

DOI: 10.19666/j.rlfed.202409206

集成化学链制氢的 CO₂ 零排放 SOFC/GT/ORC 混合动力系统性能

佟勇婧¹, 王 军¹, 池立勋¹, 程思昱², 段立强², 张汉飞²,
王秋实², 王浩博³, 黄 龔¹

(1. 中国石油天然气股份有限公司规划总院, 北京 100000

2. 华北电力大学能源动力与机械工程学院, 北京 100000

3. 中石油昆仑燃气有限公司, 北京 100000)

[摘 要] 提出一种新型集成化学链制氢的 CO₂ 零排放固体氧化物燃料电池/燃气轮机/有机朗肯循环混合动力系统, 在实现高效发电的同时, 高效分离捕集 CO₂。系统以甲烷为燃料, 通过化学链反应产生氢气进入燃料电池, 避免了电池内部积碳现象发生, 电池阳极出口回路至化学链, 燃料反应器出口与电池阴极出口气体进入燃气轮机做功, 排气余热被有机朗肯循环系统回收利用, 进一步提高系统效率; 并建立了系统模型并进行热力学性能分析, 得到系统性能随燃料流量、燃料利用率、电池工作温度及系统工作压力的变化规律。结果表明: 系统综合能源利用效率可达 74.10% 以上, 电效率可达 62.42% 以上, 焓效率达到 57.73%; 敏感性分析表明, 系统工作压力达到 7×10^5 Pa 时, 系统性能达到最优。

[关 键 词] 固体氧化物燃料电池; 化学链制氢; 分布式发电系统; 热力学性能

[引用本文格式] 佟勇婧, 王军, 池立勋, 等. 集成化学链制氢的 CO₂ 零排放 SOFC/GT/ORC 混合动力系统性能[J]. 热力发电, 2025, 54(5): 44-53. TONG Yongjing, WANG Jun, CHI Lixun, et al. Performance study of CO₂ zero emission SOFC/GT/ORC hybrid power system integrated with chemical chain hydrogen production[J]. Thermal Power Generation, 2025, 54(5): 44-53.

Performance study of CO₂ zero emission SOFC/GT/ORC hybrid power system integrated with chemical chain hydrogen production

TONG Yongjing¹, WANG Jun¹, CHI Lixun¹, CHENG Siyu², DUAN Liqiang², ZHANG Hanfei²,
WANG Qiushi², WANG Haobo³, HUANG Yan¹

(1. PetroChina Planning and Engineering Institute, Beijing 100000, China;

2. School of Energy Power and Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Beijing 100000, China;

3. PetroChina Kunlun Gas Co., Ltd., Beijing 100000, China)

Abstract: A novel type of integrated chemical chain hydrogen production CO₂ zero emission solid oxide fuel cell/gas turbine/organic Rankine cycle hybrid power system is proposed, which achieves efficient power generation while efficiently separating and capturing CO₂. The system uses methane as fuel and generates hydrogen gas through chemical chain reactions to enter the fuel cell, avoiding carbon accumulation inside the cell. The anode outlet circuit of the cell is connected to the chemical chain, and the gas from the fuel reactor outlet and the cathode outlet of the cell enters the gas turbine to do work. The exhaust waste heat is recovered and utilized by the organic Rankine cycle system, further improving the system efficiency. A complete system model was established and thermodynamic performance analysis was conducted on the system, obtaining the variation laws

收稿日期: 2024-09-07

基金项目: 中石油昆仑燃气有限公司科学研究与技术开发项目 (2023-KLKJ-10)

Supported by: Scientific Research and Technology Development Project of PetroChina Kunlun Gas Co., Ltd (2023-KLKJ-10)

第一作者简介: 佟勇婧 (1995), 女, 博士, 工程师, 主要研究方向为天然气与新能源融合技术, tongyongjing@petrochina.com.cn.

通信作者简介: 段立强 (1973), 男, 博士, 教授、博导, 主要研究方向为分布式能量系统, 燃料电池复合动力系统、太阳能-化石燃料多能互补动力系统, dlq@ncepu.edu.cn.

of system performance with fuel flow rate, fuel utilization rate, battery working temperature, and system working pressure. The results showed that the comprehensive energy utilization efficiency of the system could reach over 74.10%, the electrical efficiency could reach over 62.42%, and the exergy efficiency could reach 57.73%. Sensitivity analysis showed that the system performance reached its optimum when the system working pressure reached 7×10^5 Pa.

Key words: solid oxide fuel cell; chemical chain hydrogen production; distributed power generation system; thermodynamic performance

随着经济不断发展,化石能源需求量日益增加,不仅导致已探明能源储量逐渐减少,还对气候与环境带来了巨大的影响。化石燃料的利用伴随着二氧化碳等温室气体大量排放,导致全球气候变暖。为了应对这一挑战,实现二氧化碳减排和能源的供应平衡,清洁能源的重要性可见一斑。国家积极推进“碳达峰、碳中和”战略,立足能源资源禀赋,分步骤实施“碳达峰、碳中和”,加快规划建设新型能源体系。

氢气作为能源,其无毒、质量轻、能量密度高,燃烧只产生水,可以有效减少碳排放,同时单位质量热值也高于其他种类的燃料,可以直接燃烧供能,也可以为冶金行业提供反应材料和热源,在交通运输、化工生产、建筑行业等多个领域都有广泛的应用潜力,因此氢能开始逐渐受到重视。目前,氢气制备主要通过水分解制氢和碳氢燃料热化学制氢。热分解水是最直接的制氢方式,但是水分解所需的反应温度过高,导致制氢过程中热损失过大,能量转化效率低,对反应器的材料要求也更高。热化学循环水分解制氢相较于直接水分解降低了反应温度,但温度仍较高,效率也在50%以下。目前,应用较多的是甲烷水蒸气重整制氢^[1]。为了满足能源需求与环境要求,高效率制氢技术至关重要。

