

天然气化学链和燃料电池耦合的氢电联产系统

方宇^{1,2,3}, 刘泰秀^{3,4}, 战俊楠^{1,2,3}, 李培晶^{3,5}, 李竺莲^{3,4}, 刘启斌^{3,4}

(1. 西安交通大学可再生能源国际研究中心, 西安, 710049;

2. 西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 西安, 710049;

3. 中国科学院工程热物理研究所, 北京, 100190; 4. 中国科学院大学,

北京, 100049; 5. 华北电力大学能源动力与机械工程学院, 北京, 102206)

摘要: 为实现天然气低碳高效制氢的目标,针对传统蒸汽重整制氢反应温度高(高于 800 °C)、能量转化效率低和二氧化碳排放量高的问题,提出了一种天然气水基化学链重整制氢(CLHG)方法,并耦合固体氧化物燃料电池(SOFC)实现氢电联产。在燃料反应器中,金属氧化物在天然气和水蒸气的共同作用下被还原生成富氢气体,该气体直接进入 SOFC 发电,并集成微型燃气轮机(MGT)对 SOFC 排气进行能量梯级利用。被还原的金属氧化物经水蒸气氧化生成纯净氢气,通过空气氧化恢复初始状态并释放热量,以实现化学链自热式重整制氢。基于构建的热力学模型,对系统进行了热力学分析和不可逆损失分析。研究表明,在设计工况下,系统能量转化效率为 69.97%, 烟效率为 67.04%, CO₂ 捕集率为 91.39%。与传统天然气重整制氢相比,该系统将制氢反应温度由 800 °C 以上降低至约 600 °C,同时显著减少了碳排放。对系统的关键过程进行了实验,验证了天然气水基化学链重整制氢系统的可行性。该研究可为天然气的高效低碳利用提供新途径,并验证了制氢与燃料电池耦合应用的可行性。

关键词: 化学链重整制氢; 固体氧化物燃料电池; 微型燃气轮机; CO₂ 捕集; 热力学模型

中图分类号: TK123 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202605006 **文章编号:** 0253-987X(2026)05-0059-12

A Hydrogen and Power Co-generation System Coupling Natural Gas Chemical Looping with Fuel Cells

FANG Yu^{1,2,3}, LIU Taixiu^{3,4}, ZHAN Junnan^{1,2,3}, LI Peijing^{3,5}, LI Zhulian^{3,4}, LIU Qibin^{3,4}

(1. International Research Center for Renewable Energy, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. State Key

Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

3. Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 5. School of Energy, Power,
and Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract: To achieve the goal of low-carbon and efficient hydrogen production from natural gas, and to address the issues of high reaction temperature (above 800 °C), low energy conversion efficiency, and high carbon dioxide emissions in the traditional steam reforming hydrogen production process, a natural gas water-based chemical looping hydrogen generation (CLHG) method is proposed. This method is coupled with a solid oxide fuel cell (SOFC) to realize hydrogen and power

co-generation. In the fuel reactor, metal oxides are reduced by natural gas and steam to produce hydrogen-rich gas, which is directly fed into the SOFC for power generation. A micro gas turbine (MGT) is integrated to achieve energy cascade utilization of the SOFC exhaust. The reduced metal oxides are oxidized by steam to generate pure hydrogen and are then reoxidized by air to their initial state while releasing heat, enabling self-thermal reforming hydrogen production via chemical looping. Based on the established thermodynamic model, thermodynamic analysis and irreversibility analysis of the system were conducted. The results show that under design conditions, the system achieves an energy conversion efficiency of 69.97%, an exergy efficiency of 67.04%, and a CO₂ capture rate of 91.39%. Compared with the traditional natural gas reforming hydrogen production process, this system reduces the hydrogen production reaction temperature from above 800 °C to approximately 600 °C while significantly reducing carbon emissions. Key processes of the system were experimentally tested, confirming the feasibility of the natural gas water-based chemical looping hydrogen generation system. This study provides a new pathway for the efficient and low-carbon utilization of natural gas and demonstrates the feasibility of coupling hydrogen production with fuel cells.

Keywords: chemical looping hydrogen generation; solid oxide fuel cell; micro gas turbine; CO₂ capture; thermodynamic model

化石燃料的过度开采与利用导致碳排放量高、大气污染和生态破坏等问题日益凸显,成为制约能源系统和社会可持续发展的关键因素^[1]。氢气作为一种来源丰富、绿色低碳的二次能源,不仅可以直接用作燃料,还可以用于合成其他液体/气体燃料或各种化学产品,在储能、建筑、交通运输和工业应用等关键领域展现出广阔前景和深远潜力^[2]。天然气重整制氢技术是目前最成熟的制氢方法,但其存在反应温度高、不可逆损失大、制氢能耗高、二氧化碳排放等问题,需要变压吸附(PSA)等二氧化碳分离提纯单元,进一步降低系统整体能效^[3-4]。

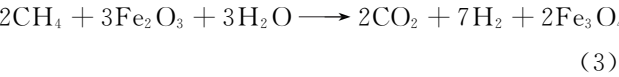
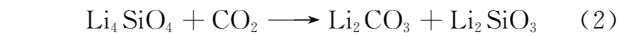
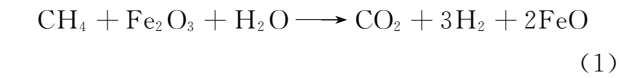
化学链重整制氢(CLHG)是一种新兴的制氢技术,利用金属氧化物作为反应中间介质与燃料反应^[5-6],还原后的氧载体与空气进行氧化反应放热,而不是天然气与空气的直接燃烧反应供热,从而避免了直接燃烧反应过程的不可逆损失^[7]。根据勒夏特列原理,二氧化碳吸收剂的加入有利于促进甲烷转化和氢气生成。Rydén等首次将二氧化碳吸收剂引入到化学链制氢过程中,有效降低了化学链反应温度^[8]。CLHG技术不仅可以用于制氢,也可以与其他发电装置进行耦合。近年来,不少学者对化学链制氢技术和其他发电装置耦合的系统进行了研究^[9-11],Nazir等提出了一种集成天然气化学链重整、水煤气变换、二氧化碳捕集和联合循环发电的系统,并对其进行了敏感性和经济性分析^[12]。Cannone等提出了集成固体氧化物燃料电池(SOFC)和太阳能钪

基化学链重整制氢的系统,以实现太阳能储存、发电和碳捕集^[13]。

SOFC是一种高效低碳的能量转化装置,具有燃料适应性强、环境友好等优点,被认为是最具发展潜力的发电技术之一^[14-17]。需要注意的是,甲烷通常需经预重整后送入SOFC内发电,因为直接供给甲烷易导致SOFC阳极积碳,从而破坏电极材料的结构并削弱电池的稳定性^[18-20]。

