

# 基于三元催化剂的固体氧化物燃料电池尾气 催化燃烧数值模拟

龚思琦<sup>1</sup>, 云再鹏<sup>2</sup>, 许明<sup>1\*</sup>, 敖乐<sup>2</sup>, 李初福<sup>1</sup>, 黄凯<sup>2</sup>, 孙晨<sup>2</sup>

(1. 北京低碳清洁能源研究院, 北京市 昌平区 102209; 2. 国家能源集团国华巴彦淖尔  
(乌拉特中旗)风电有限公司, 内蒙古自治区 巴彦淖尔市 015000)

## Numerical Simulation of Solid Oxide Fuel Cell Tail Gas Catalytic Combustion Based on Three-Way Catalyst

GONG Siqi<sup>1</sup>, YUN Zaipeng<sup>2</sup>, XU Ming<sup>1\*</sup>, AO Le<sup>2</sup>, LI Chufu<sup>1</sup>, HUANG Kai<sup>2</sup>, SUN Chen<sup>2</sup>

(1. National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Changping District, Beijing 102209, China; 2. CHN Energy Guohua  
Bayannur (Ullatzhongqi) Wind Power Co., Ltd., Bayannur 015000, Inner Mongolia Autonomous Region, China)

**摘要:** 固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell, SOFC)作为一种清洁高效的先进发电设备, 具有空气、燃料气分离的结构优势, 易于将燃料侧尾气中的CO<sub>2</sub>富集。为提高SOFC阳极尾气中CO<sub>2</sub>浓度, 针对商业化的三元催化剂, 综合考虑SOFC阳极尾气催化燃烧中传质、传热、化学反应过程, 建立多物理场耦合稳态模型。基于该模型, 模拟SOFC系统阳极尾气的催化燃烧特性, 研究不同入口温度、反应空速和催化剂尺寸对燃烧温度、壁面温度、H<sub>2</sub>转化率、CO转化率、出口CO<sub>2</sub>浓度等参数的影响, 得到各参数的变化趋势。借鉴已有实验, 通过优化空速, 可以将出口CO<sub>2</sub>浓度从94.72%提高至95.33%; 通过优化催化剂尺寸, 可以将出口CO<sub>2</sub>体积分数从94.72%提高至95.64%。通过分析尾气催化燃烧中不同工况下的出口CO<sub>2</sub>浓度变化特性, 为商业三元催化剂用于SOFC系统阳极尾气催化转化和尾气CO<sub>2</sub>富集提供指导。

**关键词:** 碳排放; 碳捕集; 三元催化剂; 固体氧化物燃料电池(SOFC); 数值模拟

**ABSTRACT:** As a clean and efficient advanced power generation equipment, the solid oxide fuel cell (SOFC) has the structural advantages of separation of air and fuel gas, which makes it easy to enrich the CO<sub>2</sub> in the tail gas of the fuel side. In order to improve the CO<sub>2</sub> concentration in SOFC anode tail gas, a steady-state multi-physical coupled model was established for the commercial three-way catalysts,

considering the mass transfer, heat transfer, and chemical reaction processes in the catalytic combustion of SOFC anode tail gas. Based on this model, the catalytic combustion characteristics of SOFC anode tail gas were simulated. The effects of different inlet temperature, reaction space velocities and catalyst sizes on combustion temperature, wall temperature, H<sub>2</sub> conversion, CO conversion and outlet CO<sub>2</sub> concentration were studied, and the change trend of each parameter was obtained. Based on the existing experiments, the outlet CO<sub>2</sub> volume fraction could be increased from 94.72% to 95.33% by optimizing the space velocity, and the outlet CO<sub>2</sub> concentration could be increased from 94.72% to 95.64% by optimizing the catalyst size. By analyzing the variation characteristics of outlet CO<sub>2</sub> concentration under different working conditions in the catalytic combustion of tail gas, the guidance for the commercial three-way catalyst to be used in the catalytic conversion of anode tail gas and CO<sub>2</sub> enrichment in the tail gas of SOFC system was provided.

**KEY WORDS:** carbon emission; carbon capture; three-way catalyst; solid oxide fuel cell (SOFC); numerical simulation

## 0 引言

在碳达峰、碳中和目标背景下, 能源行业开始更为积极地寻求转型<sup>[1-2]</sup>。目前, 传统发电行业碳排放占全国CO<sub>2</sub>排放总量的40%左右, 亟需通过提高发电效率、尾气碳捕集等途径来降低发电碳排放<sup>[3-6]</sup>。固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell, SOFC)是一种清洁高效的发电设备, 相比传

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0601900)。

Project Supported by National Key Research and Development Program of China (2017YFB0601900).

统的发电方式, SOFC 可将燃料的化学能直接转化为电能, 不受卡诺循环的限制, 具有很高的发电效率(60% 以上)<sup>[7-8]</sup>。另外, SOFC 的工作温度为 600~1 000 °C, 具有广泛的燃料适应性。除氢气外, SOFC 可利用各类碳基燃料(如合成气、甲烷、乙醇、煤油、柴油等)进行发电<sup>[9]</sup>, 在大型的固定式电站、中小型分布式电站、热电联供系统和移动式发电设备等方面均具有广阔的应用前景<sup>[10-12]</sup>。

为了实现煤炭清洁利用, SOFC 可以采用合成气作为燃料。SOFC 主要由阳极、阴极和电解质组成, 阳极和阴极外侧分别有阳极腔室和阴极腔室, 用于气体的供给。以合成气和氧气反应为例, 其反应原理如下: 阴极腔室内通入氧气, 在阴极获得电子, 变成氧离子, 通过电解质传导到阳极, 与阳极腔室通入的合成气发生反应, 放出电子, 生成水和二氧化碳, 电子通过外电路回路形成电流, 对外输出电能。由于 SOFC 结构的特殊性, 将燃料和空气在空间上分隔开, 因此阳极反应的尾气可以独立处理和利用。

商业 SOFC 阳极尾气由于存在少量 H<sub>2</sub> 和 CO 等可燃组分, 需要进一步处理<sup>[13]</sup>, 以提高尾气 CO<sub>2</sub> 浓度、充分利用燃料化学能, 并降低尾气污染物浓度。由于阳极尾气中 N<sub>2</sub> 的含量很低, 阳极尾气处理后, 绝大部分转化为 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub>, 尾气冷却分离后可实现 CO<sub>2</sub> 富集与利用, 助力实现“双碳”目标。