德国科学家 Richter 等人^[2]在近年首次提出了一种用于分离提纯CO₂的新型燃烧技术,即化学链燃烧(chemical looping combustion, CLC),该技术通过载氧体把传统燃烧分为2个气固反应,以晶格氧的形式代替空气中的氧分子,并通过载氧体的循环完成整个燃烧过程,是一种与传统燃烧方式不同的近乎于零排放、高效环保的燃烧方式。化学链制氢(chemical looping hydrogen generation, CLHG)技术拥有系统简化、“碳集中”捕集的优势,引起了极大关注。氢气可为固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell, SOFC)提供燃料,化学链制氢系统可以回收固体氧化物燃料电池的余热,以实现天然气的高效清洁利用。传统的甲烷重整制氢反应温度高、能耗高、碳排放高,为了实现氢气的高效清洁制备,需要新的制氢方案。化学链制氢作为一种低

能耗、碳捕集方面的优势,逐渐进入研究视野。化学链制氢的研究中大致可以分成3个层面:化学链燃烧反应器的设计,对载氧体性能的分析与研究,化学链燃烧与其他技术相耦合的系统研究。可采用 Aspen Plus 等相关软件对其进行建模、仿真和计算^[3]。王晓佳等^[4]对以Fe₂O₃为载氧体的甲烷化学链燃烧系统进行建模和计算,探究铁基载氧体的反应机理,研究反应器各项参数对载氧体性能的影响,并分析化学链燃烧系统的反应效率。Xiao 等人^[5]针对以Fe₂O₃为载氧体的固体燃料进行化学链燃烧实验,主要研究铁基载氧体在不同温度条件下的反应活性与循环情况,结果表明,CO₂转化率在反应温度超过900℃时可达90%以上,在反应温度小于850℃时仅在75%以下,同时通过扫描式电子显微镜(SEM)分析可以得出,铁基载氧体会随循环次数的增加出现逐渐烧结的现象。化学链制氢系统与先进能源系统相耦合的研究也在不断进行,如燃料电池、太阳能及燃气轮机等与化学链燃烧相结合,不但扩展了化学链燃烧的应用范围,同时实现了不同技术之间的互补,得到更高的节能减排率、经济性和燃料转化率。Wang 等人^[6]提出了一种集太阳能和CLC于一体的冷热电联供(combined cooling heating and power, CCHP)系统,该系统实现了CO₂的分离,且无能耗损失。Fan 等人^[7]将CLC与混合燃料CCHP系统相结合,在生物质比例较大时达到负排放的目标,仿真结果表明,该系统降低了CLC捕集CO₂的能量成本。工业生产过程中会产生大量中低温余热(温度在350℃以下的为低温余热,温度在350~650℃的为中温余热),合理回收和利用中低温余热不仅有助于缓解我国能源短缺,还能减少工业生产造成的环境污染。在中低温余热回收利用中,有机朗肯循环(organic Rankine cycle, ORC)发电技术对热源温度具有广泛的适应性,因而受到广泛重视。

本文提出了一种新型集成CLHG的CO₂零排放SOFC/GT/ORC混合动力系统,建立了整个系统模型并对系统性能进行灵敏度分析,得到了系统性能

随燃料流量、燃料利用率、SOFC 工作温度及系统工作压力的变化规律。

1 混合动力系统描述

本文提出的集成 CLHG 的 CO₂ 零排放 SOFC/GT/ORC 混合动力系统如图 1 所示。该系统中甲烷进入化学链制氢 CLHG 系统进行反应产生氢气，氢气作为燃料气进入固体氧化物燃料电池 SOFC 发生电化学反应，避免了传统 SOFC/GT 系统中甲烷直

接进入 SOFC 所引起的积碳现象；燃料不与氧气直接接触，有效减少了氮氧化物的产生，提高了安全性能^[8]；阳极出口排气完全回流至 CLHG 中的蒸汽反应器，以提高系统效率，同时可以取消 SOFC 的预重整与后燃室，产生的余热由 ORC 进行回收，同时，燃料反应器（FR）出口的气体在换热后经过四级压缩成液体进行储存，便于运输及利用，在系统高效发电的同时可以实现 CO₂ 的高效分离与捕集。

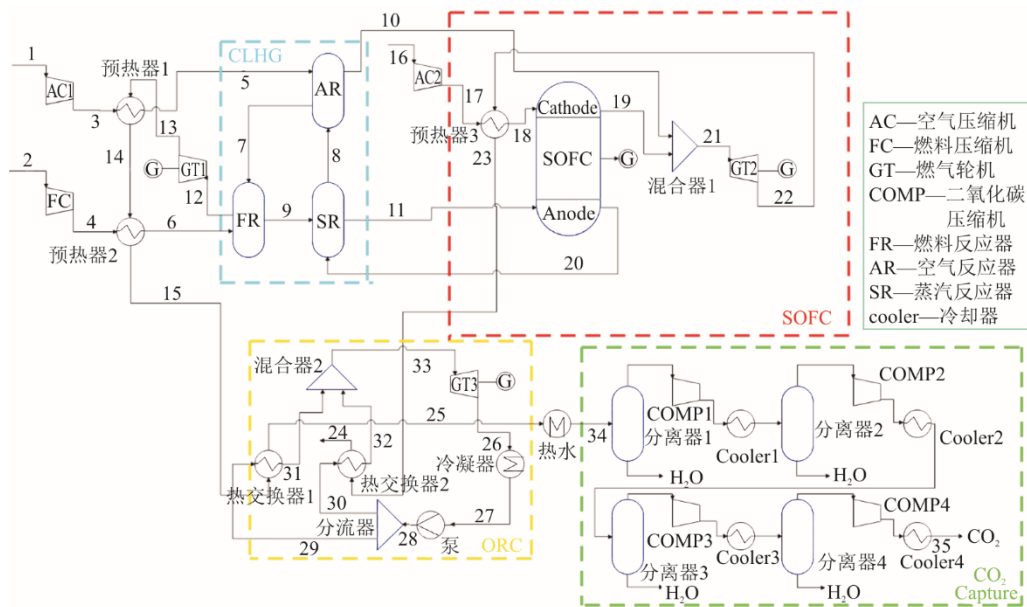


图 1 集成 CLHG 的 CO₂ 零排放 SOFC/GT/ORC 混合动力系统
Fig.1 The CO₂ zero emission SOFC/GT/ORC hybrid power system integrated with CLHG

燃料甲烷（2）经过加压和预热后，在 FR 中与 Fe₂O₃ 发生反应，生成的气体（12）进入燃气轮机（GT1）中做功，生成的 FeO 进入蒸汽反应器（SR）与来自 SOFC 阳极的排气（20）反应，产生的氢气（11）进入 SOFC 阳极作为燃料，同时 FeO 被氧化为 Fe₃O₄ 进入空气反应器（AR）。空气（1）经过加压和预热后进入 AR，与 Fe₃O₄ 发生反应放出大量热，Fe₃O₄ 被氧化为 Fe₂O₃，进入燃料反应器，从而完成一次循环。

