燃烧科学与技术
Journal of Combustion Science and Technology
2026,32(5):562-570
DOI 10.11715/rskxjs.R202511001

热化学反应过程㶲损机制及调控方法研究

徐伯梁[1]，伍宏环[2]，杨　军[1]，孙友源[2]，赵云燕[1]，魏红祥[1]
（1. 华电新疆五彩湾北一发电有限公司，昌吉 831100；
2. 华电电力科学研究院有限公司，杭州 310000）

摘　要：新一代能源动力系统注重将物理能梯级利用原理拓展到化学能转化过程，以实现物质化学能的有效利用. 本文进一步探讨了化学能梯级利用的基本原理，明晰了热化学反应过程㶲损与驱动化学反应进行的“势”（化学势）、反应体系自由能的关系，揭示化学反应㶲损本质：化学势驱动下系统自由能降级为低品位热能. 基于此，以燃料分阶段燃烧降低反应㶲损为切入点，阐明化学反应在能量转化过程中所承担的角色，提出了减少热化学反应过程㶲损的路径调控原则，并以甲醇分阶段燃烧为例开展㶲分析进行论证. 研究发现：耦合甲醇裂解的分阶段燃烧过程使得化学能与释热热能平均品位差由 0.35 降至 0.23；吸热反应热源温度在 510 ~ 580 K 时，㶲收益可达 18%以上. 研究为热化学过程低㶲损路径设计提供了理论依据与调控原则.

关键词：㶲损；化学反应；梯级利用；自由能
中图分类号：TK16　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1006-8740(2026)05-0562-09

Exergy Destruction Mechanism and Regulation Methods During Thermochemical Reactions

Xu Boliang[1]，Wu Honghuan[2]，Yang Jun[1]，Sun Youyuan[2]，
Zhao Yunyan[1]，Wei Hongxiang[1]
（1. Huadian Xinjiang Wucaiwan Power Generation Co.，Ltd，Changji 831100，China；
2. Huadian Electric Power Research Institute Co.，Ltd.，Hangzhou 310000，China）

Abstract：To achieve the high-efficiency utilization of fuel chemical energy, the new generation of energy power systems pays attention to extending the cascade utilization of physical energy to that of chemical energy associated with fuel conversion. In this study, the basic principles of chemical energy cascade utilization are further explored. The relationship between exergy destruction during thermochemical reaction and the chemical potential（or the free energy）is clarified. This reveals the essence of exergy destruction: the free energy degrades into low-grade thermal energy. On this basis, by analyzing the mechanism of reducing exergy destruction during staged combustion process, the role of chemical reactions during energy conversion is elucidated, and the reaction path regulation principles for minimizing irreversibility are proposed. Finally, the case study of methanol indirect combustion is conducted to demonstrate the basic insights of the current study. Results indicate that staged combustion coupled with methanol decomposition can reduce the average energy level difference between chemical energy and thermal energy from 0.35 to 0.23. When the heat source temperature ranges from 510 K to 580 K, the exergy destruction decreases by over 18%. This study provides theoretical guidance and regulation principles for designing low-energy-

收稿日期：2025-12-23.
基金项目：中国华电集团有限公司科技项目(65-XJGS/HD-BYGS-2024-DTZX01).
作者简介：徐伯梁(1981—　　)，男，本科，工程师，595447832@qq.ocm.
通信作者：杨　军，男，专科，工程师，149662201@qq.com.

loss pathways in thermochemical process.

Keywords：exergy destruction；chemical reaction；cascade utilization；free energy

碳氢燃料高效利用一直是能源科学领域关注的话题. 传统热力学循环中，燃料化学能经直接燃烧过程转化为热能，由热机将其转化为功或电. 长期以来，对能量集成系统的研究主要聚焦于物理能（热能或热㶲）的梯级利用[1]，提出包括燃气-蒸汽联合循环（CC）[2-3]、有机朗肯循环（ORC）[4]和超临界二氧化碳布雷顿循环[5]等热力循环. 依据“温度对口、梯级利用”的原则，这些新型热力循环可实现不同品质热能的有效利用，显著提高能源系统的热效率. 但化学能的转化过程并未得到足够重视. 研究表明，能源动力系统中最大的可用能损失（㶲损）发生在化学能向物理能转化的过程中，高品质化学能在此过程中退化为热能[6-7]. 为此，以中科院工程热物理研究所为代表的研究机构尝试将能量梯级利用的概念引入化学能及化学能向物理能转化阶段，提出化学能“梯级利用”原理[8-10]，从化学反应体系㶲与吉布斯自由能的关系出发，建立化学能品位与反应作功能力品位、物理能品位之间的关系式[11]，拓展了传统热力循环理论框架. 对于燃烧这类热化学反应（仅涉及热能和化学能转化），反应过程特性方程为 $\Delta E=\Delta H\eta_c+\Delta G(1-\eta_c)$. 式中：$E$、$G$ 和 H 分别为反应体系的㶲、吉布斯自由能和焓；η_c（$\eta_c=1-T_0/T$，T_0 和 T 分别为环境温度和反应温度）为卡诺循环效率. 式中右边第 1 项$\Delta H\eta_c$ 表示燃烧过程释放的热㶲；第 2 项$\Delta G(1-\eta_c)$ 为反应过程㶲损，此前被视为固有化学能损失. 但从化学能“梯级利用”视角，ΔG 代表化学反应作功能力，$\Delta G(1-\eta_c)$ 项理论上是物质化学能的有效组成部分，如何有效利用该部分能量是化学能“梯级利用”的关键. 文献[8]指出，通过与不同化学反应过程整合（如化学链燃烧[12-13]和燃料重整[14]），$\Delta G(1-\eta_c)$ 可以获得有效利用，这种“先转化再燃烧”的间接方式将燃烧过程燃料化学能品位的降低与热能品位的提升相结合，有效降低了反应过程不可逆性，一定程度上实现了化学能梯级释放.

