

面向燃气轮机氨氢融合燃料的氨催化裂解研究

司庚凡, 肖通, 张猛, 王金华, 黄佐华
(西安交通大学绿色氢电全国重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 针对燃气轮机中氨燃料反应活性低、火焰稳定性差的问题, 基于裂解氨强化燃烧策略, 系统探究了氨的催化裂解特性, 可在更温和的条件下实现氨氢融合燃烧。测试了不同类型催化剂在不同环境条件下的活性, 并结合 CT 扫描重构技术, 构建多孔介质催化裂解数值模型, 揭示了不同结构参数对裂解效果的影响规律。研究表明: 不同环境条件下, 温度均为影响氨裂解过程的主导因素, 温度升高 50 K, 氨裂解效率最大可提升 25%; 入口流量与环境压力的增大均对氨催化裂解过程呈现抑制作用; 反应器结构的孔隙率由 0.80 降至 0.35, 氨裂解效率提升约 1.3%, 比表面积由 833.3 m^{-1} 提高至 2333.3 m^{-1} , 氨裂解效率提升 6%; 床层直径的最优值为 71 mm, 过大或过小均会削弱氨的裂解性能。该研究揭示了氨裂解过程中的不同影响因素, 可为燃气轮机余热驱动条件下氨燃料在线裂解系统的设计提供依据, 促进氨燃料在燃气轮机中的高效清洁利用。

关键词: 氨燃料; 氨催化裂解; 氨氢融合; 燃气轮机

中图分类号: TK91 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202606014 **文章编号:** 0253-987X(2026)06-0166-11

Catalytic Cracking of Ammonia for Ammonia-Hydrogen Co-Firing in Gas Turbines

SI Gengfan, XIAO Tong, ZHANG Meng, WANG Jinhua, HUANG Zuohua

(State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To address the low reactivity and poor flame stability of ammonia fuel in gas turbines, the catalytic cracking characteristics of ammonia were systematically investigated based on an ammonia cracking-enhanced combustion strategy for ammonia-hydrogen co-firing under milder conditions. The activities of different catalyst types under varied environmental conditions were tested, and a numerical model of porous-media catalytic cracking was established using CT reconstruction technology to reveal the influence law of structural parameters on cracking. The study results showed that temperature was the dominant factor influencing the ammonia cracking process under varied environmental conditions. An increase of 50 K was found to raise the ammonia cracking efficiency by up to 25%. Increases in inlet flow rate and ambient pressure were observed to inhibit the catalytic cracking process of ammonia. When the porosity of the reactor structure was decreased from 0.80 to 0.35, the ammonia cracking efficiency was increased by approximately 1.3%; when the specific surface area was increased from 833.3 m^{-1} to 2333.3 m^{-1} , the cracking efficiency was increased by 6%. An optimal bed diameter of 71 mm was identified, and diameters

larger or smaller than this value were found to degrade ammonia cracking performance. The study elucidates different factors influencing ammonia catalytic cracking. It is expected to provide a basis for the design of on-line cracking systems of ammonia fuel driven by gas turbine waste heat, thereby promoting the efficient and clean utilization of ammonia fuel in gas turbines.

Keywords: ammonia fuel; ammonia catalytic cracking; ammonia-hydrogen co-firing; gas turbine

氢是理想的可再生能源载体,可将风能、太阳能等转化为氢能,有效调节可再生能源的波动性。然而,氢的大规模储存运输是其可持续利用的重要挑战^[1-2]。相比之下,氨的运输更便利、成本更低^[3],且其储存、分配和运输已建立了可靠的基础设施。因此,氨被认为是氢能储存运输的理想介质^[4-5]。

燃气轮机作为高功率密度的动力装备,应用氨燃料是降低其对化石能源依赖的重要途径。然而,与碳氢燃料相比,氨燃料的低火焰传播速度和窄的稳定范围^[4],使得其在燃气轮机中燃烧时容易出现吹熄等不稳定燃烧现象。此外,由于氨本身含氮,在高温下会产生高的 NO_x 排放。这两方面是制约氨燃料应用的主要挑战。因此,为增强氨燃烧的稳定性,掺混高活性燃料是一种有效手段。利用氢反应性强、燃烧速度快的特性,通过氨氢混合的方式,可显著提高氨混合物的燃烧速度并拓宽其可燃极限,有效增强氨燃烧的稳定性^[6-7]。

针对氨氢混合燃烧,目前的研究主要集中于掺氢比例对火焰特性的影响。Khateeb 等^[5]测量了 0~100% 掺氢比例下(本文所述掺氢比例皆以体积分数计)的火焰稳定性,实验结果表明:掺氢比例在 30% 以下时,氢的加入可大大扩展氨火焰的稳定极限。Valear-Medina 等^[8]在研究中也得到了相似的结论。Verkamp 等^[9]针对氨裂解燃烧进行研究,指出氨在裂解 28% 后形成的混合物具有与碳氢燃料相似的燃烧特性,可直接应用在燃气轮机中。Valear-Medina 等^[8]对氨氢火焰的 NO_x 排放进行研究,结果表明,氢气掺混比例在 30% 之内,通过富燃燃烧的组织方式有望实现低 NO_x 排放。研究表明,仅需添加氢气即有望在燃气轮机中实现稳定高效、低污染的氨燃烧^[10]。但如何更经济、安全地供给氢气,仍是实现这一前景的关键挑战。由于直接增设氢气储罐难以规避氢气在储存运输中的安全和成本问题,因此氨氢融合燃料被认为是一种非常具有优势的方案。通过氨部分在线裂解产生氢气,既能利用氢气调控燃烧,又发挥了氨易于储运的优势,具备实际应用的可行性。

目前,氨裂解方式主要包括热裂解、催化裂解和

等离子体裂解。热裂解指的是氨在高温环境下分解为氮气和氢气。卡迪夫大学研究人员^[11]曾尝试将氨裂解装置安放在燃烧室腔室中,通过燃烧室的高温环境使氨产生微量裂解,从而实现氨的稳定燃烧。催化裂解通过加入催化剂,可在氨的裂解过程中降低反应活化能,促进裂解。等离子体辅助催化裂解方法是在等离子体的放电区域填入催化剂,通过两者间的协同效应来提高反应的转化率和选择性^[12-13]。热裂解是氨裂解领域最普遍的方法,但常规热解过程需维持极高的环境温度,导致能耗较高。而等离子体辅助法虽然通过介质阻挡放电等方式实现了低温裂解,但是额外的等离子体发生装置和电力需求使得系统十分复杂。催化裂解技术在这两者之间取得了平衡,其反应温度较常规热解更加温和,同时避免了等离子体辅助法复杂的系统结构。此外,催化裂解的温度区间与燃气轮机排烟余热(450~600 °C)相匹配,可利用烟气余热驱动氨裂解反应,使得氨气部分裂解产生氢气,保障了氨的稳定燃烧。因此,催化裂解可作为实现氨燃料高效利用的可靠方案。

