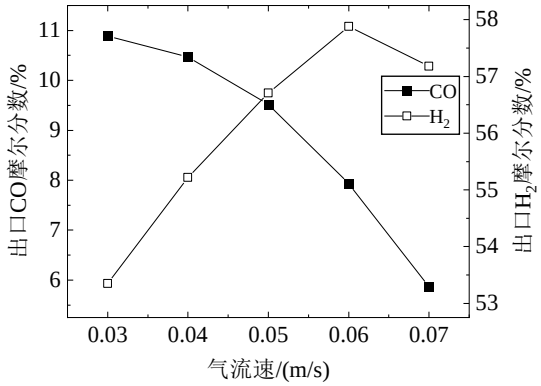


图17　不同气流速下出口CO、H_2摩尔分数

Fig. 17　Outlet CO and H_2 mole fractions under different gas velocities

离明显增加。0.03～0.06m/s范围内出口段CH_4转化率仍接近完全转化，而0.07m/s时出现较明显下降。与此同时，出口CO摩尔分数由10.1%降至5.9%，呈单调下降；H_2摩尔分数则由53.3%升至57.9%，随后在0.07 m/s时回落至57.1%。

由图18可见，CH_4和H_2O摩尔分数均沿流动方向持续降低，且入口流速越大，其下降过程越缓慢并向下游移动。各工况出口CH_4摩尔分数均处于较低水平，而H_2O最终稳定在约27%～29%，不同流速之间的差异相对较小。

由图19可见，H_2、CO和CO_2的主要形成区域均随入口流速增加向下游移动。出口H_2摩尔分数呈先升后降趋势，在0.06m/s时达到最高；CO出口摩尔分数随流速增加持续降低；CO_2摩尔分数沿流动方向先升高，随后下降并趋于稳定，其峰值位置随流速增加向下游移动，出口摩尔分数总体有所提高。

由图20可见，随着重整器入口流速由0.03m/s增加至0.07m/s，SOFC输出性能整体呈明显下降趋势。各工况下电池电压均随平均电流密度增加而降低，功率密度则呈先升高后降低的典型变化；较低入口流速对应更宽的工作电流密度范围和更高的峰值功率密度。表明入口流速可通过改变重整器出口温度与组分，进一步影响SOFC电化学性能。