空气（1）经过加压和预热后，进入 SOFC 阴极提供氧气，SOFC 阴极排气（19）与空气反应器排气（10）混合进入燃气轮机（GT2）做功，之后对空气进行预热，再进入热交换器 2 进行热交换，然后排出。部分工质 R141b 在热交换器 1 中吸热，另一部分 R141b 在热交换器 2 中吸热，之后混合进入燃气轮机（GT3）做功，排气经过冷凝器冷凝，之后被工质泵加压。燃气轮机（GT1）排气对空气

和燃料进行预热，然后进入热交换器 1 进行热交换，完成热交换后，在换热器中冷却，冷凝得到热水，然后进入气液分离器分离，经过四级压缩，分离出纯净的 CO₂ 和水。

2 系统建模及性能指标评价

本文选择嵌入 Fortran 的 Aspen Plus 软件对系统进行仿真，从而得到系统性能参数。本文模拟基于质量守恒、能量守恒和化学平衡，基于吉布斯自由能最小化理论计算化学平衡。主要假设如下：1）系统处于稳定运行状态，各组分温度、压力分布均匀；2）电压稳定，忽略设备的压损；3）输入燃料为纯甲烷；4）忽略节流损失等设备损耗；5）SOFC 阳极、阴极温度相同，电池出口气体温度与工作温度相同。设计工况下的系统主要参数见表 1^[9-11]。

2.1 CLHG 模型

CLHG 子系统主要包括燃料反应器、蒸汽反应

器、空气反应器 3 个反应器，载氧体在 3 个反应器之间循环，避免了氧气和燃料的直接接触，提高了反应效率。整个 CLHG 子系统反应过程图 2 所示^[12]。

表 1 系统主要设计参数

Tab.1 Main design parameters of the system

参数	数值
环境温度/°C	25
环境压力/Pa	1.013 15×10 ⁵
燃料流量/(kmol·h ⁻¹)	1
DC-AC 转换效率/%	95 ^[9]
空气压缩机等熵效率/%	82 ^[10]
燃料压缩机等熵效率/%	82 ^[10]
燃气轮机等熵效率/%	75
R141b 膨胀机等熵效率/%	75
工质泵效率/%	80
空气反应器进气温度/°C	544
MgAl ₂ O ₄ 流量/(kmol·h ⁻¹)	6 ^[11]
Fe ₂ O ₃ 流量/(kmol·h ⁻¹)	4 ^[11]
SOFC 热损失/%	2
SOFC 工作压力/Pa	5×10 ⁵
SOFC 工作温度/°C	910
燃料利用率/%	85
电池活化面积/m ²	96.1

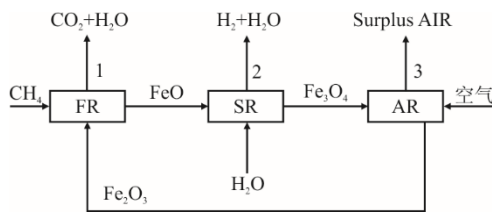
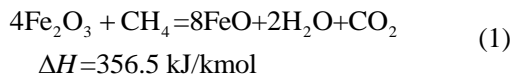


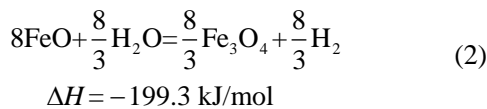
图 2 CLHG 子系统

Fig.2 Schematic diagram of the CLHG subsystem

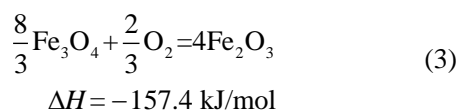
CLHG 子系统燃料反应器中的 Fe₂O₃ 被 CH₄ 还原为 FeO，主要反应为：



CLHG 子系统蒸汽反应器中，FeO 被水氧化为 Fe₃O₄，同时生成氢气，主要反应式为：



CLHG 子系统空气反应器中，Fe₃O₄ 被 O₂ 氧化为 Fe₂O₃，主要反应为：



参考 Edrisi A 等^[11]建立 CLHG 模型，计算得到各物流的温度、压力、流量、成分等参数，并与文

献[11]系统进行对比，结果见表 2。由表 2 可以看出，本文所建立的 CLHG 模型与文献[11]的计算结果最大误差为 1.38%，证明本文所建立的 CLHG 模型是可靠的。

表 2 CLHG 计算结果

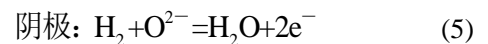
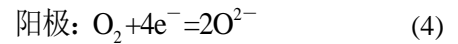
Tab.2 Calculation results of CLHG

物流	项目	模拟值	参考值 ^[11]	误差/%
FR 出口流 (1)	压力/Pa	2×10 ⁶	2×10 ⁶	0
	温度/°C	713	723	1.380
	流量/(kmol·h ⁻¹)	3	3	0
	摩尔分数			
	CO ₂	0.33	0.33	0
	H ₂ O	0.670	0.670	0.015
SR 出口流 (2)	压力/Pa	2×10 ⁶	2×10 ⁶	0
	温度/°C	717	727	1.380
	流量/(kmol·h ⁻¹)	6.55	6.55	0
	摩尔分数			
	H ₂ O	0.592 9	0.593 8	0.152
	H ₂	0.407 0	0.406 0	0.197
AR 出口流 (3)	压力/Pa	2×10 ⁶	2×10 ⁶	0
	温度/°C	880	880	0
	流量/(kmol·h ⁻¹)	2.530	2.538	0.052

2.2 SOFC 模型

来自蒸汽反应器的氢气直接供给 SOFC 阳极，与氧离子发生化学反应。空气经过预热后进入 SOFC 阴极，为化学反应提供氧气。

SOFC 阴阳极电化学反应式如下：



SOFC 模型计算主要分为直接法和间接法，区别主要在电压计算上。本文模型采用直接法进行电池的电流、电压、效率等模拟计算。

电流计算式如下：

$$I = zn_e F \quad (6)$$

$$i = \frac{I}{A_{\text{cell}}} \quad (7)$$

式中： I 表示电流，A； z 表示 H₂ 的摩尔流量，mol/s； n_e 表示化学反应过程中转移的电子数； F 为法拉第常数； i 表示电流密度，A/m²； A_{cell} 表示 SOFC 的活化面积，m²。