Kim 等^[14]设计了一款氨裂解装置,通过燃烧丙烷为系统供热,研究了燃气入口速度和氨体积流量对反应过程的影响,并提出优化运行策略,最终实现了 98% 的氨转化率。Cho 等^[15]采用模拟方法对氨的催化裂解装置进行研究,并据此提出了氨裂解器结构的优化设计建议。Liu 等^[16]系统研究了流量、功率等关键参数对电加热氨裂解器的影响,提出了电加热器的轴向和径向分区策略以优化能量分配。当前,关于氨裂解的研究主要集中于外部换热结构的优化,缺少对催化剂内部结构的关注。此外,现有工作多聚焦于高温条件下的完全裂解过程,对低温部分裂解特性的认知尚不充分。在氨氢融合燃烧方面,尽管掺氢比例对火焰特性的影响已得到广泛探讨,但前端氨催化裂解制备混合气的过程仍缺乏系统性研究。

因此,本文重点面向燃气轮机氨燃料应用的氨催化裂解,制备了 4 种双金属催化剂进行实验,系统研究了不同金属裂解特性和影响裂解过程的关键参

数。通过实验测定了双金属催化剂在不同流量、温度下的氨转化率,并基于实验数据构建并验证多孔介质催化裂解模型,进而分析载体孔隙率等结构参数对裂解效率的影响规律。在此基础上,进一步探究了如何以更温和的反应条件来生成稳定的氨氢混合气,为氨氢融合燃烧技术提供前端制氢环节的关键支撑。

1 实验方法及研究方案

1.1 催化剂制备

研究表明,氨裂解催化剂的活性与氮结合能密切相关,并呈火山型关系^[17-18]。贵金属钌(Ru)因氮结合能最接近火山峰值而展现出最优活性,但其高成本限制了工业应用;而非贵金属催化剂则活性有限^[19]。为此,设计双金属催化剂成为一种有效策略。通过组合氮结合能较强的铁(Fe)、钼(Mo)与较弱的钴(Co)、镍(Ni),可调控氮结合能至火山图峰值附近,从而优化氮的吸附与解吸过程,提升催化性能。

催化剂具体制备流程如图1所示。以多孔介质 Al_2O_3 为载体,采用六水硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六水硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、七钼酸铵($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、九水硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)作为前驱体,通过等体积浸渍法制备出的催化剂中,活性双金属的质量分数为10%,且摩尔分数按等比配制。制备过程具体如下:首先,将载体在120℃下干燥4h,去除载体中的水分;其次,根据载体的吸水量和负载量,称取前驱体金属盐,将其溶解在去离子水中,磁力搅拌30min确保样品完全溶解;接着,将载体浸入配置好的溶液中静置;然后,在110℃的马弗炉中干燥7h;最后,在马弗炉中以600℃焙烧5h,升温速率为10℃/min。测试之前,在氢气气氛下将炉体升温至700℃,对催化剂进行还原。之后,先通入氮气吹扫管路,再将氨气通入裂解反应器进行测试。

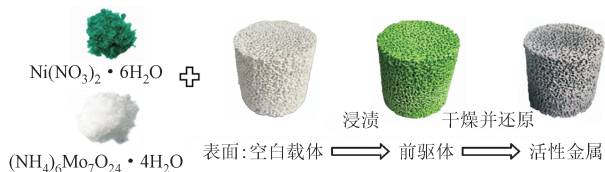


图1 催化剂制备流程

Fig.1 Preparation process of catalysts

1.2 实验装置

氨催化裂解实验装置如图2所示,主要由氨气供给系统、裂解装置和气体分析仪组成。氨气供给

系统包括氨气瓶、质量流量计和阀门。裂解装置中心为内径61mm的不锈钢管道,其中放置有3个多孔介质催化剂,且在催化剂前放有3个空白的、长为30mm的多孔介质载体用于整流。管道外部装有3组铸铁加热器,以实现分区加热和温度控制。裂解器出口设置有1条支路通入气体分析仪,用于检测裂解气各组分的体积分数。基于氢气的体积分数 $\varphi(\text{H}_2)$,氨裂解率可计算如下

$$\eta = \frac{Q_{\text{cracked}}}{Q_{\text{input}}} = \frac{2\varphi(\text{H}_2)}{3 - 2\varphi(\text{H}_2)} \times 100\% \quad (1)$$

式中: Q_{cracked} 、 Q_{input} 分别为已裂解和流入的氨体积流量。

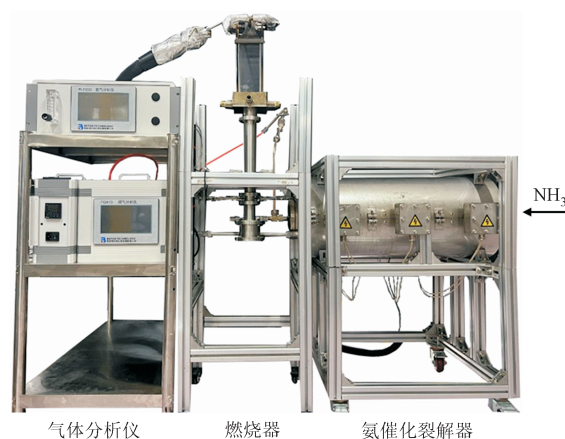


图2 氨部分催化裂解实验装置

Fig.2 Experimental setup of ammonia partial catalytic cracking

为分析结构因素对氨裂解的影响,基于实验裂解器的物理结构,构建了氨催化裂解模型,如图3所示。管道内的流体域可分为流体区、多孔整流区和多孔反应区。通入的氨在前两个区域经过预热和整流后,在多孔介质区发生裂解反应。

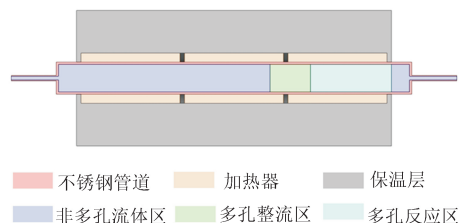


图3 裂解器结构示意图

Fig.3 Schematic diagram of the structure of cracker

1.3 载体结构测量

在氨催化裂解反应器的仿真中,多孔介质结构参数直接影响着模拟可靠性。孔隙结构不仅影响氨

气与催化剂活性位点的相互作用,还通过渗透率影响气体流动分布。为了准确得到多孔介质内部的结构参数,采取 CT 扫描方式对多孔介质骨架结构进行分析,可在微米级分辨率下生成不同高度处的二维图像,并通过对切片图像进行处理,重新构建三维多孔介质结构。其整个流程如图 4 所示。

