

甲醇重整固体氧化物燃料电池热电联产系统 热力学分析与优化设计

李青山¹, 郝勇生¹, 翁方龙², 韩敏芳³, 孙立^{1*}

(1. 大型发电装备安全运行与智能测控国家工程研究中心(东南大学能源与环境学院), 江苏省南京市 210018; 2. 中国船舶研究设计中心, 湖北省武汉市 430064; 3. 电力系统及发电设备控制和仿真国家重点实验室(清华大学能源与动力工程系), 北京市海淀区 100084)

Thermodynamic Analysis and Optimal Design of Cogeneration System for Methanol Reforming Solid Oxide Fuel Cell

LI Qingshan¹, HAO Yongsheng¹, WENG Fanglong², HAN Minfang³, SUN Li^{1*}

(1. National Engineering Research Center of Power Generation Control and Safety (School of Energy and Environment, Southeast University), Nanjing 210018, Jiangsu Province, China; 2. China Ship Research and Design Center, Wuhan 430064, Hubei Province, China; 3. State Key Laboratory of Control and Simulation of Power Systems and Generation Equipment (Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University), Haidian District, Beijing 100084, China)

ABSTRACT: Methanol fuel has a large potential for marine applications of solid oxide fuel cells due to its extensive source and convenient storage and transportation. A methanol-fueled solid oxide fuel cell (SOFC) cogeneration system for the marine is proposed. The reforming reactor model is established based on the kinetics of methanol reforming. A SOFC mechanism model is established by Aspen Custom Model software. The influences of water alcohol ratio and reaction temperature on methanol reforming, fuel utilization and operating temperature on SOFC working processes are analyzed. The results indicate that the optimal water to alcohol ratio and reactants outlet temperature are 1.3/1 and 280°C, respectively. The optimum operating temperature and fuel utilization of SOFC are 760°C and 0.65, respectively. The energy loss and exergy loss of the system will increase with the increase of SOFC power. When the SOFC power is 50 kW, the electrical efficiency, energy efficiency and exergy efficiency of the system are 59%, 89% and 41%, respectively. The proposed cogeneration system could realize efficient cogeneration supply and provide guiding recommendations for SOFC ship platform applications.

KEY WORDS: methanol steam reforming; solid oxide fuel cell; low temperature catalytic combustion; thermodynamic performance

摘要: 甲醇燃料因其来源广泛、易于储运的特点,在固体氧化物燃料电池的船舶应用方面具有较大的潜力。该文提出面向船舶平台的甲醇燃料固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell, SOFC)热电联产系统,基于甲醇重整反应动力学建立重整反应器模型,通过 Aspen Custom Model 软件建立 SOFC 机理模型。针对甲醇重整过程水醇比及反应器温度、SOFC 工作过程燃料利用率及工作温度双参数共同作用的影响进行详细分析。结果表明,甲醇重整过程最佳水醇比为 1.3/1,最佳反应出口温度为 280°C;SOFC 最佳工作温度和燃料利用率分别为 760°C 和 0.65;系统能量损失和焓损失随 SOFC 电功率增加而增加;SOFC 电功率为 50 kW 时,SOFC 电效率、系统能量效率和焓效率分别为 59%、89%和 41%。所提出的热电联产系统可实现高效热电供应,为 SOFC 船舶平台应用提供一定建议。

关键词: 甲醇蒸汽重整; 固体氧化物燃料电池; 低温催化燃烧; 热力学性能

0 引言

甲醇重整固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell, SOFC)具有能量密度高、燃料易于储运、余热品位高等优点,在船舶动力及热电联产等方面具有广泛的应用前景。船舶作为全球货运的主要运载工

基金项目: 国家自然科学基金(重点项目)(51936003); 江苏省科技厅项目(BE2022029&BZ2022009)。

Project Supported by National Natural Science Foundation of China (Key Program) (51936003); Project Supported by Science and Technology Department of Jiangsu Province (BE2022029&BZ2022009).

具^[1]，动力主要依靠燃烧化石能源的各类热机，污染大，碳排放高。在当前能源、环境问题日益紧张的背景下，船舶动力电气化及绿色转型面临巨大的挑战^[2]。

燃料电池在船舶平台的应用获得广泛关注，文献[3]对比分析了 SOFC 耦合汽轮机船舶动力系统热学性能，该系统较常规 SOFC 动力系统能量效率提高 22%，燃料消耗降低 17.5%。文献[4]提出一种 SOFC 耦合锂电池和超级电容船舶电力系统能量管理策略，SOFC 与储能单元耦合使用，可适应船舶动态负载工况。文献[5]提出一种耦合锂电池和质子交换膜燃料电池(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)的混合电力推进系统能量管理策略。利用功率追踪实现 PEMFC 与锂电池的功率分配。实验验证了 PEMFC 增程式船舶混合电力推进系统的可行性。

氢气在制、储、输、运过程中的安全性、经济性问题限制燃料电池在船舶平台应用的主要因素^[6]。甲醇、甲烷、液氨等新型替代燃料在碳排放方面均低于传统燃料^[7-8]，甲醇(CH₃OH)作为一种高能量密度的液体燃料，在储运和安全性方面较氢气等气体燃料具有显著优势。甲醇与水蒸汽可通过重整工艺实现氢气的高效制备，是一种理想的船舶平台的燃料。

受催化剂的影响，甲醇水蒸气重整(methanol steam reforming, MSR)制氢不可避免会产生部分一氧化碳(CO)。PEMFC 铂基催化剂易与 CO 反应导致失活，造成 PEMFC “中毒”。SOFC 的金属陶瓷电极材料化学稳定性高，不受 CO 等影响，可直接使用重整气。重整反应所需的热量由 SOFC 高温尾气提供，可实现 MSR 与 SOFC 深度耦合。文献[9]提出一种船用甲醇燃料 SOFC 和内燃机集成系统，将 SOFC 未反应的甲醇重整气作为发动机进气进行二次燃烧。该系统能量效率和烟效率为 55.6%和 57.9%。文献[10-11]对甲醇燃料 SOFC 系统热电联供热力学和经济性进行了分析。SOFC 排气通过燃气轮机(gas turbine, GT)燃烧发电，系统电效率和热效率分别为 66%和 90%。

甲醇燃料 SOFC 电力系统与燃气轮机或高温燃烧耦合回收阳极排气能量^[12-14]，系统热设计复杂，设备载重高，体积大，无法满足船舶平台要求。因此，本文针对船舶甲醇燃料 SOFC 电力系统设计开展研究，通过低温催化燃烧处理阳极尾气，可有

效降低系统设备体积。基于 Aspen Plus 软件建立甲醇燃料 SOFC 系统稳态模型，针对甲醇重整和 SOFC 工作过程多参数共同作用进行详细分析，分别从能量和烟的角度研究系统不同操作工况条件下系统性能及能量损失情况。研究结果可为船舶平台甲醇燃料固体氧化物燃料电池系统设计与优化提供理论依据。