SOFC 电压计算是建模的核心，电压计算公式如下^[13-18]：

$$V_{\text{SOFC}} = E_{\text{Nernst}} - V_{\text{ohm}} - (V_{\text{act,an}} + V_{\text{act,ca}}) - (V_{\text{con,an}} + V_{\text{con,ca}}) \quad (8)$$

式中： V_{ohm} 表示欧姆损失，V； $V_{\text{act,an}}$ 和 $V_{\text{act,ca}}$ 分别表示阳极和阴极的活化极化损失，V； $V_{\text{con,an}}$ 和 $V_{\text{con,ca}}$

分别表示阳极和阴极的浓差极化损失, V; E_{Nernst} 表示能斯特电压, V。

其中, 能斯特电压一般按照下式计算:

$$E_0 = 1.253 - 2.4516 \times 10^{-4} T \quad (9)$$

$$E_{\text{Nernst}} = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{0.5}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (10)$$

式中: E_0 表示标准电动势, V; T 表示电池运行温度, K; R 为摩尔气体常数, 8.31 J/(mol·K); P 表示电池出口分压力, 下标表示对应气体, Pa。

欧姆极化损失可以利用下式计算:

$$\rho_i = a_i \exp \left(\frac{b_i}{T} \right) \quad (11)$$

$$r_i = \frac{\rho_i \delta_i}{A_{\text{SOFC}}} \quad (12)$$

$$V_{\text{ohm}} = I_{\text{SOFC}} \sum_i r_i \quad (13)$$

式中: ρ_i 表示 SOFC 对应元件的电阻率, $\Omega \cdot \text{m}$; δ_i 表示电池对应组分的厚度, m; r_i 表示电池其他元件的电阻, Ω ; A_{SOFC} 为电池有效反应面积, m^2 。

活化极化损失利用下式计算:

$$i_{0,\text{an}} = \gamma_{\text{an}} \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{0,\text{an}}} \right) \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{0,\text{an}}} \right) \exp \left(-\frac{E_{\text{act,an}}}{RT} \right) \quad (14)$$

$$i_{0,\text{ca}} = \gamma_{\text{ca}} \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P_{0,\text{ca}}} \right)^{0.25} \exp \left(-\frac{E_{\text{act,ca}}}{RT} \right) \quad (15)$$

$$V_{\text{act,an}} = \frac{RT}{F} \ln \left[\left(\frac{i_{\text{SOFC}}}{2i_{0,\text{an}}} \right) + \sqrt{\left(\frac{i_{\text{SOFC}}}{2i_{0,\text{an}}} \right)^2 + 1} \right] \quad (16)$$

$$V_{\text{act,ca}} = \frac{RT}{F} \ln \left[\left(\frac{i_{\text{SOFC}}}{2i_{0,\text{ca}}} \right) + \sqrt{\left(\frac{i_{\text{SOFC}}}{2i_{0,\text{ca}}} \right)^2 + 1} \right] \quad (17)$$

式中: $i_{0,\text{an}}$ 和 $i_{0,\text{ca}}$ 分别表示阳极和阴极交换电流密度, A/m^2 ; γ_{an} 和 γ_{ca} 分别表示电池阳极和阴极扩散系数, A/m^2 ; $V_{\text{act,an}}$ 和 $V_{\text{act,ca}}$ 分别表示阳极和阴极活化能, J/mol; $P_{0,\text{an}}$ 、 $P_{0,\text{ca}}$ 为阳极和阴极的压力, Pa; $E_{\text{act,an}}$ 、 $E_{\text{act,ca}}$ 为阳极和阴极的活化能, J/mol。

浓差极化损耗是电极和界面材料迁移引起的电阻。由于固体氧化物燃料电池的工作温度很高, 燃料的扩散是一个有效的过程, 浓差极化损失相对较小, 可以忽略不计。

SOFC 的输出功率为:

$$W_{\text{SOFC}} = I_{\text{SOFC}} \cdot V_{\text{SOFC}} \cdot \eta_{\text{DC-AC}} \quad (18)$$

式中: $\eta_{\text{DC-AC}}$ 表示直流转交流电的效率。

SOFC 电效率可表示为:

$$\eta_{\text{SOFC}} = \frac{W_{\text{SOFC}}}{m_{\text{fuel}} \times Q_{\text{LHV,fuel}}} \quad (19)$$

式中: m_{fuel} 表示燃料质量流量, kg/s ; $Q_{\text{LHV,fuel}}$ 表示燃料的低位热值, kJ/kg 。

为了证明模型的可靠性, 将模型经过计算得到的结果与 Westinghouse 公司生产的 120 kW SOFC 实验结果^[19-20]进行对比, 其结果见表 3。从表 3 可以看出, 本文模拟仿真结果与文献^[19-20]的实验结果误差较小, 最大误差为 3.9%, 证明该模型是可靠的。

表 3 SOFC 验证结果
Tab.3 Verification of SOFC simulation

参数	模拟值	文献值 ^[20]	文献值 ^[19]
V_{SOFC}/V	0.69	0.70	0.70
$i/(\text{mA} \cdot \text{cm}^2)$	179.08	180.00	178.00
$T_{\text{SOFC}}/^\circ\text{C}$	830.85	847.00	834.00
$\eta_{\text{SOFC}}/\%$	51.95	50.00	52.00

2.3 热利用及 CO₂ 捕获子系统

从 CLHG 及 SOFC 排出的废气余热由 ORC 系统和热交换器吸收, 用以发电和产生生活热水。本文 ORC 系统选用 R141b 作为循环工质, 因其环境友好、毒性低、不易燃, 作为中温余热有机朗肯循环工质综合考虑比较合适^[21]。

经过余热回收后的 CO₂ 流冷却到 30 °C, 水冷凝分离出, 经过四级压缩, 压缩热被冷却水吸收, 最后 CO₂ 被压缩到 120 × 10⁵ Pa, 变为液态以备远距离输送^[22]。