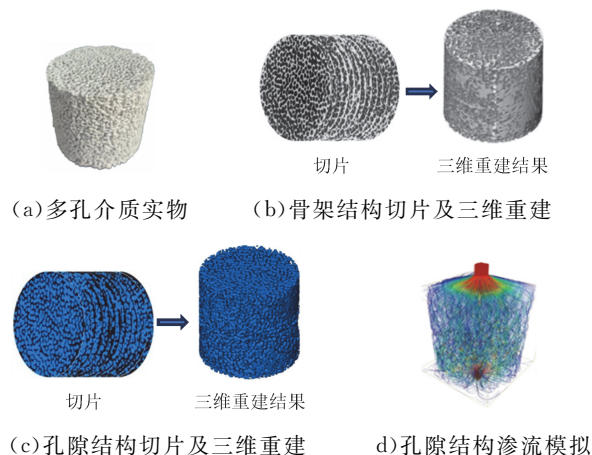


图 4 多孔介质结构的重建和模拟

Fig. 4 Reconstruction and simulation of porous media structures

定义孔隙率 ϵ 为多孔介质中孔隙的体积 V_0 占总体积 V 的百分比,计算式如下

$$\epsilon = \frac{V_0}{V} \quad (2)$$

采用渗透率 α 表征多孔介质对流体的黏性阻力作用。设黏性阻力系数为 $1/\alpha$,若忽略惯性阻力项,则多孔介质压力变化的计算式如下

$$\nabla p = -\frac{\mu}{\alpha} \mathbf{v} \quad (3)$$

式中: ∇p 、 μ 、 $\mathbf{v}$ 分别为压力梯度、动力黏度和速度矢量。

定义比表面积 S_{AV} 为多孔介质中孔隙的表面积 A 与总体积 V 之比,计算式如下

$$S_{AV} = \frac{A}{V} \quad (4)$$

通过对重建的三维模型进行阈值分割,提取孔隙-骨架边界,最终基于三维重构算法重建包含孔隙率、渗透率和比表面积的数字化结构模型。通过该模型,计算得到的孔隙率 ϵ 为 65.94%,渗透率 α 为 $31\,390.90 \mu\text{m}^2$,比表面积 S_{AV} 为 833.3 m^{-1} 。这些结构数据可用于设置多孔区域参数,以确保多孔介质在模拟中的表征有效。

1.4 氨裂解数值模拟控制方程

氨在催化剂表面的分解包括以下过程^[20]:气相

氨分子首先吸附至催化剂表面,然后 N—H 键逐级断裂生成吸附态 N 和 H,最后通过表面重组形成 N_2 和 H_2 并脱附至气相。

在裂解反应中,并非整个催化剂表面都参与到反应中,只有某些特定区域(活性位点)才能有效降低反应的活化能,从而加速反应^[21]。基于此,在 Fluent 软件中,通过定义活性位点密度和基元反应速率常数,求解表面中间体的位点密度变化,进而确定各基元反应速率。对于第 n 个基元反应,其反应速率计算式为

$$R_n = k_{f,n} \left(\prod_{i=1}^{N_g} [C_i]_{\text{wall}}^{\eta'_{i,n}} \right) \left(\prod_{j=1}^{N_s} [S_j]_{\text{wall}}^{\eta'_{j,n}} \right) - k_{b,n} \left(\prod_{i=1}^{N_g} [C_i]_{\text{wall}}^{\eta''_{i,n}} \right) \left(\prod_{j=1}^{N_s} [S_j]_{\text{wall}}^{\eta''_{j,n}} \right) \quad (5)$$

式中: $[C_i]_{\text{wall}}$ 、 $[S_j]_{\text{wall}}$ 分别为吸附在催化剂表面气态物种和位点物种的浓度; η' 、 η'' 分别为反应物和产物的速率指数; $k_{f,n}$ 、 $k_{b,n}$ 分别为正向和逆向速率常数; N_g 、 N_s 分别为气态物种和位点物种的总个数。

由于流体区域的流速较低,因此假设在流体在模型内的流动状态为层流。在 Fluent 软件中,多孔介质中对流体的阻力通过增加源项体现为

$$\frac{\rho}{\epsilon^2} \left(u_r \frac{\partial u_r}{\partial r} + u_z \frac{\partial u_r}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{\mu}{\epsilon} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u_r}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 u_r}{\partial z^2} \right) - S_r \quad (6)$$

$$\frac{\rho}{\epsilon^2} \left(u_r \frac{\partial u_z}{\partial r} + u_z \frac{\partial u_z}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\mu}{\epsilon} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u_z}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} \right) - S_z \quad (7)$$

式中: ρ 为流体密度; p 为流体压力; r 为径向距离; S_r 、 S_z 分别为径向和轴向的源项,对于各向同性的均质催化剂,可表示为

$$S_r = -\left(\frac{\mu}{\alpha} v_r + C_2 \frac{1}{2} \rho |\mathbf{v}| v_r \right) \quad (8)$$

$$S_z = -\left(\frac{\mu}{\alpha} v_z + C_2 \frac{1}{2} \rho |\mathbf{v}| v_z \right) \quad (9)$$

其中, v_r 、 v_z 分别为径向和周向的速度, C_2 为惯性阻力系数。对于多孔介质中的层流流动,可忽略惯性对阻力系数的影响,即 $C_2 = 0$ 。

本文中,选取 SST $k-\omega$ 模型为湍流模型,采用组分输运模型对氨在多孔介质表面的反应过程进行计算。入口边界采用质量流量边界,入口氨气温度为 300 K,出口边界为压力出口,保温层外壁面温度为 300 K,其余流固界面均为耦合边界条件。多孔介质区域为简单均质,其孔隙率、渗透率保持恒定。

1.5 反应机理

氨催化裂解的反应过程虽已确定,但对于不同种类的氨裂解催化剂,其氨分解速率决定反应也不同。模拟中,氨裂解动力学机理可采用如下形式:①根据 Temkine-Pyzhev 方程给出总体反应的氨分解速率,其中的未知数通过实验中测得的数据计算得到^[22-23];②详细给出氨裂解过程中的各基元反应,并给定指前因子、温度常数和活化能^[24]。采用 Appari 等^[25]基于单位键指标-二次指数势方法开发的氨催化裂解的详细动力学机理,开展氨催化裂解计算。