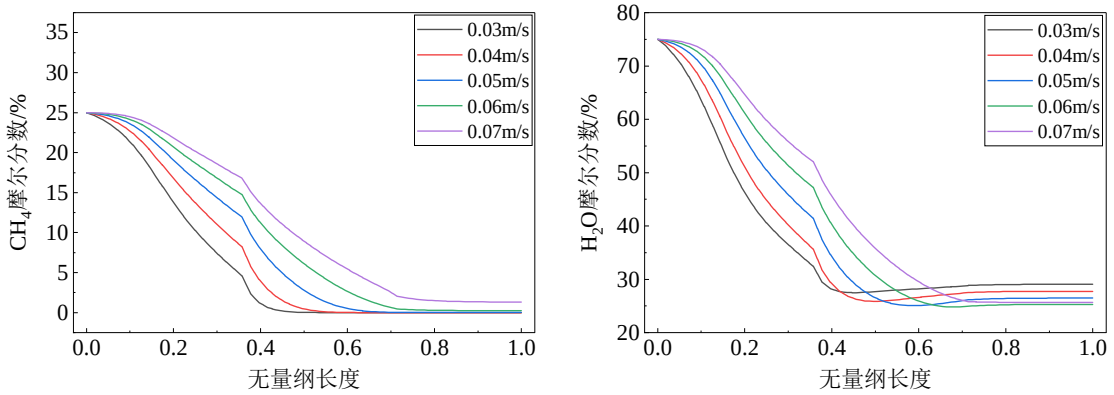


图18　不同气流速下原料气摩尔分数对比

Fig. 18　Comparison of feed gas mole fractions at different gas velocities

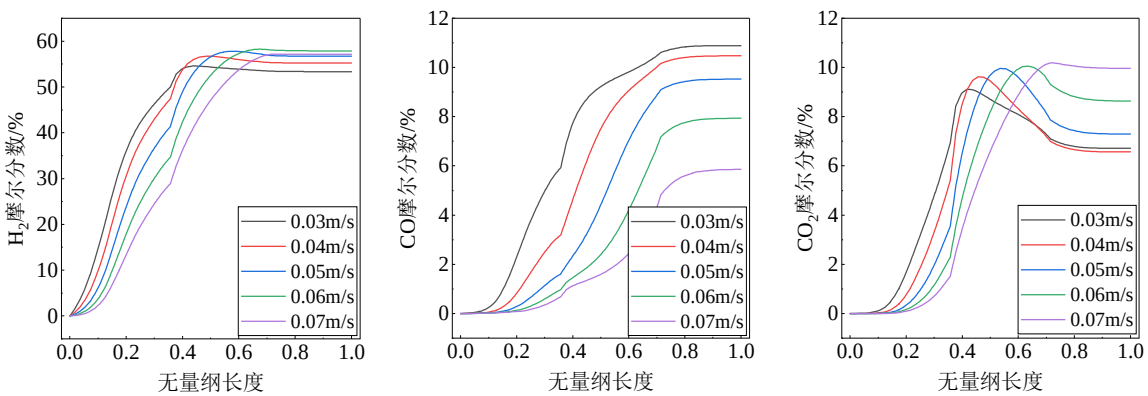


图19　不同气流速下生成气摩尔分数对比

Fig. 19　Comparison of product gas mole fractions at different gas velocities

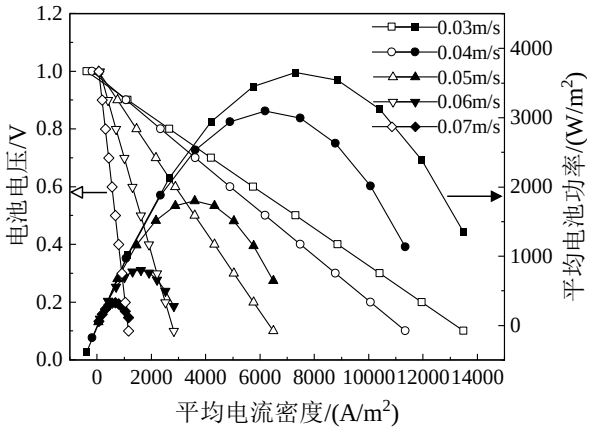


图20 不同气流速下单电池性能曲线

Fig. 20 Performance curves of the single cell at different gas velocities

5.4 温度场对重整过程和SOFC电化学性能的影响

由前述分析发现，热通量、水碳比及入口流速不仅会改变CH_4转化程度和重整气组成，还会引起重整器内部温度场及出口温度的明显变化。由于MSR反应具有较强吸热特性，反应区域与温度场之间存在显著耦合关系；同时，重整器出口温度又直接决定SOFC阳极入口的热状态。因此，结合不同运行参数下的温度分布，探究温度场对甲烷蒸气重整性能和SOFC电化学性能的影响机制具有重要的意义。