2.4 系统性能评价指标

所提新系统为动力发电系统, 系统的发电效率 η_e 计算公式为:

$$\eta_e = \frac{W_{\text{SOFC}} + W_{\text{GT}} - W_{\text{AC}} - W_{\text{FC}} - W_{\text{COMP}}}{m_{\text{fuel}} \times Q_{\text{LHV,fuel}}} \quad (20)$$

式中: W_{SOFC} 为 SOFC 发电量, kW; W_{GT} 表示系统中所有膨胀机的发电量, kW; W_{AC} 表示空气压缩机耗功, kW; W_{FC} 表示燃料压缩机耗功, kW; W_{COMP} 表示 CO₂ 压缩机耗功, kW。

基于热力学第一定律同时考虑系统发电及供热, 系统综合利用效率 η_t 计算公式为:

$$\eta_t = \frac{W_{\text{SOFC}} + W_{\text{GT}} - W_{\text{AC}} - W_{\text{FC}} - W_{\text{COMP}} + Q_{\text{H}}}{m_{\text{fuel}} \times Q_{\text{LHV,fuel}}} \quad (21)$$

式中: Q_{H} 表示系统供热量, kW。

焓分析从能量质量角度对系统进行评价^[23], 系统焓效率计算为:

$$\eta_{\text{exc}} = \frac{E_{\text{in}} - E_{\text{d}}}{E_{\text{in}}} \quad (22)$$

式中： E_{d} 表示焓损失，kW。

部件的焓损率定义为该部件的焓损失占系统总焓损失的大小：

$$y = \frac{E_{\text{d}}}{E_{\text{d,system}}} \quad (23)$$

式中： $E_{\text{d,system}}$ 表示系统总焓损失，kW。

3 结果与讨论

本文对集成 CLHG 的 CO₂ 零排放 SOFC/GT/ORC 混合动力系统进行研究，分析各关键参数对系统性能影响规律。在额定工况下，系统的输出功率和效率见表 4。

表 4 系统额定工况下输出功率和效率
Tab.4 Output power and efficiency of the system under rated operating conditions

参数	数值
总输入能量/kW	222.95
$W_{\text{SOFC}}/\text{kW}$	100.32
W_{GT1}/kW	9.48
W_{GT2}/kW	71.69
W_{GT3}/kW	11.70
W_{AC1}/kW	6.86
W_{AC2}/kW	40.66
W_{FC}/kW	1.62
W_{p}/kW	0.44
$W_{\text{COMP}}/\text{kW}$	4.44
Q_{H}/kW	26.05
输出电功/kW	139.16
总输出能量/kW	165.21
$\eta_e/\%$	62.42
$\eta_l/\%$	74.10
CO ₂ 捕获率/%	100.00

由表 4 所示，系统发电量为 139.16 kW，发电效率为 62.42%，系统综合能源利用效率 74.10%，同时，本系统可以将 CO₂ 完全捕获并加压回收。

系统各部分焓损及比例见表 5。可以看出，在额定工况下，系统的总输入焓为 247.65 kW，总输出焓为 142.96 kW，系统焓效率为 57.73%。系统输出焓大部分是电焓，共 139.16 kW，输出的热量焓仅有 3.80 kW。系统总焓损失为 104.69 kW，其中，CLHG 及 SOFC 焓损最大，损失率分别为 37.36% 和 22.43%。这主要是因为 CLHG 以及 SOFC 中发生了复杂的热化学或电化学反应，其余部件的焓损均较小，焓损率均超过 10%，这表明系统的负荷温度

符合能量梯级利用的原则，有效减少了损失。

系统不稳定时，需要额外补充 H₂，这是因为 SOFC 不能完全利用 H₂，阳极出口回流到 SR 的气体中包含的 H₂ 量不满足需求，系统稳定后就不需要额外 H₂ 输入。本系统在模型建立最初输入 0.67 mol/h 氢气，完成循环后系统稳定不需要额外氢气。

表 5 系统额定工况下焓平衡
Tab.5 Exergy balance of the system under rated operating conditions

参数	数值	
输入焓/kW	247.65	
电焓/kW	139.16	
热量焓/kW	3.80	
输出焓共计/kW	142.96	
焓损/kW	104.69	
焓效率/%	57.73	
设备	焓损/kW	焓损率/%
CLHG	39.11	37.36
SOFC	23.48	22.43
预热器	6.17	5.89
热交换器	11.20	8.98
冷凝器	3.05	2.91
空气压缩机 1	0.79	0.76
空气压缩机 2	4.68	4.47
燃料压缩机	0.21	0.20
燃气轮机 1	0.92	0.88
燃气轮机 2	8.43	8.05
燃气轮机 3	3.32	3.17
P	0.09	0.09
二氧化碳压缩机	0.59	0.55
冷却器	1.12	1.07
排气	3.34	3.19
合计	104.69	100.00

3.1 燃料流量对系统性能的影响

燃料流量的变化主要通过影响 SOFC 的电流密度、电压等参数从而影响系统性能，燃料流量对系统性能影响如图 3、图 4 所示。

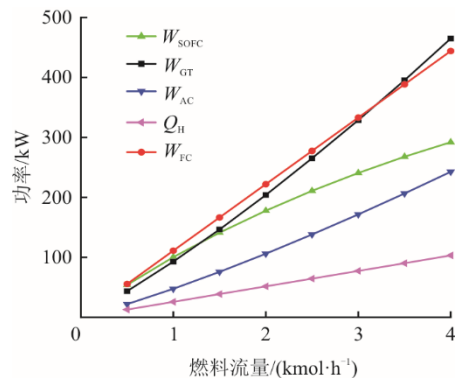


图 3 燃料流量对系统各部分功率影响
Fig.3 The effect of fuel flow rate on the power of various parts of the system

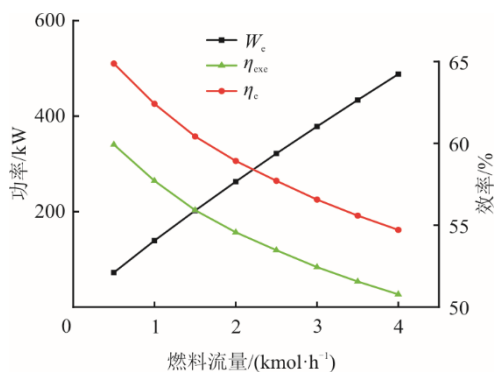


图4 燃料流量对系统净输出功率以及效率影响
Fig.4 The effect of fuel flow rate on the net output power and efficiency of the system