SOFC 阳极尾气处理主要包括直接燃烧与催化燃烧 2 种方式。由于阳极尾气中可燃成分含量低, 难以直接燃烧, 因此催化燃烧是更优的选择。目前, 一些学者针对合成气催化燃烧开展了相关研究, 如: 陈星<sup>[14]</sup>基于 Pt 催化剂的蜂窝陶瓷催化剂, 对 SOFC 阳极尾气催化燃烧特性进行模拟分析, 探究了入口温度、流速、气体组分和压力对 CO 和 H<sub>2</sub> 转化率的影响, 证明了利用催化燃烧处理 SOFC 阳极尾气的可行性; 文献[15-17]对 H<sub>2</sub> 和 CO 在不同贵金属催化剂下的催化动力学进行了模拟研究; Rankovic 等<sup>[18]</sup>建立了动力学模型, 研究了在 H<sub>2</sub> 存在的条件下, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Pt/Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂对 CO 的催化氧化机理, 阐释了 H<sub>2</sub> 在 Pt 和 Rh 催化剂下对 CO 氧化的促进作用;

Kéromnès 等<sup>[19]</sup>采用实验和模拟的方法, 探究了 H<sub>2</sub> 和合成气在不同压力下的燃烧特性, 通过动力学研究提出了新的反应机理; Chen 等<sup>[20]</sup>对微管内 H<sub>2</sub> 的催化燃烧进行数值研究, 详细分析了 H<sub>2</sub> 在 Pt 催化剂下气相和表面催化化学反应机理, 同时讨论了不同反应模型下的燃烧特性, 以及壁面导热系数、入口速度和管径对表面催化燃烧反应的影响; Sung 等<sup>[21]</sup>开发出新型无定型 Cu-Mn 氧化物催化剂, 并应用于催化 SOFC 电堆尾气催化燃烧, 通过调节催化剂活性成分的不同配比, 提升催化的活性和热稳定性; Lee 等<sup>[22]</sup>基于 Pt-Pd 催化剂探究了包含甲烷、氢气和一氧化碳的 SOFC 尾气的催化燃烧特性, 并分析了不同碳氧比、空速和温度的影响。

三元催化剂是一种商业化的汽车尾气处理催化剂, 用于转化汽车尾气中残留的碳氢化合物、碳氧化物和氮氧化物, 主要活性成分为贵金属 Pt、Rh 和 Pd<sup>[23-24]</sup>。若将三元催化剂用于 SOFC 阳极尾气处理, 其催化剂中的贵金属成分可以有效提高 H<sub>2</sub> 和 CO 的转化率, 且与其他贵金属催化剂相比, 三元催化剂在经济性上更具竞争力。本文研究团队<sup>[13]</sup>前期通过实验验证了商业三元催化剂用于 SOFC 阳极尾气催化氧化的可行性, 然而目前三元催化剂的模拟研究主要集中在汽车三元催化器的起燃特性<sup>[25-26]</sup>、流场分布<sup>[27-28]</sup>和反应机理<sup>[29-31]</sup>等方面, 在 SOFC 系统耦合的研究较少。

为此, 本文基于前期实验, 综合考虑 SOFC 阳极尾气催化燃烧中传质、传热、化学反应过程, 构建了二维轴对称多物理场耦合稳态模型, 探究了不同入口温度、空速和催化剂形态对商业三元催化剂处理 SOFC 阳极尾气的反应特性, 以及提高出口 CO<sub>2</sub> 浓度的方法, 为 SOFC 阳极尾气的处理提供指导。

## 1 模型与计算方法

### 1.1 模型建立

本文采用多物理场耦合模拟软件 Comsol Multiphysics 建立稳态求解模型。为降低计算量和模型复杂度, 根据轴对称原则, 将三维模型降维为二维轴对称模型, 如图 1 所示。反应器长度为

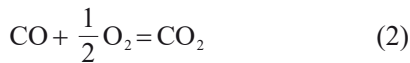
100 mm, 内半径为10 mm, 管壁厚度为1 mm; 三元催化剂层位于反应器中部, 催化剂层半径为10 mm, 高度为10 mm。SOFC阳极尾气与当量的氧气混合后, 以一定的流速和入口温度进入反应器, 经过一段自由流动后进入三元催化剂层, 在催化层发生放热的催化氧化反应, 反应尾气经过反应器出口排出。反应器没有外加的热源和保温, 壁面与外界通过对流和辐射传热。计算过程假定混合气体为不可压缩的理想气体, 在反应器中进行层流流动, 壁面无滑移, 忽略体积力和耗散力。



图1 物理模型简图

Fig. 1 Physical model diagram

催化燃烧总反应方程为



描述该物理模型的控制方程如下。

质量守恒方程为

$$\rho \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (3)$$

式中:  $\rho$  为气体的密度;  $\mathbf{u}$  为速度场。

动量守恒方程为

$$\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \nabla \cdot \{-p\mathbf{I} + \mu[\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T]\} \quad (4)$$

式中:  $\mathbf{I}$  为单位向量;  $p$  为压力;  $\mu$  为气体的动力黏度。

能量守恒方程为

$$\rho C_p \mathbf{u} \cdot \nabla T + \nabla \cdot (-k \nabla T) = Q \quad (5)$$

式中:  $C_p$  为恒压热容;  $T$  为温度;  $k$  为导热系数;  $Q$  为反应热, 表达式为

$$Q = \sum_i \frac{R_i \cdot H_i}{M_i} \quad (6)$$

式中:  $R_i$  为组分  $i$  的反应速率;  $H_i$  为组分  $i$  的燃烧焓;  $M_i$  为组分  $i$  的摩尔质量。

组分守恒方程表示如下:

$$\nabla \cdot \mathbf{j}_i + \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla) \omega_i = R_i \quad (7)$$

$$\mathbf{j}_i = -(\rho D_i^m \nabla \omega_i + \rho \omega_i D_i^m \frac{\nabla M_n}{M_n}) \quad (8)$$

$$D_i^m = \frac{1 - \omega_i}{\sum_{k \neq i} \frac{x_k}{D_{ik}}} \quad (9)$$

$$M_n = (\sum_i \frac{\omega_i}{M_i})^{-1} \quad (10)$$

$$R_i = v_i M_i k_{\text{rea}} \prod_r (\frac{\rho \omega_r}{M_r})^{-v_r} \quad (11)$$

$$k_{\text{rea}} = A e^{(-\frac{E}{RT})} \quad (12)$$

式中:  $\mathbf{j}_i$ 、 $D_i^m$  分别为组分  $i$  的相对质量通量、浓度扩散系数;  $x_k$  为组分  $k$  的浓度;  $D_{ik}$  为组分  $i$ 、 $k$  的二元扩散系数;  $M_n$  为平均摩尔质量;  $\omega_i$ 、 $v_i$  分别为组分  $i$  的质量分数、化学当量系数,  $\omega_r$ 、 $M_r$ 、 $v_r$  分别为反应物  $r$  的质量分数、摩尔质量、化学当量系数;  $k_{\text{rea}}$  为反应速率常数, 采用 Arrhenius 公式进行计算;  $A$  为指前因子;  $E$  为活化能;  $R$  为摩尔气体常数。