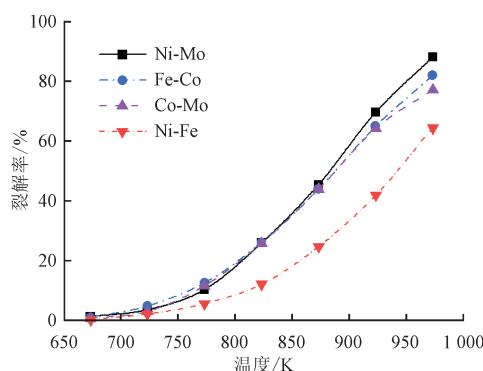
2 氨催化裂解实验结果

2.1 氨裂解实验数据

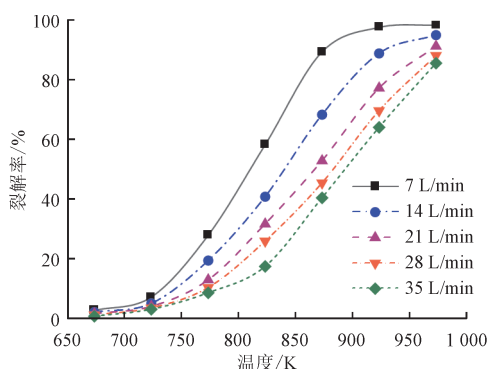
由于氨裂解催化剂负载的活性金属种类对氨裂解效果有着较大影响,因此根据 Sabatier 原理选取并制备了4种双金属催化剂 Co-Mo、Fe-Co、Ni-Fe、Ni-Mo,并通过氨裂解装置测试了上述催化剂的催化活性,结果如图5(a)所示。由图5(a)可见,Ni-Fe的催化效果相对较差,在整个温度区间内的催化活性均最低。其他3种催化剂在整个温度区间内的活性较为接近,表明尽管活性组分存在差异,但这些催化剂在氨裂解过程中的宏观动力学特征仍保持高度一致。其中,Fe-Co 催化剂在 673~823 K 的低温区间内活性最高,更符合当前燃气轮机的典型排烟温度条件。而 Ni-Mo 催化剂则在中高温区间保持着活性优势,更适用于未来更高功率燃气轮机发展的需求。

基于全温度区间的实验需求,选择在宽温度范围性能表现更优的 Ni-Mo 催化剂进行后续实验。不同流量下 Ni-Mo 催化剂裂解率随壁面温度的变化如图5(b)所示。从中可以看出,随着加热器壁面温度升高,氨的裂解率也随之增大,且存在一个剧烈增加的温度区间,在此区间之外,裂解率变化较为平缓。当温度较低时,裂解率对温度改变并不敏感,温度波动不会对氨裂解产生显著影响,此时仍能较为稳定地提供裂解率为30%内的氨裂解气。随着温度进一步升高,裂解反应对温度的敏感性增强,此时温度的轻微波动就会导致裂解率显著增加,从而影响到氨燃烧的稳定。由于燃气轮机的排烟温度通常介于720~870 K之间,而大部分运行工况都位于720~800 K的较低温度段,恰好处于裂解对温度不敏感的区间,有利于保持裂解气组分的稳定。然而,当燃气轮机排烟温度超过800 K时,裂解反应进入

对温度较为敏感的区间,裂解产物随温度波动的变化更加显著,此时就需要建立更合理的控制策略,以保障燃烧过程的稳定性。由图5(b)还可以看出,氨裂解率随入口流量的增加而降低。催化剂体积相同时,入口流量的增加使得氨气在单位催化剂表面的停留时间减少,降低了氨气与催化剂表面活性位点接触的概率,氨裂解效果变差。在实际应用时,当输出功率变化引起氨流量改变时,应合理地调节裂解装置的温度,以维持裂解和燃烧过程的动态匹配。



(a) 体积流量为 28 L/min 时不同催化剂裂解率随壁面温度的变化



(b) 不同流量下 Ni-Mo 催化剂裂解率随壁面温度的变化

图5 催化活性测试实验结果

Fig. 5 Catalytic activity test results

2.2 模型验证

为了使仿真模型更加接近氨裂解装置的真实工作条件,设置模拟过程中采用的加热条件和多孔介质参数与氨裂解实验一致。

在催化活性实验中,通过在铸铁加热器内壁布置热电偶,监测裂解器的温度,并通过动态调节加热功率实现恒温控制。实验中,“裂解率-温度”关系中的温度特指加热器壁面温度这一控制参数,而并非催化床层的直接反应温度。因此,实验测得的裂解

曲线表征的是控制壁面温度下整个裂解系统的宏观行为。为确保数值模型与实验装置的传热特性一致,需确保内部热源壁面能产生足够大的功率,使得系统达到设定温度。为此,在模型中指定铸铁加热器内壁的目标温度后,通过迭代逐步提升热源密度,最终将壁面温度稳定控制在设定值附近。当设定值为 873 K 时,加热器的温度分布如图 6 所示。由图可知,该方法有效实现了实验条件与仿真模型的传热等效,确保了后续催化裂解反应模拟的可靠性。



图6 加热器壁面的温度分布

Fig. 6 Temperature distribution on the heater wall

对氨催化裂解模型开展网格独立性验证,通过改变催化反应区的加密尺寸,得到 4 种数量的网格方案。表 1 给出了不同网格数下,氨催化裂解装置出口处氨的质量流量 m_{NH_3} 和出口温度 T_{out} ,其中相对误差基于 360 万网格数计算。从表 1 可以看出,当网格数达到 360 万后,即使继续增加网格数,氨的质量流量 m_{NH_3} 和出口温度 T_{out} 的相对误差都不再发生明显变化,因此可认为该网格方案能够满足网格独立性要求。后续计算采用的网格数均为 360 万。

表 1 不同网格方案下 m_{NH_3} 和 T_{out} 的计算结果和相对误差

Table 1 Calculation results and relative errors of m_{NH_3} and T_{out} under different grid schemes

网格数/ 万	m_{NH_3} / ($\text{mg} \cdot \text{s}^{-1}$)	m_{NH_3} 相对 误差/%	T_{out} /K	T_{out} 相对 误差/%
150	187.19	0.256	877.95	0.017
240	187.02	0.165	878.00	0.012
360	186.71		878.10	
440	187.02	0.161	878.00	0.012

为了验证模拟结果的准确性,选取 21、28、35 L/min 这 3 种体积流量,在 350~700 °C 温度区间内,每隔 50 °C 取点进行模拟,并将模拟结果与实验结果进行对比,如图 7 所示。由图可见,在较宽的温度和流量范围内,模拟结果与实验结果的裂解率