1 系统模型

1.1 系统结构

甲醇燃料 SOFC 系统如图 1 所示。系统包含泵、压缩机、蒸发器、换热器、甲醇重整反应器、催化燃烧装置、固体氧化物燃料电池等多种部件。本文提出阳极排气低温催化燃烧的方案，将 SOFC 的高温尾气预热阴、阳两极的气体，然后将阳极尾气和部分阴极尾气混合进行催化燃烧。氢气低温催化燃烧温度一般为 300~500℃，可有效避免高温燃烧过程中 NO_x 的排放，同时降低了燃烧室和换热器材料要求^[15]。催化燃烧的工作温度与甲醇蒸汽重整过程温度相近，燃后的排气可为甲醇重整过程供热。未参与反应的另一部分阴极尾气和预热燃料后的阳极尾气仍有较高的温度，可用于加热生活用水，实现甲醇燃料的高效利用。

系统工作过程为：甲醇水溶液以一定的比例混合，依次泵(P1)入蒸发器(E101)和燃料预热器(E102)，加热至工作温度 250℃(图 1 中 10-4)。甲醇水蒸汽在反应器(R101)内发生重整反应制取气体燃料(4-5)，燃料经阳极换热器(E103)加热后进入 SOFC 与阴极侧氧气发生电化学反应(5-7)。阳极侧入口流体加热所需能量全部由阳极侧未反应的燃料气提供，未反应的阳极尾气回流加热阳极燃料后进入催化燃烧室(C101)(7-8)。燃后的排气进入重整反应器，为反应提供热量(9-10)，然后进入预热器(E102)和蒸发器(E101)加热甲醇水溶液(10-12)，最终尾气经生活用水加热器(E106)后被排放(12-13)。

阴极侧空气经压缩机(Com1)增压后(14-15)，进入阴极换热器(E104)加热至工作温度后进入 SOFC 参与电化学反应(15-17)，阴极排气与未反应的阴极侧气体换热后(17-18)，一部分进入催化燃烧室，参与催化燃烧(18-19-1)。另一部排气经生活用水预热器(E105)换热后排出(19-2-20)。该系统以甲醇水溶液为燃料，系统内部所需热量全部由燃料提供，无需外部热源。甲醇经重整反应后转化为氢气，氢气

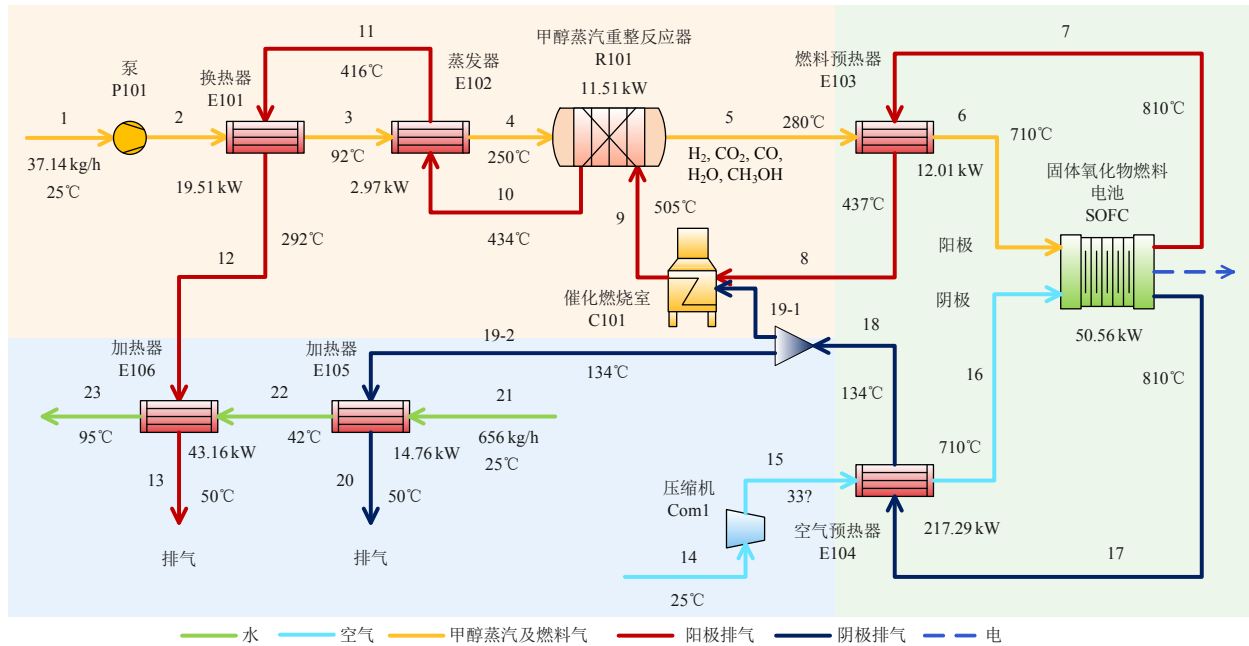


图1 甲醇重整固体氧化物燃料电池热电联产系统

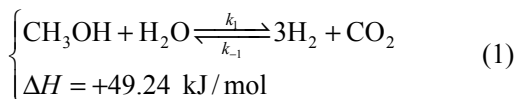
Fig. 1 Methanol reforming solid oxide fuel cell cogeneration system

的化学能一部分经 SOFC 电化学反应转化为电力，一部分以热的形式供生活用水。该系统以甲醇为燃料，通过热电联产的形式实现燃料的高效利用。

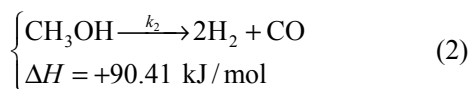
1.2 甲醇蒸汽重整模型

目前甲醇蒸汽重整反应机理尚存在较多争议，本文基于甲醇蒸汽重整-甲醇分解-水汽置换机理，催化剂选用 CuO/ZnO/Al₂O₃。反应机理如下所示。

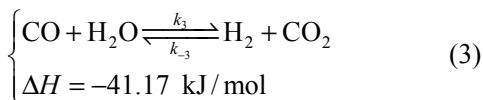
水蒸汽重整反应(steam reforming, SR):



甲醇分解反应(decomposition, DE):



水汽转化反应(water gas shifting, WGS):



式中： ΔH 表示各反应标准状态时的反应焓； k_i 表示各个反应的反应速率常数。MSR 反应是一个复杂的多相催化反应，其反应动力学受反应器结构和催化剂影响。本文结合文献[16-17]模型，建立基于三速率双曲线型的 MSR 反应动力学模型。计算如下：

$$r_{\text{SR}} = k_1 C_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0.6} C_{\text{H}_2\text{O}}^{0.4} - k_{-1} C_{\text{CO}_2} C_{\text{H}_2} \quad (4)$$

$$r_{\text{MD}} = k_2 C_{\text{CH}_3\text{OH}}^{1.3} \quad (5)$$

$$r_{\text{WGS}} = k_3 C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{O}} - k_{-3} C_{\text{CO}_2} C_{\text{H}_2} \quad (6)$$

式中： r_i 分别表示各反应的反应速率； C_i 表示各组分的体积浓度(mol/m³)； k_i 可由 Arrhenius 方程计算：

$$k_i = A_i \exp[-E_{ai}/(RT)] \quad (7)$$

式中： A_i 为指前因子； E_{ai} 为活化能。具体模型参数如表 1 所示，由于 k_{-3} 过小，SR 反应可视为不可逆反应。反应产物产率 η_i 及甲醇转化率 $\eta_{\text{CH}_3\text{OH}}$ 计算如下：

$$\eta_i = \frac{n_{i,\text{out}}}{n_{\text{CH}_3\text{OH},\text{in}}} \quad (8)$$

$$\eta_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH},\text{in}} - n_{\text{CH}_3\text{OH},\text{out}}}{n_{\text{CH}_3\text{OH},\text{in}}} \quad (9)$$

