

基于一体式氨裂解制氢的船舶 SOFC 发电系统特性研究

马翼¹, 洪沛然¹, 吕小静¹, 翁一武²

(1. 上海交通大学 中英国际低碳学院, 上海 201306; 2. 上海交通大学 机械与动力工程学院, 上海 200240)

摘要: 针对未来船舶发电系统紧凑、无碳化的发展要求, 本文提出一种新型肋片式氨裂解制氢/催化燃烧一体器, 基于此设计了氨燃料船舶固体氧化物燃料电池 (SOFC) 发电系统, 构建了燃料电池发电系统数学模型, 进行了理论分析及实验验证, 得到了系统变工况下发电特性与参数影响规律。结果表明: 所设计的发电系统输出功率为 96 kW、效率为 57.92%, 满足目标船舶负载要求; 变工况下阳极尾气循环比例影响最大, 当系统循环比例从 0 增大到 10% 时电压升高 0.08 V; 氨氧比值从 0.31 增大到 0.53 时电压升高了 0.04 V, 燃料利用率影响最小; 发电系统中 400~750 °C 的热环境氨制氢实验特性表明, 当温度大于 678 °C 时可实现 100% 制氢。

关键词: 氨裂解制氢; 裂解/催化燃烧一体器; 船舶动力系统; 固体氧化物燃料电池; 变工况性能

中图分类号: TM911

文献标识码: A

DOI: 10.16146/j.cnki.rndlgc.2024.12.015

[引用本文格式] 马翼, 洪沛然, 吕小静, 等. 基于一体式氨裂解制氢的船舶 SOFC 发电系统特性研究[J]. 热能动力工程, 2024, 39(12): 128-138. MA Yi, HONG Peiran, LYU Xiaojing, et al. Characterization research on ship SOFC power generation system based on the integrated ammonia cracking for hydrogen production[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2024, 39(12): 128-138.

Characterization Research on Ship SOFC Power Generation System based on the Integrated Ammonia Cracking for Hydrogen Production

MA Yi¹, HONG Peiran¹, LYU Xiaojing¹, WENG Yiwu²

(1. China-UK Low Carbon College, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, China, Post Code: 201306;

2. School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, China, Post Code: 200240)

Abstract: Aiming at the development requirements of compact and carbon-free ship power generation system in the future, this paper proposed a novel ribbed ammonia cracking hydrogen production/catalytic combustion integrator, based on which the NH₃-fueled ship solid oxide fuel cell (SOFC) power generation system was designed, the mathematical model of fuel cell power generation system was constructed for theoretical analysis and experimental verification, and the power generation characteristics and parameter influence rules of this system were obtained under variable operating conditions. The results show that the designed power system's output power is 96 kW and efficiency is 57.92%, which meets the target ship load requirement. Under variable operating conditions, the anode tail gas cycle ratio has the greatest influence. When the cycle ratio of system increases from 0 to 10%, the voltage increases by 0.08 V. When N/O increases from 0.31 to 0.53, the voltage increases by 0.04 V, and the fuel utilization rate is

收稿日期: 2023-08-19; 修订日期: 2023-10-26

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52176013); 国家科技重大专项基础研究类(J2019-I-0012-0012)

Fund-supported Project: National Natural Science Foundation of China(52176013); National Science and Technology Major Project Basic Research Category(J2019-I-0012-0012)

作者简介: 马翼(1998-), 男, 上海交通大学硕士研究生。

least impacted. The experimental characteristics of ammonia cracking for hydrogen production in the power generation system thermal environment of 400 – 750 °C show that 100% hydrogen production can be achieved when the temperature is greater than 678 °C.

Key words: ammonia cracking for hydrogen production, cracking/catalytic combustion integrator, ship power system, solid oxide fuel cell, variable operating condition performance

引 言

为应对全球气候变暖,发展高效安全的海洋装备发电系统是当前各海洋强国的关注热点。固体氧化物燃料电池(SOFC)具有高效、使用燃料种类多样等特点,用于船舶可以增加续航,并能降低排放和热声信号,被认为是最有前途的船舶发电技术之一^[1]。为降低碳排放,国际海事组织签署协议,预计 2060 年,超 60% 新船将使用 NH₃ 或 H₂ 燃料。NH₃ 价格便宜,不易燃,易于储运。将 NH₃ 作为 SOFC 燃料时,裂解气中只有 H₂ 和 N₂,不会产生碳氢燃料重整和碳沉积等问题^[2]。因此,发展氨燃料 SOFC 发电系统成为绿色低碳船舶技术的关键。

合理的结构设计是氨燃料 SOFC 发电系统安全高效运行的基础。Barelli 等人^[3]设计了氨燃料 SOFC 发电装置,并采用实验方法进行验证。研究表明,氨气经过裂解器预分解后进入 SOFC,电堆出口的部分尾气进入燃烧室内,燃烧室出口的气体用于加热氨气和空气。Veldhuizen 等人^[4]设计了氨燃料 SOFC 独立系统的拓扑结构图并进行最优参数的研究,其中氨气直接通入 SOFC 内并在阳极被分解。Duong 等人^[5]提出了一种新型的氨燃料电池、燃气轮机、蒸汽朗肯循环、废气锅炉(SOFC-GT-SRC-EGB)集成系统,该系统中氨气预热后直接通入 SOFC,SOFC 作为特定轮机工作的主要发电源,燃烧后高温尾气的热量被 GT-SRC-EGB 回收利用。Wang 等人^[6]设计了具有阳极和燃烧室排气再循环回路的 SOFC-GT 混动系统,讨论了两种再循环的相互作用对发电系统的影响。

