

# 镍基催化剂甲烷水重整反应速率的一个近似普适模型

张晓宇, 林子敬

(中国科学院强耦合量子材料物理重点实验室; 中国科学技术大学物理学院物理系, 安徽合肥 230026)

**摘要:** 甲烷水重整(methane steam reforming, MSR)反应速率是影响以甲烷为燃料的固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell, SOFC)性能的一个重要因素. SOFC 中最常用的 MSR 催化剂是镍(Ni). 根据不同实验而提出的 Ni 催化 MSR 反应速率表达式差异很大, 且实验都是在较高水碳比条件下开展, 不能满足使用低水甲烷燃料的 SOFC 研究需要. 系统总结了已知主要速率模型, 归纳了其共性与差异性特征, 并基于最近发现的低水甲烷 MSR 反应速率结果, 提出了一个适宜任意水汽含量的统一的 MSR 速率半经验表达式. 该模型可以解释不同实验得出不同水反应级数的貌似矛盾的结果, 并可合理地拟合不同条件如不同水汽组分和不同工作温度下获得的实验数据.

**关键词:** 反应动力学; 速率方程; 活化能; 水反应级数; 固体氧化物燃料电池

**中图分类号:** O469      **文献标识码:** A      doi:10.3969/j.issn.0253-2778.2016.12.006

**引用格式:** 张晓宇, 林子敬. 镍基催化剂甲烷水重整反应速率的一个近似普适模型[J]. 中国科学技术大学学报, 2016, 46(12): 999-1006.

ZHANG Xiaoyu, LIN Zijing. A general theoretical model for the reaction rate of Ni catalyzed methane steam reforming reaction[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2016, 46(12): 999-1006.

## A general theoretical model for the reaction rate of Ni catalyzed methane steam reforming reaction

ZHANG Xiaoyu, LIN Zijing

(Key Laboratory of Strongly-Coupled Quantum Matter Physics, Chinese Academy of Sciences;

Department of Physics, School of Physical Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** Methane steam reforming (MSR) reaction rate is an important factor affecting the performance of methane fueled solid oxide fuel cell (SOFC). Ni is the most common catalyst for MSR in SOFC. There are large discrepancies in the Ni catalyzed MSR kinetic models proposed by different experiments. Moreover, the experiments for all the MSR kinetic models use methane with relatively high steam content, rendering the kinetic models unsuitable for the study of low steam methane fueled SOFCs. The major MSR kinetic models are surveyed here with the analysis of their similarities and differences. Based on the analysis and a new MSR kinetic model found for methane with low steam content, a unifying MSR kinetic model applicable for any steam content was deduced. The model is capable of explaining the confusion phenomenon that different steam reaction orders are observed by different experiments. It also provides

收稿日期:2016-06-16; 修回日期:2016-10-26

基金项目:国家重点基础研究发展(973)计划(2012CB215405),国家自然科学基金(11374272, 11574284)资助.

作者简介:张晓宇,男,1992年生,硕士.研究方向:固体氧化物燃料电池理论模拟. E-mail: xiaoyu09@mail.ustc.edu.cn

通讯作者:林子敬,博士/教授. E-mail: zjlin@ustc.edu.cn

good fits to the experimental data obtained under conditions such as different steam compositions and different working temperatures.

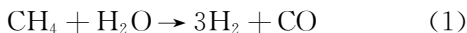
**Key words:** reaction kinetics; rate equation; activation energy; steam reaction order; solid oxide fuel cell

## 0 引言

固体氧化物燃料电池 (solid oxide fuel cell, SOFC) 是一种直接将燃料的化学能转换为电能的装置, 具有效率高、低噪声、低排放、高可靠性和长寿命以及燃料来源广泛等优点, 是一种理想的新能源技术<sup>[1]</sup>.

SOFC 可以直接使用碳基燃料. 常见的碳基燃料如天然气、沼气、油田气及煤矿坑道气的主要成分均为甲烷, 对甲烷在 SOFC 中应用的研究有重要的意义<sup>[2]</sup>. 当前以甲烷为燃料的 SOFC 主要工作方式甲烷在阳极直接重整, 产生氢气参与电化学反应从而产生电能, 这种方式被称为直接内重整. 除此之外还有外重整、间接内重整的形式<sup>[3]</sup>.

甲烷与水的重整反应称为甲烷的水汽重整反应 (methane steam reforming, MSR), 是一个相当复杂的、多种反应同时进行的过程, 总反应的简单形式为



由于 Ni 是 MSR 的良好催化剂, 目前 SOFC 基本都使用 Ni 作为阳极主要成分以高效地催化 MSR<sup>[4]</sup>. 因此, MSR 的 Ni 催化反应动力学是个受广泛关注的研究课题.