式中 $n_{i,\text{in}}$ 、 $n_{i,\text{out}}$ 分别为反应器进出口各组分的摩尔流量。

表 1 甲醇蒸汽重整模型参数

Table 1 Parameters of methanol steam reforming model

参数	值	单位
指前因子 A_1	8.8×108	s ⁻¹ g ⁻¹
指前因子 A_2	3.8×1018	m ² s ⁻¹ bar ⁻¹ g ⁻¹
指前因子 A_3	4×107	s ⁻¹ bar ⁻¹ g ⁻¹
指前因子 A_{-3}	6.5×109	s ⁻¹ bar ⁻¹ g ⁻¹
SR 活化能 E_{a1}	76	kJ/mol
MD 活化能 E_{a2}	170	kJ/mol
WGS 活化能 E_{a3}	67	kJ/mol
rWGS 活化能 E_{a-3}	108	kJ/mol
反应压力	101.325	kPa
反应温度	175-325	°C
CH ₃ OH/H ₂ O 摩尔比	1.3	—

本文通过 Aspen Plus 平推流反应器(RPlug)模型对甲醇重整过程进行建模。反应器直径和长度分别为 0.025 和 3.6 m。图 2 为甲醇转化率及反应产物产率与文献[18]实验数据对比, 结果表明该模型与实验结果具有较好的一致性。甲醇转化率及氢气、二氧化碳、一氧化碳产率均随反应温度增加而提高, 其中甲醇转化率在 325℃时到达 100%, 氢气产率最高为 67.77%。而反应温度超过 295℃时, 提高温度, 甲醇转化率及氢气产率提升减小。继续提高反应温度, 产率收益减小。MSR 反应动力学参数如表 1 所示^[16-17]。

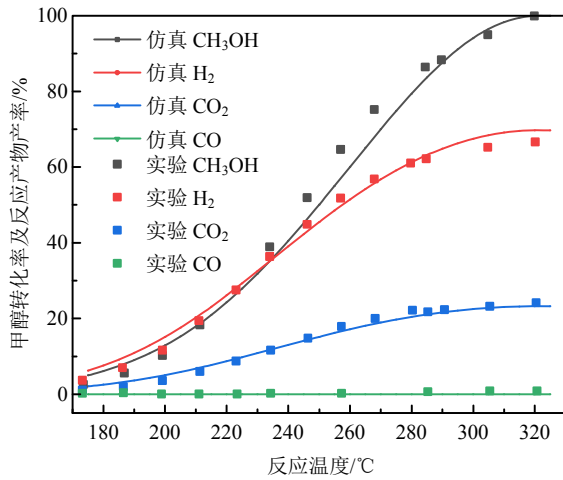


图 2 温度对甲醇转化率及反应产物产率影响

Fig. 2 Effect of temperature on methanol conversion rate and product yield

1.3 固体氧化物燃料电池模型

SOFC 理论模型主要基于 SOFC 电化学和热力学模型。其中 SOFC 内部结构及各功能层材料参数是影响 SOFC 电化学性能的关键。其中 SOFC 单电池电压计算如下:

$$V_{\text{cell}} = E_n - E_{\text{act}} - E_{\text{ohm}} - E_{\text{con}} \quad (10)$$

式中: E_n 为能斯特(Nernst)电压; E_{act} 为活化损耗; E_{ohm} 为欧姆损耗; E_{con} 为浓度损耗。 E_n 计算如下:

$$E_n = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{0.5}}{p_{\text{H}_2\text{O}} p^{0.5}}\right) \quad (11)$$

式中: p_i 为各组分的分压; R 为气体常数; T 为 SOFC 工作温度; n 为电子数; F 为法拉第常数; E_0 为标准开路电压, 计算如下:

$$E_0 = 1.253 - 2.4516 \times 10^{-4} T \quad (12)$$

活化损耗可由 Butler-Volmer 方程计算:

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\alpha \frac{nF}{RT} E_{\text{act}}\right) - \exp\left[-(1-\alpha) \frac{nF}{RT} E_{\text{act}}\right] \right\} \quad (13)$$

式中: α 为电荷传递系数; i_0 为交换电流密度, 计算如下:

$$i_{0,c} = \gamma_c \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{atm}}}\right)^{0.25} \exp\left(-\frac{E_{\text{act},c}}{RT}\right) \quad (14)$$

$$i_{0,a} = \gamma_a \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{atm}}}\right) \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{atm}}}\right) \exp\left(-\frac{E_{\text{act},a}}{RT}\right) \quad (15)$$

式中: γ_c 、 γ_a 分别为阴阳两极的活化过电位系数; $E_{\text{act},c}$ 、 $E_{\text{act},a}$ 分别为阴阳两极的活化能。阴阳两极的活化损耗^[19]可分别表示为:

$$E_{\text{act},c} = \frac{2RT}{nF} \sinh^{-1}\left(\frac{i_c}{2i_{0,c}}\right) \quad (16)$$

$$E_{\text{act},a} = \frac{2RT}{nF} \sinh^{-1}\left(\frac{i_a}{2i_{0,a}}\right) \quad (17)$$

$$E_{\text{act}} = E_{\text{act},c} + E_{\text{act},a} \quad (18)$$

SOFC 的欧姆损耗主要由 SOFC 不同功能层材料电阻造成的损耗, 欧姆损耗可由欧姆定律计算, 如下:

$$E_{\text{ohm}} = iR \quad (19)$$

式中 R 为 SOFC 内部各功能层的总电阻, 计算如下:

$$R = \sum_j \frac{t_j}{\sigma_j} \quad (20)$$

$$\sigma_j = \beta_1 \exp(\beta_2) \quad (21)$$

式中 t_j 为 SOFC 不同功能层厚度; β_1 和 β_2 分别为 SOFC 各功能层电导率系数, 可由 SOFC 工作温度 T 计算, 如表 2 所示^[20]。

表 2 SOFC 各功能层电导率系数
Table 2 Conductivity coefficients of SOFC functional layers

电导率系数	β_1	β_2
阳极	$9.5 \times 10^7 / T$	$-1150 / T$
阴极	$4.2 \times 10^7 / T$	$-1200 / T$
电解质	3.34×10^4	$-10300 / T$
极板	$9.3 \times 10^5 / T$	$-1100 / T$

SOFC 的浓度损耗计算如下:

$$E_{\text{con}} = \frac{RT}{nF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad (22)$$

式中 i_L 为极限电流密度; 电流密度 i 可由 SOFC 消耗氢气的摩尔流量(N_{mol})计算, 如下:

$$i = \frac{2N_{\text{mol}}F}{A} \quad (23)$$

基于上述计算, SOFC 电堆总输出功率可表示为

$$W_{\text{SOFC}} = N_{\text{cell}} V_{\text{cell}} I = N_{\text{cell}} V_{\text{cell}} i A \quad (24)$$

本文通过 Aspen Custom Modeler 定义流股和能量接口, 根据 SOFC 热力学和电化学机理模型建立 SOFC 电堆仿真模型。图 3 为 SOFC 在 600、700、800℃ 工作温度下的仿真和实验^[21]极化曲线对比。结果表明, 该模型可反应 SOFC 电化学特性, 模型具有一定的准确性。SOFC 模型参数如表 3 所示^[22]。

