

# 氨的可再生合成与利用研究进展

王龙平<sup>1</sup>,林立<sup>2</sup>,罗宇<sup>2</sup>,江莉龙<sup>2</sup>

(1. 福建省工业和信息化厅,福建福州 350001; 2. 福州大学 化肥催化剂国家工程研究中心,福建福州 350001)

**摘要:**氨作为一种富含氢的无碳燃料,可以作为储能载体缓解电力系统大规模可再生能源消纳的压力,并可实现规模灵活的跨区域、跨季节能源供给。本文针对氨作为能源载体的优势,概述了可再生能源合成氨技术和氨在能源领域的利用路径,总结了氨能利用方式和基于氨的综合能源系统的研究现状和挑战,进而提出了以氨为关键储能载体的新型综合能源系统是未来重要研究方向的结论。

**关键词:**清洁能源;合成氨;氨燃料电池;氨燃气轮机;氨能源系统

中图分类号:TQ113.26<sup>+</sup>6 文献标识码:A DOI:10.16146/j.cnki.rndlgc.2024.10.001

[引用本文格式]王龙平,林立,罗宇,等.氨的可再生合成与利用研究进展[J].热能动力工程,2024,39(10):1-9. WANG Longping, LIN Li, LUO Yu, et al. Research progress on renewable synthesis and utilization of ammonia[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2024, 39(10): 1-9.

## Research Progress on Renewable Synthesis and Utilization of Ammonia

WANG Longping<sup>1</sup>, LIN Li<sup>2</sup>, LUO Yu<sup>2</sup>, JIANG Lilong<sup>2</sup>

(1. Fujian Provincial Department of Industry and Information Technology, Fujian Province, Fuzhou, China, Post Code: 350001;  
2. National Engineering Research Center of Chemical Fertilizer Catalyst, Fuzhou University, Fuzhou, China, Post Code: 350001)

**Abstract:** As a hydrogen rich and carbon free fuel, ammonia can serve as an energy storage carrier to alleviate the pressure of large-scale renewable energy consumption in the power system and achieve flexible cross regional and cross seasonal energy supply. This article focuses on the advantages of ammonia as an energy carrier, outlines the ammonia synthesis technology based on renewable energy and the utilization path of ammonia in the energy field, summarizes the research status and challenges of ammonia energy utilization methods and ammonia-based integrated energy systems, and proposes that the novel integrated energy system with ammonia as the key energy storage carrier is an important research direction in the future.

**Key words:** clean energy, ammonia synthesis, ammonia fuel cell, ammonia gas turbine, ammonia energy system

## 引言

随着经济发展和科技进步,高碳化石燃料用量

随之增多,从而导致全球气候变暖问题加剧;随着“双碳”目标的逐步推进,以及欧盟“碳关税”等的提出,能源结构亟需调整。

目前,合成氨的氢气来源主要还是以传统的煤

收稿日期:2024-01-17; 修订日期:2024-05-02

基金项目:国家科技部重点研发计划(2022YFB4002404);国家自然科学基金创新研究群体项目(22221005)

**Fund-supported Project:** National Key R&D Program sponsored by the Ministry of Science and Technology of China (2022YFB4002404); Science Fund for Creative Research Groups of the National Natural Science Foundation of China (22221005)

作者简介:王龙平(1982-),男,福建省工业和信息化厅工程师。

通信作者:林立(1985-),男,福州大学副教授。

制氢为主,其高耗能和高碳排放量的缺点仍然有待解决<sup>[1]</sup>。

在“双碳”目标和配套政策的大力推动与支持下,截至 2024 年 6 月底,全国可再生能源发电装机达到 16.53 亿千瓦,约占我国发电总装机的 53.8%,大大超过煤电装机(11.7 亿千瓦)。可再生能源发电已成为当前我国新型电力能源结构体系的重要支柱,我国能源结构进入高质量发展新阶段。然而,风电、太阳能光伏等新能源发电量的快速增长,在显著降低电力生产中的二氧化碳与污染物排放的同时,因间歇性、波动性和季节性等特点,其大规模高效消纳、利用对电网系统灵活性提出的更高要求现阶段仍难以得到满足<sup>[2]</sup>,以至于存在大量的弃风弃光现象而造成了一定程度上的资源浪费。

值得关注的是,新型储能技术可以为提升电力系统对可再生能源的消纳能力提供崭新途径。储能系统可以在不依赖化石燃料的情况下,通过将可再生能源产生的部分无法消纳的多余电能暂时转化为各种其他形式的能量进行储存,并将其注入电网,以补偿供需之间的变化,可持续提高电力供应的安全性和稳定性<sup>[3]</sup>。这不但能有效缓解弃风弃光的现状,还有望解决局部地区供电困难问题。储能系统根据能量类型可分为机械储能、化学储能、电化学储能和热储能等多种类别。其中,化学储能是一种以化学物质为能量载体的储能方式,通过利用可再生能源发电合成化学物质来储存能量,再通过化学反应的方式来实现能量的输出,可较好地基于化学物质的运输实现能量的区域转移,其规模可根据新能源体量灵活设计,具有较好的应用前景<sup>[4]</sup>。

氢是化学储能中最具代表性的能源载体之一,被认为是一种可以替代化石燃料的清洁能源。尽管可以通过电解水大规模制氢,为发电系统提供燃料,但由于氢气存在体积能量密度低、储存和运输成本高、安全性差等问题难以推广。因此,为了实现经济高效的氢储运过程以推动氢能应用,氢能行业正在寻找理想的氢能载体。氨作为含氢质量比例达 17.8% 的富氢物质,具有易液化、体积能量密度大、便于运输和储存制造成本低等优势,是一种理想的氢载体,目前工业上最成熟且广泛采用的 Haber-Bosch 法将氢转化为安全稳定的氨<sup>[5]</sup>。因此,氨能源