虽然以镍为催化剂的 MSR 反应动力学实验研究很多, 但至今尚无比较一致的结论. 基于不同反应路径的选择和参数确定, 不同实验获得的反应速率形式差异较大<sup>[4-6]</sup>. 考虑到影响 MSR 速率的基本因素包括温度及甲烷和水蒸气的浓度, 一般假定 MSR 反应速率可表示为

$$r = A p_{\text{CH}_4}^a p_{\text{H}_2\text{O}}^b \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

式中,  $a$ ,  $b$  和  $E_a$  分别是 MSR 的甲烷和水的反应级数及活化能. 采用这一形式, 主要实验结果为<sup>[7-13]</sup>:

① 活化能分布于  $58 \sim 229 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  之间, 差别巨大. ② 不同实验测出的 MSR 反应速率 (式 (2)) 前置因子 ( $A$ ) 有好几个数量级上的差别<sup>[7-13]</sup>. 结果迥异的活化能及前置系数结果给分析 Ni 的催化性能及 MSR 的工作状态造成了很大困难. 目前对活化能和

前置系数结果的解释局限于 MSR 反应速率受多种因素影响这种笼统和含糊不清的说法. ③ 甲烷反应级数的结果在  $0.7 \sim 1.3$  区间, 一般认为应取  $a=1$ . ④ 水汽反应级数的结果比较分散<sup>[7-8, 10-13]</sup>,  $b$  取值在  $-1.2 \sim 1$  内, 没有相对集中的值. 一般的解释<sup>[7-8, 10-13]</sup> 是表观  $b$  随水含量的增加而减少: 水碳比 (水汽分压/甲烷分压, S/C) 小时  $b > 0$ , 过量时  $b < 0$ . 迄今为止尚未有人提出一个表观  $b$  会随水含量变化而变化的统一理论表达式.

本文将系统总结实验给出的主要 MSR 速率模型, 对不同 MSR 速率模型的共性与差异性特征进行分析归纳. 通过结合 MSR 速率正比于 Ni 催化剂表面积物理图像, 合理提取出了影响前置系数  $A$  的基本因素, 提出了一个活化能基本确定、 $A$  值不确定性范围有限且适宜于任意水汽含量的统一的 MSR 速率理论表达式. 该模型对貌似千差万别的 Ni 基催化剂催化的 MSR 实验结果进行了合理统一的解释, 也有利于 SOFC 的理论模拟分析并使理论模拟分析更好地服务于 SOFC 技术的发展.

## 1 理论方法

为提出一个比较合理和有一定普适性的 MSR 速率表达式, 我们先对已有的一些基于实验测量的具有代表性的 MSR 速率模型进行归纳总结, 相关实验数据也将被用来检验本文所提出的 MSR 反应速率理论模型的合理性.

### 1.1 甲烷水汽重整反应速率模型总结

Ni 催化的 MSR 反应动力学研究有不少文献报道, 基于实验结果而归纳出的理论模型主要分为 3 类: ① 以式 (2) 拟合实验数据, 获得甲烷和水汽的反应级数及活化能. ② 假设甲烷裂解为 MSR 的唯一控速步骤, 可以推出反应速率正比于甲烷分压的简单形式<sup>[14]</sup>, 即  $r = k p_{\text{CH}_4} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ . 由此拟合实验数据以获得活化能和前置系数. ③ 采用一般性的 Langmuir-Hinshelwood 反应动力学表达形式拟合实验结果, 获得相关模型参数<sup>[15]</sup>. 这 3 类研究的代表性结果及其实验条件如表 1 所列.

表 1 不同形式的 MSR 反应速率实验结果总结

Tab. 1 Summary of the experimental results on the MSR reaction rate expressed in different forms

	速率形式	文献	$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$T / \text{K}$	$S/C$
式(2)	$k p_{\text{CH}_4}^{0.85} p_{\text{H}_2\text{O}}^{-0.35}$	[7]	95	1 023~1 173	1.53~2.5
	$k p_{\text{CH}_4}^{0.98} p_{\text{H}_2\text{O}}^{-0.09}$	[8]	116.8	850~1 000	3~6
	$k p_{\text{CH}_4}^{1.2}$	[9]	58	1 173~1 273	1.5~2.5
	$k p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}^{-1.25}$	[10]	74~98	1 073~1 273	2~8
	$k p_{\text{CH}_4}^{0.8} p_{\text{H}_2\text{O}}^{-0.2}$	[11]	183	873~1 073	1.7~4
	$k p_{\text{CH}_4}^{0.7}$	[11]	166	923~1 023	1.7~5
	$k p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}$	[12-13]	96.1	873~1 073	0.03~0.1
正比于甲烷分压形式	$k p_{\text{CH}_4}$	[14]	96.1	783~958	3
	$k p_{\text{CH}_4}$	[16]	63.3	923~1 223	2
	$k p_{\text{CH}_4}$	[17]	82	1 023~1 123	3~8
	$k p_{\text{CH}_4}$	[18]	124	973~1 073	3
Langmuir-Hinshelwood 形式	$k_{\text{ad}} p_{\text{CH}_4} \left( 1 - \frac{k_{\text{ad}}}{k_r K_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right)$	[15]	229	1 073~1 173	0.08~1

从表 1 可以看出,不同实验结果给出的 MSR 速率方程差异是非常大的. 总体而言,甲烷的反应级数在 0.7~1.3 之间,水汽反应级数在 -1.25~1 之间,活化能在 58~229  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  之间. 除实验测量误差外,造成这么大的反应速率差异的原因可归结于 Ni 的催化性能与其形貌、衬底材料、工作条件如水碳比和通气速率等密切相关<sup>[11]</sup>.