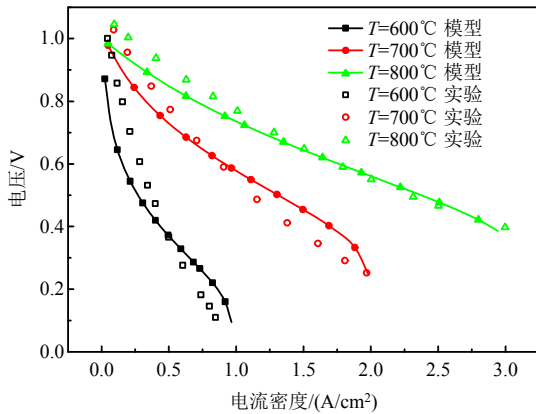


图 3 仿真与实验极化曲线

Fig. 3 Simulation and experimental polarization curves

表 3 SOFC 结构及工作参数

Table 3 SOFC structure and operation parameters

参数	数值
有效面积 A/m^2	0.01
单电堆电池数量	200
电堆数	3
法拉第常数 $F/(\text{C/mol})$	96 485
电子数 n	2
阳极活化能 $E_{a,a}/(\text{kJ/mol})$	90
阴极活化能 $E_{a,c}/(\text{kJ/mol})$	110
阳极活化过电位因子 $\gamma_a/(\text{A/cm}^2)$	70 000
阴极活化过电位因子 $\gamma_c/(\text{A/cm}^2)$	70 000
电荷转移系数 α	0.5
阳极厚度 t_a/cm	0.02
阴极厚度 t_c/cm	0.005
电解质厚度 t_e/cm	0.005
极板厚度 t_{int}/cm	0.03
极限电流密度 $i_L/(\text{A/cm}^2)$	2
燃料利用率 U_F	0.65

1.4 系统热力学评价

系统能量平衡主要基于系统进出口焓值计算, 如下所示:

$$\sum m_{\text{in}} h_{\text{in}} - \sum m_{\text{out}} h_{\text{out}} - W + Q = 0 \quad (25)$$

系统净输出功率为

$$W_{\text{ele}} = W_{\text{SOFC}} - W_{\text{P1}} - W_{\text{Com1}} \quad (26)$$

其中 W_{P1} 和 W_{Com1} 分别表示泵和压缩机能耗,

系统回收热量可表示为

$$Q_h = Q_{\text{E105}} + Q_{\text{E106}} = m_{21} c_p (T_{23} - T_{21}) \quad (27)$$

SOFC 发电效率为

$$\eta_{\text{SOFC,H}_2} = \frac{W_{\text{SOFC}}}{m_{\text{H}_2} LHV_{\text{H}_2}} \quad (28)$$

系统电效率可表示为

$$\eta_{\text{sys,ele}} = \frac{W_{\text{ele}}}{m_{\text{CH}_3\text{OH}} LHV_{\text{CH}_3\text{OH}}} \quad (29)$$

考虑系统热回收, 系统总的能量效率表示为

$$\eta_{\text{sys,en}} = \frac{W_{\text{ele}} + Q_h}{m_{\text{CH}_3\text{OH}} LHV_{\text{CH}_3\text{OH}}} \quad (30)$$

式中 LHV_i 表示燃料的低热值。

焓是系统从特定状态到达环境条件的状态平衡所实现的最大功, 通常环境状态被认为是温度为 25℃, 压力为 1atm。在稳态工业过程中, 通常忽略动能和位能项, 焓由物理焓 E_{ph} 和化学焓 E_{ch} 组成:

$$E = E_{\text{ph}} + E_{\text{ch}} \quad (31)$$

物理焓可由系统过程状态参数计算:

$$E_{\text{ch}} = T_0 (S_0 - S) - (H_0 - H) \quad (32)$$

式中: T_0 、 S_0 和 H_0 分别为环境状态条件下流体的温度、熵和焓; S 、 H 分别为工作条件下的熵和焓。本文中系统各过程的物理焓通过 Aspen plus 软件计算获得。化学焓可通过标准化学焓和流体各组摩尔分数计算, 其中气体混合物的化学焓如下:

$$E_{\text{ch,gas}} = RT_0 \sum x_i \ln x_i + \sum x_i E_{\text{ch}0,i} \quad (33)$$

式中: x_i 为各组摩尔分数; $E_{\text{ch}0,i}$ 为各组标准化学焓(25℃, 1atm)。非气体混合物化学焓可表示为

$$E_{\text{ch,non-gas}} = \sum x_i E_{\text{ch}0,i} \quad (34)$$

各组标准化学焓如表 4 所示^[23-24]。

表 4 各组标准化学焓

Table 4 Standard chemical exergy of component

组分	相态	$E_{\text{ch},0}/(\text{kJ/mol})$
H ₂	气态	236.09
CO	气态	275.43
CO ₂	气态	20.11
H ₂ O	气态	9.50
H ₂ O	液态	0.90
O ₂	气态	3.97
N ₂	气态	0.69
CH ₃ OH	液态	722.30

整个系统的焓平衡计算可表示为

$$E_{in,Q} + E_{in,W} + m_{in} \sum E_{in} = E_{out,Q} + E_{out,W} + m_{out} \sum E_{out} + E_d \quad (35)$$

式中： E_{in} 、 E_{out} 分别为系统进出流体的焓； E_Q 、 E_W 分别为系统吸放热及电力消耗和发电产生的焓； E_d 为焓损。其中：

$$E_Q = Q(1 - T_0/T) \quad (36)$$

系统焓效率计算如下：

$$\eta_{sys,ex} = \frac{W_{ele} + E_{out,Q}}{m_{CH_3OH} E_{ch0,CH_3OH}} \quad (37)$$

2 结果与分析

2.1 燃料混合比及反应温度对重整制氢影响

本节主要研究燃料混合比(H_2O/CH_3OH 摩尔比, ϕ_{H_2O/CH_3OH})及甲醇重整反应器出口温度($T_{R,out}$)共同作用对重整制氢过程燃料转化率和氢气产率的影响。由于甲醇重整为吸热反应,反应温度只能由加热流体和产物出口温度进行控制,通过固定加热流体进出口温度和反应器入口温度,根据产物出口温度分析反应情况。

图 4 为燃料混合比及 $T_{R,out}$ 对氢气产量及热负荷的影响。氢气产量随 $T_{R,out}$ 及水蒸气比例增加而提高, $T_{R,out}$ 在 280~300℃ 时,氢气产量较为接近,提高燃料混合比可使氢气产量快速到达最高。但在 $T_{R,out}$ 到达 280℃,或燃料混合比高于 1.3 时,增加 $T_{R,out}$ 或燃料混合比对氢气产量提升较小,重整反应器的热量需求随 $T_{R,out}$ 的增加显著提高。