式(4)、(5)在催化剂区域采用多孔介质模型:

$$\frac{\rho}{\theta} [(\mathbf{u} \cdot \nabla) \frac{\mathbf{u}}{\theta}] = \nabla \cdot \{-p\mathbf{I} + \frac{\mu}{\theta} [\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T] - \frac{2\mu}{3\theta} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} - (\frac{\mu}{\kappa}) \mathbf{u}\} \quad (13)$$

$$\rho C_p \mathbf{u} \cdot \nabla T + \nabla \cdot \{-[\theta k_g + (1 - \theta) k_s] \nabla T\} = Q \quad (14)$$

式中:  $\kappa$  为渗透率;  $\theta$  为孔隙率;  $k_s$  为多孔介质导热系数;  $k_g$  为气体导热系数。

流场入口采用速度边界条件, 流场出口采用压力边界条件。温度场入口为温度边界, 壁面通过对流和辐射散热, 单位面积散热量表示为

$$q = h_c (T - T_{\text{ext}}) + \varepsilon \delta (T^4 - T_{\text{ext}}^4) \quad (15)$$

式中:  $h_c$  为对流传热系数;  $\delta$  为辐射散热常数;  $T_{\text{ext}}$  为外界温度;  $\varepsilon$  为发射率。

浓度场入口为恒定组分, 其参数如表1所示。

表1 入口组分参数

Tab. 1 Inlet component parameters

组分	CO	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
摩尔分数/%	4.8	8.0	1.0	29.9	6.4	49.9

本模型采用的各物性参数<sup>[16,29]</sup>如表2所示。

表2 物性参数

Tab. 2 Physical parameters

参数	数值
催化剂孔隙率 $\theta$	0.61
催化剂渗透率 $\kappa/\text{m}^2$	$10^{-6}$
发射率 $\varepsilon$	0.75
外界温度 $T_{\text{ext}}/\text{K}$	293.15
$\text{H}_2$ 转化活化能 $E_{\text{H}_2}/(\text{J/mol})$	$6.225 \times 10^4$
$\text{H}_2$ 转化指前因子 $A_{\text{H}_2}$	$8.193 \times 10^5$
CO转化活化能 $E_{\text{CO}}(\text{J/mol})$	$8.784 \times 10^4$
CO转化指前因子 $A_{\text{CO}}$	$7.46 \times 10^6$

$\text{H}_2$ 和CO的转化率定义如下：

$$\phi = \frac{m_{\text{in}} - m_{\text{out}}}{m_{\text{in}}} \times 100\% \tag{16}$$

式中 $m_{\text{in}}$ 和 $m_{\text{out}}$ 分别为入口和出口的质量流率。

1.2 网格无关性分析

网格数量是影响计算速度和计算质量的重要因素。为平衡计算速度和计算质量，需对网格数量进行分析，以得到计算速度和计算质量的双重优化。图2为同一工况不同网格数下计算得到的 $z$ 轴向中心线温度分布。可以看出，随着网格数的增加，计算结果越趋一致。当网格数为5 422和18 885时，计算结果重合度较高；当网格数为1 522时，计算结果与前两者偏差较大，计算精度不够。可见，网格数5 422的计算结果与网格数18 885的结果偏差很小，可满足计算精度的要求。

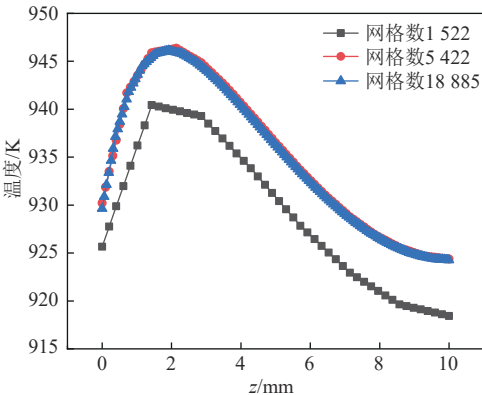


图2 不同网格数下的轴向中心线温度分布

Fig. 2 Temperature distribution of axial center line under different grid numbers

1.3 模型验证

为验证模型的准确性，将模型模拟值与文献

[13]实验值进行了对比，本模型采用的条件与实验条件相同。不同入口温度下，壁面温度、CO转化率和 $\text{H}_2$ 转化率的模拟值与实验值对比如图3所示。可以看出，在不同入口温度下，壁面温度、CO转化率、 $\text{H}_2$ 转化率的模拟值与实验值的变化趋势一致，均随着温度的升高而上升。壁面温度、CO转化率、 $\text{H}_2$ 转化率的模拟值与实验值的最大误差分别为0.67%、3.65%和0.32%，均在允许误差范围内，从而验证了模型的准确性和合理性。

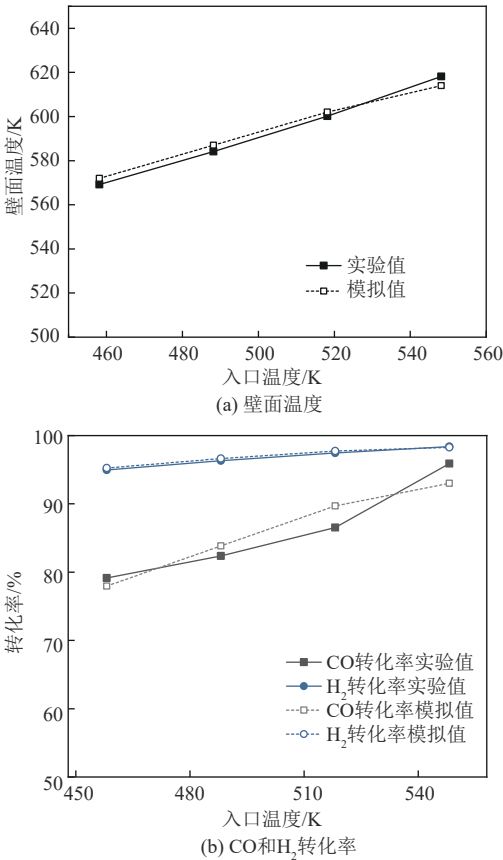


图3 不同入口温度下的参数分布

Fig. 3 Parameter distribution at different inlet temperatures

2 结果与讨论

2.1 入口温度的影响

本文研究团队前期基于固定空速和催化剂形态，通过实验分析了入口温度变化对催化剂层燃烧温度、 $\text{H}_2$ 转化率和CO转化率的影响规律<sup>[13]</sup>。在此基础上，本文利用模拟的手段研究入口温度对催化剂中心轴线上温度、 $\text{H}_2$ 摩尔分数、CO摩尔分数的影响。