尽管能量品位及化学能“梯级利用”的概念已广泛应用于集成系统[15-18]，以揭示能量转换过程㶲损与能量品位变化情况，但对热化学反应，能量品位关系式未能揭示㶲损本质，$\Delta G(1-\eta_c)$ 作为㶲损项，其物理内涵仍需深入阐释. 因此，本研究从化学热力学基本原理出发，结合化学能转化过程，建立反应过程㶲损评价通用表达式，阐明㶲损与系统自由能变的关系. 基于此，以燃料间接燃烧降低㶲损为出发点，明确化学反应在能源转化中的角色及低㶲损路径调控准则.

1 热化学反应能量转化过程及其㶲损机制

由热力学第一定律，化学反应最大做工能力为（闭口系统. 若为开口流动系统，内能 U 应为焓 H）：

$$\delta W_{\max}=-(\mathrm{d}U-T\mathrm{d}S) \tag{1}$$

式中：U 是反应体系内能；T 为反应温度；S 代表熵. 化学反应的最大作功能力$\delta W_{\max}$ 与反应释放热㶲（$-T\mathrm{d}S\cdot\eta_c$）之和就构成了物质的最大作功能力，即物质㶲E：

$$E=-(\mathrm{d}U-T\mathrm{d}S)-T\mathrm{d}S\cdot\eta_c=-(\mathrm{d}U-T_0\mathrm{d}S) \tag{2}$$

式中：T_0 为环境温度，298.15 K.

图 1 为放热反应能量转化过程，反应过程物质化学能部分转化为有用功，剩余则以“无序能”$T\mathrm{d}S$ 的形式存在（图中 Q 为过程热量；下标 rev 代表可逆过程；convert 代表实际过程功不可逆转化为热能）. $T\mathrm{d}S$ 项表示化学反应的热当量（Q_{rev}，可逆过程释热量），最大作功能力遵循卡诺定理. 实际过程中，由于不可逆因素的存在，部分甚至全部化学反应可用功 $W_{\max}$ 不可避免地耗散为热能（定义该部分能量为 Q_{convert}），由能量守恒：

$$Q_{\mathrm{convert}}=-(\Delta U-T\Delta S)-W \tag{3}$$

其中实际有效输出功 W 取决于具体过程. 从热力学第二定律视角（图 1(b)），物质㶲由两部分构成，由于反应可用功不可逆地耗散为低品位热能，系统做功能力下降，即㶲损，其尺度取决于 Q_{convert}：

$$E_{\mathrm{D}}=Q_{\mathrm{convert}}-Q_{\mathrm{convert}}\cdot\eta_c=Q_{\mathrm{convert}}\cdot\frac{T_0}{T} \tag{4}$$

式中：$Q_{\mathrm{convert}}\cdot\eta_c$ 项表示耗散热的作功能力. 由熵平衡方程，反应熵产 S_{g} 为

$$S_{\mathrm{g}}=\frac{Q_{\mathrm{convert}}}{T} \tag{5}$$

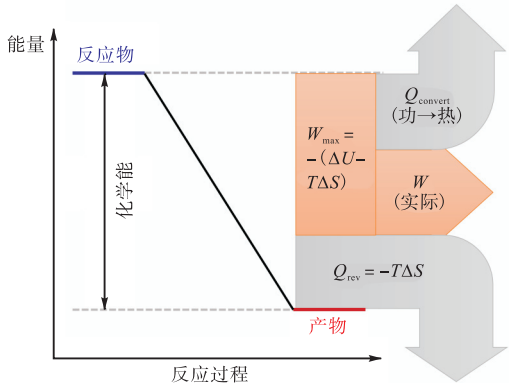
图 2 为吸热反应过程能量/㶲转化，可逆反应过程吸热量 $Q_{\mathrm{rev}}(T\Delta S)$ 一部分转化为产物内能，一部分转化为反应功 $W_{\max}$（图中 E 表示物质㶲变化；S_{f} 表示熵流）. 同样在实际过程中，不可逆因素导致部分甚至全部化学反应可用功（$W_{\max}$）耗散为热能，该部分热能的存在使得系统实际吸热量小于 Q_{rev}，内能增加为

(图 2(a)):

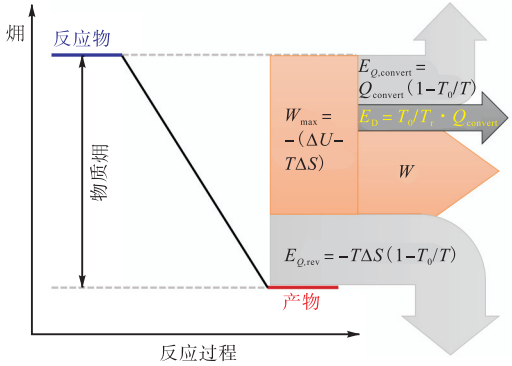
$$\Delta U = T\Delta S_{\mathrm{f}} \tag{6}$$

式中:ΔS_{f} 表示体系与外界交换热量而产生的熵流. 由热力学第二定律(图 2(b)),㶲损仍取决于 Q_{convert},由式(5)决定,且实际反应过程需求的热能㶲 E_Q 为:

$$E_Q = \left(T\Delta S - Q_{\mathrm{convert}}\right)\cdot\eta_{\mathrm{c}} \tag{7}$$



(a) 能量



(b) 㶲

图 1　放热反应过程能量/㶲转化

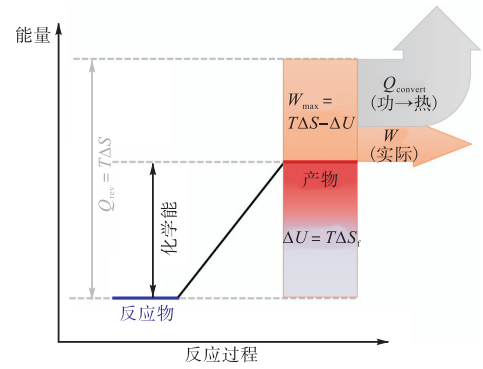
Fig.1　Energy/exergy conversion process during exothermic reactions