在大规模的可再生能源储氢应用中有望发挥重要作用,同时这也有助于推动合成氨产业的“零碳”升级。

随着能源结构的调整,在以可再生能源为全球能源结构主体的未来,以可再生能源为原料生产的“绿氨”作为无碳氢能载体,有望在船舶和航空运输、分布式能源与动力系统等领域形成新的支柱集群、产业链和价值链体系<sup>[6]</sup>。

## 1 氨的可再生合成工艺

众多学者开展了通过风能或太阳能等可再生能源获取氢气和氮气并用于合成氨的研究。Morgan 等人<sup>[7]</sup>开发了一个分析模型,通过风力涡轮机生产氢气以取代孤立岛屿上的柴油燃料需求。该分析表明,偏远岛屿的氨合成系统具有较好的储能价值,可降低燃料运输的成本。Sánchez 等人<sup>[8]</sup>设计了一个通过可再生能源(太阳能或风能)合成氨的系统,从经济性角度对包括空气分离装置和合成氨反应器的各流程操作条件进行优化。Allman 等人<sup>[9]</sup>和 Beerbühl 等人<sup>[10]</sup>将以可再生能源为动力的发电-氨合成一体化系统的产能规模和能源调度纳入优化设计,同时考虑太阳能和风能的可变性,具体工艺流程如图 1 所示。

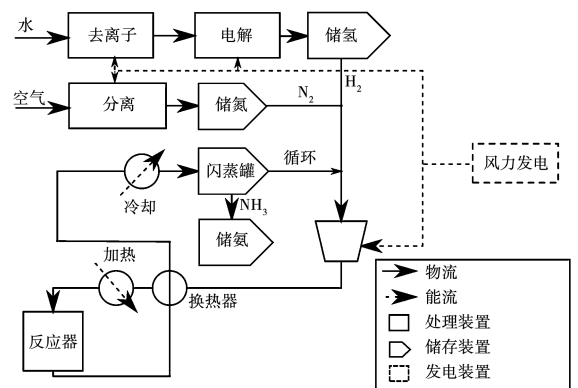


图 1 基于风能的合成氨工艺流程<sup>[9]</sup>

Fig. 1 Technological process of wind-powered ammonia synthesis<sup>[9]</sup>

这种氨基储能方式在英国的卢瑟福阿普尔顿实验室(RAL)和日本的福岛可再生能源研究所(FREA)投入使用。其中,RAL的目标是提高试验工厂提供市场灵活能源载体的商业可能性,而FREA的目标是通过开发新的钌基催化剂来改进

Haber-Bosch 合成工艺,使氨的合成能够在低压、低温的环境下进行<sup>[11]</sup>。然而,Reese 等人<sup>[12]</sup>在小型合成氨试验装置的运行中观察到了不确定性的存在,即反应器中的温度和压力波动,因此需要进一步的设计优化。

此外,以生物质能合成氨也具有良好应用前景。Gilbert 等人<sup>[13]</sup>研究指出,基于生物质气化的氨生产系统可减少 65% 的温室气体排放,在当前生物质原料和氨的价格下该系统具有经济竞争力。Tock 等人<sup>[14]</sup>比较了分别以生物质和天然气为原料的合成氨工艺流程,并指出除了减少碳排放外前者的经济竞争力在很大程度上取决于资源价格和碳税征收。Andersson 等人<sup>[15]</sup>研究了在制浆造纸厂中的生物质气化合氨系统,并与独立运行的造纸厂和合成氨厂作对比,进行了技术经济评估,研究结果表明,集成系统的总体能源利用效率(耗电量和原材料转化为氨、供热及副产物的能量比例)提高了 10%。Arora 等人<sup>[16]</sup>从技术经济的角度研究了以生物质为原料的小规模合成氨系统,该系统充分利用双流化床生物质气化技术的优势,相较于传统的合成氨工艺能够有效减少 54% ~ 68% 的二氧化碳排放量。

综上,通过风能、太阳能和生物质能等可再生能源获取氢气和氮气来合成氨,将会是未来实现合成氨工艺“零碳”排放目标的一个重要途径。此外,氨作为清洁的能源载体燃料,充分利用可再生资源来开展合成氨也是构建绿色能源系统和打造新型能源消费体系的一个关键中间环节。

## 2 氨能的利用

### 2.1 氨燃料电池

燃料电池是一种能够将化学能直接高效地转化为电能的化学装置,其发电效率不受卡诺循环限制,广泛应用于汽车、便携设备和固定电站等领域。而氨作为极具潜力的二次清洁能源载体,具有易于储运、产业基础设施完善等优势,被认为是可替代氢用于燃料电池的理想燃料,在近年来受到广泛关注,因此学者们针对氨在燃料电池端的应用相继开展了大量研究。

#### 2.1.1 直接氨燃料电池

利用氨作为燃料在阳极直接发生电化学氧化,

即直接氨燃料电池,是氨最为理想的电化学应用方式。Yang 等人<sup>[17]</sup>对采用熔融氢氧化物为电解质的直接氨碱性燃料电池进行了基础研究,采用循环伏安法和质谱法研究了氨在 Pt/C 电极上的电化学氧化,结果表明,Pt 对氨的氧化具有催化活性。然而,由于 KOH 会与 CO<sub>2</sub> 发生反应,使用熔融 KOH 为电解质运行的氨燃料电池存在耐久性的问题<sup>[18]</sup>。聚合物碱性膜也被用于燃料电池。在 Ni 为阳极、MnO<sub>2</sub> 为阴极的碱性薄膜燃料电池中,氨燃料无需催化裂解制氢提纯,可以直接作为燃料被利用<sup>[18]</sup>。