由图3、图4所示：当燃料流量从0.5 kmol/h增加到4 kmol/h时，系统净输出电功率从72.32 kW增加到487.95 kW，增加量为415.63 kW；供热量从13.11 kW增加到了103.68 kW，增加量90.59 kW；系统电效率从64.88%降低到了54.71%，降低了10.17个百分点；系统焓效率从59.97%降低到了50.78%，降低了9.19个百分点；系统综合能源利用效率从76.64%降低到了66.34%，降低了10.27%。可以看出，系统综合能源利用效率降低的主要原因是随着燃料流量的增加，净输出功率的增加幅度小于耗功的增加幅度，SOFC的电流密度从74.35 mA/cm²增加到了594.79 mA/cm²，电压从0.795 V降低到0.538 V，SOFC的效率逐渐下降，化学能更多的转化为热能，能量损失随着燃料流量的增加而增加。

3.2 焓分析燃料利用率对系统性能的影响

燃料利用率表示在燃料电池中，燃料被利用的程度。由于受到材料、热力学、动力学等因素的限制，燃料在反应过程中不可能被完全利用。燃料利用率对系统性能的影响如图5、图6所示。

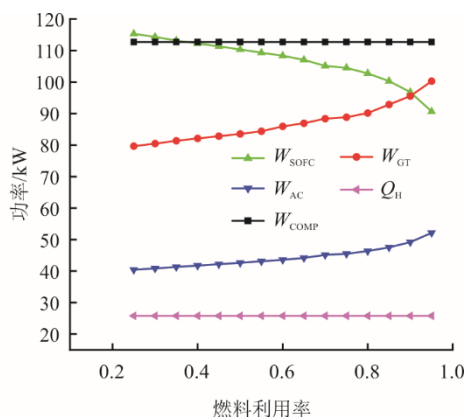


图5 燃料利用率对系统各部分功率影响
Fig.5 The effect of fuel utilization rate on the power of various parts of the system

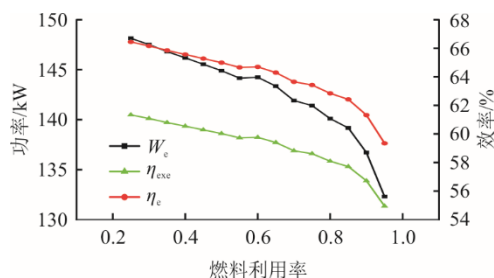


图6 燃料利用率对系统净输出功率以及效率影响
Fig.6 The effect of fuel utilization rate on the net output power and efficiency of the system

如图5所示：当燃料利用率从0.25增加到0.95时，系统净输出电功率从148.14 kW降到132.30 kW，降低了15.84 kW，供热量变化不大，系统电效率从66.45%降低到了59.34%，降低了7.11个百分点；系统焓效率从61.35%降低到了54.96%，降低了6.39个百分点；系统综合能源利用效率从78.13%降低到了71.03%，降低了7.10个百分点。随燃料利用率增加，SOFC输出功率降低，其原因是SOFC阳极回流及额外H₂流量的补充，使得在不同燃料利用率下，SOFC实际消耗的H₂量相同(即CLHG产生的氢气量)，所以电流密度保持148.70 mA/cm²不变。但电压从0.85 V下降到0.67 V，这是因为阳极入口及出口H₂量的变化以及阴极进气量的不同，使得SOFC效率降低，化学能更多转换为热能并被燃气轮机及ORC利用，但其发电量的增加率小于SOFC发电量的减少率，因此系统总的发电效率及系统效率降低。燃料利用率降低虽然可以提高系统效率，但会增加系统不稳定时H₂的额外补充量，经济效率更低。

3.3 SOFC工作温度对系统性能的影响

温度对SOFC电压影响如图7所示。SOFC工作温度对系统性能的影响如图8、图9所示，温度变化范围为800~1100℃。SOFC温度的变化影响阳极和阴极出口气体温度，从阳极回流到CLHG气体温度变化不仅会影响CLHG性能，也会影响SOFC电压。

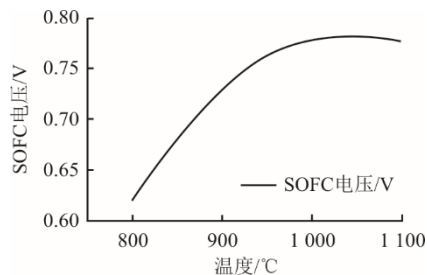


图7 SOFC温度对SOFC电压影响
Fig.7 The influence of SOFC temperature on SOFC voltage

由图 7 可以看出, 随着 SOFC 工作温度的增加, 其电压从 0.619 V 先增加 0.781 V, 后减小到 0.776 V, 在 1 050 °C 时 SOFC 电压达到最大值。

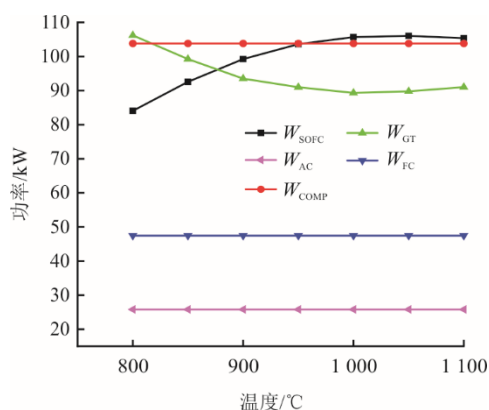


图 8 SOFC 温度对系统各部分功率影响
Fig.8 The effect of SOFC temperature on the power of various parts of the system

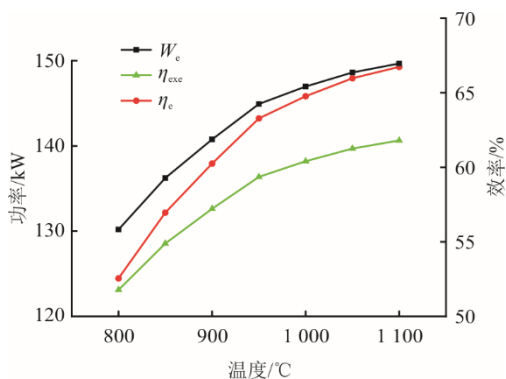


图 9 SOFC 温度对系统净输出功率以及效率影响
Fig.9 The influence of SOFC temperature on the net output power and efficiency of the system