图 1 和图 2 揭示化学能高效利用的核心是减少可用功向热能的耗散. 这需要对该部分能量转化的“势”进行深入探讨,揭示反应过程㶲损的本质. 如同热输运被温度“势差”驱动造成传热㶲损,化学反应由促使物质转移的势—化学势差驱动(热力学第二定律产生的“广义力”). 由非平衡态热力学熵产理论[19]和 Gouy-Stodola 方程[20]可知,化学反应造成的不可逆性为

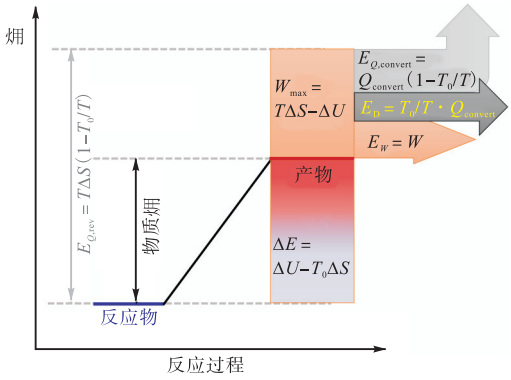
$$\delta E_{\mathrm{D}} = -\frac{T_0}{T}\cdot\sum_k \mu_k \mathrm{d}n_k \tag{8}$$

式中:n_k 为物种 k 的物质的量;μ_k 为化学势,是系统自由能 A 对各组分物质的量的梯度.

$$\mathrm{d}A = \sum_k \mu_k \mathrm{d}n_k \tag{9}$$



(a) 能量



(b) 㶲

图 2　吸热反应过程能量/㶲转化

Fig.2　Energy/exergy conversion process during endothermic reactions

将式(9)代入式(8)并与式(4)对比,可得:

$$\delta E_{\mathrm{D}} = -\frac{T_0}{T}\cdot\mathrm{d}A = -(\mathrm{d}A - \mathrm{d}A\eta_{\mathrm{c}}) \tag{10}$$

$$\mathrm{d}A = \left|\delta Q_{\mathrm{convert}}\right| \tag{11}$$

式中:$\mathrm{d}A$ 代表化学能不可逆转化为热能的数量 Q_{convert}. 因此,化学反应㶲损本质为系统自由能降级为低品位热能,尺度取决于自由能变化量(能量贬值数量)和反应温度(热能品位). 对比式(3)和式(11):

$$\mathrm{d}A = \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S + \delta W \tag{12}$$

上述公式适用于所有化学反应转化过程,反映了能量转化与㶲损的基本关系.

传统化学能释放过程(如燃烧),化学能最终以热能形式释放(除去部分体积功 $W = p\mathrm{d}V$). 燃料电池[21]可直接将化学能转化为电能,但本文聚焦于热化学过程,对此不做进一步讨论. 常见反应边界下,系统自由能变与热力学参数的关系为

$$\begin{cases} \mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mathrm{d}A \\ \mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p + \mathrm{d}A \\ \mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \mathrm{d}A \\ \mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \mathrm{d}A \end{cases} \tag{13}$$

式中:F 为亥姆霍兹自由能($F = U - TS$). 定温定压反应过程,$\mathrm{d}A = \mathrm{d}G$,㶲损为

$$E_{\mathrm{D}}=\Delta G\left(1-\eta_c\right) \tag{14}$$

该式即学者前期建立的反应特性关系式中㶲损项[8]. 但简单将吉布斯自由能变视为化学反应做功能力存在一定的反应边界局限性，仅适用于开口定温系（参见式(1)）.

2　热化学过程㶲损调控方法及化学反应在热化学能量转化中的角色

燃料间接燃烧通过结合吸热反应，释放更多的高品位热（增量约等于吸热反应所需热量），实现低品位热能升级，降低㶲损. 该方式使得后续对热力系统的研究注重吸热反应过程和热力循环两者有机结合[22-23]. 然而，仍需对化学能间接释放降低㶲损的内在机制进行探讨，以明晰化学反应在能源转化中的角色和㶲损路径调控方法.

以定压热化学反应为例，由式(10)和式(13)，反应㶲损为

$$E_{\mathrm{D}}=-\int\frac{T_0}{T}\cdot\left(\mathrm{d}H-T_{\mathrm{r}}\mathrm{d}S\right) \tag{15}$$

式(15)可改写为

$$E_{\mathrm{D}}=-T_0\int\frac{\mathrm{d}H}{T}+T_0\Delta S \tag{16}$$

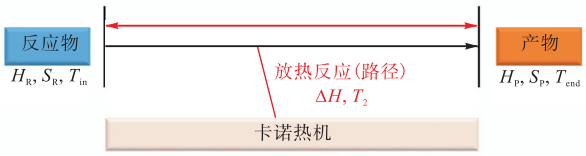
给定初终态，系统总熵变ΔS和焓变ΔH恒定，反应过程㶲损的取决于$\mathrm{d}H/T$项，即化学能高效利用需使反应焓变ΔH（热交换）与反应温度相匹配. 对于绝热反应过程($\mathrm{d}H=0$)，系统前后状态确定，无论反应路径如何，系统㶲损为定值，意味着要减少反应过程不可逆性，在改变化学能释放方式时，需与外界进行能量交换. 研究提出采用分阶段燃烧（燃料/空气浓混合气进行低温自热重整，将大分子燃料转化为低温中间产物，随后对中间产物进行稀释高温燃烧）控制燃料氧化反应路径可以降低燃烧过程不可逆㶲损失[24-25]，但其反应系统未与外界进行能量交换，因此从㶲损减少的角度去说明该燃烧方式的热力学收益尚待论证.