相差较小,最大误差约为 4.5%,表明本文的计算模型和参数设置较为合理。

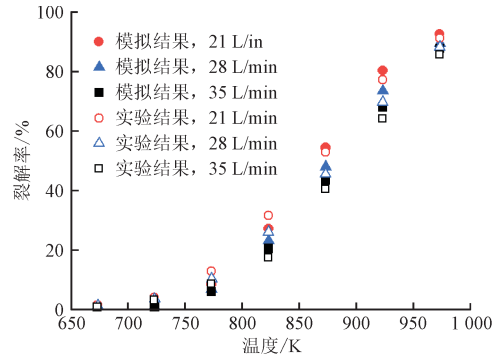


图7 Ni-Mo 催化剂裂解模型验证

Fig. 7 Validation of cracking model for Ni-Mo catalyst

3 不同参数对氨裂解器性能影响

通过模拟方法,研究裂解条件和多孔介质参数对裂解过程的影响。本节中,所有模拟开展的基准工况如下:采用 Ni-Mo 催化剂,温度为 873 K,气体体积流量为 28 L/min。

3.1 压力对裂解的影响

燃气轮机燃烧室通常是在高压环境下运行,要求燃料喷入时具备一定的压力,因此需依据机型和工况,精确调节燃料压力以保障稳定燃烧。因此,为保障燃气轮机与氨裂解装置的协同运行,研究压力对氨裂解过程的影响尤为关键。

不同温度下氨裂解率随压力的变化如图 8 所示。由图可见,当压力由 1 bar 升高到 5 bar 后,不同温度下的氨裂解率均出现一定程度降低。在裂解装置中,压力升高虽能导致氨气密度增大,使得流经催化剂表面的氨气流速降低,进而延长反应区的滞留时间;但根据 Le Chatelier 原理,压力的增加会使

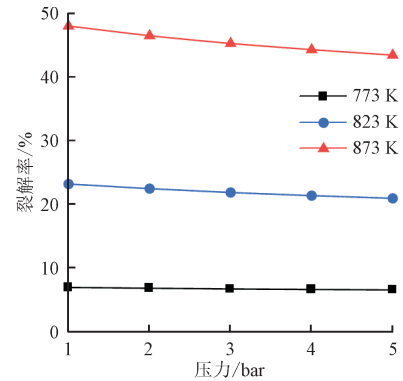


图8 不同温度下氨裂解率随压力的变化

Fig. 8 Variation of NH_3 conversion with pressure under different temperatures

得裂解反应的平衡向氨合成方向移动,从而抑制氨裂解反应的进行。因此,在利用燃气轮机尾气余热来驱动氨裂解反应时,需要维持反应区的低压状态。

此外,裂解率对压力变化的敏感性随温度升高而增强。尽管热力学分析表明,在平衡条件下,低温时压力升高对裂解率的抑制更显著^[26];但在实际氨裂解装置中,受到反应速率和滞留时间的限制,氨裂解反应往往未达到平衡状态。当温度较低时,较慢的反应速率使氨气在流出装置前仍未达到平衡状态,此时压力对实际裂解率的影响相对有限;而在高温条件下,反应速率增加,氨裂解反应迅速趋近于平衡状态,这时压力升高对平衡的抑制效应充分显现,从而表现出对压力变化更敏感的特性。

3.2 结构参数对裂解的影响

除环境因素(温度、压力等)外,催化剂的孔隙结构同样是影响氨裂解过程的关键因素。孔隙率、比表面积等是表征孔隙结构的重要参数,直接影响着氨气在催化剂内部的流动过程和反应区域的换热特性,从而影响裂解效率。因此,系统研究催化剂床层的孔隙结构参数对氨裂解过程的影响,对于保障氨裂解装置的稳定高效运行具有重要意义。

3.2.1 孔隙率对裂解的影响

基于氨裂解器模型,对不同孔隙率下的氨裂解行为进行研究,得到的结果如图9所示。由图9(a)可知,随着孔隙率增加,反应区内的整体温度均呈现下降趋势。任意孔隙率下,反应区入口处均存在较大梯度的温升,并随轴向距离增加逐渐衰减,直至出口处趋于平缓。

不同孔隙率下,氨裂解器内的氨摩尔分数分布如图9(b)所示。由图可见,当孔隙率由0.35逐渐增加到0.80时,反应区出口的氨摩尔分数沿轴向升高,裂解率降低。反应区轴向距离上氨摩尔分数的梯度逐渐下降,表明在反应区入口处的氨裂解反应更为强烈,然后逐渐趋于平缓。这揭示了入口处较大温度梯度产生的原因,即入口区剧烈的吸热裂解反应导致局部低温,形成较大的温度梯度;而中后段因裂解反应减弱,温度变化趋于平缓。

在恒定热功率条件下,输入热量主要用于氨裂解吸热、气体加热和向低温区散热。图9的结果显示,孔隙率的增大导致氨裂解率与平均温度同步下降,表明传递至反应器内部的热量减少。这是由于孔隙体积增大使得气相(氨气)取代固相(氧化铝)占比,导致反应区的导热能力降低,如图10所示。热导率的下降削弱了热量的径向传输,致使反应区的

局部温度降低。由于氨裂解是对温度极为敏感的吸热过程,反应区温度的下降会减缓其反应速率,并抑制反应的进行。因此,孔隙率的提高将会降低导热系数、减弱径向热流和降低反应区温度,最终对氨裂解反应产生抑制作用,但效果较为微弱。

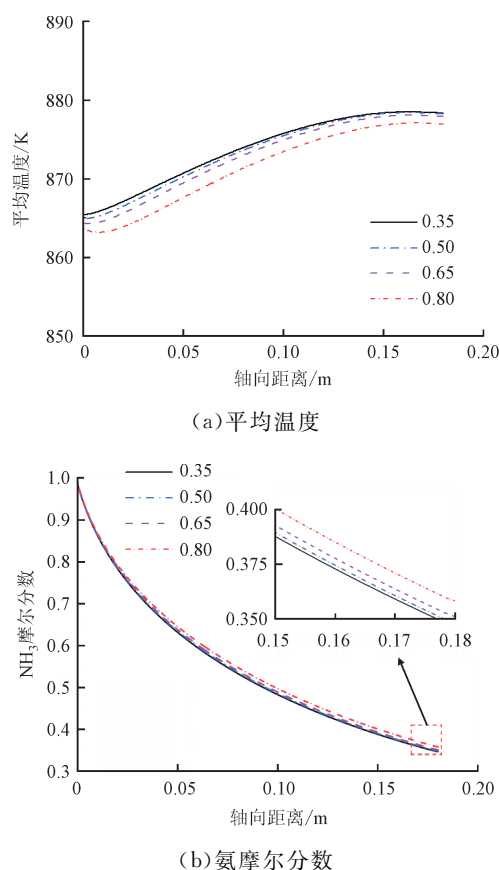


图9 不同孔隙率下平均温度和氨摩尔分数的轴向分布
Fig. 9 Axial distribution of average temperature and NH₃ mole fraction under different porosities