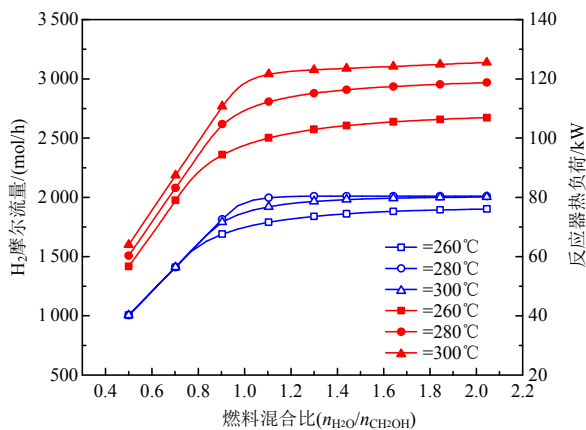


图 4 燃料混合比及反应温度对氢气产量及热负荷的影响
Fig. 4 Effects of fuel mix ratio and reaction temperature on hydrogen yield and heat load

图 5 为燃料混合比及反应器出口温度($T_{R,out}$)对反应器出口气体氢气摩尔分数的影响。氢气摩尔分数随 $T_{R,out}$ 逐渐增加。氢气摩尔分数随燃料混合比增加,先增加后减小,在混合比为 0.95 时,摩尔分

压最高。上述结果的主要原因为水蒸气摩尔比小于 1 时,水蒸气反应完全,产物中水蒸气含量极低。随着水蒸气含量增加,产物中水蒸气分压逐渐提高,导致氢气的摩尔分数逐渐降低。图 4 结果表明,氢气的产量并未受影响。根据 SOFC 电化学模型,SOFC 能斯特电压及活化损耗均受燃料气中氢气和

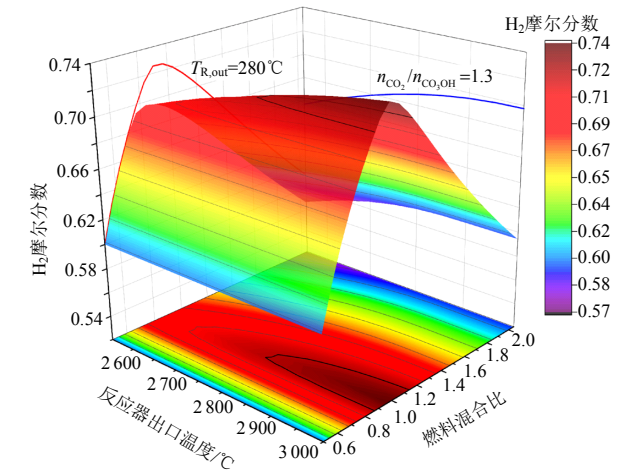


图 5 燃料混合比及反应器出口温度对氢气摩尔分率影响
Fig. 5 Effect of fuel mixing ratio and reactor outlet temperature on hydrogen mole fraction

图 6 所示为燃料混合比及 $T_{R,out}$ 对甲醇转化率的影响。可知,甲醇转化率随 $T_{R,out}$ 及水蒸气比例增加而提高,当混合比高于 1.4,反应器出口温度高于 290℃ 时甲醇转化率到达 100%。图 6 中标记线右侧为甲醇转化率 100% 区域。

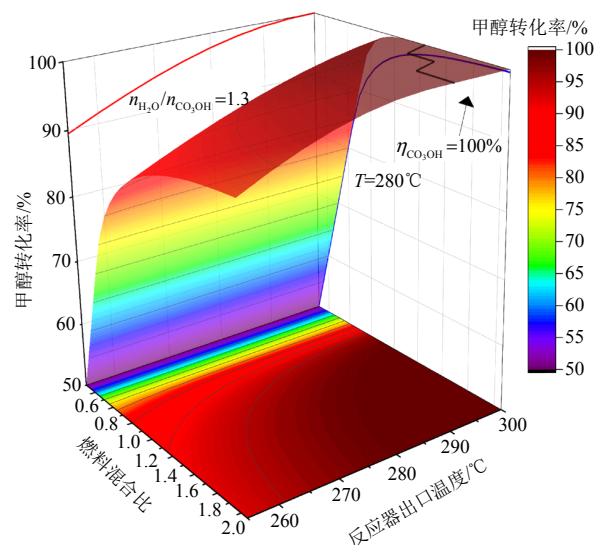


图 6 燃料混合比及反应温度对甲醇转化的率影响
Fig. 6 Effect of fuel mixing ratio and reaction temperature on methanol conversion rate
结果表明,提高 $T_{R,out}$ 和燃料混合比可提高甲

醇转化率及氢气产率，但反应器能耗随之增加。过高的燃料混合比导致氢分压降低，降低 SOFC 工作效率。综合考虑甲醇转化率、氢气产率及分压、反应能耗等因素，结合相关研究^[18]可知，甲醇重整过程最佳燃料混合比为 1.3， $T_{R,out}$ 为 280℃。甲醇蒸汽重整前后组分如表 5 所示。

表 5 燃料气组分

Table 5 Fuel gas component

名称	摩尔分数	
	重整前	重整后
CH ₄ O	0.435	0.005
H ₂ O	0.565	0.076
CO	0.000	0.000
CO ₂	0.000	0.230
H ₂	0.000	0.689
质量流量/(kg/h)	37.143	37.143
摩尔流量/(mol/h)	1 540.309	2 850.061

2.2 燃料利用率及工作温度对 SOFC 性能影响

工作温度和燃料利用率(U_F)是影响 SOFC 性能的主要参数，本节主要分析了上述参数共同作用对电堆性能的影响。以阴阳两极进出温度的平均温度作为 SOFC 工作温度。由于 SOFC 电化学性能受工作温度影响较大，为保证 SOFC 性能在合理的范围，提高 SOFC 电效率，本文研究的 SOFC 工作温度范围为 700~800℃。

工作温度及燃料利用率对 SOFC 输出功率影响如图 7 所示。SOFC 输出功率随工作温度和燃料利用率增加而增加，SOFC 输出功率主要受燃料利用率的影响。当 U_F 高于 0.65 时，SOFC 在当前研究温度范围内输出功率均高于 50kW，图 7 中虚线 a 右侧

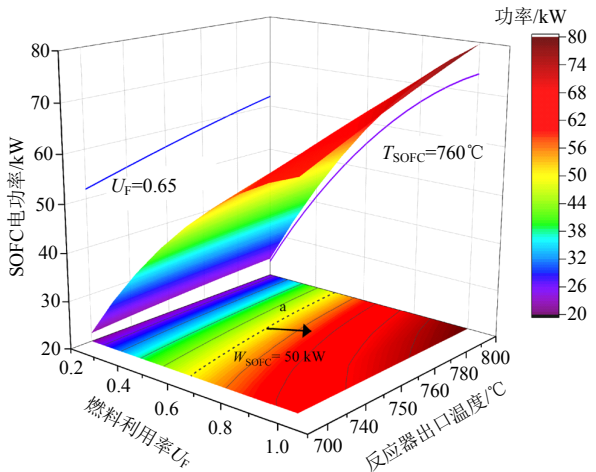


图 7 工作温度及燃料利用率对 SOFC 输出功率影响
Fig. 7 Effect of operating temperature and fuel utilization on SOFC output power

SOFC 输出功率高于 50kW。为保证 SOFC 电功率维持在合理的参数，SOFC 燃料利用率不宜小于 0.65。

SOFC 工作温度及燃料利用率(U_F)对 SOFC 电效率影响如图 8 所示。其中 SOFC 电效率随温度升高而增加，随燃料利用率增加而减小。二者分别与 SOFC 电效率呈现较强的线性关系，共同作用下，SOFC 电效率呈现对角变化。图 8 中虚线 b 处 SOFC 电效率为 55%，为保证 SOFC 在高电效率条件下先运行，SOFC 工作温度和 U_F 应在 b 线左侧。当前研究的工作温度条件下，燃料利用率应不高于 0.75。