本文提出了一种水基化学链重整制氢方法,不仅将传统制氢反应温度从800 °C降低至600 °C左右,同时有效规避了传统工艺中复杂的H₂纯化和CO₂后续分离工艺^[21-22]。基于该方法构建了CLHG和SOFC耦合的氢电联产系统。考虑到天然气化学链重整的气体产物温度较高,为减少换热环节及其损失并充分利用余热,本文将气体产物在气固分离后直接送入SOFC阳极发电,实现能量梯级利用。与传统SOFC系统通常需要对天然气预重整以降低积碳风险不同,化学链重整气体中甲烷含量较低,可在无需额外重整的情况下作为SOFC燃料,从而简化系统流程。CLHG还原步骤产生的富氢气体用于驱动SOFC发电,蒸汽氧化步骤则产出纯净氢气,实现氢电联产。该系统在提高系统能效的同时降低SOFC阳极积碳风险,并利用SOFC排气余热预热CLHG原料气体,为化石能源清洁高效转化与SOFC系统优化提供了理论依据与技术路径。

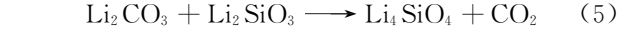
载体的还原反应是决定反应性能的关键步骤,但同时不可避免地伴随多种副反应。在之前的研究中,提出了一种两段式燃料反应器^[23],可以有效地促进甲烷转化和氢气制取,在本文中仍以该两段式反应器作为燃料反应器,在燃料反应器内发生的主要反应如下



燃料反应器出口的固体经筛分分离后,还原态氧载体 FeO 进入蒸汽反应器,被预热后的水蒸气氧化为 Fe₃O₄ 的同时生成纯氢,反应方程式如下

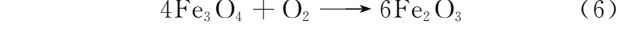


燃料反应器出口的二氧化碳吸收剂进入再生反应器进行解吸再生;再生后的吸收剂返回燃料反应器循环使用。解吸反应式如下



蒸汽反应器出口产物经气固分离后,气相可根据电力需求分配至 SOFC 单元发电,或经冷凝除水并压缩后进入储氢罐;固相被送入空气反应器再生。

在空气反应器中,Fe₃O₄ 被氧气氧化为 Fe₂O₃,并释放大 量 热 量,反应方程式如下



空气反应器出口产物经气固分离后,气相经充分换热后排出,固相返回燃料反应器循环使用。至此,天然气化学链制氢单元完成一个循环。

化学链模型的模拟计算结果如表 1 所示,将其与 Liu 等^[10]的实验数据进行了对比,模拟结果和实验数据较为吻合,且最大相对误差为 5.09%,表明该化学链模型可靠,适用于该氢电联产系统。

表 1 化学链制氢模型验证

Table 1 Chemical looping hydrogen production model validation

温度/℃	甲烷转化率/%		相对误差/%
	本模型	实验数据 ^[10]	
550	71.11	74.73	5.09
575	77.25	76.41	1.09
600	83.61	86.33	3.32
625	88.93	90.58	1.86
650	93.03	94.32	1.39

2.2 SOFC-MGT 模型构建

设计工况下,燃料反应器出口的全部气体产物均进入 SOFC-MGT 单元发电,而蒸汽反应器生成的氢气则被储存起来。在电量需求较大时,蒸汽反应器生成的氢气也可以用于发电。这些气体进入燃料电池的阳极,在这里与从阴极迁移来的氧离子反应生成水,同时释放的电子通过外部电路返回阴极,以对外输出电能。未完全反应的燃料气体则从阳极出口进入后燃烧室,与压缩并预热后的空气充分混合后燃烧。燃烧后的高温气体进入 MGT 膨胀做功,驱动发电机发电。MGT 出口与燃料电池阴极入口相连,尾气中的残余氧气在阴极被电解产生氧离子,并通过电解质传输至阳极,其余尾气经过换热器进行充分换热,用于加热压缩空气、CLHG 单元入口的甲烷以及水蒸气原料。该部分模型搭建和计算公式参照文献[24]进行。

为验证所建 SOFC-MGT 模型的准确性,将本研究的模拟结果与实验结果进行对比验证。实验数据选自西屋公司 120 kW 直流管式固体氧化物燃料电池的实验结果^[25]。此外,还将本模型计算结果与参考文献[24]中的模拟数据进行对比,结果见表 2。对比结果表明,本模型的模拟结果与实验数据及文献模拟结果吻合良好,最大相对误差为 4.64%,说明该模型具有较好的可信度,可用于本系统的模拟计算。

表 2 固体氧化物燃料电池-微型燃气轮模型验证

Table 2 Solid oxide fuel cell-micro gas turbine model validation

参数	数值			相对误差/%	
	本模型	实验数据 ^[25]	模拟数据 ^[24]	本模型与实验数据的误差	本模型与模拟数据的误差
电流密度/(mA·cm ⁻¹)	179.10	180.00	178.00	0.51	0.61
电压/V	0.70		0.70		0
电池效率/%	52.32	50.00	52.00	4.64	0.62
电池温度/℃	835.60	847.00	834.00	1.34	0.19

2.3 系统性能评价指标

为更好地对系统进行定量评价,分别对单位甲烷产氢量、氢气体积分数、二氧化碳捕集率、SOFC-MGT发电效率和系统能量转化效率进行定义和计算。

单位甲烷产氢量为每进入燃料反应器 1 mol CH_4 ,燃料反应器和蒸汽反应器生成氢气的物质的量,表达式为

$$M(\text{H}_2) = \frac{n_{\text{out}}(\text{H}_2)}{n_{\text{in}}(\text{CH}_4)} \quad (7)$$

式中: $n_{\text{out}}(\text{H}_2)$ 和 $n_{\text{in}}(\text{CH}_4)$ 分别为反应器出口氢气的物质的量和进口甲烷的物质的量。

氢气体积分数 $V(\text{H}_2)$ 为反应器出口气体中氢气占总气体(扣除水蒸气)的体积分数,表达式如下

$$V(\text{H}_2) = \frac{n_{\text{out}}(\text{H}_2)}{n_{\text{out}}(\text{H}_2) + n_{\text{out}}(\text{CH}_4) + n_{\text{out}}(\text{CO}) + n_{\text{out}}(\text{CO}_2)} \quad (8)$$

式中: $n_{\text{out}}(\text{CO})$ 和 $n_{\text{out}}(\text{CO}_2)$ 分别为反应器出口 CO 和 CO_2 的物质的量。

二氧化碳捕集率为吸收剂原位捕集二氧化碳的物质的量与系统生成的总二氧化碳的物质的量之比,表达式如下

$$\eta(\text{CO}_2) = 1 - \frac{n_{\text{out}}(\text{CO}_2)}{n_{\text{in}}(\text{CH}_4) - n_{\text{out}}(\text{CH}_4) - n_{\text{out}}(\text{CO})} \quad (9)$$