实际化学反应过程由大量基元反应组成，反应物将经不同的化学反应路径被转化为最终产物，因此如何设计反应路径使得E_{D}最小是化学能梯级释放的关键. 由㶲损关键决定项$\mathrm{d}H/T$，需注重吸放热反应温度边界调控. 若将吸热反应（受量，$\mathrm{d}H>0$）和放热反应（释量，$\mathrm{d}H<0$）“拆开”，式(17)可改写为

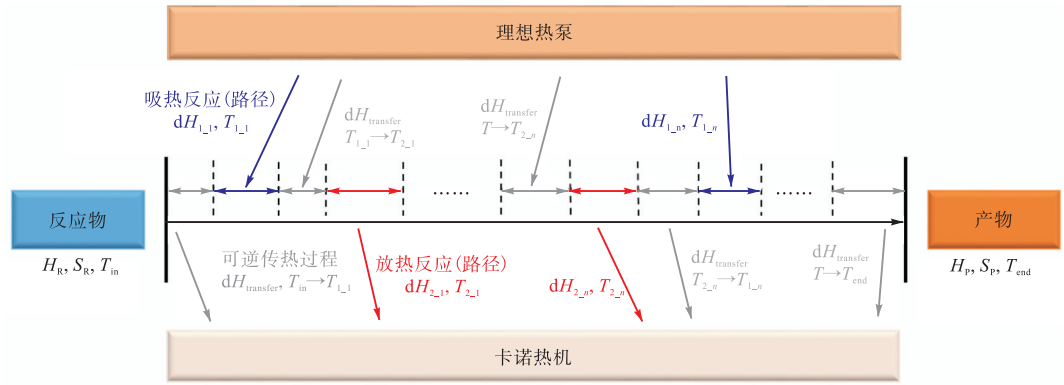
$$E_{\mathrm{D}}=-T_0\left(\int_{\mathrm{d}H_1>0}\frac{\mathrm{d}H_1}{T_1}+\int_{\mathrm{d}H_2<0}\frac{\mathrm{d}H_2}{T_2}\right)+T_0\cdot\Delta S \tag{17}$$

式中：下标 1、下标 2 分别表示吸放热（基元）反应过程.

图 3 为热化学反应过程低㶲损反应路径，直观来看，减少㶲损需使吸热反应在低温进行、放热反应在高温释热，但实际反应中吸放热过程相互耦合，宏观上与外界只存在单一方向的热交换（图 3(a)）（其中下标 R 表示（起始）反应物；下标 P 表示（最终）产物；T_{in} 和 T_{end} 分别表示反应体系起始温度和最终温度；下标 n 表示第 n 步反应（路径）），㶲损只能依赖



（a）直接反应过程



（b）分阶段多步反应路径调控

图 3　热化学反应过程低㶲损反应路径

Fig.3　Reaction pathways with low exergy destruction during thermochemical reactions

于宏观热力学参数如反应温度 T 以及反应物分压(改变ΔS)进行调控. 若采用分阶段转化,则有望实现吸放热反应分离,从而实现对反应过程分步调控. 如图 3(b)所示,设想有一系列理想热泵和卡诺热机在反应过程中工作,使得吸放热反应分步交替进行,且经过可逆传热过程控制不同反应的温度. 由能量守恒:

$$\Delta H = \int \mathrm{d}H_1 + \int \mathrm{d}H_2 + \int \mathrm{d}H_{\mathrm{transfer}} \approx \int \mathrm{d}H_1 + \int \mathrm{d}H_2 \tag{18}$$

式中:$\mathrm{d}H_{\mathrm{transfer}}$ 表示物质热传导热量,其与反应中间组分热容有关,相对于反应焓变可忽略. 由㶲损公式:

$$E_{\mathrm{D}} = -T_0\left(\int \frac{(\mathrm{d}H_1 - T_1\mathrm{d}S_1)}{T_1} + \int \frac{(\mathrm{d}H_2 - T_2\mathrm{d}S_2)}{T_2}\right) \tag{19}$$

假设反应平均吸放热温度分别为 $\overline{T}_1$ 和 $\overline{T}_2$,由㶲平衡方程,分阶段反应过程与图 3(a)所示的直接反应过程相比,减少的㶲损为

$$\Delta E_{\mathrm{D}} \approx T_0\Delta H_1\left(\frac{1}{\overline{T}_1} - \frac{1}{\overline{T}_2}\right) = \Delta H_1\left(1 - \frac{T_0}{\overline{T}_2}\right) - \Delta H_1\left(1 - \frac{T_0}{\overline{T}_1}\right) \tag{20}$$

可见,㶲损减少源于低温吸热热能品质的提升,低品位热能先通过吸热反应转化为化学能,再由反应中间体在高温下氧化释热. 如此,低品位$(1-T_0/\overline{T}_1)$热能ΔH_1 被转化为高品位的热能$(1-T_0/\overline{T}_2)$,能量品位提升带来的收益对应㶲损的减少,这也是间接燃烧的热力学优势核心. 本文提出的㶲损调控方法拓展了燃料先转化再燃烧的两步能量释放方式,强调从化学反应路径层面进行多步多维调控. 从图 3(b)也可以看到,低㶲损路径的实现要求合适的热管理过程.

由此可对化学能“梯级利用”的内在机制进行探讨. 低品位能量(不局限于热能)由化学反应可转化为物质的化学能,化学能又可通过“二次”化学反应进一步转化为其他形式的优质能,从而实现能量的升级,增加了系统的作功势能. 化学反应使化学能成为能量升级的过渡能量载体,如图 4 所示(E_0 表示 0 K 时分子体系能量,包含电子的能量、核能;E_{vib} 为分子的振动能;E_{rol} 为转动能;E_{transl} 为平动能. 据统计热力学:$E_0 \gg E_{\mathrm{vib}} \gg E_{\mathrm{rol}} \gg E_{\mathrm{transl}}$;不考虑分子与分子之间的势能). 本文认为,反应体系化学能包含多种形式的能量,其中,化学反应造成了反应分子原子间势能和电子势能的显著改变[26](E_0 的一部分). 当低品位能转化为该部分能量时,反应体系化学能增加,其一般不随宏观边界变化,因此可以传递至更适宜的反应边界,再次通过化学反应释放为更高品质的其他形式能量,从而实现低品位能量的升级. 化学能这一特性是其能成为能量升级的过渡载体的根本.