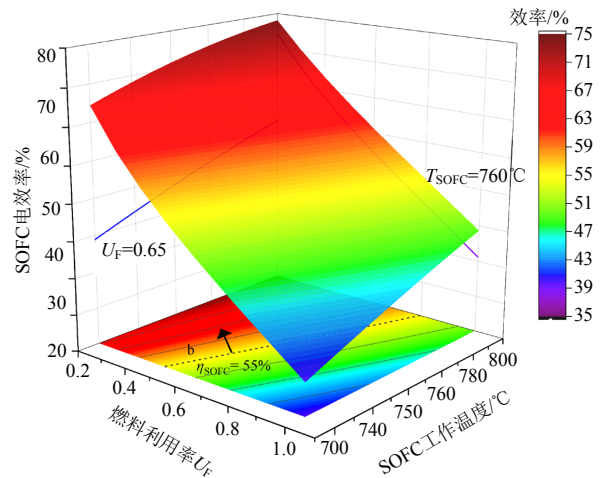


图 8 工作温度及燃料利用率对 SOFC 电效率影响
Fig. 8 Effect of operating temperature and fuel utilization on SOFC electrical efficiency

根据上述结果，SOFC 燃料利用率最佳范围为 0.65~0.75，该范围内 SOFC 输出电功率在当前研究温度范围内均高于 50kW。而 SOFC 电效率在 700℃ 时最低，为 50%。为提高 SOFC 电效率，SOFC 工作温度不宜小于 760℃。受换热器材料寿命及成本的限制，同时考虑甲醇重整反应所需热量，SOFC 燃料利用率及工作温度不宜过高。综合考虑 SOFC 最佳工作温度为 760℃， U_F 为 0.65~0.75。甲醇重整反应器及 SOFC 最佳工作参数如表 6 所示。

表 6 最佳工作参数

Table 6 Optimum operating parameters

部件	工作参数	最佳值
甲醇重整	水醇比	1.3:1
反应器	反应温度/℃	280
SOFC	燃料利用率	0.65~0.75
SOFC	工作温度/℃	760
SOFC	工作压力/bar	1.05

2.3 甲醇燃料 SOFC 电力系统热力学性能分析

本节基于上述工作参数，主要从热力学的角度

研究燃料流量及工作压力对系统性能的影响，对比分析 SOFC 不同工作状态条件下，系统能量损耗与热、电供应情况。基于热力学第二定律，分析了系统烟流及烟损情况。

图 9(a)、(b)分别为燃料流量对系统功率及效率的影响。图 9(a)表明，SOFC 输出功率随燃料流量增加而提高，由于泵和压缩机功耗提高，系统净输出功率提升较 SOFC 功率减小。系统生活用水回收热量随燃料流量增加提升显著，燃料流量高于 1100 mol/h 时，余热回收热量高于系统净输出功率，燃料流量为 1600 mol/h 时，系统净输出功率为 50 kW。

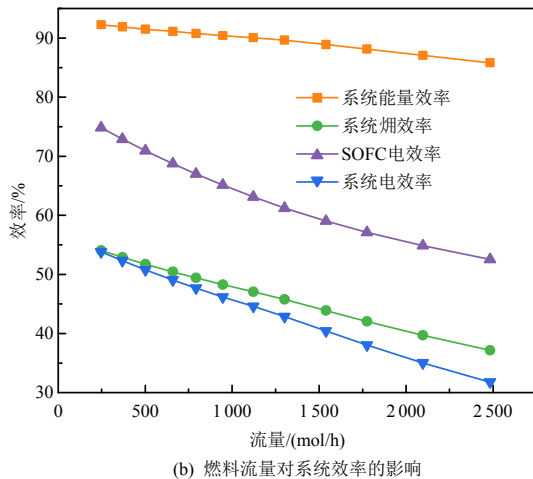
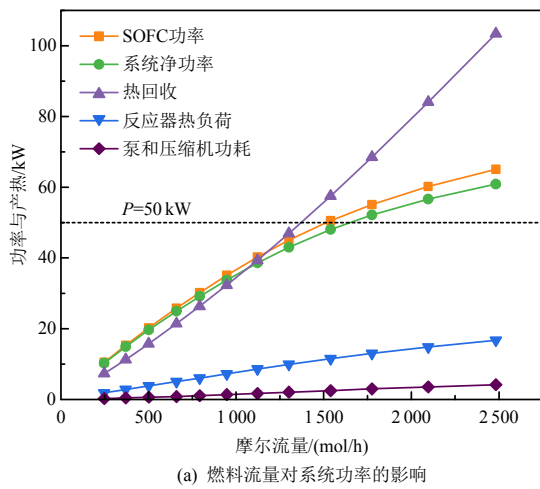


图 9 燃料流量对系统功率和效率的影响

Fig. 9 Effect of fuel flow on system power and efficiency

图 9(b)中系统及 SOFC 电效率、系统能量效率及烟效率随燃料流量增加而降低。当前研究工况下，系统能量效率最低为 85.82%，SOFC 电效率最低为 52.56%，燃料流量为 1600 mol/h 时，SOFC 电效率为 58%。由于 SOFC 电效率的降低，氢气的化学能更多以热的形式转化，导致系统回收的热量增加。

图 10(a)、(b)分别为工作压力对系统功率及效

率的影响。图 10(a)中 SOFC 输出功率及热回收负荷随工作压力增加而提高，系统净电输出随压力增加降低。主要由于泵和压缩机功耗的增加高于压力增加带来的 SOFC 正向增益。工作压力为 1.05 bar 时，系统净输出功率最高为 48.68 kW。SOFC 输出功率和系统热回收在 2 bar 时最高，分别为 56.54 和 72.48 kW。

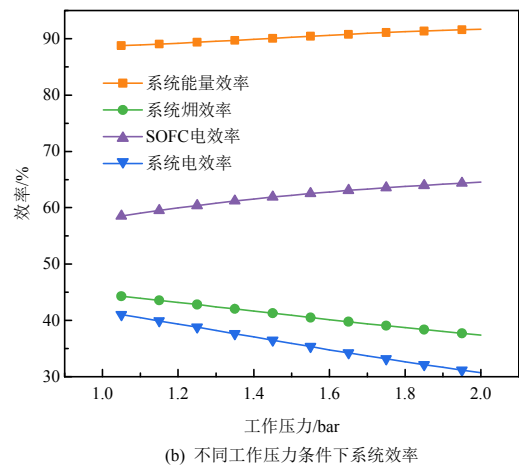
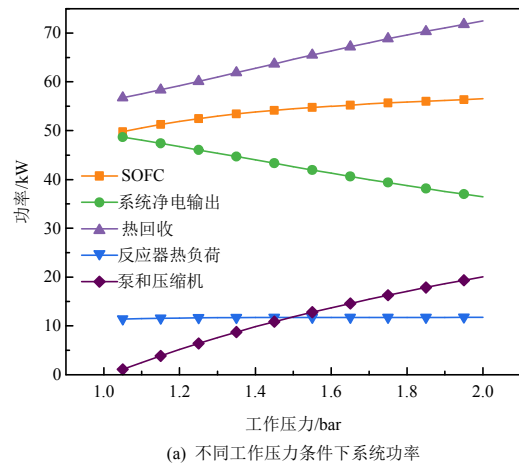