固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种运行温度处在中高温区的燃料电池,它适用于多种燃料,如氢气、天然气和甲醇等,属于燃料无需分离纯化的直接氨燃料电池。当氨直接作为 SOFC 的燃料源时,其性能可与氢燃料的 SOFC 相比拟<sup>[19]</sup>,这使得直接氨 SOFC 更具有发展前景。Luo 等人<sup>[20]</sup>开发了一种管式直接氨 SOFC,在 0.7 V 和 800 °C 下,27 mL/min 的 NH<sub>3</sub> 燃料可提供 3.2 W 的输出功率,发电效率为 60%。在相同电压和燃料利用率的基础上,显著高于管式直接氢 SOFC(发电效率为 51%),证明了管式直接氨 SOFC 作为一种高效发电装置的潜力。

根据电解质传输的离子类型,固体氧化物燃料电池又可以分为氧离子 O<sup>2-</sup> 导电(SOFC-O)和质子 H<sup>+</sup> 导电(SOFC-H)两类。Ni 等人<sup>[21]</sup>对 SOFC 的电解质进行研究发现,以氨为燃料的 SOFC-H 比 SOFC-O 表现出更高的理论发电效率,且工作温度越高燃料利用率越高,在中低温运行条件下 SOFC-H 和 SOFC-O 之间的差异最为显著。因此,以质子导体为电解质的中低温固体氧化物燃料电池系统已成为当前氨燃料 SOFC 发展的一个重要方向。但与其相匹配的材料制备与加工处理工艺仍需开展进一步研究与优化提升。

Ma 等人<sup>[22]</sup>基于 YSZ 氧离子传导电解质的 SOFC,针对氨燃料在电池中的氧化反应过程开展研究,通过开路电压(OCV)结果分析,发现 SOFC 内氨燃料的氧化可分为两个阶段,分别是氨裂解和氢气氧化反应生成水。Fuerte 等人<sup>[23]</sup>采用微型的管状 SOFC,以 Ni/YSZ 作为阳极材料,通入氨气和氢气的混合气,温度范围为 700 ~ 900 °C,发现在 400 h 的测试过程中,电池的微型结构未发生明显退化或破

坏,证明其稳定性良好。为深入研究氨燃料在固体氧化物燃料电池中的热量/质量传递、化学反应(氨热分解)和电化学反应过程, Ni<sup>[24]</sup>建立了二维热电化学模型,计算结果表明,氨的热分解反应会显著影响 SOFC 的电力输出和温度场。当入口温度较高时(973 K),虽然有利于获得更高的电力输出,但由于氨的热分解速率非常高,将导致 SOFC 中的温度梯度比低入口温度时(773 K)高得多,尤其是 SOFC 入口附近。同时,降低工作电势可以大大提高燃料利用率,还能降低在高温入口温度下 SOFC 中的温度梯度,尤其是下游的温度梯度。将入口气体速度从 1.0 m/s 提高到 10.0 m/s 时,温度场变化不大,但会显著降低燃料利用系数,氨燃料 SOFC 的电力输出略微降低。Hauck 等人<sup>[25]</sup>提出并评估了可逆 SOFC 的热力学模型,其中模型由电解和燃料电池两个模块组成,研究指出,提高操作温度和压力可以改善系统的整体性能。Stoekli 等人<sup>[26]</sup>对采用 Ni/YSZ 为阳极的工业级固体氧化物氨燃料电池进行了综合研究。在这项研究中,氨作为 SOFC 的燃料表现出优异的性能,但与氢-氮混合物作为燃料相比,它的输出性能有所降低。电化学阻抗谱证实了氨作为燃料时,性能降低的原因是氨的吸热分解。24 h 稳定性试验表明,在 800 °C 时燃料电池的性能稳定,在 700 °C 时电压下降了 2%。Kishimoto 等人<sup>[27]</sup>同样对具有 Ni/YSZ 阳极的固体氧化物氨燃料电池进行了研究,结果表明,当进气中存在氢气时,氨的分解速率将显著降低,且氢浓度越大分解速率越低。Farhad 等人<sup>[28]</sup>设计了一种以氨为燃料的固体氧化物燃料电池系统,并对其性能进行了评估,其中 SOFC 由 Ni/YSZ 阳极、YSZ 电解质和 YSZ-LSM 阴极组成,其在便携式发电应用中表现出了良好的性能。Molouk 等人<sup>[29]</sup>对比分析了金属陶瓷 Ni/YSZ 和 Ni/GDC 作为阳极时对氨催化分解的影响,进而研究了固体氧化物燃料电池的性能,结果表明 Ni/GDC 对氨分解的催化活性高于 Ni/YSZ。因此,将金属陶瓷 Ni/GDC 作为阳极能够进一步提高直接氨固体氧化物燃料电池的性能。Miyazaki 等人<sup>[30]</sup>研究了以金属陶瓷 Ni/BZY 作为直接氨固体氧化物燃料电池阳极的可行性,催化活性的测试结果表明,金属陶瓷 Ni/BZY 作为直接氨固体氧化物燃料电池的阳极能够有效提高燃料电

池的性能。Zhong 等人<sup>[31]</sup>采用柠檬酸络合法制备了一系列钴基尖晶石  $\text{ACo}_2\text{O}_4$  氧化物(简称 ACO, A 代表 Fe、Zn、Ni 元素)作为 DA-SOFC 的阴极材料,在 800 °C 时采用  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  (NCO) 作为阴极材料的 DA-SOFC 的最大功率密度达到  $1.06 \text{ W/cm}^2$ , 优于  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  (ZCO) 和  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  (FCO), 后两者的功率密度分别为  $0.83$  和  $0.92 \text{ W/cm}^2$ , 表明 NCO 具有更高的氧还原反应(ORR)活性。