## 1.2 近似普适 MSR 速率方程的构建

从上面代表性 MSR 实验结果的总结可以看出,影响反应动力学的因素很多. 不但不同实验小组的结果不同,同一小组不同实验的结果<sup>[11,15,18]</sup>也差异很大,要归纳总结出能精确反映不同实验结果的动力学方程显然是不现实的. 因此,本文的研究目标是提出一个接近普适且使用方便的 MSR 反应动力学速率模型,该模型能反映出影响 MSR 反应速率的主要因素,并能以尽量少的可调参数对貌似很不相同的实验结果给出合理数值拟合. 为此,需要对有关实验结果作进一步梳理.

首先,甲烷的反应级数在 1 附近,且分布范围较小. 就描述 MSR 反应的方程式(1)而言,甲烷反应级数为 1 是符合质量作用定律的预期的. 由于实验的甲烷反应级数与 1 相差在 0.3 以内,将甲烷反应级数设为 1 既比较合理,也不会引入很大的误差.

其次,MSR 发生于 Ni 表面. 不同 Ni 表面对应的活化能不同,但就统计而言,不同表面的组成比例比较确定,即 Ni 催化 MSR 具有比较确定的表观活化能  $E_a$ . 除非催化位点受到破坏, Ni 所接触的材料

对其催化性能虽有所影响,但影响应该比较有限. 换言之,58~229  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  之间的实验活化能分布区间明显过大. 实际上,最新的理论与实验对比表明<sup>[12-13,19]</sup>,  $E_a$  必在 100  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  左右,且 Zeppieri<sup>[14]</sup>测得的 96.1  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  是能很好解释 Liu 实验中 SOFC 开路电压结果的  $E_a$  值. 此外,不同第一性原理计算<sup>[20-22]</sup>获得的值也在 85~110  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  之间. 因此,可合理地在 MSR 速率模型中将  $E_a$  确定为一合理定值,这里取 96.1  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

再次,由于 MSR 发生于 Ni 表面,测得的反应速率应该与实验所用 Ni 的总表面积成正比. 因此,式(2)中的 A 应正比于 Ni 的总表面积( $S_{\text{Ni}}$ ),即  $A = K_{\text{MSR}} S_{\text{Ni}}$ .

最后,水反应级数与水碳比相关是基于众多实验结果的共识. 由于式(1)和质量作用定律,在低水碳比情况下,水的反应级数应为 1. 在较低水碳比即水含量相对不足时,水含量的增加有利于 MSR 反应的进行,水反应级数为正是可预期的. 水汽充足即水汽开始可以充分包围 Ni 表面的甲烷裂解物时,增加水汽含量不能进一步提高 MSR 反应速率,此时水汽的反应级数为 0. 再进一步增加水含量不但不能加快 MSR 反应,还会阻碍燃料甲烷向 Ni 表面的传输,从而表现为负的反应级数. 因此,需要构造一个能使表观水反应级数随水汽含量的增加而由 1 逐渐转变为负值的表达式. 一个简单的选择是

$$f(p_{\text{H}_2\text{O}}) = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + ap_{\text{H}_2\text{O}} + bp_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad (3)$$

如果水表观反应级数为 0 时对应的水汽分压为  $p_0$ , 则由式(3)可知,  $b = p_0^{-2}$ . 若  $f(p_0)$  可由某种方式定出, 则  $a = [p_0/f(p_0) - 2]/p_0$ . 一般地, 若知  $f(p_1)$ , 则  $a = [p_0/f(p_1) - 1 - (p_1/p_0)^2]/p_1$ .

根据上面的讨论, MSR 反应速率可合理表示为

$$r = A p_{\text{CH}_4} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + a p_{\text{H}_2\text{O}} + b p_{\text{H}_2\text{O}}^2} \exp\left(-\frac{96.1}{RT}\right) = k_{\text{MSR}} S_{\text{Ni}} p_{\text{CH}_4} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + a p_{\text{H}_2\text{O}} + b p_{\text{H}_2\text{O}}^2} \exp\left(-\frac{96.1}{RT}\right) \quad (4)$$

由于 Zeppieri<sup>[14]</sup> 与 Liu<sup>[12]</sup> 实验及相应理论分析<sup>[13]</sup> 均给出式(4)所需的  $E_a = 96.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  的结果, 以这两个实验结果为基础推测式(4)的模型参数具有合理性. 由 Liu 的实验结果分析<sup>[12-13]</sup> 可知, 其单位阳极体积的反应率前置系数为  $k_{\text{MSR}} S_{\text{Ni}} = 7.57 \times 10^8 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-2}$ . 考虑其电极微结构<sup>[12-13, 19]</sup> 和  $f(p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03) \approx 0.03$ , 可得  $k_{\text{MSR}}(\text{Liu}) = 103 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-2}$ .