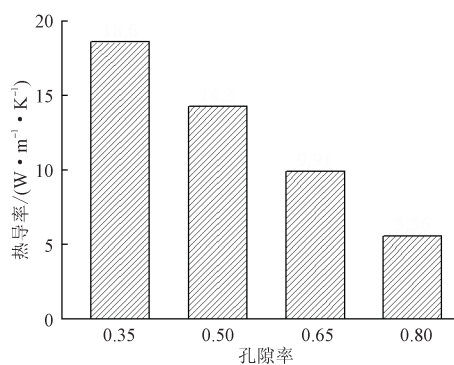


图10 反应区内部热导率随孔隙率的变化
Fig. 10 Variation of thermal conductivity inside the reaction zone with porosity

不同温度下,孔隙率对氨裂解效果的影响结果

如图 11 所示。由图可见,当温度较低时,氨裂解反应强度较弱,所需能量较少,孔隙率虽然影响了热量的传递,但并未对氨的转化产生较大影响。然而,当温度升高到 873 K 后,反应强度逐渐增大,氨裂解率由 48.6% 下降到 47.2%。这表明高温下孔隙率的提高对氨裂解反应的影响更明显,更多的能量并未传递到氨气中,反应装置对能量的利用效率也有所下降。

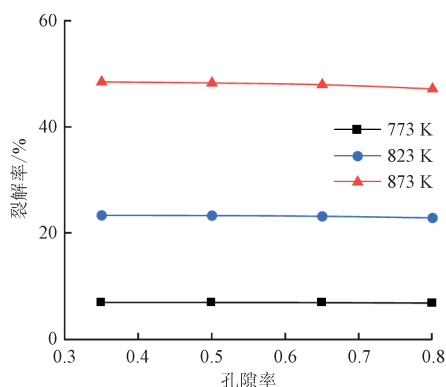
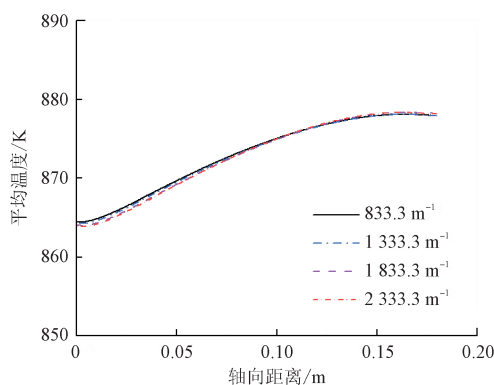


图 11 不同温度下裂解率随孔隙率的变化

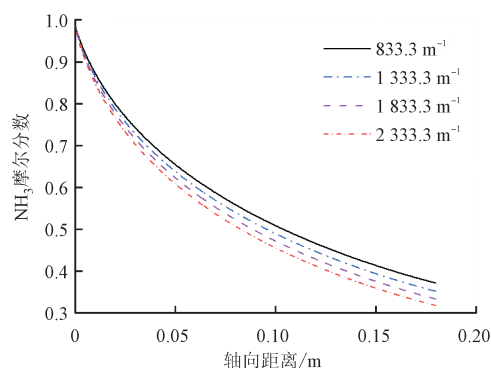
Fig. 11 Variation of NH_3 conversion with porosity under different temperatures

3.2.2 比表面积对裂解的影响

不同比表面积下,氨裂解装置的温度和氨摩尔分数分布如图 12 所示。由图 12(a)可知,比表面积的变化并未对反应区各轴向距离处的氨气平均温度产生显著影响,氨裂解反应均在相似的温度环境中进行。由图 12(b)可知,当比表面积从 833 m^{-1} 增加到 2333 m^{-1} 后,出口的氨摩尔分数相应降低,氨裂解率提高了约 6%。当比表面积较高时,反应区轴向的氨摩尔分数下降梯度尤为显著。可见,比表面积的增大并未明显改变系统的换热特性,而是通过提供更多的活性表面面积,促进氨在催化剂表面的吸附与反应,从而强化了裂解过程。



(a) 平均温度



(b) 氨摩尔分数

图 12 不同比表面积下平均温度和氨摩尔分数的轴向分布
Fig. 12 Axial distribution of average temperature and NH_3 mole fraction under different surface-to-volume ratio

如图 13 所示,在 773~873 K 的温度范围内,氨裂解率随催化剂比表面积的增加显著提升,且温度越高提升幅度越大。在 773 K 时,裂解率对比表面积的变化不敏感,难以通过调节其值实现 30% 的裂解率。在 823~873 K 时,比表面积对裂解率的影响显著增强,有望通过优化催化剂的比表面积,将裂解率稳定提升至 30%。因此,在面向燃气轮机的实际应用中,无需裂解温度过高,而是在排烟的温度区间内,通过合理设计催化剂比表面积,制备满足燃烧需求的氨氢混气,实现氨的有效利用。

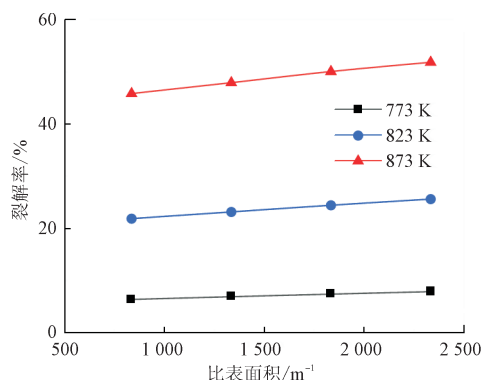


图 13 不同温度下裂解率随比表面积的变化

Fig. 13 Variation of NH_3 conversion with surface-to-volume ratio under different temperatures

3.2.3 催化剂床层直径对裂解的影响

催化剂体积不变时,改变床层直径实质上是调整催化剂在反应区内的空间分布状态,这会对氨的流动和反应温度场产生显著影响。因此,在固定催化剂体积的前提下,系统探究了等量催化剂在不同直径床层下的氨裂解特性差异。不同床层直径下,氨裂解装置的温度分布如图 14 所示,平均温度和氨摩尔分数的轴向分布如图 15 所示。