不同工况下重整器温度分布如图21所示。

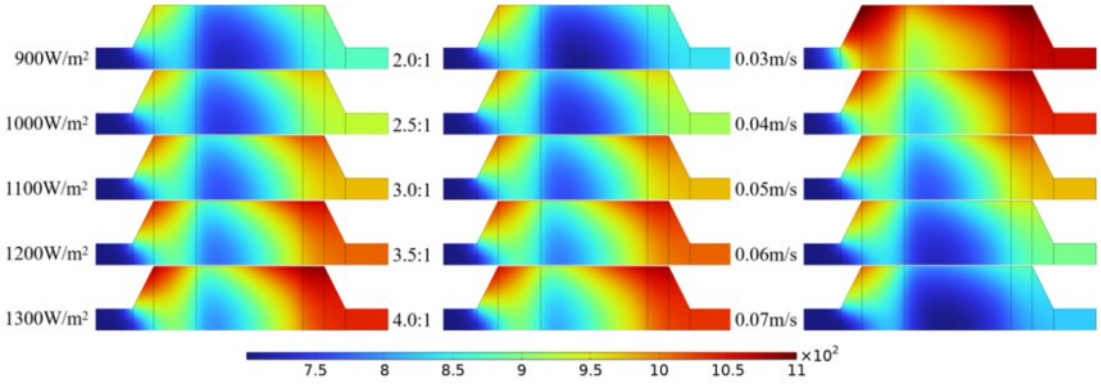


图21 不同运行参数下重整器温度分布云图

Fig. 21 Temperature distributions in the reformer under different operating parameters

由图可知，随着热通量提高(图21a)，重整器整体及出口温度明显升高，促进强吸热MSR反应，使CH_4转化及H_2、CO生成过程前移；同时，高温强化后段逆水气变换反应(Reverse Water Gas Shift, RWGS)，使部分H_2和CO_2转化为CO和H_2O，因此出口H_2摩尔分数略有下降。在热通量一定时，随着S/C提高(图21b)，入口CH_4占比降低，MSR总体吸热负荷减小，使更多热量用于提高体系显热，重整器后段及出口温度随之升高。而对于入口流速工况(图21c)，流速增加缩短了反应物停留时间，使主要反应区域逐渐向下游移动。由于MSR为强吸热反应，反应区后移使后段吸热负荷增加，导致出口温度下降，并抑制RWGS反应，使H_2摩尔分数在一定范围内升高；当流速增至0.07 m/s时，受有效反应长度和局部温度限制，CH_4转化不充分，H_2摩尔分数随之下降。

从SOFC电化学性能来看，在耦合条件下，重整器出口温度决定了SOFC阳极入口的热状态。随着

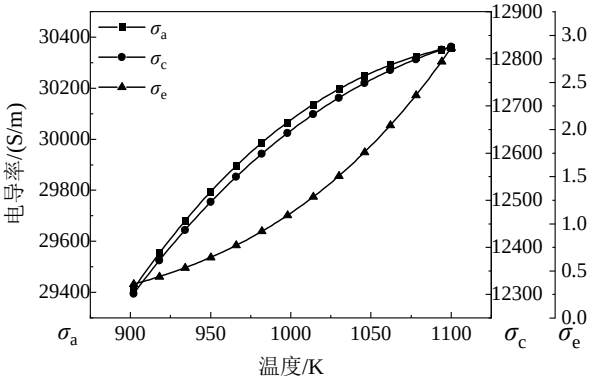


图22 电导率随温度变化曲线

Fig. 22 Electrical conductivity as a function of temperature

热通量或S/C提高，根据公式(30)~(32)，较高温度的重整气进入SOFC后可提升电极和电解质电导率，如图22所示，降低活化极化与欧姆极化，使相同工作电压下可获得更高的电流密度，即单位面积电化学反应速率提高。因此即使H_2、CO等燃料组分有所下降，SOFC工作电流密度范围和峰值功率密度

仍明显提高；相反，入口流速增加导致重整气出口温度降低，使电导率下降，欧姆损失、极化损失增大，因此尽管部分流速工况下H_2摩尔分数有所提高，SOFC输出性能仍整体下降。由此可见，重整气组分与温度共同影响SOFC性能，其中温度效应更为显著，重整气品质不能仅以H_2含量评价，还应综合考虑其温度状态。

6 结论

本文采用试验测试与数值模拟相结合的研究方法，系统探究了热通量、水碳比、原料气入口流速等关键参数对重整反应特性与SOFC电化学性能的影响规律，主要得到以下结论：

（1）热通量对重整反应及SOFC性能具有显著促进作用。随着热通量提高，重整器内各反应提前，出口CO摩尔分数小幅上升，H_2摩尔分数微弱下降；SOFC工作电流密度范围和峰值功率密度大幅提升。