目前,关于氨燃料 SOFC 发电系统的设计,采用直氨式会使 SOFC 阳极催化剂氮化失活进而造成性能衰减,采用预分解式空间占用大,部件间热耗散增加,且针对氨分解器特性对系统热力性能影响的研

究较少。综上所述,为减少系统空间占用,实现氨高效裂解与 SOFC 的热集成热匹配,本研究提出肋片式氨裂解制氢/催化燃烧一体器。以某观光船为例,设计一种高效紧凑、高低压可调节可循环的氨燃料船舶 SOFC 发电系统,构建仿真模型并对发电系统额定工况与变工况进行理论分析,搭建一体器实验台对模型进行部分验证。

1 NH₃燃料船用 SOFC 发电系统结构和模型构建

1.1 目标船型选择

目标船型为某内陆河旅游观光船,长为 25.46 m,宽为 5.36 m,最大载客量 100 人,额定巡航速度 14 km/h。具体参数如表 1 所示^[7]。

表 1 观光船具体参数^[7]

Tab. 1 Specific parameters of sightseeing ship^[7]

参 数	数 值
船长/m	25.46
带客吃水线/m	1.33
船宽/m	5.36
满载排水量/t	72
水上高度/m	2.65
额定巡航速度/km·h ⁻¹	14

1.2 NH₃燃料船用 SOFC 发电系统拓扑结构图

根据目标船型特点与航行要求,本研究设计了氨燃料船舶 SOFC 发电系统。该系统主要由液氨储罐、氨裂解制氢/催化燃烧一体器、引射器、SOFC、三通阀、空气压缩机以及换热器组成,其拓扑结构图如图 1 所示。

该系统中,打开阀门 1 后液氨从储罐出口 1 中流出并在大气环境中换热变为氨气,再经过换热器 1 预热,进入催化氨裂解器入口 2 中经过热裂解反应变为 H₂ 和 N₂。氨裂解器出口 3 接引射器的高压流体进口端,SOFC 的阳极尾气通入引射器的低压

气体入口端 7,引射器出口混合气通入 SOFC 阳极 4。空气从空气过滤器入口 12 被吸入,加热后进入 SOFC 阴极 13,发生电化学反应,产生电能。尾气在阳极出口 5 通过三通阀分别与引射器低压入口 7 和混合器入口 8 相连,并在混合器与阴极出口 6 排放尾气混合。尾气预混气进入分解器外包围的催化燃烧器 9 内充分氧化释放热量。催化燃烧器的出口高温气体通过换热器 1 并从出口 10 排出,之后进入换热器 2 并从出口 11 排出,加热氨气和空气。

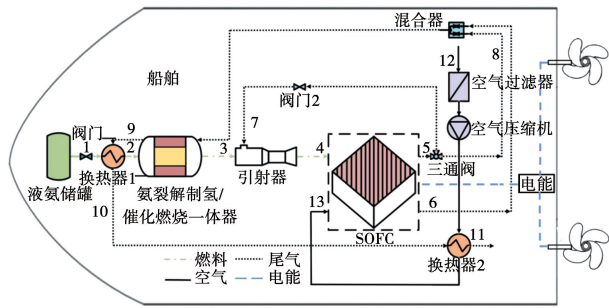


图 1 目标船舶的 NH₃ 燃料 SOFC 发电系统
Fig.1 NH₃ fuel SOFC power generation system of target ship

1.3 NH₃ 燃料船用 SOFC 发电系统数学建模

在通过裂解器后,未完全分解的少量 NH₃ 可以在 SOFC 阳极 Ni 和高温的作用下完全分解,在燃烧器内发生充分的燃烧反应。

1.3.1 SOFC 建模

本研究建模考虑的中温固体氧化物燃料电池 IT-SOFC 的平面结构、物质流动方式和热量交换方式如图 2 所示。文献[8]对 IT-SOFC 进行了多项研究,其中建模方法和设计参数已经得到了充分验证。

模型考虑物质守恒、能量守恒、动量守恒及电化学反应,假设当经过氨分解器后仍然有少量的 NH₃ 未分解完全时,NH₃ 在 SOFC 的阳极 Ni 和高温的条件下分解,如式(1)所示:

$$2\text{NH}_3 = 3\text{H}_2 + \text{N}_2 \tag{1}$$

分解后的 H₂ 进入 SOFC 阳极^[8]。SOFC 两极的电化学反应如式(2)和式(3)所示:

$$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^{-} \tag{2}$$

$$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{O}^{2-} \tag{3}$$

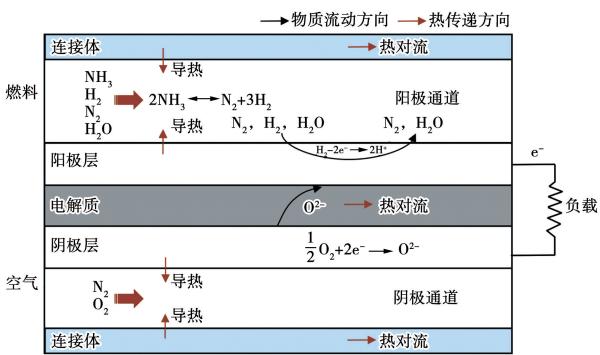


图 2 IT-SOFC 平面结构以及内部反应
Fig.2 IT-SOFC planar structure and internal reaction

1.3.2 具有肋片的氨裂解制氢/催化燃烧一体器

常规设计中氨裂解器和 SOFC 高温尾气燃烧器为分离式,两者用管道相连接,而氨裂解制氢/催化燃烧一体器设计结构如图 3 所示。该一体器不仅传热导热效率高,而且体积小、重量轻,初步计算重量减轻 30%、体积减少 42%,适于目标船舶内狭窄的船舱空间。