系统发电功率为 SOFC 与 MGT 发电功率之和(减去压缩机耗电功率),也即系统净输出电功率

$$P_E = P_{\text{SOFC}} + P_{\text{MGT}} - P_{\text{COMP}} \quad (10)$$

式中: P_E 、 P_{SOFC} 、 P_{MGT} 和 P_{COMP} 分别为系统发电功率、SOFC 发电功率、MGT 发电功率和压缩机耗电功率。

SOFC-MGT 发电效率为系统发电功率与进入 SOFC-MGT 单元燃料的化学功率之比

$$\eta_{\text{SOFC-MGT}} = \frac{P_E}{m_i Q} \times 100\% \quad (11)$$

式中: m_i 为 SOFC 阳极入口燃料的质量流量; Q 为 SOFC 阳极入口燃料的低位发热量。

系统能量转化效率为系统总能量输出功率(系统发电功率与氢气化学功率之和)与系统输入甲烷的化学功率之比

$$\eta_{\text{total}} = \frac{P_E + m(\text{H}_2)Q(\text{H}_2)}{m(\text{CH}_4)Q(\text{CH}_4)} \times 100\% \quad (12)$$

式中: $m(\text{H}_2)$ 和 $m(\text{CH}_4)$ 分别为氢气和甲烷的质量流量; $Q(\text{H}_2)$ 和 $Q(\text{CH}_4)$ 分别为氢气和甲烷的低位发热量。

3 结果与讨论

3.1 参数分析

氧载体的性能和流量对化学链反应过程影响很大。本文以铁基氧载体为研究对象,将氧载体甲烷比定义为氧载体与甲烷的物质的量之比。图 3 展示了氧载体甲烷比对单位甲烷产氢量的影响。随着氧载体甲烷比的增大,燃料反应器的单位甲烷产氢量先增加后减小,随后几乎保持不变,这是因为在氧载体甲烷比较小时,增大氧载体的流量可以提高甲烷化学链部分氧化反应的占比,有利于氢气的生成,当氧载体甲烷比增大到一定值(0.5)时,进一步增大氧载体甲烷比,有利于提高甲烷化学链完全氧化反应的占比,从而降低燃料反应器单位甲烷产氢量,当氧载体甲烷比进一步增大时,此时化学链反应和甲烷蒸汽重整反应占比变化较小,故燃料反应器单位甲烷产氢量也近似保持不变。蒸汽反应器单位甲烷产氢量随氧载体甲烷比的增加先增大后减小,这是因为氧载体甲烷比较小时,增大氧载体有利于在燃料反应器中反应产生更多的 FeO 和 Fe,从而在蒸汽反应器中产出更多氢气,而当氧载体甲烷比增大到一定值(0.5)时,进一步增大氧载体甲烷比,在燃料反应器中更容易向着生成 Fe_3O_4 的方向进行,而 Fe_3O_4 在蒸汽反应器中无法被水蒸气氧化生成氢气,故单位甲烷产氢量随氧载体甲烷比的增大逐渐减小到 0。在实际化学链反应过程中,氧载体的过度还原可能导致结构破坏并引起性能衰减。为兼顾单位甲烷产氢量与材料稳定性、避免还原过深,本文基于化学计量关系将氧载体甲烷比设定为 1.0。

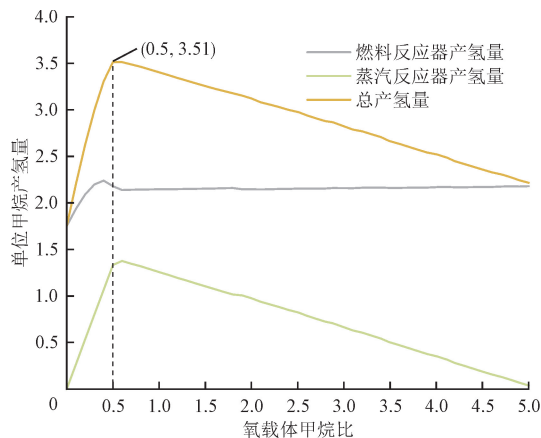


图3 氧载体甲烷比对单位甲烷产氢量的影响

Fig. 3 Effect of oxygen carriers to methane ratio on H_2 yield per unit CH_4

燃料反应器的水蒸气进料量对甲烷转化率以及单位甲烷产氢量和产物氢气体积分数具有显著影响。本文定义水碳比为燃料反应器入口水蒸气与甲烷的物质的量之比。在不同的反应温度下(550、600、650 ℃),燃料反应器单位甲烷产氢量和氢气体积分数随水碳比的变化规律如图 4 所示。

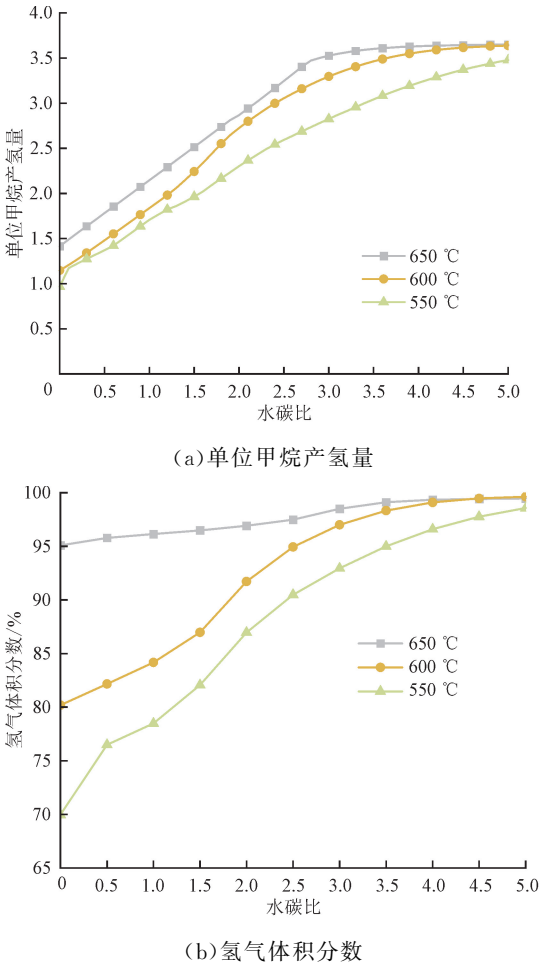


图 4 水碳比对氢气产量和氢气体积分数的影响

Fig. 4 Effect of steam to carbon ratio on H₂ yield per unit CH₄ and H₂ purity

随着水碳比增大,在不同反应温度下单位甲烷产氢量均呈现先升高后趋于稳定的趋势。其原因在于,在较低水碳比条件下,提高水碳比可促进甲烷化学链部分氧化及蒸汽重整反应正向进行,从而提高甲烷转化率和单位甲烷产氢量。当甲烷完全转化后,进一步提高水碳比对反应的促进作用有限,单位甲烷产氢量基本保持不变。不同温度下的计算结果表明,当燃料反应器温度为 650 ℃时,氢气体积分数可达 95% 以上,显著高于 600 和 550 ℃;在 3 个温度下,氢气体积分数随水碳比增加而提高。综上所述,增大水碳比有利于提高燃料反应器单位甲烷产氢量