（2）提高水碳比有利于CH_4充分转化和SOFC电化学性能提升。随水碳比升高，出口CO与H_2的摩尔分数均显著降低；SOFC工作电流密度范围及峰值功率密度大幅提高。

（3）入口流速在一定范围内有利于优化重整气组成，但会降低SOFC的电化学性能。出口H_2摩尔分数随流速升高先升后降，在0.06m/s时达到最高，CO摩尔分数随流速升高小幅下降；SOFC工作电流密度范围及峰值功率密度整体下降。

（4）不同运行参数能够有效调控CH_4转化率及重整气组成，但SOFC电化学性能同时受到入口温度的显著影响。因此，重整气品质评价不宜仅依据H_2含量等组分参数，还应综合考虑其组分与温度状态。

后续研究可进一步考虑重整器与SOFC之间的热管理与温度调控，通过合理的预热或换热方式优化SOFC入口状态，以进一步提高耦合系统的综合性能。

符号说明

A——频率因子，s^{-1}

A_v——电极活性比表面积，m^{-1}

C_p——质量定压热容，J/(kg·K)

c——物质浓度，mol/m^3

$D_{e,ik}$——多孔介质有效二元扩散系数，m^2/s

$D_{e,i}^T$——多孔介质有效热扩散系数，kg/(m·s)

D_{ij}^{eff}——有效二元扩散系数，m^2/s

D_{iK}^{eff}——有效克努森扩散系数，m^2/s

E_a——活化能，kJ/mol

F——法拉第常数，C/mol

i——电流密度，A/m^2

k——反应速率常数，$mol/(m^3·s)$

k_c——浓度平衡常数

k_f——正反应速率常数，$mol/(m^3·s)$

k_r——逆反应速率常数，$mol/(m^3·s)$

M——摩尔质量，kg/mol

N_i——物质i的总摩尔流量，mol/s

n——反应转移电子数

p——压力，MPa

Q_{total}——体积总热源，W/m^3

R——气体常数，J/(mol·K)

T——温度，K

$\vec{u}$——速度，m/s

x——摩尔分数

α——电荷传递系数

γ——气体分压相关性

ε——多孔介质孔隙率

η——电极反应过电位，V

κ——渗透率，m^2

λ——有效导热系数，W/(m·K)

μ——动力黏度，Pa·s

ρ——混合物密度，kg/m^3

σ——电导率，S/m

ϕ_s——电极电子相电位，V

ϕ_l——电解质离子相电位，V

ω——质量分数

下角标

a——阳极

ave——平均

c——阴极

e——电解质

f——流体

i,j——物质i和j

MSR——甲烷蒸气重整反应

pm——多孔基体

sr——重整床

WGS——水气变换反应

参考文献

[1] Marcantonio V, Scopel L. Thermodynamic models of solid oxide fuel cells (SOFCs): a review[J]. Sustainability, 2024, **16**(23): 10773.

[2] 胡亮, 杨志宾, 熊星宇, 等. 我国固体氧化物燃料电池产业发展

战略研究[J]. 中国工程科学, 2022, **24**(3): 118-126.
Hu L, Yang Z B, Xiong X Y, et al. Development strategy for solid oxide fuel cell industry in China[J]. Strategic Study of CAE, 2022, **24**(3): 118-126.

[3] Marino F, Monforti Ferrario A, Santoni F, et al. Performance evaluation of an anode-supported SOFC short-stack operating with different fuel blends as stationary-CHP system[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2024, **171**(5): 054511.

[4] 宋明, 仝佳佳, 蒋文春, 等. 甲烷混合燃料气内重整反应对平板式固体氧化物燃料电池性能影响[J]. 太阳能学报, 2025, **46**(1): 373-382.
Song M, Tong J J, Jiang W C, et al. Effect of internal reforming reaction of methane mixed fuel gas on performance of planar solid oxide fuel cells[J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2025, **46**(1): 373-382.

[5] Nerat M, Juričić Đ. A comprehensive 3-D modeling of a single planar solid oxide fuel cell[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, **41**(5): 3613-3627.