Zeppieri<sup>[14]</sup> 的实验测量给出的单位催化剂体积的反应率前置系数水汽分压之积平均为

$$k_{\text{MSR}} S_{\text{Ni}} f(p_{\text{H}_2\text{O}}) = 9.46 \times 10^7 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1},$$

对应的平均表面积为  $3.88 \times 10^6 \text{ m}^2$ . 采用  $K_{\text{MSR}}(\text{Zeppieri}) = K_{\text{MSR}}(\text{Liu})$ , 得  $f(p_{\text{H}_2\text{O}}) = 0.237 \approx 1/4$ . 考虑到 Zeppieri<sup>[14]</sup> 结果是基于  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.75 \text{ bar}$  时 MSR 反应速率与水偏压无关而得出的, 可设  $p_0 = 0.75 \text{ bar}$ . 由  $p_0 = 0.75 \text{ bar}$  和  $f(p_0) = 1/4$  得  $a = 4/3 \text{ bar}^{-1}$  和  $b = 16/9 \text{ bar}^{-2}$ .

综上所述, 单位 Ni 表面的 MSR 反应速率可表示为

$$r_s = r/S_{\text{Ni}} = k_{\text{fit}} \frac{103 p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + a p_{\text{H}_2\text{O}} + b p_{\text{H}_2\text{O}}^2} \exp\left(-\frac{96.1}{RT}\right) \quad (5)$$

这里约定  $r_s$  以  $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$  为单位,  $r$  以  $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$  为单位,  $S_{\text{Ni}}$  以  $\text{m}^2$  为单位, 压强以  $\text{bar}$  为单位,  $b = p_0^{-2}$ ,  $a = (4p_0 - 2)/p_0$ ,  $p_0$  是水表观反应级数为 0 时对应的水汽分压.  $k_{\text{fit}}$  为无量纲拟合参数, 用于反映不同催化剂的差别. 由上面讨论可知,  $k_{\text{fit}}(\text{Liu}) \approx 1$ . 虽然催化剂的确会有不同的催化性能, 但其单位表面积的催化性能应该不会有数个数量级的差别. 据此, 正常可预期的  $k_{\text{fit}}$  应在 0.1~10 之间取值.

## 2 结果检验

目前实验研究对 MSR 反应速率的表述尚不规

范, 通常有 3 类反应速率单位: ① 摩尔每秒每克催化剂  $[\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}]$ , ② 摩尔每秒每立方米阳极  $[\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}_{\text{anode}}^{-3}]$ , ③ 摩尔每秒每平方米阳极  $[\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}_{\text{anode}}^{-2}]$ . 这些表述是造成不同催化剂 MSR 反应速率差别巨大的一部分原因. 为检验式(5), 需计算不同表述所对应的  $S_{\text{Ni}}$ . 记催化剂比表面积为  $S$ , SOFC 阳极中催化剂质量密度为  $\rho$ , 阳极厚度为  $l$ , 则  $S_{\text{Ni}}$  对上述 3 类反应速率表述分别对应于  $S$ ,  $S\rho$  和  $S\rho l$ . 在下面的讨论中, 若实验测量了比表面积, 则其实验值被用于  $S_{\text{Ni}}$  的计算. 若实验值在一定范围变化, 则采用其平均值. 若无实验测量值但实验对催化剂微结构有所描述, 则该微结构被用于  $S_{\text{Ni}}$  的推算. 由于大部分实验给出的  $S$  在  $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  上下<sup>[5, 8, 14-16, 18, 23]</sup>, 若测量值和催化剂微结构均缺失时, 则设  $S = 5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ .

图 1 给出了  $p_0 = 0.75 \text{ bar}$  时式(5)与几组实验数据的比较. 这些实验都包含甲烷分压对催化速率影响的结果. 从图 1 可以看出, 催化速率正比于甲烷分压的数学关系可以很好地解释大部分实验结果. 根据催化速率与甲烷分压的关系容易获得明确的  $k_{\text{fit}}$  值, 所得  $k_{\text{fit}}$  值均与 1 在数量级上相同, 表明不同催化剂的单位表面积催化能力并无特别巨大的差别. 值得特别指出的是, 虽然不同实验推测出的活化能非常不同, 小至  $58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和高达  $229 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 对应于式(5)所用活化能值的 60% 至 238%, 式(5)仍能较好地拟合实验结果. 拟合  $E_a = 58$  和  $E_a = 229 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  所得  $k_{\text{fit}}$  值分别为 0.25 和 1.99, 与其他实验结果拟合所得的  $k_{\text{fit}}$  值范围 0.23~1.66 (见表 2) 相似. 考虑到同一实验组不同测试数据具有较大的变化范围<sup>[10-11, 18]</sup>, 可以认为式(5)及其  $E_a = 96.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  很好地反映了  $E_a = 58$  和  $E_a = 229 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  对应实验在其所测温度范围的实验结果. 换句话说, 由于实验的固有误差, 较小温度变化范围测量的实验数据所给出的活化能结果并不可靠, 同一组实验数据可以用很不相同的活化能解释.