图 10 不同工作压力条件下系统功率和效率

Fig. 10 System power and efficiency under different operation pressure

图 10(b)表明，系统能量效率和 SOFC 电效率随压力增加而升高，系统烟效率和电效率随压力增加而降低。系统能量效率和烟效率呈现相反的变化趋势。主要由于回收的热量及 SOFC 功率增加高于压缩机功耗，能量效率呈现增加趋势。烟效率降低主要为回收的热量烟及 SOFC 功率增加低于压缩机功耗。系统电效率和烟效率在 1.05bar 时最高分别为 40.98%和 44.26%。系统能量效率和 SOFC 电效率在 2bar 时最高分别为 91.70%和 64.5%

图 11 为 SOFC 不同输出功率条件下，系统热、电输出和能量损耗情况。可知，系统能量输入主要为甲醇燃料化学能为主，泵和压缩机的电力占比较

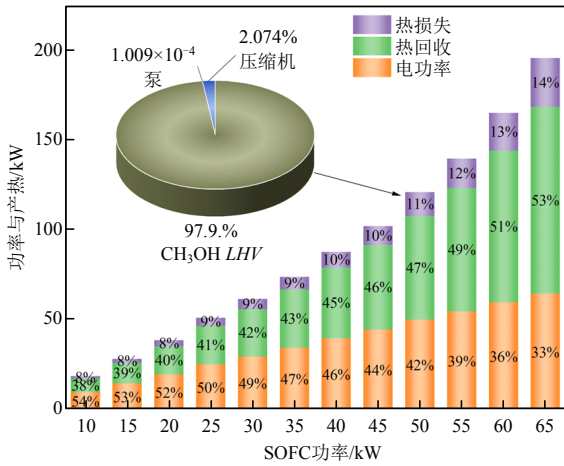


图 11 不同 SOFC 功率条件下系统能量占比

Fig. 11 System energy ratio under different SOFC power conditions

小。SOFC 输出功率为 50kW 时，系统总能量投入 121.29 kW，甲醇化学能占总能量投入的 97.93%。

随 SOFC 输出功率增加，系统能量损失增加。系统热、电输出比例逐渐降低，回收热量在热电输出中占比逐渐增加。SOFC 输出功率高于 40kW 时，系统热量输出超过电力输出。

图 12 为 SOFC 额定输出功率 50kW 时，系统在最优工作参数条件下烟流分布情况。系统总的输入烟为 147.21 kW，分别为甲醇水溶液 134.59 kW、空气 1.06 kW 及生活用水 9.05 kW。系统输出烟流主要为排气及热水，分别为 4.96、1.99 和 14.92 kW。泵和压缩机功耗分别为 0.12 W 和 2.52 kW，SOFC 输出电功率 50.56 kW。SOFC 阳极入口燃料化学烟较高，阳极燃料经 SOFC 电化学反应产生电和热，阳极燃料烟减少。SOFC 主要通过阴极侧空气降温冷却，阳极产生的热量被阴极空气吸收，导致 SOFC 入口侧阳极烟高于阴极烟，出口侧阴极烟高于阳极。

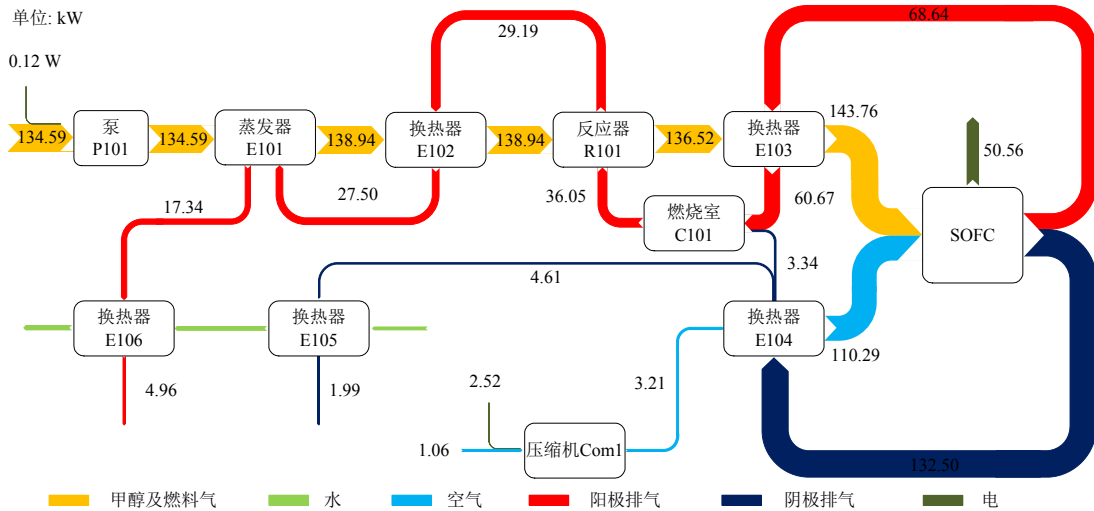


图 12 额定工况最优工作参数系统烟流图

Fig. 12 System exergy flow with optimal working parameters in standard working conditions

图 13 为 SOFC 输出功率为 50kW 工况下，系统各部件烟损情况。系统总烟损为 74.79 kW，燃烧

室烟损最高为 17.96 kW，占系统总烟损的 37.4%。系统总换热烟损为 33.87 kW，占总烟损的 45.3%，换热器中，阴极侧空气预热器 E104 烟损最高，为 17.47 kW 仅次于燃烧室。SOFC 烟损为 2.35 kW，占系统烟损的 3.1%。泵和空气压缩机烟损较小，占总烟损的 0.5%。

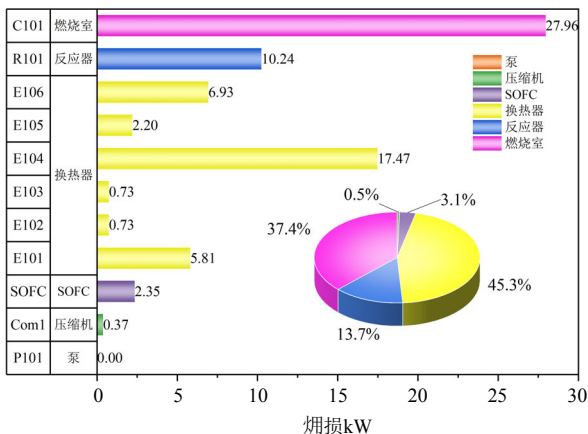


图 13 各部件烟损

Fig. 13 Exergy loss of component

3 结论

本文针对船舶甲醇燃料 SOFC 电力系统热力学设计开展研究，基于能量梯级利用原则，提出 SOFC 阳极尾气先预热后补燃的余热利用设计方案。从热力学的角度，对甲醇重整过程和 SOFC 工作过程多变量共同作用的影响进行分析。主要结论如下：

1) 本文所提出的甲醇燃料 SOFC 热电联产系

统可实现甲醇燃料高效利用, SOFC 额定输出功率 50 kW 工况下, 系统能量损失仅为总能量的 11%。

2) 通过对甲醇重整和 SOFC 运行过程温度、水醇比、燃料利用率等多参数共同作用的影响进行分析, 获得了系统最佳运行。甲醇重整过程最佳水和甲醇燃料混合比为 1.3/1, 最佳反应出口温度为 280℃。SOFC 最佳工作温度为 760℃, 最佳燃料利用率范围为 0.65~0.75。