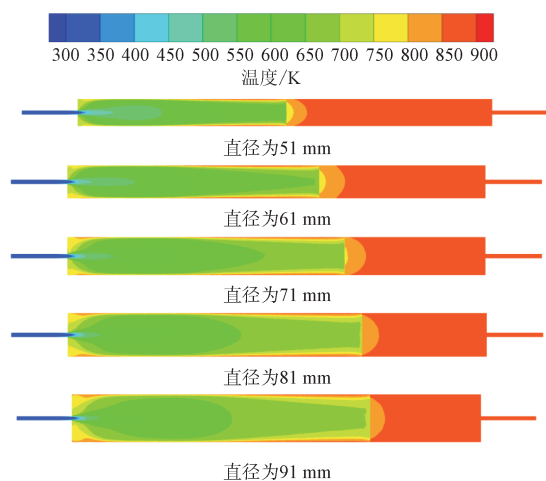
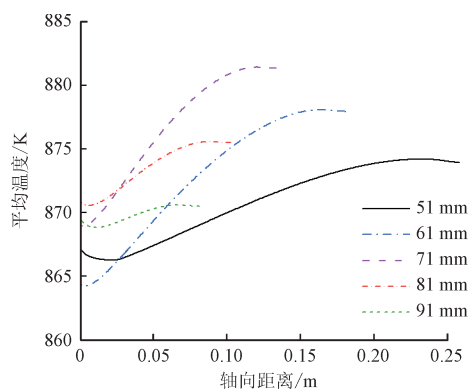
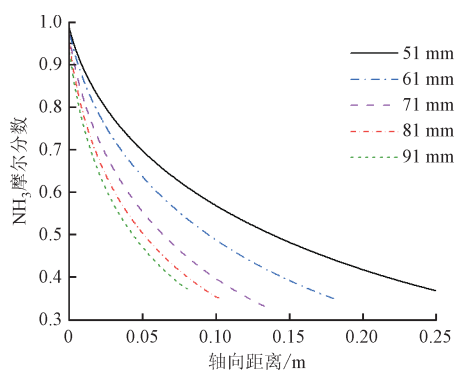


图 14 不同床层直径下氨裂解装置的温度分布
Fig. 14 Temperature distribution of cracker under different bed diameters



(a) 平均温度



(b) 氨摩尔分数

图 15 不同床层直径下平均温度和氨摩尔分数的轴向分布
Fig. 15 Axial distribution of average temperature and NH_3 mole fraction under different bed diameters

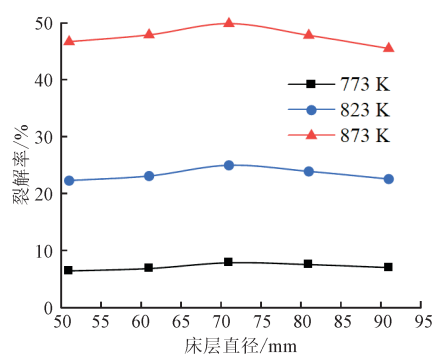
由图 15(a)可知,在催化剂体积不变的前提下,催化剂床层直径增大,反应区轴向长度相应缩短,高温区域面积减小,热量分布更为集中。氨裂解率并非随床层的直径单调变化,当直径由 51 mm 增大到

71 mm 时,氨裂解率增加;但当直径继续增大,裂解率却呈下降趋势。这表明存在一个最佳直径,使得裂解装置能够最优运行。当加热功率相近时,增大床层直径会缩短反应区有效长度,强化单位空间的换热能力,促使氨裂解反应加剧,使得氨气摩尔分数沿着轴向呈现更大的下降梯度。此时,反应吸收的热量也随之增加,导致氨气温度在轴向呈现下降趋势。

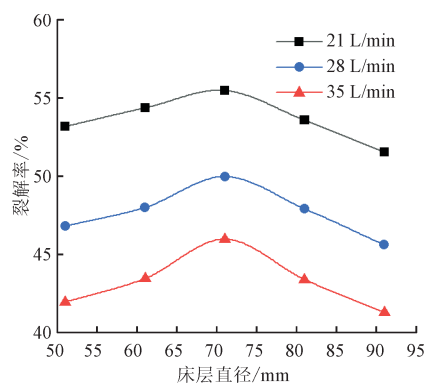
直径对裂解率的影响体现了反应强度和反应区长度的共同调控结果。如图 15(b)所示,当直径为 91 mm 时,热量分布更为集中,氨裂解反应强度较大,吸收了较多热量。然而,受限于较短的反应区长度,氨气未能获得充分的升温过程,导致反应区内的平均温度较低,最终限制了裂解效率的提高。而当床层直径由 91 mm 减小到 71 mm 时,虽然会导致热量较为分散,反应强度相对较低,但后续氨裂解反应强度的下降,使得反应区后半段的温度得以提升,扩展的高温区域弥补了反应强度的局部不足,反而提高了氨裂解反应效果。然而,当直径进一步降至 51 mm 时,过长的反应区会导致热量分布过于分散,部分反应区域落入低反应速率的温度区间。由于氨裂解反应的非线性,整体的裂解反应效果变差。

以上研究表明,固定催化剂体积条件下,存在最佳床层直径(71 mm),使得反应区内反应强度较高,若同时保持较高温度,即可达到最高裂解率。此外,若增加催化剂总量,采用更大直径的床层,可在维持高效裂解的同时缩短反应区长度,使得装置结构更加紧凑。

为评估最优床层直径的普适性,系统探究了不同加热功率(通过壁面温度调控)和体积流量条件下床层直径对裂解性能的影响,结果如图 16 所示。由图可见,在不同功率和流量条件下,床层直径为 71 mm 时的氨裂解率最高,表明在当前结构下,最优床层直径不受运行工况的影响,具备一定的可推广性。



(a) 不同温度下裂解率随床层直径的变化



(b)不同体积流量下裂解率随床层直径的变化

图 16 不同工况下床层直径对裂解率的影响

Fig. 16 Influence of bed diameter on NH_3 conversion under different working conditions

4 结 论

本文通过制备不同种类氨裂解催化剂,在不同环境条件下对其催化性能进行了测试。并在实验基础上,采用计算流体动力学模拟方法,进一步研究了各种参数对催化性能的影响,得到如下主要结论。

(1)在不同的环境条件下,温度对催化剂活性起着主导作用。在低温区间,裂解率对温度变化相对不敏感;而当温度跨越特定阈值后,仅升高 50 K 便可显著提高裂解率,最高可提升 25%。相比之下,入口流量和环境压力的增加均对氨催化裂解过程表现出抑制效应。

(2)在制备的 4 种双金属催化剂中,Fe-Co 催化剂在低温区间具有最高的催化活性,与当前燃气轮机的典型排烟温度条件相匹配,展现出良好的应用前景;而 Ni-Mo 催化剂则在中高温区间性能更优,符合更高功率燃气轮机发展的需要。

(3)当孔隙率由 0.80 降低到 0.35 时,由于热导率的提升,氨裂解率提升了约 1.3%,影响较为有限,因此可优先考虑其他结构参数以优化系统性能;比表面积由 833.3 m^{-1} 升高至 2333.3 m^{-1} ,氨裂解率提高 6%,表明催化剂几何形状影响显著,在催化剂塑型时应尽量提升比表面积;床层直径的最优值为 71 mm,过大将缩短有效反应区,过小则导致热量分散,均不利于裂解。

参考文献:

- [1] 廖红波, 张雪霞, 岳嘉玲, 等. 氢气储运技术发展及展望 [J]. 太阳能学报, 2024, 45(11): 691-699.
LIAO Hongbo, ZHANG Xuexia, YUE Jialing, et al.