和氢气体积分数;但对整个系统而言,提高水碳比会使预热负荷显著增加,从而降低系统能量转化效率。因此,本文基于化学计量关系将水碳比设定为 1.0,并将燃料反应器温度设定为 650 ℃。

本文基于勒夏特列原理,通过引入 CO₂ 吸收剂实现 CO₂ 原位捕集,从而进一步促进甲烷转化并提高产氢性能。本文将吸收剂甲烷比定义为 CO₂ 吸收剂与甲烷的物质的量之比,并分析吸收剂甲烷比与反应温度对 CO₂ 捕集率的影响,如图 5 所示。当吸收剂甲烷比低于 0.6 时,CO₂ 捕集率与吸收剂甲烷比呈显著正相关,而对反应温度不敏感;当吸收剂甲烷比进一步增大时,CO₂ 捕集率随吸收剂甲烷比和反应温度升高而提高。其原因在于,当吸收剂甲烷比较低时,反应生成的 CO₂ 不能被吸收剂完全捕集,CO₂ 捕集率主要受吸收剂用量控制;随着吸收剂甲烷比增大,反应生成的 CO₂ 与吸收剂之间逐渐接近平衡状态,吸收过程由吸收剂用量与反应温度共同限制。因此,本文选取吸收剂甲烷比为 1.0,以保证吸收剂适度过量。

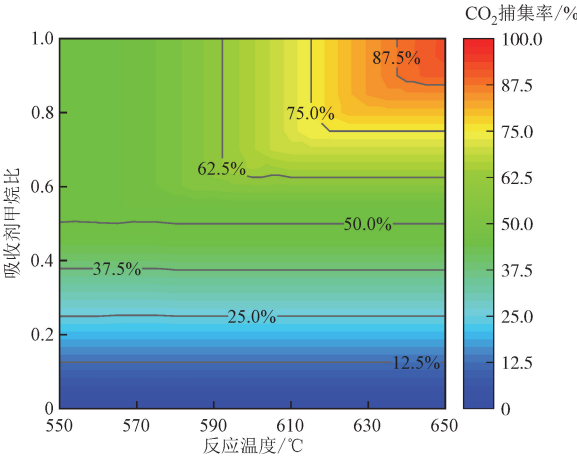


图 5 CO₂ 捕集率随不同反应温度和吸收剂甲烷比的变化
Fig. 5 Effect of reaction temperature and sorbents to methane ratio on carbon dioxide capture efficiency

因燃料在 SOFC 内无法被完全电化学利用,本文将电池阳极消耗燃料与电池入口总燃料的物质的量之比定义为燃料利用系数,并分析不同燃料利用系数下 SOFC-MGT 单元各部件功率的变化规律,如图 6(a)所示。随着燃料利用系数增大,SOFC 阳极参与电化学反应的燃料量增加,电化学反应的电子转移量随之增大,从而提高 SOFC 输出电功率。与此同时,进入后燃烧室内的未反应燃料减少,导致后燃烧室放热功率降低;系统所需空气量相应减小,压缩机耗电功率随之降低,并使 MGT 入口气体温

度下降。因 MGT 入口烟气量减少且入口温度降低,MGT 输出电功率呈下降趋势。此外,本文还分析了燃料利用系数对 SOFC-MGT 发电效率和系统能量转化效率的影响,如图 6(b)所示。随着燃料利用系数增大,SOFC-MGT 单元净输出电功率增加,从而提高 SOFC-MGT 的发电效率。当系统总输出氢气化学功率不变时,SOFC-MGT 发电效率的提高将使系统能量转化效率也随之提高,当燃料利用系数由 0.5 增至 1.0 时,系统能量转化效率由 67.97%提高至 70.34%。在设计工况下,燃料利用系数为 0.85 时,系统能量转化效率为 69.97%。

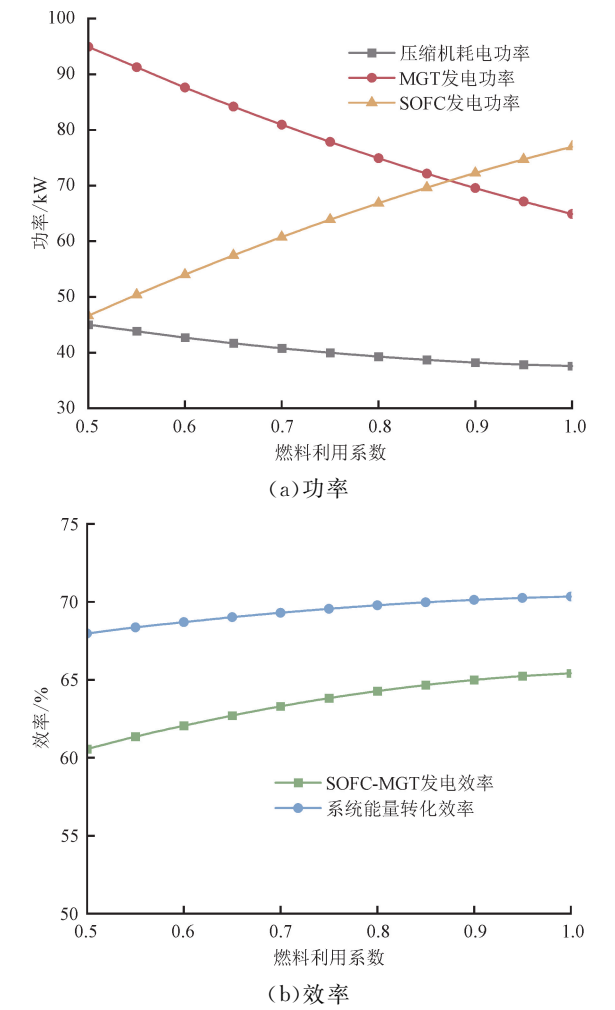


图 6 燃料利用系数对功率和效率的影响

Fig. 6 Effect of fuel utilization ratio on power and efficiency

电流密度定义为电池电流与电池堆总有效面积之比。本文在燃料利用系数为 0.85 的条件下,分析电流密度对 MGT 入口温度及 SOFC-MGT 单元各部件功率的影响,如图 7(a)所示。在电池电流保持不变且电池堆总有效面积减小的情况下,电流密度增大,SOFC 内部损耗随之增加,电池电压降低,从