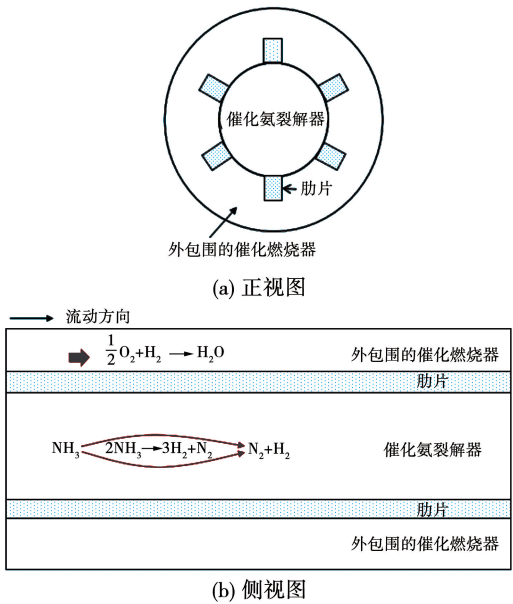


图 3 氨裂解制氢/催化燃烧一体器结构示意图
Fig.3 Structure diagram of the structure of ammonia cracking for hydrogen production/catalytic combustion integrator

在氨裂解/燃烧一体器中裂解催化剂敷在内部管壁;燃烧催化剂敷在氨裂解器外管壁以及肋片上,电池高温尾气中低浓度 H₂ 在燃烧器内完全氧

化^[9-10],燃烧器与氨裂解器可依靠管壁直接进行换热,矩形直肋可提升换热面积和催化剂附着面积。建立模型时考虑能量守恒、质量守恒、热量交换、气体粘度及流速等因素。

对于氨裂解反应,本模拟研究采用的条件与 Chellappa 等人^[11]使用的 Ni-Pt/Al₂O₃ 催化剂进行的实验条件较为相符,其测定的动力学公式为:

$$r(\text{NH}_3)(T_t, p_t(\text{NH}_3)) = 1.044 \times 10^9 \exp\left(-\frac{190\,000}{RT_t}\right) p_t(\text{NH}_3) \quad (4)$$

式中: r —反应速率; p —特定物质的分压; R —气体常数; T —温度;下标 t —特定时间下的状态。

外包围式的催化燃烧室采用铂催化剂,该种催化剂的 H₂ 氧化一步反应动力学公式为:

$$r(\text{H}_2)(T_{\text{wall}}, c_{\text{wall}}(\text{H}_2)) = 14 \exp\left(-\frac{14\,900}{RT_{\text{wall}}}\right) c_{\text{wall}}(\text{H}_2) \quad (5)$$

式中: c —特定物质浓度;下标 wall—催化氨裂解器管壁。

增加肋片后,催化燃烧器与氨分解器管壁的接触面积增大,接触面积计算公式如式(6)和式(7)所示:

$$A'_f = A_f + A \quad (6)$$

$$A = 2N \times L \times H \quad (7)$$

式中: A'_f —增加肋片后与管壁接触面积; A_f —原接触面积; N —肋片个数; L —肋片长度; H —肋片厚度。

1.3.3 其他模型

本研究中主要考虑的船舶阻力有摩擦阻力和风浪中的附加阻力,其中摩擦阻力 R_f 主要由水流与船舶的边界层产生,摩擦阻力和风浪引起的附加阻力分别如式(8)和式(9)所示:

$$R_f = C_f \frac{1}{2} \rho V_s^2 S \quad (8)$$

式中: C_f —摩擦系数; ρ —水的密度; V_s —船速; S —水和船舶的接触面积。

$$\Delta R_w = \frac{1}{2} \rho_{\text{Air}} A_s C_w [(V_s + v_w \cdot \cos\theta)^2 - (V_s)^2] \quad (9)$$

式中: v_w —风速; C_w —风阻系数; A_s —船舶的正面投影区域。

公式(9)中的风速、风阻系数和投影面积详细公式参考文献[12]。

采用平均温差法建立换热器的迭代模型。其中换热器热量和对数平均温差计算公式为:

$$\Phi = KF\Delta t \quad (10)$$

$$\Delta t = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln(\Delta T_1/\Delta T_2)} \quad (11)$$

式中: K —传热系数; F —传热面积; Δt —对数平均温差; ΔT_1 —换热器入口温差; ΔT_2 —换热器出口温差。

引射器主要由吸入段、混合段及扩散段 3 部分组成,其动量转换方程如式(12)所示^[6]。

$$\phi_2(\dot{m}_p w_{p_2} + \dot{m}_H w_{H_2}) - (\dot{m}_p + \dot{m}_H)w_3 = (p_3 - p_{p_2})f_{p_2} + (p_3 - p_{H_2})f_{H_2} \quad (12)$$

其中, m 、 w 、 p 、 f —质量流量、速度、压力和截面面积; ϕ_2 —混合段中的摩擦损失系数;下标 p_2 —混合段入口处的裂解气; H_2 —混合段出口处的阳极循环尾气; P —裂解气; H —阳极循环尾气;2—混合段入口;3—出口截面。

1.3.4 系统模型及其迭代计算流程

系统模型计算流程如图 4 所示。参数初始化后,根据功率选定的 NH₃ 和空气的初始流量,分别经过换热器 1 和换热器 2,计算裂解器需吸收的热量和出口温度,将裂解气与引射回流后气体混合通入 SOFC,当 SOFC 工作温度超出安全范围,初始参数重选;SOFC 尾气进入燃烧室,与裂解器换热,当燃烧室计算温度不收敛或壁温超出范围,初始参数重选;高温气体之后通入换热器 1 与换热器 2 中并计算,当换热器高温气体出口温度不收敛或低于低温气体出口温度时,初始参数重选,否则输出结果。