在图 1 中, 由催化速率与甲烷分压成正比关系获得的  $k_{\text{fit}}$  值被用于进一步比较理论和实验催化速率随水汽分压的变化. 虽然理论和实验催化速率随水汽分压变化的比较远不如相应的甲烷分压依赖关系的对比效果, 但理论与实验的偏差一般在 10% 左右, 最大不超过 50%, 远小于同一实验组不同测试数据可变化一个数量级的范围<sup>[10-11, 18]</sup>. 因此, 该理论与实验的偏差是完全可以接受的.

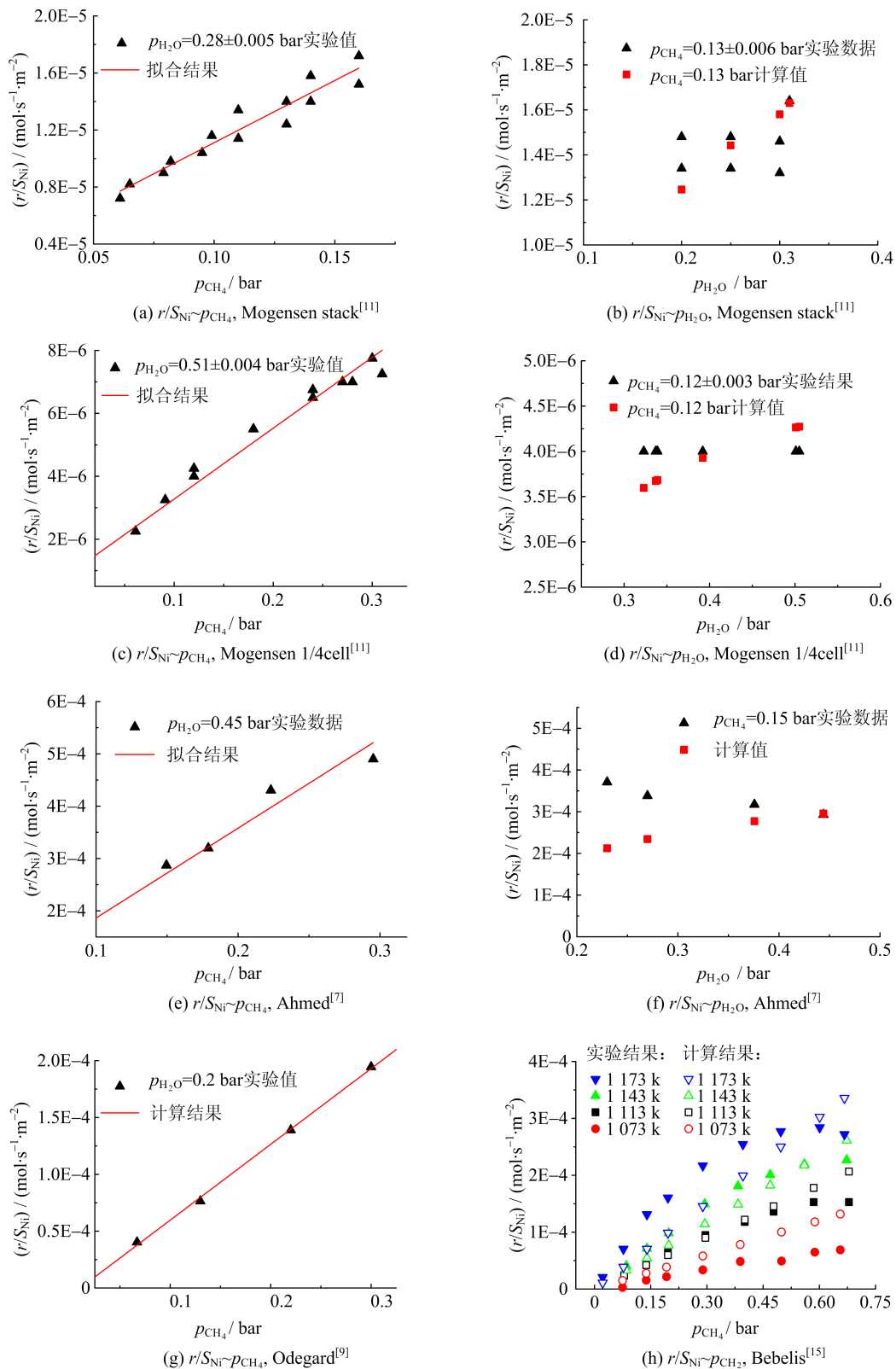


图 1 理论与实验 MSR 反应速率随甲烷及水汽分压变化的比较

Fig. 1 Comparison of experimental and theoretical results on the dependence of the MSR reaction rate on the methane and steam partial pressures