由图 8、图 9 可以看出, 随着 SOFC 工作温度的增加, 系统净输出电功率从 124.47 kW 增加到 149.28 kW, 增加了 24.81 kW, 供热量变化不大, 系统电效率从 55.8% 增加到了 66.96%, 增加了 11.13 个百分点, 系统焓效率从 51.79% 增加到了 61.81%, 增加了 10.02 个百分点, 系统效率综合能源利用从 67.51% 增加到了 78.64%, 增加了 11.13 百分点。引起这些变化的主要原因是, 随着 SOFC 工作温度的增加, 在温度达到 1 050 °C 时, 电流密度保持不变, 但产生的电压从 0.619 V 升高到了 0.781 V, 使得 SOFC 的输出功率与效率增加, 同时, 随着 SOFC 工作温度的增加, W_{AC2} 逐渐降低, W_{GT2} 也逐渐降低, SOFC 阴极入口空气量逐渐减少, 出口气体的温度逐渐增加, 因此被 ORC 回收的预热降低, 使得 W_{GT3} 降低, 但减少率小于 SOFC 输出功率的增加率; SOFC 工作温度增到 1 050 °C 后, SOFC

产生的电压降低到 0.776 V, 输出功率降低, W_{GT2} 增加, 增加率大于 SOFC 输出功率的减少率。因此, 随着 SOFC 工作温度的增加, 更多的化学能转换成电能, 系统效率逐渐增加, 但效率的增长速率随着温度的增加而减缓。温度增加对材料提出更高要求, 因此需要进一步对经济性进行分析。

3.4 系统工作压力对系统性能的影响

系统工作压力对系统性能的影响如图 10、图 11 所示, 压力的变化范围为 $3 \times 10^5 \sim 12 \times 10^5$ Pa。

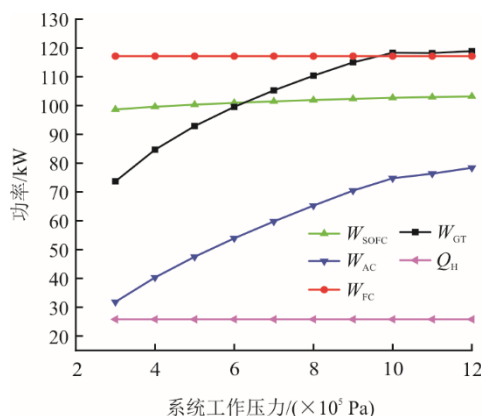


图 10 系统工作压力对系统各部分功率影响
Fig.10 The effect of system working pressure on the power of various parts of the system

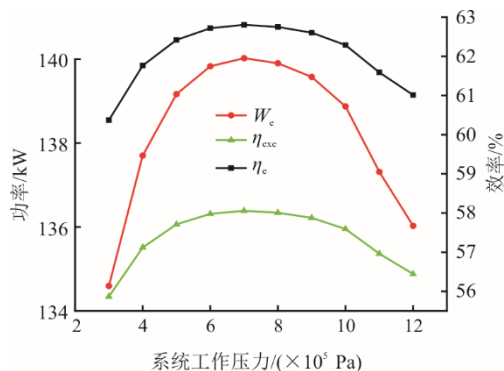


图 11 系统工作压力对系统净输出功率以及效率影响
Fig.11 The effect of system working pressure on the net output power and efficiency of the system

随着系统工作压力的增加, 系统的净输出功率及系统电效率、系统综合利用效率先逐渐增加, 在工作压力为 7×10^5 Pa 时到达各项数值最高点, 之后随着工作压力的增加, 系统的净输出功率及系统电效率、系统效率逐渐降低。工作压力在 $3 \times 10^5 \sim 7 \times 10^5$ Pa 时, 系统净输出电功率从 134.60 kW 增加到 140.02 kW, 增加了 5.42 kW, 供热量变化不大, 系统电效率从 60.37% 增加到了 62.80%, 增加了 2.43 百分点, 系统焓效率从 55.89% 增加到了 58.08%,

增加了 2.19 百分点, 系统综合能源利用效率从 72.06% 增加到了 74.49%, 降低了 2.43 百分点, 在工作压力大于 7×10^5 Pa 时, 系统净输出电功率从 140.02 kW 降低到 136.03 kW, 降低了 3.99 kW, 供热量变化不大, 系统电效率从 62.80% 降低到了 61.01%, 降低了 1.79 百分点, 系统焓效率从 58.08% 降低到了 56.46%, 降低了 1.62 百分点, 系统综合能源利用效率从 74.49% 降低到了 72.70%, 降低了 1.79 百分点。随着工作压力的增加, SOFC 电流密度不变, 产生的电压从 0.727 V 增加到了 0.760 V, 输出功率逐渐增加, 但随 SOFC 工作压力的增加, 压气机的耗功与燃气轮机输出功也在增加。综合考虑下, 系统效率在 SOFC 工作压力为 7×10^5 Pa 时达到最大值, 但压力的增加对设备材料提出更高要求, 也会带来成本的增加。

4 结 论

本文提出了一种集成 CLHG 的二氧化碳零排放 SOFC/GT/ORC 混合动力系统。CLHG 过程降低了甲烷的燃料品位, 为 SOFC 提供了氢气, 实现了燃料品位的梯级降低。SOFC 阳极出口气体完全回流到 CLHG, 可以高效发电并提供部分热, 实现二氧化碳的完全捕集, 减少甲烷利用时有害气体的产生, 同时由于 SOFC 直接利用氢气, 可以避免积碳。碳捕集过程有效避免了系统的碳排放, 与传统的 SOFC-GT 系统相比对环境的影响更小。在额定工况下, 本文提出的系统综合能源利用效率可达 74.10%, 电效率为 62.42%, 焓效率为 57.73%。本文分析了关键参数如燃料流量、燃料利用率、SOFC 工作温度及系统工作压力对系统性能的影响, 揭示了系统性能变化规律。