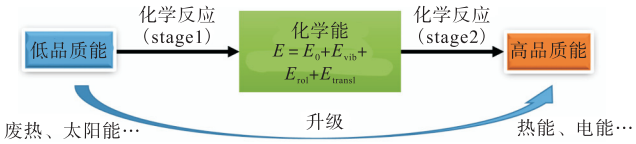


图 4　化学反应在能量转化过程中承担的角色

Fig.4　The role of chemical reactions during energy conversion

3　能量品位方程

日本 Ishida 教授最早提出能量品位的概念,用来评价不同形式能量品质[17,22,27-28]. 部分研究从化学反应体系㶲与吉布斯自由能的关系出发[8-9],建立化学能品位与反应作功能力品位、物理能品位之间的关系式:

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}H} = \frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}H} + \frac{T\mathrm{d}S\eta_{\mathrm{c}}}{\mathrm{d}H} \tag{21}$$

式中:$\mathrm{d}E/\mathrm{d}H$ 代表物质能的品位;$\mathrm{d}G/\mathrm{d}H$ 表示反应体系每单位焓变 $\mathrm{d}H$ 的 Gibbs 自由能变化,为 Gibbs 自由能品位;η_{c} 表征了热流 $T\mathrm{d}S$ 的品位. 该式将 $\mathrm{d}G$ 视为化学反应作功能力,仅适用于等温稳流体系,对于更一般的情况,化学反应能量品位方程形式如何需进一步考量.

前文指出,物质㶲由化学反应最大作功能力和释热热㶲组成,热化学反应体系㶲变化包含释放的热量㶲与㶲损:

$$\mathrm{d}E = \mathrm{d}A(1-\eta_{\mathrm{c}}) + \delta Q\cdot\eta_{\mathrm{c}} \tag{22}$$

该式为式(21)的一般形式. δQ 取决于具体过程,并非ΔH,因此难以将其转化为类似式(21)的品位关系方程. 热化学体系能量变化为

$$H = \sum_i n_i\overline{h}_i \tag{23}$$

$$\mathrm{d}H = \sum_i n_i\mathrm{d}\overline{h}_i + \sum_i \overline{h}_i\mathrm{d}n_i \tag{24}$$

式中:n_i 表示第 i 种物质的物质的量,$\overline{h}_i$ 为摩尔焓. 式(24)右边第 1 项表征由于体系组分接受或释放能量(如热交换)导致的反应体系焓变,第 2 项表示化学反应过程引起的反应体系能量变化. 对于燃烧放热反应:

$$\left|\sum_i \overline{h}_i(\mathrm{d}n_i)_{j_2}\right| = \sum_i n_i\mathrm{d}\overline{h}_i + \sum_i \overline{h}_i(\mathrm{d}n_i)_{j_1} + \mathrm{d}H \tag{25}$$

式中:$(\mathrm{d}n_i)_{j1}$ 和$(\mathrm{d}n_i)_{j2}$ 分别表示吸热反应 j_1 和放热反应 j_2 所导致的物种 i 物质的量变化. 可见,放热反应释放的热量一部分用于加热反应体系(右侧第 1 项);

一部分为吸热反应供能(右侧第 2 项)；剩余部分则与外界环境进行热交换(右侧第 3 项)．因此，化学反应能量释放量可定义为

$$dH_j = \sum_i \overline{h}_i \left(dn_i\right)_j \tag{26}$$

类比吉布斯自由能品位 dG/dH 的定义，本文定义化学反应自由能的品位为

$$B_j = \frac{dA_j}{dH_j} \tag{27}$$

式中 B_j 为反应 j 自由能的品位．由此，对任意热化学反应，能量品位方程为

$$\frac{dE}{dH_j} = B_j\left(1-\eta_c\right)+\eta_c \tag{28}$$

该式为式(21)的一般形式，不受反应边界限制，可用于任意热化学反应过程的能量品位评估．

化学反应往往由多步反应(基元反应或分步总包反应)组成，不同反应在能量转化的不同阶段的相对重要性也不尽相同，利用式(28)可对热化学反应过程定性绘制如图 5 所示的 EUD 示意图．如低温化学反应在反应初始阶段占优，而一些高温主导反应在反应热释放阶段较为突出，也就是说相关主导反应的“相位”不同．

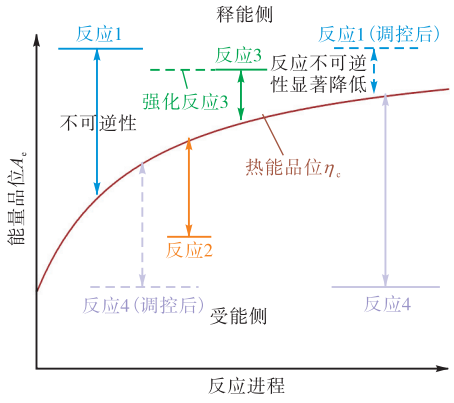


图 5　降低热化学反应过程㶲损的路径调控概念

Fig.5　Pathway regulation method for reducing exergy destruction during thermochemical reactions

前文提到，低温吸热高温放热的分阶段反应可使反应过程沿着低㶲损路径进行，图 5 进一步说明㶲损调控应重点关注的反应类别，即化学能品位较高的放热反应和化学能品位较低的吸热反应．例如：若改变放热反应 1 的反应相位，使其在更高温度下释热；调控吸热反应 4 的反应相位，使其在低温下进行；又或者强化反应 3 的路径通量，以替代其他品位差较大的反应，如此，反应不可逆损失将显著降低．

综上，减少化学反应过程㶲损的总体路径调控原则为削弱品位差较大的反应，强化品位差较小的反应；保持化学能品位较低的吸热反应在较低温度下进行，并尽可能多地吸收热量；尽可能使化学能品位较高的放热反应高温释热．