而使 SOFC 输出电功率下降。由于进入 SOFC-MGT 单元的总能量保持不变,且 SOFC 热损失近似不变,SOFC 输出电功率降低将使更多能量以热形式进入后续单元,从而提高 MGT 输出电功率。与此同时,所需冷却空气量增加,压缩机耗电功率随之增大;在后燃烧室燃料进料量不变的条件下,MGT 入口气体温度略有降低。

最后,本文还分析了电流密度对电池电压和系统能量转化效率的影响,如图 7(b)所示。随着电流密度增大,电池电压显著下降;当电流密度由 100 A/m² 增至 5 000 A/m² 时,电池电压由 0.81 V 降至 0.26 V,从而使 SOFC 输出电功率降低。在 SOFC 阳极入口燃料进料量保持不变的条件下,SOFC-MGT 发电效率随电流密度增大而降低。

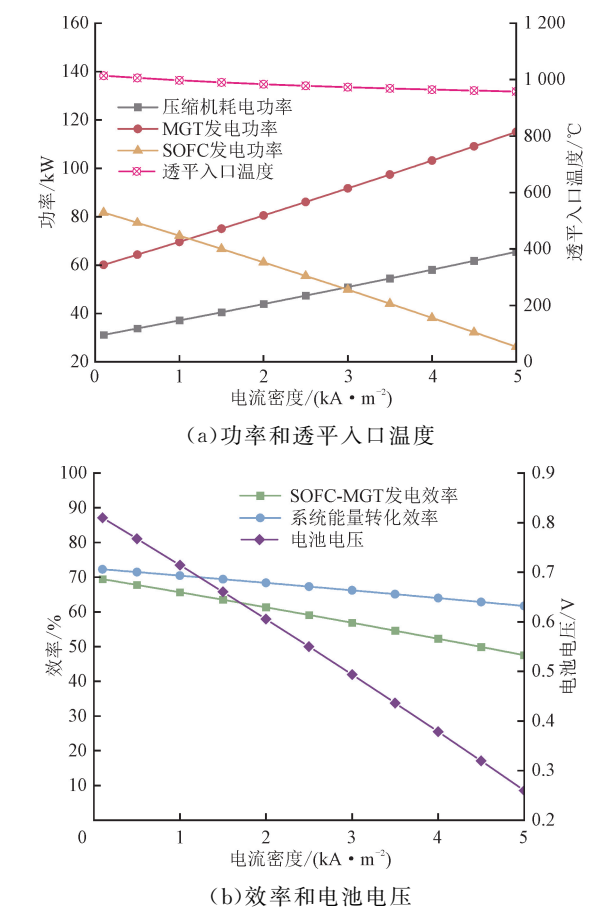


图 7 电流密度对系统性能的影响

Fig. 7 Effect of current on system performance

如图 7 所示,尽管 MGT 输出电功率随电流密度增大而提高,但其增幅不足以弥补 SOFC 输出电功率的降幅与压缩机耗电功率的增幅之和,因此系统能量转化效率随之下降。综合来看,较低电流密度对应更高的系统能量转化效率;然而电流密度受

电池堆有效面积约束,增大电池堆面积可降低电流密度,但面积并非越大越优。实际运行中需权衡电池堆面积增加带来的 SOFC 成本上升与系统效益提升,确定最佳电池堆面积以获得最大经济收益。

3.2 系统能量平衡分析

根据上述分析,确定系统在设计工况下的模拟参数,如表 3 所示。

表 3 CLHG-SOFC-MGT 系统关键参数^[24,26-27]
Table 3 Key parameters of the CLHG-SOFC-MGT system^[24,26-27]

参数	数值或范围	参数	数值
FR 温度/℃	600,650	SOFC 有效面积/m ²	96.1
SR 温度/℃	600	SOFC 热损失/%	2
AR 温度/℃	650~750	燃料利用率	0.85
RR 温度/℃	650~700	交直流转换效率/%	92
反应器压力/bar	1.0	压缩比	4
水碳比	1.0	压缩机等熵效率/%	81
氧载体甲烷比	1.0	压缩机机械效率/%	95
吸收剂甲烷比	1.0	后燃烧室压力/bar	4
SOFC 工作温度/℃	900	透平等熵效率/%	84
SOFC 工作压力/bar	1.0	透平发电效率/%	91

设计工况下,系统能量平衡结果如表 4 所示。在甲烷进料量为 1 kmol/h 的条件下,系统总能量输入功率为 223.06 kW,总能量输出功率为 156.07 kW,包括 SOFC-MGT 单元的净输出电功率 103.1 kW 以及输出氢气化学功率 52.97 kW(17.7 m³/h H₂)。此外,通过调节蒸汽反应器出口氢气进入 SOFC 阳极的比例,系统最大氢电比(氢气化学功率与净输出电功率之比)可达 0.68。设计工况下,CO₂ 捕集率为 91.39%,SOFC-MGT 发电效率为 64.67%,系统能量转化效率为 69.97%。

表 4 设计工况下系统模拟结果
Table 4 Simulation results of the system under the design conditions

参数	数值
总能量输入功率/kW	223.06
净输出电功率/kW	103.1
输出氢气化学功率/kW	52.97
总能量输出功率/kW	156.07
系统氢气产量/(m ³ ·h ⁻¹)	17.65
二氧化碳捕集率/%	91.39
氢电比	0.68
SOFC-MGT 发电效率/%	64.67
系统能量转化效率/%	69.97

选取了文献中提出的生物质气化与 SOFC 耦

合(BG-SOFC)的冷热电联供系统作为参照系统^[28],并将其与本文所提出的系统进行对比,结果如表 5 所示。虽然本系统的能量转化效率略低于参照系统,但烟效率明显更高,且燃料反应器温度远低于参照系统的气化温度,这不仅有助于减小系统的不可逆损失,也提高了与中温太阳能系统多能互补协同利用的适配性。值得指出的是,本系统可在常压条件下运行,相较于参照系统所需的高压环境,其对反应器结构强度的要求更低,有助于优化反应器设计并降低制造成本。

表 5 本系统与参照系统^[28]的性能对比
Table 5 Performance comparison of the proposed system with the reference system^[28]

参数	数值	
	本研究	参照系统 ^[28]
系统模块	CLHG-SOFC	BG-SOFC
能量效率/%	69.97	70.21
烟效率/%	67.04	45.60
燃料反应器温度/℃	600	825
燃料反应器压力/bar	1.0	22.0~32.0
CO ₂ 捕集率/%	91.39	99.90