### 2.1.2 间接氨燃料电池

氨既可以代替氢直接作为氨燃料电池的燃料,也可以通过在外部催化分解为氢后,再进入燃料电池中工作。其中,质子交换膜燃料电池(PEMFC)由于其低温运行(通常  $< 100 \text{ °C}$ )的特点而被广泛研究。

当氨被用作质子交换膜燃料电池的燃料时,通常需要先对其进行分解,然后再进行分离和纯化,以去除未转化的氨和氮<sup>[32]</sup>。Cha 等人<sup>[33]</sup>设计了一种以氨气为燃料源的质子交换膜燃料电池系统,用以驱动无人机,实验结果表明,该系统能够使无人机运行超过 4 h, 比锂电池驱动无人机的运行时间(14 min)要长得多。Lin 等人<sup>[34]</sup>建立了间接氨燃料电池系统(IA-PEMFC)的物理化学模型,指出从 PEMFC 阳极回收燃烧尾气是实现更优热集成的有效途径,当电池平均电压为 0.7 V 时系统发电效率可达 51.3%。

### 2.2 氨燃气轮机

燃气轮机是一种通过燃烧产生高温高压气体来推动涡轮高速旋转,进而实现从化学能到机械能再到电能的高效转换的热力机械装置。利用氨燃料部分替代甚至完全代替传统的天然气等燃料来开展燃气轮机发电,能有效降低二氧化碳的排放,是氨能应用未来发展的一大重要方向。

针对氨燃气轮机的研究早在 20 世纪 60 年代就已开始。Newhall<sup>[35]</sup>研究表明,氨的反应活性低,其点火能量比化石燃料高得多。加州大学伯克利分校研究了功率约 183 750 W 的氨燃烧器涡轮,性能与使用 JP-4 的发动机相似<sup>[36]</sup>。这些研究说明可以使用氨作为燃气轮机的燃料。

然而氨燃料产生的较高氮氧化物排放限制了其应用<sup>[37-38]</sup>,同时还存在燃烧效率低、稳定性差等问

题。Zhang 等人<sup>[39]</sup>比较了氨气和甲烷的燃烧特性及火焰传播特性,研究指出,氨气的燃烧稳定性明显低于甲烷,导致发动机性能下降。Li 等人<sup>[40]</sup>的实验表明,氨作为涡轮燃料存在的根本问题是化学反应速度相对较慢,层流燃烧速度仅为 0.06 ~ 0.08 m/s,燃烧效率低。氨的着火温度高、汽化热高、火焰传播速度低,使氨的燃烧特性较差,进而限制了系统性能的提高<sup>[41]</sup>。

因此,氨燃料一般需要与其他燃料混合以强化燃烧性能<sup>[42-43]</sup>。Meyer 等人<sup>[44]</sup>在爱荷华大学对氨与其他燃料混合的旋流稳定燃烧进行研究,燃烧器功率为 40 kW,配有喷嘴、旋流稳定器和自维持换热器。实验使用不同旋流稳定器结合不同浓度的氨、氢和甲烷混合物实现了稳定燃烧。福岛可再生能源研究所在功率为 50 kW 的煤油燃气轮机中,以氨气替代 38% 和 30% 的煤油条件下,分别实现了 17 和 21 kW 的功率输出<sup>[45]</sup>。但是随着氨的比例增加,燃气轮机的氮氧化物排放大大增加,可达到  $600 \times 10^{-6}$ ,需要采用选择性催化还原技术将排放量减少到  $10 \times 10^{-6}$ <sup>[46-47]</sup>。Valera-Medina 等人<sup>[48]</sup>使用不同比例的  $\text{NH}_3$  和  $\text{CH}_4$  作为燃料利用旋流燃烧器进行了一系列研究,指出完全预混并不是最优的燃烧策略,要提高燃烧的稳定性需要采用较低的旋流数和不同的燃料喷射策略。Osipova 等人<sup>[49]</sup>的研究表明,添加氢气可降低氨氧化的起始温度。Li 等人<sup>[50]</sup>发现,由于氢气大大提高了燃烧起始阶段的稳定性,因此掺氢对氨燃烧特性的影响非常明显。Xiao 等人<sup>[51-52]</sup>探讨了氨/甲烷和氨/氢混合物发电的潜力,并研究了双燃料模式下的氨燃气轮机的清洁环保、可行性和可靠性指标。Pan 等人<sup>[53]</sup>通过实验和数值模拟研究了纯氨、正庚烷和氨/正庚烷混合物的燃烧过程,并对比不同燃料组成的燃烧特性和氮氧化物形成特性。

总体来说,由于氨的可燃范围窄、层流燃烧速度低、自燃温度高、点火能量大,与其他高活性燃料混合能更好地应用于燃气轮机。目前,需要解决的主要技术问题仍然是氮氧化物排放和氨不完全燃烧。研究人员一直试图揭示氨燃烧过程中形成的物质种类、自由基相互作用的复杂性质以及火焰的不同燃烧特性,并致力于建立特定操作条件下的化学动力