1) 系统的综合能源效率、电效率以及焓效率均随着甲烷流量的增加而减小, 这主要是因为随着燃料流量增加的过程中热损失也逐渐增大。

2) 系统性能随着电池燃料利用率的增加而减小, 且减小趋势逐渐增大。

3) 系统化学链燃烧过程的焓损失最大, 占总焓损失的 37.36%; 其次是 SOFC 过程, 占总焓损失的 22.43%; 其余部件焓损失均较小, 表明系统的能量匹配较合理。

4) 在本研究系统工作压力范围内, 系统综合能源利用效率、电效率、焓效率先逐渐增加后逐渐下降, 并在系统压力为 7×10^5 Pa 时达到最大值。

[参 考 文 献]

- [1] 刘翔宇. 天然气基中温化学链制氢热力学机理与实验研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2023: 1.
LIU Xiangyu. Thermodynamic mechanism and experimental study of hydrogen production from natural gas based medium temperature chemical chain[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2023: 1
- [2] RICHTER H J, KNOCHÉ K F. Reversibility of combustion processes[M]//GAGGIOLI R. Efficiency and Costing. Washington D. C.: ACS Symposium Series, American Chemical Society, 1983: 12.
- [3] 吴瑶. 基于 Aspen Plus 对耦合化学链燃烧的焦炉煤气重整制氢系统性能的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2014: 1.
WU Yao. Research on the performance of coke oven gas reforming hydrogen production system based on Aspen Plus coupled chemical chain combustion[D]. Chongqing: Chongqing University, 2014: 1
- [4] 王晓佳, 金保昇, 张勇, 等. 基于铁基载氧体的甲烷化学链燃烧数值模拟[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2011, 41(3): 7.
WANG Xiaojia, JIN Baosheng, ZHANG Yong, et al. Numerical simulation of methane chemical chain combustion based on iron-based oxygen carriers[J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2011, 41(3): 7
- [5] XIAO R, SONG M, ZHANG S, et al. Pressurized chemical-looping combustion of coal with an iron ore-based oxygen carrier[J]. Combustion and Flame, 2010, 157(6): 1140-1153.
- [6] WANG J, FU C. Thermodynamic analysis of a solar-hybrid trigeneration system integrated with methane chemical-looping combustion[J]. Energy Conversion & Management, 2016, 117: 241-250.
- [7] FAN J M, HONG, et al. Thermodynamic and environmental evaluation of biomass and coal co-fuelled gasification chemical looping combustion with CO₂ capture for combined cooling, heating and power production[J]. Applied Energy, 2017, 195: 861-876.
- [8] MA Z, WANG J, DONG F, et al. Thermodynamic analysis of fuel-cell-based combined cooling, heating, and power system integrated solar energy and chemical looping hydrogen generation[J]. Energy, 2022, 248(Part B): 123192.
- [9] YAN Z, ZHAO P, WANG J, et al. Thermodynamic analysis of an SOFC-GT-ORC integrated power system with liquefied natural gas as heat sink[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(8): 3352-3363.
- [10] EDRISI, MANSOORI, DABIR, et al. Hydrogen, nitrogen and carbon dioxide production through chemical looping using iron-based oxygen carrier: a green plant for H₂ and N₂ production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(20): 10380-10391.
- [11] 孙兆松, 梁皓, 尹泽群. 化学链制氢技术研究进展[J]. 化学工业与工程, 2015(5): 8.
SUN Zhaosong, LIANG Hao, YIN Zequn. Research progress on chemical chain hydrogen production technology[J]. Chemical Industry and Engineering, 2015(5): 8.
- [12] SHI Y, CAI N, LI Z. Performance analysis of SOFC/micro-GT hybrid system[J]. Journal of Tsinghua University (Science and Technology), 2005, 45(8): 1142-1145.

- [13] 薛利超, 王巍, 黄钟岳, 等. 管式固体氧化物燃料电池与微型燃气轮机复合系统模拟分析[J]. 燃气轮机技术, 2008, 21(1): 7.
XUE Lichao, WANG Wei, HUANG Zhongyue, et al. Investigation of the hybrid system based on a tubular solid oxide fuel cell and a micro gas turbine[J]. Gas Turbine Technology, 2008, 21(1): 7.
- [14] VIVANPATARAKIJ S, LAOSIRIPOJANA N, KIATKITTIPONG W, et al. Simulation of solid oxide fuel cell systems integrated with sequential CaO-CO₂ capture unit[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 147(2/3): 336-341.
- [15] HASELI Y, DINCER I, NATERER G F. Thermodynamic analysis of a combined gas turbine power system with a solid oxide fuel cell through exergy[J]. Thermochemica Acta, 2008, 480(1/2): 1-9.
- [16] AKKAYA A V. Electrochemical model for performance analysis of a tubular SOFC[J]. International Journal of Energy Research, 2007, 31(1): 79-98.
- [17] DOHERTY W, REYNOLDS A, KENNEDY D. Simulation and parametric analyses of a tubular solid oxide fuel cell stack using Aspen Plus[C]//Proceedings of Fuel Cells Science & Technology, Copenhagen, Denmark. Dublin Institute of Technology, 2008.
- [18] ZHANG W, CROISSET E, DOUGLAS P L, et al. Simulation of a tubular solid oxide fuel cell stack using AspenPlus™ unit operation models[J]. Energy Conversion and Management, 2005, 46(2): 181-196.
- [19] VEYO S E. The Westinghouse solid oxide fuel cell program-a status report[C]//Energy Conversion Engineering Conference. IEEE, 1996.
- [20] 张建亮. 中温余热热源有机朗肯循环工质比较[J]. 煤气与热力, 2020, 40(4): 5.
ZHANG Jianliang. Comparison of organic Rankine cycle working fluids of medium temperature waste heat source[J]. Gas & Heat, 2020, 40(4): 5.
- [21] CHEN S, XUE Z, WANG D, et al. An integrated system combining chemical looping hydrogen generation process and solid oxide fuel cell/gas turbine cycle for power production with CO₂ capture[J]. Journal of Power Sources, 2012, 215(10): 89-98.
- [22] CHAN S H, LOW C F, DING O L. Energy and exergy analysis of simple solid-oxide fuel-cell power systems[J]. Journal of Power Sources, 2002, 103(2): 188-200.
- [23] ZHAO H, ZHAO Z, WANG H. Thermodynamic performance study of the CLHG/SOFC combined cycle system with CO₂ recovery[J]. Energy Conversion and Management, 2020, 223(1): 113319.

(责任编辑 杨嘉蕾)