3.3 系统不可逆损失分析

为探究系统性能进一步提升的潜力,本文对该系统稳态模型进行烟分析,并忽略动能烟和位能烟,结果如表 6 所示。

表 6 新系统的烟平衡分析
Table 6 Exergy balance analysis of the new system

参数	数值
烟输入功率/kW	230.60
甲烷功率/kW	230.60
烟输出功率/kW	154.59
电功率/kW	103.10
氢气功率/kW	51.49
总烟损失功率/kW	76.01
燃料反应器烟损失功率/kW	4.87
再生反应器烟损失功率/kW	0.50
蒸汽反应器烟损失功率/kW	3.75
空气反应器烟损失功率/kW	4.26
反应器总烟损失功率/kW	13.38
后燃烧室烟损失功率/kW	6.69
MGT 烟损失功率/kW	11.95
SOFC 烟损失功率/kW	13.30
压缩机烟损失功率/kW	6.48
换热烟损失功率/kW	19.07
余热损失功率/kW	5.14

在设计工况下,系统总焓效率为 67.04%。系统焓损失主要来自换热过程,占总焓损失的 25.09%;其次是 SOFC 部分,占比为 17.50%,其中电化学反应过程中的散热损失以及逆变器效率损失对该部分焓损失贡献显著。相比之下,化学链制氢反应器的焓损失较小,所有反应器的总焓损失占系统总焓损失的 17.60%。因此,为降低系统总焓损失,需要重点优化换热网络与 SOFC 部分。鉴于 SOFC 出口与后燃烧室及 MGT 相连,上述部件应协同优化,以尽可能降低焓损失并提升系统整体性能。

3.4 非设计工况下系统性能分析

蒸汽反应器产出的氢气为纯氢,在设计工况下不进入 SOFC 发电;当电负荷较高时,可将部分纯氢送入 SOFC 阳极用于发电。本文将进入 SOFC 的氢气与蒸汽反应器产出氢气的物质的量之比定义为供氢比。图 8 给出了系统净输出电功率、氢气化学功率输出及系统能量转化效率随供氢比的变化关系。随着供氢比由 0 增至 1,系统净输出电功率由 103 kW 增至 138 kW,而系统能量转化效率由 69.97% 降至 61.81%。由此可见,该系统具有较强的可调控性,可有效适应负荷需求。

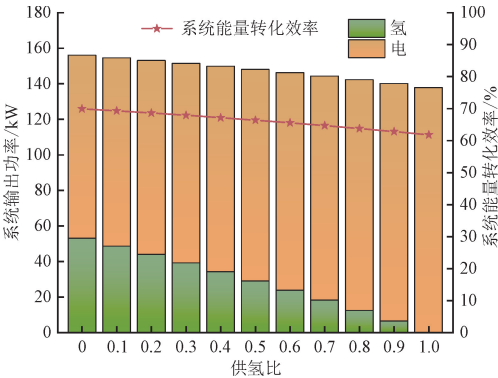


图 8 供氢比对系统氢电输出功率和能量效率的影响
Fig. 8 Effect of hydrogen supply ratio on hydrogen and electricity output and energy conversion efficiency

4 关键过程实验验证

4.1 固定床反应器实验台

固定床微反实验台如图 9 所示,采用固定床实验装置开展三步法甲烷水基化学链重整制氢反应实验。该装置主要由气-液进料系统、固定床反应器系统和产物分析系统组成。①气-液进料系统。通过质量流量计控制各路气体的流量,并通过设置注射泵的推进速度控制进入气化炉的水流量;各路气体与蒸汽在进入反应器前完成混合并经预热器预热后送入反应器。②固定床反应器系统。通过温控系统精确控制反应器温度,以保证实验过程的稳定性与可重复性。③产物分析系统。反应器出口气体冷凝脱水并干燥后,送入气相色谱仪或质谱仪进行在线分析。

在内径为 17 mm、长度为 120 cm 的石英管固定床反应器中开展三步法甲烷化学链重整制氢实验。实验前将铁基和镍基氧载体装填于石英管中部,总质量为 40 g,床层高度约为 11.5 cm。还原反应步骤中,以 Ar(进气体积流量为 160 mL/min)为载气,通入 CH₄(进气体积流量为 40 mL/min)并通过注射泵向气化炉供水(进水体积流量为 64 μL/min,经汽化后进入反应器),还原氧载体 20 min(改变 CH₄ 流量时相应调整还原反应时间)。随后进行 10 min 的蒸汽氧化步骤(进水体积流量为 160 μL/min,Ar 进气体积流量为 160 mL/min),最后通入空气(进气体积流量为 160 mL/min)氧化再生 10 min,完成一次化学链循环。各反应步骤之间均采用 Ar 吹扫,直至其他气体体积分数均低于 0.5%,方可开始下一步骤。采用在线质谱仪(Pfeiffer Omnistar GSD 320)实时监测反应器出口气体体积分数;同时使用气袋收集出口气体,并在气相色谱仪(Agilent 8890, Agilent Technologies)上进行分析。

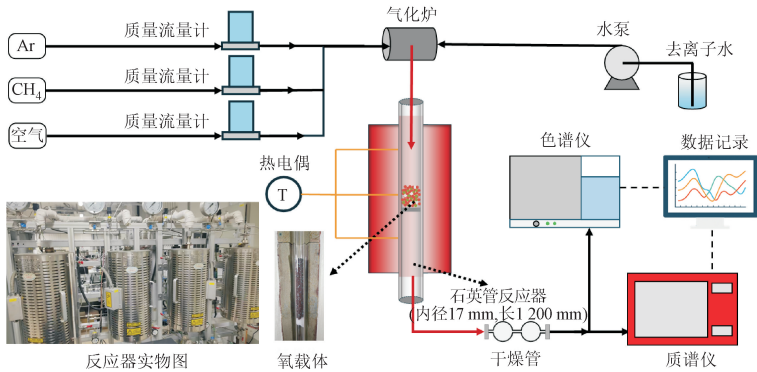
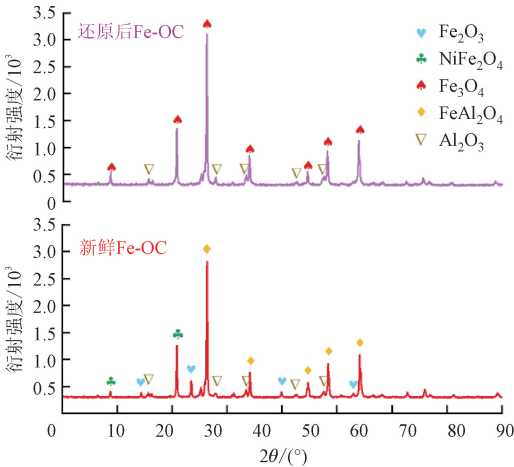