3) 基于热力学对系统能量效率和焓效率进行了评估, 针对系统关键部件焓损情况进行了分析。SOFC 额定功率为 50 kW 时, 系统电效率为 59%, 能量效率和焓效率分别为 89%和 41%, 燃烧室焓损最高为 17.96 kW, 占系统总焓损的 37.4%。

4) 本文研究将为甲醇燃料 SOFC 在船舶平台应用奠定基础。在变负荷工况下, 系统动态特性与热电优化调控待进一步研究与论证。

参考文献

- [1] ESMAILIAN E, STEEN S. A new method for optimal ship design in real sea states using the ship power profile[J]. *Ocean Engineering*, 2022, 259: 111893.
- [2] 徐晓健, 杨瑞, 纪永波, 等. 氢燃料电池动力船舶关键技术综述[J]. *交通运输工程学报*, 2022, 22(4): 47-67. XU Xiaojian, YANG Rui, JI Yongbo, et al. Review on key technologies of hydrogen fuel cell powered vessels [J]. *Journal of Traffic and Transportation Engineering*, 2022, 22(4): 47-67(in Chinese).
- [3] OH D, CHO D S, KIM T W. Design and evaluation of hybrid propulsion ship powered by fuel cell and bottoming cycle[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(22): 8273-8285.
- [4] KISTNER L, BENSMANN A, HANKE-RAUSCHENBACH R. Optimal design of power gradient limited solid oxide fuel cell systems with hybrid storage support for ship applications[J]. *Energy Conversion and Management*, 2021, 243: 114396.
- [5] 朱子文, 徐礼颀, 郑青榕, 等. 基于燃料电池船舶混合动力推进系统的功率追踪控制策略[J]. *船舶工程*, 2023, 45(3): 9-15. ZHU Ziwen, XU Lijie, ZHENG Qingrong, et al. Power following energy management strategy for hybrid electric propulsion system based on fuel cell ship[J]. *Ship Engineering*, 2023, 45(3): 9-15(in Chinese).
- [6] DI MICCO S, MASTROPASQUA L, CIGIOTTI V, et al. A framework for the replacement analysis of a hydrogen-based polymer electrolyte membrane fuel cell technology on board ships: a step towards decarbonization in the maritime sector[J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 267: 115893.
- [7] ADNAN M A, KIBRIA M G. Comparative techno-economic and life-cycle assessment of power-to-methanol synthesis pathways[J]. *Applied Energy*, 2020, 278: 115614.
- [8] ZHANG Hanfei, WANG Ligang, VAN HERLE J, et al. Techno-economic comparison of green ammonia production processes[J]. *Applied Energy*, 2020, 259: 114135.
- [9] ZHAO Hongbin, LU Ruihao, ZHANG Taiheng. Thermodynamic and economic performance study of SOFC combined cycle system using biomass and LNG coupled with CO₂ recovery[J]. *Energy Conversion and Management*, 2023, 280: 116817.
- [10] HOU Qinlong, ZHAO Hongbin, YANG Xiaoyu. Thermodynamic performance study of the integrated MR-SOFC-CCHP system[J]. *Energy*, 2018, 150: 434-450.
- [11] HOU Qinlong, ZHAO Hongbin, YANG Xiaoyu. Economic performance study of the integrated MR-SOFC-CCHP system[J]. *Energy*, 2019, 166: 236-245.
- [12] 陈彪, 段立强, 杨丽波. 耦合太阳能的 SOFC-MGT-CCHP 系统不同运行策略性能对比研究[J]. *中国电机工程学报*, 2022, 42(11): 4079-4089. CHEN Biao, DUAN Liqiang, YANG Libo, et al. Performance comparative study of SOFC-MGT-CCHP system coupled with solar energy under different operating strategies[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2022, 42(11): 4079-4089(in Chinese).
- [13] QU Jinbo, FENG Yongming, ZHU Yuanqing, et al. Assessment of a methanol-fueled integrated hybrid power system of solid oxide fuel cell and low-speed two-stroke engine for maritime application[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2023, 230: 120735.
- [14] 滕梓源, 张海明, 吕泽伟, 等. 分布式固体氧化物燃料电池发电系统发展现状与展望[J]. *中国电机工程学报*, 2023, 43(20): 7959-7972. TENG Ziyuan, ZHANG Haiming, Lv Zewei, et al. Development status and prospect of distributed solid oxide fuel cell power generation system[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2023, 43(20): 7959-7972(in Chinese).
- [15] KIM J, YU Jianglong, LEE S, et al. Advances in catalytic hydrogen combustion research: catalysts, mechanism, kinetics, and reactor designs[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(80): 40073-40104.
- [16] PURNAMA H, RESSLER T, JENTOFT R E, et al. CO formation/selectivity for steam reforming of methanol with a commercial CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst[J]. *Applied*

- Catalysis A: General, 2004, 259(1): 83-94.
- [17] ZHANG Huajing, XU Chao, YU Hangyu, et al. Enhancement of methanol steam reforming in a tubular fixed-bed reactor with simultaneous heating inside and outside[J]. Energy, 2022, 254: 124330.
- [18] AGRELL J, BIRGERSSON H, BOUTONNET M. Steam reforming of methanol over a Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst: a kinetic analysis and strategies for suppression of CO formation[J]. Journal of Power Sources, 2002, 106(1-2): 249-257.
- [19] KANG Yingwei, LI Jun, CAO Guangyi, et al. Dynamic temperature modeling of an SOFC using least squares support vector machines[J]. Journal of Power Sources, 2008, 179(2): 683-692.
- [20] AI MOUSSAWI H, FARDOUN F, LOUAHLIA H. 4-E based optimal management of a SOFC-CCHP system model for residential applications[J]. Energy Conversion and Management, 2017, 151: 607-629.
- [21] ZHAO Feng, VIRKAR A V. Dependence of polarization in anode-supported solid oxide fuel cells on various cell parameters[J]. Journal of Power Sources, 2005, 141(1): 79-95.
- [22] RAN Peng, ZHOU Xiao, WANG Yase, et al. Thermodynamic and exergetic analysis of a novel multi-generation system based on SOFC, micro-gas turbine, s-CO₂ and lithium bromide absorption refrigerator [J]. Applied Thermal Engineering, 2023, 219: 119585.
- [23] LI Guang, LIU Zheyu, LIU Fan, et al. Advanced exergy analysis of ash agglomerating fluidized bed gasification [J]. Energy Conversion and Management, 2019, 199: 111952.
- [24] WANG Yuhang, ZHANG Huiying, QI Jianhui, et al. Thermodynamic and exergy analysis of a novel PEMFC-ORC-MH combined integrated energy system [J]. Energy Conversion and Management, 2022, 264: 115709.



李青山

在线出版日期: 2024-01-09。

收稿日期: 2023-09-20。

作者简介:

李青山(1992), 男, 博士研究生, 主要从事能源系统优化控制的研究工作, 230228126@seu.edu.cn;

*通信作者: 孙立(1989), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事多种储能协同技术, 碳中和前沿技术的研究工作, sunli12@seu.edu.cn。

(责任编辑 胡琳琳)