当催化剂层高度为 10 mm，空速为  $88\,200\text{ h}^{-1}$  时，不同入口温度对中心轴线上参数的影响如图 4 所示。可以看出，随着入口温度从 488 K 增加至 548 K，中心轴线上温度逐渐升高。在同一入口温度下，中心轴线上温度先升高后降低，在接近催化剂层出口时趋于稳定。入口温度越高，催化剂层温度越高，最高温度出现在催化剂的前半段。随着入口温度的增加，最高温度和  $z=0$  处温

度的温差逐渐减小，并且最高温度出现的位置沿轴向下移。由于入口温度越高，反应速率越快，因此反应集中在催化剂下端，而下端反应越完全，其反应放热越大，导致上端反应放热越小。

在相同的入口温度下， $\text{H}_2$  和  $\text{CO}$  摩尔分数沿轴向逐渐减小。入口温度越高，反应速率越快， $\text{H}_2$  和  $\text{CO}$  摩尔分数下降越快。对比图 4(b)、(c) 可以发现，在相同的入口温度下， $\text{H}_2$  的反应速率比  $\text{CO}$  快，转化率更高。不同入口温度对  $\text{CO}$  的影响比  $\text{H}_2$  要大，说明  $\text{CO}$  反应对温度更加敏感，因此，在提高  $\text{CO}$  转化率并富集尾气  $\text{CO}_2$  时，需要保证一定的反应温度。

2.2 空速的影响

本文通过固定催化剂的截面积和入口流量，改变催化剂层高度(6~20 mm)来调整空速，将催化剂高度变化导致的催化剂层散热变化耦合进温度场中，从而对催化剂层高度进行优化。

在同一入口温度下选取 2 个空速分析温度场和浓度场的变化，图 5、6 分别是空速  $126\,000\text{ h}^{-1}$  和  $55\,125\text{ h}^{-1}$  条件下催化剂层的温度、 $\text{H}_2$  反应速率和  $\text{CO}$  反应速率分布情况。可以看出，在相同空速下，径向上催化剂层中心轴线上温度最高，靠近壁面处温度最低；轴向上催化剂层入口处温度最高，出口处温度最低。从浓度场来看，催化剂层入口处  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}$  反应速率最快，沿轴向逐渐变慢； $\text{H}_2$  的反应速率比  $\text{CO}$  快，反应区域沿轴向的高度减小。对比图 5、6 可知，空速减小，催化剂层温度降低，壁面区域温度升高， $\text{H}_2$  和  $\text{CO}$  的反应速率下降，反应区域高度增加。

图 7 为入口温度和空速对燃烧温度、壁面温

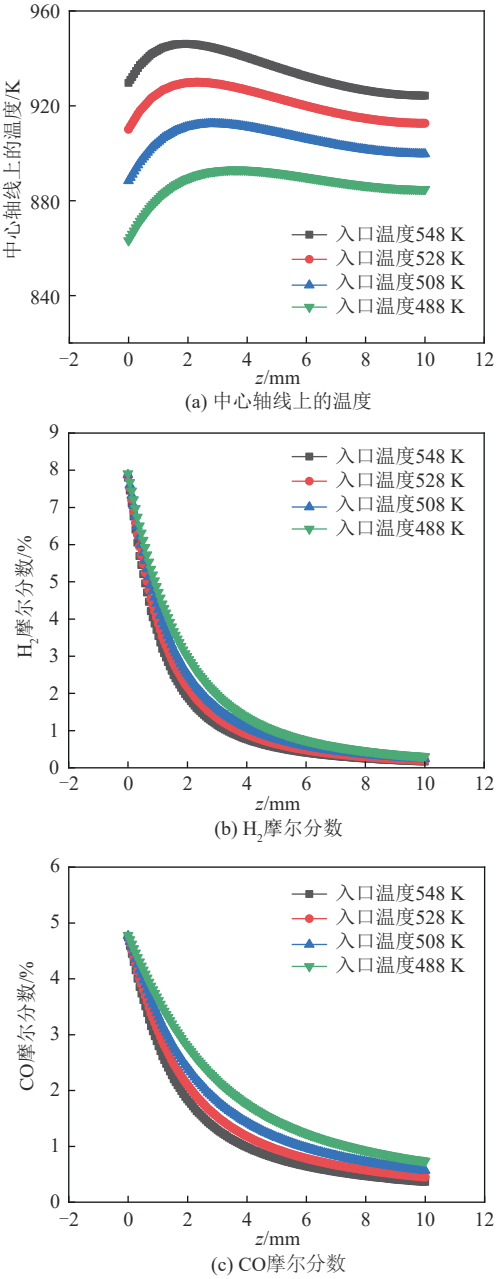


图 4 不同入口温度对中心轴线上参数的影响  
Fig. 4 Influence of different inlet temperatures on parameters on the central axis