图 2 给出了式(5)与几组实验 MSR 反应速率随温度变化关系的比较. 需要指出, Lee 实验<sup>[10]</sup>中相同催化剂在非常相近的工作条件下实验所得反应速率可以有量级上的差别, 该差别反映了实验具有明显的操作控制问题. 因此, 图 2(c) 仅采用 Lee 实验<sup>[10]</sup>所得最高反应速率即其 N4Z4 样品之 5、7 和 9 三组数据, 以使理论与催化剂处于良好工作状态时的实验结果相比较. 对于文献[8, 16-17]实验, 由于文献仅提供拟合实验所得的反应速率表达式而未提供原始实验数据, 图 2(d) 对比的“实验结果”其实只是由其反应速率表达式在其实验工作温度区间所推算的反应速率结果. 由图 2(a) 和表 2 可以看出, 同一实验组制作的貌似很相同的催化剂 (Ni(A)、Ni(B) 和 Ni(C)) 其催化反应速率可以有接近一倍的差别, 但最佳拟合  $k_{\text{fit}}$  值则只在 1.06 至 1.3 之间变化. 该结果侧面反映了式(5)理论模型的鲁棒性. 综合而言, 图 2 拟合所得  $k_{\text{fit}}$  值在 0.23~1.3 之间 (见表 2), 与图 1 拟合所得的  $k_{\text{fit}}$  值变化区间相仿.

表 2 总结给出了理论模型式(5)与实验对比的结果及对比所用催化剂结构参数. 除标准差外, 表 2

还给出了平均差异率 (理论与实验相对误差绝对值的平均) 以进一步表征理论计算与实验原始数值的差异情况. 理论与不同实验对比的平均差异率在 7.3%~34% 之间. 该平均差异率范围相较于一些实验文献自身总结给出公式的差异率范围已经在很大程度上缩小. 因此, 式(5)与实验结果的对比虽不完美, 但已基本合理, 甚至可以说是令人满意的.

综上所述, 虽然 MSR 反应速率实验结果在文献中的表述貌似差别很大而显得杂乱无章, 当归一化为单位催化剂表面积的反应速率则差别有限. 在取活化能  $E_a$  为固定参考值  $96.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  情况下, 式(5)便能合理统一地解释不同实验结果. 不同实验结果或催化剂表现为  $k_{\text{fit}}$  在 0.23~1.99 之间取值. 比较而言, 对时间较早实验结果拟合所得的  $k_{\text{fit}}$  相对偏小, 间接反映了近年催化剂性能的改进.

在上面的理论模型与实验结果的比较中假定了  $p_0 = 0.75 \text{ bar}$  (对应于水碳比为 3). 表 3 给出了  $p_0 = 2/3, 5/7$  和  $3/4 \text{ bar}$  (分别对应于水碳比为 2, 2.5 和 3) 时式(5)与实验拟合结果的比较. 由表 3 可见, 不同  $p_0$  所得  $k_{\text{fit}}$  和平均差异率均很相似, 改变  $p_0$  的