Development and prospect of hydrogen storage and transportation technology [J]. Acta Energiæ Solaris Sinica, 2024, 45(11): 691-699.

- [2] 于安峰, 吴倩, 杨哲, 等. 绿氢储输过程安全及材料失效机理研究进展 [J]. 化工进展, 2025, 44(5): 2972-2983.
YU Anfeng, WU Qian, YANG Zhe, et al. Research progress on safety of green hydrogen storage and transportation process and material failure mechanism [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2025, 44(5): 2972-2983.
- [3] 刘威, 侯雪兰, 杨贵东. 氢-氨绿色循环研究进展与展望 [J]. 化工进展, 2025, 44(5): 2625-2641.
LIU Wei, HOU Xuelan, YANG Guidong. Green hydrogen-ammonia cycle: current status and perspective [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2025, 44(5): 2625-2641.
- [4] 魏胜利, 张绍邦, 严书哲, 等. 氨/氢燃料射流点火船用发动机燃烧特性 [J]. 西安交通大学学报, 2024, 58(5): 124-132.
WEI Shengli, ZHANG Shaobang, YAN Shuzhe, et al. Study on the combustion characteristics of ammonia/hydrogen fuel jet ignition in marine engines [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2024, 58(5): 124-132.
- [5] KHATEEB A A, GUIBERTI T F, ZHU Xuren, et al. Stability limits and NO emissions of technically-premixed ammonia-hydrogen-nitrogen-air swirl flames [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(41): 22008-22018.
- [6] 范卫东, 陈钧. 氨气燃烧强化措施及 NO_x 控制策略研究进展 [J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2022, 50(7): 14-23.
FAN Weidong, CHEN Jun. Research progress of combustion enhancement and NO_x control strategies for ammonia combustion [J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology(Natural Science Edition), 2022, 50(7): 14-23.
- [7] WEI Xutao, ZHANG Meng, WANG Jinhua, et al. Investigation on lean blow-off characteristics and stabilization mechanism of premixed hydrogen enhanced ammonia/air swirl flames in a gas turbine combustor [J]. Combustion and Flame, 2023, 249: 112600.
- [8] VALERA-MEDINA A, GUTESA M, XIAO H, et al. Premixed ammonia/hydrogen swirl combustion under rich fuel conditions for gas turbines operation [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(16): 8615-8626.

- [9] VERKAMP F J, HARDIN M C, WILLIAMS J R. Ammonia combustion properties and performance in gas-turbine burners [J]. Symposium (International) on Combustion, 1967, 11(1): 985-992.
- [10] MAKEPEACE J W, HE Teng, WEIDENTHALER C, et al. Reversible ammonia-based and liquid organic hydrogen carriers for high-density hydrogen storage; recent progress [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(15): 7746-7767.
- [11] ALBOSHMINA N A H. Ammonia cracking with heat transfer improvement technology [D]. Cardiff, UK: Cardiff University, 2019.
- [12] YI Yanhui, WANG Li, GUO Yanjun, et al. Plasma-assisted ammonia decomposition over Fe-Ni alloy catalysts for CO_x-free hydrogen [J]. AIChE Journal, 2019, 65(2): 691-701.
- [13] 高一博, 胡二江, 殷阁媛, 等. 等离子体催化铁系金属催化剂氨分解制氢研究进展 [J]. 力学学报, 2023, 55(12): 2750-2767.
- GAO Yibo, HU Erjiang, YIN Geyuan, et al. Research progress in ammonia decomposition of iron series metal catalysts assisted by plasma [J]. Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics, 2023, 55(12): 2750-2767.
- [14] KIM J H, KWON O C. A micro reforming system integrated with a heat-recirculating micro-combustor to produce hydrogen from ammonia [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(3): 1974-1983.
- [15] CHO S H, KIM G M, JO H Y, et al. Ammonia as a hydrogen carrier: simulation study of the ammonia cracker on thermo-fluid stability and key factors for scale-up [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 73: 148-157.
- [16] LIU Bin, XU Li, XU Ying, et al. Optimizing ammonia decomposition for hydrogen production via segmented electric heating [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2025, 103: 480-490.
- [17] MEDFORD A J, VOJVODIC A, HUMMELSHØJ J S, et al. From the Sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis [J]. Journal of Catalysis, 2015, 328: 36-42.
- [18] WAN Zhijian, TAO Youkun, SHAO Jing, et al. Ammonia as an effective hydrogen carrier and a clean fuel for solid oxide fuel cells [J]. Energy Conversion and Management, 2021, 228: 113729.
- [19] 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.
- [20] SUN Shangcong, JIANG Qiuqiao, ZHAO Dongyue, et al. Ammonia as hydrogen carrier; advances in ammonia decomposition catalysts for promising hydrogen production [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2022, 169: 112918.
- [21] VOGT C, WECKHUYSEN B M. The concept of active site in heterogeneous catalysis [J]. Nature Reviews Chemistry, 2022, 6(2): 89-111.
- [22] XIA Qi, LIN Liangrui, LIN Zihan, et al. Development of a Pd-Ag H₂-selective membrane microchannel reactor for efficient solar hydrogen production with ammonia [J]. Energy Conversion and Management, 2022, 270: 116181.
- [23] LAMB K, HLA S S, DOLAN M. Ammonia decomposition kinetics over LiOH-promoted, α -Al₂O₃-supported Ru catalyst [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(7): 3726-3736.
- [24] LEZCANO G, REALPE N, KULKARNI S R, et al. Unraveling the promoter role of Ba in Co-Ce catalysts for ammonia decomposition using microkinetic modeling [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 471: 144623.
- [25] APPARI S, JANARDHANAN V M, JAYANTIS, et al. Micro-kinetic modeling of NH₃ decomposition on Ni and its application to solid oxide fuel cells [J]. Chemical Engineering Science, 2011, 66(21): 5184-5191.
- [26] OJELADE O A, ZAMAN S F. Ammonia decomposition for hydrogen production; a thermodynamic study [J]. Chemical Papers, 2021, 75(1): 57-65.

(编辑 李慧敏)