1.4 设计工况参数

发电系统中的 SOFC 电堆由 632 个单电池组成,SOFC 的电流密度为 5 000 A/m²,为实现氨完全裂解并减少空间占用,一体器长度设计为 1.1 m。设计工况下详细参数如表 2 所示。

表 2 NH ₃ 燃料船舶 SOFC 发电系统设计参数	
Tab.2 Design parameters of SOFC power generation system for NH ₃ fuel ship	
参 数	数 值
SOFC 单电池个数	632
SOFC 工作温度范围/K	873 ~ 1 123
SOFC 温度梯度范围/K·cm ⁻¹	< 10
工作温度/K	1 092
SOFC 燃料利用率/%	75
电流密度/A·m ⁻²	5 000
阳极尾气循环比例/%	40
阳极扩散系数/m ² ·s ⁻¹	3.66 × 10 ⁻⁵
阴极扩散系数/m ² ·s ⁻¹	1.37 × 10 ⁻⁵
阳极厚度/μm	500
阴极厚度/μm	50
氨裂解 - 催化燃烧一体器直径/m	0.27
肋片个数	6
肋片高度/m	0.01
氨氧比	0.339 6
氨裂解器催化剂密度/kg·m ⁻³	2 000
氨气入口温度/K	845
反应器长度/m	1.10
外层孔隙率	0.3
内层孔隙率	0.3
电解质厚度/μm	20
空气流量/mol·s ⁻¹	7.349 7
燃料流量/mol·s ⁻¹	0.524 2
氨气入口温度/K	845

1.5 发电系统一体器性能实验验证

对建立模型的一体式氨制氢性能进行实验验证。图 5 与图 6 分别为在模拟发电系统工作温度变化范围下,裂解气中 H₂ 体积分数和 NH₃ 分解率实验与模型数据的对比图。可以发现,实验数据与模型数据的变化趋势非常接近,当温度低于 450 ℃ 以及高于 570 ℃ 时,误差较小。温度在 512 ~ 542 ℃ 范围内时误差较大,分析该组数据以及操作过程,发现此时由于氨气受热后发生气体膨胀,氨气流量逐渐从设定的 2.5 m³/h 升高到了 2.70 m³/h,为确保流量稳定,此时在减压阀处将流量调整回 2.5 m³/h,导致气体分析仪测得的 H₂ 体积分数轻微波动,但对

实验结果影响程度并不明显。

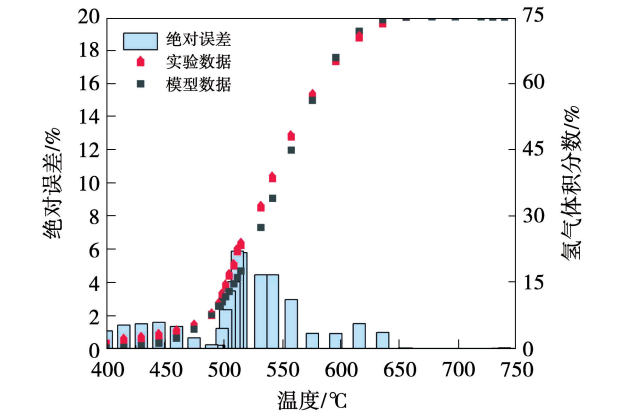


图 5 裂解气中 H₂ 体积分数实验验证
Fig.5 Experimental verification of H₂ volume fraction in cracked gas

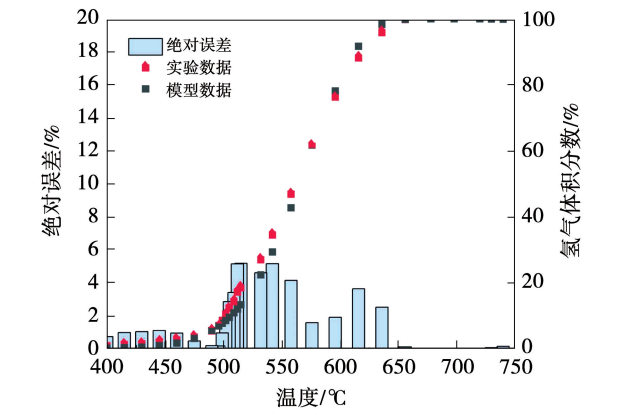


图 6 一体器 NH₃ 分解率实验验证
Fig.6 Experimental verification of NH₃ decomposition rate in integrator

表 3 和表 4 针对氨裂解反应剧烈的温度点以及在氨裂解器模型的工作温度点,列出了实验和模型详细的对比数据。根据表 3 和表 4 可知,当氨裂解器工作温度在 400 ℃ 时实验和模型氨裂解率分别为 0.81% 和 0.09%,当在 496 ℃ 时实验和模型氨裂解率分别为 6.94% 和 6.59%,当在 596 ℃ 时实验和模型分别 76.24% 和 78.13%,当在 698 ℃ 时实验和模型数据均为 100%。在温度变化范围内误差均在 6% 以内,在氨裂解器高效工作的 570 ~ 700 ℃ 温度区间,实验与模型的误差只有 3% 以内。验证了模型的可行性,同时充分体现了氨裂解器工作特性。

表 3 典型温度点 H₂ 体积分数模型数据与实验验证

Tab. 3 H₂ volume fraction model data and experimental validation at typical temperature points

温度/℃	H ₂ 体积分数/%		绝对误差/%
	模型	实验	
720	75	75	0
698	75	75	0
596	65.79	66.69	0.90
542	33.97	38.41	4.44
532	27.36	31.8	4.44
515	17.52	23.3	5.78
512	16.04	21.91	5.87
496	9.55	9.73	0.18
400	0.13	1.19	1.06