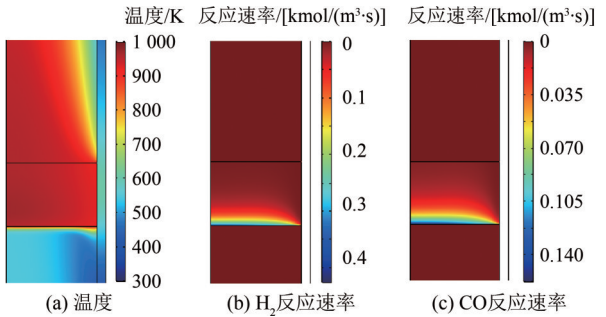
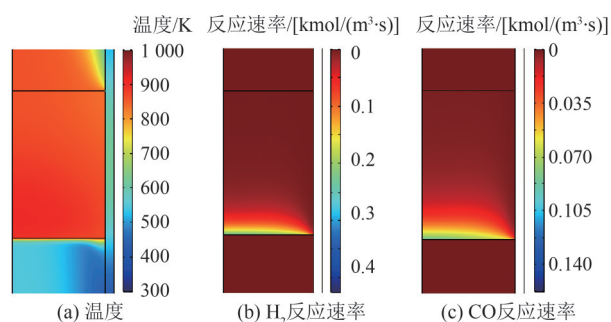
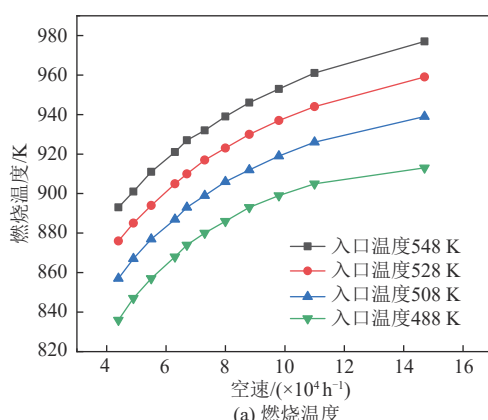
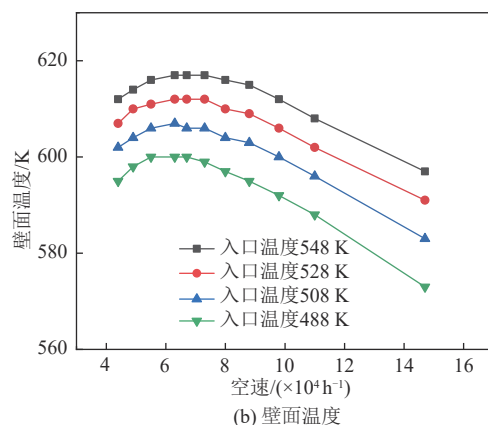


图 5 空速  $126\,000\text{ h}^{-1}$  下催化剂层的参数分布  
Fig. 5 Parameter distribution of catalyst layer at space velocity of  $126\,000\text{ h}^{-1}$

图6 空速55 125 h<sup>-1</sup>下催化剂层的参数分布Fig. 6 Parameter distribution of catalyst layer at space velocity of 55 125 h<sup>-1</sup>

(a) 燃烧温度



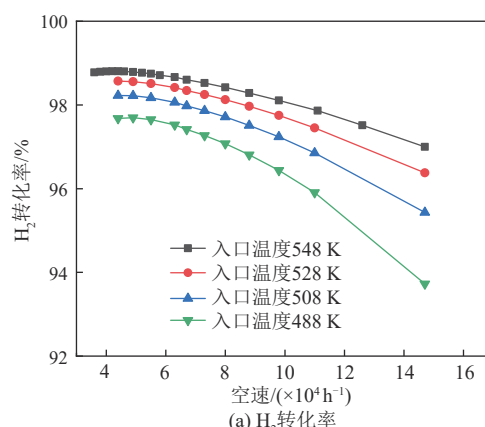
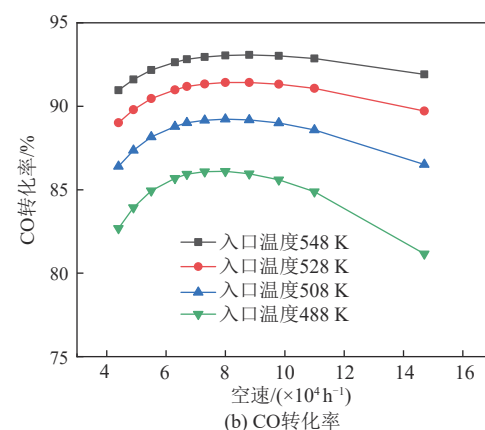
(b) 壁面温度

图7 入口温度和空速对燃烧温度、壁面温度的影响

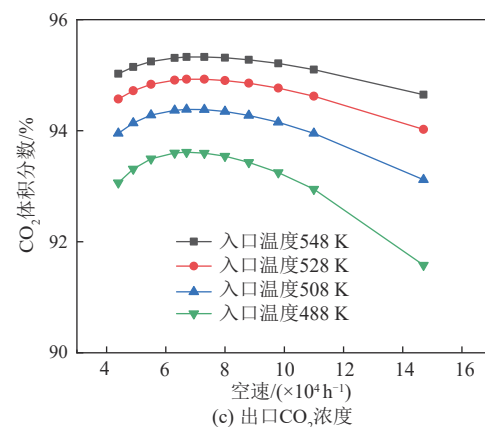
Fig. 7 Effects of inlet temperature and space velocity on combustion temperature and wall temperature

度的影响，图8为入口温度和空速对H<sub>2</sub>转化率、CO转化率和出口CO<sub>2</sub>浓度的影响。此处，燃烧温度指催化剂层最高温度；壁面温度指壁面的最高温度；出口CO<sub>2</sub>浓度指CO<sub>2</sub>占冷凝后出口气体组分的体积分数。在“双碳”背景下，出口CO<sub>2</sub>浓度可以反映尾气CO<sub>2</sub>捕集的潜力，为后续SOFC系统碳捕集提供参考。

从图7、8可以看出，随着入口温度增加，燃

(a) H<sub>2</sub>转化率

(b) CO转化率

(c) 出口CO<sub>2</sub>浓度图8 入口温度和空速对转化率、出口CO<sub>2</sub>浓度的影响Fig. 8 Effects of inlet temperature and space velocity on conversion and outlet CO<sub>2</sub> concentration

烧温度、壁面温度、H<sub>2</sub>转化率、CO转化率和出口CO<sub>2</sub>浓度均增加，但是增加的幅度均逐渐变小；随着空速的增加，即相同气体入口流量下催化剂的高度减小，壁面温度、H<sub>2</sub>转化率、CO转化率和出口CO<sub>2</sub>浓度均先上升后下降。