学模型。

随着科研人员不断的深入研究,氨燃料将得到更加合理有效的利用,使氨燃气轮机走向商业化。

### 3 氨能源系统

伴随着能源网络的分布式发展趋势,储能在负载平衡和加强配电网方面发挥着重要的作用,并且与可再生能源密切相关<sup>[45]</sup>。通过电解水制氢技术,可以将风力发电、太阳能发电的多余能量储存在氢气中,进而将氢气传输给加氢站或是作为燃料电池的燃料。然而,氢作为电-气-电系统中的主要能源载体,由于其具有高可燃性和低体积密度的特性,造成巨大的储存和运输成本<sup>[54]</sup>。而氨作为氢载体,具有低可燃性和低体积密度,被视为可持续燃料,可以助力能源部门和难以减排的行业实现脱碳,并满足目前电力、运输和供暖等一些能源需求。因此,越来越多的研究开始围绕氨能的实际应用场景,着手构建相关概念系统,并进行可行性分析及系统优化设计研究。

#### 3.1 基于氨储能的电力系统

近年来,以氨为关键储能介质的综合发电系统展现出较大的潜力并受到学者的广泛关注。

Wang 等人<sup>[55]</sup>研究对比了合成气、氢气、氨气、甲烷和甲醇在基于可逆 SOFC 的发电-储能一体化能源系统中的表现,结果表明,氨在发电模式下将燃料低位热值转化为电能的发电效率可达 58.2% ~ 61.5%,接近于甲醇和氢气,而在储能模式下将电能转化为燃料低位热值的储能效率相对较低(66%)。

Siddiqui 等人<sup>[56]</sup>提出了用于太阳能光伏电站的氨合成及氨燃料电池综合能源系统,利用太阳能光伏电站的多余能量合成氨,并通过燃料电池发电。该系统主要由太阳能光伏电站、质子交换膜电解槽、变压吸附装置、氨合成装置和氨碱性燃料电池组成,最大氨合成速率达到 64.8 mol/s,最大放电容量为 7 924.2 kW·h,在一年中将光伏电站所接收的太阳能转化为电能的总能量效率为 15.68% ~ 15.83%,烟效率为 16.44% ~ 16.67%。

Palys 等人<sup>[57]</sup>设计了一个基于氨的可持续能源农业系统,由光伏或风力发电机、电解槽、变压吸附气体分离装置、合成氨装置、氢燃料质子交换膜燃料

电池和氨燃料发电机组构成,如图 2 所示。该系统利用可再生能源合成的氨,既可用于农业生产,也可作为燃料发电以满足当地的电力需求。该系统采用 2 台 1.65 MW 风力发电机,可满足每年 40 300 kg 的供氨需求,并提供平均功率 985 kW 的电力。

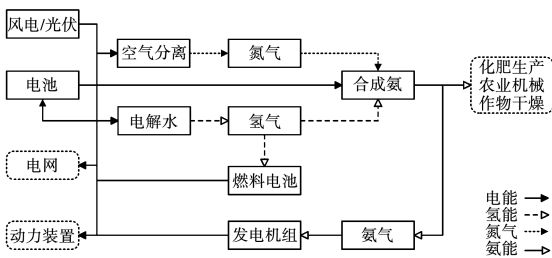


图 2 基于氨能的可再生能源农业系统<sup>[57]</sup>

Fig. 2 Ammonia-based renewable energy and agriculture system<sup>[57]</sup>

Wang 等人<sup>[58]</sup>设计了一个以氨为介质的储能系统,利用加压可逆固体氧化物燃料电池进行能量转换,并与氨合成、分解过程,以及蒸汽动力循环相结合,同时耦合制冷循环以实现氨气的循环,在系统输出功率为 100 MW 时可实现高达 72% 的能量循环转换效率( $\eta_{opt}$ ),其定义为:

$$\eta_{opt} = \frac{P_{discharge}}{P_{charge}} \quad (1)$$

式中:  $P_{discharge}$ ,  $P_{charge}$  — 放电过程和充电过程的净功率。

该系统的最低发电成本为每度电 0.24 \$/(kW·h),与常规抽水蓄能和压缩空气储能相当,显示出较大的竞争力。

### 3.2 氨能综合利用

充分结合氨能在燃料电池、燃气轮机、制氢和制冷等场景下的应用特点,构建氨能综合应用系统并提高系统性能是推动氨能应用的重要发展方向。Tukenmez 等人<sup>[59]</sup>提出了一种全新的组合系统来驱动燃气轮机循环,拟建的综合工厂主要由 4 个动力循环、喷射式冷却、制氢和液化、制氨和储存等子系统构成。基于所建立的系统根据热力学方程建立了一体化装置数学模型,得出多联产制氢、制氨一体化装置将燃料低位热值和焓值有效转化为电能、冷热能、化学能等的综合能量利用效率为 62.18%,焓效率为 58.37%。Perna 等人<sup>[60]</sup>提出了基于氨固

体氧化物燃料电池的热、氢、电联产系统,并对其进行了性能评价和优化设计。该系统每天可生产 100 kg 氢气,可保证多达 20~30 辆燃氢电池的燃料供应,并满足电动汽车的充电需求以及额外的供热需求。Ezzat 等人<sup>[61]</sup>提出了一种应用于车辆的集成系统并对其进行了热力学分析。该系统是由液氨罐、氨的分解和分离装置、小型内燃机和燃料电池组成的混合动力系统,燃料电池是主要动力来源,内燃机是辅助动力来源。内燃机排放的废气为氨的热分解过程提供所需的热量,氨的分解和分离装置中产生的氨/氢混合物作为内燃机的燃料,同时将产生的氢气用于燃料电池。当车辆的最大牵引功率为 118 kW 时,该系统的总能量效率和焓效率分别为 34.7% 和 38.44%。其中,能量效率  $\eta_{sys}$  定义如下:

$$\eta_{sys} = \frac{P_{ICE} + P_{FC}}{N \cdot h} \quad (2)$$

式中:  $P_{ICE}$  和  $P_{FC}$  — 内燃机和燃料电池的输出功率;  $N$ ,  $h$  — 燃料的摩尔流量和比焓。

此外,在工业生产中的氨能回收与高效综合利用也有广阔的应用前景,例如工业废水的氨能回收再利用。Saadabadi 等人<sup>[62]</sup>对集成到废水处理厂的氨燃料固体氧化物燃料电池系统进行了能量和焓分析。为了提高系统在热量需求方面的可持续性,可以将系统集成到热泵辅助蒸馏塔中,同时提高燃料流中的氨浓度。以氨水混合物的低热值为基础,带有热泵辅助蒸馏塔的集成系统的发电效率为 39%。因此,将 SOFC 作为热电联产装置,可以提高传统污水处理厂的可持续性。Stoeckl 等人<sup>[63]</sup>研究了基于 SOFC 的废水能量回收系统,并对其稳定性进行评估。当燃料利用率为 80% 时,用加湿氨进行了 1 000 h 的耐久性测试,结果表明,随着时间推移,单个电池的功率密度和整个电池堆的功率密度呈准线性下降,每 1 000 h 电堆衰减率为 1.1%。Grasham 等人<sup>[64]</sup>提出了一个与 SOFC 相结合的污水处理厂系统,该系统能够回收污泥厌氧消化液中的氨,并与生物甲烷气一起在固体氧化物燃料电池中联合使用,达到降低能耗、减少 CO<sub>2</sub> 排放量的目的。Baniasadi 等人<sup>[65]</sup>对车用热电联产的氨燃料电池系统进行了能量和焓分析,以评估系统的性能。该系统由一种以氨为燃料、基于质子导体的固体氧化物燃料电池、微型涡轮机、压缩机、热交换器、燃料箱和

压力调节装置组成。燃料电池的输出功率越大平均电流密度越高,则热电联产循环的能量效率越低,但同时烟效率得到提高。其中,系统能量效率按照系统净输出功率和燃料高位热值的比值计算。结果表明,将燃料电池的输出功率从 35 kW 提高到 70 kW,热电联产循环的烟效率提高了将近 50%,而能量效率降低了 10%。此外,燃料电池的平均工作温度会影响热电联产循环的熵产率,其每升高 100 °C 会使熵产率降低 25%。

## 4 结 论

随着我国对绿色能源的需求与日俱增,大力发展以氨为关键储能载体的能源系统将成为一大趋势。氨储能载体技术的进步不仅能满足基本的碳减排需求,还能进一步推动可再生能源的开发与利用,最终实现经济社会的可持续发展目标。同时,氨能在分布式动力、电力系统以及工业生产中的综合利用也有广泛的应用需求。

当前,我国的能源结构正发生从高碳化石能源向低碳甚至无碳清洁可再生能源的重大转型。氨作为优良的储氢介质,相比于氢,具有能量密度高、更易于储存和运输等优势,是理想的无碳清洁能源载体。以氨为能源载体的化学储能技术,将是一种极具前景的大规模可再生能源消纳路径,能够有效缓解弃风弃光现状,并推动可再生能源的高效利用,且对我国能源安全保障起到积极作用。

伴随着合成氨、氨燃料电池、氨燃气轮机等技术的前沿技术的快速发展,围绕氨的能源结构系统也将变得愈加丰富,以氨为关键储能载体的新型综合能源系统是未来研究主要方向,它将在满足人类生活的能源需求和推动人类社会的可持续发展方面发挥着越来越重要的作用。

## 参考文献:

[1] AZIZ M, PUTRANTO A, BIDDINIKA M K, et al. Energy-saving combination of N<sub>2</sub> production, NH<sub>3</sub> synthesis, and power generation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(44): 27174 - 27183.

[2] 王海英,程晓春,程宏,等. 现阶段可再生能源消纳政策的解析和思考[J]. *中国电力企业管理*, 2020(25): 54 - 57.

WANG Haiying, CHENG Xiaochun, CHENG Hong, et al. Analysis

and reflection on renewable energy consumption policies at the current stage [J]. *China Power Enterprises Management*, 2020(25): 54 - 57.

[3] EVANS A, STREZOV V, EVANS T J. Assessment of utility energy storage options for increased renewable energy penetration [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16(6): 4141 - 4147.

[4] 杨鹏威,于琳竹,王放放,等. 氨储能在新型电力系统的应用前景,挑战及发展[J]. *化工进展*, 2023, 42(8): 4432 - 4446.

YANG Pengwei, YU Linzhu, WANG Fangfang, et al. Application prospect, challenge and development of ammonia energy storage in new power system [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42(8): 4432 - 4446.

[5] CHEEMA I I, KREWER U. Operating envelope of Haber-Bosch process design for power-to-ammonia [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(61): 34926 - 34936.

[6] 吴明红. 碳中和背景下的新能源的化学储能路径[R]. 2023 世界储能大会, 中国宁德, 2023.

WU Minghong. Chemical energy storage pathways for new energy in the context of carbon neutrality [R]. *The 2023 World Energy Storage Conference*, Ningde, China, 2023.

[7] MORGAN E, MANWELL J, MCGOWAN J. Wind-powered ammonia fuel production for remote islands: A case study [J]. *Renewable Energy*, 2014, 72: 51 - 61.

[8] SÁNCHEZ A, MARTÍN M. Optimal renewable production of ammonia from water and air [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 178: 325 - 342.

[9] ALLMAN A, DAOUTIDIS P. Optimal scheduling for wind-powered ammonia generation: Effects of key design parameters [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2018, 131: 5 - 15.

[10] BEERBÜHL S S, FRÖHLING M, SCHULTMANN F. Co-mbined scheduling and capacity planning of electricity-based ammonia production to integrate renewable energies [J]. *European Journal of Operational Research*, 2015, 241(3): 851 - 862.