表 4 典型温度点 NH₃ 裂解率模型数据与实验验证

Tab. 4 NH₃ cracking rate model data and experimental validation at typical temperature points

温度/℃	NH ₃ 裂解率/%		绝对误差/%
	模型	实验	
720	100	100	0
698	100	100	0
596	78.13	26.24	1.89
542	29.28	34.42	5.14
532	22.31	26.91	4.60
515	13.23	18.39	5.16
512	11.97	17.1	5.13
496	6.59	6.94	0.14
400	0.09	0.81	0.71

2 发电系统特性分析

2.1 船舶推进动力与所受阻力

发电系统的性能主要受船体尺寸、类型、推进系

统性能、航行速度以及排水量等影响,其中航行速度是影响螺旋桨载荷和船舶阻力的关键因素之一。图 7 显示了船舶阻力和所需推进动力受航行速度变化的影响。

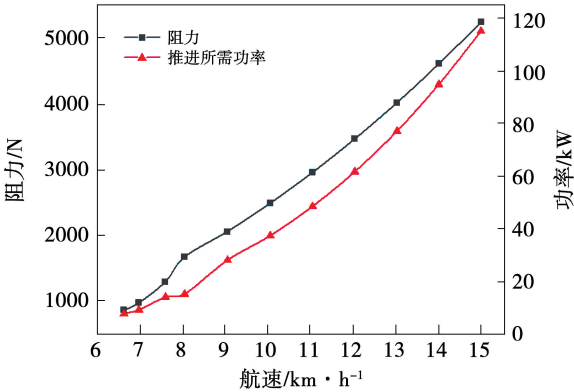


图 7 目标船舶阻力和推进所需功率随航速的变化情况

Fig. 7 Variation of target ship's resistance and power required for propulsion with navigational speed

由图 7 可知,随着航速的增加,船舶所受阻力和推进所需功率显著增加,当目标船舶以额定速度巡航时,要求发电系统需要提供至少 94.8 kW 的功率来维持其稳定运行,当目标船舶以最大速度巡航时,要求发电系统提供推进所需功率为 114.6 kW,此时船舶所受阻力达到了 5 100 N。

2.2 设计工况系统性能分析

在设计工况条件下,经过计算得到该发电系统各节点热力学参数和输出性能,如表 5 所示。

表 5 氨燃料船舶 SOFC 发电系统设计工况各节点热力学参数

Tab. 5 Thermodynamic parameters of each node of SOFC power generation system for ammonia fuel ship under design working conditions

节点	T/K	p/MPa	NH ₃ /mol · s ⁻¹	空气/mol · s ⁻¹	H ₂ /mol · s ⁻¹	N ₂ /mol · s ⁻¹	O ₂ /mol · s ⁻¹	H ₂ O/mol · s ⁻¹
1	298.15	0.35	0.524 2	0	0	0	0	0
2	845	0.347	0.524 2	0	0	0	0	0
3	946	0.335 7	0	0	0.786 3	0.262 1	0	0
4	1 019	0.331 9	0	0	0.873 7	0.436 8	0	0.436 7
5	1 092	0.326 6	0	0	0.218 4	0.436 8	0	1.091 8
6	1 092	0.326 6	0	0	0	5.806 3	1.216 9	0
7	1 092	0.316 8	0	0	0.087 4	0.174 7	0	0.436 7
8	1 092	0.324 1	0	0	0.131 1	0.262 1	0	0.655 1
9	1 039	0.320 6	0	0	0	6.068 4	1.151 0	0.786 3
10	986.4	0.318 2	0	0	0	6.068 4	1.151 0	0.786 3
11	357.1	0.315 9	0	0	0	6.068 4	1.151 0	0.786 3
12	298.15	0.134 6	0	7.349 7	0	0	0	0
13	952.5	0.331 9	0	7.349 7	0	0	0	0

根据表 5 可以看出,裂解器出口氨预裂解率实现了 100%,催化燃烧室出口 H_2 被全部氧化。SOFC 输出电压达到 0.867 8 V,且其工作温度未超过安全限度;系统输出功率达到了 96.01 kW,效率为 57.92%,可以满足目标观光船额定巡航速度时 94.8 kW 的功率需求。结果验证了所构建发电系统的合理性和可行性,适用于目标船舶。

2.3 系统变工况特性研究

由于水面运行工况复杂,多种运行参数复合调节有利于船舶快速响应。本研究对比分析了变工况下燃料利用率(FU)、阳极尾气循环比例(CR)和氨氧比(N/O)变化对系统的耦合影响。

2.3.1 氨氧化和阳极尾气循环比例变化对系统性能的影响

图 8 反映 N/O 和 CR 对 SOFC 工作温度的影响,此时 FU 固定为 75%。图中阴影区域为 SOFC 工作温度超过 1 123 K 的不安全区域。随着 N/O 和 CR 增加,温度上升,N/O 增加时,空气流量减少,导致从 SOFC 带走热量减少,工作温度升高;而 CR 增加,高温尾气将循环回阳极,增加阳极 H_2 的分压并提高阳极进口气体温度。

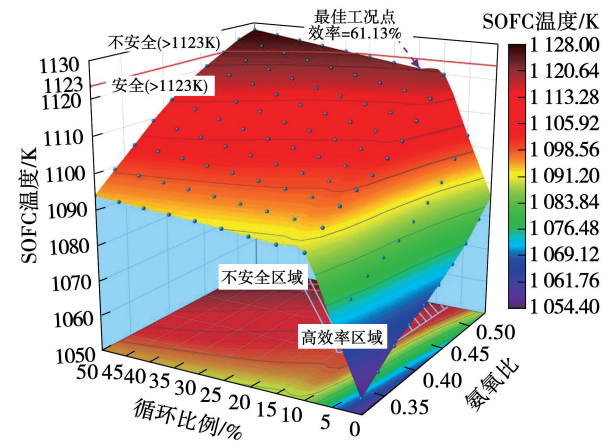


图 8 N/O 和 CR 对于 SOFC 工作温度的影响
Fig. 8 Effect of N/O and CR on SOFC working temperature