从图5、6可知，催化反应主要发生在催化剂的前半部分，空速越大，反应速率越快，但是反应的停留时间越短。随着空速由小变大，催化剂

层高度减小, 反应速率增大的影响占主导地位, 燃烧温度升高,  $\text{H}_2$ 和 $\text{CO}$ 转化率提高, 壁面温度也升高; 当空速增大到一定程度, 停留时间缩短的影响占主导地位, 导致反应不完全, 燃烧温度、 $\text{H}_2$ 和 $\text{CO}$ 转化率均会下降。通过比较图8(a)、(b)可知,  $\text{H}_2$ 转化率总体高于 $\text{CO}$ 转化率, 并且 $\text{H}_2$ 转化率的最高点对应的空速更大, 说明 $\text{H}_2$ 在三元催化剂上反应速率更快, 能适应更加宽泛的反应温度, 而 $\text{CO}$ 转化对温度的敏感度更高, 这一结论与图5、6是一致的。出口 $\text{CO}_2$ 浓度与 $\text{CO}$ 转化率的变化趋势基本一致, 其最高点对应的空速比 $\text{CO}$ 转化率最高点对应的空速略小。出口 $\text{CO}_2$ 浓度除了受 $\text{CO}$ 转化率的影响之外, 还受 $\text{H}_2$ 转化率的影响,  $\text{H}_2$ 转化率越高, 冷凝后出口 $\text{CO}_2$ 浓度越高。为富集尾气 $\text{CO}_2$ , 需要综合考虑入口温度和空速, 寻求出口 $\text{CO}_2$ 浓度的峰值。计算结果表明, 优化后的空速为 $70\,000\text{ h}^{-1}$ 左右。通过对比文献[13]实验结果可知, 对空速进行优化后, 出口 $\text{CO}_2$ 体积分数从94.72%提高至95.33%, 增加了0.61%。

### 2.3 催化剂尺寸的影响

不同的催化剂尺寸对催化性能会产生影响, 实验研究较为困难。本文在一定空速和催化剂体积下, 对催化剂尺寸进行优化, 为后续的催化剂制备和催化反应器的设计提供指导。

图9、10分别是催化剂高度为2、8 mm下, 催化剂层温度、 $\text{H}_2$ 和 $\text{CO}$ 反应速率的分布图。可以看出, 在催化剂高度较小的情况下, 催化剂层温度分布非常不均匀, 催化剂中心与侧边的温度差很大, 超过了100 K。 $\text{H}_2$ 和 $\text{CO}$ 的催化反应在催化剂入口处很小的高度内发生, 反应速率分布也非常不均匀。

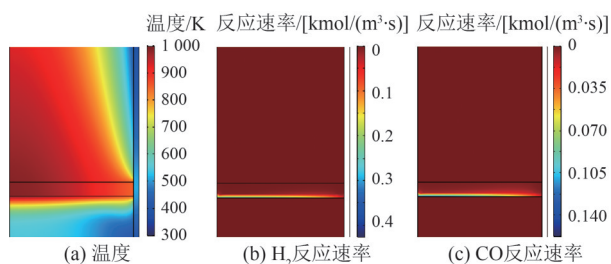


图9 催化剂高度2 mm下催化剂层的参数分布

Fig. 9 Parameter distribution of catalyst layer at catalyst height of 2 mm

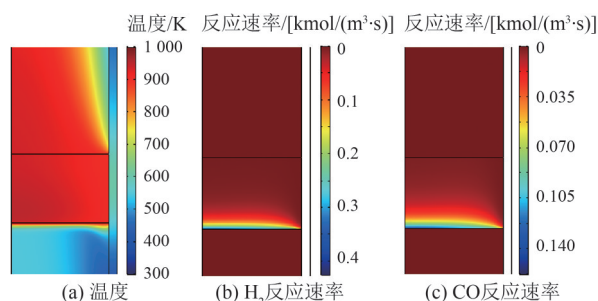
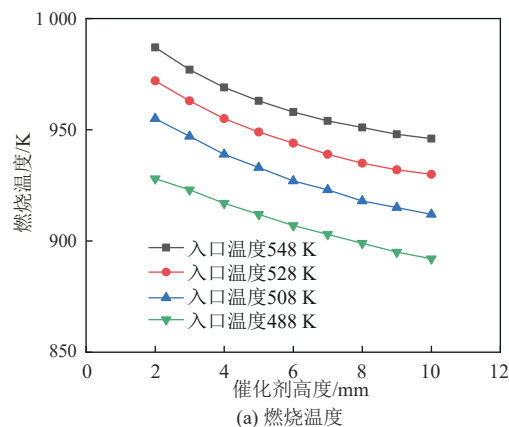


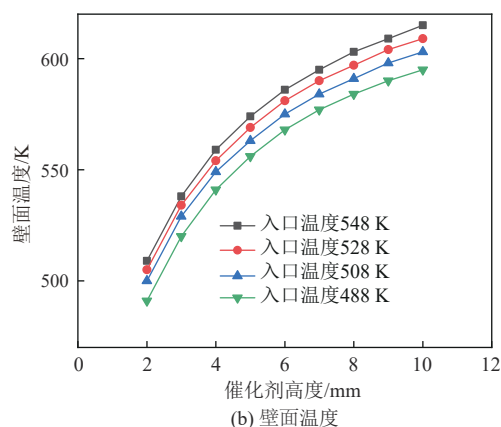
图10 催化剂高度8 mm下催化剂层的参数分布

Fig. 10 Parameter distribution of catalyst layer at catalyst height of 8 mm

图11为入口温度和催化剂尺寸对燃烧温度、壁面温度的影响, 图12为入口温度和催化剂尺寸对 $\text{H}_2$ 转化率、 $\text{CO}$ 转化率和出口 $\text{CO}_2$ 浓度的影响。可以看出, 随着催化剂高度的增加, 催化剂直径减小, 燃烧温度逐渐降低, 壁面温度逐渐升高,  $\text{H}_2$ 转化率、 $\text{CO}$ 转化率及出口 $\text{CO}_2$ 浓度均先上升后下降。入口温度越高,  $\text{H}_2$ 转化率最高点对应的催化剂高度越小;  $\text{CO}$ 转化率和出口 $\text{CO}_2$ 浓度最高点