4　甲醇分阶段燃烧

本文从理论上证实低㶲损反应路径的实现依赖于吸放热反应过程的分离与目标调控反应的选取，然而应用该理论开发具体的调控技术仍需要进一步研究．鉴于此，以甲醇(CH_3OH)为研究对象，对比直接燃烧与分阶段燃烧(重整+合成气燃烧)的㶲损特性，以进一步论证低㶲损路径调控理论的基本观点．

CH_3OH 作为液态氢载体[29]，直接燃烧的总包反应为

$$CH_3OH+1.5O_2 = CO_2+2H_2O$$
$$\Delta H(T_0) = -676\ (\mathrm{kJ/mol})$$

CH_3OH 的分阶段燃烧由两个总包反应过程组成．一是吸热反应，燃料裂解或与蒸汽重整转化为富含 CO 和 H_2 的合成气；二是合成气的燃烧．以 CH_3OH 裂解后再燃为例，总包反应方程为

$$CH_3OH = CO+2H_2$$
$$\Delta H(T_0) = +91\ (\mathrm{kJ/mol})$$
$$CO+2H_2+1.5O_2 = CO_2+2H_2O$$
$$\Delta H(T_0) = -767\ (\mathrm{kJ/mol})$$

利用 Cantera[30]平台模拟反应过程，选用高威大学 Curran 课题组建立的详细甲醇动力学模型[31]．燃烧过程采用零维恒压绝热反应器，重整反应采用基于吉布斯自由能最小化原理的恒温常压化学平衡反应器．燃烧反应边界设置为近燃气轮机初始燃烧边界为 $T_{in} = 600\ \mathrm{K}$，$p = 1.0\ \mathrm{MPa}$，$\varphi = 0.3$．

图 6 给出了反应体系自由能 A 随着反应进行向低品质热能的退化过程(CH_3OH 重整温度为 600 K，

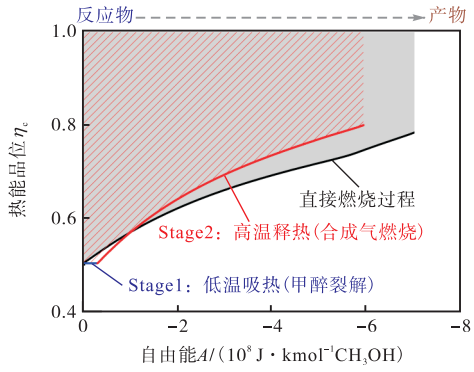
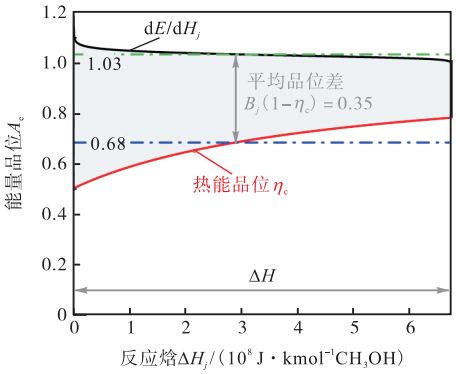


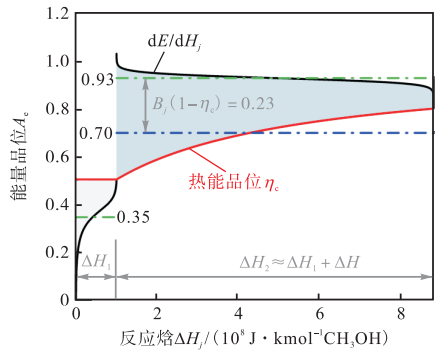
图 6　反应体系自由能 A 向热能的退化过程

Fig.6　The degradation of free energy to thermal energy along the reaction process

不考燃料与空气混合过程㶲损). 由式(10),阴影区域面积表征㶲损尺度. 分阶段燃烧可以有效地减少燃烧过程㶲损,其原因为较高的燃烧温度(η_c 较大,转化为热能的品质更高);较小的反应体系ΔA. 结合吸热重整反应,燃料化学能在较高温度下释放,提高了燃烧混合物的做功潜力. 进一步结合化学反应能量品位方程(式(28))对比 CH_3OH 直接燃烧和分阶段燃烧过程能量品位和㶲损失,如图 7 所示.



(a) 直接燃烧



(b) 耦合 CH_3OH 裂解分阶段燃烧

图 7　CH_3OH 燃烧过程 EUD 分析

Fig. 7　EUD analysis during CH_3OH combustion

对于直接燃烧过程,燃烧反应物作为能量供体释热,而燃烧产物作为能量受体吸收热量,随着反应的进行体系温度不断上升,化学能品位与热能品位差不断减少,直至为零,反应达到平衡态. 最终的结果是反应体系化学㶲减少,而热机械㶲增加. 由于假设绝热燃烧,体系热机械㶲增加量对应热能品位线下方面积 $\int \eta_c \mathrm{d}H_j$. 平均释热热能品位为 0.68,对应 945.5 K 的燃烧温度,化学能与热能平均品位差为 0.35. 对于耦合 CH_3OH 裂解分阶段燃烧过程(图 7(b)),重整吸热后,反应体系化学㶲增加,燃烧反应物由 CH_3OH 转化为 CO 和 H_2,燃烧过程平均化学能品位由 1.03 降至 0.93,也就是说耦合重整反应使得燃料化学能品位在燃烧前得到降低. 此外,反应平均释热热能品位也从 0.68 提升至 0.70,进一步减少了能量供体和受体之间的品位差,㶲损显著降低.