在 CR 为 10% ~ 15% 之间,随着 CR 的增加工作温度迅速升高,但是之后升温速度减慢。因为当 CR > 15% 时,更多的尾气循环回阳极,导致燃烧室内释放热量减少,裂解器工作温度降低,氨裂解气和空气进入,SOFC 的温度降低。当 CR > 30%,且 N/O > 0.475

时,存在超过工作温度安全边界的风险,这会导致热应力分布不均匀。在 CR = 50% 且 N/O = 0.529 3 时,温度达到了最高值 1 128 K,需注意避免 CR 和 N/O 同时过高。

图 9 为 N/O 和 CR 改变对 SOFC 输出电压的影响。

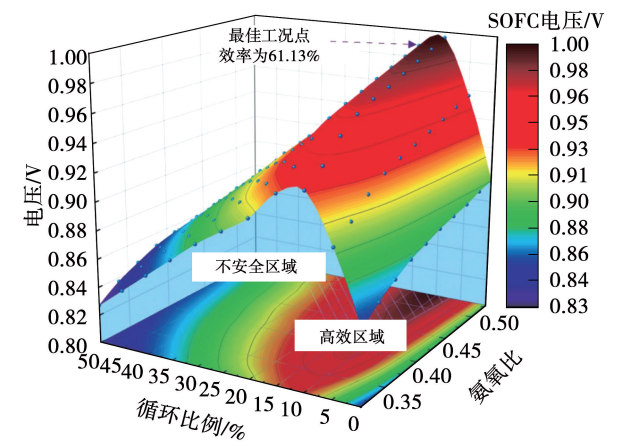


图 9 N/O 和 CR 对 SOFC 输出电压的影响
Fig. 9 Effect of N/O and CR on SOFC output voltage

由图 9 可见,随着 N/O 升高,SOFC 输出电压也增加。但随着 CR 升高,电压先升高后下降。CR = 10% 时输出电压最高。在 CR = 10% 且 N/O = 0.529 3 时,系统输出电压达到最大值 0.995 7 V。当 CR = 15% 且 N/O = 0.529 3 时,系统效率达到最高的 61.13%,此时电压为 0.990 5 V。结合图 8,随着 N/O 升高 SOFC 工作温度升高,导致欧姆损失和活化损失降低,输出电压增加。

当 N/O 固定而 CR 持续增加时,SOFC 输出电压在 CR 为 10% ~ 15% 时发生转折。N/O = 0.4 时,随着 CR 从 0 增大到 10%,电压从 0.878 4 V 升高至 0.957 7 V。当 CR 低于 10% 时,尾气循环提升了燃料进口温度和 H_2 分压。当 CR 高于 15% 时,电压从 0.955 6 V 下降至 0.849 6 V。根据图 8,SOFC 工作温度上升缓慢,且只有少量尾气进入燃烧室,燃烧室出口温度持续降低,导致裂解器温度降低, NH_3 分解不完全,因此电压在 CR > 15% 时电压不断降低。

图 10 为 N/O 和 CR 改变对 SOFC 输出功率的影响。由图 10 可见,输出功率与电压的变化趋势大致相同。系统输出功率随着 N/O 的增加而提升,但

随着 CR 的增加功率先上升后下降,在 CR = 10% 且 N/O = 0.529 3 的条件下系统的输出功率可以达到最高的 110 kW。

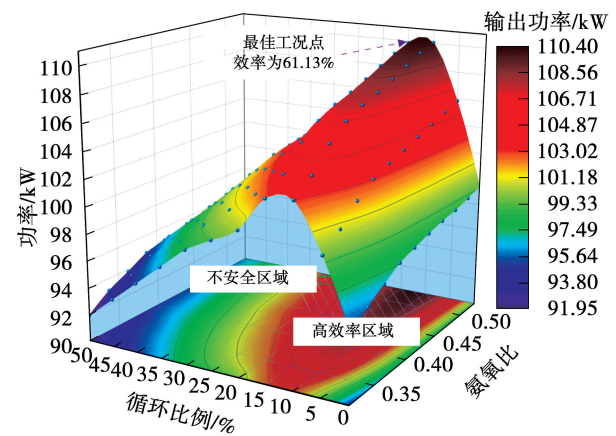


图 10 N/O 和 CR 对 SOFC 输出功率的影响

Fig. 10 Effect of N/O and CR on SOFC output power

图 11 为 N/O 和 CR 改变对系统效率的影响。

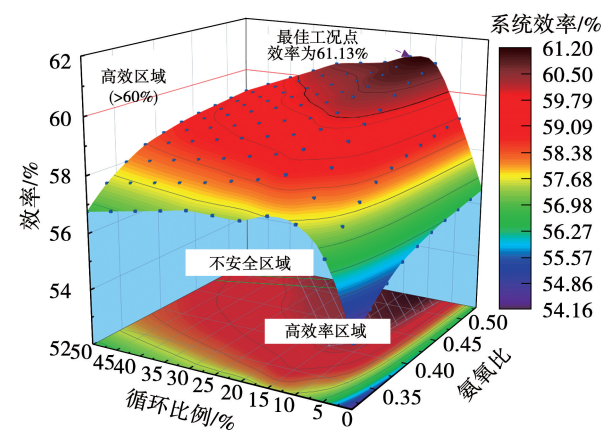


图 11 N/O 和 CR 对于系统效率的影响

Fig. 11 Effect of N/O and CR on system efficiency

图 11 中效率 > 60% 的区域为高效率区域。随着 N/O 升高,系统效率也持续提升。当 CR 增加时,系统效率先上升后下降,CR 在 10% ~ 15% 之间产生拐点。安全工作范围内,在 CR = 15% , N/O = 0.529 3 时达到最高效率。此点记为准工况点 1。