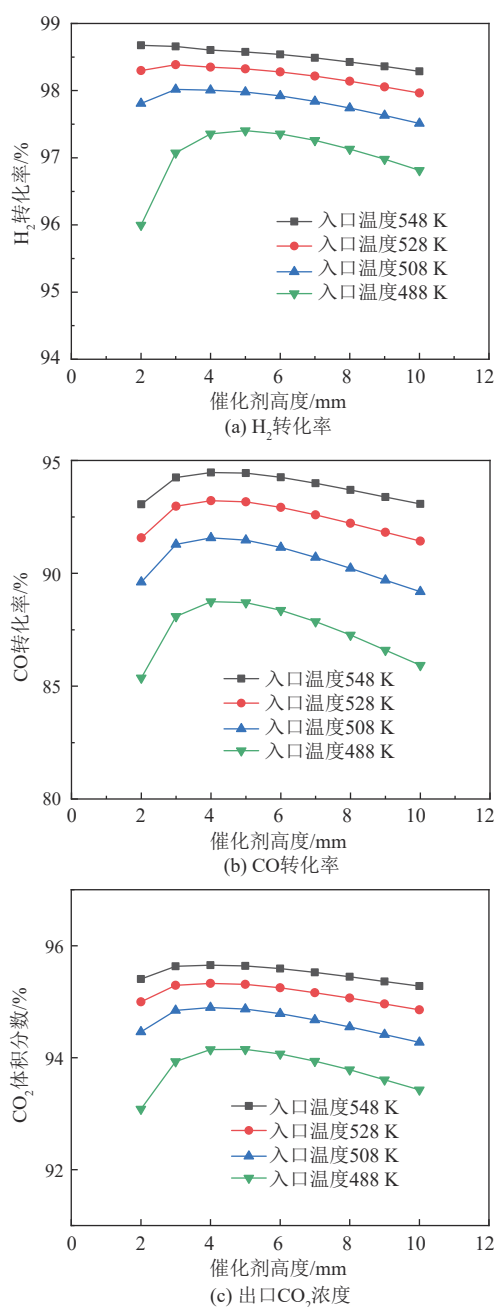
(a) 燃烧温度



(b) 壁面温度

图11 入口温度和催化剂尺寸对燃烧温度、壁面温度的影响

Fig. 11 Effects of inlet temperature and catalyst size on combustion temperature and wall temperature

图12 入口温度和催化剂尺寸对转化率、出口 $CO_2$ 浓度的影响Fig. 12 Effects of inlet temperature and catalyst size on conversion and outlet  $CO_2$  concentration

在催化剂高度为4 mm附近。

在停留时间一定的情况下, 催化剂的反应程度基本相当。当催化剂高度增加时, 散热面积增大, 催化剂整体温度降低, 壁面温度升高。催化剂高度越大, 催化剂越细长, 催化层反应温度越低, 转化率越低; 催化剂高度越小, 催化剂越扁平, 虽然燃烧温度越高, 但是沿径向温度的分布越不均匀。由图9(a)可知, 催化剂内部温度分布

非常不均匀, 虽然最高温度很高, 但是平均温度低, 影响了 $H_2$ 和CO转化率。通过对比文献[13]实验结果可知, 对催化剂尺寸进行优化后, 出口 $CO_2$ 体积分数从94.72%提高至95.64%, 增加了0.92%。

### 3 结论

采用二维轴对称稳态模型对三元催化剂催化转化SOFC系统阳极尾气的反应特性进行研究, 得到入口温度、反应空速和催化剂尺寸对燃烧温度、壁面温度等参数的影响规律, 并对反应空速和催化剂尺寸进行优化, 基于优化结果, 在不增加催化剂用量和成本的基础上, 提出了提高出口 $CO_2$ 浓度的方法, 为商业三元催化剂用于SOFC系统阳极尾气催化转化和尾气 $CO_2$ 富集提供指导。主要结论如下:

1) 燃烧温度、壁面温度、 $H_2$ 转化率、CO转化率、出口 $CO_2$ 浓度均随入口温度的升高而升高。中心轴线上反应速率越快,  $H_2$ 和CO转化率越高, 但是入口温度对CO转化的影响比 $H_2$ 要大, 说明CO反应对温度更加敏感, 因此, 提高CO转化率并富集尾气 $CO_2$ 时需保证一定的反应温度。

2) 燃烧温度、壁面温度、 $H_2$ 转化率、CO转化率、出口 $CO_2$ 浓度均随空速的增大先升高后降低。对比实验结果, 当空速优化为 $70\,000\,h^{-1}$ 左右时, 出口 $CO_2$ 体积分数提高了0.61%。

3) 在空速和催化剂体积一定的前提下, 改变催化剂尺寸, 随着催化剂高度的增加, 催化剂直径减小, 燃烧温度逐渐降低, 壁面温度逐渐升高,  $H_2$ 转化率、CO转化率以及出口 $CO_2$ 浓度均先上升后下降。当催化剂高度为4 mm左右时, 出口 $CO_2$ 浓度最高, 对比实验结果, 出口 $CO_2$ 体积分数提高了0.92%。

### 参考文献

- [1] 周原冰, 杨方, 余潇潇, 等. 中国能源电力碳中和实现路径及实施关键问题[J]. 中国电力, 2022, 55(5): 1-11. ZHOU Y B, YANG F, YU X X, et al. Realization pathways and key problems of carbon neutrality in China's energy and power system[J]. Electric Power,