图 8 给出了分阶段燃烧过程㶲损收益ξ随重整温度 T_r 的变化情况(1 为甲醇重整转化率;$E_{D,stage1}$ 为 CH_3OH 裂解(重整)过程的㶲损;$E_{D,stage2}$ 为合成气燃烧过程㶲损;ΔH_1 代表 CH_3OH 重整过程中吸收的热量),其中㶲损收益ξ定义为

$$\xi = \frac{E_{\mathrm{D,\,direct}} - E_{\mathrm{D,\,stage}}}{E_{\mathrm{D,\,direct}}} \tag{29}$$

式中:$E_{D,direct}$ 和 $E_{D,stage}$ 分别为直接燃烧和间接燃烧过程的㶲损. ξ随着重整温度 T_r 先增加后减少,在 510 ~ 580 K 时超过 18%. 这是由于在此温度范围,甲醇基本完全转化为合成气(ε_1 接近 1.0),反应体系通过甲醇裂解吸收了更多的热量(ΔH_1). 随着温度进一步增加,ΔH_1 趋近恒定,意味着转化为合成气化学能的低温热能数量不再依赖于反应温度,此时较高的重整反应温度显著增加了甲醇裂解过程的㶲损($E_{D,stage1}$),导致ξ降低. 从化学能"梯级利用"角度,随着 T_r 的进一步增大,转化为化学能的热能品质本身较高,限制了热能品位通过化学反应提升的幅度(图 4). 总的来说,ξ 随 T_r 的变化趋势是吸收热能的数量与质量之间的竞争结果.

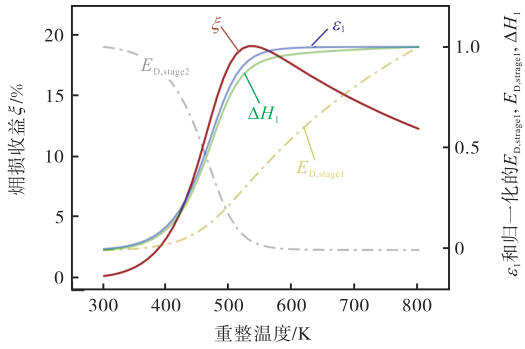


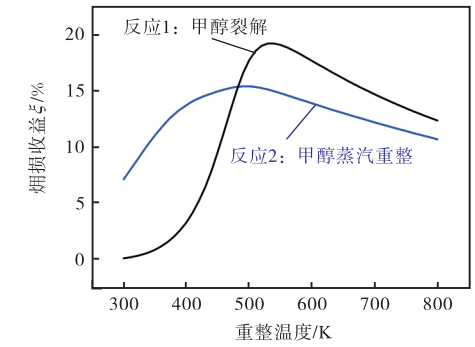
图 8　㶲损收益ξ随重整温度 T_r 的变化

Fig. 8　ξ versus reforming temperature T_r

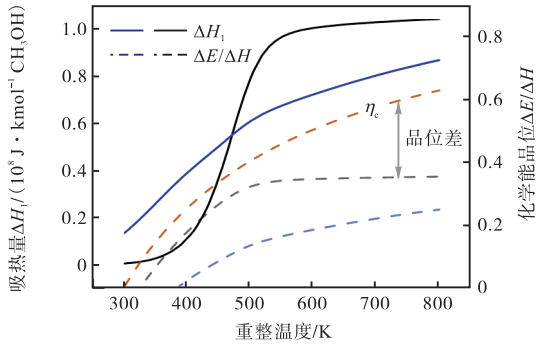
前文提到,优先调控化学反应品位较低的吸热反应边界具有更高的㶲收益潜力,因此,笔者对比了耦合不同吸热反应的分阶段燃烧过程㶲损收益,如图 9 所示.

可以看到,CH_3OH 裂解的最大㶲损收益高于蒸汽重整;低温下(<480 K),CH_3OH 蒸汽重整反应可将更多的低品位热能转化为化学能,ξ 值较大. 高温下(>480 K),CH_3OH 蒸汽重整反应吸热量较小(图 9(b)),且由于反应体系水蒸气的引入,使得合成气燃烧阶段平均放热温度较低,从而ξ 值较小. 图 9(b)也对比了不同吸热反应的平均化学能品位$\Delta E/\Delta H$. 相同吸热温度下,裂解反应化学能品位始终较高,与热能的品位差更小,说明该反应具有更高的降㶲损潜

力. 不同品质的热源需与其相匹配的吸热反应整合，才能实现能量转化效率最大化. 因此，本文认为有望针对不同应用场景设计一系列吸放热反应组合，以实现能量的梯级利用. 不过需要说明的是，分阶段反应过程的设计可能带来额外成本（如反应器复杂度增加），需与㶲损收益进行权衡，该项内容已超出本文讨论范围.



（a）㶲损收益ξ



（b）吸热反应过程吸热量和反应品位

图 9　耦合不同吸热反应的分阶段燃烧过程㶲损行为

Fig.9　Exergy destruction behavior for staged combustion processes coupling different endothermic reactions

5　结　论

本文进一步探讨了化学能梯级利用的基本原理，建立了评价反应过程㶲损的通用表达式，揭示了化学反应过程㶲损的本质. 在此基础上，阐明了化学反应在能量转化过程中所承担的角色，提出了减少热化学反应过程㶲损的路径调控原则. 最后以甲醇分阶段燃烧为例进一步论证了低㶲损反应路径调控理论的基本观点. 主要结论如下：

(1) 化学反应㶲损本质为化学势驱动下系统自由能降级为低品位热能，尺度取决于自由能变化量（能量贬值的数量）和反应温度（退化为热能的品位）.

(2) 化学能高效利用依赖吸放热反应与温度的匹配，分阶段释放可实现吸放热路径分离及分步调控. 低㶲损路径调控应优先关注品位差较大的反应类，保持低温吸热尽可能多、释热温度尽可能高.

(3) 化学反应使化学能成为能量升级的过渡载体，低品位能量可经化学反应转化为化学能，再通过二次反应转化为高品质能量，提升系统作功势能.

(4) 建立了热化学反应能量品位方程的一般形式，该方程应用不受反应边界条件的限制，拓展了现有品位关系式.

(5) 甲醇分阶段燃烧的案例验证表明，分阶段路径可降低放热过程化学能品位、缩小与热能品位差（由 0.35 降至 0.23），吸热反应在 510～580 K 进行时㶲损最大降低 18% 以上；不同品质热源需与匹配的吸热反应整合（如低温热源适配蒸汽重整、中高温热源适配裂解反应），才能实现能量转化效率最大化.