2.3.2 燃料利用率变化对于系统性能的影响

在准工况点 1 的基础上,设定 N/O 和 CR,观察 FU 变化对系统性能的影响,如图 12 所示。由图 12 可见,当 N/O = 0.529 3 且 CR = 15% 时, FU > 71% 时温度低于 1 123 K, SOFC 可以安全稳定运行。在

安全工作范围内,系统输出功率和系统效率均随着 FU 的升高不断降低。当 FU = 71% 时,系统输出功率最大可达 115 kW,满足目标船舶最大巡航速度时 114.6 kW 的功率需求,系统效率可达 61.65%。

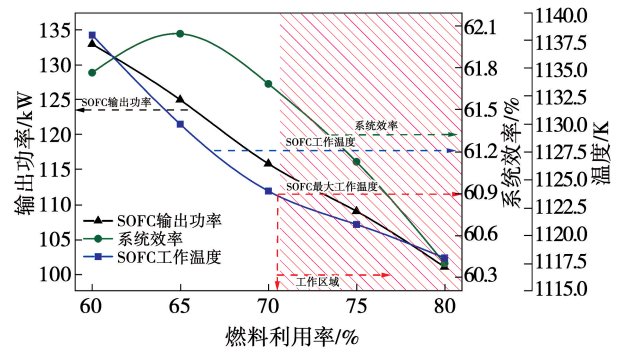


图 12 FU 变化对系统性能的影响

Fig. 12 Effect of FU change on system performance

在 FU 较低的情况下,更多燃料进入燃烧室催化氧化,提升了阳极和阴极进气温度,进而提升系统效率;当 FU 增加时,进气温度降低,因此 FU 改变时系统整体效率呈现先升高后降低的趋势。

3 氨裂解实验

3.1 氨裂解制氢/催化燃烧一体器实验台

氨裂解制氢/催化燃烧实验台结构包括:裂解制氢/催化燃烧一体器、数据采集系统、嵌入式控制器、液氨储送装置、气体分析仪及仪表管路等设备,实验台现场如图 3 所示。

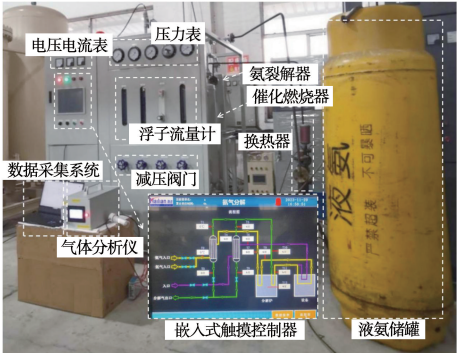


图 13 氨裂解制氢/催化燃烧一体器实验台现场

Fig. 13 On-site experimental bench of ammonia cracking for hydrogen production/catalytic combustion integrator

实验方案及过程为:液氨经过换热器加热后进入氨裂解器,预裂解后的气体通入 SOFC 阳极,并将

裂解气采样通入气体分析仪测量 NH_3 和 H_2 浓度;SOFC 高温尾气通入催化燃烧器进行催化氧化。此过程中,催化燃烧为氨裂解制氢提供热量。经过催化燃烧后的高温尾气与空气、氨气进行换热后排出设备。

采用气体分析仪测量裂解后气体中各气体组分的体积分数, NH_3 体积分数量程为 0 ~ 50%,精度为 $\pm 1\%$; H_2 体积分数量程为 0 ~ 80%,精度为 $\pm 3\%$ 。氨气流量计量程为 0.5 ~ 5 m^3/h ,精度为 $\pm 2\%$ 。催化剂采用 NiO 含量每千克大于等于 14% 的镍触媒催化剂,并制备为环状,尺寸为 19 mm $\times$ 19 mm $\times$ 9 mm(外径 $\times$ 高 $\times$ 内径)。

3.2 氨裂解制氢实验

实验启动阶段,调节液氨储罐出口的减压阀门

压力,控制减压阀门进口压力为 70 kPa,通入流量为 2.5 m^3/h 氨气,采用电加热方式使氨裂解器温度缓慢上升并启动设备,直至腔体温度达到 800 $^\circ\text{C}$ 。待到温度和裂解气各气体体积分数稳定时开始实验并记录数据,使温度由 800 $^\circ\text{C}$ 开始以 20 $^\circ\text{C}$ 的降温幅度递减。此过程中需不断调整减压阀,并观察氨气流量计,保持气体流量和压力稳定。

表 6 为实验测得的各温度节点的氢气体积分数与氨裂解率。由表 6 可知,氨裂解率在温度高于 678 $^\circ\text{C}$ 时达到了 100%,此时 H_2 的体积分数达到了 75%。在 496 ~ 616 $^\circ\text{C}$ 温度氨气裂解率变化最剧烈,此范围内每升高 20 $^\circ\text{C}$ H_2 体积分数便增加 10% 左右。当温度低于 475 $^\circ\text{C}$ 时氨裂解率低于 5%, H_2 体积分数只有不到 7%。