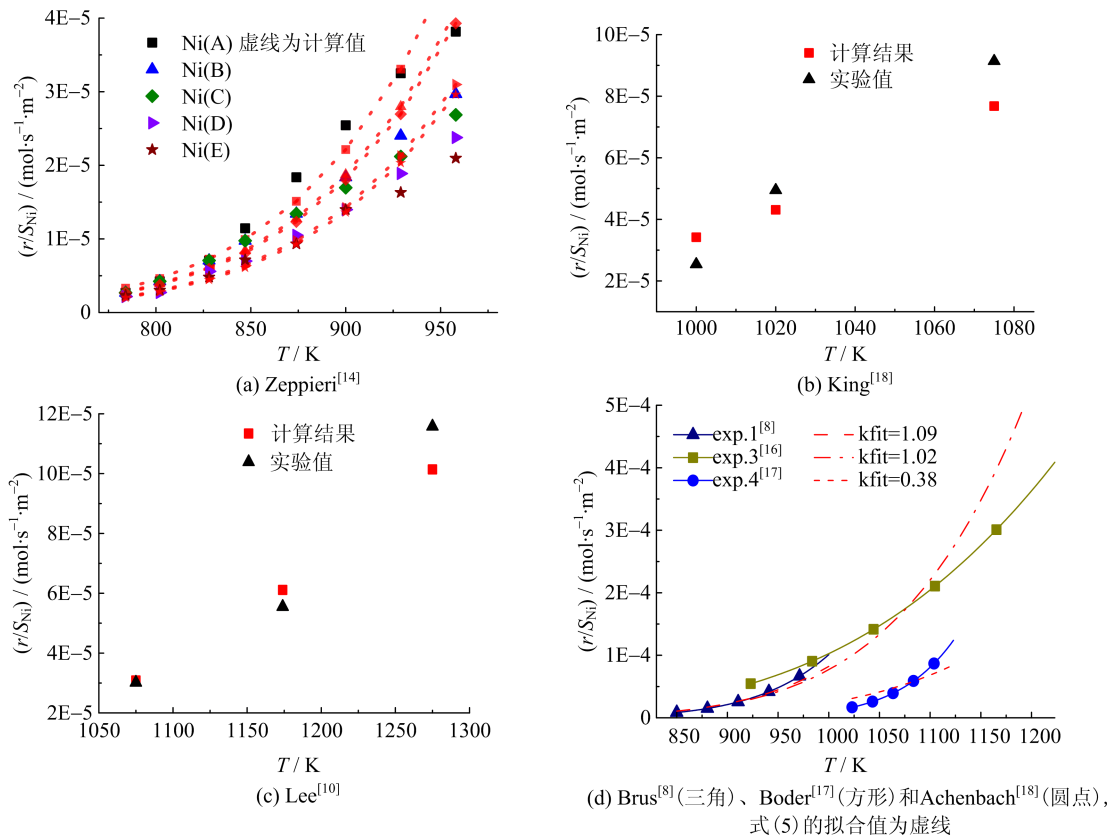


图 2 理论与“实验”MSR 反应速率随温度变化的比较

Fig. 2 Comparison of experimental and theoretical results on the temperature dependence of the MSR reaction rate

表 2 式(5)及所用实验相关参量与实验结果的比较结果

Tab. 2 Comparison of Eq. (5) with the experimental results and the parameters used in the comparison

$k_{\text{fit}}$	实验数据来源	厚度/ $\mu\text{m}$	Ni 密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	温度/K	平均差异率/%	标准差
1.66	文献[7]	50	1.6	5	1 153	15	0.29
0.90	stack <sup>[11]</sup>	—	—	5	973	9.2	0.16
0.40	1/4 cell <sup>[11]</sup>	50	1.6	5	923	14	0.14
1.30	Ni(A) <sup>[14]</sup>	—	0.20	14.3	—	13	0.15
1.10	Ni(B) <sup>[14]</sup>	—	0.20	14.3	—	13	0.14
1.06	Ni(C) <sup>[14]</sup>	—	0.20	14.3	—	17	0.18
0.83	Ni(D) <sup>[14]</sup>	—	0.40	14.3	—	11	0.13
0.80	Ni(E) <sup>[14]</sup>	—	0.36	14.3	—	14	0.15
0.25	文献[9]	—	—	2	1 273	7.3	0.03
0.76	文献[18]	—	—	0.45~1.1	—	16	0.20
0.23	文献[10]	—	—	0.2	—	8.4	0.09
1.99	文献[15]	—	—	1.2	—	34	0.34
1.09	文献[8]	—	2.5	5.2	—	16	0.11
1.02	文献[17]	40	1.6	2~4.4	—	20	0.31
0.38	文献[18]	1400	1.6	5	—	32	0.32

表 3  $p_0$  参数对理论与实验结果比较的影响Tab. 3 The effect of parameter  $p_0$  on the comparison of theoretical and experimental results

实验数据来源	$k_{\text{fit}}$ ( $p_0=2/3$ )	差异率/%	$k_{\text{fit}}$ ( $p_0=5/7$ )	差异率/%	$k_{\text{fit}}$ ( $p_0=0.75$ )	差异率/%
文献[7]	1.61	16	1.64	16	1.66	15
stack <sup>[11]</sup>	0.87	8.4	0.89	9.6	0.90	9.2
1/4 cell <sup>[11]</sup>	0.39	14	0.40	13	0.40	14
Ni(A) <sup>[14]</sup>	1.31	13	1.30	13	1.30	13
Ni(B) <sup>[14]</sup>	1.11	13	1.10	13	1.10	13
Ni(C) <sup>[14]</sup>	1.07	16	1.06	16	1.06	17
Ni(D) <sup>[14]</sup>	0.83	11	0.83	11	0.83	11
Ni(E) <sup>[14]</sup>	0.80	14	0.80	14	0.80	14
文献[9]	0.25	7.3	0.25	7.3	0.25	7.3
文献[18]	0.54	16	0.54	16	0.54	16
文献[10]	0.22	8.7	0.23	8.5	0.23	8.4
文献[15]	2.00	33	1.99	34	1.99	34
文献[8]	1.10	16	1.09	16	1.09	16
文献[17]	1.09	19	1.09	20	1.09	20
文献[18]	0.39	32	0.38	32	0.38	32

取值不具有明显改进以上结果的效用。

### 3 结论

为解决甲烷水汽重整反应速率缺乏统一而广泛适用的表达式问题,我们在总结一系列实验结果的基础上,通过合理的理论分析,结合少量假设,给出了一个比较确定的甲烷水汽重整反应速率半经验形式,合理统一地解释了貌似相互矛盾的实验结果. 主要结论包括:① 甲烷水汽重整反应的活化能可确定在  $96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  左右. ② 不同 Ni 催化剂的单位表

面积催化性能相近,均在同一个量级内. ③ 任意水碳比的甲烷水汽重整反应速率可以用一个统一的理论表达式描述. 本文提出的甲烷水汽重整反应速率模型也为合理地模拟分析和预测以甲烷为燃料的固体氧化物燃料电池的性能行为打下了基础.