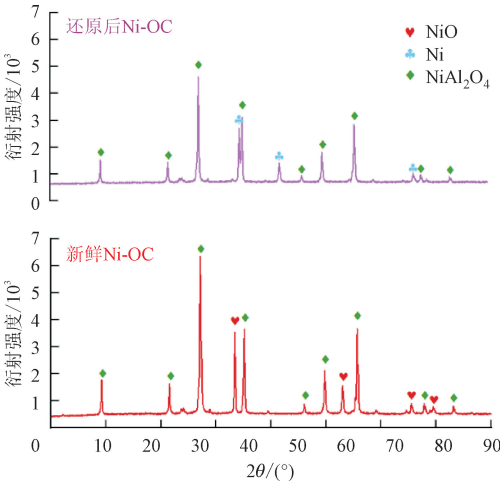
图 9 固定床微反实验平台
Fig. 9 Fixed bed microreactor experimental platform

4.2 实验性能和表征结果

通过实验数据可知,在反应温度为 650 ℃、气体体积空速为 188 h⁻¹ 条件下,甲烷转化率为 90.51%,单位甲烷产氢量为 2.59。在该工况下,对还原反应前后的铁基和镍基氧载体分别进行表征,结果如图 10 所示。新鲜铁基氧载体以 Fe₂O₃ 为主要相,并检测到 NiFe₂O₄;还原反应结束后的氧载体主要相为 Fe₃O₄,表明 Fe₂O₃ 部分还原为 Fe₃O₄。新鲜镍基氧载体以 NiO 为主要相,同时检测到 NiAl₂O₄;还原反应结束后检测到金属 Ni,表明 NiO 部分还原为 Ni^[22]。



(a)Fe 基氧载体 XRD 图谱



(b)Ni 基氧载体 XRD 图谱

图 10 铁基和镍基氧载体的 XRD 图谱

Fig. 10 XRD pattern of Fe-based and Ni-based oxygen carriers

此外,采用在线质谱仪对燃料反应器出口气体进行实时监测,出口各气体组分体积分数随时间的变化曲线如图 11 所示。对于该三步法化学链重整制氢反应体系,反应过程可分为两个阶段。第一阶段以 CO₂ 为主要产物,并伴随少量 CO,表明该阶段

主要发生甲烷的化学链完全氧化反应(化学链燃烧),生成大量 CO₂ 和 H₂O 并释放热量。这主要归因于反应初期氧载体处于完全氧化态,具有较高的可供氧能力,从而促进甲烷的完全氧化。随后反应逐渐过渡至第二阶段,即稳定产氢阶段;该阶段以 H₂ 和 CO 为主要产物,并含少量 CO₂,主要反应为化学链部分氧化反应,同时伴随一定程度的甲烷蒸汽重整反应。

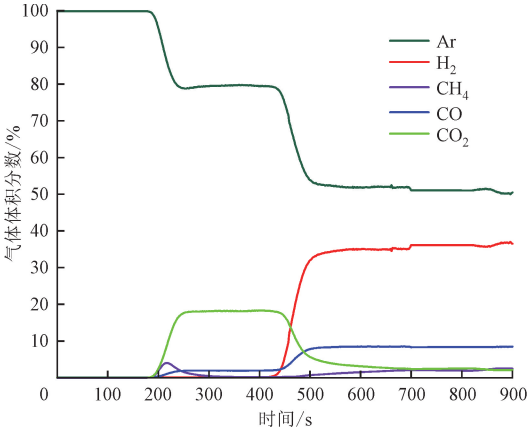


图 11 反应器出口气体体积分数随时间的变化

Fig. 11 Variation of gas volume fraction at the reactor outlet over time

5 结 论

本文基于天然气化学链制氢和固体氧化物燃料电池,构建了化学链制氢与固体氧化物燃料电池耦合的氢电联产系统,以充分利用天然气化学链制氢单元产物气体的热量,并通过集成后燃烧室与微型燃气轮机实现对 SOFC 阳极尾气余热的回收利用。SOFC 阴极出口气体用于预热化学链制氢反应原料气体,实现能量梯级利用。在设计工况下,本文开展了系统热力学与不可逆损失分析,评估了关键参数对系统性能的影响规律,并通过实验验证了化学链重整制氢这一核心过程。值得注意的是,本文的不足之处在于以甲烷替代天然气建立了热力学模型,未来将进一步评估两者作为燃料时的系统性能差异。此外,考虑到氢气与电力负荷需求存在不确定性且具有区域差异,后续研究将聚焦系统动态运行特性,优化供需匹配与调节策略。本文实验部分主要验证了技术路线的可行性,但尚未对系统模拟结果进行深度验证;后续将搭建与模型一致的两段式燃料反应器以完成实验验证。未来研究还将在 CO₂ 吸收剂、金属氧载体与流程优化等方面深入开展,为该技术的工业化应用提供理论和实验支撑。本文的

主要结论如下。

(1)构建了天然气化学链重整制氢与固体氧化物燃料电池耦合的氢电联产系统。通过天然气化学链制氢将甲烷转化为高纯度氢气,并在还原步骤引入水蒸气以降低反应温度、提升产氢性能;产物氢气体积分数可达95%以上,CO₂捕集率可达91.39%。该系统实现了制氢过程源头脱碳,并降低了SOFC阳极积碳风险。

(2)系统集成后燃烧室与MGT对SOFC阳极尾气余热进行回收利用,实现高效余热回收。在设计工况下,系统能量转化效率达69.97%;当甲烷进料量为1 kmol/h时,系统净输出电功率和氢气化学功率输出分别为103.1和52.97 kW。此外,可根据电负荷与氢需求调整氢气流分比例,系统净输出电功率可在103~138 kW范围内调节,实现氢电比的灵活可调。

(3)系统总焓效率为67.04%。焓损失主要集中在换热过程,占总焓损失的25.09%;其次为SOFC部分,占比17.50%。化学链重整制氢反应器焓损失较小,所有反应器的焓损失合计占总焓损失的17.60%,体现了化学链重整制氢技术在热力学性能方面的优势;后续研究将重点关注换热过程的优化与改进。

(4)固定床实验验证了化学链重整制氢关键过程的可行性。在反应温度为650℃、气体体积空速为188 h⁻¹条件下,甲烷转化率为90.51%,单位甲烷产氢量为2.59。与传统天然气湿重整技术相比,该过程可在中温条件下实现较高的甲烷转化率和可观的产氢能力,展现出良好的工业化应用前景。

参考文献:

- [1] TIAN Sicong, YAN Feng, ZHANG Zuotai, et al. Calcium-looping reforming of methane realizes in situ CO₂ utilization with improved energy efficiency [J]. *Science Advances*, 2019, 5(4): eaav5077.
- [2] CLOETE S, GIUFFRIDA A, ROMANO M, et al. Integration of chemical looping oxygen production and chemical looping combustion in integrated gasification combined cycles [J]. *Fuel*, 2018, 220: 725-743.
- [3] NAVAS-ANGUITA Z, GARCÍA-GUSANO D, DUF-OUR J, et al. Revisiting the role of steam methane reforming with CO₂ capture and storage for long-term hydrogen production [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 771: 145432.
- [4] KATHE M V, EMPFIELD A, NA Jing, et al. Hy-

drogen production from natural gas using an iron-based chemical looping technology: thermodynamic simulations and process system analysis [J]. *Applied Energy*, 2016, 165: 183-201.