[11] VERLEYSEN K, COPPITERS D, PARENTE A, et al. How can power-to-ammonia be robust? Optimization of an ammonia synthesis plant powered by a wind turbine considering operational uncertainties [J]. *Fuel*, 2020, 266: 117049.

[12] REESE M, MARQUART C, MALMALI M, et al. Performance of a small-scale haber process [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(13): 3742 - 3750.

[13] GILBERT P, ALEXANDER S, THORNLEY P, et al. Assessing economically viable carbon reductions for the production of ammonia from biomass gasification [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2014, 64: 581 - 589.

[14] TOCK L, MARÉCHAL F, PERRENOUD M. Thermo-environmental

- evaluation of the ammonia production [J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2015, 93(2):356–362.
- [15] ANDERSSON J, LUNDGREN J. Techno-economic analysis of ammonia production via integrated biomass gasification [J]. *Applied Energy*, 2014, 130:484–490.
- [16] ARORA P, HOADLEY A F A, MAHAJANI S M, et al. Small-scale ammonia production from biomass: A techno-enviro-economic perspective [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(22):6422–6434.
- [17] YANG J, MUROYAMA H, MATSUI T, et al. Development of a direct ammonia-fueled molten hydroxide fuel cell [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 245:277–282.
- [18] LAN R, TAO S. Direct ammonia alkaline anion-exchange membrane fuel cells [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2010, 13(8):B83–B86.
- [19] OKANISHI T, OKURA K, SRIFA A, et al. Comparative study of ammonia-fueled solid oxide fuel cell systems [J]. *Fuel Cells*, 2017, 17(3):383–390.
- [20] LUO Y, LIAO S, CHEN S, et al. Optimized coupling of ammonia decomposition and electrochemical oxidation in a tubular direct ammonia solid oxide fuel cell for high-efficiency power generation [J]. *Applied Energy*, 2022, 307:118158.
- [21] NI M, LEUNG D Y C, LEUNG M K H. Thermodynamic analysis of ammonia fed solid oxide fuel cells: Comparison between proton-conducting electrolyte and oxygen ion-conducting electrolyte [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 183(2):682–686.
- [22] MA Q, MA J, ZHOU S, et al. A high-performance ammonia-fueled SOFC based on a YSZ thin-film electrolyte [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 164(1):86–89.
- [23] FUERTE A, VALENZUELA R X, ESCUDERO M J, et al. Ammonia as efficient fuel for SOFC [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 192(1):170–174.
- [24] NI M. Thermo-electrochemical modeling of ammonia-fueled solid oxide fuel cells considering ammonia thermal decomposition in the anode [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(4):3153–3166.
- [25] HAUCK M, HERRMANN S, SPLIETHOFF H. Simulation of a reversible SOFC with Aspen plus [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(15):10329–10340.
- [26] STOECKL B, SUBOTIĆ V, PREININGER M, et al. Characterization and performance evaluation of ammonia as fuel for solid oxide fuel cells with Ni/YSZ anodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 298:874–883.
- [27] KISHIMOTO M, FURUKAWA N, KUME T, et al. Formulation of ammonia decomposition rate in Ni-YSZ anode of solid oxide fuel cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(4):2370–2380.
- [28] FARHAD S, HAMDULLAHPUR F. Conceptual design of a novel ammonia-fueled portable solid oxide fuel cell system [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(10):3084–3090.
- [29] MOLOUK A F S, YANG J, OKANISHI T, et al. Comparative study on ammonia oxidation over Ni-based cermet anodes for solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 305:72–79.
- [30] MIYAZAKI K, OKANISHI T, MUROYAMA H, et al. Development of Ni-Ba (Zr, Y) O<sub>3</sub> cermet anodes for direct ammonia-fueled solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 365:148–154.
- [31] ZHONG F, LI Z, LUO Y, et al. Direct ammonia solid oxide fuel cells based on spinel ACo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (A = Zn, Fe, Ni) composite cathodes at intermediate temperature [J]. *International Journal of Green Energy*, 2022, 19(15):1623–1632.
- [32] LAMB K E, DOLAN M D, KENNEDY D F. Ammonia for hydrogen storage; A review of catalytic ammonia decomposition and hydrogen separation and purification [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(7):3580–3593.
- [33] CHA J, JO Y S, JEONG H, et al. Ammonia as an efficient COX-free hydrogen carrier: Fundamentals and feasibility analyses for fuel cell applications [J]. *Applied Energy*, 2018, 224:194–204.
- [34] LIN L, ZHANG L, LUO Y, et al. Highly-integrated and cost-efficient ammonia-fueled fuel cell system for efficient power generation: A comprehensive system optimization and techno-economic analysis [J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 251:114917.
- [35] NEWHALL H K, STARKMAN E S. Theoretical performance of ammonia as a gas turbine fuel [M]. SAE International, 1966.
- [36] KARABEYOGLU A, EVANS B. Fuel conditioning system for ammonia-fired power plants [C]//9th Annual NH<sub>3</sub> Fuel Association Conference, 2012:38–39.
- [37] KARABEYOGLU A, EVANS B, STEVENS J, et al. Development of ammonia based fuels for environmentally friendly power generation [C]//10th International Energy Conversion Engineering Conference, 2012:4055.
- [38] RYU K, ZACHARAKIS-JUTZ G E, KONG S-C. Performance enhancement of ammonia-fueled engine by using dissociation catalyst for hydrogen generation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(5):2390–2398.
- [39] ZHANG R, CHEN L, WEI H, et al. Understanding the difference in combustion and flame propagation characteristics between ammonia and methane using an optical SI engine [J]. *Fuel*, 2022, 324:124794.
- [40] LI J, HUANG H, KOBAYASHI N, et al. Study on using hydrogen and ammonia as fuels: Combustion characteristics and NO<sub>x</sub> formation [J]. *International Journal of Energy Research*, 2014, 38(9):1214–1223.