#### 参考文献 (References)

- [1] CHA S W, COLELLA W, PRINZ F B. Fuel Cell Fundamentals[M]. New York: John Wiley & Sons, 2006: 8.

- [ 2 ] MURRAY E P, TSAI T, BARNETT S A. A direct-methane fuel cell with a ceria-based anode[J]. *Nature*, 1999, 400(6745): 649-651.
- [ 3 ] SANGTONGKITCHAROEN W, ASSABUMRUNGRAT S, PAVARAJARNV, et al. Comparison of carbon formation boundary in different modes of solid oxide fuel cells fueled by methane[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 142(1): 75-80.
- [ 4 ] PETERS R, DAHL R, KLÜTTGEN U, et al. Internal reforming of methane in solid oxide fuel cell systems[J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 106(1): 238-244.
- [ 5 ] MBODJI M, COMMENGE J M, FALK L, et al. Steam methane reforming reaction process intensification by using a millistructured reactor: Experimental setup and model validation for global kinetic reaction rate estimation [ J ]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 207: 871-884.
- [ 6 ] VIPARELLI P, VILLA P, BASILE F, et al. Catalyst based on BaZrO<sub>3</sub> with different elements incorporated in the structure: II. BaZr<sub>(1-x)</sub>Rh<sub>x</sub>O<sub>3</sub> systems for the production of syngas by partial oxidation of methane [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 280(2): 225-232.
- [ 7 ] AHMED K, FOGER K. Kinetics of internal steam reforming of methane on Ni/YSZ-based anodes for solid oxide fuel cells [J]. *Catalysis Today*, 2000, 63(2): 479-487.
- [ 8 ] BRUS G. Experimental and numerical studies on chemically reacting gas flow in the porous structure of a solid oxide fuel cells internal fuel reformer [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(22): 17 225-17 234.
- [ 9 ] ØDEGÅRD R, JOHNSEN E, KAROLIUSSEN H. Methane reforming on Ni/zirconia SOFC anodes[R]. Pennington, NJ: Electrochemical Society, 1995.
- [10] LEE A L, ZABRANSKY R F, HUBER W J. Internal reforming development for solid oxide fuel cells[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1990, 29(5): 766-773.
- [11] MOGENSEND. Methane steam reforming kinetics over Ni-YSZ anode materials for Solid Oxide Fuel Cells [D]. Technical University of Denmark: Topsoe Fuel Cell A/S, 2011.
- [12] LIU J, BARNETT S A. Operation of anode-supported solid oxide fuel cells on methane and natural gas[J]. *Solid State Ionics*, 2003, 158(1):11-16.
- [13] WANG B, ZHU J, LINZ. A theoretical framework for multiphysics modeling of methane fueled solid oxide fuel cell and analysis of low steam methane reforming kinetics[J]. *Applied Energy*, 2016, 176: 1-11.
- [14] ZEPPIERI M, VILLA P L, VERDONEN, et al. Kinetic of methane steam reforming reaction over nickel-and rhodium-based catalysts [ J ]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 387(1): 147-154.
- [15] BEBELIS S, ZERITIS A, TIROPANIC, et al. Intrinsic kinetics of the internal steam reforming of CH<sub>4</sub> over a Ni-YSZ-cermet catalyst-electrode [ J ]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, 39(12): 4 920-4 927.
- [16] BODER M, DITTMAYER R. Catalytic modification of conventional SOFC anodes with a view to reducing their activity for direct internal reforming of natural gas[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 155(1): 13-22.
- [17] ACHENBACH E, RIENSCH E. Methane/steam reforming kinetics for solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 1994, 52(2): 283-288.
- [18] KING D L, STROHM J J, WANG X, et al. Effect of nickel microstructure on methane steam-reforming activity of Ni-YSZ cermet anode catalyst[J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 258(2): 356-365.
- [19] WANG B, JIANG Z, LIN Z. Multi-physics modeling of solid oxide fuel cell fueled by methane and analysis of carbon deposition[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2015, 28(3): 299-307.
- [20] KRATZER P, HAMMER B, NO J K. A theoretical study of CH<sub>4</sub> dissociation on pure and gold-alloyed Ni (111) surfaces [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1996, 105(13): 5 595-5 604.
- [21] YANG H, WHITTENJ L. Dissociative chemisorption of CH<sub>4</sub> on Ni (111) [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1992, 96(7): 5 529-5 537.
- [22] STEWART C N, EHRlich G. Dynamics of activated chemisorption: Methane on rhodium[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1975, 62(12): 4 672-4 682.
- [23] LEMONIDOU A A, VASALOS I A. Carbon dioxide reforming of methane over 5 wt. % Ni/CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2002, 228(1): 227-235.