[6] 闫飞, 董润泽, 杨浦, 等. 甲烷为燃料的固体氧化物燃料电池钙钛矿基阳极的研究进展[J]. 化工新型材料, 2022, **50**(6): 71-74.
Yan F, Dong R Z, Yang P, et al. Research progress on perovskite based anode for methane fuel SOFC[J]. New Chemical Materials, 2022, **50**(6): 71-74.

[7] Wang R Z, Wang T P, Ma Y Y, et al. Control of carbon deposition over methane-fueled SOFCs through tuning the O/C ratio at the anode/electrolyte interface[J]. Journal of Power Sources, 2022, **544**: 231854.

[8] Li H L, Wei W, Zhang T, et al. Degradation mechanisms and mitigation strategies of direct methane solid oxide fuel cells[J]. Applied Energy, 2024, **359**: 122609.

[9] 肖瑶, 刘志军, 魏炜, 等. 甲烷固体氧化物燃料电池的多物理场耦合积碳模型[J]. 洁净煤技术, 2024, **30**(5): 144-154.
Xiao Y, Liu Z J, Wei W, et al. Numerical simulation of carbon deposition in direct methane solid oxide fuel cells[J]. Clean Coal Technology, 2024, **30**(5): 144-154.

[10] 高贤清, 宋楠, 叶光华, 等. 新型欧姆加热式反应器强化甲烷蒸汽重整的过程分析和优化[J]. 低碳化学与化工, 2024, **49**(1): 76-84.
Gao X Q, Song N, Ye G H, et al. Process analysis and optimization of innovative Ohmic-heating reactor for enhanced steam methane reforming[J]. Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering, 2024, **49**(1): 76-84.

[11] 王付泳, 陈健豪, 李照, 等. 电磁感应加热二氧化碳甲烷化催化反应器模型[J]. 化工进展, 2024, **43**(12): 6750-6759.
Wang F Y, Chen J H, Li Z, et al. Modeling catalytic carbon dioxide methanation reactor heated by electromagnetic induction [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024, **43**(12): 6750-6759.

[12] 李林, 蹇守华, 申莉, 等. 天然气水蒸汽重整制氢的PROII模拟分析[J]. 低碳化学与化工, 2024, **49**(2): 124-128.
Li L, Jian S H, Shen L, et al. PROII simulation analysis of hydrogen production from natural gas steam reforming[J]. Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering, 2024, **49**(2): 124-128.

[13] 李正. 紧凑型甲烷重整器与SOFC复合系统多场耦合模拟及长期性能研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2023.
Li Z. Study on multi-physics modeling and long-term performance of the integrated system of compact methane steam reformer and solid oxide fuel cell[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2023.

[14] Tonkovich A Y, Perry S, Wang Y, et al. Microchannel process technology for compact methane steam reforming[J]. Chemical Engineering Science, 2004, **59**(22/23): 4819-4824.

[15] Peloquin J F, Francoeur D, Leclerc W, et al. Electrified steam methane reforming microreactor[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, **49**: 907-915.

[16] Halabi M H, de Croon M H J M, van der Schaaf J, et al. Low temperature catalytic methane steam reforming over ceria-zirconia supported rhodium[J]. Applied Catalysis A: General, 2010, **389**(1/2): 68-79.

[17] Khazaee I, Rava A. Numerical simulation of the performance of solid oxide fuel cell with different flow channel geometries[J]. Energy, 2017, **119**: 235-244.

[18] 陆学瑞, 周帼彦, 方琦, 等. 固体氧化物燃料电池外重整器积炭效应数值模拟研究[J]. 化工学报, 2025, **76**(7): 3295-3304.
Lu X R, Zhou G Y, Fang Q, et al. Numerical study on the carbon deposition effect in external reformer of solid oxide fuel cells[J]. CIESC Journal, 2025, **76**(7): 3295-3304.