表 6 实验测得各温度节点时氢气体积分数与氨裂解率

参 数	温度/ $^\circ\text{C}$												
	740	730	720	698	678	656	636	616	596	576	558	542	532
H_2 体积分数/%	75	75	75	75	75	74.92	73.40	70.26	64.89	57.03	47.82	38.41	31.80
氨裂解率/%	100	100	100	100	100	99.79	95.82	88.11	76.24	61.34	46.80	34.42	26.90
参 数	温度/ $^\circ\text{C}$												
	515	512	509	505	502	496	490	475	460	445	430	415	400
H_2 体积分数/%	23.30	21.90	18.67	16.37	14.04	9.73	7.50	5.00	3.70	2.81	2.12	1.71	1.20
氨裂解率/%	18.39	17.10	14.21	12.25	10.33	6.94	5.26	3.45	2.53	1.90	1.42	1.15	0.81

由于氨裂解制氢是一个吸热反应过程,因此反应必须提供一定的能量才能进行,反应程度也与温度成正相关。温度不断升高时,氨气在催化剂的作用下吸附在催化剂表面,成为吸附态氨分子。当吸附态氨分子获得足够能量后, $\text{N}-\text{H}$ 键断裂释放 H^* 和 N^* 。之后 N^* 和 H^* 在催化剂表面发生结合和脱附形成 N_2 和 H_2 。本实验中当温度高于 496 $^\circ\text{C}$ 时, N^* 和 H^* 才有足够的能量大量脱附催化剂,完成氨裂解制氢过程,形成 H_2 和 N_2 。

利用实验获得的数据,进行了模型计算数据对比分析,实验数据和模型计算数据基本吻合,验证了氨裂解制氢一体器设计方法和模型的可行性。

4 结 论

本研究结合目标船型的运行环境和功率需求,

提出肋片式氨裂解制氢/催化燃烧一体器,并基于此设计了高效紧凑的氨燃料 SOFC 发电系统,对发电系统进行了数值分析并对一体器进行了实验特性研究,计算了发电系统输出性能,讨论 CR、N/O 和 FU 等运行参数对系统性能的影响,得出以下结论:

(1) 设计工况下,发电系统可输出 96.01 kW,效率为 57.92%,一体器可实现氨 100% 裂解制氢。

(2) 变工况下 CR 影响最大,其次 N/O, FU 影响最小。改变 CR 时,CR = 10% 时系统功率达到了最大值;N/O 越高,SOFC 工作温度越高,系统输出功率越大;FU 在 71% 时氨分解器和换热器之间热量匹配程度最高,系统效率达到了最大值 61.65%。

(3) 搭建了氨裂解制氢/催化燃烧一体器实验台并对模型进行验证,实验和模型数据绝对误

差均在 6% 以内,且在氨裂解器模型工作的温度范围内,绝对误差均在 3% 以内,验证了模型的合理性。

参考文献:

[1] 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 – 7973.

TENG Ziyuan, ZHANG Haiming, LYU 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 – 7973.

[2] 罗志斌,孙 潇,高啸天,等. 双碳背景下绿色氨能的应用场景及展望[J]. 南方能源建设,2023,10(3):47 – 54.

LUO Zhibin, SUN Xiao, GAO Xiaotian, et al. Development prospects and application scenarios of green ammonia energy industry under the background of carbon peaking and neutrality[J]. Southern Energy Construction,2023,10(3):47 – 54.

[3] BARELLI L, BIDINI G, CINTI G. Operation of a solid oxide fuel cell based power system with ammonia as a fuel; Experimental test and system design[J]. Energies,2020,13(23):6173.

[4] VELDHUIZEN B V, BIERT L V, AMLADI A, et al. The effects of fuel type and cathode off-gas recirculation on combined heat and power generation of marine SOFC systems[J]. Energy Conversion and Management,2023,276:116498.

[5] DUONG P A, RYU B, KIM C, et al. Energy and exergy analysis of an ammonia fuel cell integrated system for marine vessels[J]. Energies,2022,15(9):1 – 22.

[6] WANG X, LYU X, WENG Y. Performance analysis of a biogas-fueled SOFC/GT hybrid system integrated with anode-combustor exhaust gas recirculation loops[J]. Energy,2020,197:117213.

[7] Sandia leads partnership to develop high-speed hydrogen fuel cell ferry for San Francisco[J]. Designfax,2015.

[8] 吕小静,耿孝儒,朱新坚,等. 以木片气为燃料的中温型固体氧化物燃料电池/燃气轮机混合动力系统性能研究[J]. 中国电机工程学报,2015,35(1):133 – 141.

LYU Xiaojing, GENG Xiaoru, ZHU Xinjian, et al. Performance study on temperature solid oxide fuel cell and gas turbine hybrid system fueled with wood chip gasified gas[J]. Proceedings of the CSEE,2015,35(1):133 – 141.

[9] FERNANDEZ-PELLO A C. Micropower generation using combustion; Issues and approaches[J]. Proceedings of the Combustion Institute,2002,29(1):883 – 899.

[10] 王一帆,段学志,吴 炜,等. 管壳式自热型氨分解反应器模拟分析[J]. 化工学报,2015,66(8):3169 – 3176.

WANG Yifan, DUAN Xuezhi, WU Wei, et al. Modeling and analysis concentric self-thermal fixed-bed reactor for ammonia decomposition[J]. CIESC Journal,2015,66(8):3169 – 3176.

[11] CHELLAPPA A S, FISCHER C M, THOMSON W J. Ammonia decomposition kinetics over Ni-Pt/Al2O3 for PEM fuel cell applications[J]. Applied Catalysis A General,2002,227(1/2): 231 – 240.

[12] WANG X, MI X, LYU X, et al. Fast and stable operation approach of ship solid oxide fuel cell-gas turbine hybrid system under uncertain factors [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022,47(50):21472 – 21491.

(姜雪梅 编辑)