- [41] LESMANA H,ZHANG Z,LI X, et al.  $\text{NH}_3$  as a transport fuel in internal combustion engines; A technical review [J]. *Journal of Energy Resources Technology*,2019,141(7):070703.
- [42] LEIGHTY W C. Alaska's renewables-source fuel energy storage pilot plant:Toward community energy independence via solid state ammonia synthesis (SSAS) [C]//ASME Power Conference. American Society of Mechanical Engineers,2013.
- [43] REITER A J,KONG S C. Demonstration of compression-ignition engine combustion using ammonia in reducing greenhouse gas emissions[J]. *Energy & Fuels*,2008,22(5):2963-2971.
- [44] MEYER T,KUMAR P,LI M. Ammonia combustion with near-zero pollutant emissions[D]. *Romulus*;Iowa State University,2010.
- [45] VALERA-MEDINA A,XIAO H,OWEN-JONES M, et al. Ammonia for power[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*,2018,69:63-102.
- [46] IKI N,KURATA O,MATSUNUMA T, et al. Micro gas turbine operation with kerosene and ammonia[C]//Proceedings of the 11th annual  $\text{NH}_3$  Fuel Conference, Iowa, IA, USA,2014:21-24.
- [47] IKI N,KURATA O,MATSUNUMA T, et al. Micro gas turbine firing ammonia[C]//Turbo Expo:Power for Land,Sea, and air. American Society of Mechanical Engineers,2016.
- [48] VALERA-MEDINA A,MARSH R,RUNYON J, et al. Ammonia-methane combustion in tangential swirl burners for gas turbine power generation[J]. *Applied Energy*,2017,185:1362-1371.
- [49] OSIPOVA K N,ZHANG X,SARATHY S M, et al. Ammonia and ammonia/hydrogen blends oxidation in a jet-stirred reactor: Experimental and numerical study[J]. *Fuel*,2022,310:122202.
- [50] LI J,ZHANG R,PAN J, et al. Ammonia and hydrogen blending effects on combustion stabilities in optical SI engines[J]. *Energy Conversion and Management*,2023,280:116827.
- [51] XIAO H,HOWARD M,VALERA-MEDINA A, et al. Study on reduced chemical mechanisms of ammonia/methane combustion under gas turbine conditions[J]. 2016,30(10):8701-8710.
- [52] XIAO H,VALERA-MEDINA A. Chemical kinetic mechanism study on premixed combustion of ammonia/hydrogen fuels for gas turbine use[J]. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*,2017,139(8):081504.
- [53] PAN J,TANG R,WANG Z, et al. An experimental and modeling study on the oxidation of ammonia and n-heptane with JSR[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*,2023,39(1):477-485.
- [54] VENKATARAMAN V,PÉREZ-FORTES M,WANG L, et al. Reversible solid oxide systems for energy and chemical applications-Review & perspectives [J]. *Journal of Energy Storage*,2019,24:100782.
- [55] WANG L,ZHANG Y,PÉREZ-FORTES M, et al. Reversible solid-oxide cell stack based power-to-x-to-power systems:Comparison of thermodynamic performance [J]. *Applied Energy*,2020,275:115330.
- [56] SIDDIQUI O,DINCER I. A new solar energy system for ammonia production and utilization in fuel cells[J]. *Energy Conversion and Management*,2020,208:112590.
- [57] PALYS M J,KUZNETSOV A,TALLAKSEN J, et al. A novel system for ammonia-based sustainable energy and agriculture: Concept and design optimization[J]. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*,2019,140:11-21.
- [58] WANG G,MITSOS A,MARQUARDT W. Conceptual design of ammonia-based energy storage system:System design and time-invariant performance [J]. *AIChE Journal*,2017,63(5):1620-1637.
- [59] TUKENMEZ N,YILMAZ F,OZTURK M. A thermal performance evaluation of a new integrated gas turbine-based multigeneration plant with hydrogen and ammonia production [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*,2020,46(57):29012-29026.
- [60] PERNA A,MINUTILLO M,JANNELLI E, et al. Design and performance assessment of a combined heat, hydrogen and power (CHHP) system based on ammonia-fueled SOFC [J]. *Applied Energy*,2018,231:1216-1229.
- [61] EZZAT M F,DINCER I. Comparative assessments of two integrated systems with/without fuel cells utilizing liquefied ammonia as a fuel for vehicular applications[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*,2018,43(9):4597-4608.
- [62] SAADABADI S A,PATEL H,WOUDSTRA T, et al. Thermodynamic analysis of solid oxide fuel cell integrated system fuelled by ammonia from struvite precipitation process[J]. *Fuel Cells*,2020,20(2):143-157.
- [63] STOECKL B,PREININGER M,SUBOTIĆ V, et al. Towards a wa-stewater energy recovery system:The utilization of humidified ammonia by a solid oxide fuel cell stack [J]. *Journal of Power Sources*,2020,450:227608.
- [64] GRASHAM O,DUPONT V,CAMARGO-VALERO M A, et al. Combined ammonia recovery and solid oxide fuel cell use at wastewater treatment plants for energy and greenhouse gas emission improvements[J]. *Applied Energy*,2019,240:698-708.
- [65] BANIASADI E,DINCER I. Energy and exergy analyses of a combined ammonia-fed solid oxide fuel cell system for vehicular applications [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*,2011,36(17):11128-11136.