[19] Pashchenko D, Makarov I. Carbon deposition in steam methane reforming over a Ni-based catalyst: Experimental and thermodynamic analysis[J]. Energy, 2021, **222**: 119993.

[20] Zhang H, Liu W, Wang Y H, et al. Performance and long-term durability of direct-methane flat-tube solid oxide fuel cells with symmetric double-sided cathodes[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, **44**(54): 28947-28957.

[21] Liso V, Cinti G, Nielsen M P, et al. Solid oxide fuel cell performance comparison fueled by methane, MeOH, EtOH and gasoline surrogate C_8H_{18}[J]. Applied Thermal Engineering, 2016, **99**: 1101-1109.

[22] Eveloy V. Anode fuel and steam recycling for internal methane reforming SOFCs: analysis of carbon deposition[J]. Journal of Fuel Cell Science and Technology, 2011, **8**: 011006.

[23] Xu J G, Froment G F. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics[J]. AIChE Journal, 1989, **35** (1): 88-96.

[24] Xu J G, Froment G F. Methane steam reforming: II. Diffusional limitations and reactor simulation[J]. AIChE Journal, 1989, **35**(1): 97-103.

[25] Xu H R, Chen B, Tan P, et al. Modeling of all porous solid oxide fuel cells[J]. Applied Energy, 2018, **219**: 105-113.

[26] Gateau P. Design of reactors and heat exchange systems to optimize a fuel cell reformer[C]//Proceedings of the COMSOL User's Conference Grenoble. 2007.

[27] 苏鹏, 林彬, 赵炜, 等. 基于甲烷水蒸气重整的SOFC耦合系统性能研究[J]. 电源技术, 2021, **45**(4): 466-469.
Su P, Lin B, Zhao W, et al. Study on performance of SOFC coupled system based on methanesteam reforming[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2021, **45**(4): 466-469.

[28] Abbas S Z, Dupont V, Mahmud T. Kinetics study and modelling of steam methane reforming process over a NiO/Al_2O_3 catalyst in an adiabatic packed bed reactor[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, **42**(5): 2889-2903.

[29] COMSOL. Nonisothermal Reacting Flow in a Methane Steam Reformer[M]. COMSOL Inc., 2022.

[30] Solsvik J, Jakobsen H A. Modeling of multicomponent mass diffusion in porous spherical pellets: Application to steam methane reforming and methanol synthesis[J]. Chemical Engineering Science, 2011, **66**(9): 1986-2000.

[31] Wang J Y, Liu Z X, Ji C F, et al. Heat transfer and reaction characteristics of steam methane reforming in a novel composite packed bed microreactor for distributed hydrogen production[J]. Energies, 2023, **16**(11): 4347.

[32] Andersson M, Yuan J L, Sundén B. SOFC modeling considering hydrogen and carbon monoxide as electrochemical reactants[J]. Journal of Power Sources, 2013, **232**: 42-54.

[33] Goodwin D G, Zhu H Y, Colclasure A M, et al. Modeling electrochemical oxidation of hydrogen on Ni - YSZ pattern anodes [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2009, **156**(9): B1004.

[34] Bao C, Jiang Z Y, Zhang X X. Modeling mass transfer in solid oxide fuel cell anode: II. H2/CO co-oxidation and surface diffusion in synthesis-gas operation[J]. Journal of Power Sources, 2016, **324**: 261-271.

[35] Ferguson J R, Fiard J M, Herbin R. Three-dimensional numerical simulation for various geometries of solid oxide fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 1996, **58**(2): 109-122.

[36] Hajimolana S A, Hussain M A, Daud W M A W, et al. Mathematical modeling of solid oxide fuel cells: a review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011, **15**(4): 1893-1917.

[37] Zhu H Y, Kee R J. A general mathematical model for analyzing the performance of fuel-cell membrane-electrode assemblies[J]. Journal of Power Sources, 2003, **117**(1/2): 61-74.

[38] Zhu H Y, Kee R J. Modeling electrochemical impedance spectra in SOFC button cells with internal methane reforming[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2006, **153**(9): A1765.