- 2022, 55(5): 1-11.
- [2] 姜红丽, 刘羽茜, 冯一铭, 等. 碳达峰、碳中和背景下“十四五”时期发电技术趋势分析[J]. 发电技术, 2022, 43(1): 54-64.  
JIANG H L, LIU Y X, FENG Y M, et al. Analysis of power generation technology trend in 14th Five-Year Plan under the background of carbon peak and carbon neutrality[J]. Power Generation Technology, 2022, 43(1): 54-64.
- [3] 负保记, 张恩硕, 张国, 等. 考虑综合需求响应与“双碳”机制的综合能源系统优化运行[J]. 电力系统保护与控制, 2022, 50(22): 11-19.  
YUN B J, ZHANG E S, ZHANG G, et al. Optimal operation of an integrated energy system considering integrated demand response and a “dual carbon” mechanism[J]. Power System Protection and Control, 2022, 50(22): 11-19.
- [4] 严中华, 王建功, 朱英刚, 等. 考虑碳排放流理论的风-碳捕集-电转气联合新型中长期调度方式[J]. 智慧电力, 2022, 50(6): 14-21.  
YAN Z H, WANG J G, ZHU Y G, et al. New medium-long term dispatching mode of wind-carbon capture P2G combined system considering carbon emission flow theory[J]. Smart Power, 2022, 50(6): 14-21.
- [5] 廖跃洪, 陈洁, 杨彦飞, 等. 考虑碳捕集电厂综合灵活运行下的含P2G和光热电站虚拟电厂优化调度[J]. 电力建设, 2022, 43(4): 20-27.  
LIAO Y H, CHEN J, YANG Y F, et al. Optimal scheduling of virtual power plant with P2G and photo-thermal power plant considering the flexible operation of carbon capture power plants[J]. Electric Power Construction, 2022, 43(4): 20-27.
- [6] 严斐. 中国电力行业碳排放省域聚类及影响因素差异分析[D]. 北京: 华北电力大学, 2019.  
YAN F. Provincial clustering of carbon emissions in China's power industry and analysis of the differences of influencing factorss[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2019.
- [7] CHOUDHURY A, CHANDRA H, ARORA A. Application of solid oxide fuel cell technology for power generation: a review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, 20: 430-442.
- [8] 龚思琦, 曾洪瑜, 史翊翔, 等. 基于甲烷催化部分氧化的SOFC性能研究[J]. 燃烧科学与技术, 2019, 25(1): 60-65.  
GONG S Q, ZENG H Y, SHI Y X, et al. Study of performance of SOFC based on catalytic partial oxidation of methane[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2019, 25(1): 60-65.
- [9] GONG S Q, ZENG H Y, LIN J, et al. A robust flat-chip solid oxide fuel cell coupled with catalytic partial oxidation of methane[J]. Journal of Power Sources, 2018, 402: 124-132.
- [10] SHARAF O Z, ORHAN M F. An overview of fuel cell technology: fundamentals and applications[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 32: 810-853.
- [11] KIRUBAKARAN A, JAIN S, NEMA R K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009, 13(9): 2430-2440.
- [12] 曾洪瑜, 史翊翔, 蔡宁生. 燃料电池分布式供能技术发展现状与展望[J]. 发电技术, 2018, 39(2): 165-170.  
ZENG H Y, SHI Y X, CAI N S. Development and prospect of fuel cell technology for distributed power system[J]. Power Generation Technology, 2018, 39(2): 165-170.
- [13] 季明彬, 李大钧, 龚思琦, 等. SOFC尾气催化燃烧特性[J]. 燃烧科学与技术, 2021, 27(2): 201-207.  
JI M B, LI D J, GONG S Q, et al. Catalytic combustion characteristics of SOFC tail gas[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2021, 27(2): 201-207.
- [14] 陈星. 固体氧化物燃料电池系统优化及后燃烧室催化燃烧特性分析[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2019.  
CHEN X. Optimization of solid oxide fuel cell system and analysis of catalytic combustion characteristics of afterburner[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science & Technology, 2019.
- [15] VOLTZ S E, MORGAN C R, LIEDERMAN, JACOB D, et al. Kinetic study of carbon monoxide and propylene oxidation on platinum catalysts[J]. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 1973, 12(4): 294-301.
- [16] Ó CONAIRE M, CURRAN H J, SIMMIE J M, et al. A comprehensive modeling study of hydrogen oxidation [J]. International Journal of Chemical Kinetics, 2004, 36(11): 603-622.
- [17] LUCCI F, FROUZAKIS C E, MANTZARAS J. Three-dimensional direct numerical simulation of turbulent channel flow catalytic combustion of hydrogen over platinum[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2013, 34(2): 2295-2302.
- [18] RANKOVIC N, NICOLLE A, BERTHOUT D, et al.

- Kinetic modeling study of the oxidation of carbon monoxide-hydrogen mixtures over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(41): 20225-20236.
- [19] KÉROMNÈS A, METCALFE W K, HEUFER K A, et al. An experimental and detailed chemical kinetic modeling study of hydrogen and syngas mixture oxidation at elevated pressures[J]. Combustion and Flame, 2013, 160(6): 995-1011.
- [20] CHEN J J, WANG Q, HE Z X, et al. Numerical simulation on catalytic combustion of hydrogen inside micro tube[J]. Advanced Materials Research, 2011, 354/355: 57-61.
- [21] SUNG J G, KIM T, JUNG H K, et al. Catalytic combustion of SOFC stack flue gas over CuO and Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported by La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.67</sub>Cu<sub>0.33</sub>O<sub>3</sub> perovskite [J]. AIChE Journal, 2018(3): 940-949.
- [22] LEE T H, KIM K D, JUNG U, et al. Evaluation of monolith catalyst in catalytic combustion of anode off-gas for solid oxide fuel cell system[J]. Catalysis Today, 2023, 411/412: 2-8.
- [23] 张宏艳, 牟元平, 常志伟. 汽车尾气净化三效催化剂研究进展[J]. 化工科技, 2006, 14(5): 70-72.  
ZHANG H Y, MU Y P, CHANG Z W. Research and development of three way catalyst for purifying automobile exhaust[J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2006, 14(5): 70-72.
- [24] 魏伟, 史庆南, 魏坤霞. 汽车尾气三元净化催化剂的研究新进展[J]. 贵金属, 2002, 23(2): 61-65.  
WEI W, SHI Q N, WEI K X. New development of three-way catalysts for purifying automotive exhaust gas[J]. Precious Metals, 2002, 23(2): 61-65.
- [25] TISCHER S, JIANG Y, HUGHES K W, et al. Three-way-catalyst modeling: a comparison of 1D and 2D simulations[C]//SAE Technical Paper Series. 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States: SAE International, 2007: 1071.
- [26] 马丽萍, 宁平, 张爱敏, 等. 汽车尾气三效催化器排气系统冷启动阶段数值模拟[J]. 化工学报, 2005, 56(11): 2124-2130.  
MA L P, NING P, ZHANG A M, et al. Mathematical simulation of automotive exhaust catalytic converter in exhaust system of cold-start engine[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2005, 56(11): 2124-2130.
- [27] DI MAIO D, BEATRICE C, FRAIOLI V, et al. Modeling of three-way catalyst dynamics for a compressed natural gas engine during lean-rich transitions[J]. Applied Sciences, 2019, 9(21): 4610.
- [28] 沈人杰, 路巧艳, 崔阳, 等. 三元催化转化器内部流场的数值模拟[J]. 计算机与应用化学, 2014, 31(12): 1428-1432.  
SHEN R J, LU Q Y, CUI Y, et al. Numerical simulation for the internal flow of the three-way catalytic converter[J]. Computers and Applied Chemistry, 2014, 31(12): 1428-1432.
- [29] 吴国正, 马丽萍. 汽车尾气三元催化剂的动力学研究[J]. 广东化工, 2016, 43(8): 70-71.  
WU G Z, MA L P. The kinetic study on three-way catalysis for automobile exhaust gas[J]. Guangdong Chemical Industry, 2016, 43(8): 70-71.
- [30] RAMANATHAN K, SHARMA C S. Kinetic parameters estimation for three way catalyst modeling [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(17): 9960-9979.
- [31] CHATTERJEE D, DEUTSCHMANN O, WARNATZ J. Detailed surface reaction mechanism in a three-way catalyst[J]. Faraday Discussions, 2001(119): 371-384.
- 
- 收稿日期: 2023-01-06。
- 作者简介:
- 
- 龚思琦(1995), 女, 硕士, 工程师, 研究方向为 IGFC/SOFC 系统, siqi.gong@chnenergy.com.cn;
- 
- 许明(1979), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为反应器开发和燃料电池, 本文通信作者, ming.xu.n@chnenergy.com.cn。
- (责任编辑 尚彩娟)