- [5] LIU Guicai, ZHAO Ya, HEBERLEIN S, et al. Hydrogen and power co-production from autothermal biomass sorption enhanced chemical looping gasification: thermodynamic modeling and comparative study [J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 269: 116087.
- [6] FANG Yu, LUO Jiquan, LI Zhulian, et al. Development of a copper doped iron-based oxygen carrier for hydrogen production via mid-temperature chemical looping [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2026, 124: 102361.
- [7] TONG A, BAYHAM S, KATHE M V, et al. Iron-based syngas chemical looping process and coal-direct chemical looping process development at Ohio State University [J]. *Applied Energy*, 2014, 113: 1836-1845.
- [8] RYDÉN M, RAMOS P. H₂ production with CO₂ capture by sorption enhanced chemical-looping reforming using NiO as oxygen carrier and CaO as CO₂ sorbent [J]. *Fuel Processing Technology*, 2012, 96: 27-36.
- [9] LIU Mingkai, LIU Yunlian, LI Yang, et al. Enhanced hydrogen production of mid-temperature chemical looping steam methane reforming using lithium-based sorbent particles [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 498: 155522.
- [10] LIU Mingkai, LI Yang, WANG Xuyun, et al. Synergistic promotions between high purity H₂ production and CO₂ capture via sorption enhanced chemical looping reforming [J]. *Fuel Processing Technology*, 2024, 254: 108042.
- [11] BUELENS L C, GALVITA V V, POELMAN H, et al. Super-dry reforming of methane intensifies CO₂ utilization via Le Chatelier's principle [J]. *Science*, 2016, 354(6311): 449-452.
- [12] NAZIR S M, MORGADO J F, BOLLAND O, et al. Techno-economic assessment of chemical looping reforming of natural gas for hydrogen production and power generation with integrated CO₂ capture [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2018, 78: 7-20.
- [13] CANNONE S F, ISHAQ M, LANZINI A, et al. Thermodynamic analysis of a synergistic integration of solid oxide fuel cell and solar-based chemical looping

- methane reforming unit for solar energy storage, power production, and carbon capture [J]. *Energy Conversion and Management*, 2024, 302: 118080.
- [14] HAI Tao, MANSIR I B, YAKOOP A K, et al. Integration of wind turbine with biomass-fueled SOFC to provide hydrogen-rich fuel: economic and CO₂ emission reduction assessment [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023, 170: 946-959.
- [15] KIM H R, SEO M H, AHN J H, et al. Thermodynamic design and analysis of SOFC/PEMFC hybrid systems with cascade effects: a perspective on complete carbon dioxide capture and high efficiency [J]. *Energy Reports*, 2023, 9: 2335-2347.
- [16] 李博涵, 刘畅, 王朝阳, 等. 甲烷/甲醇固体氧化物燃料电池输出电特性与内部多物理场分布模拟研究 [J]. *西安交通大学学报*, 2025, 59(3): 9-20.
- LI Bohan, LIU Chang, WANG Zhaoyang, et al. Study on the output electrical characteristics and internal multi-physics field distribution simulation of methane/methanol solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2025, 59(3): 9-20.
- [17] 马万达, 魏胜利, 杜振华, 等. 零碳/低碳燃料固体氧化物燃料电池-发动机联合动力系统热力学分析 [J]. *西安交通大学学报*, 2023, 57(1): 100-109.
- MA Wanda, WEI Shengli, DU Zhenhua, et al. Thermodynamic analysis for zero-carbon and low-carbon fuel on SOFC-engine hybrid power system [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2023, 57(1): 100-109.
- [18] LEE D, MYUNG J, TAN J, et al. Direct methane solid oxide fuel cells based on catalytic partial oxidation enabling complete coking tolerance of Ni-based anodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 345: 30-40.
- [19] YU Fangyong, XIAO Jie, ZHANG Yapeng, et al. New insights into carbon deposition mechanism of nickel/yttrium-stabilized zirconia cermet from methane by in situ investigation [J]. *Applied Energy*, 2019, 256: 113910.
- [20] WANG Runze, WANG Tengpeng, MA Yuyao, 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.
- [21] ZUO Huicong, LU Chunqiang, JIANG Lei, et al. Hydrogen production and CO₂ capture from Linz-Donawitz converter gas via a chemical looping concept [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 477: 146870.
- [22] LI Yang, LIU Mingkai, ZHANG Jinrui, et al. Mid-temperature chemical looping methane reforming for hydrogen production via iron-based oxygen carrier particles [J]. *Fuel Processing Technology*, 2024, 253: 108026.
- [23] FANG Yu, LIU Taixiu, LIU Kai, et al. Thermodynamic analysis of a solar-driven chemical looping hydrogen and electricity cogeneration system integrating solid oxide fuel cell [J]. *Energy Conversion and Management*, 2025, 327: 119522.
- [24] ZHANG W, CROISSET E, DOUGLAS P L, et al. Simulation of a tubular solid oxide fuel cell stack using AspenPlusTM unit operation models [J]. *Energy Conversion and Management*, 2005, 46(2): 181-196.
- [25] VEYO S E. The Westinghouse solid oxide fuel cell program-a status report [C]//IECEC 96. Proceedings of the 31st Intersociety Energy Conversion Engineering Conference. Piscataway, NJ, USA: IEEE, 1996: 1138-1143.
- [26] CAO Yali, ZHANG Hao, LIU Xiangyu, et al. A strategy of mid-temperature natural gas based chemical looping reforming for hydrogen production [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(24): 12052-12066.
- [27] 赵洪滨, 杨倩, 江婷, 等. SOFC-联合循环系统性能分析 [J]. *工程热物理学报*, 2014, 35(5): 848-853.
- ZHAO Hongbin, YANG Qian, JIANG Ting, et al. The performance analysis of combined cycle system driven by solid oxide fuel cell [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2014, 35(5): 848-853.
- [28] HAO Qiang, ZHU Lin, WANG Yuan, et al. Achieving near-zero emission and high-efficient combined cooling, heating and power based on biomass gasification coupled with SOFC hybrid system [J]. *Fuel*, 2024, 357(Part A): 129751.

(编辑 武红江)