参考文献：

[1] Kikuchi Y, Kanematsu Y, Sato R, et al. Distributed cogeneration of power and heat within an energy management strategy for mitigating fossil fuel consumption[J]. *Journal of Industrial Ecology*, 2016, 20(2): 289-303.

[2] Sharma A, Shukla A K, Singh O, et al. Recent advances in gas/steam power cycles for concentrating solar power[J]. *International Journal of Ambient Energy*, 2022, 43(1): 4716-4727.

[3] Iglesias Garcia S, Ferreiro Garcia R, Carbia Carril J, et al. Critical review of the first-law efficiency in different power combined cycle architectures[J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 148: 844-859.

[4] Quoilin S, Broek MVD, Declaye S, et al. Techno-economic survey of organic rankine cycle (ORC) systems[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 22: 168-186.

[5] Ahn Y, Bae S J, Kim M, et al. Review of supercritical CO_2 power cycle technology and current status of research and development[J]. *Nuclear Engineering and Technology*, 2015, 47(6): 647-661.

[6] Chen Z, Gao L, Han W, et al. Energy and exergy analyses of coal gasification with supercritical water and O_2-H_2O[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2019, 148: 57-63.

[7] Yan Q, Lu T, Luo J, et al. Exergy cascade release pathways and exergy efficiency analysis for typical indirect coal combustion processes[J]. *Combustion Theory and Modelling*, 2019, 23: 1-16.

[8] Jin H, Hong H, Wang B, et al. A new principle of synthetic cascade utilization of chemical energy and physical energy[J]. *Science in China Series E: Technological Sciences*, 2005, 48(2): 163-179.

[9] Wei H, Hongguang J, Rumou L. A new approach of cascade utilization of the chemical energy of fuel[J]. *Progress in Natural Science*, 2006, 16(5): 518-523.

[10] 金红光. 能的梯级利用与总能系统[J]. 科学通报, 2017, 62(23): 2589-2593.
Jin Hongguang. Cascade utilization of energy and the total energy system[J]. *Science Bulletin*, 2017, 62(23): 2589-2593(in Chinese).

[11] Ishida M, Kawamura K. Energy and exergy analysis of a chemical process system with distributed parameters based on the enthalpy-direction factor diagram[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1982, 21(4): 690-695.

[12] Lyngfelt A. Chemical looping combustion: Status and development challenges[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(8): 9077-9093.

[13] Adanez J, Abad A, Garcia-Labiano F, et al. Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2012, 38(2): 215-282.

[14] Jin H, Hong H, Cai R. A chemically intercooled gas turbine cycle for recovery of low-temperature thermal energy[J]. *Energy*, 2006, 31(10): 1554-1566.

[15] 刘长春. 煤基分布式供能系统集成及能量梯级利用机理[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院工程热物理研究所), 2021.
Liu Changchun. Mechanism of Coal-Based Distributed Energy Supply Systemintegration and Cascade Utilization of Energy[D]. Bijing: University of Chinese Academy of Sciences(Institute of Engineering Thermophysics), 2021(in Chinese).

[16] Yan Q, Hou Y, Luo J, et al. The exergy release mechanism and exergy analysis for coal oxidation in supercritical water atmosphere and a power generation system based on the new technology[J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 129: 122-130.

[17] Wang X, Liu Q, Bai Z, et al. Thermodynamic investigations of the supercritical CO_2 system with solar energy and biomass[J]. *Applied Energy*, 2018, 227: 108-118.

[18] Liu Q, Bai Z, Sun J, et al. Thermodynamics investigation of a solar power system integrated oil and molten salt as heat transfer fluids[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2016, 93: 967-977.

[19] De Groot S R, Mazur P. *Non-Equilibrium Thermodynamics* [M]. Sprninger: Courier Corporation, 2013.

[20] Bejan A, Kestin J. Entropy generation through heat and fluid flow[J]. *Journal of Applied Mechanics*, 1983, 50(2): 475.

[21] Arshad A, Ali H M, Habib A, et al. Energy and exergy analysis of fuel cells: A review[J]. *Thermal Science and Engineering Progress*, 2019, 9: 308-321.

[22] Wang D D, Li S, Gao L, et al. Novel coal-steam gasification with a thermochemical regenerative process for power generation[J]. *Journal of Energy Resources Technology-Transactions of the Asme*, 2018, 140(9): 092203.

[23] Kawabata M, Kurata O, Iki N, et al. Advanced integrated gasification combined cycle(A-IGCC)by exergy recuperation—technical challenges for future generations[J]. *Journal of Power Technologies*, 2012, 92: 90-100.

[24] Liu D, Wang H, Liu H, et al. Theoretical analysis on the exergy destruction mechanisms and reduction under LTC relevant conditions[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2019, 37(4): 4797-4804.

[25] Wei J, Liu H, Zhu H, et al. Study of the heat release and exergy loss of iso-octane self-ignition under engine-like conditions[J]. *Fuel*, 2022, 327: 125147.

[26] Levine I N, Busch D H, Shull H. *Quantum Chemistry* [M]. Upper Saddle River, NJ: Pearson Prentice Hall, 2009.

[27] Zhang X, Li S, Hong H, et al. A hydrogen and oxygen combined cycle with chemical-looping combustion[J]. *Energy Conversion and Management*, 2014, 85: 701-708.

[28] Mu R Q, Liu M, Yan J J. Advanced exergy analysis on supercritical water gasification of coal compared with conventional O_2-H_2O and chemical looping coal gasification[J]. *Fuel Processing Technology*, 2023, 245: 107742.

[29] Mei D, Qiu X, Liu H, et al. Progress on methanol reforming technologies for highly efficient hydrogen production and applications[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(84): 35757-35777.

[30] Goodwin D G, Speth R L, Moffat H, et al. Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes, 2018[EB/OL]. http://www.cantera.org, 2012.

[31] Burke U, Metcalfe W K, Burke S M, et al. A detailed chemical kinetic modeling, ignition delay time and jet-stirred reactor study of methanol oxidation[J]. *Combustion and Flame*, 2016, 165: 125-136.